



贵州民族学院学术文库

多壁碳纳米管增强M140DSP砂浆的 力学性能研究

DUOBI TANNAMIGUAN ZENGQIANG M140DSP SHAJIANG DE
LIXUE XINGNENG YANJIU

高良丽 著



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)



贵州民族学院学术文库

多壁碳纳米管增强M140DSP砂浆的 力学性能研究

DUOBI TANNAMIGUAN ZENGQIANG M140DSP SHAJIANG DE
LIXUE XINGNENG YANJIU

高良丽 著



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

图书在版编目 (C I P) 数据

多壁碳纳米管增强 M140DSP 砂浆的力学性能研究 / 高良丽著. —成都: 西南交通大学出版社, 2011.2
(贵州民族学院学术文库)
ISBN 978-7-5643-0943-5

I. ①多… II. ①高… III. ①碳—纳米材料—砂浆—力学性能—研究 IV. ①TB383②Q177.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 213305 号

贵州民族学院学术文库

多壁碳纳米管增强 M140DSP 砂浆的力学性能研究

高良丽 著

责任编辑	牛 君
封面设计	墨创文化
出版发行	西南交通大学出版社 (成都二环路北一段 111 号)
发行部电话	028-87600564 87600533
邮政编码	610031
网 址	http://press.swjtu.edu.cn
印 刷	成都蓉军广告印务有限责任公司
成品尺寸	146 mm×208 mm
印 张	4.812 5
字 数	133 千字
版 次	2011 年 2 月第 1 版
印 次	2011 年 2 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-0943-5
定 价	20.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



作者简介:

高良丽，女，1973年生于贵州遵义；大连理工大学结构工程专业博士；现为贵州民族学院建筑工程学院教师。2003年前主要从事机械工程方面的工作，包括在企业的机械设计工作，在学校的应用小波分析进行机械故障诊断的研究工作；2004年后主要从事新型土木工程材料与结构、高强水泥基材料的配合比与拌制技术的研究。1999年在《21世纪报》创刊六周年英语作文有奖大赛中荣获三等奖。目前在核心以上期刊发表论文十多篇，其中在《中国科学E辑：技术科学》上发表论文一篇。申请国家发明专利一项，专利号 ZL 2007 1 0158900.9。

贵州民族学院学术文库编委会

主任委员：高万能

副主任委员：唐建荣 郁钟铭 杨昌儒（常务）
吴晓萍 范允龙

委 员：肖远平 周相卿 王 林 吴有富
杨正万 张艾清 石开忠 夏五四
汪文学 肖唐金 颜春龙 王建山
童 红 谢 兵 任达森 王建平
龚 锐 岑燕坤 田 铁 索红敏
白明政 龙耀宏 田景仁 周 俊
何兴发 吕映红 王道铭 杜国景

办公室主任：吴有富（兼）

办公室成员：柳远超 张琪亚

前言

本书立足普通市售材料、工程实用的养护工艺，展开了 M140DSP 砂浆的配制及性能研究，提出了新的搅拌方法——TSMT (Three-Speed Mixing Technics)法。为了降低 M140DSP 砂浆的脆性，本书探索性地应用多壁碳纳米管作为增强相，在普通力学试验机上进行了单轴直接拉伸和压缩性能的实验研究，在电子万能试验机上进行了三点弯曲性能的实验研究，应用 SEM、EPMA 和 ESEM 分析了其增强机理。结果表明：

(1) TSMT 法配制的 DSP 砂浆流动性好，28 d 抗压强度可达 150 MPa。在配比和养护工艺相同的条件下，TSMT 法配制的 DSP 砂浆与 CT (Conventional Technics)法配制的 DSP 砂浆相比，不仅强度提高了 41.2%，而且浆体的流动性也较好。宏观楔入劈拉断面结构和微观 ESEM 分析表明 TSMT 法配制的材料均匀度高、孔结构得到了优化，结构致密。二者的热重曲线有明显的不同，前者的重量损失小。

(2) TSMT 法配制的 M100 以上的 DSP 砂浆的强度越高断裂能越小。

(3) 以往学者研究的超高强混凝土 (C100 ~ C150) 的破坏形态为劈裂炸飞，只剩下上下部锥体，破坏面平整光滑 (即 I 型两端被限制型破坏)。本书的 M140DSP 砂浆棱柱体的压缩有三种有效的破坏形态：I 型两端被限制；II 型一端被限制，另一端劈裂破坏；III 型劈裂破坏。劈裂破坏可能体现了压缩破坏的本质。

(4) 添加 0.02% 水泥质量的 A-MWNTs (定向多壁碳纳米管) 后，A-MWNTs 炭基化分散体-M140DSP 砂浆复合材料的抗折强度、抗压强度分别比相同条件下制得的 M140DSP 砂浆增加了 5.4%、8.4%。而 A-MWNTs 水分散体-M140DSP 砂浆复合材料的抗折强度、

抗压强度分别比相同条件下制得的 M140DSP 砂浆增加了 20.7%、15.9%。

(5) 在破坏形态和位置相同的情况下, 掺入水泥质量 0.02% 的 PVA 纤维后 M140DSP 砂浆棱柱体抗压和抗弯曲性能的提高不明显; 抗拉强度提高了 39.3%, 极限拉应变提高了 101.7%。而掺入水泥质量 0.02% 的长多壁碳纳米管 L-MWNT-1030 后使得 M140DSP 砂浆的棱柱体抗压强度和极限压应变分别提高了 68.7% 和 24.9%; 弯曲荷载和弯曲挠度分别提高了 35.8% 和 14.9%; 抗拉强度和极限拉应变分别提高了 72.7% 和 73.8%, 而且拉伸应力-应变曲线出现了非线性特征。

但是, 在制作工艺相同的情况下, 随着长多壁碳纳米管掺量(最大掺量为 0.2% wt 水泥) 的增加没有出现复合材料的性能提高幅度正向增大。

(6) 碳纳米管的增强增韧机制为: 拔出与脱粘、桥联和钉扎与显微填充作用; 碳纳米管在基体中发挥增强增韧效果最好的方式是在基体的缺陷部位发挥拔出与脱粘、桥联和钉扎与网状填充作用, 从而与基体形成最佳的组合, 优势互补。

目 录

1 绪 论	1
1.1 课题研究背景和意义	1
1.2 DSP 水泥基材料的性能及研究现状	3
1.3 碳纳米管的研究及其应用	10
1.4 课题的提出	30
1.5 本书主要研究工作	32
2 M140DSP 砂浆的配制	33
2.1 引 言	33
2.2 搅拌机的选择	34
2.3 M140DSP 砂浆的制备	35
2.4 TSMT 法下影响砂浆强度的因素	41
2.5 CT 法与 TSMT 法的比较	44
2.6 本章结论	51
3 M140DSP 砂浆的断裂能	53
3.1 引 言	53
3.2 试验概况	53
3.3 试验结果与讨论	56
3.4 本章结论	66
4 长多壁碳纳米管增强 M140DSP 砂浆的压缩性能	67
4.1 引 言	67
4.2 试验材料	68
4.3 试件设计	70

4.4	试验概况	70
4.5	试验结果及分析	73
4.6	本章结论	81
5	多壁碳纳米管增强 M140DSP 砂浆的弯曲性能	82
5.1	引 言	82
5.2	试验概况	82
5.3	结果与讨论	86
5.4	本章结论	101
6	长多壁碳纳米管增强 M140DSP 砂浆的拉伸性能	102
6.1	引 言	102
6.2	试验概况	102
6.3	结果与讨论	106
6.4	本章结论	120
7	结 论	121
7.1	创新点摘要	124
参考文献		126

1 绪 论

1.1 课题研究背景和意义

近年来,随着我国国民经济的长足进步和国力的不断增强,我国土木、水利、能源、交通运输等工程方兴未艾,从大型水利水电工程、港口工程、海洋工程、桥梁工程、地下工程、城市建筑工程到核电站工程乃至机械制造业的基础工程等大型建设项目日益增多,基本建设如火如荼,城市面貌日新月异。混凝土材料以其卓越的建筑性能成为目前应用最广、使用最成功的结构工程材料。混凝土与钢筋混凝土结构成为近代大型基础设施建设中最基本的结构形式。近年来,我国建筑水泥用量已达到世界水泥使用总量的 70%,每年有近 20 亿 m^3 的混凝土用于工程,成为我国大型工程建设应用最广泛的基本工程材料。

混凝土开裂问题是一个十分不易攻克的难题,混凝土结构裂缝不但对结构本身的耐久性和使用寿命造成直接的影响,而且对其劣化过程起着加速作用,同时裂缝渗漏还导致钢筋锈蚀等问题。混凝土结构的长期耐久性能既是目前土木水利工程领域的世界性难题之一,也是土木水利工程界所面临的严峻挑战之一。已有大量研究表明,混凝土结构性能退化的速率取决于水分及其他有害化学物质渗入混凝土构件内的速度。如能提供有效的降低水分及其他有害物质侵入混凝土构件内部速率的方法,整个混凝土结构性能退化的速率自然得以降低,其耐久性就能得以改善,服务寿命获得延长。为降低有害介质的渗透速率,需降低混凝土材料本

身的渗透、扩散系数,传统的办法是采用低水灰(胶)比或在混凝土中添加矿物掺和料。然而这一方法并不能从根本上解决混凝土结构的耐久性问题,因为它并没有改变混凝土材料的脆性特征,即并不能防止混凝土结构由于干湿、温度变化及荷载作用而引发的结构开裂。而影响结构耐久性的最主要因素之一就是混凝土结构的开裂问题。据有关工程单位的调查,新中国成立后兴建的 60 多座 70 m 以上的混凝土坝和共建成的 600 km 长的混凝土衬砌隧洞均出现了程度不同的裂缝。中国工程院前几年组织的调查发现,北京地区前几年所新建的大型立交桥,由于混凝土骨料选用不当,导致了大量裂缝的出现。在我国各地新建的民用建筑中,所出现的裂缝问题更是不胜枚举。三峡大坝建造过程中其下游面的坝踵裂缝和上游面的表面温度裂缝问题引起了我国有关部门的高度重视。在国外,根据美国国家公路合作研究计划 1995 年检查的结果表明,有 10 万座混凝土桥面板是在混凝土浇筑后一个月内,就出现了间隔 1~3 m 的贯穿性裂缝。可见,混凝土结构在建造过程及在役期间出现裂缝,是导致混凝土结构性能劣化、使用寿命显著缩短的一个重要因素。

混凝土使用的水泥、砂、石等基本原料是不可再生自然资源,超量使用不仅严重污染环境,而且还会破坏国土资源及植被。我国大量使用的低质量混凝土材料所导致的结构普遍开裂使得结构的耐久性进一步严重降低,由于其远远达不到设计寿命要求,这些结构的重建又会造成新一轮资源耗费。

1989 年,美国国家科学基金委首期投资 1 000 万美元建立了一个“高级水泥基材料科技中心(Center for Science and Technology of Advanced Cement-based Materials)”。1992 年,加拿大自然科学基金委投入 2.4 亿加元组成了“高性能水泥混凝土研究网”。随后,法国、日本、荷兰、瑞典、德国等发达国家相继投入大量人力、物力、财力开展高性能水泥基材料的研究,由此扭转了长期以来将水泥基材料视为“低技术”的现象。高性能水泥基复合材料的研究已成为材料领域的热点,是 21 世纪材料发展的主导方向。颗粒堆积的致密体

系为高性能水泥基复合材料的一个重要分支^[1, 2]。该体系采用低用水量的同时又能保持良好的浇注特性。其典型实例就是 DSP (Densified System Containing Homogeneously Arranged Ultra-fine Particles, or Densified with Small Particles) 水泥基复合材料, 即含均匀分布的超细颗粒致密体系。DSP 水泥基复合材料虽然具有优良的力学性能, 但其脆性仍比较大。于是人们就考虑加入钢纤维、聚丙烯纤维、聚合物等以提高其韧性, 但由于这些纤维本身是脆性材料, 故对 DSP 材料延性的提高效果均不理想。因此, 在 DSP 水泥基复合材料中引进纳米技术发展超高性能水泥基复合材料, 使混凝土结构从传统的“傻、大、粗”型粗放式制作方式向高端化方向发展, 符合国家可持续发展道路的根本方针。

1.2 DSP 水泥基材料的性能及研究现状

1.2.1 DSP 水泥基材料的性能

DSP 是 20 世纪 80 年代发展起来的新材料——水泥基的超高强复合材料之一。1981 年, Bache^[3]首次报道了 DSP 材料, 它的全称叫高致密水泥基均匀体系 (Densified System Containing Homogeneously Arranged Ultra-fine Particles, or Densified with Small Particles, DSP)。DSP 是由普通波特兰水泥、超细颗粒的硅粉和超塑化剂三组分所组成的 (水泥和硅粉的颗粒尺寸至少相差两个数量级)。之后, 研究者们用不同超微粒子, 如矿渣或粉煤灰, 与水泥组合; 或将超微粒子与硅粉复掺制得 DSP。DSP 材料可分为普通型和高强型两类。普通 DSP 材料的抗压强度通常为 100 ~ 160 MPa, 高强 DSP 材料的抗压强度一般为 200 ~ 800 MPa。二者的主要区别在于高强 DSP 材料是在普通 DSP 材料中加入了增强材料, 如钢粉、纤维等。

DSP 材料的特殊技术性能^[4]:

(1) 强度/密度: DSP 材料的抗压强度和密度分别相当于钢材的 50% 和 1/3, 因此其强度/密度为钢材的 1.5 倍。

(2) 弹性模量: $(50 \sim 100) \times 10^3$ MPa, 相当于普通水泥基材料的 1.5 ~ 2 倍。

(3) 抗冻性: DSP 水泥硬化体中的水要在 $-35 \sim -45$ °C 才开始冻结, -50 °C 时才有 60% 的水发生冻结, 可见其抗冻性极好。

(4) 氯离子扩散系数: 10^{-9} cm²/s 的数量级, 比普通水泥基材料的小一个数量级。

此外, DSP 材料在 100% 相对湿度下的电阻率为 10^4 Ω·m, 接近电绝缘体的阻抗^[5]。

目前, DSP 材料在实际工程中的应用还是很少, 一方面是由于其工艺过程需要加压成型、高温养护; 另一方面是由于 DSP 材料早期的自收缩及微裂缝对其耐久性的影响。后者成为提升其使用性能的瓶颈。传统的养护制度与抗压强度的关系见图 1.1^[6]。

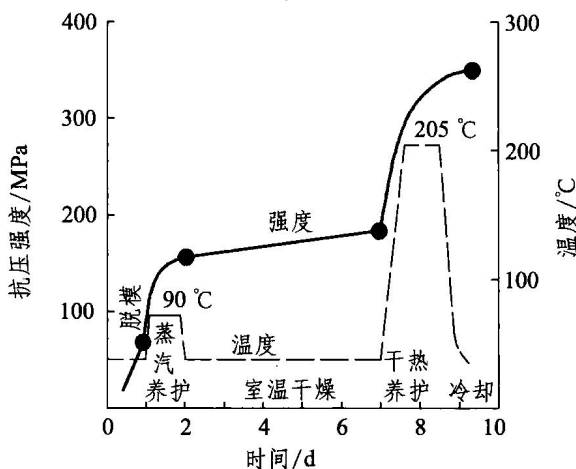


图 1.1 养护制度及抗压强度的变化^[6]

Fig.1.1 The change of compressive strength with curing

1.2.2 DSP 材料的研究现状

DSP 材料通常采用合理的颗粒级配,使材料在物理性质上达到紧密堆积以降低材料的初始孔隙率,进一步考虑到颗粒间的物理化学反应,在不同加压成型的条件下用普通搅拌工艺特殊加热等养护制度制备出高性能水泥基复合材料。

Roy 和 Scheetz 等先用理论堆积模型来设计普通混凝土中集料、砂子和水泥这三种不同粒径的颗粒组分相互间的配合,如图 1.2^[6]。根据颗粒堆积的理论模型可知,粗颗粒对堆积密度的影响极大,而仅仅更换细颗粒的尺寸和数量,对整体材料的堆积密度影响不大。理论上,最紧密堆积的各种颗粒的粒径之比应大于 7。然而 DSP 材料组分和配比的选择原则除了考虑其最紧密堆积以外,还必须考虑体系中所进行的有利于使材料进一步密实化和均匀化的各种物理化学反应。综合这些因素,塞茨 (Scheetz) 等进行了多达 47 次试验,才获得了著名的 Dash47 配方。该配方的组成见表 1.1^[6],该配方材料的力学性能见表 1.2。

表 1.1 一种 DSP 材料的组成 (Dash47 配方^[6])

Tab. 1.1 Compositions of a kind of DSP material (Dash47^[6])

组分	重量/%	体积/%	颗粒尺寸/ μm
不锈钢 (10~25 目)	34.8	16.1	2 000~700
不锈钢 (80~100 目)	18.7	8.6	180~150
波特兰水泥	24.3	28.4	~30
磨细石英粉	11.3	16.2	<5
硅灰	3.3	5.5	<5
水	6.2	22.4	
超塑化剂	0.9	2.8	
消泡剂	0.02	0.09	

表 1.2 Dash47 配方材料的力学性能^[6]
 Tab. 1.2 Mechanical properties of Dash47 material^[6]

抗压强度/MPa	345
抗剪强度/MPa	28
弹性模量/GPa	49
硬度(洛氏)	80
密度/(kg/m ³)	3 650
热膨胀系数/°C ⁻¹	13×10^{-6}
热导率/(W/m · K)	2.7
比热容/(J/kg · K)	787

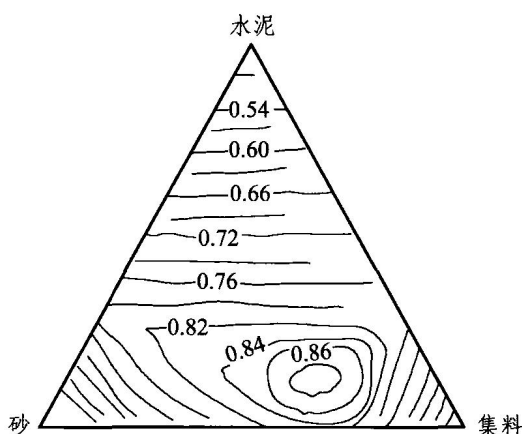


图 1.2 混凝土各颗粒组分配合的等密度线^[6]

Fig. 1.2 Equal density line of mix of concrete constituents^[6]

杨震嘉^[7], 贺爱军^[8]等用不同超微粒子如粉煤灰、高炉矿渣与水泥组合或将超微粒子与硅粉复掺制得 DSP。为了增加 DSP 的韧性, 许多研究者掺入纤维。如 Prijatmadi Tjiptobroto^[9, 10]研究了高掺量钢纤维增强 DSP 砂浆(抗压强度 175 MPa)的多缝开裂, 当钢纤维的体积掺量达到 12% 时, 抗折极限应变达 0.2%, 是素 DSP 砂浆的 15 ~ 20 倍。D. Lange-Kornbad^[11]建立了优化纤维增强 DSP 水泥基复合材

料宏观性能（最小脆性）的模型。有趣的是 M. Jamal Shannag^[12]也研究了钢纤维增强 7 d 抗压强度达 150 MPa 的 DSP 砂浆的拉伸性能，其结果表明高掺量的钢纤维（多于 2%）能使 DSP 砂浆的抗拉强度达 25 MPa、峰值应变达 0.2% ~ 0.4%。其次 W. Sinclair 和 G. W. Groves^[13]研究了 DSP 的显微结构。最后 Guo-kuang Sun 和 J. Francis Young^[14]定量分析了 DSP 中的残余硅灰；胡昂^[15]研究了湿度对 DSP 水泥基材料介电常数的影响。

为了获得超高强，大多数研究 DSP 材料的工艺技术都是高温干热养护（见图 1.1^[6]），或高温水养护^[9, 10]。实践中施工现场难于实现，所以已有的应用多是工厂预制。

DSP 材料的获得机理^[16]和分类^[17]如图 1.3 和 1.4：

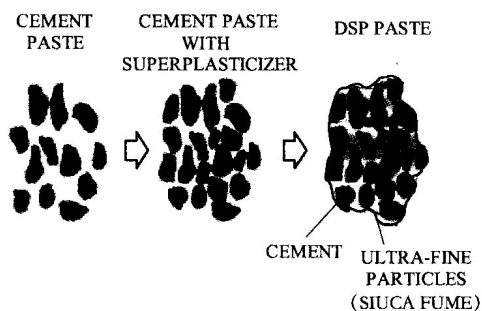


图 1.3 DSP 材料的获得机理^[16]

Fig. 1.3 Mechanism for obtaining DSP pastes^[16]

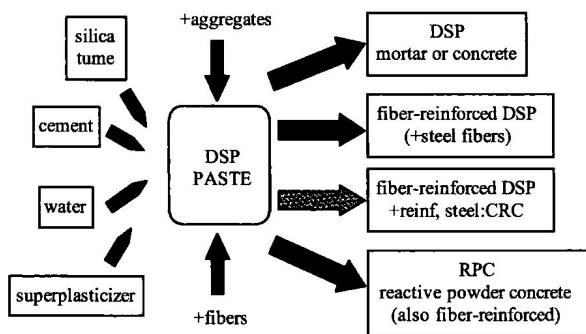


图 1.4 DSP 材料的分类^[17]

Fig. 1.4 Classification of DSP^[17]

1.2.3 DSP 水泥基材料的应用

DSP 具有如此的优异性能, 将来在脆性降低后会获得较为广泛的应用前景 (包括高技术领域)。Dash47 材料的首次应用是制备热固性树脂复合材料的铸模^[6]。Dash47 水泥基 DSP 材料不但完全符合铸模材料应具备的特性, 而且特别能承受 205 °C 的热循环。此外 DSP 材料的高强度和高硬度还可用作加工工具的材料, 如压延铝板的工具等取得了极大的成功^[6]。同时, 由于其成型工艺简单, 适合于工厂批量生产, 与金属材料相比, DSP 材料成本低廉, 易于更新试模。所以这些特点均使得 DSP 材料不仅在普通的塑料工业, 而且在飞机制造、汽车制造等高新技术领域中获得广泛的应用^[6]。

DSP 材料的应用主要包括以下几个方面^[4]:

(1) 高层建筑和大跨度桥梁: 主要利用 DSP 材料优良的力学性能, 尤其是其强度/密度比大, 因而可减小结构构件的截面, 减轻自重, 节省工程综合造价。

(2) 耐腐蚀策略: 如用在各种侵蚀环境的化工厂、食品加工厂、冷库、重型机器厂等建筑物的地面以及港口和海洋平台等。

(3) 高耐磨材料: 如作为繁忙路段的桥面和高等级路面材料、停车场、除冰盐路面及城市地铁等。

(4) 功能材料: 在 DSP 中掺入各种掺和料或纤维可制得一系列不同用途的高级功能材料。

此外, DSP 材料结构致密、空隙率低、耐腐蚀性能好, 不仅能防止放射性物质从内部泄漏, 而且能抵御外部侵蚀介质的腐蚀, 因此是制备新一代放射性废弃物储存容器的理想材料。

DSP 的一些具体应用实例见图 1.5^[18]: