

**Elektrophoretische Oberflächenmodifikation von Carbonfasern für eine
erhöhte Wechselwirkung zu zement-basierten Matrices**

**Electrophoretic surface modification of carbon fibers for an enhanced
interaction toward cementitious matrices**

An der Fakultät Bauingenieurwesen der Technischen Universität Dresden
zur Erlangung der Würde eines Doktors-Ingenieurs (Dr.-Ing.) eingereichte

DISSERTATION

vorgelegt von

Huanyu Li, Dipl.-Ing.

aus China

eingereicht am 14. Oktober 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 2024

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine

Prof. Dr. Lei Wang

Prof. Dr. Alva Peled

ABSTRACT

Concrete is the most essential construction material due to its high availability, low costs, excellent compressive strength, and high durability nature. However, cement-based composites possess some disadvantageous features, notably brittleness and diminished flexural/tensile strength. To surmount these challenges, the integration of reinforcement into cementitious materials becomes imperative. One of the most promising reinforcement materials is high-strength carbon fiber (CF), which manifests in forms such as dispersed short fibers, rebar, and textile to fabricate the carbon fiber-reinforced cementitious composite (CFRC). As opposed to traditional steel-reinforced structural elements, the chemically inert CF does not demand a thick protective cover, which enables the creation of slender-walled, resource-conserving structural components. However, CFRC materials exhibit poor interfacial adhesion between hydrophobic CF and enveloping cementitious matrices, thereby limiting the efficient force transfer at the interface. The commonly used polymeric impregnation for the CF multifilaments is susceptible to degradation under heightened temperatures, a circumstance adverse to structural integrity, particularly in fire scenarios. As an alternative, thermally stable inorganic binders characterized by exceedingly fine particulates emerge as suitable candidates for impregnation. This finely dispersed suspension penetrates the CF roving housing multitudes of filaments, inducing enhancements in bonding interactions among CF filaments as well as between the roving and the cement matrix.

The dissertation at hand suggests an innovative approach that utilizes fine mineral particles as a coating material. Its core objective revolves around the advancement of the electrophoretic deposition (EPD) method for nano-silica (NS) onto CF surfaces, with the intention of enhancing interfacial bonding with cementitious matrices. To achieve this, a comprehensive exploration into the effects of voltage, treatment duration, and pH value during surface modification on bond performance and fiber properties is undertaken. The bond-slip behavior of the modified CFs toward the cement matrix depending on the curing ages is systematically studied from various aspects of the single-fiber pullout curves. In extension to the experimental results, a numerical simulation is used to elucidate the stress distribution during the debonding process, while also serving to approximate and describe the force-displacement pullout curves.

Furthermore, amorphous silica fume and micro-sized quartz are harnessed for electrophoretic modification of CF surfaces, allowing for a comparative evaluation with NS coating in terms of enhancing bond behavior.

The morphological features of modified CF surfaces are scrutinized using scanning electron microscopy. Single fiber tension experiments and thermogravimetric analysis are performed to study the impact of EPD modification on the mechanical properties and temperature sensibility of CFs. Uniaxial quasi-static single-fiber pullout tests are conducted to provide profound insights into the interfacial interaction between CF and surrounding cement matrices at different stages during the pullout process. Within the EPD system, the kinetics of CF electrode reaction and the zeta potential of suspensions are examined through cyclic voltammetry experiments and zeta potential measurements, respectively. These investigations elucidate alterations in the surface chemistry of CFs and the quality of the coating under diverse treatment conditions.

ZUSAMMENFASSUNG

Beton ist aufgrund seiner guten Verfügbarkeit, der niedrigen Kosten und ausgezeichneten Druckfestigkeit sowie seiner hohen Dauerhaftigkeit das wichtigste Baustoffmaterial. Zementbasierte mineralische Baustoffe weisen jedoch einige nachteilige Eigenschaften auf, insbesondere sprödes Bruchverhalten und eine nur geringe Zug- und Biegezugfestigkeiten im Gegensatz zum Verhalten unter Druck. Um diesen Herausforderungen zu begegnen, ist es unerlässlich, die zementbasierten Materialien mit Bewehrungen auszustatten. Eines der vielversprechendsten Bewehrungsmaterialien sind hochfeste Carbonfasern (CF), die als kurze, dispergierte Einzelfasern, als Bewehrungsstäbe oder als Textilgelege zur Herstellung von carbonfaserverstärkten zementgebundenen Verbundwerkstoffen eingesetzt werden können. Im Gegensatz zu Bauteilen, die in konventioneller Weise mit Stahlstäben oder matten bewehrt sind, benötigen die chemisch inerten CF eine erheblich geringere Betondeckung. Dies ermöglicht die Herstellung von schlanken, ressourcenschonenden Bauteilen. Jedoch weisen die von Natur aus hydrophoben CF eine schlechte Grenzflächenhaftung zu der umgebenden zementären Matrix auf, wodurch keine effiziente Kraftübertragung möglich ist. Üblicherweise werden die CF-Multifilamente mit einer polymeren Imprägnierung versehen, um die Verbundeigenschaften zu optimieren. Solche Polymere neigen jedoch bei erhöhten Temperaturen zur Zersetzung, was insbesondere im Brandfall die strukturelle Stabilität beeinträchtigt. Als Alternative bieten sich zur Imprägnierung der CF-Multifilamente thermisch stabile anorganische Bindemittel mit sehr kleinen charakteristischen Partikelgrößen an. Eine derartige, fein verteilte Suspension durchdringt den CF-Roving, der eine Vielzahl von Filamenten enthält, und bewirkt eine Verbesserung des Verbundes zwischen den CF-Filamenten untereinander sowie zwischen dem Roving und der umgebenden Zementmatrix im CF-bewehrten Komposit.

In der vorliegenden Dissertation wird ein innovativer Ansatz verfolgt, in dem feine Mineralpartikel als Beschichtungsmaterial verwendet werden. Im Mittelpunkt steht die Weiterentwicklung einer elektrophoretischen Abscheidungsmethode (EPD) für Nanosilika (NS) auf CF-Oberflächen mit dem Ziel, die Grenzflächenhaftung mit zementären Matrices zu verbessern. Zu diesem Zweck wurden die Auswirkungen von elektrischer Spannung, der

Behandlungsdauer sowie des pH-Werts während der Oberflächenmodifizierung auf das Haftungsverhalten und die Fasereigenschaften umfassend charakterisiert. Das Auszugverhalten der modifizierten CFs gegenüber der zementbasierten Bindemittelmatrix in Abhängigkeit vom Probenalter wurde systematisch anhand von Einzelfaserauszugsversuchen untersucht. Ergänzend zu den Experimenten wurden numerische Simulationen durchgeführt, um die Spannungsverteilung während des Ablösungsprozesses zu erläutern sowie die experimentellen Kraft-Weg-Auszugskurven anzugleichen und zu beschreiben. Neben den NS-Beschichtungen wurden amorpher Silikastaub und Microquarz zur elektrophoretischen Modifizierung der CF-Oberflächen eingesetzt und diese hinsichtlich ihres Haft- und Auszugsverhaltens vergleichend analysiert.

Die morphologischen Merkmale der modifizierten CF-Oberflächen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Mechanische Zugversuche imprägnierter CF und thermogravimetrische Analysen dienten dazu, die Auswirkungen der EPD-Modifikation auf die mechanischen Eigenschaften und die Temperaturempfindlichkeit der CF zu bestimmen. Uniaxiale quasi-statische Einzelfaserauszugsversuche wurden durchgeführt, um detaillierte Einblicke in die Grenzflächeninteraktion zwischen modifizierter CF und der umgebenden Zementsteinmatrix in verschiedenen Stadien des Auszugsvorgangs zu erhalten. Innerhalb des EPD-Prozesses wurde die Kinetik der CF-Elektrodenreaktion mit den dispergierten Partikeln der Tränkungssuspension durch zyklische Voltametrie und Zetapotenzialmessungen untersucht. Veränderungen in der Oberflächenchemie der CF und die Qualität der Beschichtung unter verschiedenen Behandlungsbedingungen werden auf diese Weise geklärt.