

碳纳米纤维掺杂高性能混凝土修复材料 力学性能及抗冻性研究

李长辉, 薛文超, 齐麟, 刘凌志, 王道通

(中国民航大学交通科学与工程学院, 天津, 300300)

摘要 介绍了一种高性能混凝土(UHPC)掺杂气相生长碳纳米纤维增强体(VGCF)和碳纳米管(CNT)的跑道修复材料。已有大量研究证明在混凝土中添加纳米纤维可以提高其力学性能以及耐久性。着重对修复材料与水泥基道面材料的适应性进行研究,同时对碳纳米纤维材料对混凝土增强微观机理的影响进行分析。通过在混凝土中掺杂不同质量分数的碳纳米纤维进行配合比试验,测定了抗压强度、粘结强度和冻融循环下的质量损失率及粘结强度损失率。研究表明,当CNT104掺量为0.1%时,混凝土的抗压强度和粘结强度分别为60.6 MPa和11.3 MPa,150次冻融循环质量损失最小。当CNT107掺量为0.15%时,表现出较好的抗压强度和粘结强度,分别为59.1 MPa和11.5 MPa,当掺量达到0.2%时在150次冻融循环下质量损失最小。VGCF掺量为0.15%时混凝土达到最大抗压强度和粘结强度,分别为68.0 MPa和18.6 MPa,同时添加不同含量VGCF的混凝土均表现出更好的抗冻性能,在含量为0.15%时,经冻融循环后混凝土的质量损失率最低。在150次冻融循环后再次测得粘结强度,通过冻融前后对比得到掺入0.15%的VGCF粘结强度下降率为32.79%,是所有组中最低。结果表明,在使用掺入0.15%VGCF的UHPC作为跑道修复材料时,其与水泥基道面材料表现出良好的适应性。

关键词 混凝土;碳纳米纤维;抗压强度;粘结强度;冻融循环;机场跑道

DOI 10.3969/j.issn.2097-1915.2025.02.014

中图分类号 U416 **文献标志码** A **文章编号** 2097-1915(2025)02-0119-09

A Study of Mechanical Properties and Frost Resistance of High-Performance Concrete Repair Materials Doped with Carbon Nano-Fibers

LI Changhui, XUE Wenchao, QI Lin, LIU Lingzhi, WANG Daotong

(School of Transportation Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract This article introduces a repair material being characteristic of high-performance concrete doped with vapor grown carbon nano-fiber reinforcement (VGCF) and carbon nano-tubes (CNT) for runway. That material of adding nano-fibers to concrete can improve its mechanical properties and endurance is a well-known fact. However, the uneven distribution of nano-fibers in the cement matrix can lead to a decrease in performance. The article focuses on the adaptability of repair materials and cement-based pavement materials, and analyzes the influence of carbon nano-fiber materials on the micro mechanism of con-

收稿日期: 2023-10-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB2600500);国家自然科学基金青年项目(52208512)

作者简介: 李长辉(1989-),男,博士,副教授,研究方向为机场工程防灾减灾和新材料。E-mail:lichanghui0531@126.com

通信作者: 齐麟(1982-),男,博士,教授,研究方向为民航基础设施性能测试与评估、机场韧性分析与评价。E-mail:qilin1208@163.com

引用格式: 李长辉,薛文超,齐麟,等.碳纳米纤维掺杂高性能混凝土修复材料力学性能及抗冻性研究[J].空军工程大学学报,2025,26(2):119-127. LI Changhui, XUE Wenchao, QI Lin, et al. A Study of Mechanical Properties and Frost Resistance of High-Performance Concrete Repair Materials Doped with Carbon Nano-Fibers[J]. Journal of Air Force Engineering University, 2025, 26(2): 119-127.

crete reinforcement. Mix proportion tests are conducted by doping carbon nano-fibers with different mass fractions in concrete, and the compressive strength, bonding strength, mass loss rate under freeze-thaw cycles, and bonding strength loss rate are measured respectively. The research shows that when the CNT104 content is 0.1%, the compressive strength and bonding strength of concrete are 60.6 MPa and 11.3 MPa respectively, and the 150 freeze-thaw cycles being over, the mass loss is minimum. When the content of CNT107 is 0.15%, the compressive strength and bonding strength are fairly good, i. e. 59.1 MPa and 11.5 MPa respectively. When the content reaches 0.2%, the mass loss is minimal after 150 freeze-thaw cycles. When the VGCF content is 0.15%, the concrete reaches its maximum compressive strength and bonding strength, i. e. 68.0 MPa and 18.6 MPa respectively. At the same time, the concrete with different contents of VGCF shows better frost resistance. At a content of 0.15%, the quality loss rate of concrete after freeze-thaw cycles is the lowest. After 150 freeze-thaw cycles, the bond strength is measured again. By comparing before and after freeze-thaw, it is found that the decrease rate of bond strength with 0.15% VGCF added is 32.79%, which is the lowest among all groups. The results indicate that taking UHPC mixed with 0.15% VGCF as runway repair material, its fairly good adaptability to cement-based pavement materials is very protruding.

Key words concrete; carbon nano-fibers; compressive strength; bond strength; freeze-thaw cycle; airport runway

水泥混凝土常用于机场设施的建造,如跑道、滑行道、停机坪等。上述基础设施设计使用年限一般为 30 a,但由于环境因素,例如飞机在滑行和起降过程中带来的反复动载、冻害、潮湿、日晒及地震等影响,会造成道面及结构损伤。因此,跑道路面可能会产生裂缝、剥落、坑洼、板角断裂等问题,从而影响飞行器起降安全,降低机场运行效率^[1]。水泥混凝土作为跑道建设材料,因其固化时间长,修补处可能反复损坏,引起修复后道面寿命缩短等问题,因此其并非修复跑道的最佳选择,故亟需寻找一种能弥补水泥混凝土缺点的跑道修复材料。已有研究表明高性能混凝土(UHPC)可以作为一种替代品^[2],它具有优秀的力学性能和高抗压强度,并且固化时间短,固化初期就具有较高的抗压及抗弯拉强度。

为了使 UHPC 材料成功修复跑道,需要考虑材料本身的属性^[3]。一般来说,混凝土与修复材料的适应性由 2 种材料的弹性模量、热应变率、收缩率等因素决定^[4]。水泥混凝土与 UHPC 材料在跑道维修中一起使用时,UHPC 虽然有较高的抗压强度但其粘结强度较低,会导致其与损伤处表面粘结失效。此外,中国西北地区部分机场长期处于冻融环境下,会极大地降低混凝土耐久性^[5],而且修复处 2 种材料之间因温度变化导致其粘结不够紧密使得混凝土修复部位的反复膨胀和收缩同样会导致粘接表面材料失效从而降低修复后的使用寿命。

混凝土中通常存在许多气孔和裂纹。碳纳米纤维掺入混凝土能有效填补水泥基体中微小孔隙和裂缝,降低了孔隙率和增加强度,通过细化孔隙结构提高密实度,从微观结构上改善混凝土的固有缺陷。

而且纳米纤维能够交织形成网状结构,同时能增加混凝土对冻害的抵抗力^[6]。然而,当掺入量过多时,会导致其在混凝土中的不均匀分散和团聚,从而减少纤维与水泥基体之间的结合,增大混凝土中的孔隙。近年来,碳纳米管(carbon nanotube,CNT)^[7]和气相生长碳纳米纤维增强体(vapor dispersion carbon fiber reinforcement, VGCF),是作为纳米材料研究最广泛的 2 种碳纳米材料^[8-9]。已有大量学者通过试验研究证明了其能够改善混凝土力学性能。这是因为碳纳米纤维通常具有较高的长径比,因此衍生出很多优异的性能。例如作为水泥基复合材料,能提供较高的强度、韧性和各向同性性能并且可以很好地结合水泥基体,产生相互作用^[10-11]。

不同类型的粗纤维例如钢纤维,聚丙烯纤维和玻璃纤维等已广泛应用于胶凝材料中^[12]。这些纤维可以有效缓解胶凝材料的裂纹扩展并分散断裂产生的应力^[13]。然而,从微观力学的角度来看,胶凝材料的裂缝始于纳米尺度^[14],而传统的纤维直径为毫米级,因此它们无法抑制纳米级裂纹的扩展,也不能防止纳米级裂纹的产生^[15]。碳纳米管(CNT)具有极高的强度和刚度^[16]。研究表明,CNT 增强后的胶凝材料通常比普通水泥砂浆表现出更高的弯曲强度、拉伸强度和抗压强度^[17-18],其力学性能改善程度从 10%~85%不等^[19]。在 UHPC 中加入碳纳米纤维可以有效提高其耐久性及力学性能^[20]。碳纳米纤维在胶凝材料中的作用机理主要依赖于界面过度区^[21],主要通过提高分子间的范德华力^[22]及增强化学键间的能量^[23]来提高材料的力学性能。

大量文献表明碳纳米纤维可以改善混凝土力学

性能,但这些研究主要是分析其本身力学性能并未将其作为修复材料进行探究,而修复材料不仅需要考虑材料本身的特性,同时也需要考虑修复材料与原始建设材料间的适应性以提升修复效果。因此本文选用气相生长碳纳米纤维增强体(VGCF)和碳纳米管(CNT)作为掺杂料,制备了 UHPC 碳纳米纤维改性混凝土材料,分析了掺量对于混凝土力学性能和抗冻性能的影响,系统研究了 UHPC 掺入碳纳米纤维混凝土修复材料的力学性能及抗冻性。

1 试验概况

1.1 试验材料

1)水泥。采用普通硅酸盐水泥(P·O 42.5),各项参数见表 1。

表 1 水泥基本技术参数
Tab. 1 Parameters of cement

强度等级	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa		凝结时间/min	
	3 d	28 d	3 d	28 d	初凝	终凝
42.5	≥16	≥43	≥3	≥6.5	≥45	≤600

2)细骨料。采用天然粗河砂,具体参数见表 2。

表 2 河砂参数

Tab. 2 Parameters of river sands

细度	表观密度/(kg·m ⁻³)	堆积密度/(kg·m ⁻³)
2.63	2 548	1 525

3)水。试验用水采用天津市自来水。

4)碳纳米纤维。试验使用的碳纳米管为价格相对便宜,制作工艺简单可大规模生产的多壁碳纳米管(MWNT)与气相生长碳纳米纤维增强体(VGCF),多壁碳纳米管选用其中 2 种长径比分别为 1 000 与 5 000 的 CNT104 与 CNT107。其各项参数见表 3。

表 3 纳米纤维参数

Tab. 3 Parameters of nano fibers

纳米纤维	直径/nm	长度/μm	纯度/%	试验组
CNT104	10~20	10~30	>95	A
CNT107	>50	10~20	>95	B
VGCF	150~200	10~20	>99	C

5)高性能混凝土修复材料(UHPC)。由天津恒实科技发展有限股份公司生产的高性能混凝土(UHPC)。

1.2 碳纳米纤维分散方法

由于 CNT 与 VGCF 分散难度较大,只使用单

一分散方法很难将其均匀分散在水中,同时 VGCF 也极难溶于水中。因此本研究中采用磁力搅拌机、超声分散、滴加表面活性剂 3 种方法结合进行分散。实验仪器如图 1。



(a) 超声分散仪 (b) 磁力搅拌棒

图 1 超声分散仪和磁力搅拌机

Fig. 1 Ultrasonic disperser and magnetic stirrer

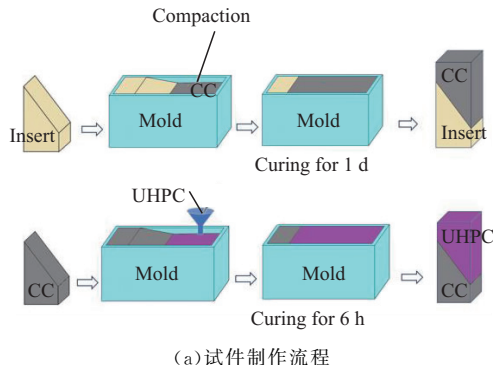
首先将 1 080 g 水加入烧杯并放入磁力球放置于磁力搅拌机上并将机器开启,再将碳纳米纤维称重分段多次加入,加入过程中分次滴入 12~16 mL 的表面活性剂直至定额碳纳米纤维加入完毕,且液面以上无明显漂浮纤维时,继续使用机器搅拌 15 min,随后将其放入超声分散仪中进行超声分散 25 min。该过程将不同纳米纤维分散为浓度分别为 0.1%、0.15%、0.2%、0.25% 的溶液,并存入密封容器中。

1.3 试件制作

掺加碳纳米纤维的 UHPC 混凝土:首先将 200 g 水加入搅拌机中,充分润湿搅拌桶底和搅拌器,随后倒入 UHPC 材料搅拌 2 min,最后将碳纳米纤维分散溶液缓慢多次加入并搅拌 4 min。

素混凝土:首先将水泥与骨料加入润湿的搅拌桶中搅拌 2 min,然后加入水并确保水胶比为 0.5,搅拌 4 min。

斜剪切试件制作:由于斜剪切试样在 2 种材料界面处具有 30°坡度,因此制备了特定塑料模具先浇筑水泥混凝土部分。等待水泥混凝土试件固化后使用砂纸打磨水泥混凝土部分的粘结表面,将水泥混凝土部分插入模具后,按序号将碳纳米纤维混凝土倒入模具并固化,如图 2 所示。



(a) 试件制作流程

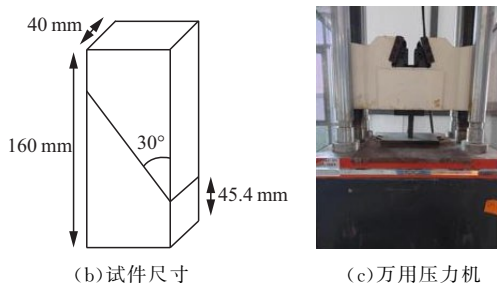


图 2 试件制作流程、试件尺寸、万能压力机

Fig. 2 Sample production process, sample size and tests device

试件经过 1 d 进行脱模成型,在标准养护条件温度(20±2)℃、相对湿度 95%环境下进行养护至要求龄期进行测试性能。

1.4 试验内容

1.4.1 抗压强度

使用万能试验机在室温下进行压缩试验。加载方式设定为位移加载,加载速率为 0.5 mm/min。试样尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体抗压试件。

1.4.2 粘结强度

为了检测水泥基材料与修复材料之间的粘结强度,选择斜剪切试验,使用万能试验机进行试验加载,加载方式为位移加载,加载速率设定为 0.1 mm/min。

粘结强度计算公式为:

$$R = \frac{P}{A} \quad (1)$$

式中: R 为混凝土粘结强度(MPa); P 为极限荷载(kN); A 为受压面积(mm²);

1.4.3 冻融循环试验

根据《GB/T 50082—2009 混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》^[24]中冻融循环试验的要求,采用冻融试验箱设定温度为-18(±2)℃~5℃(±2℃),对以上文中粘结强度测定制作方式相同的 42 个棱柱体试件(40 mm×40 mm×160 mm)进行 150 次冻融循环试验。主要测定试件质量损失率,并测定受到冻害后其粘结强度下降率以评估机场跑道在寒冷地区修补情况。在冻融循环过程中,每 25 次循环测量立方体质量损失率,在 150 次后进行粘结强度测定。

2 试验结果

2.1 抗压强度

表 4 为掺入与未掺入碳纳米纤维的 UHPC 材料在 28 d 后的抗压强度试验结果。从表中可以看出,在混凝土中掺入 0.1% 的 CNT104、CNT107 和 VGCF 后,与未掺入组的抗压强度相比分别提升

18%、10% 和 17.5%,但随着掺量的增加,CNT104 表现出抗压强度持续下降,直至最大掺量 0.25% 时,抗压强度较未掺入纤维时下降 43%。发生该现象的原因为 CNT104 直径最小,单体质量小,因此在质量分数掺入方法下其体积相较于其余两者较大,在总体用水量不变的情况下混凝土和易性下降,搅拌时出现了结团、粘黏等现象。CNT107 掺入后的混凝土抗压强度随着纤维量的增加呈先增加后减小的趋势,当质量分数为 0.2% 时,抗压强度达到最大 65.1 MPa。碳纳米纤维也同样呈现出先增大后减小的趋势,在质量分数为 0.15% 时抗压强度达到最大 68.06 MPa。3 种掺入碳纳米纤维混凝土相较于未掺入组混凝土抗压强度最高分别提高了 18%、26.9%、32.5%,由此可见作为修复材料的 UHPC 随着碳纳米纤维的掺入均呈现不同程度的抗压强度提升,但随着加入量的增加,混凝土强度呈现先升高再降低的现象,如图 3 所示。

表 4 混凝土抗压强度

Tab. 4 Compressive strength of concrete

分组	抗压强度/MPa			均值/MPa	变异系数
A-0	50.30	48.30	55.30	51.30	0.06
A-0.1	50.60	66.70	64.70	60.67	0.12
A-0.15	50.70	56.30	59.70	55.57	0.07
A-0.2	45.60	44.70	54.10	48.13	0.09
A-0.25	36.40	35.70	33.60	35.23	0.03
B-0.1	51.30	67.70	52.10	57.03	0.13
B-0.15	54.20	59.70	63.30	59.07	0.06
B-0.2	67.50	65.60	62.20	65.10	0.03
B-0.25	58.20	67.20	61.50	62.30	0.06
C-0.1	50.90	64.10	66.00	60.33	0.11
C-0.15	67.70	69.10	67.40	68.07	0.01
C-0.2	64.10	52.30	71.90	62.77	0.13
C-0.25	68.40	58.10	66.70	64.40	0.07

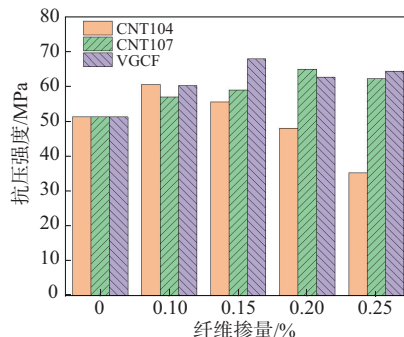


图 3 纤维含量与抗压强度关系

Fig. 3 Relationship between content of fibers and compressive strength

混凝土中碳纳米纤维材料分别从 3 个方面阻止混凝土开裂发展,CNT 和 VGCF 可以将应力和载荷均匀传递到周围的混凝土中^[25],从而提高附近混

凝土抗拉强度。其次是桥接效应,其示意图如图 4。由于纳米材料的高长径比使得其很容易在混凝土裂缝中产生桥接效应,即在桥接断裂处一定程度上阻止已有裂缝的发展。由于其高长径比,碳纳米管会在材料的裂缝和缺陷上产生桥接效应,使其能够避免或减少裂纹扩展和破坏^[26-27]。

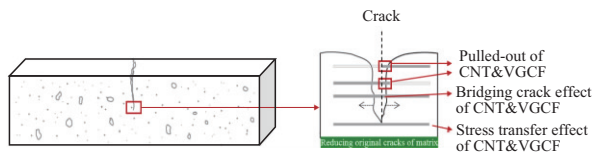


图 4 碳纳米纤维抗裂机理

Fig. 4 Crack resistance mechanism of carbon nanofibers

另一方面掺入碳纳米纤维材料可以与胶凝材料很好结合,提高材料密实度。由于纳米材料属于微观尺度层级填充材料,在合理的配比下可以均匀地分布在混凝土中形成网络状结构从而进一步提高混凝土材料密实度。当混凝土两侧受压时,应力可以均匀地传递到试件各处以减少应力集中造成的开裂破坏,因此抗压强度得到提升。但是当纳米材料掺杂量过大,会使得纤维分布不均匀,发生团聚现象。当纳米材料在混凝土中浓度过高时^[28],在未水化的水泥表面和水化产物中可以看到大量的团聚的纳米材料。同时纤维浓度过高时会使得纳米材料之间的相对距离减小,这会导致范德华力增强,加重团聚现象。在混凝土拌合时由于 CNT104 体积较大,混凝土和易性显著降低,搅拌时出现搅拌困难、结团等问题。

2.2 粘结强度

在选择机场道面修复材料时不仅需要考虑材料自身强度,同时需要考虑水泥混凝土与修复材料之间的粘结特性,这会决定道面修复之后跑道的耐久性。相比较传统的混凝土粘结强度测试,斜剪切试验能够在材料界面处产生相对均匀的剪切应力和压应力。斜剪切试验的 4 种代表性破坏类型如图 5 所示。a 类,材料界面处完全损坏,水泥基材料和修复

材料本身无破坏;b 类,材料界面处完全损坏且水泥基材料或修复材;c 类,材料界面处、水泥基材料、修复材料均有破坏;d 类,材料界面处无损坏,但水泥基材料和修复材料有破坏。

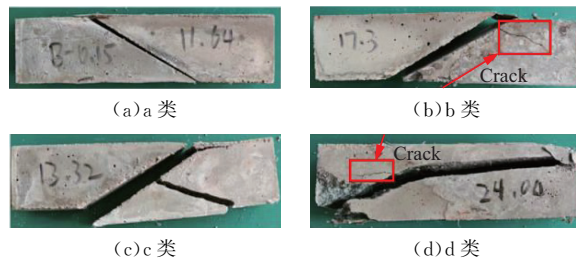


图 5 试件破坏类型

Fig. 5 Damage type of specimen

从表 5 可以看出,在 1 d 脱模后直接进行斜剪试验,其中除 A-0.25 组试件外其余试件所呈现大多为 a 类损坏,少数为 b 类损坏,表明试件此时破坏荷载较低,并且此时破坏经试验时观察都为瞬时破坏。该现象主要因素是给予水化反应时间短导致其未能产生足够的胶凝体^[29],其物理粘结强度此时较低,同时养护时间短也会导致碳纳米纤维材料未能在混凝土孔隙中建立足够多坚固的机械咬合作用,这同时也是粘结强度数据在 1 d 斜剪切试验中离散较大的原因。

对于 A-0.25 组,因 CNT104 相较于 CNT107 与 VGCF 的单位质量较小,在相同质量分数下 CNT104 会因其体积较大,导致混凝土水胶比下降,过多的碳纳米纤维聚集使得其能够获得较高的早期粘结强度。

在试件养护 28 d 后,3 种碳纳米纤维粘结强度均呈现不同程度上涨,这是因为水化反应的充分进行使得整体物理粘结力增强。由于机械咬合作用产生以及粘结面的不平整和粗糙程度不同,因此试件在受压过程中出现粘结面应力集中使得粘结面破坏类型转变成了 b 类或 c 类。这类破坏损坏结果说明,水泥混凝土自身受压破坏先于粘结面破坏。

表 5 混凝土粘结强度和损伤类型

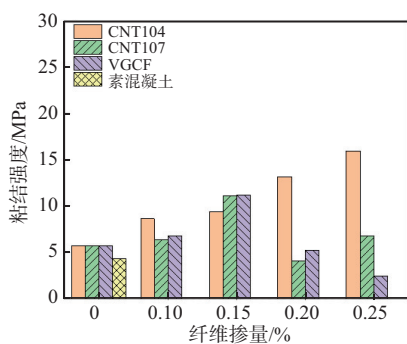
Tab. 5 Bond strength and damage types of concrete

试件分组	1 d			28 d		
	载荷/kN	粘结强度/MPa	损坏样式	载荷/kN	粘结强度/MPa	损坏样式
素混凝土	6.90	4.31	a,a,a	10.70	6.69	a,a,a
A-0	9.14	5.71	a,a,a	13.15	8.22	a,a,a
A-0.1	13.79	8.62	a,a,a	18.06	11.29	a,b,b
A-0.15	15.02	9.39	a,a,a	21.71	13.57	b,b,a
A-0.2	21.05	13.15	a,a,b	26.40	16.50	a,c,b
A-0.25	25.51	15.94	c,b,b	34.29	21.43	c,d,c
B-0.1	10.17	6.35	a,a,b	13.86	8.66	a,a,a
B-0.15	17.75	11.10	a,a,a	18.34	11.46	a,b,a
B-0.2	6.50	4.06	a,a,a	25.94	16.21	c,c,b

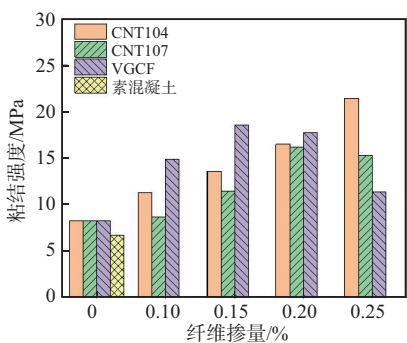
续表

试件分组	1 d			28 d		
	载荷/kN	粘结强度/MPa	损坏样式	载荷/kN	粘结强度/MPa	损坏样式
B-0.25	10.86	7.48	a,a,a	24.49	15.30	c,c,c
C-0.1	10.79	6.75	a,b,a	23.78	14.86	b,c,b
C-0.15	17.83	11.15	a,b,b	29.71	18.57	a,b,a
C-0.2	8.33	5.20	a,a,a	28.43	17.77	a,a,a
C-0.25	3.85	2.41	a,a,a	18.15	11.34	a,b,b

图 6 给出了不同纳米纤维含量混凝土在 1 d 和 28 d 时的粘结强度。除了掺加 CNT104 之外的其余 2 种混凝土的粘结强度均随纤维含量的增加先上升后下降。CNT107 和 VGCF 分别在含量为 0.2% 和 0.15% 时达到最大粘结强度,相较于未掺入纤维时的粘结强度分别提高 97.76% 和 126.4%。在纤维含量为 0.2% 和 0.25% 时,由于纤维团聚的形成,粘结强度比最大值分别下降 5.92% 和 36.15%。这是因为过量碳纳米纤维团聚对早期水化反应有抑制作用,由于碳纳米纤维在微观层面会夹带额外水分子,此时大量的团聚的碳纳米纤维会在边壁效应的作用下升高粘结面局部的水胶比并降低水化速率^[2],使得胶凝材料的性能下降,从而导致粘结强度降低。



(a) 1 d 养护期纤维掺量



(b) 28 d 养护期纤维掺量

图 6 纤维含量与粘结强度关系

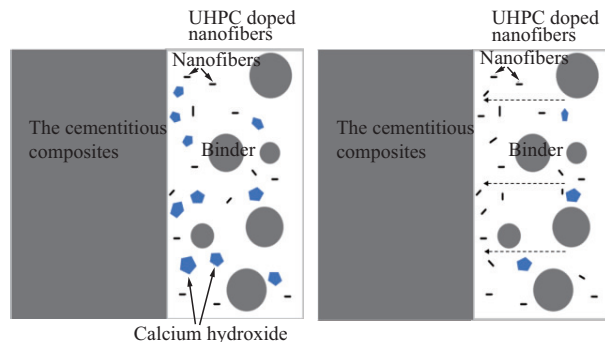
Fig. 6 Relationship between fibers contents and bond strength

2.2.1 粘结性能机理探讨

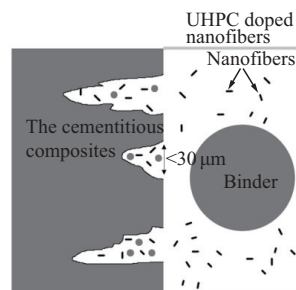
在修复界面的粘结力由机械粘结力与物理粘结力共同组成,UHPC 掺杂碳纳米纤维与水泥基材料界面间会存在富集现象,是指由于边壁效应的存在,UHPC 的小粒子会向材料表面进行移动,同时大粒子往远离表面的方向移动,导致出现分离现象。随

着移动的进行,粘结面处的水分被水泥基材料一侧吸收,碳纳米纤维会随着水分的流动也聚集在材料粘结面表面处。碳纳米纤维的富集效应可以在粘结面表面产生足够的成核位点,促进水化硅酸钙等胶凝材料的生成,并抑制氢氧化钙等晶体形成,该过程促进了早起水化反应,从而改善修复材料与水泥基材料间的粘结强度,如图 7(a) 所示。该过程是对粘结强度增强的基础。

另一方面是由于机械粘结力,如图 7(b) 所示。由于水泥基材料表面存在大量的孔隙,可以使得胶凝材料流入并填充,但由于粒径尺寸一般在 20~40 μm 之间,很难依靠自然流动进入这些空隙之中,因此在未添加碳纳米纤维组的粘结强度较低。而掺入碳纳米纤维后,由于其夹带额外水分使得胶凝材料溶解度出现局部变化,促使胶凝材料溶解成为更小的粒子,同时渗透压作用也会进一步促使胶凝材料向孔隙中移动进而提高粘结强度。



(a) 物理粘结力机理



(b) 机械粘结力机理

图 7 UHPC 掺杂纳米纤维与水泥基粘结面物理粘结力和机械粘结力增强机理

Fig. 7 Mechanism of enhancing physical and mechanical bonding strength between UHPC doped nanofibers and cement-based bonding surface

2.3 抗冻性

图 8 为 CNT/VGCF 在 0~150 次冻融循环下不同比例混合的质量损失率。试验结果表明,添加了 CNT 和 VGCF 组的试件质量损失率均小于未添加的试件,素混凝土和未掺入纳米材料组的下降率分别达到了 6.89% 和 5.9%。A-0.1 与 C-0.25 在 150 次冻融循环下质量损失率较低,这说明 CNT104 和 VGCF 分别在质量分数为 0.1% 和 0.25% 时其在混凝土中分布最为均匀,在混凝土因内部空隙因膨胀吸收水分在冷冻结晶时对周围混凝土挤压产生裂纹损伤导致质量下降,而因为纳米材料在混凝土中分布较为均匀阻碍了裂纹发展使得空隙不会增长使得质量变化较小。对于 CNT104 来说与上文中结果相似,在质量分数为 0.1% 时其碳纳米管的分散效果较好,抵御冻害效果最明显,而质量分数较高的 0.15%~0.25% 因团聚现象反而抗冻效果不如前者。

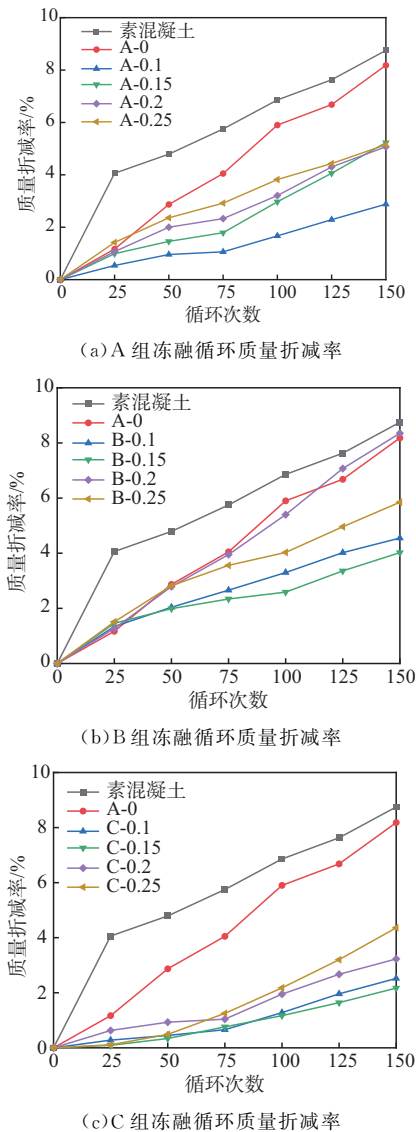


图 8 冻融循环质量折减率

Fig. 8 Reduction rate of freeze thaw cycle quality

值得注意的是,素混凝土组与 A-0 组质量下降率的斜率相较于剩余组较低,并非其真实冻害损伤低于其他组,而是因为内部孔隙在冻融时吸收水分,测量质量时比实际测定质量偏重。可以从图 9 看到素混凝土两侧明显出现严重的剥蚀痕迹,A-0 组粘结面处有明显因冻害导致的缝隙出现,缝隙加深会导致粘结强度下降使得跑道修复效果降低。而 C 组能够看到混凝土剥蚀明显减轻,粘结面处也较为完整。

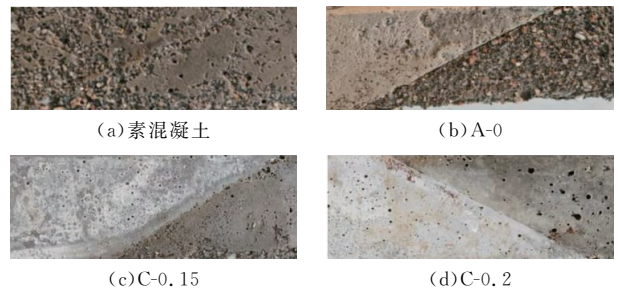


图 9 混凝土冻融循环损伤

Fig. 9 Damage of freeze thaw cycle

在第 150 次冻融循环后将试件取出晾干 1 d 后再次进行粘结强度测定。如图 10 所示,B-0.1 数据缺失是由于在第 75 次循环时其试件均发生沿粘结处断裂导致,同时 A-0、素混凝土、B-0.15、A-0.25 均有 1 个试件发生粘结处断裂。这可能因为混凝土中碳纳米纤维填充不密实,分布不均匀无法阻止裂缝发展,使得水进入混凝土内部加剧冻害发生。另一方面,因为具有碳纳米纤维增强的 UHPC 材料与水泥混凝土之间的剥蚀速率不均等,一侧剥蚀比另一侧严重,使得原本平整的粘结面变得参差不齐,反而使得溶液进入粘结面中的缝隙中,在冷冻时破坏粘结面,使得粘结强度下降。



图 10 B-0.1 组在 75 次循环后损坏

Fig. 10 Damage of B-0.1 after 75 freeze thaw cycles

从图 11 可以看出,掺入 VGCF 的 C 组粘结强度下降率要远低于 CNT 组、素混凝土组和未掺入纤维组,对于纤维掺入量从 0.1% 增加到 0.25% 后粘结强度损失率从 37.8% 增长到 46.7%。CNT104

在掺入量从 0.1% 增加到 0.25% 粘结强度反而下降。素混凝土与 A-0 组粘结强度下降率最大, 达到 57% 和 60.9%。对于 CNT107 来说掺入量对于粘结强度损失影响不大, 其下降率都超过了一半以上。总的来说, 在抗冻性方面, VGCF 对提高混凝土粘结强度的作用高于 CNT。

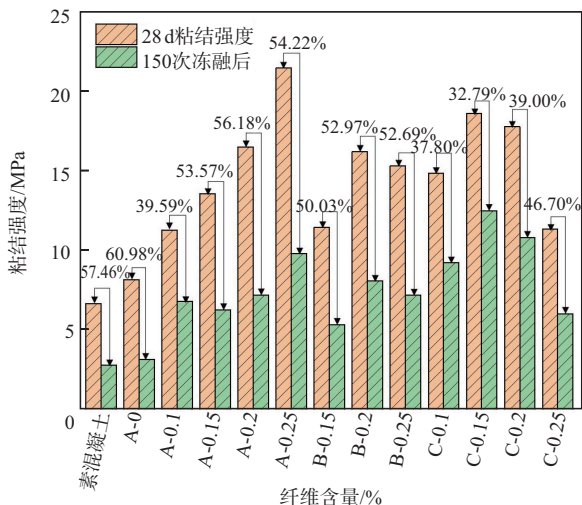


图 11 冻融循环后粘结强度下降率

Fig. 11 Rate of decrease in bond strength after freeze thaw cycles

3 结论

本文对掺加 CNT 和 VGCF 的混凝土材料进行了抗压强度试验、斜剪切试验和冻融循环试验, 比较了二者对混凝土力学性能和抵抗冻害能力的影响, 主要结论如下:

1) 采用倾斜剪切试验研究了掺加碳纳米纤维的 UHPC 材料与混凝土材料间的粘接特性。在 28 d 养护下 CNT104 随着掺杂量的正常粘结强度也随之增长, 在掺杂量为 0.2% 和 0.25% 黏结破坏荷载似乎高于水泥混凝土在受压下条件下的材料破坏荷载, 但同时其粘结强度的上升带来的纤维团聚效应导致抗压强度急剧下降至 43%, 再者对于较低掺杂量的试件来说冻害也维持在较低的水平, 因此在实际修复中该种掺量的推荐比例为 0.1%~0.15%。

2) 掺加质量分数为 0.2% 的 CNT107 时, 纳米纤维的桥接效应更为显著, 可以填充混凝土的内部孔隙, 较好限制微裂缝的发展, 提高混凝土的密实度, 从而显著提高混凝土的抗压强度和粘结强度。

3) 掺加质量分数为 0.15% 的 VGCF 时 UHPC 修复材料表现出较高的抗压强度和粘结强度。在冻融循环耐久性测试中在 150 次冻融循环下 VGCF 质量损失率均为最低, 并且在掺入量为 0.15% 时粘结强度下降率最低, 其在抗压强度、粘结强度、抗冻性均表现良好, 是作为道面修复材料的最优比例。

4 展望

本文针对 UHPC 掺杂碳纳米纤维修复材料与水泥基混凝土进行了适应性研究, 分析了抗压强度、粘结强度、冻融循环下质量损失等问题的影响规律与机理, 但仍有问题需进一步完善和解决。

1) 本文采用斜剪切试件来间接研究修复材料与水泥基混凝土间的粘结性能和粘结面破坏特征, 该方法具有一定的局限性, 无法完全模拟道面实际损坏时的特征, 后续有必要发展新方法来改善以更好反映道面修复情况。

2) UHPC 掺杂碳纳米纤维修复材料影响道面修复效果的因素众多(如制备工艺、使用环境、纤维分散方式等), 为了工程实际应用, 需要一进步深入探讨各种因素对修复效果影响规律。

参考文献

- [1] SORARU G D, TASSONE P. Mechanical Durability of a Polymer Concrete: A Vickers Indentation Study of the Strength Degradation Process[J]. Construction and Building Materials, 2004, 18(8): 561-566.
- [2] DONG H, WANG J. Carbon Nanofibers and Polyvinyl-Alcohol Fiber Hybrid-Reinforced High-Performance Concrete: Mechanical Property, Chloride Penetration Resistance, and Material Characterization[J]. Construction and Building Materials, 2023, 399: 131891.
- [3] MORGAN D R. Compatibility of Concrete Repair Materials and Systems[J]. Construction and Building Materials, 1996, 10(1): 57-67.
- [4] ROH I T, JUNG K C, CHANG S H, et al. Characterization of Compliant Polymer Concretes for Rapid Repair of Runways[J]. Construction and Building Materials, 2015, 78: 77-84.
- [5] 张士萍, 邓敏, 唐明述. 混凝土冻融循环破坏研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(6): 990-994. ZHANG S P, DENG M, TANG M S. Advance in Research on Damagement of Concrete Due to Freeze-Thaw Cycles[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(6): 990-994. (in Chinese)
- [6] 孟博旭, 许金余, 彭光. 纳米碳纤维增强混凝土抗冻性能试验[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2458-2468. MENG B X, XU J Y, PENG G. Anti-Freeze Performance Test of Nano Carbon Fiber Reinforced Concrete [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2458-2468. (in Chinese)
- [7] 丘龙斌, 孙雪梅, 仰志斌, 等. 取向碳纳米管/高分子新型复合材料的制备及应用[J]. 化学学报, 2012, 70(14): 1523-1532.

- QIU L B, SUN X M, YANG Z B, et al. Preparation and Application of Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Material [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(14):1523-1532. (in Chinese)
- [8] IIJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348):56-58.
- [9] ZHAO J X. Carbon Nanofibers and Their Applications [J]. *Hi-tech Fib. Appl.* 2003(2):7-10, 20.
- [10] LAWRENCE J G, BERHAN L M, NADARAJAH A. Structural Transformation of Vapor Grown Carbon Nanofibers Studied by HRTEM [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(7):1155-1167.
- [11] CUI X, HAN B G, ZHENG Q F, et al. Mechanical Properties and Reinforcing Mechanisms of Cementitious Composites with Different Types of Multiwalled Carbon Nanotubes [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103:131-147.
- [12] QIAN C X, STROEVEN P. Development of Hybrid Polypropylene-Steel Fibre-Reinforced Concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(1):63-69.
- [13] BETTERMAN L R, OUYANG C, SHAH S P. Fiber-Matrix Interaction in Microfiber-Reinforced Mortar [J]. *Advanced Cement Based Materials*, 1995, 2(2):53-61.
- [14] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Multi-Scale Mechanical and Fracture Characteristics and Early-Age Strain Capacity of High Performance Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(2):110-115.
- [15] KONSTA-GDOUTOS M S, METAXA Z S, SHAH S P. Highly Dispersed Carbon Nanotube Reinforced Cement Based Materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(7):1052-1059.
- [16] MAKAR J, MARGESON J, LUH J. Carbon Nanotube/Cement composites-Early Results and Potential Applications [C]//*Proceedings of the 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications*. Vancouver, Canada, 2005:1-10.
- [17] ZHENG L X, O'CONNELL M J, DOORN S K, et al. Ultralong Single-Wall Carbon Nanotubes [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(10):673-676.
- [18] YU M F, FILES B S, AREPALLI S, et al. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(24):5552-5555.
- [19] SALVETAT J P, BONARD J M, THOMSON N H, et al. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes [J]. *Applied Physics A*, 1999, 69(3):255-260.
- [20] MANZUR T, YAZDANI N, EMON M A B. Effect of Carbon Nanotube Size on Compressive Strengths of Nanotube Reinforced Cementitious Composites [J]. *Journal of Materials*, 2014, 2014:960984.
- [21] CHANDRATHILAKA E R K, BADUGE S K, MENDIS P, et al. Structural Applications of Synthetic Fibre Reinforced Cementitious Composites: A Review on Material Properties, Fire Behaviour, Durability and Structural Performance [J]. *Structures*, 2021, 34:550-574.
- [22] THONG C C, TEO D C L, NG C K. Application of Polyvinyl Alcohol (PVA) in Cement-Based Composite Materials: A Review of Its Engineering Properties and Microstructure Behavior [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 107:172-180.
- [23] MASO J C. *Interfaces in Cementitious Composites* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- [24] 住房和城乡建设部. 混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准: GB/T 50082-2024 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2024.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development. Standard for Test Methods of Long-Term Performance and Durability of Ordinary Concrete: GB/T 50082-2024 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2024.
- [25] AHMAD J, ZHOU Z G. Properties of Concrete with Addition Carbon Nanotubes: A Review [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 393:132066.
- [26] DONG S F, WANG D N, ASHOUR A, et al. Nickel Plated Carbon Nanotubes Reinforcing Concrete Composites: From Nano/Micro Structures to Macro Mechanical Properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 141:106228.
- [27] MENDOZA O, SIERRA G, TOBÓN J I. Effect of the Reagglomeration Process of Multi-Walled Carbon Nanotubes Dispersions on the Early Activity of Nanosilica in Cement Composites [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 54:550-557.
- [28] 周美容, 戴丽. 纳米碳纤维改性混凝土的力学性能及抗冻性能研究 [J]. *功能材料*, 2023, 54(1):1127-1132.
- ZHOU M R, DAI L. Study on Mechanical Properties and Frost Resistance of Carbon Nanofibers Modified Concrete [J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(1):1127-1132. (in Chinese)
- [29] MORSY M S, ALSAYED S H, AQEL M. Hybrid Effect of Carbon Nanotube and Nano-Clay on Physico-Mechanical Properties of Cement Mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(1):145-149.