

复合纳米材料对混凝土及水泥砂浆的性能影响*

杨瑞海, 陆文雄, 余淑华, 李柯

(上海大学化学系, 上海 200444)

摘要:研究了加入不同比例复合纳米材料和掺 30~40% 四掺复合掺合料的胶砂和 C40 级混凝土的性能,对复配的 C40 级混凝土试块进行了氯离子和硫酸盐侵蚀试验、对复配净浆试块进行了扫描电镜 (SEM) 和差示扫描量热 (DSC) 测试,并讨论了复合纳米材料在混凝土中的不同加入方式。结果表明:相对于基准 C40 级混凝土,掺入复合掺合料和复合纳米材料配制的 C40 级混凝土的流动性和抗硫酸盐、氯离子侵蚀的能力均有所增强,其抗压强度提高约 20%;复合纳米材料掺入减水剂用于混凝土的效果优于掺入复合掺合料用于混凝土,复合纳米材料掺入减水剂中可以很好地解决纳米材料易于团聚的问题,确定了复合纳米材料的掺入方式是将复合纳米材料掺入减水剂中,掺入量为减水剂质量的 0.5~1.0%。

关键词:复合纳米材料;复合掺合料;净浆;胶砂;混凝土;抗压强度;SEM;DSC

中图分类号: TU528.04 文献标识码: A 文章编号: 1006-7329(2007)05-0144-05

Performance Influence of Composite Nano-materials on Concrete and Cement Mortar

YANG Rui-hai, LU Wen-xiong, YU Shu-hua, LI Ke

(Chemistry Department of Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The performance of cement mortar and C40 grade concrete, into which different proportion of composite nano-materials and 30%~40% of composite admixtures were mixed, was studied. The sulphate and chloride ions corrosion tests were used for C40 grade concrete, the SEM and DSC tests were used for paste hydration products, and the problem about how to add composite nano-materials into cement was discussed. The results show that the composite nano-materials and composite admixtures can increase the fluidity, sulphate and chloride ions resistance and compressive strength of C40 grade concrete, the weight of mixed composite nano-materials which were added into water reducing agents is 0.5~1.0% of water reducing agents' weight.

Keywords: composite nano-materials; composite admixtures; paste; mortar; concrete; compressive strength; SEM; DSC

随着现代材料科学的进步,作为最主要建筑材料之一的混凝土已逐渐向高强、高性能、多功能和智能化方向发展^[1,2,3]。混凝土达到高性能的技术手段主要有使用新型高效减水剂和矿物掺合料^[4,5]。前者能降低混凝土的水胶比、增大坍落度和控制坍落度损失,即赋予混凝土高的密实度和优异的施工性能;后者填充

胶凝材料的空隙、参与胶凝材料的水化反应、提高混凝土的密实度、改善混凝土的界面结构、提高混凝土的耐久性与强度。纳米材料的小尺寸,使其在结构、物理和化学性质等方面具有独特的特征,使之成为当今材料科学领域研究的热点,被科学家们誉为“21 世纪最有前途的材料”^[6]。本文进一步研究了复合纳米材料在

* 收稿日期:2007-04-08

作者简介:杨瑞海(1982-),男,江苏大丰人,硕士研究生,主要从事建筑材料研究

水泥砂浆和混凝土中的应用。

1 原材料及试验方法

1.1 原材料

水泥: 42.5 级普通硅酸盐水泥; 粉煤灰: II 级粉煤灰; 矿粉: 碱度 $B=1.77\sim 2.31$, 其活性较高; 复合纳米材料: SiO_2 、 CaCO_3 、硅灰等, 自制; 天然矿物: 石灰石、沸石、偏高岭土等磨细; 活化剂: 硫酸盐、铝酸钙、硅酸钠、硫酸亚铁、氧化钙等磨细; 砂子: 标准砂; 石子: 5 mm~25 mm 碎石, 其压碎指标为 4.8%, 粒形好, 连续级配, 符合 JGJ 53—1992 要求; 外加剂: PC 新型混凝土高效减水剂。主要原材料的化学成分表 1。

表 1 主要原材料的化学成分

wt/%	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	Loss
cement	2.5	61.8	21.4	5.8	1.6	0.4	1.62
fly ash	6.82	6.75	53.6	27.0	1.46	/	4.74
GBFS	0.25	41.1	33.5	15.4	8.0	0.62	1.55
nano-material	0.20	1.67	83.34	0.27	1.06	/	/

1.2 试验方法

1.2.1 水泥胶砂强度的试验参照 GB/T 17671—1999 测定;

1.2.2 混凝土坍落度及抗压强度的试验方法, 混凝土拌合物拌合试验参照 GB/T 50080—2002 进行;

混凝土抗压强度试验参照 GB/T 50081—2002 进行;

1.2.3 抗硫酸盐侵蚀试验方法, 采用 $100\times 100\times 100$ mm 试件, 混凝土按 GB/T 50081—2002 要求进行成型, 养护 28 d 后, 分别浸泡在装有浓度为 5% 的硫酸钠溶液、浓度为 5% 的硫酸镁溶液的塑料箱中, 同时取对比试件浸泡于清水中, 当试件浸泡 28 d 和 56 d 后, 取出测其强度。混凝土抗压强度试验参照 GB/T 50081—2002 进行;

1.2.4 氯离子侵蚀试验方法用浓度 5% 的 NaCl 浸泡, 操作方法同抗硫酸盐侵蚀试验方法;

1.2.5 扫描电镜 SEM 测试, 从破型后的净浆试样中部取出 2.5 mm~5 mm 粒状样品, 在 740 mmHg 真空度、60 °C 的干燥器中干燥至恒重后, 用导电胶将样品粘贴在铜质样品座上, 真空镀金后在日本产 S-570 型扫描电镜中观察试样微观形貌, 放大 5 000 倍进行观察;

1.2.6 差热扫描量热分析(DSC), 取出水化龄期试样, 分别将其粉磨至差热分析的实验要求, 将制作好的样品取出适量置于坩埚内, 用空气作为载气, 以 $10^\circ/\text{min}$ 的速度升温, 将样品的温度升高到 900 °C。

1.2.7 复合纳米材料的掺加方式: 1) 复合纳米材料分散于减水剂中, 并搅拌均匀; 2) 复合纳米材料掺在复合掺合料中(作对比试验), 并混合均匀。

2 试验结果与分析

2.1 复合纳米材料与复合掺合料等量取代对水泥胶砂强度的影响

表 2 胶砂配合比及试验结果

index	cement/g	composite admixtures/g	composite nano-materials	sand/g	water/g	super plasticizer/g	flexural strength		compressive strength	
							/MPa		/MPa	
							7 d	28 d	7 d	28 d
A0	450	0	0	1 350	225	0	7.2	8.2	40.9	51.7
A2	270	180	0	1 350	190	2.25	5.4	9.1	27.6	56
B2	270	180	0.1%	1 350	190	2.25	5.6	9.9	29.4	57.9
C2	270	180	0.5%	1 350	190	2.25	5.8	10.1	28.8	59.6
D2	270	180	1.0%	1 350	190	2.25	6.0	11.4	30.0	65.3
E2	270	180	1.5%	1 350	190	2.25	5.9	10.7	28.9	62.1

Attention: composite nano-materials(g)=0.1% super plasticizer(g) in B2, the others in all tables are the same to it.

本文采用的四掺复合掺合料为一定比例的粉煤灰、矿渣、天然矿物、活化剂的混合物。表 2 中, 除基准材料 A0 外, 复合掺合料取代 40% 水泥。A2 与 A0 相对比可知, 由于复合掺合料的活性发挥较慢, 复合掺合料的掺入对胶砂的早期强度无提高, 但能够明显提高

胶砂的后期强度(约 10%)。加复合纳米材料(掺入减水剂中)的 B2、C2、D2、E2 的胶砂强度相对于 A2 均有所提高, 但各提高程度有所不同。根据表 2 可知, 在其它材料加入量相同的条件下, 复合纳米材料加入量在一定范围内才能取得最佳的效果。D2 中的复合纳米

材料的加入量为减水剂质量的 1.0% 时,胶砂的抗压强度提高最大,相对于 A0、A2 分别约为 26%、15%。

2.2 混凝土试验与分析

本试验采用复合掺合料、减水剂及复合纳米材料

按不同配合比配制的 C40 级混凝土(水胶比为 0.49),下面比较复合纳米材料掺加方式、复合纳米材料掺量等因素对混凝土坍落度、抗压强度等性能的影响。

2.2.1 复合纳米材料掺入方式不同的混凝土配合比设计及结果

表 3 复合纳米材料掺加方式配合比(kg/m^3)及试验结果

index	Mix proportions of concrete / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)							compressive strength		
	cement	composite admixtures	composite nano-materials	sand	gravel	water	super plasticizer	/Mpa		
								3 d	7 d	28 d
F1	450	0	0	743	1027	180	1.8	30.1	38.9	48.2
F2	315	135	0	743	1 027	180	1.8	22.5	36.5	51.5
F3	315	135	1.0%	743	1 027	180	2.1	25.6	36.7	51.5
F4	315	135	1.0%	743	1 027	180	2.1	26.1	39.9	53.6

本试验用水泥、复合掺合料掺入不同比例的减水剂与纳米材料配制 C40 级混凝土, F1 配合比为基准混凝土,不掺加复合掺合料和复合纳米材料; F2 配合比为复合掺合料取代水泥 30%,不掺加复合纳米材料; F3 配合比为复合掺合料取代水泥 30%,复合纳米材料掺入复合掺合料,其掺量为复合掺合料质量的 1.0%; F4 配合比为自配复合掺合料等量取代水泥 30%,复合纳米材料掺入减水剂中,其掺量为减水剂质量的 1.0%。

由表 3 可知, F2、F3、F4 在 3 d 龄期的抗压强度低于 F1,但 F4 在 7 d 和 28 d 龄期时高于 F1,并且 28 d 龄期抗压强度有较大的增长。F3 与 F4 中同时参加了复合纳米材料,掺加量分别为复合掺合料的 1.0% 和减水剂的 1.0%,复合纳米材料掺加方式的不同引起

了混凝土抗压强度的不同。28 d 龄期时 F4 的抗压强度分别是 F1、F2、F3 的 111.20%、104.12%、104.06%,表明复合纳米材料的加入可以显著增大抗压强度,而且复合纳米材料掺加的方式也对混凝土的抗压强度有较大影响。F4 中纳米材料掺加到减水剂中用量远少于 F3,而抗压强度却明显高于 F3。

2.2.2 复合纳米材料(掺入减水剂中)掺量不同对混凝土的影响

掺入复合掺合料与复合纳米材料制备混凝土, G1 为等量取代水泥 30%, G2、G3、G4 为复合纳米材料的掺量分别为减水剂质量的 0.5%、1.0%、1.5%, H1 为等量取代水泥 40%, H2、H3、H4 为复合纳米材料的掺量分别为减水剂质量的 0.5%、1.0%、1.5%。

表 4 复合纳米材料掺量掺入混凝土配合比(kg/m^3)及试验结果

index	Mix proportions of concrete / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)								compressive strength /Mpa		
	cement	composite admixtures	composite nano-material	sand	gravel	water	super plasticizer	slump /mm			
									7 d	28 d	90 d
G1	315	135	0	743	1 027	180	2.1	200	30.6	44.4	53.4
G2	315	135	0.5%	743	1 027	180	2.1	210	36.7	48.5	56.9
G3	315	135	1.0%	743	1 027	180	2.1	220	39.5	52.9	63.6
G4	315	135	1.5%	743	1 027	180	2.1	180	39.5	52.9	63.9
H1	270	180	0	743	1 027	180	2.1	200	21.7	28.9	47.8
H2	270	180	0.5%	743	1 027	180	2.1	220	24.6	37.1	49.4
H3	270	180	1.0%	743	1 027	180	2.1	215	25.5	37.9	55.6
H4	270	180	1.5%	743	1 027	180	2.1	205	25.3	38.6	55.7

表 4 中, G3 的坍落度在本组中最大,而 H3 的坍落度仅小于 H2,说明复合纳米材料在减水剂这种表面活性剂中可以分散较好,团聚少,解决了复合纳米材料易于团聚的问题。复合纳米材料掺量为减水剂的

1.0% 时混凝土的流动性保持一个较好的数值。由表 4 可知,掺加纳米材料可以显著提高混凝土的抗压强度,随着纳米材料掺加量的增加,混凝土抗压强度也随之增加,但是复合纳米材料的掺量在 1.5% 与 1.0% 的

差别不大,表明复合纳米材料超过 1.0% 后混凝土抗压强度几乎没有增长,故复合纳米材料的掺量 1.0% 为宜。比较 G3 和 H3 可知,复合掺合料料取代水泥 30% 时混凝土的坍落度和抗压强度大于取代水泥 40% 的,说明掺加复合纳米材料配制混凝土的复合掺合料取代水泥 30% 为宜。

2.2.3 硫酸盐、氯离子侵蚀混凝土测试 本试验采用复合掺合料分别等量取代水泥去配制 C40 级混凝土,配合比见表 5,其中 A0 为基准混凝土配合比,A1 和 A2 分别为复合掺合料等量取代水泥 30%、40%,A2 中复合纳米材料(掺入减水剂中)的掺量为减水剂质量的 1.0%。

表 5 C40 级混凝土测试抗盐类侵蚀配合比 (kg/m³)

index	Mix proportions of concrete / (kg · m ⁻³)						
	cement	composite admixtures	composite nano-material	sand	gravel	water	super plasticizer
	A0	450	0	0	743	1 027	180
A1	315	135	0	743	1 027	180	2.1
A2	315	135	1.0%	743	1 027	180	2.1

表 6 C40 级混凝土经水、Na₂SO₄、MgSO₄、NaCl 溶液中浸泡的抗压强度对比

index	compressive strength /Mpa								
	28 d	I (water)		II (Na ₂ SO ₄)		III (MgSO ₄)		IV (NaCl)	
		28 d	56 d	28 d	56 d	28 d	56 d	28 d	56 d
A0	49.6	52.3	56.4	53.6	54.2	53.8	55.9	50.2	54.3
A1	50.3	54.1	58.7	56.8	56.5	57.9	61.9	51.4	56.8
A2	53.3	61.5	63.3	57.9	60.6	59.8	63.3	59.3	62.1

表 7 净浆配合

index	cement /g	composite admixtures/g	composite nano-material	water /g	super plasticizer/g
D0	150	0	0	60	0
D1	105	45	1.0%	45	0.45

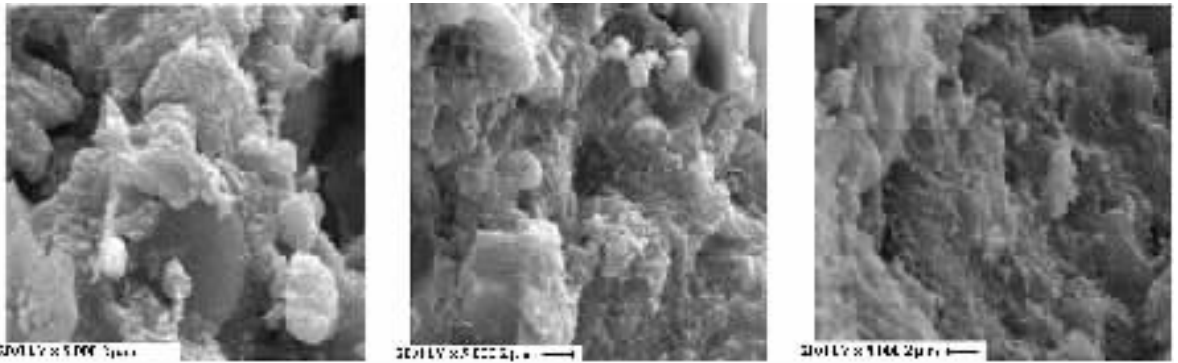


图 1 D0 基准水泥净浆 3 d、7 d、28 d(从左至右)SEM(5 000 倍)

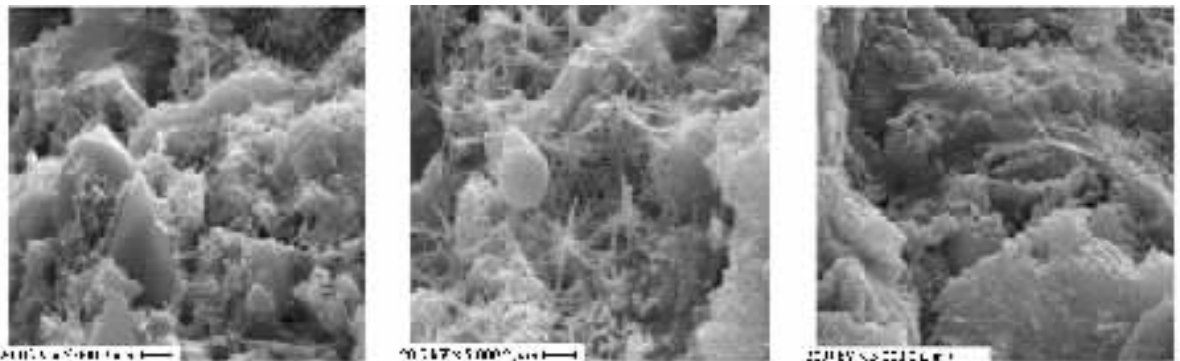


图 2 D1 含复合纳米材料与复合掺合料水泥净浆 3 d、7 d、28 d(从左至右)SEM(5 000 倍)

由表 6 可知,A1 和 A2 配合比配制的混凝土经水、Na₂SO₄、MgSO₄、NaCl 溶液 28 d 和 56 d 侵蚀后的

抗压强度均大于 A0 基准混凝土相应条件及龄期混凝土的抗压强度。A1 配合比配制的混凝土经 Na₂SO₄、

MgSO₄ 溶液浸泡 28 d 后的抗压强度均大于在水中养护混凝土的抗压强度;而浸泡 56 d 后,Na₂SO₄ 溶液浸泡的混凝土的抗压强度小于在水中养护混凝土的抗压强度,MgSO₄ 溶液浸泡的混凝土的抗压强度仍大于在水中养护混凝土的抗压强度。对于 A2 配合比配制的混凝土经 Na₂SO₄、MgSO₄ 溶液分别浸泡 28 d、56 d 后的抗压强度均小于在水中养护的混凝土相应龄期的抗压强度。于 A1、A2 配合比配制的混凝土经 NaCl 溶液分别浸泡 28 d、56 d 后的抗压强度均小于在水中养护的混凝土相应龄期的抗压强度。另外加复合纳米材料配制的混凝土的抗压强度均大于未掺加复合纳米材料配制的混凝土的抗压强度,说明复合纳米材料和复合掺合料的复配增强了混凝土抵抗硫酸盐、氯离子侵蚀的能力。

2.3 净浆水化微观分析

2.3.1 表 7 各配比的净浆样品水化至各龄期,按 1.2.5 的方法测试结果如图 1、图 2。对于 D0 而言,水化产物主要是菊花状的或纤维状的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶、片状的 Ca(OH)₂,还有少量针状的钙矾石。对于 D1 而言,除 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂ 外,还能明显观察到大量针状的钙矾石,产生一定的膨胀作用,填补了水化产物的空洞,并且 7 d 比 3 d 的水化产物中的 C-S-H 凝胶和钙矾石生成数量更多些、氢氧化钙数量减少些,总孔隙率减少,结构更加紧密;28 d 时,C-S-H 凝胶进一步增加,针状的钙矾石不太明显,说明部分晶相已向颗粒内部发展,浆体的密实度得到进一步提高。由此可知,复合纳米材料和复合掺合料的掺合有助于改善混凝土的孔结构,从而提高混凝土的强度。

2.3.2 DSC 试验配合比如表 7 所示,净浆 DSC 曲线如图 3 所示。据图 3 可知,水泥浆体的 DSC 测试中共有三个吸热峰,各在 85~90 °C、438~447 °C、660~716 °C 之间。由此可以推断 85~90 °C 是 C-S-H、Aft 的脱水峰,438~447 °C 是 Ca(OH)₂ 的脱水峰,660~716 °C 为 CaCO₃ 的脱水峰。掺加复合掺合料后的水泥净浆中,Ca(OH)₂ 的同龄期脱水峰面积减小,说明掺加复合掺合料后,活化剂激发矿粉、粉煤灰等早期水化,消耗了更多的 Ca(OH)₂,浆体产生较少的 Ca(OH)₂ 晶体。由 CaCO₃ 的同龄期脱水峰面积可以得知掺加复合掺合料和复合纳米材料后的水泥净浆中生成 CaCO₃ 增多。28 天龄期 D1 配合比配制的净浆中,C-S-H、Aft 的脱水峰的面积大于 D0 的。加入复合纳米材料后,水化产物中 Ca(OH)₂ 相减少,C-S-H、Aft 增加,说明复合纳米材料加入后与 Ca(OH)₂ 反应,这有助于提高混凝土的耐久性。

3 结论

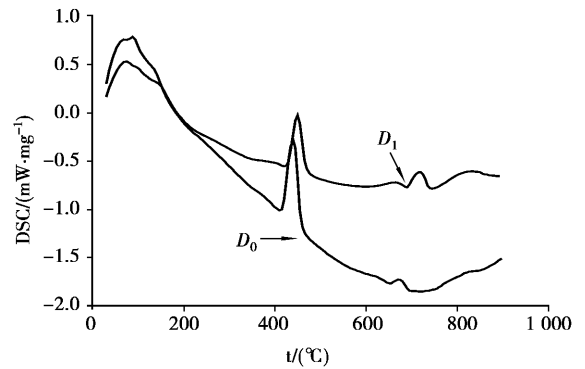


图 3 净浆 D0、D1 的 28 天龄期水化物 DSC 分析

1. 复合纳米材料与复合掺合料取代 40% 水泥能够显著提高胶砂强度,相对于基准胶砂抗压强度,最大可提高约 26%。复合纳米材料用于 C40 级混凝土可以显著改善混凝土的流动性及力学性能。

2. 复合纳米材料的掺加方式可以对混凝土的性能产生不同的影响,复合纳米材料掺入减水剂用于混凝土的效果优于作为复合掺合料用于混凝土,复合纳米材料掺入减水剂中可以很好地解决纳米材料易于团聚的问题,而且掺入减水剂的量要远小于作为复合掺合料的掺量。

3. 复合纳米材料的掺量不同对混凝土的性能产生不同的效果。复合纳米材料掺量为减水剂质量的 0.5~1.0% 时,C40 级混凝土性能的改善较好。

4. 根据 C40 级混凝土抗硫酸盐、氯离子侵蚀试验可知,复合纳米材料和复合掺合料能够提高混凝土抗硫酸盐、氯离子侵蚀的能力,其耐久性较高。

5. 掺入复合纳米材料和复合掺合料配制的净浆水化经 SEM 观察、DSC 测试可知,净浆组织结构致密,粗孔减少,细孔增多,Ca(OH)₂ 晶体的量显著减少,C-S-H、Aft 量增多,进一步说明加复合纳米材料有助于混凝土耐久性的提高。

参考文献:

- [1] 张红娟. 智能混凝土的研究进展[J]. 中国水泥, 2005, (11): 70-72.
- [2] 冯辉荣, 聂丽华等. 绿化混凝土的研究进展[J]. 混凝土, 2005, (02): 25-28.
- [3] 王冲, 蒲心诚. 粉砂高性能混凝土的研制[J]. 重庆建筑大学学报, 2001, (02): 77-80, 108.
- [4] 欧阳华林, 苏祖平等. 大掺量磨细矿渣粉高性能混凝土的试验研究[J]. 世界桥梁, 2006, (01): 56-58.
- [5] 叶建雄, 李晓箐等. 矿物掺合料对混凝土氯离子渗透扩散性研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2005, (03): 89-92.
- [6] 王景贤, 王立久. 纳米材料在混凝土中的应用研究进展[J]. 混凝土, 2004, (01): 18-21.

(编辑 胡玲)