

硅烷-纳米SiO₂复合表面改性钢纤维超高性能混凝土参数优化及其力学性能

田杰夫 杨贞军 杨国君 姚勇

Optimization of parameters and mechanical properties of silane-nano SiO₂ composite surface modified steel fiber reinforced ultra-high performance concrete

TIAN Jiefu, YANG Zhenjun, YANG Guojun, YAO Yong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

风积沙与再生复合微粉对超高性能混凝土力学性能的影响

Effect of aeolian sand and recycled composite micro-powder on mechanical properties of ultra-high performance concrete
复合材料学报. 2022, 39(11): 5415–5422 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211119.003>

再生钢纤维增韧超高性能混凝土的力学性能

Mechanical properties of recycled steel fiber reinforced ultra-high-performance concrete
复合材料学报. 2019, 36(8): 1949–1956 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180921.001>

纤维增强树脂复合材料约束超高性能混凝土轴压性能的细观数值模拟

Meso-scale numerical simulation of axial compression performance of fiber reinforced polymer composite-confined ultra-high performance concrete
复合材料学报. 2020, 37(7): 1629–1638 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190827.001>

聚多巴胺改性纳米二氧化硅增强反式-1, 4-聚异戊二烯形状记忆聚合物的制备与性能

Preparation and properties of polydopamine modified nano-silica reinforced trans-1, 4-polyisoprene shape memory polymers
复合材料学报. 2023, 40(5): 2772–2782 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220616.002>

BFRP网格布对超高性能混凝土粘结性能的影响

Effect of BFRP mesh cloth on bonding properties of ultra-high performance concrete
复合材料学报. 2023, 40(6): 3473–3485 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220819.002>

纳米SiO₂-NaOH-有机硅烷偶联剂表面改性对苧麻纤维/乙烯基酯树脂复合材料性能的影响

Effects of nano SiO₂-NaOH-silane coupling agent surface treatment on behavior of ramie fiber/vinyl ester resin composite
复合材料学报. 2019, 36(11): 2579–2586 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190430.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.001

硅烷-纳米 SiO_2 复合表面改性钢纤维超高性能混凝土参数优化及其力学性能

分享本文

田杰夫¹, 杨贞军^{*1}, 杨国君¹, 姚勇²

(1. 武汉大学 土木建筑工程学院, 岩土与结构工程安全湖北省重点实验室, 武汉 430000; 2. 浙江大学 建筑工程学院, 杭州 310058)

摘要: 为提升钢纤维增强超高性能混凝土 (UHPFRC) 的力学性能, 提出一种采用氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 和纳米 SiO_2 (Nano- SiO_2) 对钢纤维表面进行复合改性的新工艺。考虑乙醇和水的质量比 ($W_e : W_d$)、KH550 含量 (wt%)、Nano- SiO_2 含量 (wt%) 和水浴温度 (T_{wb}) 共 4 个参数对配比进行正交设计 ($L_9(3^4)$)。首先筛选溶液稳定性较好的 4 种配比对纤维表面进行改性, 然后使用 FTIR 和 SEM 分析涂层成分和形貌, 最后根据 UHPFRC 试件 28 d 的抗弯和抗压强度给出最优改性工艺参数。结果表明: (1) 最优改性工艺参数为: $W_e : W_d=3$, KH550=10wt%, Nano- $\text{SiO}_2=0.5\text{wt}\%$ 和 $T_{wb}=80^\circ\text{C}$, 其中 $W_e : W_d$ 是影响溶液稳定性的主要因素; (2) FTIR 显示存在 $\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}$ 特征峰, 表明 KH550 和 Nano- SiO_2 成功键合于钢纤维表面; (3) SEM 显示最优改性工艺下涂层分布均匀, 未见纳米 SiO_2 颗粒明显团聚; (4) 掺入最优改性工艺处理后高强纤维的 UHPFRC 试件在 1vol%、1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的抗弯强度 (28、30.5 和 37MPa) 比未改性试件分别提升 40.4%、28.5% 和 32.7%, 抗压强度 (133.3、151.7 和 163.9MPa) 分别提升 7.5%、8.3% 和 13%; (5) 复合改性使 1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的试件跨中裂缝形态曲折复杂, 显著增强了纤维-基体界面性能。

关键词: 硅烷偶联剂; 纳米二氧化硅; 钢纤维改性; 超高性能混凝土; 力学性能

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1472-10

Optimization of parameters and mechanical properties of silane-nano SiO_2 composite surface modified steel fiber reinforced ultra-high performance concrete

TIAN Jieful¹, YANG Zhenjun^{*1}, YANG Guojun¹, YAO Yong²

(1. Key Laboratory of Geotechnical and Structural Engineering Safety in Hubei Province, School of Civil Engineering, Wuhan University, Wuhan 430000, China; 2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of steel fiber reinforced ultra-high performance concrete (UHPFRC), a new composite modification method of steel fiber surfaces was proposed using silane coupling agent KH550 and nano- SiO_2 particles. Four parameters, including the mass ratio of ethanol to water ($W_e : W_d$), the content of KH550 (wt%), the content of nano- SiO_2 (wt%), and the water bath temperature (T_{wb}), were considered for the orthogonal design of proportions ($L_9(3^4)$). Firstly, four mixtures with good solution stability were selected for fiber surface modification. The FTIR and SEM were then used to analyze the composition and morphology of the coatings. Finally, the optimal modification process parameters were determined based on the bending and compressive strength of UHPFRC specimens at 28 d. The results show that: (1) The ratio of $W_e : W_d$ is the main

收稿日期: 2024-03-27; 修回日期: 2024-06-13; 录用日期: 2024-06-22; 网络首发时间: 2024-07-06 10:01:26

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240705.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (52173300)

National Natural Science Foundation of China (52173300)

通信作者: 杨贞军, 博士, 教授 (二级), 博士生导师, 研究方向为复杂材料多尺度随机断裂损伤力学理论、计算模拟和实验验证

E-mail: zhjyang@whu.edu.cn

引用格式: 田杰夫, 杨贞军, 杨国君, 等. 硅烷-纳米 SiO_2 复合表面改性钢纤维超高性能混凝土参数优化及其力学性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1472-1481.

TIAN Jieful, YANG Zhenjun, YANG Guojun, et al. Optimization of parameters and mechanical properties of silane-nano SiO_2 composite surface modified steel fiber reinforced ultra-high performance concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1472-1481(in Chinese).

factor affecting the stability of the solution, and the optimal modification parameters are: $W_e : W_d=3$, KH550=10wt%, Nano-SiO₂=0.5wt%, and $T_{wb}=80^{\circ}\text{C}$; (2) The FTIR results exhibit characteristic peaks of Fe—O—Si, indicating successful bonding of KH550 and Nano-SiO₂ on the steel fiber surfaces; (3) The SEM results indicate uniform distributions of composite coatings without aggregation of Nano-SiO₂ particles on the fiber surfaces modified by the optimal parameters; (4) For the fiber volume fractions of 1vol%, 1.5vol%, and 2vol%, the bending strength (28, 30.5, 37 MPa) and compressive strength (133.3, 151.7, 163.9 MPa) of UHPFRC specimens with optimally-modified fibers are increased by 40.4%, 28.5%, 32.7%, and 7.5%, 8.3%, 13%, respectively, compared to the specimens with untreated fibers; (5) The composite modification technique significantly improves the fiber-matrix interfaces, as demonstrated by more tortuous and complex crack morphologies in the specimens with fiber volume fractions of 1.5vol% and 2vol%.

Keywords: silane coupling agent; nano-SiO₂; steel fiber surface modification; ultra-high performance concrete; mechanical properties

近 20 年来，一种名为超高性能钢纤维混凝土 (UHPFRC) 的新型水泥基复合材料引起了广泛关注^[1-4]。因不含粗骨料且具有极低的水胶比，其基体致密，比普通混凝土 (NSC) 有更少的初始缺陷和微裂纹，因而具有超强的耐久性 (同等环境条件下的使用寿命为 NSC 的 4 倍^[5])。同时，高强钢纤维对裂缝的桥连作用使其多项力学性能显著优于 NSC。然而，高强钢纤维价格高昂，一般占 UHPFRC 材料成本的一半左右，导致 UHPFRC 材料成本是 NSC 的 5~10 倍，这制约了其广泛的工程应用^[6]。此外，UHPFRC 的破坏通常由纤维-基体间较弱的界面性能导致纤维拔出引起，高强钢纤维的力学性能未能得到充分利用^[7]。因此需要寻求一种能提升纤维-基体界面性能，从而提高钢纤维利用率并减少纤维用量的制造工艺。

钢纤维表面改性^[8-9]是目前增强纤维-基体界面性能的一种有效方法，主要包括硅烷偶联剂 (Silane coupling agent, SCA) 的涂覆改性^[10-12]及纳米材料的沉积改性^[13-14]。试验表明，SCA 涂覆能在一定程度上提升纤维-基体界面的化学粘结和摩擦性能，但也存在涂层面较为光滑的问题^[11, 15]。在纳米沉积改性方面，初步试验研究发现 Nano-SiO₂ 颗粒能够将松散 CH 相转换为致密 C-S-H 相，促进纤维附近的水化反应^[16]。但 Nano-SiO₂ 溶胶粒子因表面富含活性羟基而容易发生团聚^[17]，导致纤维附近形成缺陷，从而削弱纤维-基体界面性能。

为克服以上采用单一材料对钢纤维表面改性技术的不足，基于 Nano-SiO₂ 颗粒可接枝 SCA 并改进其团聚问题^[18]这一理论基础。本文提出一种混掺氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 和 Nano-SiO₂ 对钢纤维表面进行复合改性的新工艺，以充分利用两者单一改性的优势，同时避免各自的缺

点。本文选取乙醇和水的质量比 ($W_e : W_d$)、KH550 浓度 (wt%)、Nano-SiO₂ 含量 (wt%) 和水浴温度 (T_{wb}) 4 个因素 (各 3 个水平) 对复合改性配比进行正交设计，在 9 种配比中挑选溶液稳定性较好的配比并对高强钢纤维表面进行浸润和热固处理。采用 FTIR 和 SEM 分别对纤维表面涂层的化学组分和形貌进行分析。随后，制备掺杂不同涂层 (镀铜、羟基化和复合改性)、不同体积分数 (1vol%、1.5vol% 和 2vol%) 钢纤维的 UHPFRC 小梁试件开展抗弯试验，随后对试验后的试件两端开展抗压试验。最后综合抗弯和抗压力学性能及纤维拔出后的表面形貌给出最优改性工艺参数。

1 试验材料及方法

1.1 原材料

钢纤维采用上海某公司的镀铜直圆型钢纤维 (BF)，长度为 13 mm，直径为 0.2 mm，抗拉强度为 2 100 MPa，弹性模量为 210 GPa。水泥为海螺牌 P·O 52.5 普通硅酸盐水泥。硅灰的比表面积为 20~28 m²/g，SiO₂ 含量 ≥90%。石英砂的粒径 ≥150 μm，SiO₂ 含量 ≥95%。硅微粉的粒径 ≥75 μm，SiO₂ 含量 ≥99%。减水剂采用山西某公司生产的聚羧酸高性能减水剂。硅烷偶联剂选用道康明公司生产的 KH550。纳米 SiO₂ 选用由气相法制备的纳米 SiO₂ 粉末，粒径范围为 20~30 nm，纯度 ≥99.98%。溶剂采用无水乙醇和去离子水。

1.2 改性配比正交试验

选取醇水质量比 ($W_e : W_d$)、KH550 含量 (wt%)、Nano-SiO₂ 含量 (wt%) 和水浴温度 (T_{wb}) 4 个因素，各 3 个水平对复合改性溶液的配比进行正交设计，如表 1 所示。选用设计表 L₉(3⁴)，9 种配比编号如表 2 所示。

表 1 复合改性溶液的正交试验因素水平表

Table 1 Orthogonal test factor level table of composite modified solution

Level	$W_e : W_d$	KH550/wt%	Nano-SiO ₂ /wt%	$T_{wb}/^{\circ}\text{C}$
1	9 : 1	8	0.5	50
2	6 : 1	10	1	65
3	3 : 1	12	1.5	80

Notes: $W_e : W_d$ is mass ratio of alcohol to water; The mass fraction of KH550 and nano-SiO₂ are both relative to the mass of the composite modified solution; T_{wb} is the temperature of water bath.

表 2 复合改性溶液配比编号

Table 2 Name of composite modified solutions

Name	$W_e : W_d$	KH550/wt%	Nano-SiO ₂ /wt%	$T_{wb}/^{\circ}\text{C}$
C ₁	9 : 1	8	0.5	50
C ₂	9 : 1	10	1	65
C ₃	9 : 1	12	1.5	80
C ₄	6 : 1	8	1	80
C ₅	6 : 1	10	1.5	50
C ₆	6 : 1	12	0.5	65
C ₇	3 : 1	8	1.5	65
C ₈	3 : 1	10	0.5	80
C ₉	3 : 1	12	1	50

因 Nano-SiO₂ 颗粒的分散程度可通过沉降试验进行评价^[19], 故将各配比上层改性溶液从乳白悬浊状转变为透明澄清状的总时长作为判断纳米

颗粒分散性的指标, 开展溶液稳定性正交试验。

1.3 钢纤维表面改性工艺流程及效果表征

钢纤维表面改性处理流程如图 1 所示, 主要包括 3 步: (1) 钢纤维预处理: 按需称取钢纤维, 用去离子水冲洗后, 在退镀剂中浸泡 1 h, 去除纤维表面的氧化层和黄铜镀层。用无水乙醇和去离子水清洗纤维并在室温下风干。由于钢纤维表面无羟基, 不具备与硅烷偶联剂或二氧化硅发生化学键合的条件。因此将干燥后的钢纤维在氢氧化钠溶液 (20wt%) 中浸泡 0.5 h, 以实现表面羟基化。随后, 用无水乙醇和去离子水清洗并风干, 获得羟基化钢纤维 (HF); (2) 复合改性液配制: 按需称取 Nano-SiO₂、KH550、去离子水、无水乙醇。将 KH550 添加至去离子水和无水乙醇的混合溶剂中, 获得硅烷水解液。随后, 将 Nano-SiO₂ 掺入硅烷水解液中搅拌 10 min, 直至溶液呈乳白色悬浊状, 继而进行磁力搅拌 (转速≥40 r/min), 使纳米颗粒分散于硅烷水解液中, 获得复合改性液; (3) 钢纤维浸润改性: 将 HF 置于改性液中磁力搅拌 45 min(转速≥40 r/min) 以充分浸润吸附溶液, 然后置于 120℃ 烘箱 (力辰科技) 内干燥 1 h, 使 Nano-SiO₂ 和 KH550 在纤维表面固化为涂层, 获得复合改性钢纤维 (CF)。不同复合改性配对应

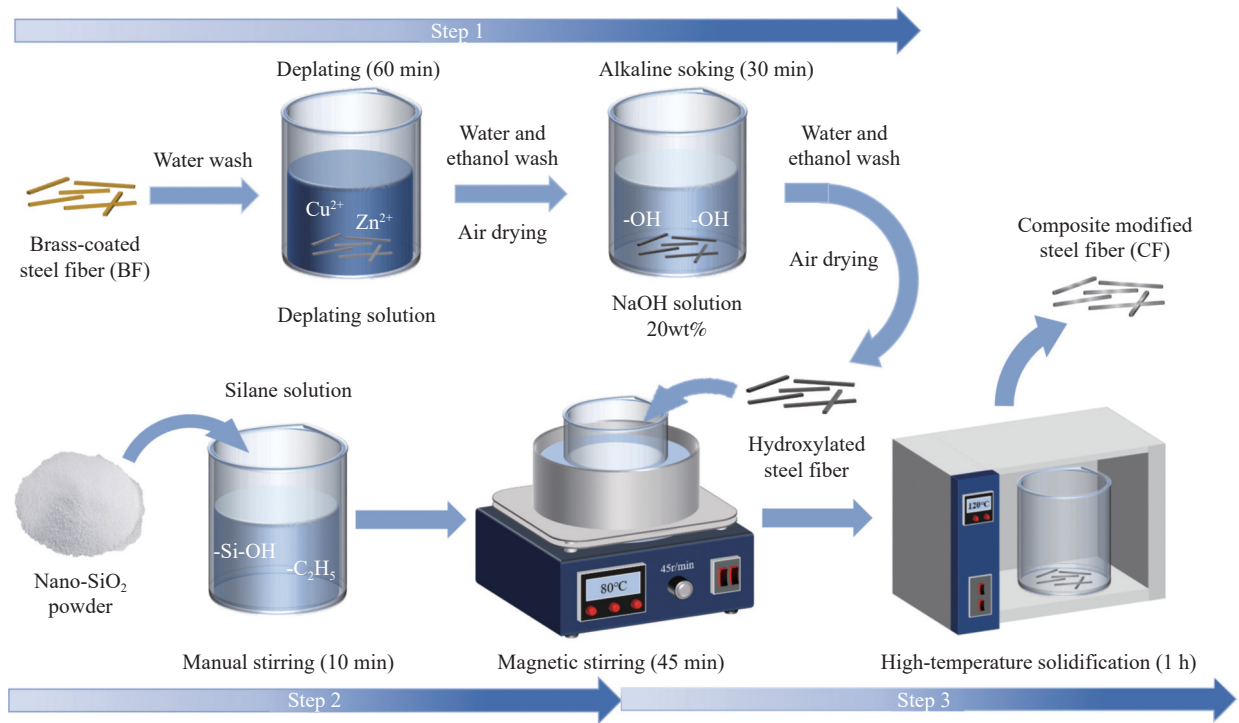


图 1 钢纤维的复合改性处理步骤

Fig. 1 Flow chart of steel fiber composite modification process

的改性纤维的命名规则为 C_aF (*a* 与改性配比角标序号一致)。

使用武汉大学科研公共服务测试中心的 Nicolet In10 衰减全反射红外光谱仪 (FTIR-ATR, ThermoFisher) 和 SEM 仪 (Tescan MIRA, Tescan) 分别对纤维表面的化学组分和形貌进行分析和表征。

1.4 小梁试件制备和力学试验

制备掺有不同涂层 (镀铜 BF, 羟基化 HF 和复合改性 CF) 和不同体积分数钢纤维 (1vol%、1.5vol% 和 2vol%) 的 UHPFRC 小梁试件 (40 mm×40 mm×160 mm) 进行抗弯和抗压试验。试件的制

备和养护参照《钢纤维混凝土规范》(JG/T 472—2015^[20])。如表 3 所示, 按配合比称量材料。先将干料混掺入搅拌锅内低速拌合 5 min。然后将预先拌匀的减水剂溶液分 3 次加入, 前两次均搅拌 5 min, 最后一次搅拌 10 min。待浆体呈现良好的流动性后, 分两次掺入钢纤维, 每次搅拌 5 min, 得到 UHPFRC 浆体。随后快速将浆体浇筑至模具并于振动台上振动 2 min, 抹去多余浆体并刮平收浆面, 然后用塑料薄膜覆盖。室内环境下放置 1 d 后拆模, 于温度 (20±2)℃、相对湿度≥95% 标准养护箱养护 28 d 后进行加载试验。

表 3 钢纤维增强超高性能混凝土 (UHPFRC) 配比

Table 3 Mix proportion of steel fiber reinforced ultra-high performance concrete (UHPFRC)							
Name	Cement/g	Silica fume/g	Quartz powder/g	Quartz sand/g	Water/g	Water reducing agent/g	Steel fiber (Volume fraction)/g
1	1 200	134	320	586	290	10	60 (1vol%)
2	1 200	134	320	586	290	10	90 (1.5vol%)
3	1 200	134	320	586	290	10	120 (2vol%)

如表 4 所示, 共制备 54 个小梁试件 (掺入 BF、HF 及溶液稳定性较好的 4 个配比改性后的纤维 C_aF, *a*=2、3、8、9) 进行力学试验。试件编号规则为: 钢纤维类型-纤维含量。例如, 试件 BF-1 表示含 1vol% 的镀铜钢纤维 UHPFRC 小梁试件。不同纤维类型但相同含量的试件如 BF-1、HF-1 和 C_aF-1 统称为 F-1 系列试件; 同种纤维类型但不同含量的试件如 BF-1、BF-1.5 和 BF-2 统称为 BF 系列试件, 其余同理。抗弯试验每组 3 个试件, 所有破坏后的小梁两端用来做抗压试验, 这样每组 6 个抗压试件。

表 4 UHPFRC 小梁试件编号及数量

Table 4 Name and quantity of UHPFRC beam specimens		
Name	Quantity per set	
	Bending test	Compression test
BF-1	3	6
HF-1	3	6
C _a F-1	3	6
BF-1.5	3	6
HF-1.5	3	6
C _a F-1.5	3	6
BF-2	3	6
HF-2	3	6
C _a F-2	3	6

Notes: BF—Brass-coated steel fiber; HF—Hydroxylated steel fiber; C_aF—Composite modified steel fiber. The naming rule of specimens: Steel fiber type-volume fraction; *a*=2, 3, 8 and 9 (*a* is consistent with the subscript number of composite modified.

试验方案参照《水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法)》(GB/T 17671—2021^[21]) 和文献 [22]。如图 2 所示, 使用 300 吨压力机 (HCT306 E) 加载, 加载速度为 0.2 mm/min。抗弯和抗压强度计算公式分别为 $f_{cf}=1.5FL/(bh^2)$ 和 $f_{ck}=F/bh$, 式中 f_{cf} 为抗弯强度 (MPa), f_{ck} 为抗压强度 (MPa), F 为峰值荷载 (N), L 为试件跨度 (100 mm), b 为试件截面宽度 (40 mm), h 为试件截面高度 (40 mm)。取平均值作为各组抗弯强度和抗压强度值。每组试件中, 将与强度均值最接近的试件的荷载-位移曲线作为该组的力学试验曲线。

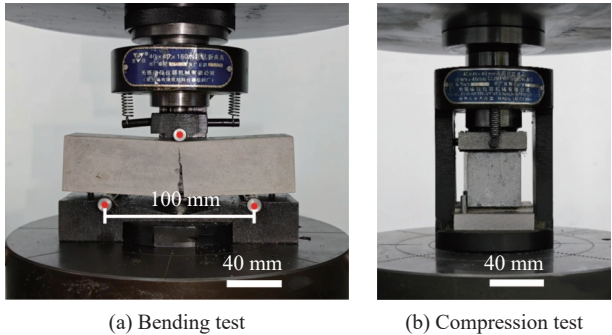


图 2 力学性能试验

Fig. 2 Mechanical tests

2 结果与讨论

2.1 复合改性溶液的稳定性

9 种配比上层溶液的分层次序如图 3 所示。根

据上层溶液从乳白悬浊状转变为透明澄清状的总时长,溶液稳定性较好的配比为 C₂、C₃、C₈ 和 C₉ (≥88 h),其次为 C₁ 和 C₆ (≤46 h),较差的为 C₅、C₇ 和 C₄ (≤28 h)。

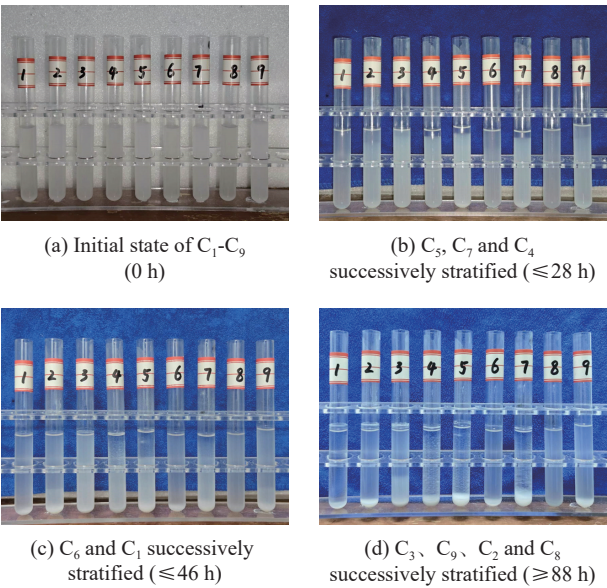


图3 C₁-C₉ 溶液稳定性试验
Fig. 3 Stability test of C₁-C₉ solutions

溶液稳定性正交分析结果如表5所示。极差分析结果显示,乙醇和水的质量比是影响溶液稳定性的主要因素,其次为 KH550 浓度(质量分数),最后为 Nano-SiO₂ 含量(质量分数)和水浴温度。最佳组合方案各参数与配比 C₈ 相同: W_e:W_d=3, KH550=10wt%; Nano-SiO₂=0.5wt%; T_{wb}=80℃。考虑到 C₂、C₃ 和 C₉ 配比溶液的稳定时长与 C₈ 相近,为保证最优改性工艺的准确性,除了 BF、HF 和 C₈F,增选 C₂F、C₃F 和 C₉F 共 6 种钢纤维进行后续涂层化学组成分析、形貌表征及力学试验。

2.2 涂层化学成分

图4显示 BF、HF、C₂F、C₃F、C₈F 和 C₉F 的红外光谱图。相比 BF, HF 的谱线在 3 453 cm⁻¹ 附近出现了较宽羟基—OH 的特征峰,这是纤维表面羟基和水分共同作用下的宽峰。所有复合改性纤维的谱线在 2 934 和 1 485 cm⁻¹ 附近出现了亚甲基—CH₂—的不对称伸缩振动吸收峰和甲基—CH₃ 的对称伸缩振动峰^[15],在 1 565 cm⁻¹ 出现了 C—N 的伸缩振动峰,在 1 328 cm⁻¹ 附近出现了环氧基峰,这些特征峰均证实了 KH550 的存在^[23]。在 1 098 和 1 032 cm⁻¹ 附近观察到 Si—O—Si 的伸缩振动峰,这是由 KH550 自缩合以及

与 Nano-SiO₂ 化学键合形成的特征峰。在 927 cm⁻¹ 附近观察到 Si—OH 振动峰,表明 KH550 经水解生成了硅醇基团^[24],特别地,观察到 785 cm⁻¹ 附近出现 Fe—O—Si 键,表明纤维表面的金属羟基 Me—OH 与硅醇基团在热固阶段脱水键合形成了共价键^[14]。图4表明 KH550 和 Nano-SiO₂ 成功键合至钢纤维表面。

表5 复合改性液稳定性正交试验结果
Table 5 Orthogonal test results of stability of composite modified solutions

Test	Factor				Transition time/h
	W _e :W _d	KH550	Nano-SiO ₂	T _{wb}	
C ₁	1	1	1	1	46
C ₂	1	2	2	2	96
C ₃	1	3	3	3	88
C ₄	2	1	2	3	28
C ₅	2	2	3	1	2
C ₆	2	3	1	2	42
C ₇	3	1	3	2	16
C ₈	3	2	1	3	128
C ₉	3	3	2	1	90
K ₁ avg	76.7	30	72	46	
K ₂ avg	24	75.3	71	51.3	
K ₃ avg	78	73.3	35.3	81.3	
Range	54	45.3	35.3	35.3	
Optimal mixture	A3	B2	C1	D3	

Note: K_i avg—Average of level i (i=1, 2, 3).

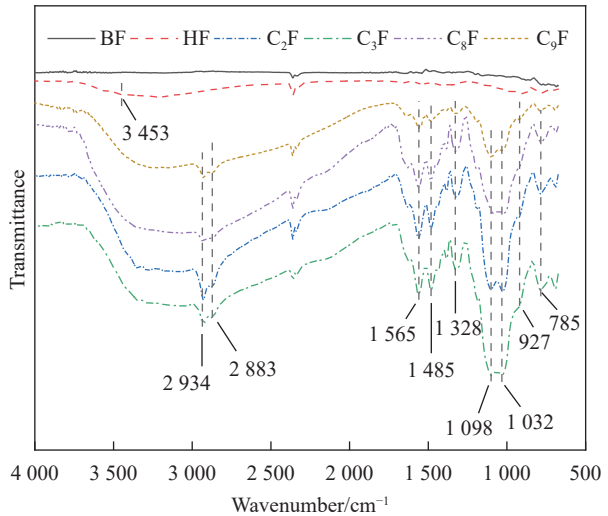


图4 不同涂层钢纤维的红外图谱
Fig. 4 FTIR spectra of steel fibers with different coatings

图5为复合改性过程中涉及的主要化学反应机制。首先,硅烷在由水和乙醇组成的混合溶剂中逐级水解并反应生成硅醇基团,如图5(a)所示。随后,纳米 SiO₂ 表面的硅羟基与硅醇基团发生脱

水缩合反应，实现硅烷的接枝。如图 5(b) 所示。最后，在高温热固阶段，HF 表面的金属羟基和纳米 SiO₂ 表面接枝的硅醇之间发生共价键合，同时，相邻硅醇基团之间发生脱水缩合，实现钢纤维的表面改性，如图 5(c) 所示。

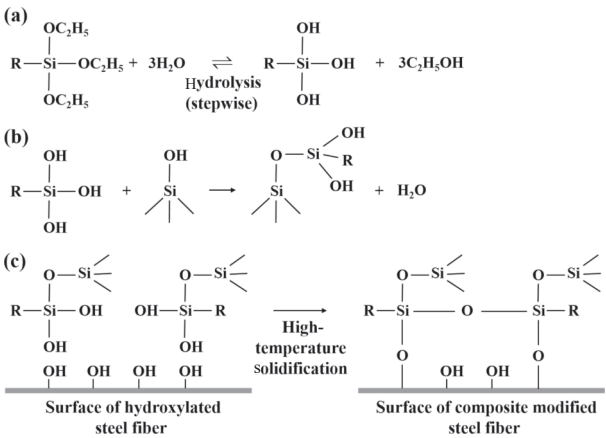


图 5 复合改性化学反应机制图

Fig. 5 Chemical reaction mechanism diagram of composite modification

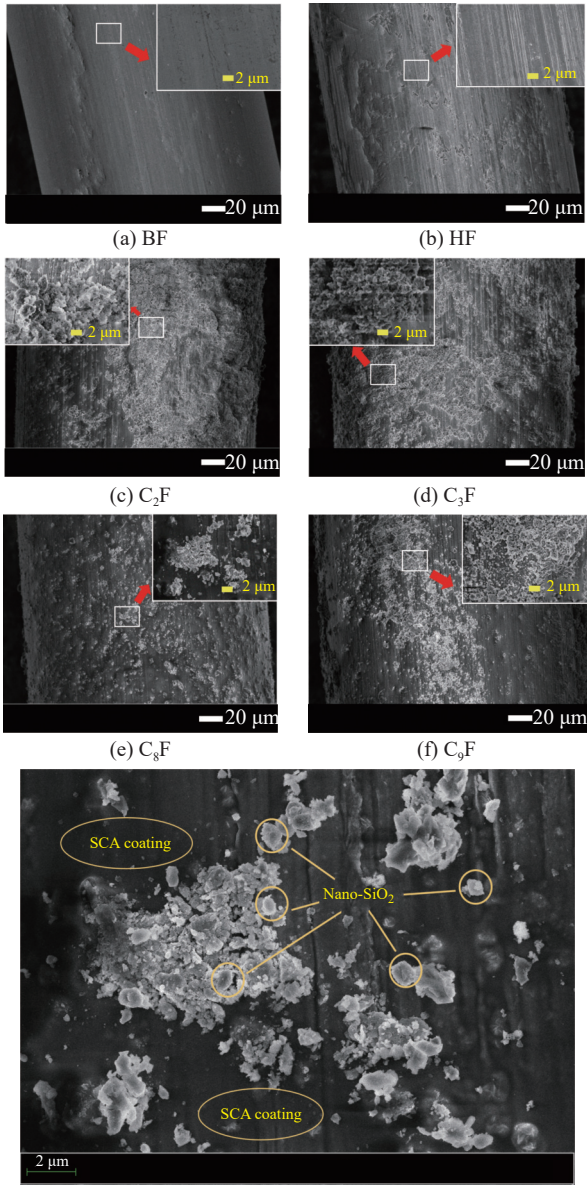
2.3 钢纤维表面形貌

图 6 为各类钢纤维的 SEM 表面形貌图。方框内为局部放大图。如图 6(a) 和图 6(b) 所示，BF 表面光滑平整，HF 表面凹凸不平，有竖向纹理。CF 表面的硅烷涂层因 Nano-SiO₂ 颗粒的引入而粗糙不平，纳米颗粒的分散性因改性工艺不同而差异明显。如图 6(c) 所示，C₂F 表面涂层厚度不一，纳米颗粒分布不均，这由 C₂ 改性液内 Nano-SiO₂ 颗粒团聚造成。如图 6(d) 和图 6(f) 所示，C₃F 和 C₉F 的涂层厚度比 C₂F 更为均一，但同样存在纳米颗粒团聚问题。观察图 6(e)，C₈F 的表面涂层均匀遍布纤维且厚度均一。图 6(g) 显示，纤维表面可观察到单个分散的纳米 SiO₂ 粒子以及均质的硅烷涂层，这表明 C₈ 改性溶液中的 Nano-SiO₂ 颗粒与 KH550 键合充分，获得了优良的分散性。这与 C₈ 溶液稳定性表现一致。

2.4 UHPFRC 试件的抗压性能

图 7 为 UHPFRC 小梁试件在 1vol%、1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的抗压强度值以及荷载-位移曲线图。图 7(a) 条形图上方的数字表示 HF、C₂F、C₃F、C₈F 和 C₉F 系列试件较同纤维含量下 BF 系列试件的强度提升率。

图 7(a) 显示，HF、C₂F、C₃F、C₈F 和 C₉F 比 BF 系列试件的抗压强度均有所提升。在纤维体积



(g) Partial enlarged detail of C₈F

SCA—Silane coupling agent

图 6 钢纤维表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of steel fibers

分数 1vol%、1.5vol%、2vol% 下，HF 系列抗压强度分别提升 3.5%、4.9% 和 2.8%，而 CF 系列分别提升 6.5%~10.1%、6.2%~8.3% 和 4.6%~13%，强于 HF 系列。这表明镀铜层可能会削弱纤维-基体界面性能，降低 UHPFRC 的抗压强度。对比图 7(b)、图 7(c) 和图 7(d)，随着纤维含量的增加，复合改性试件的峰值荷载值与未改性试件的差值逐渐增大，表明复合改性 UHPFRC 小梁试件的抗压强度的增长幅度与纤维含量呈正相关。

所有复合改性试件中，C₈F 和 C₉F 系列试件的抗压强度提升率整体高于 C₂F 和 C₃F 系列，特别

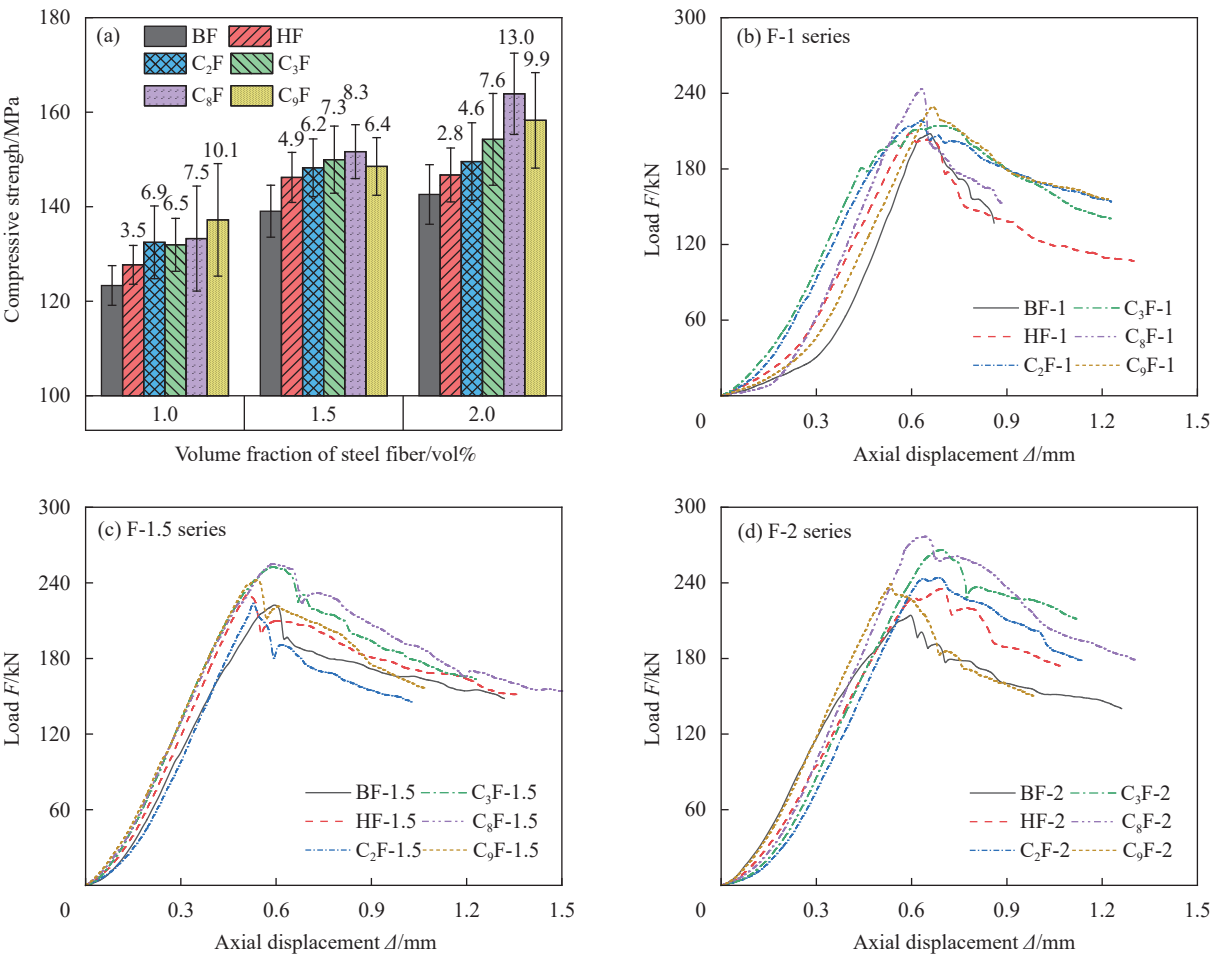


图 7 不同钢纤维体积分数下抗压试件的抗压强度值及荷载-位移曲线

Fig. 7 Load-displacement curves and compressive strength of specimens with different steel fiber volume fraction

地，C₈F-2 试件的强度提升率高达 13%。表明均一的复合涂层更有利于提升纤维-基体界面性能，从而增强 UHPFRC 抗压强度。

2.5 UHPFRC 试件的抗弯性能

图 8 为 UHPFRC 小梁试件在 1vol%、1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的抗弯强度值以及荷载-位移曲线图。其中，图 8(a) 条形图上方的数字含义同 2.4。

图 8(a) 显示 HF、C₂F、C₃F、C₈F 和 C₉F 比 BF 系列试件的抗弯强度均有所提升，其中 HF 系列在纤维体积分数 1vol%、1.5vol%、2vol% 下的抗弯强度 (16.9 MPa、25.9 MPa 和 27.7 MPa) 比 BF 系列 (16.7 MPa、21.8 MPa 和 24.9 MPa) 分别提升 1.4%、15.6% 和 10.2%。这是由于在纤维拔出过程中，HF 纤维凹凸不平的金属纹理表面比 BF 能提供更大的摩擦，从而增强了试件的抗弯性能。在所有复合改性试件中，C₈F 系列试件在 1vol%、1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的抗弯强度 (28 MPa、

30.5 MPa 和 37 MPa) 比未改性试件分别提升 40.4%、28.5% 和 32.7%，提升效果优于其他改性试件。这与抗压强度的提升效果整体表现一致，表明均一的复合涂层更有利于增强纤维-基体界面性能，从而显著提升试件的抗弯性能。

图 8(b) 显示 BF-1 和 HF-1 曲线峰后段的发展波动明显，而 CF-1 系列试件的发展相对平缓。这可能是 BF 和 HF 与基体间主要通过摩擦作用抑制裂缝发展，导致试件因基体开裂而丧失的承载力不能及时由纤维提供。改性试件内钢纤维表面附着的 Nano-SiO₂ 能将沉降在钢纤维附近的 Ca(OH)₂ 快速转换成水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶 [25]，同时 KH550 和 Nano-SiO₂ 均能为 C-S-H 提供成核点，加速水化反应进程，增大高密度和超高密度相的水化硅酸钙在 C-S-H 凝胶中的占比 [14]。这有助于减少钢纤维附近的孔隙率，提升基体的密实度，形成致密的界面过渡区 (ITZ)，增强两者间的界面性能。因此，复合涂层有助于提升试件的承载过

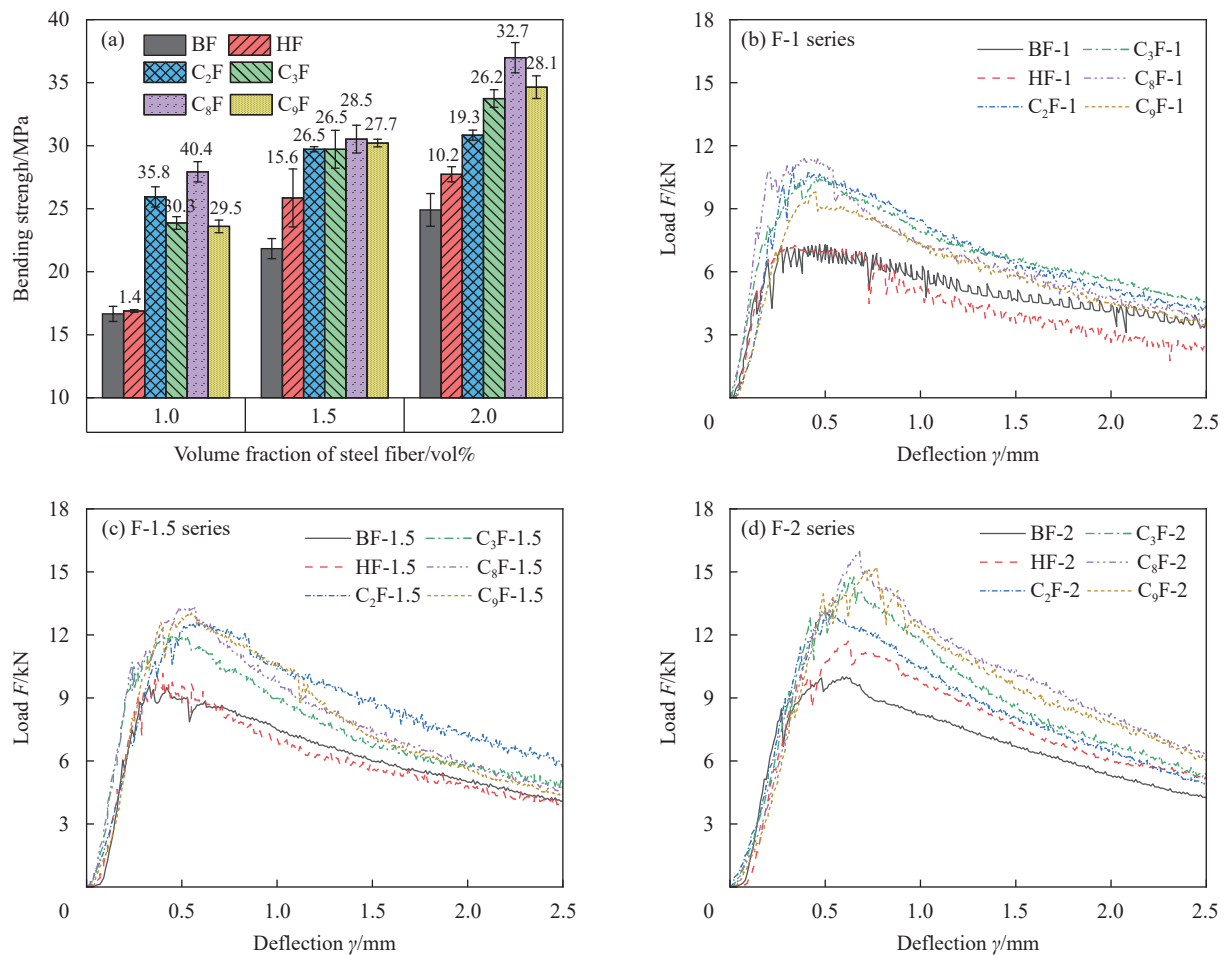


图 8 不同钢纤维体积分数下抗折试件的抗折强度值及荷载-挠度曲线

Fig. 8 Load-deflection curves and bending strength of bending specimens with different steel fiber volume fraction

程中的稳定性。

图 8(b)~8(d) 显示，在 1vol% 和 1.5vol% 纤维体积分数下，4 种复合改性试件的峰值荷载差值相近 (<1 kN)，而在 2vol% 纤维含量下的差值可达 3 kN。这表明在高纤维含量下，复合涂层的表面形貌对 UHPFRC 的抗弯承载力影响显著。

F-1、F-1.5 和 F-2 系列小梁试件破坏后典型的裂缝形态分别如图 9(a)~9(c) 所示。可见在 1wt% 纤维含量下，各组试件的裂缝形态均为一条基本笔直的主裂缝 (图 9(a))，这表明低纤维含量试件的裂缝形态主要受基体强度控制。随着纤维含量的增加，未改性试件裂缝形态无明显变化，而复合改性试件的裂缝形态复杂多样，主裂缝发展曲折并扩展出多条细微裂缝 (图 9(b) 和图 9(c))，这表明高含量的改性纤维对裂缝形态影响显著。

图 9(d) 为 BF-1、HF-1 和 C₈F-1 试件的裂缝放大图，红框中分别为拔出 BF、HF 和 C₈F。大部

分 BF 纤维表面因黄铜镀层受损而呈银白色。表明 BF 主要通过摩擦作用来抑制裂缝的发展。HF 表面有少量的基体残留，表明增大纤维表面的粗糙度有助于提升增强纤维和基体间的摩擦作用^[26]。CF 表面因大块基体残留而呈灰白色，这表明复合涂层能显著提升纤维-基体界面性能，使拔出纤维表面有更多的基体附着。

3 结论

提出了一种采用硅烷偶联剂 KH550 和纳米 SiO₂ 对钢纤维表面进行复合改性的新工艺，并采用多种微-宏观实验手段对改性效果和机制进行了研究。主要结论如下：

(1) KH550 和 Nano-SiO₂ 复合改性钢纤维的最优改性工艺参数为：乙醇与水的质量比 ($W_e : W_d$) = 3，KH550 浓度 = 10wt%，Nano-SiO₂ 含量 = 0.5wt% 和水浴温度 (T_{wb}) = 80℃。该工艺对应的 UHPFRC 小梁抗弯试件在 1vol%、1.5vol% 和 2vol%

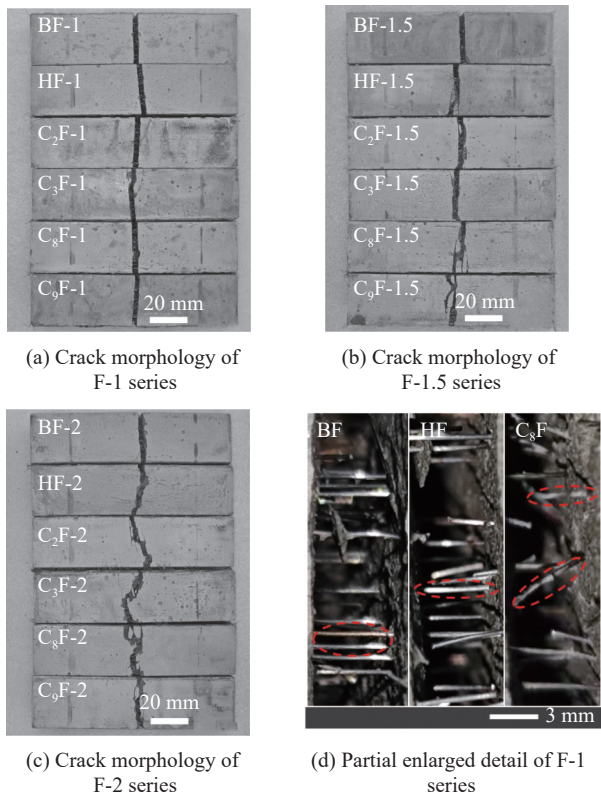


图9 抗弯试件的裂缝形态及局部放大图

Fig. 9 Crack morphology and local magnification of bending specimens

纤维体积分数下的抗弯强度比未改性试件分别提升了 40.4%、28.5% 和 32.7%，抗压强度分别提升了 7.5%、8.3% 和 13%，提升效果显著强于羟基化处理试件；

(2) 溶液稳定性的极差分析结果显示，4 种改性参数中，乙醇和水的质量比是影响复合改性液稳定性的主要因素，其次为 KH550 的浓度，最后为 Nano-SiO₂ 的含量和水浴温度；

(3) SEM 和 FTIR 证实了复合改性钢纤维表面 KH550 和 Nano-SiO₂ 的存在。特别地，FTIR 特征峰显示存在 Fe—O—Si，表明 KH550 和 Nano-SiO₂ 与钢纤维表面形成了共价键；

(4) 相比未改性试件和羟基化处理试件，1.5vol% 和 2vol% 纤维体积分数下的复合改性 UHPRFC 小梁试件的裂缝形态更为曲折复杂，显著增强了纤维-基体界面性能；

(5) 本文虽然提出了一套针对钢纤维表面复合改性的优化工艺参数，但尚未获得单个参数对复合涂层形貌的特定影响。在复合改性对纤维-基体界面性能和构件增强、增韧、破坏机制等方面的研究不够深入。目前正采用 EDS、BSEM、AFM

和原位微观 CT 加载等对纤维表面粗糙度、界面过渡区的孔径分布、水化产物演化、断裂破坏过程等开展深入研究。

参考文献：

[1] RICHARD P, CHEYREZY M. Reactive powder concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(7): 1501-1511.

[2] LI W W, LI W Y, LU Y, et al. Axial compressive behavior and failure mechanism of CFRP partially confined ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 426: 136104.

[3] LI W W, LU Y, WANG P, et al. Comparative study of compressive behavior of confined NSC and UHPC/ UHPFRC cylinders externally wrapped with CFRP jacket[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 292: 116513.

[4] ZHANG X, YANG Z J, PANG M, et al. Ex-situ micro X-ray computed tomography tests and image-based simulation of UHPFRC beams under bending[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 123: 104216.

[5] LI J Q, WU Z M, SHI C J, et al. Durability of ultra-high performance concrete—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 255: 119296.

[6] AITCIN P C. Cements of yesterday and today: Concrete of tomorrow[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(9): 1349-1359.

[7] VOO Y, POON W, FOSTER S. Shear strength of steel fiber-reinforced ultrahigh-performance concrete beams without stirrups[J]. *Journal of Structural Engineering*, 2010, 136(11): 1393-1400.

[8] ZHOU A, WEI H N, LIU T J, et al. Interfacial technology for enhancement in steel fiber reinforced cementitious composite from nano to macroscale[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 636-652.

[9] DU S, LUAN C Q, YUAN L W, et al. Investigation on the effect of silane coupling agent treatment of steel fibers on the durability of UHPC[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2023, 23(2): 118.

[10] 姚勇, 杨贞军, 张麒. 硅烷涂层提升钢纤维-砂浆界面性能的试验研究[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2021, 55(1): 1-9, 30. YAO Yong, YANG Zhenjun, ZHANG Qi. Experiment research on improving interface performance of steel fiber and mortar by silane coatings[J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2021, 55(1): 1-9, 30(in Chinese).

[11] KOTHA S P, LIEBERMAN M, VICKERS A, et al. Adhesion enhancement of steel fibers to acrylic bone cement through a silane coupling agent[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2010, 76(1): 111-119.

[12] KIM S, CHOI S, YOO D Y. Surface modification of steel

- fibers using chemical solutions and their pullout behaviors from ultra-high-performance concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32: 101709.
- [13] PI Z Y, XIAO H G, DU J J, et al. Effect of the water/cement ratio on the improvement of pullout behaviors using nano-SiO₂ modified steel fiber and the micro mechanism[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 338: 127632.
- [14] ZHOU A, YU Z C, WEI H N, et al. Understanding the toughening mechanism of silane coupling agents in the interfacial bonding in steel fiber-reinforced cementitious composites[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(39): 44163-44171.
- [15] 钟世云, 付鲸铭. 镀铜钢纤维表面改性及其耐腐蚀性能和黏结性能 [J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(4): 606-610.
ZHONG Shiyun, FU Jingming. Surface modifying of copper-plated steel fibers and its corrosion resistance and bond behavior with cement mortar[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(4): 606-610(in Chinese).
- [16] PI Z Y, XIAO H G, LIU R, et al. Combination usage of nano-SiO₂-coated steel fiber and silica fume and its improvement effect on SFRCC[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 9: 109022.
- [17] TADANO T, ZHU R, MUROGA Y, et al. A new mechanism for the silica nanoparticle dispersion-agglomeration transition in a poly(methyl methacrylate)/silica hybrid suspension[J]. *Polymer Journal*, 2014, 46(6): 342-348.
- [18] 刘博文, 焦龙, 闫春华, 等. 硅烷偶联剂 KH-550 对纳米二氧化硅的改性及性能评价 [J]. *应用化工*, 2023, 52(5): 1367-1370.
LIU Bowen, JIAO Long, YAN Chunhua, et al. Modification and performance evaluation of silane coupling agent KH-550 for nano-silica[J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(5): 1367-1370(in Chinese).
- [19] 牛永效, 王毅, 王恩德, 等. 纳米 SiO₂ 在水性介质中的分散稳定性研究 [J]. *中国粉体技术*, 2006(3): 1-3.
NIU Yongxiao, WANG Yi, WANG Ende, et al. Study on the dispersion stability of Nano-SiO₂ in aqueous medium[J]. *China Powder Science and Technology*, 2006(3): 1-3(in Chinese).
- [20] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 钢纤维混凝土: JG/T 472—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Steel fiber reinforced concrete: JG/T 472—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015(in Chinese).
- [21] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022(in Chinese).
- [22] HUANG J L, ZHOU Y, YANG X, et al. A multi-scale study of enhancing mechanical property in ultra-high performance concrete by steel-fiber@nano-silica[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 342: 128069.
- [23] 孙庭超, 曾德明, 曹明莉. 硅烷偶联剂改性钢纤维水泥基复合材料弯曲性能研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(7): 2326-2335.
SUN Tingchao, ZENG Deming, CAO Mingli. Flexural properties of silane coupling agents modified steel fiber cement-based composites[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(7): 2326-2335(in Chinese).
- [24] 董金美, 李颖, 文静, 等. KH550 硅烷偶联剂的水解工艺研究 [J]. *盐湖研究*, 2020, 28(4): 28-33.
DONG Jinmei, LI Ying, WEN Jing, et al. Study on hydrolysis process of KH550 silane coupling agent[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2020, 28(4): 28-33(in Chinese).
- [25] PI Z Y, XIAO H G, DU J J, et al. Interfacial microstructure and bond strength of nano-SiO₂-coated steel fibers in cement matrix[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 1-10.
- [26] CHUN B, YOO D, BANTHIA N. Achieving slip-hardening behavior of sanded straight steel fibers in ultra-high-performance concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 113: 103669.