

纳米 SiO₂ 和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料抗拉性能研究

吴靖江¹ 张鹏^{2*} 尉晓雪¹ 张承实¹ 魏士尧²

1. 中建七局交通建设有限公司, 河南 郑州 450003

2. 郑州大学 水利与交通学院, 河南 郑州 450001

[摘要]为研究纳米 SiO₂和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料的抗拉性能,通过测试其劈裂抗拉强度,探讨了环氧树脂、纳米 SiO₂和混杂纤维掺量等因素对水泥基修复材料抗拉性能的影响。研究表明,环氧树脂乳液会并小幅提高环氧树脂水泥基修复材料和纳米 SiO₂和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料的劈裂抗拉强度。纳米 SiO₂和 PVA-钢混杂纤维均能够提升纳米 SiO₂和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料的劈裂抗拉强度。纳米 SiO₂和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料的劈裂抗拉强度随钢纤维掺量的增加而增大,随纳米 SiO₂、PVA 纤维掺量的增加均呈先上升后下降的趋势,且最佳掺量分别为 1.5%和 0.9%。

[关键词]水泥基修复材料; 纳米 SiO₂; PVA-钢混杂纤维; 抗拉性能

DOI: 10.33142/ect.v3i2.15528

中图分类号: TU528.58

文献标识码: A

Study on the Tensile Properties of Nano SiO₂ and Hybrid Fiber-reinforced Epoxy Resin Cement-based Repair Materials

WU Jingjiang¹, ZHANG Peng^{2*}, WEI Xiaoxue¹, ZHANG Chengshi¹, WEI Shiyao²

1. Communications Construction Company of CSCEC 7th Division Corp. Ltd., Zhengzhou, He'nan, 450003, China

2. School of Water Conservancy and Transportation, Zhengzhou University, Zhengzhou, He'nan, 450001, China

Abstract: In order to study the tensile properties of cement-based repair materials reinforced with Nano SiO₂ and hybrid fibers, the splitting tensile strength was tested, and the influence of factors such as epoxy resin, Nano SiO₂, and hybrid fiber content on the tensile properties of cement-based repair materials was explored. The results show that the epoxy resin lotion can slightly improve the splitting tensile strength of epoxy resin cement-based repair materials and Nano SiO₂ and hybrid fiber reinforced epoxy resin cement-based repair materials. Both Nano-SiO₂ and PVA steel hybrid fibers can enhance the splitting tensile strength of Nano-SiO₂ and hybrid fiber-reinforced epoxy resin cement-based repair materials. The splitting tensile strength of Nano SiO₂ and hybrid fiber-reinforced epoxy resin cement-based repair materials increases with the increase of steel fiber content, and shows a trend of first increasing and then decreasing with the increase of Nano SiO₂ and PVA fiber content, and the optimal content is 1.5% and 0.9%, respectively.

Keywords: cement-based repair materials; Nano SiO₂; PVA-steel hybrid fiber; tensile properties

引言

混凝土结构在服役期间由于老化、疲劳和各种灾害等原因,其结构表面和内部易产生裂缝,若不及时对裂缝进行修复,可能会引发严重的事故,造成无法挽回的经济损失^[1]。水泥基修复材料具有成本低、可塑性良好等优点常被用于混凝土结构修复等领域。但不可否认的是,普通水泥基修复材料在性能上存在一些缺陷,如浆体脆性大导致其抗弯性能差、分散性差致使其在流动水的冲刷下容易被稀释和分散等。有学者选择环氧树脂乳液对水泥基修复材料进行增强改性,结果显示,将环氧树脂乳液掺入水泥基材料后,环氧树脂在固化剂的作用下固化成膜,形成三维交联网状结构,将水泥水化产物联接在一起,有效提高了水泥基材料的致密性和抗渗性能,降低了收缩率。然而,环氧树脂乳液会延缓水泥水化进程,造成水泥基修复材料抗压强度的降低。

纳米 SiO₂的粒径在 1~100nm 之间,具有较高的比表面积和火山灰活性以及特有纳米尺寸效应^[1]。Liu 等人测试分析了复合灌浆材料的特性和微观结构,以及各浆液成

分的微观协同作用机理,结果表明,纳米 SiO₂可以有效缩短水泥基复合材料的凝结时间,提高材料的稳定性,且当纳米掺量为 4%时,水泥基复合材料在第 3 天和第 28 天的抗压强度分别提高了 33.71%和 39.03%。通过微观分析,Liu 等人还通过 SEM-EDS 等微观测试分析发现,纳米 SiO₂可有效促进水泥基复合材料中 C-S-H 及 C-A-S-H 的产生,改善环氧树脂对水泥水化的延迟作用,提高水泥基复合材料的早期抗压强度^[2]。本文研究的修复材料主要用于混凝土大坝裂缝的修补,裂缝作为混凝土的薄弱区域,被修复后如果能提供较好的韧性和抗裂能力,可以在最大程度上避免二次开裂^[3]。向水泥基材料中掺加纤维,是一种常用的改善水泥基材料韧性和抗裂能力的方式。故本文选择在环氧树脂乳液水泥基修复材料(Epoxy resin cementitious repair materials, ECRM)掺加 PVA-钢混杂纤维和纳米 SiO₂对其进行改性,研究环氧树脂乳液、纳米 SiO₂和 PVA-钢混杂纤维对纳米 SiO₂和混杂纤维增强环氧树脂水泥基修复材料(Nano-SiO₂ and hybrid fiber reinforced-ECRM, NF-ECRM)

抗拉性能的影响,并揭示环氧树脂乳液、纳米 SiO₂ 和 PVA-钢混杂纤维对抗拉性能的影响机理。

1 试验概况

1.1 试验材料

本文试验在制备 NF-ECRM 时所用的原材料主要包括水泥、石英砂、水、环氧树脂乳液及固化剂、纳米 SiO₂、PVA 纤维、钢纤维、消泡剂和减水剂等。水泥采用河北中宇仪器设备有限公司生产的 P·I 42.5 基准水泥。细骨料为巩义市元亨净水材料厂生产的石英砂,粒度为 20~40 目。水为密度为 1g/cm³ 的普通的自来水。环氧树脂采用深圳市吉田化工有限公司生产的 F0704 型水性环氧树脂乳液和 F0705 型水性环氧树脂固化剂。纳米 SiO₂ 选用杭州万景新材料有限公司生产的纳米 SiO₂,平均粒径为 30nm,比表面积为 220m²/g,表观密度为 55g/l。PVA 纤维和钢纤维的抗拉强度分别为 1560MPa 和 2750MPa。

1.2 试验配合比

表 1 NF-ECRM 配合比

试验编号	水泥	石英砂	水	聚灰比	纳米 SiO ₂	PVA 纤维	钢纤维	消泡剂	减水剂
	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	%	w%	v%	v%	%	kg/m ³
M	580	1276	290.0	0	0	0	0	0	14.5
E03	580	1276	262.9	3	0	0	0	1.2	14.5
E06	580	1276	235.7	6	0	0	0	1.2	14.5
E09	580	1276	208.6	9	0	0	0	1.2	14.5
E12	580	1276	181.4	12	0	0	0	1.2	14.5
E03N15P09S12	571.3	1276	262.9	3	1.5	0.9	1.2	1.2	14.5
E06N15P09S12	571.3	1276	235.7	6	1.5	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N15P09S12	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.9	1.2	1.2	14.5
E12N15P09S12	571.3	1276	181.4	12	1.5	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N0P09S12	580	1276	208.6	9	0	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N05P09S12	577.1	1276	208.6	9	0.5	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N10P09S12	574.2	1276	208.6	9	1	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N20P09S12	568.4	1276	208.6	9	2	0.9	1.2	1.2	14.5
E09N15P0S12	571.3	1276	208.6	9	1.5	0	1.2	1.2	14.5
E09N15P03S12	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.3	1.2	1.2	14.5
E09N15P06S12	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.6	1.2	1.2	14.5
E09N15P12S12	571.3	1276	208.6	9	1.5	1.2	1.2	1.2	14.5
E09N15P09S0	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.9	0	1.2	14.5
E09N15P09S04	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.9	0.4	1.2	14.5
E09N15P09S08	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.9	0.8	1.2	14.5
E09N15P09S16	571.3	1276	208.6	9	1.5	0.9	1.6	1.2	14.5

注:表中 M 代表基准组,E 代表环氧树脂乳液,N 代表纳米 SiO₂,P 代表 PVA 纤维,S 代表钢纤维。例如 E09N15P09S12 代表该组试件聚灰比为 9%,纳米 SiO₂ 掺量为 1.5%,PVA 纤维掺量为 0.9%,钢纤维掺量为 1.2%。

本文试验参考 DL/T 5126-2021《聚合物改性水泥砂

浆试验规程》和其他学者对 ECRM 配合比的研究,经过反复试配和调整,最终确定基准组配合比中水胶比采用 0.52,砂胶比(砂与水泥+纳米 SiO₂ 的质量比)为 2.2,并将修复材料的聚灰比(环氧树脂乳液中的固体与水泥+纳米 SiO₂ 的质量比)设置为 3%、6%、9%和 12%;根据生产厂家建议及试配结果,环氧树脂乳液与固化剂的质量比确定为 2:1;消泡剂的掺量设置为环氧树脂乳液固体质量的 1.2%;减水剂的掺量设置为 0.5%。纳米 SiO₂ 将以等质量取代水泥的方式掺入修复材料中,掺量分别为 0、0.5%、1.0%、1.5%和 2.0%;试验采用的混杂纤维为 PVA 纤维和钢纤维,其中 PVA 纤维体积掺量分别为 0、0.3%、0.6%、0.9%和 1.2%,钢纤维体积掺量分别 0、0.4%、0.8%、1.2%和 1.6%。本文试验 NF-ECRM 具体配合比见表 1。

1.3 试件制备及试验方法

参照 DL/T 5126-2021《聚合物改性水泥砂浆试验规程》^[4],为削减环氧树脂乳液的引气作用,本文修复材料采用机械搅拌机慢速搅拌修复材料。在制备 NF-ECRM 时,为确保纳米 SiO₂ 在拌合物中分散均匀,试验前需要将称量好的纳米 SiO₂ 与高效减水剂加入水中,机械搅拌均匀后再可掺加到拌合物中。NF-ECRM 的劈裂抗拉强度试验参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJT70-2009)的规定进行^[5],采用尺寸为 70.7mm×70.7mm×70.7mm 立方体试块。

2 试验结果及分析

2.1 劈裂破坏过程及破坏形态分析

在荷载加载至峰值荷载前,基准组试件侧面先是出现微裂缝,到达峰值荷载后,试件发出“砰”的一声后突然破裂成两半,并伴随有细小的碎块飞出。而 ECRM 试件完全破坏时,试件中部会发生贯穿性的断裂,表现出明显的脆性破坏特征。低聚灰比的 ECRM,其展现出的破坏形态与基准组试件相似。对于高聚灰比的 ECRM,试件崩裂时碎块减少,且崩裂形成的两部分均能够基本保持完整。而 NF-ECRM 的破坏过程主要表现为:随着试件所受荷载的增大,伴随着“嘶嘶”声,试件表面先产生细小的裂缝,然后逐渐形成一条主裂缝,试件破坏时只是主裂缝裂开,试件并未裂成两半,属于延性破坏。

2.2 环氧树脂乳液对修复材料劈裂抗拉强度的影响

图 1 展示了不同环氧树脂乳液掺量下修复材料的劈裂抗拉强度。如图所示,对于 ECRM,随着聚灰比从 0 增大到 6%,其劈裂抗拉强度小幅增长并达到峰值 3.00MPa,与基准组相比,增幅为 5.93%。随着聚灰比的进一步增大,ECRM 的劈裂抗拉强度不断降低,并在聚灰比为 12%时达到最小值 2.34MPa,低于基准组 0.49MPa,降幅为 17.39%。对于 ECRM,随着聚灰比从 0 增大至 6%,其抗折强度小幅增长,并达到峰值 7.44MPa,与基准组相比,增幅为 4.35%,而随着聚灰比的进一步增大,抗折强度不断降低,且聚灰

比为 9%~12%时, ECRM 的抗折强度均低于基准组, 这与其他学者的研究结果相似。当聚灰比从 0 增大至 6%, 在基体硬化的同时, 聚合物与固化剂发生固化交联作用, 形成了三维网状结构。一方面, 形成的网状结构能够充分填充孔隙, 将晶体黏附在一起, 且能对水泥浆体-骨料 ITZ 起到桥接作用。另一方面, 环氧树脂颗粒表面的一些基团通过氢键等化学键与水化产物交联在一起。当受到荷载作用时, 聚合物膜能够缓解内应力, 并抑制微裂纹的产生和发展, 从而提高修复材料的抗折强度。此外, 固化剂与水泥浆体之间也存在界面相互作用。然而, 随着聚灰比的进一步增大, 过量的乳液导致过强的引气作用, 破坏了基体内部结构的均匀性。此外, 乳液过量时会过度抑制水泥水化, 限制水泥浆体结构的发展, 导致修复材料劈裂抗拉强度的降低。

对于 NF-ECRM, 当纳米 SiO₂和混杂纤维掺量固定时, 其劈裂抗拉强度随着乳液掺量的增加呈现先上升后下降的趋势, 并在聚灰比为 9%时达到峰值 4.42MPa, 较聚灰比为 3%时增长了 0.41MPa, 增幅为 10.34%。当掺入固定掺量的纳米 SiO₂及混杂纤维时, 与未掺时相比, 修复材料的劈裂抗拉强度提高了 45%~70%, 这表明通过掺加纳米 SiO₂及混杂纤维来提高修复材料的劈裂抗拉强度是可行的。

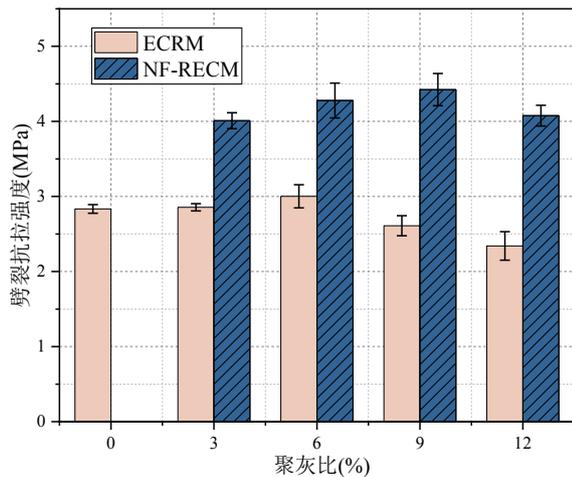


图1 聚灰比对修复材料劈裂抗拉强度的影响

2.3 纳米 SiO₂对修复材料劈裂抗拉强度的影响

图 2 展示了不同纳米 SiO₂掺量下 NF-ECRM 的劈裂抗拉强度。如图所示, 当环氧树脂乳液和混杂纤维掺量固定时, NF-ECRM 的劈裂抗拉强度随着纳米 SiO₂掺量的增加呈现先增大后减小的趋势。随着纳米 SiO₂掺量从 0 增加到 1.5%, NF-ECRM 的劈裂抗拉强度从 3.84MPa 增大至 4.42MPa, 增幅达 15.16%, 随着掺量的进一步增加, NF-ECRM 的劈裂抗拉强度降低至 3.94MPa, 但仍高于未掺纳米 SiO₂时。纳米 SiO₂的掺加能够提高 NF-ECRM 的抗折强度, 一方面是纳米 SiO₂可以改善水泥浆体与骨料间的黏结作用, 另一方面, 纳米 SiO₂表面带有硅羟基团, 能够增强纳米 SiO₂

与聚合物间的结合力, 进而提高了修复材料的抗折强度^[6]。

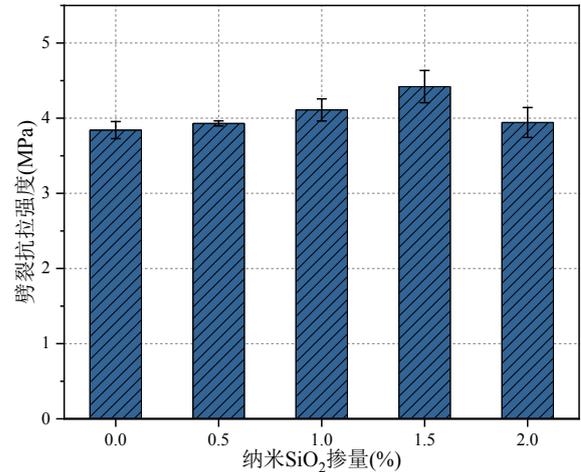


图2 纳米 SiO₂掺量对 NF-ECRM 劈裂抗拉强度的影响

2.4 混杂纤维对修复材料劈裂抗拉强度的影响

图 3 展示了不同 PVA 纤维掺量下 NF-ECRM 的劈裂抗拉强度。如图所示, 当环氧树脂乳液和纳米 SiO₂掺量固定, 且掺加了 1.2%钢纤维时, NF-ECRM 的劈裂抗拉强度随着 PVA 纤维掺量的增加呈现先增大后减小的趋势。当 PVA 纤维掺量增加到 0.9%时, NF-ECRM 的劈裂抗拉强度达到峰值 3.95MPa, 比单掺钢纤维时高出 20.06%。PVA 纤维表面带的羟基基团, 能与水泥基体间形成氢键, 且 PVA 纤维的不规则截面又扩大了 PVA 纤维与基体间的成键面, 使得 PVA 纤维与基体间形成了牢固的氢桥, 阻止与延缓了裂缝的扩展^[7]。PVA 纤维还能够桥接裂缝, 从而有效限制了微裂缝的扩展和宏观裂缝的发生。然而当 PVA 纤维掺量过大时, 水泥基复合材料内部会产生纤维团聚现象, 使得基体内部缺陷增多。PVA 纤维团聚现象如图 4 所示。另外, PVA 纤维数量过多时, 拌合物的流动性明显降低, PVA 纤维缠绕结团, 致使缺乏足够的水泥浆体包裹 PVA 纤维与钢纤维的表面, 以致 PVA 纤维无法有效发挥纤维阻裂增韧的作用^[8-9]。

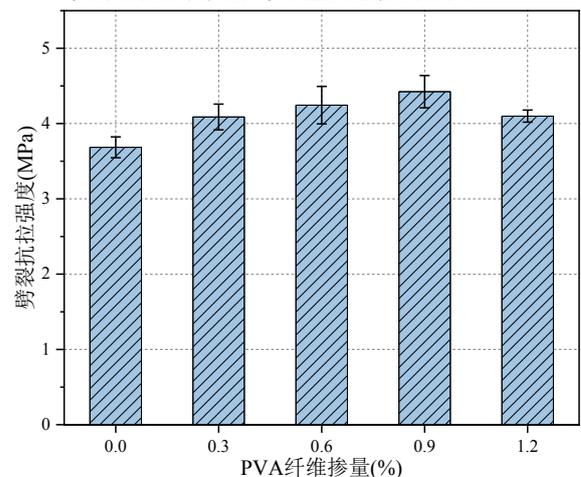


图3 PVA 纤维掺量对 NF-ECRM 劈裂抗拉强度的影响

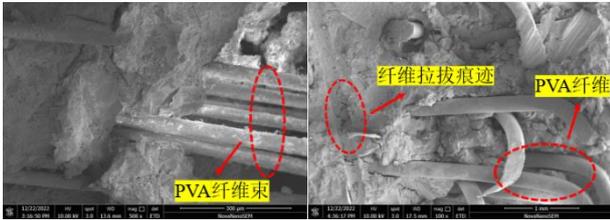


图4 PVA纤维团聚现象

图5展示了不同钢纤维掺量下NF-ECRM的劈裂抗拉强度。如图所示,当环氧树脂乳液和纳米 SiO_2 掺量固定,且掺加了0.9%PVA纤维时,NF-ECRM的劈裂抗拉强度随着钢纤维掺量的增加逐渐增大。当钢纤维掺量增加到1.6%时,NF-ECRM的劈裂抗拉强度达到峰值3.98MPa,比单掺PVA纤维时高出54.86%。钢纤维具有桥接裂缝的作用,能够有效抑制裂缝的开展,当裂缝产生后,钢纤维通过与基体间的黏结作用将应力向裂缝两侧传递,当黏结力不足以抵挡外部荷载时,纤维就被拔出,钢纤维在被拔出的过程中可以吸收大量的能量,从而提高了基体的劈裂抗拉强度^[10-11]。

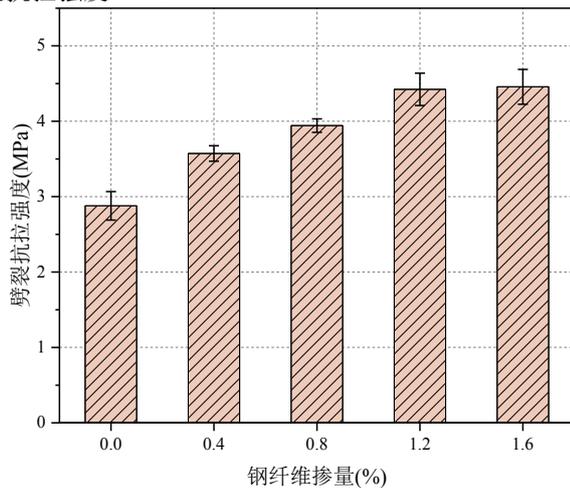


图5 钢纤维掺量对NF-ECRM劈裂抗拉强度的影响

PVA纤维和钢纤维对修复材料的韧性和抗裂性起到了良好的改善作用,混杂纤维的掺加明显提高了NF-ECRM的劈裂抗拉强度,且钢纤维的提高效果要明显优于PVA纤维,这与其他学者的研究结果一致^[12]。

3 结论

(1)当聚灰比小于6%时,环氧树脂乳液的掺加能够小幅提高ECRM的劈裂抗拉强度,当聚灰比大于6%时,随着环氧树脂乳液掺量的继续增加,ECRM的劈裂抗拉强度降低。NF-ECRM的劈裂抗拉强度随着环氧树脂乳液掺量的增加先增大后减小,且均在聚灰比为9%时达到峰值。

(2)纳米 SiO_2 可有效提升NF-ECRM的抗拉性能。

NF-ECRM的劈裂抗拉强度随纳米 SiO_2 掺量的增加均呈先上升后下降的趋势,纳米 SiO_2 的最佳掺量为1.5%。

(3)当钢纤维掺量固定为1.2%时,随着PVA纤维掺量的增加,NF-ECRM的劈裂抗拉强度均呈现先上升后下降的趋势,并在PVA纤维掺量为0.9%时达到峰值。钢纤维的掺加能够明显提高NF-ECRM的劈裂抗拉强度,当PVA纤维掺量固定为0.9%时,NF-ECRM的劈裂抗拉强度随钢纤维掺量的增加不断增大。

[参考文献]

- [1] Paul S C, van Rooyen A S, van Zijl G P A G, et al. Properties of cement-based composites using nanoparticles: A comprehensive review[J]. Construction and Building Materials,2018(189):1019-1034.
 - [2] Liu W, Sun Y, Meng X, et al. Experimental analysis of nano- SiO_2 modified waterborne epoxy resin on the properties and microstructure of cement-based grouting materials[J].Energy,2023(268):126669.
 - [3]买淑芳,方文时,杨伟才,等.海岛结构环氧树脂材料的抗冲磨试验研究[J].水利学报,2005(12):1498-1502.
 - [4]聚合物改性水泥砂浆试验规程[S].北京:中国电力出版社,2021.
 - [5]建筑砂浆基本性能试验方法标准[S].北京:中国建筑工业出版社,2009.
 - [6]肖其远,朱英英,杨奕,龙广成,马昆林,曾晓辉.纳米 SiO_2 对不同条件下聚合物改性砂浆强度的影响[J].混凝土,2022(2):136-139.
 - [7]高淑玲.PVA纤维增强水泥基复合材料假应变硬化及断裂特性研究[D].辽宁:大连理工大学,2006.
 - [8]Zhang P, Yang Y, Wang J, et al. Fracture models and effect of fibers on fracture properties of cementitious composites-A Review[J]. Materials,2020,13(23):5495-5496.
 - [9]潘钻峰,汪卫,孟少平,等.混杂聚乙烯醇纤维增强水泥基复合材料力学性能[J].同济大学学报(自然科学版),2015(43):33-40.
 - [10]何稳.钢纤维在超高性能混凝土中增强增韧作用的研究[D].湖南:湖南大学,2015.
 - [11]张聪,曹明莉.多尺度纤维增强水泥基复合材料力学性能试验[J].复合材料学报,2014,31(3):661-668.
 - [12]程梦祥,刘力.混杂纤维和聚合物乳液对水泥基铺装材料性能影响[J].公路,2019,64(5):214-218.
- 作者简介:张鹏(1978—),男,博士,教授,博导,主要从事新型建筑材料方面的研究。