

碳纳米管对高强混凝土收缩性能的试验研究及其模型修正

周佳淇, 罗 棹*, 朱安雄

上海理工大学环境与建筑学院, 上海

收稿日期: 2024年4月30日; 录用日期: 2024年5月23日; 发布日期: 2024年5月31日

摘 要

碳纳米管(CNT)对高强混凝土收缩的影响直接关系到结构长期性能。制作CNT掺量分别为0%、0.1%、0.3%和0.5%的100 mm × 100 mm × 515 mm的C60混凝土棱柱体试件, 在试验室条件下进行收缩试验, 研究了CNT对高强混凝土收缩的影响。根据试验结果评估了目前常用的两种相关规范模型对高强混凝土收缩的适用性, 并引入CNT影响系数以综合反映CNT掺量对高强混凝土收缩的影响, 根据试验结果和现有研究成果提出了其修正模型。分析结果表明, ACI收缩预测模型与混凝土试件实测结果较为吻合, 验证结论亦说明所引入的CNT影响系数可应用于掺CNT高强混凝土的收缩预测。

关键词

CNT, 高强混凝土, 收缩, 预测模型

Experimental Study and Model Modification of Carbon Nanotubes on Shrinkage Performance of High-Strength Concrete

Jiaqi Zhou, Guo Luo*, Anxiong Zhu

School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Apr. 30th, 2024; accepted: May 23rd, 2024; published: May 31st, 2024

Abstract

The effect of carbon nanotubes (CNT) on shrinkage of high-strength concrete is directly related to the long-term performance of the structure. The C60 concrete prismatic specimens with CNT con-

*通讯作者。

tent of 0%, 0.1%, 0.3% and 0.5% were prepared, and the shrinkage tests were carried out under laboratory conditions to study the effect of CNT on the shrinkage of high-strength concrete. According to the test results, the applicability of two commonly used specification models to the shrinkage of high-strength concrete is evaluated, and the influence coefficient of CNT is introduced to comprehensively reflect the influence of CNT content on the shrinkage of high-strength concrete. The analysis results show that the ACI shrinkage prediction model is in good agreement with the measured results of concrete specimens, and the verification results also show that the CNT influence coefficient introduced can be applied to the shrinkage prediction of high-strength concrete doped with CNT.

Keywords

CNT, High Strength Concrete, To Contract, Prediction Model

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高强混凝土的收缩是指混凝土水分流失、水化反应等因素引起的体积上的缩小[1]。混凝土收缩是造成试件开裂,耐久性降低的主要原因。CNT 作为外加剂掺入到高强混凝土中,基于 CNT 具有良好的力学性能[2] [3], CNT 可在复合材料中形成桥接作用,对水泥基材料产生增强作用[4]。在后期又可降低混凝土收缩值并增强结构的耐久性[5] [6]。因此研究 CNT 对高强混凝土收缩性能影响具有现实的意义。

对具有 CNT 水泥基材料的收缩已有大量的研究。Hawreen [7]等人探讨了加入不同类型的碳纳米管对混凝土的长期徐变和收缩的影响。结果显示,0.05%的 CNT 钢筋混凝土的长时间收缩和蠕变分别降低了15%和 18%。早期收缩可减少到 54%。宋[8]等人研究实验分析了硅灰对碳纳米管(CNT)的分散性对水泥砂浆材料性能的影响。得出分散的碳纳米管通过改变孔隙结构和水化动力学,0.05%的 CNT 降低自干燥,增加弹性模量,从而降低水泥砂浆试样的自收缩。Isfahani [9]等人研究了碳纳米管对水泥浆体干燥收缩和水泥水化作用的影响。f-CNT 和 p-CNT 的超声处理导致水泥水化在第一个小时的水化速度显著减速,f-CNT 和 p-CNT 的加入降低了水泥复合材料的干燥收缩。

国内外学者针对混凝土的收缩开展了大量的研究,并提出了相应的预测模型,刘[10]等人根据截面形状和尺寸参数对 CEB-FIP 90 收缩模型进行了修正。采用改进后的模型计算了混凝土的收缩应变。庞[11]等人研究提出了一种改进的 CEB-FIP (1990)模型来精确预测部分封闭钢筋混凝土柱的干燥收缩变形。通过引入多个修正参数来调整极限收缩系数,提出了一个修正的 CEB-FIP (1990)模型和收缩的发展函数。对比结果表明,改进后的 CEB-FIP (1990)模型可用于预测部分封闭钢筋混凝土色柱的干燥收缩率。

既有研究表明:CNT 对混凝土的收缩具有较大影响,一定掺量 CNT 加入混凝土中能抑制 CNT 收缩。但现有研究一方面多专注于 CNT 掺量对混凝土的作用,另一方面缺乏针对不同 CNT 掺量这个参数提出的影响系数及计算公式,以方便用于现有预测模型的修正。

本文采用 100 mm × 100 mm × 515 mm 的 C60 混凝土棱柱体试件,在试验室条件下进行了收缩试验研究。基于试验结果评估了目前常用的两种收缩预测模型对高强混凝土的适用性。针对外掺 CNT 的高强混凝土引入了 CNT 影响系数,以综合反映 CNT 掺量对高强混凝土收缩的影响,并根据试验研究和现有

研究成果回归了其计算公式,以期确定合理的掺 CNT 高强混凝土的收缩模型,为相关设计提供试验依据。

2. 试验原材料与试样制备

2.1. 原材料及配合比

高强混凝土的混合比如表 1 所示。其中,细骨料选择粒径为天然砂。多壁 CNT 粉性能列于表 2。水泥为中国联合水泥集团有限公司按照中国国家标准 GB8076-2008 提供的基准水泥(P.II52.5)。水泥的化学成分见表 3。高效减水剂是一种外观是白色聚羧酸高效减水剂(SP),减水率为 $\geq 23\%$ 。SP 用于确保碳纳米管的分散性和高强混凝土的工作能。矿物粉为 S95 级矿渣粉;粉煤灰为一级粉煤灰;硅粉是灰白色的,其中二氧化硅含量在 90%以上。

Table 1. Mix ratio of high-strength concrete (unit: 50 kg/m³)

表 1. 高强混凝土配合比(单位: 50 kg/m³)

水泥	粉煤灰	矿粉	硅灰	天然砂	SP (包含分散液中 SP)
16	2	2.8	4.8	22.94	1%

Table 2. CNT basic performance

表 2. CNT 基本性能

类型	半径	长度	密度	长径比
CNT	10~15	5~15	>95%	>200 m ² /g

Table 3. Chemical composition of cement (wt%)

表 3. 水泥化学成分(wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	f-CaO	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
22.10	4.53	3.43	64.9	3.35	0.4	0.51	0.92	56.07	21.08	6.21	10.4

CNT-高强混凝土混合物的水灰比为 0.18。CNT 的含量分别为胶结材料质量的 0.0%、0.1%、0.3%和 0.5% [12]。对于含有碳纳米管的高强混凝土,需要用部分水来分散碳纳米管,但总水量相同。最后,将混合物倒入 100 mm × 100 mm × 515 mm 模具中,进行高强混凝土收缩性能试验。

2.2. 采集设备及试验方法

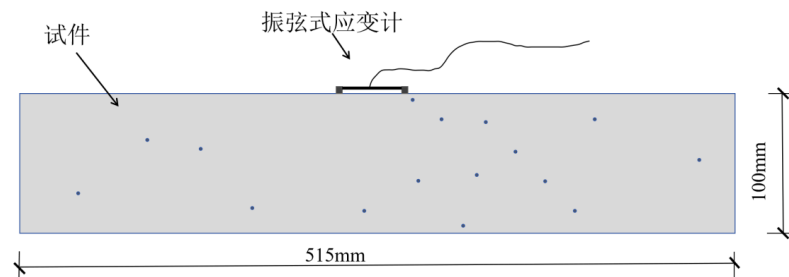


Figure 1. Shrinkage test device

图 1. 收缩测试装置

高强混凝土收缩参考《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082-2009)中的非接触方法。将 515 mm × 100 mm × 100 mm 的高强混凝土样品模具养护在温度为 20℃ ± 1℃, 相对湿度不低于 95% 的养护箱内养护三天之后开始测定收缩数值。每种混合物取 3 个样品, 取平均值作为高强混凝土收缩率数值, 计算精确到 1.0×10^{-6} 。高强混凝土收缩测试装置如上图 1 所示, 将振弦式应变计贴在高强混凝土收缩试件的中间位置, 混凝土试件产生的收缩会通过振弦式应变计反映。

3. 收缩试验结果和模型修正

3.1. 收缩试验结果

CNT 改性高强混凝土基体 120 天龄期内的自收缩如图 2 所示。总体来看, 早龄期的高强混凝土基体收缩变化较大, 当龄期变长时, 收缩值越趋于平稳。这可能是因为早龄期时, 高强混凝土水化速率快, 导致化学收缩较大, 且水化反应消耗内部水分而造成较大的自收缩。试验组 C1 的 CNT 掺量低, 与对照组 C0 相比, 试验组 C1 的收缩值随时间变化不稳定, 最终 120 天时收缩值反而略高于对照组收缩值。观察试验组 C3 时, 高强混凝土收缩值最小, 在 120 天时其收缩值较对照组 C0 降低 26.6%。该掺量 CNT 对高强混凝土收缩抑制效果最好, 收缩率随着时间增长相对平缓。试验组 C5 掺量的 CNT 收缩值低于对照组, 在 120 天时其收缩值较对照组 C0 降低 17.2%, 但高于试验组 C3 收缩值。这或许是因为试验组 C5 的 CNT 浓度过高, 在高强混凝土基体中会出现团聚现象[13], CNT 无法较好的发挥作用。

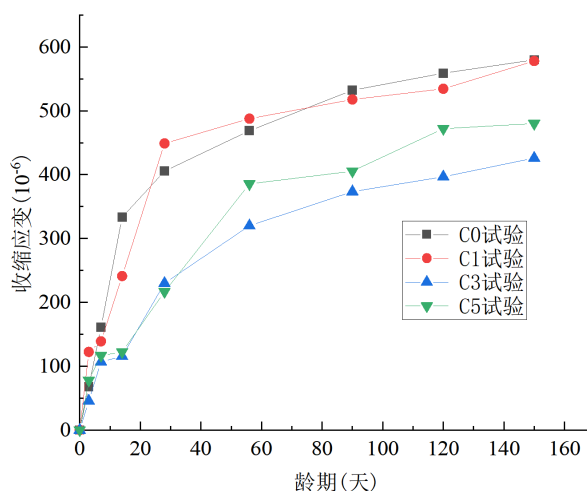


Figure 2. Shrinkage of high strength concrete

图 2. 高强混凝土收缩

3.2. 模型修正

3.2.1. 典型的收缩模型

1) JTG D62-2004 收缩模型

JTG D62-2004 模型的适用范围: 平均相对湿度 $RH = 40\% \sim 99\%$ 的环境, 水泥类型为 I 类、II 类、III 类。JTG D62-2004 收缩模型考虑的主要因素有: 周围环境相对湿度、混凝土 28 天抗压强度、水泥类型、构件形状及尺寸、混凝土开始收缩时的龄期、粉煤灰添加量。

JTG D62-2004 模型计算公式如下:

$$\varepsilon_{cs}(t, t_s) = \varepsilon_{cs0} \beta_s(t - t_s) \quad (1)$$

$$\varepsilon_{cs0} = \varepsilon_s(f_{cm})\beta_{RH} \quad (2)$$

$$\varepsilon_s(f_{cm}) = [160 + 10\beta_{sc}(9 - f_{cm}/f_{cm0})] \times 10^{-6} \quad (3)$$

$$\beta_{RH} = 1.55 \left[1 - (RH/RH_0)^3 \right] \quad (4)$$

$$\beta_s(t-t_s) = \sqrt{\frac{(t-t_s)/t_1}{350(h/h_0)^2 + (t-t_s)/t_1}} \quad (5)$$

式中:

t 为计算时刻混凝土的龄期(d);

t_s 为混凝土开始收缩的龄期(d);

$\varepsilon_{cs}(t, t_s)$ 为收缩开始时的龄期为 t_s , 计算考虑的龄期为 t 时的收缩应变;

ε_{cs0} 为名义收缩系数;

β_s 为收缩随时间的发展系数;

f_{cm} 为强度等级 C20~C50 混凝土在 28 d 龄期时的平均立方体抗压强度(MPa);

β_{RH} 为年平均相对湿度相关的系数, $40\% \leq RH < 90\%$;

RH 为年平均相对湿度(%);

β_{sc} 为依水泥种类而定的系数, 对一般的硅酸盐水泥或快硬水泥, $\beta_{sc} = 5.0$;

h 为构件理论厚度(mm)。

2) ACI 模型

ACI 模型的适用范围: 环境相对湿度在 40%~100%之间、水泥类型为 I 类、III 类。ACI 收缩模型考虑的主要因素有: 混凝土养护条件、塌落度、混凝土中空气含量、混凝土开始收缩时的龄期、环境相对湿度、构件形状及尺寸、水泥含量、细骨料含量。

ACI 模型计算公式如下:

$$\varepsilon_{cs}(t, t_s) = \frac{(t-t_s)}{f + (t-t_s)} \varepsilon_{sh,\infty} \quad (6)$$

$$f = 26e^{[1.42 \times 10^{-2}(v/s)]} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{sh,\infty} = 780\gamma_{cp}\gamma_{\lambda}\gamma_h\gamma_s\gamma_{\phi}\gamma_c\gamma_a \quad (8)$$

上述各式中

$\varepsilon_{cs}(t, t_s)$ 为 t 时刻混凝土的收缩应变;

t_s 为完成养护时的混凝土龄期, 即混凝土开始干燥的龄期;

v/s 为体表比;

γ_{ϕ} 为细骨料含量影响系数;

γ_{cp} 为空气含量偏离标准条件时的徐变系数校正系数为加载龄期;

γ_{λ} 为环境相对湿度;

γ_c 为水泥含量影响系数;

γ_s 为混凝土塌落度系数。

3.2.2. 收缩模型验证

由图 3 试验数据与 JTG D62-2004 模型计算结果对比可知, 该模型的收缩预测结果在 20 天龄期前

与试验结果变化趋势相似，但是在 20 天龄期之后，JTG D62-2004 模型的收缩值变缓，与试验结果相差较大。由图 4 试验数据与 ACI 模型计算结果对比可知，不管是在任何龄期，ACI 模型的收缩预测值与掺钢纤维的高强混凝土收缩的试验值吻合程度较高。因此选择 ACI 模型进行修正。

由高强混凝土收缩的试验结果和各个模型的预测结果对比可知，由于在相同龄期下不同掺量 (0.0% wt~0.5% wt) 的 CNT-高强混凝土收缩值先降低后增大，0.5% wt 的 CNT 浓度过高，导致 CNT 在混凝土内部团聚从而使混凝土收缩增大，因此考虑到 CNT 团聚情况，本文只将掺量 0.0% wt~0.3% wt 的高强混凝土收缩试验结果和 ACI 收缩模型预测结果进行对比，并进行修正。

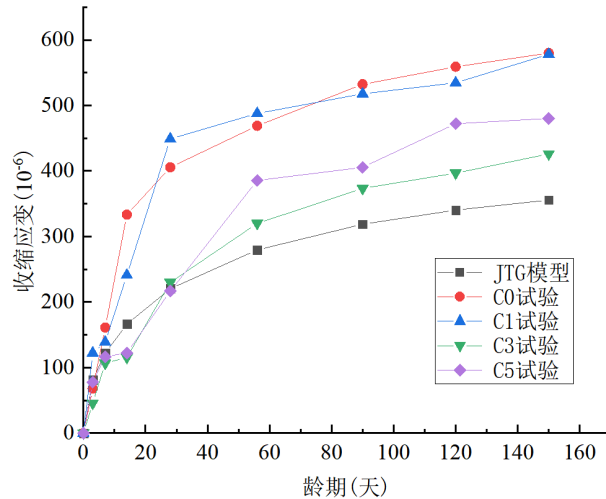


Figure 3. Comparison between test data and JTG model calculation results

图 3. 试验数据与 JTG 模型计算结果对比

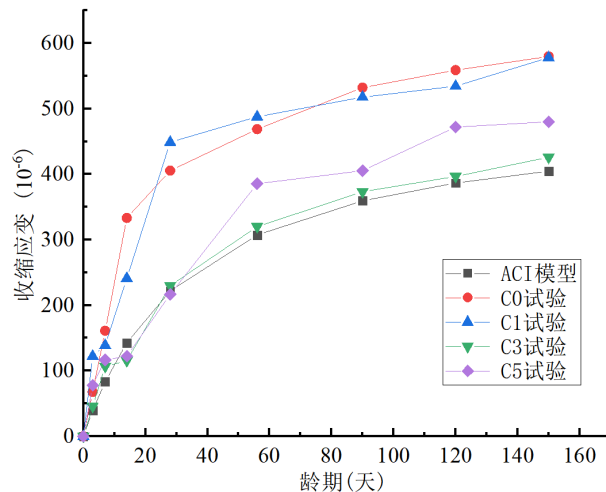


Figure 4. Comparison between test data and ACI model calculation results

图 4. 试验数据与 ACI 模型计算结果对比

3.2.3. 收缩模型修正

上述收缩预测结果表明，不同的预测模型之间存在较大的差异。且不同 CNT 掺量的高强混凝土试验

结果差别较大,因此在常规环境下,以 ACI 模型为基础,采用最小二乘法引入 CNT 收缩修正系数,则修正预测模型为:

$$\varepsilon_{cs}(t, t_s) = (3.69216 - 3.58403C) \frac{(t - t_s)}{f + (t - t_s)} \varepsilon_{sh, \infty} \quad (9)$$

式中: C 为碳纳米管的浓度, $0.0\% \leq C \leq 0.3\%$ 。

修正模型计算结果与试验结果对比如图 5 所示,图 6 为修正后的预测模型对比图,由图 6 可知,修正模型与试验结果吻合较好。在 150 天的龄期范围内,对于 CNT 浓度为 0.3%wt 的高强混凝土试件,修正模型预测结果与 ACI 模型的预测结果较为接近。对于 CNT 浓度为 0.0%wt 和 0.1%wt 的混凝土试件,修正模型预测结果与 ACI 模型预测结果差别较大。因此,在计算相同环境下不同 CNT 浓度的混凝土试件的收缩时,应考虑外加剂 CNT 浓度的影响。

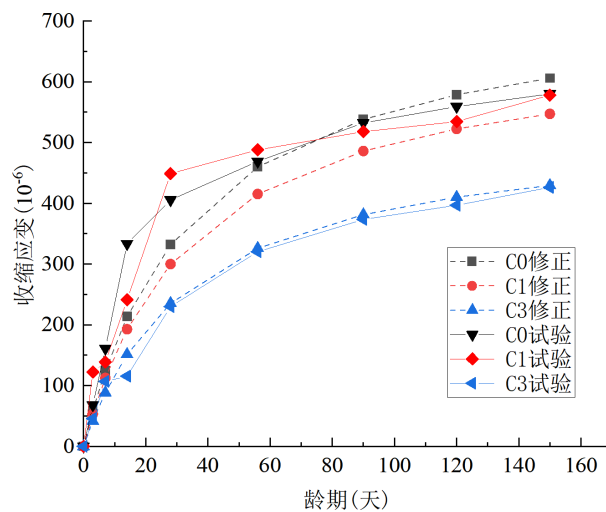


Figure 5. Comparison between the modified prediction model and the test results

图 5. 修正预测模型与试验结果对比

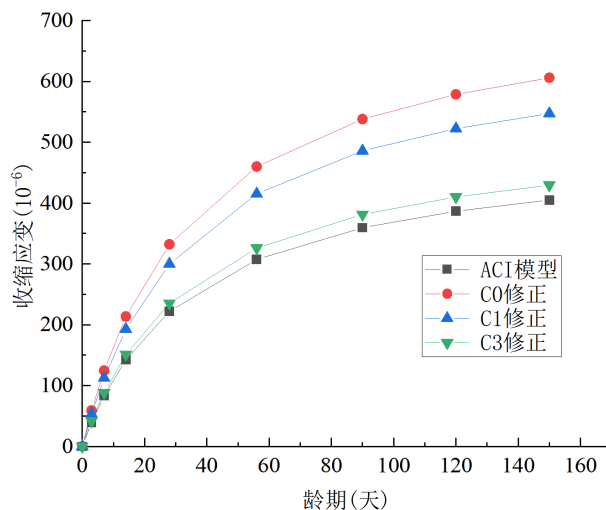


Figure 6. Comparison of revised prediction models

图 6. 修正后的预测模型对比

4. 结论

试验研究了 CNT 掺量对高强混凝土收缩性能的影响, 并根据收缩试验结果, 对比了相同条件下模型预测结果, 验证了上述模型计算的合理性, 最后对 ACI 模型引入了 CNT 掺量修正系数, 对其进行修正。具体得到的结论如下。

1) 随着 CNT 掺量的增加, 高强混凝土的收缩应变先降低后增高, 不同掺量的混凝土收缩值在早期是变化较大, 随着时间的增长变缓, 当 CNT 掺量为 0.3%wt 时, 高强混凝土收缩应变最低。

2) 据高强混凝土试件的实测结果对 JTG D62-2004 及 ACI 收缩计算模型的适用性进行了验证。结果表明 ACI 模型的收缩预测值与高强混凝土收缩的试验值吻合程度较高, 因此选择 ACI 模型进行修正。

3) 根据试验的实测结果, 对 ACI 模型引入了碳纳米管浓度影响系数, 以综合反映粉 CNT 掺量对超高性能混凝土收缩与性能的影响, 并提出其修正模型, 且修正后的模型预测精度有了明显的提高。因此, 所提的 CNT 影响系数能较好地适用于外掺 CNT 高强混凝土的收缩预测。

参考文献

- [1] Du, J., Meng, W., Khayat, K.H., Bao, Y., Guo, P., Lyu, Z., Abu-Obeidah, A., Nassif, H. and Wang, H. (2021) New Development of Ultra-High-Performance Concrete (UHPC). *Composites Part B: Engineering*, **224**, Article ID: 109220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109220>
- [2] Cui, H., Jin, Z., Zheng, D., Tang, W., Li, Y., Yun, Y., Lo, T.Y. and Xing, F. (2018) Effect of Carbon Fibers Grafted with Carbon Nanotubes on Mechanical Properties of Cement-Based Composites. *Construction and Building Materials*, **181**, 713-720. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.049>
- [3] Yang, K., Long, G., Tang, Z., Wu, H., Ma, G., Cheng, Z., Xiang, Y. and Xie, Y. (2023) Enhancement in Strength and Toughness of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) From Micron- and Nano-Scale. *Journal of Building Engineering*, **69**, Article ID: 106308. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.106308>
- [4] Kumar, U., Sharma, S., Rathi, R., Kapur, S. and Upadhyay, D. (2018) Molecular Dynamics Simulation of Nylon/Cnt Composites. *Materials Today: Proceedings*, **5**, 27710-27717. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.005>
- [5] Lee, G.-C., Kim, Y., Seo, S.-Y., Yun, H.-D. and Hong, S. (2021) Sulfuric Acid Resistance of CNT-Cementitious Composites. *Applied Sciences*, **11**, Article 2226. <https://doi.org/10.3390/app11052226>
- [6] Lee, G.-C., Kim, Y., Seo, S.-Y., Yun, H.-D. and Hong, S. (2021) Influence of CNT Incorporation on the Carbonation of Conductive Cement Mortar. *Materials*, **14**, Article 6721. <https://doi.org/10.3390/ma14216721>
- [7] Jian, W. and Lau, D. (2019) Creep Performance of CNT-Based Nanocomposites: A Parametric Study. *Carbon*, **153**, 745-756. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.069>
- [8] Tafesse, M. and Kim, H.-K. (2019) The Role of Carbon Nanotube on Hydration Kinetics and Shrinkage of Cement Composite. *Composites Part B: Engineering*, **169**, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.004>
- [9] Song, C., Hong, G. and Choi, S. (2020) Effect of Dispersibility of Carbon Nanotubes by Silica Fume on Material Properties of Cement Mortars: Hydration, Pore Structure, Mechanical Properties, Self-Desiccation, and Autogenous Shrinkage. *Construction and Building Materials*, **265**, Article ID: 120318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120318>
- [10] Liu, J., Song, B., Wu, G., Luo, X., Zhang, Q. and Yu, G. (2023) Study on the Influence of Non-Load Effects during the Whole Process of Construction of Setback Super-Tall Structures. *The Structural Design of Tall and Special Buildings*, **33**, e2090. <https://doi.org/10.1002/tal.2090>
- [11] Pang, C., Wu, J. and Fan, X. (2024) Modification of Shrinkage Prediction Model for Partially Enclosed Steel Reinforced Concrete Columns Based on Moisture Diffusion Analysis. *Construction and Building Materials*, **416**, Article ID: 135164. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135164>
- [12] Huang, H., Teng, L., Khayat, K.H., Gao, X., Wang, F. and Liu, Z. (2022) For The Improvement of Mechanical and Microstructural Properties of Uhpc with Fiber Alignment Using Carbon Nanotube and Graphite Nanoplatelet. *Cement and Concrete Composites*, **129**, Article ID: 104462. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104462>
- [13] Andrade Neto, J.D.S., Santos, T.A., Pinto, S.D.A., Dias, C.M.R. and Ribeiro, D.V. (2021) Effect of the Combined Use of Carbon Nanotubes (CNT) and Metakaolin on the Properties of Cementitious Matrices. *Construction and Building Materials*, **271**, Article ID: 121903. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121903>