

回收碳纤维对高强水泥基材料力学性能与导电性能的影响

王 艳^{1,2}, 全志平¹, 张少辉³

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 西部绿色建筑国家重点实验室, 西安 710055;
3. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055)

摘 要: 针对现代工业中大量废弃碳纤维亟需回收再利用问题, 将废弃碳纤维与高强水泥基材料(HSCBM)相结合, 研究了回收碳纤维(RCF)及其改性对 HSCBM 流动性、力学性能和导电性能的影响。结果表明: 掺入 RCF 降低了 HSCBM 流动性, RCF 经 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性后 HSCBM 流动性最高可提升 7.74%; 不同水胶比下掺入未改性及改性 RCF 会降低 HSCBM 抗压强度, 但提升了 HSCBM 抗折强度, 经 NaOH 溶液、HNO₃ 溶液改性后 HSCBM 抗折强度最高可提升 30.61%、24.46%; 水胶比过低(0.20)时, 掺 RCF 的 HSCBM 不具备导电能力, 水胶比增至 0.25 时掺入 RCF 可显著提升 HSCBM 导电性, 但其强度会大幅下降, RCF 经 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液处理后使 HSCBM 导电性能进一步提升, 掺量达到渗滤阈值(0.6%)时, 其 7、28 d 电阻率分别降低了 81.41%和 82.23%、94.88%和 96.15%。研究结果可为 HSCBM 具有功能性和 RCF 循环利用提供新思路。

关键词: 回收碳纤维; 改性处理; 高强水泥基材料; 力学性能; 导电性
中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1332-12
网络出版时间: 2023-02-28



Effects of Recycled Carbon Fibers on Mechanical Property and Conductivity of High-Strength Cement-Based Material

WANG Yan^{1,2}, QUAN Zhiping¹, ZHANG Shaohui³

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
3. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The massive waste carbon fibers in modern industry need to be recycled and reused. In this work, the effect of recycled carbon fibers (RCF) on the fluidity, mechanical property and electrical conductivity of high-strength cement-based material (HSCBM) was investigated using waste carbon fibers with the HSCBM. The results indicate that the incorporation of RCF reduces the fluidity of HSCBM, while the fluidity can be increased by 7.74% if RCF is modified by NaOH solution and HNO₃ solution. Incorporating unmodified and modified RCF at different water-to-binder ratios can reduce the compressive strength of HSCBM. However, the flexural strength of HSCBM after modification of RCF with NaOH solution and HNO₃ solution is improved, and the flexural strength of HSCBM can be increased by 30.61% and 24.46%, respectively. The RCF/HSCBM has no conductivity when the water-binder ratio is rather low (i.e., 0.20). When the water-binder ratio increases to 0.25, adding RCF can improve the conductivity of HSCBM, but its strength greatly reduces. After RCF is treated with NaOH solution and HNO₃ solution, the conductivity of HSCBM is further improved. The 7 d and 28 d resistivity can be decreased by 81.41%–82.23% and 94.88%–96.15%, respectively, when the RCF amount reaches a percolation threshold (i.e., 0.6%). The research results can provide a new idea for the functional properties of HSCBM and RCF recycling.

Keywords: recycled carbon fiber; modification treatment; high-strength cement-based material; mechanical properties; electrical conductivity

随着社会经济及工程技术的不断发展, 中国建筑结构正逐渐向超高层、大跨度、高耐久高强度等

方向发展^[1], 对混凝土性能要求更高。高强水泥基复合材料(HSCBM)因具备较高的力学性能, 良好的

收稿日期: 2022-08-15。 修订日期: 2022-08-28。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52078414); 国家优秀青年科学基金(52222806); 陕西省杰出青年科学基金(2022JC-20); 陕西省教育厅科学研究计划重点项目(20JY037)。

第一作者: 王 艳(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-15. Revised date: 2022-08-28.

First author: WANG Yan (1982—), female, Ph.D, Professor.

E-mail: wangyanwjx@126.com

工作性能、耐久性能等特点,在超高、大跨结构,以及重点工程中得到越来越广泛的应用^[2-3]。但水泥基材料长期服役后会在环境、荷载等因素的作用下逐渐劣化,严重危及结构的安全性^[4],在智慧城市大发展的形式下需要实现工程的结构功能一体化。智能混凝土是一种兼具结构和感知功能于一体的智能材料,可以实现混凝土材料的智能实时在线无损监测及修复^[5],延长工程结构的使用寿命并减少对混凝土材料的需求量^[6]。因此,具有良好承载同时兼具导电、自感知等功能的高强智能混凝土成为水泥基材料研究的一个重要方向。

碳纤维具有高比强度、高模量、高电导率和高耐腐蚀等优异性能,是制备导电水泥基材料理想的导电基元材料^[7]。然而,由于碳纤维价格高昂,极大程度上限制了其在智能混凝土领域中的发展及应用。而回收碳纤维(RCF)具有与原始碳纤维相似的性能^[8-9],不仅可以节省 30%~40%的成本^[10-11],还可以降低废弃碳纤维对环境的污染,切合国家“双碳”战略。近年来国内外已有部分学者开始研究回收碳纤维在水泥基材料中的再利用。Carvelli 等^[12]的研究表明,不同长度(3~6 mm)和掺量(水泥质量的 0.5%、1.0%、1.5%)的 RCF 显著提高了水泥砂浆的抗压强度、弯曲强度及断裂韧性。Nassiri 等^[13]研究了 RCF 对透水混凝土的透水率、强度、弹性模量及磨损值的影响,结果表明:掺入 RCF 使透水混凝土的 7 d 抗拉强度及弹性模量分别提高了 11%~46%和 6%~45%,28 d 抗压强度提升了 4%~11%。Faneca 等^[14]使用几种不同长度的 PAN 基 RCF 配制了导电水泥基材料,发现湿拌法更有利于回收碳纤维的分散,且制得的试件具有较好的力学性能和导电性,证实了利用 RCF 制备导电水泥基材料的可行性。Wang 等^[15]使用 NaOH 溶液对回收碳纤维/树脂复合材料进行处理,结果表明:NaOH 溶液可溶蚀碳纤维表面的树脂,处理过的 RCF 能提高水泥砂浆的抗压强度和劈裂抗拉强度,但浓度过高(3 mol/L)对水泥砂浆的性能有不利影响。Wang 等^[16]进一步改善了处理方法,使用模拟混凝土饱和孔溶液及蒙脱石纳米乳液处理 RCF,发现用上述 2 种碱性溶液处理过的 RCF 均提高了水泥砂浆 28 d 抗压和劈裂抗拉强度,随后又将 RCF 掺入到混凝土中,发现 RCF 对混凝土力学性能提升效果不明显,但提升了混凝土导电性,且导电性能几乎不受龄期和含水率的影响^[17]。

但应用 RCF 配制导电高强水泥基材料的研究

鲜有报道。一方面,高强水泥基材料较低的水胶比会使其导电性能变差,而矿物掺合料的掺入会填充水泥水化产物孔隙,降低导电连通孔的数量^[18],也会导致其导电性能下降;另一方面,RCF 表面光滑的树脂涂层会极大地降低纤维与基体的黏结性能,降低纤维对水泥基体的增强作用,也会影响导电性能。因此,RCF 制备的高强水泥基材料能否获得优异的力学性能与导电性能值得进一步探索。

基于此,将 RCF 与高强水泥基材料相结合,研究了水胶比、RCF 及用碱性溶液和酸性溶液改性的 RCF 对高强水泥基材料流动性能、力学性能和导电性能的影响规律,并采用压汞、扫描电镜和红外光谱等分析手段对其力学性能影响机理与导电机理进行了探讨,研究结果可为高强水泥基材料具有功能性和 RCF 循环再利用提供新思路。

1 实验

1.1 原材料

水泥:强度等级为 52.5 的普通硅酸盐水泥,比表面积为 381 m²/kg,初凝时间 115 min,终凝时间 184 min,3 d 抗压强度为 32.0 MPa,28 d 抗压强度为 60.4 MPa;硅灰:SiO₂ 含量为 95.60%(质量分数),平均粒径为 0.1 μm,密度为 2.37 g/cm³,比表面积为 18 730 m²/kg;粉煤灰:采用 I 级粉煤灰,SiO₂ 含量为 53.97%,45 μm 方孔筛余量为 8%;水泥、硅灰和粉煤灰的化学成分如表 1 所示;石英粉采用 320 目精制石英粉;砂采用标准砂;水:采用自来水;减水剂:采用聚羧酸高效减水剂,减水率 30%;使用的对比碳纤维(CF)是日本东丽公司出产的 T700SC-12000 高性能碳纤维;RCF 是盐城市翔盛碳纤维科技有限公司生产过程中产生的碳纤预浸料边角料,通过剪切加工处理得到 RCF^[17];CF 和 RCF 性能参数见表 2。

1.2 RCF 表面改性处理

将 RCF 分别放置在 1 mol/L 的 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液中浸泡 24 h,取出后用去离子水反复冲洗 5~6 次,冲洗后将 RCF 放入 100 ℃鼓风干燥箱中烘干 4 h,待其冷却至室温后取出,进行表面形貌及性能测试。改性处理前后 RCF 性能参数如表 3 所示,RCF 经改性处理后其直径、密度和拉伸强度略有减小。图 1 为改性处理前后 RCF 表面形貌,可以看出 RCF 经改性处理后纤维表面纵向沟壑明显增多、加深,表面变得粗糙,并且在纤维表面颗粒状物质增大增多。

表 1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical composition of raw materials

w/%

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Cement	20.82	5.90	3.61	56.77	3.50	2.43	0.21	0.52
Silica fume	96.00	0.54	0.65	0.71	0.68	0.18	0.40	0.17
Fly ash	53.97	31.15	4.16	4.01	1.01	0.73	2.04	0.89

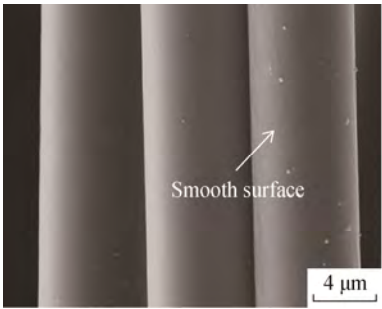
w is mass fraction.

表 2 碳纤维的性能
Table 2 Properties of carbon fibers

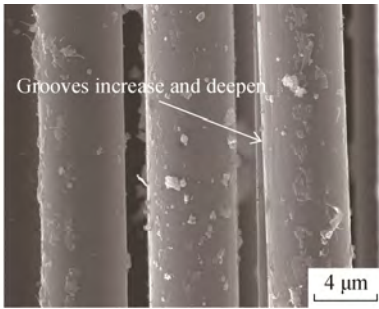
Fiber	Length/mm	Diameter/ μm	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation/%
Carbon fiber (CF)	15.00	7.00	1.80	4 900	230	2.10
Recycled CF (RCF)	15.00	6.00	1.76	3 530	230	1.50

表 3 改性回收碳纤维性能参数
Table 3 Properties of modified recycled carbon fibers

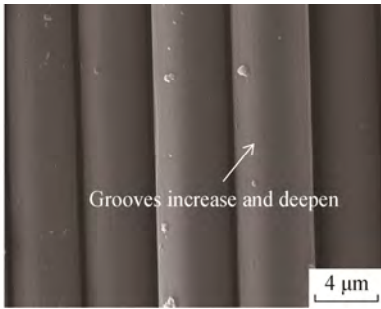
Property parameters	Length/mm	Diameter/ μm	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation/%
RCF	15.00	6.00	1.76	3 530.00	230	1.50
RCF-NaOH	15.00	5.00	1.56	3 520.00	230	1.50
RCF-HNO ₃	15.00	5.00	1.64	3 500.00	230	1.50



(a) RCF



(b) RCF-NaOH



(c) RCF-HNO₃

图 1 改性回收碳纤维表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of recycled carbon fibers

1.3 试件制作与养护

诸多研究^[19–22]表明水胶比对混凝土导电性影响显著，水胶比过低混凝土电阻率较大，而适当提高水胶比，混凝土导电性增强。为了使 HSCBM 获得导电性、以及综合考虑 HSCBM 的力学性能，采

用 3 个水胶比(0.20、0.25 和 0.30)，以确定 HSCBM 具有导电性时的水灰比最低阈值。为了 HSCBM 的工作性和经济性，将水泥质量的 20%用粉煤灰代替。CF、RCF 的质量掺量为 0~1.2%。减水剂掺量均为胶凝材料质量的 2.5%。采用的配合比如表 4 所示。

表 4 高强水泥基复合材料(HSCBM)配合比
Table 4 Mix ratio of high-strength cement-based material (HSCBM)

Sample No.	Material dosage/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)					w(Water reducer)/%	w(Carbon fiber)/%	Water-binder ratio
	Cement	Fly ash	Silica fume	Quartz powder	Sand			
0.20-RCF	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.20
0.25-CF	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.25
0.25-RCF	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.25
0.25-RCF-NaOH	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.25
0.25-RCF-HNO ₃	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.25
0.30-RCF	640	160	280	200	880	2.50	0.0–1.2	0.30

RCF 制备 HSCBM 的流程如下: 按配合比称取原材料, 先将称好的水泥、粉煤灰、硅灰、石英粉和石英砂倒入搅拌锅中干拌混合 2 min, 然后一边搅拌一边缓慢加入短切碳纤维继续干拌 3 min, 最后加入水和减水剂搅拌 6 min。搅拌结束后立即进行流动度测试, 测试完成后将其浇入试模并置于振动台上震动 1 min, 制成为力学性能试件和导电性能试件。试件成型 24 h 后脱模, 先将其泡入 90 °C 热水中养护 72 h, 然后放入标准养护室养护至规定龄期后进行力学性能和导电性能测试。

1.4 测试

参照 GB/T2419—2005《水泥胶砂流动度测试方法》测试 HSCBM 拌和物流动性能; 依据 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测试 HSCBM 试件抗压强度和抗折强度, 试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm, 抗压强度测试的加载速率为 2 400 N/s, 抗折强度测试的加载速率为 50 N/s。

为降低极化效应的影响, 试件的导电性能试验

采用四电极法进行测试, 试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。试件电极材料采用不锈钢铁丝网, 尺寸为 30 mm×60 mm, 电极间距为 40 mm, 具体参数见图 2a。为了减小试验误差, 每组设计 3 个试块, 采用电压为 10 V 的直流电源供电, 接入与待测试件电阻相近的电阻箱, 同时使用数据采集模块记录试件电压 U_1 与电阻箱电压 U_2 , 具体测试方法见图 2b。试件的电阻由测试中间 2 个不锈钢电极间的试件段所得, 其电阻计算如式(1)所示:

$$R_1 = R_2 \frac{U_1}{U_2} \quad (1)$$

式中: R_1 为待测试件电阻(Ω); R_2 为外接电阻箱电阻(Ω); U_1 为待测试件两端的电压(V); U_2 为电阻箱电压(V)。

通过式(2)将所测得的电阻转换成电阻率:

$$\rho = R_1 \frac{S}{L} \quad (2)$$

式中: ρ 为试件电阻率($\Omega \cdot \text{m}$); S 为试件横截面积(m^2); L 为试件内侧两电极间距(m)。

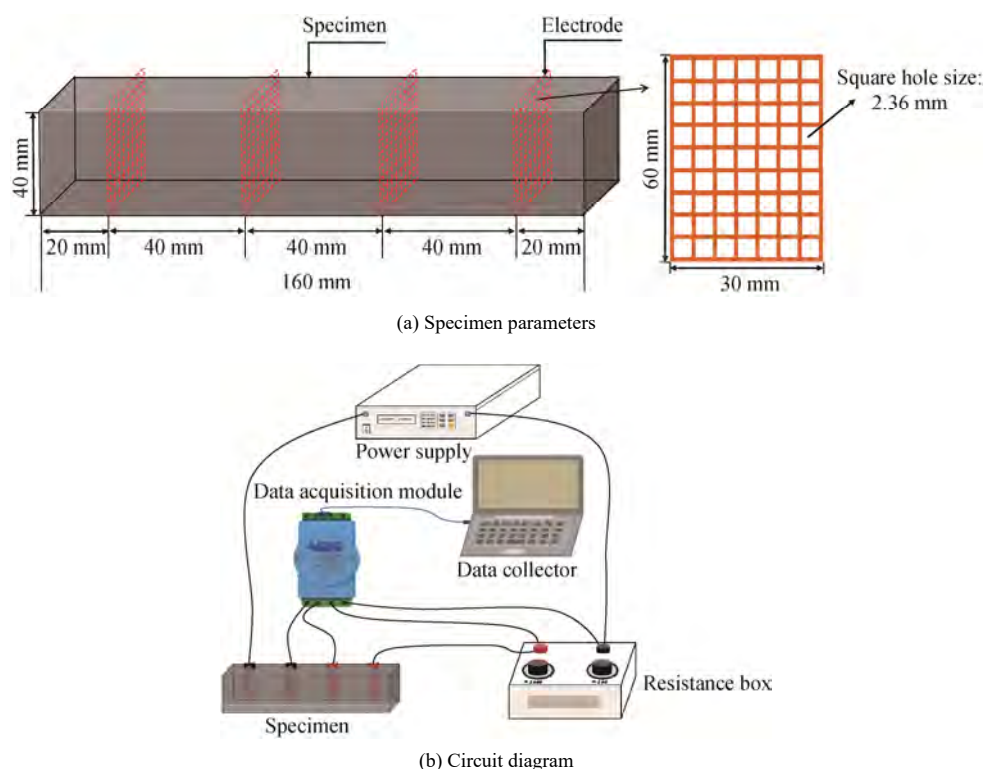


图 2 HSCBM 导电性试验试件参数及电路图

Fig. 2 Specimen parameters and circuit diagram of HSCBM conductivity test

采用美国 Mac 公司的 AutoPore IV 9500 型高性能全自动压汞仪对样品孔隙结构参数进行分析。采用 Tesken 公司的 TESCAN MIRA LMS 型场发射扫描电子显微镜与 Smartedx 型牛津能谱仪对样品表

面进行形貌和成分分析。采用美国 PE 仪器公司的 Spectrum One 型 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR)进行碳纤维表面基团测定, 用 KBr 压片法进行测试, 扫描范围 400~4 000 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 回收碳纤维对 HSCBM 流动性能的影响

掺入 RCF 的 HSCBM 流动度随水胶比和纤维掺量变化如图 3 所示。由图 3 可以看出, 掺入 RCF 会降低 HSCBM 流动性, 且流动性随掺量增加而逐渐减小。0.20 水胶比下 HSCBM 流动性最差, 随着纤维掺量的增加其流动度损失增加, 当掺量增加到 1.2% 时 HSCBM 流动度仅为 135 mm。随着水胶比的增加, 其流动性逐渐增大。水胶比为 0.25 时, 与改性 RCF 的 HSCBM 相比, 掺入未改性 RCF 后 HSCBM 流动度损失最大, 且当掺量增加到 1.2% 时 HSCBM 流动度降至 156 mm。将 RCF 分别用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性处理后, 其拌合物流动性得到提升, 当纤维掺量从 0.2% 增加至 1.2% 时, NaOH 溶液改性 RCF 的 HSCBM 拌合物流动度提升了 1.79%~7.74%; HNO₃ 溶液改性 RCF 的 HSCBM 拌合物流动度提升了 3.13%~7.74%。

RCF 表面涂覆了 1 层树脂层, 碳纤维单丝间被树脂黏结起来。随着纤维掺量增大, 纤维彼此粘接且分散性较差^[17], 造成拌合物中纤维结团, 进而导致 HSCBM 流动度损失增大。Moreno 等^[23]研究也发现掺加 0.3% 的 RCF 会使水泥砂浆的流动性降低 18.67%, 认为 RCF 的加入增大了其与砂浆的其他成分(细骨料和填料)之间的内部摩擦力。此外, 碳纤维表面对水泥浆的润湿性会影响纤维在水泥中的分散程度, 将 RCF 用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性处理会使纤维表面的环氧基涂层被处理掉, 提高了碳纤维在水泥浆体中的浸润性和亲水性^[24], 从而使碳纤维更好地分散在基体中, 故流动度进一步提高。

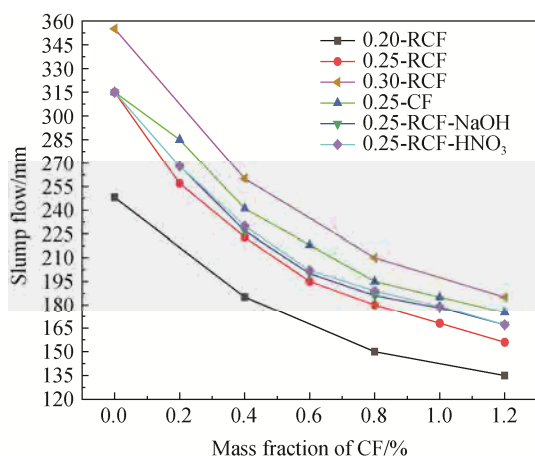


图 3 回收碳纤维对 HSCBM 流动性能的影响

Fig. 3 Effect of recycled carbon fibers on slump flow of HSCBM

2.2 回收碳纤维对 HSCBM 力学性能的影响

不同水胶比及纤维掺量下 HSCBM 抗压强度变化规律如图 4 所示。由图 4 可以看出, 掺入 RCF 会不同程度降低 HSCBM 抗压强度, 且 HSCBM 抗压强度随水胶比增加而降低。水胶比为 0.20 时, 掺入 RCF 后 HSCBM 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别降低了 4.04%~14.62% 和 2.31%~15.06%; 当水胶比增大到 0.25 时, HSCBM 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别下降了 15.63%~23% 和 15%~23.88%。需要指出的是, 用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性后的 RCF 对 HSCBM 抗压强度的负面影响更为显著。掺入用 NaOH 溶液、HNO₃ 溶液改性的 RCF 后, HSCBM 的 7 d 和 28 d 抗压强度分别降低了 17%~30%、15.05%~29.51% 和 19.87%~28%、19.51%~28.16%。当水胶比进一步增加至 0.30 时, HSCBM 抗压强度最低, 其 7 d 和 28 d 抗压强度分别降低了 11.38%~15%、9.27%~17.21%。根据文献^[17]研究结果, 普通水泥基材料中掺入 RCF 后对抗压强度影响不显著, 而高强水泥基材料中掺入 RCF 后其抗压强度出现大幅下降。

0.25 水胶比下掺入 RCF 的 HSCBM 孔隙特征参数见图 5 和表 5。相较于基准组, HSCBM 中掺入 RCF 时会大量引入气泡, 使 HSCBM 平均孔径及孔隙率均有所增加。掺入 1.0% RCF 的 HSCBM 孔隙率从 8.94% 增加到 9.56%, 掺入 1.0% 的 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性 RCF 后 HSCBM 孔隙率分别从 8.94% 增加到 10.58% 和 10.16%, 且直径大于 200 nm 的孔体积明显增多, 进而造成 HSCBM 抗压强度下降^[25-26]。当 HSCBM 中的 RCF 掺量较大时, RCF 在基体中分散性变差且出现团聚现象, 导致整体粘结性变差, 使 HSCBM 在受压时碳纤维团聚处极易形成应力集中而开裂^[27]。杨虹等^[28]研究了不同碳纤维掺量下对轻骨料混凝土力学性能的影响, 结果表明随着碳纤维掺量的增加, 碳纤维与混凝土基体的界面薄弱区增多, 孔隙率变大, 使混凝土力学性能降低。相较于普通水泥基材料, 高强水泥基材料中掺入的硅灰和石英粉等掺合料会使拌合物黏聚性增加, 导致 RCF 难以在水泥基体中分散均匀, 造成抗压强度大幅下降。

改性 RCF 的 EDS 能谱如图 6 所示。对于 NaOH 改性 RCF 的 HSCBM, RCF 经改性处理后纤维表面有残留的 NaOH(图 6b), 会加速 C-S-H 及其它水化产物的生成, 但这有别于晶核作用的加速效应。这种外界带入的 NaOH 会阻碍 C-S-H 生成较好

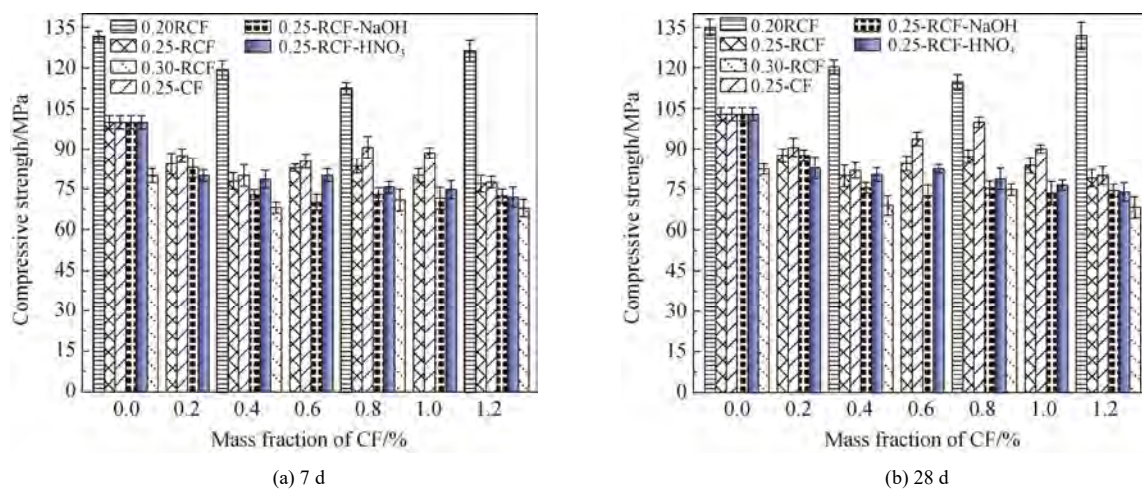


图 4 回收碳纤维对 HSCBM 抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of recycled carbon fibers on compressive strength of HSCBM

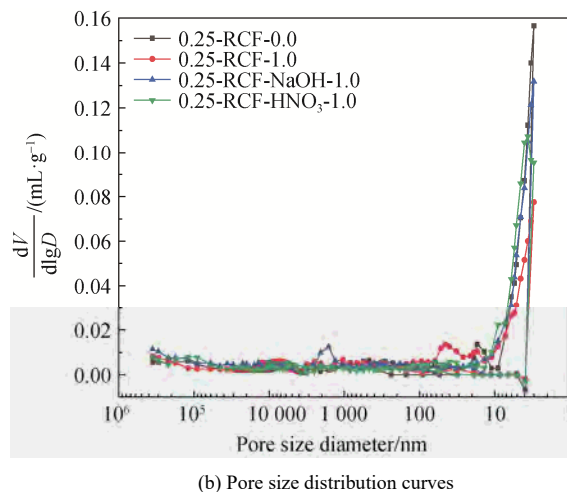
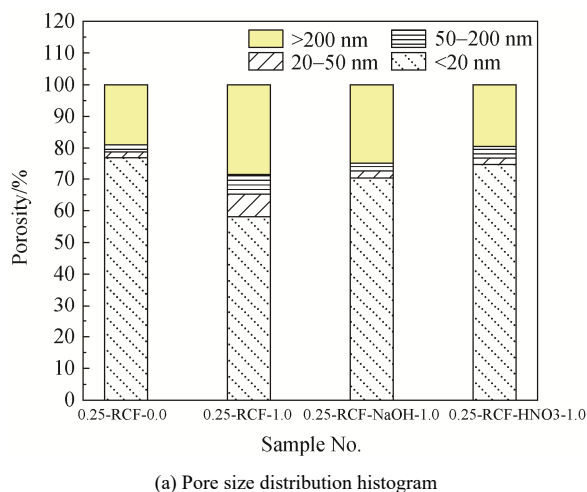


图 5 HSCBM 孔结构分布

Fig. 5 Pore structure distribution of HSCBM

表 5 HSCBM 孔径分布参数

Table 5 Pore size distribution parameters of HSCBM

Sample No.	Average aperture/nm	Total pore volume/(mL·g ⁻¹)	Porosity/%	Pore size distribution/%			
				<20 nm	20–50 nm	50–200 nm	>200 nm
0.25-RCF-0.0	6.33	0.046 7	8.94	77.01	1.77	2.29	18.93
0.25-RCF-1.0	9.28	0.042 2	9.56	58.11	7.09	6.19	28.60
0.25-RCF-NaOH-1.0	7.22	0.050 9	10.58	70.30	2.27	2.38	25.04
0.25-RCF-HNO ₃ -1.0	6.72	0.049 3	10.16	74.60	2.35	3.58	19.47

的晶相^[29–31], 改变水化产物 C-S-H 的形貌, 并增加其结晶度^[32–33]。从图 7 可以看到, RCF 经 NaOH 溶液改性后, HSCBM 中的 C-S-H 水化产物呈卷叶状而非理想的纤维状, 且具有较高的结晶度, 降低了 C-S-H 的稳定性^[34]。C-S-H 是水泥力学性能和耐久性能的决定因素, 其结构稳定性的降低必然会使 HSCBM 力学性能下降。

而对于 HNO₃ 溶液改性 RCF 的 HSCBM, 纤维表面也残留 HNO₃(图 6c), 酸性的 HNO₃ 与碱性的水

泥基材料易发生反应。牛荻涛等^[35]研究指出随着水化反应的进行, HNO₃ 会与水泥基材料中的 Ca(OH)₂ 反应生成可溶性的硝酸钙盐, 水泥基材料 pH 值降低。继而造成水泥水化产物 C-S-H 和 Aft 失去稳定性而分解, 发生脱钙反应形成溶解性、无胶凝性及膨胀性矿物。Ca²⁺ 从 C-S-H 凝胶和凝胶产物界面处的富钙沉积物中浸出, 破坏了原胶凝体的孔隙结构^[36], HSCBM 内部产生大量孔洞, 使其结构变得疏松, 导致其抗压强度降低。

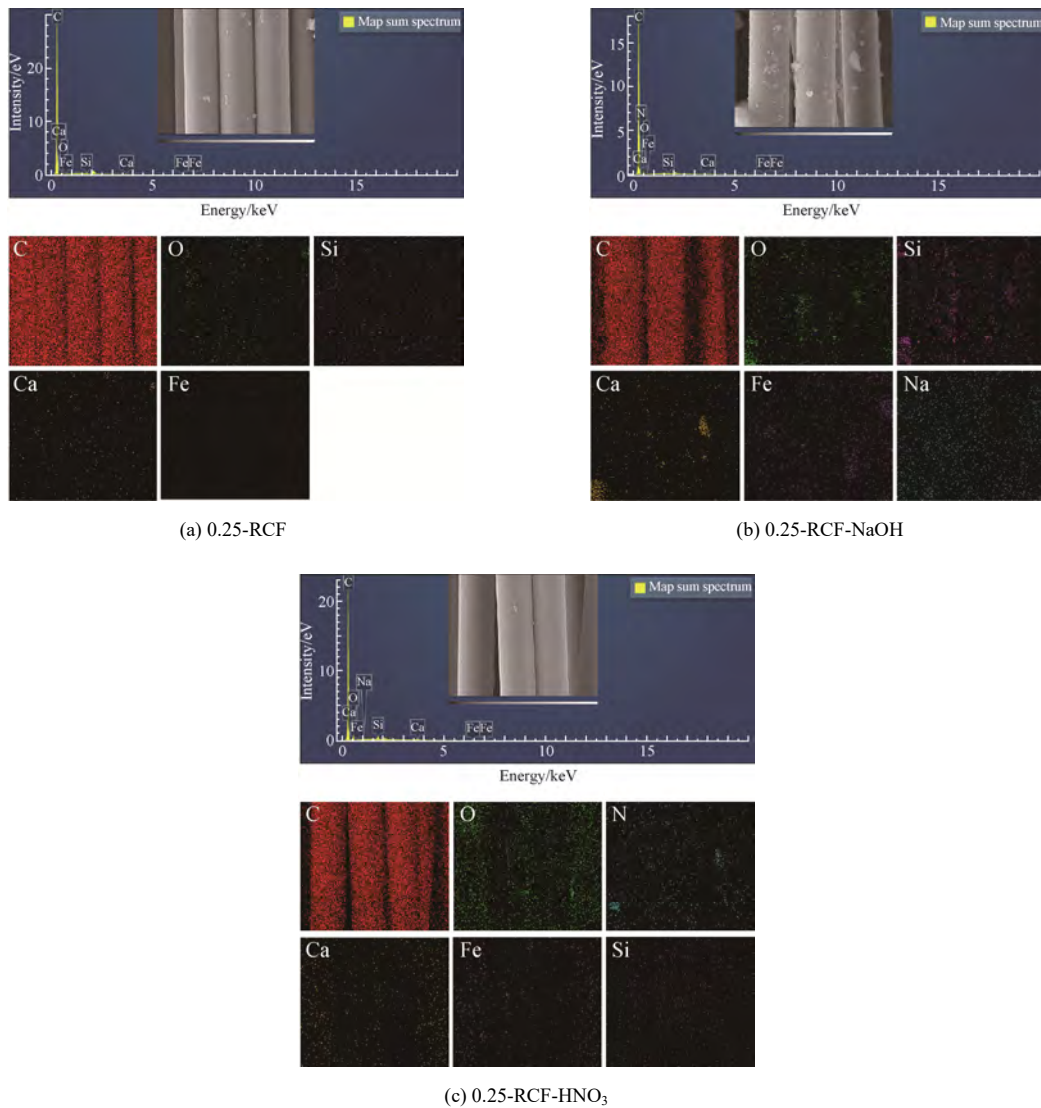


图 6 改性回收碳纤维 EDS 能谱

Fig. 6 EDS spectra of modified recycled carbon fibers

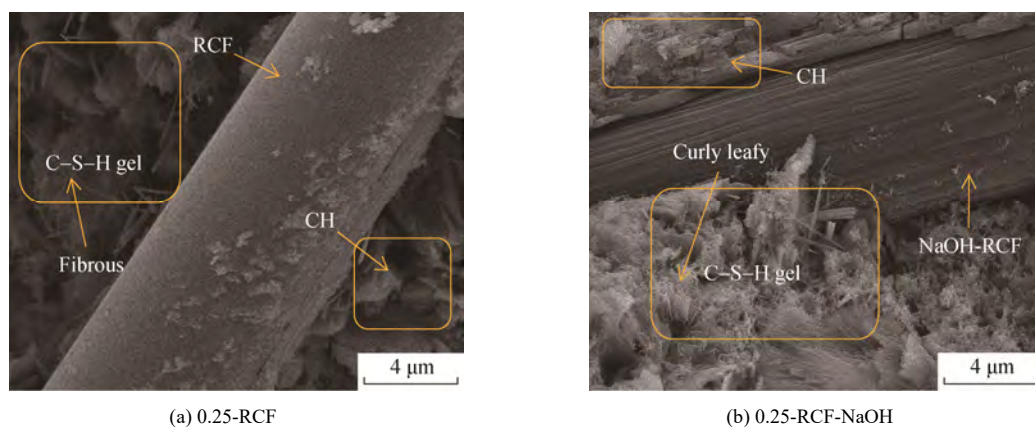


图 7 NaOH 改性回收碳纤维 HSCBM 微观结构

Fig. 7 Microstructures of HSCBM with NaOH-modified recycled carbon fibers

不同水胶比及纤维掺量下 HSCBM 抗折强度变化规律如图 8 所示。从图 8 可见, RCF 能明显提高 HSCBM 的抗折强度, 但其抗折强度随水胶比的增

加而降低。随着 RCF 掺量的增加, 其抗折强度大致呈增大趋势。其中, 水胶比为 0.20 时掺入 RCF 使 HSCBM 抗折强度最高可提升 20.63%。在 0.25 水胶

比下, RCF 掺量在 0.2%~0.6% 时对 HSCBM 抗折强度提升效果不明显, 只有当掺量大于 0.6% 后才有明显的提升作用, 其抗折强度提升 4.17%~27.42%; 而将 RCF 用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性后, 能使 HSCBM 抗折强度在较小掺量(0.2%)下即可提升

10.94%~15.79%, 掺量较大时 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性 RCF 的 HSCBM 抗折强度最高可提升 30.61% 和 24.46%。当水胶比增加至 0.30 时, HSCBM 抗折强度降至最低, 但 RCF 的掺入使其抗折强度有较大提升, 幅度为 24.58%~53.15%。

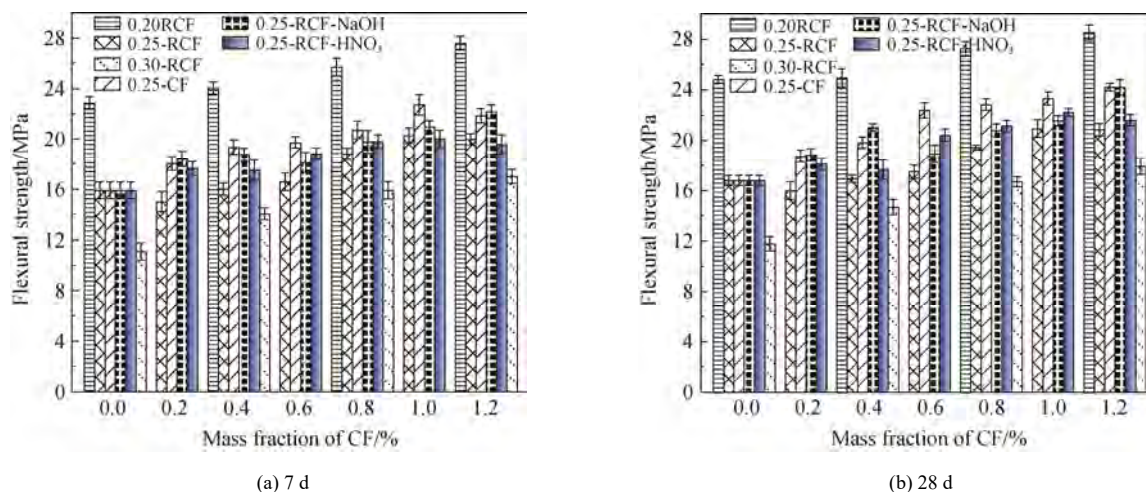


图 8 回收碳纤维对 HSCBM 抗折强度的影响

Fig. 8 Effect of recycled carbon fibers on flexure strength of HSCBM

图 9 为 0.25 水胶比下改性 RCF 在 HSCBM 中的微观图。可以看到, RCF 表面由于涂覆了树脂层而变得比较光滑, 与基体粘结效果较差。水泥基受力时 RCF 容易被拔出(图 9a), 没有充分发挥其增韧作用导致 HSCBM 抗折强度在掺量较小时提升不显著; 将 RCF 分别用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性处理后, 酸碱溶液对碳纤维的刻蚀使纤维表面的纵向沟壑增多、加深(图 9b 和图 9c)。刻蚀度的增加使纤维比表面积和边缘、棱角处的不饱和活性碳原子数目有所增加^[37], 有利于提高碳纤维在水泥浆体中的浸润性, 水泥浆体更好的附着在纤维表面上, 纤维与基体的界面黏结性能增强。受力时 RCF 能通过自身从基体中拔出、拔断及横跨裂纹两侧碳纤维的抗拉作用等阻裂作用^[38]阻碍裂缝的扩展, 使 HSCBM 抗折强度得到显著提升。

2.3 回收碳纤维对 HSCBM 导电性能的影响

掺入不同类型碳纤维的 HSCBM 电阻率随水胶比和纤维掺量变化曲线如图 10 所示。由图 10 可见, 随着水胶比的增加, HSCBM 电阻率不断降低。水胶比为 0.20 时, 掺入 RCF 的 HSCBM 的 7 d 电阻率随掺量增加无明显变化, 28 d 电阻率随掺量增加不断增大。叶青等^[39]和陈兵等^[40]指出, 导电水泥基材料的电阻率一般在 10^{-2} ~ $10^2 \Omega \cdot m$, 而 0.20 水胶比下掺加 RCF 的 HSCBM 电阻率均大于 $10^2 \Omega \cdot m$, 表明

该水胶比下掺入 RCF 后 HSCBM 不具备导电能力。水胶比增大到 0.25 时, 掺入 RCF 的 HSCBM 的 7 d 和 28 d 电阻率随掺量变化基本呈先急剧降低后趋于稳定的趋势, 但 RCF 掺量达到 1.2% 时其电阻率反而有所增加。当水胶比继续提高至 0.30 时, 掺入 RCF 的 HSCBM 电阻率降至最小。

在较低的水胶比(0.20)中, 掺 RCF 的 HSCBM 强度最高且整体结构最为密实, 提供水泥水化的自由水较少。意味着 HSCBM 在水化过程中生成的非导电组分比例增大, 这会导致 HSCBM 内部导电因子迁移效率降低^[41]; 另外, 过低的水胶比使 RCF 在 HSCBM 基体中分散性较差且极易结团, RCF 不能有效搭接导电通路, 导致 HSCBM 导电性变差。适当提高水胶比后, HSCBM 基体中的自由水变多, RCF 在基体材料中的分散阻力减小, 且分散性得到改善^[42], 易构建导电网络, 使 HSCBM 导电性能增强。RCF 掺量较小时, 纤维间距较大且互相搭接较少(图 11a), 难以在基体中发挥导电作用^[43]。HSCBM 导电性能由水泥基体控制, 主要以水泥石孔溶液中自由离子的迁移和凝胶体、凝胶水及未反应的水泥颗粒的电子导电为主^[44]; 随着纤维掺量逐渐增加, RCF 间距离减小(图 11b), 纤维穿越孔洞(图 11c)且相互搭接增多(图 11d), 形成导电网络并开始占主导作用; 当 RCF 掺量继续

增加时, 碳纤维导电网络已在水泥基体内部完全形成(图 11e), 导电几乎完全依靠碳纤维接触导电。此时再继续增加 RCF 时, 纤维掺量已经超过渗透阈值^[45], HSCBM 电阻率变化很小且趋于稳定。但未改性 RCF 掺量达到 1.2% 时, 在高掺量下由于纤维表面树脂的影响使其在基体中难以分散, 纤维间彼此黏结并出现结团现象(图 11f), 使 HSCBM 电阻率增大。

值得一提的是, 水胶比为 0.25 时掺入 NaOH 和 HNO_3 溶液改性的 RCF 后, HSCBM 电阻率进一步降低。当纤维掺量达到 0.6% 时, 掺入未改性 RCF

后 HSCBM 的 7 d 和 28 d 电阻率分别降低了 60.87% 和 91.80%; 将 RCF 经 NaOH 溶液和 HNO_3 溶液改性后, HSCBM 的 7 d 电阻率分别降低了 81.41% 和 82.23%, 28 d 电阻率分别降低了 94.88% 和 96.15%。纤维掺量大于 0.6% 时, HNO_3 溶液改性 RCF 的 HSCBM 电阻率甚至低于掺加 CF 的 HSCBM 电阻率。图 12 为处理前后 RCF 的 FT-IR 谱, 可以看出, RCF 经 NaOH 溶液改性后, 在 $3\,474\text{ cm}^{-1}$ 处出现羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动吸收峰, $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰明显加强。 $1\,111\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 也是分子中含有羟基的一个特征吸

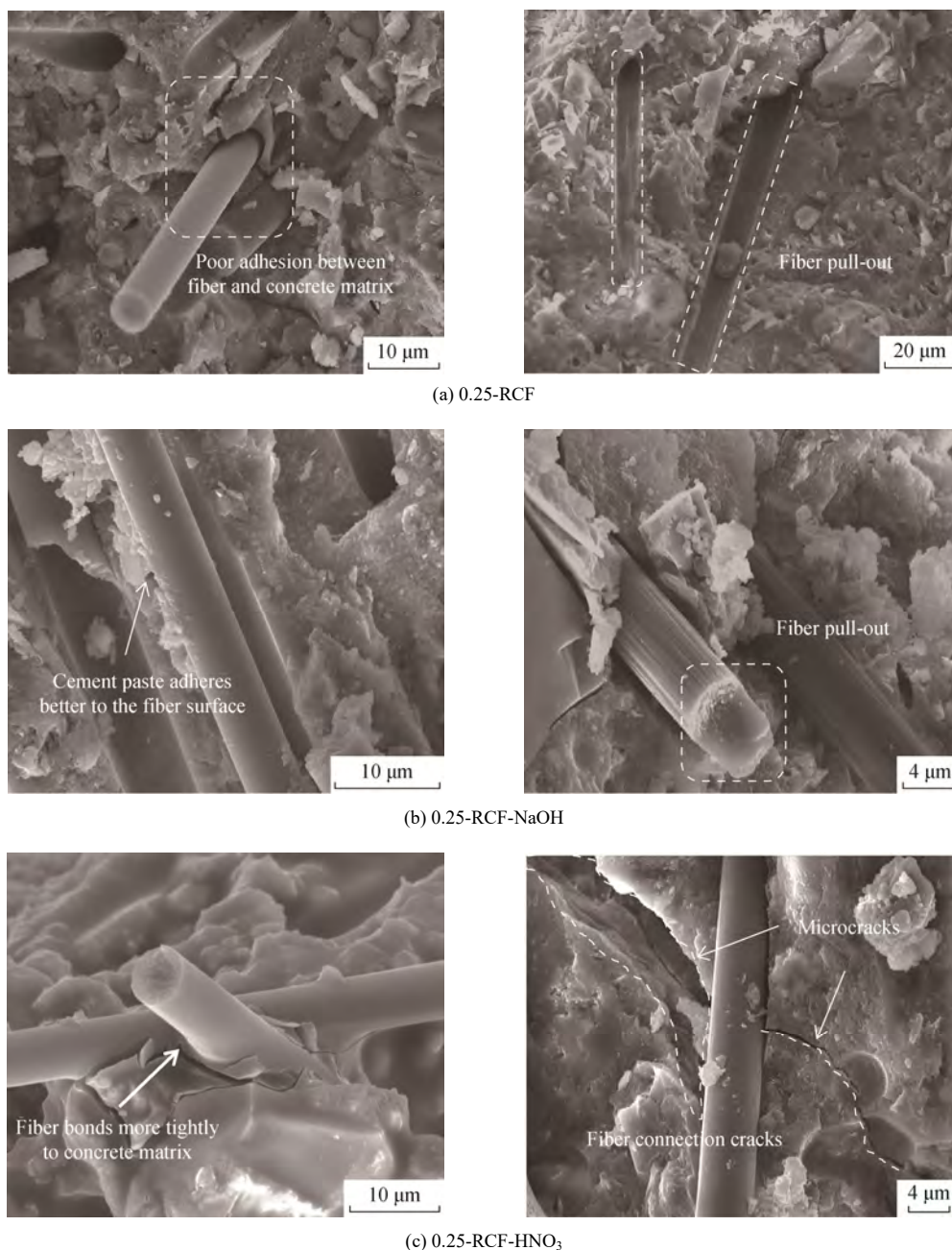


图 9 改性回收碳纤维与 HSCBM 结合状况

Fig. 9 Combination of modified recycled carbon fibers and HSCBM

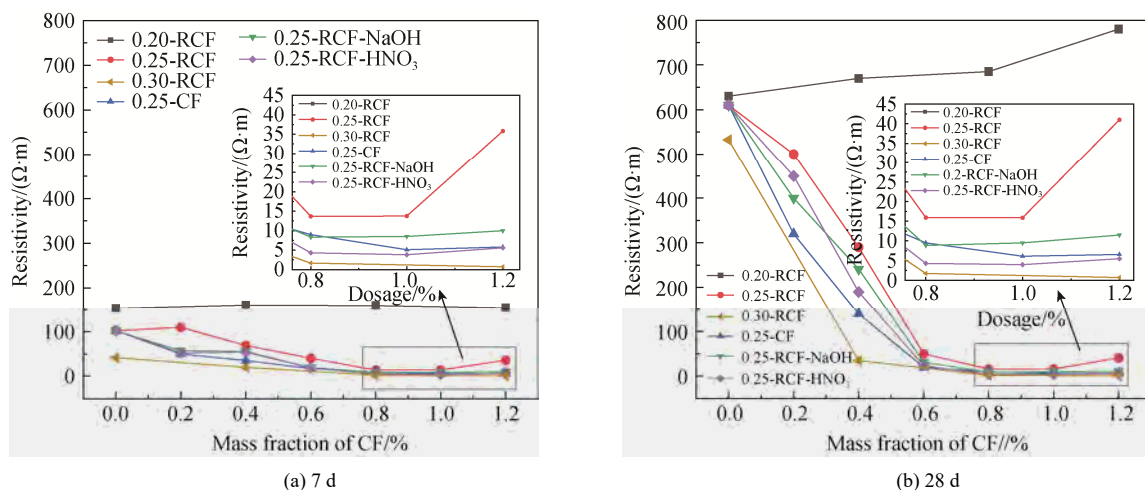


图 10 回收碳纤维对 HSCBM 电阻率的影响

Fig. 10 Effects of recycled carbon fibers on resistivity of HSCBM

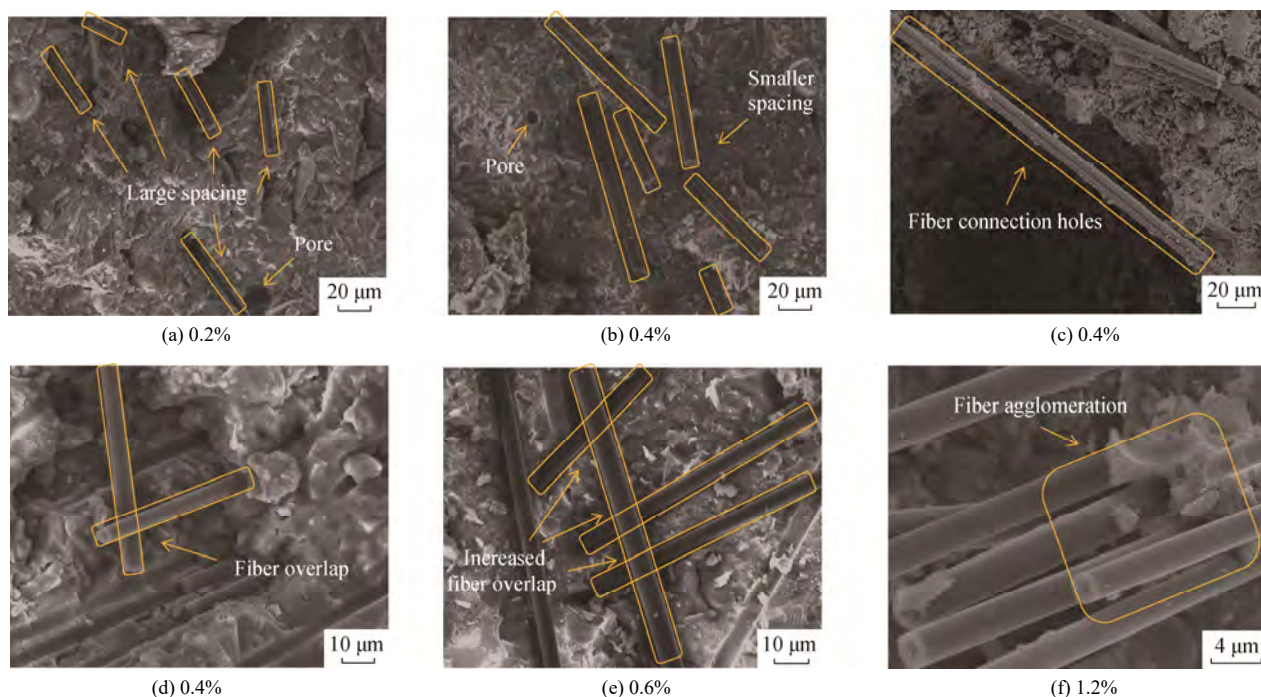


图 11 回收碳纤维在 HSCBM 中的导电途径

Fig. 11 Conductive pathways of recycled carbon fibers in HSCBM

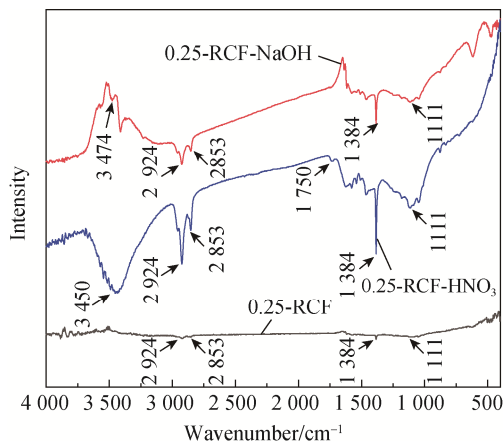


图 12 改性回收碳纤维 FT-IR 谱

Fig. 12 FT-IR spectra of modified recycled carbon fibers

收峰, 该处的吸收峰也明显加强; 将 RCF 用 HNO_3 溶液改性后, 在 3450 cm^{-1} 处也出现—OH 的伸缩振动吸收峰, 且在 1750 cm^{-1} 处出现了羧基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰。另外, 1384 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动吸收峰和 1111 cm^{-1} 处 C—O 的伸缩振动吸收峰明显加强。这表明: 经 NaOH 溶液和 HNO_3 溶液改性处理后, RCF 表面的树脂层被去除, 增加了 RCF 表面的含氧官能团。这些官能团使碳纤维表面化学活性增强并具有较强的亲水性和界面活性, 显著改善了纤维与基体的界面粘结, HSCBM 导电性能增强。

随着龄期的增加, HSCBM 电阻率呈逐渐增大趋势, 当 RCF 掺量超过渗滤阈值时其电阻率变化较

小且趋于稳定。其原因在于：随着龄期的增长，水化不断消耗内部水分，HSCBM 基体内自由水减少，转化为介电常数较大的吸附水和凝胶水。水分作为离子迁移扩散的载体被不断消耗，离子浓度不断降低，导电能力下降^[17, 46]。另外，随着水化反应的持续进行，水化产物不断增多，HSCBM 孔隙被填充，使基体结构更为致密，RCF 表面包覆的水化产物层逐渐变厚，从而使 RCF 间的绝缘势垒也随之变大，电子难以通过隧道跃迁^[47]，导致 HSCBM 电阻率逐渐增大。而随着 RCF 掺量的增加，水泥基体内部的导电网络结构逐渐完善，导电途径增多，从而减少了龄期对 HSCBM 导电性能的影响。

3 结论

1) 掺入 RCF 会使 HSCBM 流动性下降，RCF 经 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液处理后，提升了拌合物流动性，提升幅度最高可达 7.74%，这是因为改性处理提高了 RCF 在浆体中的浸润性和亲水性。

2) 水胶比增大及掺入 RCF 均会降低 HSCBM 抗压强度，RCF 经 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性处理后，纤维表面残留的 NaOH 和 HNO₃ 会影响水泥水化产物形貌及凝胶孔结构，对 HSCBM 抗压强度的负面影响更为显著。但 RCF 的阻裂作用会使 HSCBM 抗折强度有较大提升，将 RCF 分别用 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液处理后，能使 HSCBM 抗折强度在较小掺量(0.2%)下即可提升 10.94%~15.79%。

3) 水胶比为 0.20 时掺入 RCF 的 HSCBM 不具备导电能力，水胶比增至 0.25 时掺入 RCF 能显著提升 HSCBM 导电性，其电阻率随掺量增加急剧降低，掺量达到渗滤阈值(0.6%)时其 7 d 和 28 d 电阻率分别降低了 60.87%和 91.80%。经 NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液改性后的 RCF 表面化学活性增强，使 HSCBM 导电性进一步提升，掺量为 0.6%时其 7 d、28 d 电阻率分别降低了 81.41%和 82.23%、94.88%和 96.15%；掺量大于 0.6%后由于水泥基体内部已形成较为完善的导电网络结构，导电性能趋于稳定且几乎不受龄期的影响。

参考文献:

- [1] 吕晨, 刘加平, 田义, 等. 疏水矿物对高强自密实混凝土流动性能及强度的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2022, 52(2): 263–272.
LV Chen, LIU Jiaping, TIAN Yi, et al. J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2022, 52(2): 263–272.
- [2] CAETANO H, FERREIRA G, RODRIGUES J P C, et al. Effect of the high temperatures on the microstructure and compressive strength of

- high strength fibre concretes[J]. Constr Build Mater, 2019, 199: 717–736.
- [3] 祖坤, 熊二刚, 罗斌, 等. 基于梁-拱复合受力机制的高强混凝土梁受剪分析模型[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2022, 54(11): 78–87.
ZU Kun, XIONG Ergang, LUO Bin, et al. J Harbin Inst Technol (in Chinese), 2022, 54(11): 78–87.
- [4] 马衍轩, 于霞, 徐亚茜, 等. 智能纤维混凝土的力场损伤响应、监测与修复研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(19): 19081–19090.
MA Yanxuan, YU Xia, XU Yaqian, et al. Mater Rev (in Chinese), 2021, 35(19): 19081–19090.
- [5] CHEN M, GAO P, GENG F, et al. Mechanical and smart properties of carbon fiber and graphite conductive concrete for internal damage monitoring of structure[J]. Constr Build Mater, 2017, 142: 320–327.
- [6] 丁思齐, 韩宝国, 欧进萍. 本征自感知混凝土及其智能结构[J]. 工程力学, 2022, 39(3): 1–10.
DING Siqi, HAN Baoguo, OU Jinping. Eng Mech (in Chinese), 2022, 39(3): 1–10.
- [7] 魏剑, 赵莉莉, 张倩, 等. 碳纤维水泥基复合材料 Seebeck 效应研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(1): 84–89.
WEI Jian, ZHAO Lili, ZHANG Qian, et al. Mater Rev (in Chinese), 2017, 31(1): 84–89.
- [8] SUN H, GUO G, MEMON S A, et al. Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method[J]. Composites Part A: Appl Sci Manuf, 2015, 78: 10–17.
- [9] JAGADISH P R, KHALID M, LI L P, et al. Cost effective thermoelectric composites from recycled carbon fibre: From waste to energy[J]. J Cleaner Prod, 2018, 195: 1015–1025.
- [10] ZHANG J, CHEVALI V S, WANG H, et al. Current status of carbon fibre and carbon fibre composites recycling[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 193: 108053.
- [11] FANCA G, SEGURA I, TORRENTS J M, et al. Development of conductive cementitious materials using recycled carbon fibres[J]. Cem Concr Compos, 2018, 92: 135–144.
- [12] NGUYEN H, CARVELLI V, FUJII T, et al. Cement mortar reinforced with reclaimed carbon fibres, CFRP waste or prepreg carbon waste[J]. Constr Build Mater, 2016, 126: 321–331.
- [13] ANGELOV M, NASSIRI S, HASELBACH L, et al. Using carbon fiber composites for reinforcing pervious concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 126: 875–885.
- [14] FANCA G, SEGURA I, TORRENTS J M, et al. Development of conductive cementitious materials using recycled carbon fibres[J]. Cem Concr Compos, 2018, 92: 135–144.
- [15] WANG Y, ZHANG S, LI G, et al. Effects of alkali-treated recycled carbon fiber on the strength and free drying shrinkage of cementitious mortar[J]. J Cleaner Prod, 2019, 228: 1187–1195.
- [16] WANG Y, ZHANG S, LUO D, et al. Effect of chemically modified recycled carbon fiber composite on the mechanical properties of cementitious mortar[J]. Compos Part B: Eng, 2019, 173: 106853.
- [17] 王艳, 张彤昕, 郭冰冰, 等. 回收碳纤维混凝土导电性[J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2833–2841.
WANG Yan, ZHANG Tongxin, GUO Bingbing, et al. Act Mater Compos Sin (in Chinese), 2022, 39(6): 2833–2841.
- [18] 王新杰, 宁涛, 朱平华, 等. 水泥基复合材料导电性的影响因素研究进展[J]. 混凝土, 2021, 384(10): 52–56.
WANG Xinjie, NING Tao, ZHU Pinghua, et al. J Concr (in Chinese), 2021, 384(10): 52–56.
- [19] 韩宝国, 关新春, 欧进萍. 碳纤维水泥基材料导电性与压敏性的试验研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(1): 1–4.
HAN Baoguo, GUAN Xinchun, OU Jinping. Mater Sci Technol (in Chinese), 2006, 14(1): 1–4.
- [20] HAN B G, YU X, KWON E, et al. Effects of CNT concentration level

- and water/cement ratio on the piezoresistivity of CNT/cement composites[J]. *J Compos Mater*, 2012, 46(1): 19–25.
- [21] SASSANI A, CEYLAN H, KIM S, et al. Development of carbon fiber-modified electrically conductive concrete for implementation in Des Moines International Airport[J]. *Case Studies Constr Mater*, 2018, 8: 277–291.
- [22] 陈敏. 掺石墨烯复相导电水泥基材料电—热和机敏性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
- CHEN Min. Electrothermal and Sensitive Properties of Multiphase Conductive Cement-based Materials with Graphene (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [23] ESPINOZA-MORENO C A, RODRIGUEZ-RODRIGUEZ M, Pellegrini-Cervantes M J, et al. Electrical percolation and fluidity of conductive recycled mortar cement: graphite powder: Recycled sand with addition of industrial waste carbon fiber[J]. *Carbon Lett*, 2021, 31(4): 707–720.
- [24] 程健强, 王文广, 韩杰. 碳纤维增强水泥基复合材料的力学性能研究进展[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2021, 41(3): 34–42.
- CHENG Jianqiang, WANG Wenguang, HAN Jie. *J Liaoning Petrochem Univ* (in Chinese), 2021, 41(3): 34–42.
- [25] 郭传慧, 汤婉, 刘数华. 碳纤维对导电混凝土性能和微结构的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(10): 3531–3535.
- GUO Chuanhui, TANG Wan, LIU Shuhua. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2017, 36(10): 3531–3535.
- [26] 葛宇川, 刘数华. 碳纤维导电混凝土特性研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(8): 2442–2447, 2463.
- GE Yuchuan, LIU Shuhua. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2019, 38(8): 2442–2447, 2463.
- [27] 张海涛. 碳纤维梯度分布对水泥基材料热应力分布的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- ZHANG Haitao. Influence of carbon fiber gradient distribution on thermal stress distribution of cement-based material (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.
- [28] 杨虹, 王海龙, 王红珊, 等. 碳纤维轻骨料混凝土力学性能试验研究[J]. *建筑结构*, 2021, 51(11): 108–112, 46.
- YANG Hong, WANG Hailong, WANG Hongshan, et al. *Build Struct* (in Chinese), 2021, 51(11): 108–112, 46.
- [29] NELSON E B, KALOUSEK G L. Effects of Na_2O on calcium silicate hydrates at elevated temperatures[J]. *Cem Concr Res*, 1977, 7(6): 687–694.
- [30] XI Y, GLASSER L S D. Hydrothermal study in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 300 °C[J]. *Cem Concr Res*, 1984, 14(5): 741–748.
- [31] Nocun W. Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(11): 1759–1767.
- [32] RAMACHANDRAN V S, BEAUDOIN J J, SARKAR S L, et al. Physico-chemical and microstructural investigations of the effect of NaOH on the hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [J]. *Cement*, 1993, 90: 73.
- [33] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [34] 何真, 王磊, 邵一心, 等. 脱钙对水泥浆体中 C-S-H 凝胶结构的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(3): 293–298.
- HE Zhen, WANG Lei, SHAO Yixin, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2011, 14(3): 293–298.
- [35] 王家滨, 牛荻涛, 何晖, 等. 硝酸侵蚀/冻融循环共同作用下喷射混凝土耐久性能(II)——pH 值及 NO_3^- 扩散[J]. *土木工程学报*, 2019, 52(7): 1–12.
- WANG Jiabin, NIU Ditao, HE Hui, et al. *J Civ Eng* (in Chinese), 2019, 52(7): 1–12.
- [36] 聂良学, 许金余, 王宏伟, 等. 混凝土受酸腐蚀后的动力性能弱化及微观结构研究[J]. *振动与冲击*, 2017, 36(14): 126–132.
- NIE Liangxue, XU Jinyu, WANG Hongwei, et al. *J Vib Shock* (in Chinese), 2017, 36(14): 126–132.
- [37] 刘伯伟, 王琴, 王健. 氧化时间对碳纤维水泥基复合材料性能的影响[C]. //第六届全国特种混凝土技术(高性能混凝土专题)交流会暨中国土木工程学会混凝土质量专业委员会 2015 年年会论文集, 银川, 中国, 2015: 257–262.
- LIU Bowei, WANG Qin, WANG Jian. Effect of Oxidation Time on Properties of Carbon Fiber Cement Matrix Composites[C]. // Proceedings of the 6th National Special Concrete Technology (High Performance Concrete) Exchange Conference and the 2015 Annual Conference of the Concrete Quality Professional Committee of the Chinese Society of Civil Engineering, Yinchuan, China, 2015: 257–262.
- [38] 夏伟, 许金余, 聂良学, 等. 冲击荷载下纳米碳纤维混凝土的动态受压力学特性[J]. *材料导报*, 2021, 35(22): 22063–22071.
- XIA Wei, XU Jinyu, NIE Yuliang, et al. *Mater Rev* (in Chinese), 2021, 35(22): 22063–22071.
- [39] 叶青, 胡国君. 水泥基复合功能材料的研究与开发[J]. *材料科学与工程学报*, 1995(02): 62–65.
- YE Qing, HU Guojun. *J Mater Sci Eng* (in Chinese), 1995(02): 62–65.
- [40] 陈兵, 张东. 新型水泥基复合材料的研究与应用[J]. *新型建筑材料*, 2000(4): 28–30.
- CHEN Bing, ZHANG Dong. *New Build Mater* (in Chinese), 2000(4): 28–30.
- [41] 陈胜宇. 单壁碳纳米管和碳纤维对导电砂浆的性能影响研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
- CHEN Shengyu. Study on the performance of conductive mortar with single-wall carbon nanotube and carbon fiber (in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [42] 周文键, 蓝文坚, 左晓宝, 等. 碳纤维混凝土的导电性及其影响因素分析[J]. *烟台大学学报(自然科学与工程版)*, 2012, 25(1): 65–69.
- ZHOU Wenjian, LAN Wenjian, ZUO Xiaoyu, et al. *J Yantai Univ* (Nat Sci Eng Ed) (in Chinese), 2012, 25(1): 65–69.
- [43] 海然, 杨久俊, 张海涛, 等. 干湿环境中碳纤维水泥砂浆的电热性能[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(5): 593–597.
- HAI Ran, YANG Jiujun, ZHANG Haitao, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2006, 9(5): 593–597.
- [44] 王闯, 李克智, 李贺军, 等. 碳纤维的分散性与 CFRC 复合材料的导电性[J]. *功能材料*, 2007, 38(10): 1641–1644.
- WANG Chuang, LI Kezhi, LI Hejun, et al. *Funct Mater* (in Chinese), 2007, 38(10): 1641–1644.
- [45] 徐星驰, 王庭慰. LDPE/EVA/MWCNTs/CF 复合材料的电学及流变性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(3): 53–58.
- XU Xingchi, WANG Tinwei. *J Polym Mater Sci Eng* (in Chinese), 2017, 33(3): 53–58.
- [46] 易峰, 丁铸, 夏玉莹. 磷酸盐水泥碳纤维复合材料的导电性能研究[J]. *功能材料*, 2016, 47(12): 12124–12128.
- YI Feng, DING Zhu, XIA Yuying. *J Funct Mater* (in Chinese), 2016, 47(12): 12124–12128.
- [47] 温晓尉. 水环境下碳纤维混凝土渗透性和导电机理的研究[D]. 山东: 山东大学, 2010.
- WEN Xiaowei. The permeability and the performance of the electric conduction of the carbon fiber reinforced cement composite under water (in Chinese, dissertation). Shandong: Shandong University, 2010.