

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2017.08.023

纳米混凝土的制备及其干缩性能研究

李伟^{1,2}, 朱浮声¹, 王晓初², 赵延明²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 沈阳大学 建筑工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

摘 要: 采用试验研究与理论分析相结合的方法, 在普通混凝土中分别掺入不同量的纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)和纳米碳酸钙(Nano-CaCO₃), 制备出新型纳米混凝土. 通过微观电镜试验分析了不同纳米材料对混凝土内部结构变化的影响规律. 通过干缩性能试验对比研究了不同纳米材料对混凝土干缩率的影响及作用机理, 并确定出最佳掺入量. 研究结果表明: Nano-SiO₂ 和 Nano-CaCO₃ 均能改变混凝土的干缩率, 但对于干缩率改变的效果不尽相同; 掺入 Nano-SiO₂ 的混凝土试件, 其干缩率随掺量的变化比掺入 Nano-CaCO₃ 试件的干缩率变化更为明显, 当 Nano-SiO₂ 的掺量为 0.5% 或 Nano-CaCO₃ 的掺量为 2.0% 时, 混凝土试件的干缩率最小. 研究还发现, 混凝土的干缩与混凝土自身密实程度、弯月面产生的数量以及内部湿度存在着动态平衡的关系.

关 键 词: 纳米混凝土; 内部结构; 干缩率; 干缩机理; 孔隙压力

中图分类号: TU 502 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2017)08-1173-05

Preparation and Dry-Shrinkage Performance of Nano-Concrete

LI Wei^{1,2}, ZHU Fu-sheng¹, WANG Xiao-chu², ZHAO Yan-ming²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Architectural and Civil Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China. Corresponding author: ZHAO Yan-ming, E-mail: 975134774@qq.com)

Abstract: Based on experimental and theoretical analysis, new nano-concrete was made by adding different dosage of nano-SiO₂ and nano-CaCO₃ into ordinary concrete. The influence of nano-materials on the internal structure of concrete was analyzed by electron microscope observation. The impact of different nano-materials on the dry-shrinkage rate of concrete was compared through the dry-shrinkage tests, and the optimal dosage of nano-material was found. Results show that both nano-SiO₂ and nano-CaCO₃ can change the dry-shrinkage rate of the concrete, however, the changing rate of dry-shrinkage for concrete with nano-SiO₂ is more obvious than that with nano-CaCO₃. When the nano-SiO₂ content is 0.5% or when the nano-CaCO₃ content is 2.0%, the dry-shrinkage rate is the minimum. It is also found that there exists dynamic equilibrium relationship between the concrete shrinkage, the dense degree of concrete and the number of meniscus and internal humidity.

Key words: nano-concrete; internal structure; dry-shrinkage rate; dry-shrinkage mechanism; pore pressure

混凝土在使用过程中往往会出现网状或其他形状等裂缝,研究表明在混凝土表面上的这些裂缝大多是混凝土收缩导致的. 这些裂缝经常出现在结构界限或者交接处^[1]. 国内外众多实验结果表明,纳米材料能够显著提高混凝土的力学性能及耐久性^[2-3]. 就目前国内外研究现状来看,针对配合比调整、掺入钢渣、粉煤灰等对混凝土干缩影响的

响的研究较多;针对纳米材料在混凝土干缩过程中的影响研究较少,目前仍停留在宏观现象上的研究,没有形成一个较为完整和全面的理论,因此有必要在这一方面进行深入研究.

1 试件制备工艺

水泥使用辽宁省本溪市工源牌水泥,强度标

号为 P. O 42. 5; 细集料为中砂, 细度模数 2. 6; 粗集料为玄武岩碎石, 最大公称粒径不超过 25 mm; 纳米二氧化硅 (Nano-SiO₂) 为亲水型, 平均粒径为 15 nm; 纳米碳酸钙 (Nano-CaCO₃) 为亲水型, 平均粒径为 45 nm. 减水剂使用聚羧酸高效减水剂, 当减水剂掺量为凝胶材料质量的 2% 时, 减水率为 30% 左右.

依据设计规程^[4], 且经过多次试配后确定混凝土配合比(质量比)为水泥: 水: 砂: 石子: 减水剂 = 1: 0. 31: 1. 529: 2. 607: 0. 025.

依据前期进行适配的效果, 并结合国内外关于混凝土干缩的现有研究成果, 确定试验有三组试件: 一组为混凝土中掺入 Nano-SiO₂ 的混凝土的试件, Nano-SiO₂ 的掺量分别为 0. 5% , 1. 0% , 1. 5% , 2. 0% (相对于水泥质量的百分数); 另一组为掺入 Nano-CaCO₃ 的试件, Nano-CaCO₃ 的掺量同样为 0. 5% , 1. 0% , 1. 5% , 2. 0% (相对于水泥质量的百分数); 最后一组为不掺纳米材料的对照组试件.

纳米材料在拌合过程中往往会吸附在骨料上, 影响其在混凝土中的分散; 若将未处理的纳米材料与水泥直接拌合, 则纳米材料会形成颗粒团聚体, 无法均匀地分散在水泥中^[5].

试件制备工艺: ①先将一半的水、纳米材料以及减水剂在烧杯中进行均匀搅拌, 使纳米材料在混合液中分散均匀; ②将水泥放入主动式搅拌机中, 一边搅拌一边均匀地加入纳米材料、水、减水剂的混合液, 搅拌 20 s; ③加入粗骨料和细骨料, 并将剩余的水冲刷搅拌混合液的容器后倒入搅拌机内搅拌 120 s; ④倒入试模内进行标准养护.

2 纳米混凝土的干缩

2. 1 干缩机理

目前, 混凝土干缩已经成为评估混凝土性能的一项重要因素, 但对于干缩机理仍存在着相当大的争论; 较多的研究者认为干缩是因为混凝土内部水分的散失或者移动^[6-7]. 在拌制试件过程中, 空气会进入到混凝土内部, 形成孔洞等缺陷, 这些孔洞往往大小不均匀. 尺寸在 50 nm 以上的大孔中往往会存在自由水, 这部分水发生损失后几乎不会对干缩造成影响^[8]; 而对于尺寸在 50 nm 以下的毛细孔, 在受到各种复杂因素包括温度、湿度、受力等共同作用时, 会发生一定数量的损失. 如图 1 所示, 毛细管水分损失后, 会形成弯月面, 弯月面表面存在着流体静张力, 凝胶颗粒为

了能够保持平衡则会产生与弯月面张力相反的力作用于弯月面. 凝胶颗粒和弯月面之间的力从属于作用力和反作用力, 在这对力的作用下, 凝胶颗粒间的距离会被拉近.

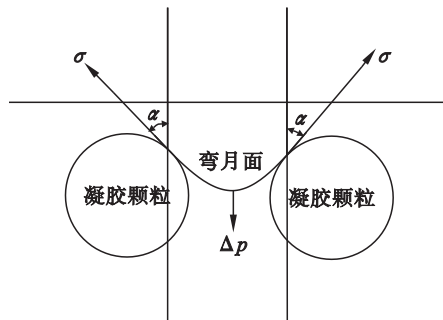


图 1 混凝土内部凝胶颗粒
Fig. 1 Gel particles in the concrete

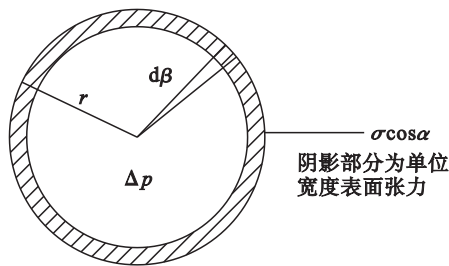


图 2 弯月面俯视图
Fig. 2 Plan view of the meniscus

图 2 为图 1 弯月面的俯视图(这里将弯月面理想化为球冠状). 分别用图 1、图 2 计算张力沿竖直方向的分力, 两种算法数值相等^[9].

$$\int_0^{2\pi} \sigma \cos \alpha \cdot r d\beta = \int_0^{2\pi} \Delta p \frac{\pi r^2}{2\pi} d\beta. \quad (1)$$

易解得 $\Delta p = p_v - p_c = 2\sigma \cos \alpha / r$. 即毛细管孔隙负压 $\sigma_s = \Delta p = p_v - p_c = 2\sigma \cos \alpha / r$. 其中, p_v 为毛细孔蒸气压, p_c 为毛细孔水压.

对于毛细管内相对湿度与孔径的关系, 可以使用 Kelvin 公式来计算:

$$\ln \phi = \frac{2\sigma M_r}{\rho R t r}. \quad (2)$$

式中: M_r 为水的相对分子质量; R 为气体常数; ρ 为水的密度; r 为孔隙半径; t 为温度. 通过解方程组可以求得

$$\Delta p = \frac{\ln \phi \rho R t \cos \alpha}{M_r}. \quad (3)$$

由式(3)可以看出, 孔隙负压与毛细管内相对湿度成正比. 也就是说, 相对湿度或毛细孔数量降低都会导致混凝土干缩率的降低.

2. 2 电镜分析

对电镜图像(图 3)进行初步比对后, 重点对掺入 0. 5% 的 Nano-SiO₂ 和掺入 2. 0% 的 Nano-

CaCO₃ 以及未掺入纳米材料的三组混凝土试件 进行对比分析.

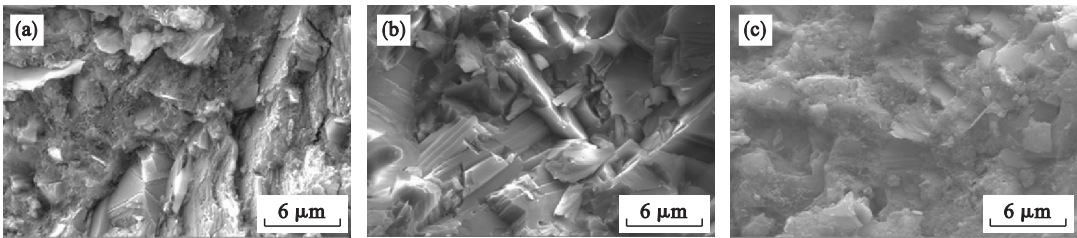


图 3 试件的电镜图像对比
Fig. 3 Comparison of EMS of specimens

(a)—未掺入纳米材料; (b)—掺入 0. 5% Nano-SiO₂; (c)—掺入 2. 0% Nano-CaCO₃.

从图 3 可见,掺入纳米材料的种类及掺量不同对混凝土内部结构的改变也各不相同:①未掺入纳米材料的试件表面相对粗糙,有大量的孔隙等缺陷出现,而掺入纳米材料后的试件相对较为密实,缺陷较少;②对比两组掺入纳米材料的混凝土试件,发现掺入 Nano-SiO₂ 的试件在密实程度上要比掺入 Nano-CaCO₃ 的试件高,并且前者表面较为光滑,缺陷较少.

2. 3 试验步骤

按照第 1 节的工艺制备试件,试件尺寸为 100 mm×100 mm×515 mm,制作完成后进行 3 天的标准养护(控制温度:20℃±2℃,控制湿度:95% RH 以上).将试件放入干缩室中进行试验.干缩室内温度为 20℃±2℃,湿度为 60%±5%.用接触式收缩仪测量试件的干缩率,对试件进行两次测量并取平均值来减小误差.

在各个龄期中,干缩率最能够表现试件的干缩性能.混凝土干缩率计算公式为^[10]

$$S_d = \frac{X_0 - X_d}{X_0} \times 100\% . \quad (4)$$

式中: S_d 表示龄期为 d 天时混凝土的干缩率; X_0 为混凝土试件的初始长度; X_d 表示龄期为 d 天时混凝土试件的长度.

2. 4 试验结果

掺入不同种类及不同剂量的纳米材料后,混凝土在各龄期试件的干缩率如表 1 及表 2 所示(纳米材料的掺量是相对于水泥质量的百分数).

表 1 和表 2 分别为掺入不同剂量的 Nano-SiO₂ 和 Nano-CaCO₃ 后混凝土试件的干缩率.通过试验数据分析发现:不论试件中是否掺有纳米材料,试件干缩都普遍存在;试件的干缩率会随着龄期的增长而不断地增大,但变化的幅度各不相同,干缩率变化幅度随着龄期的增长逐渐降低.总体来看,掺入 Nano-CaCO₃ 后试件干缩率变化相对较小,而掺入 Nano-SiO₂ 后试件干缩率的变化

范围较大.

表 1 掺 Nano-SiO₂ 混凝土各龄期干缩率
Table 1 Dry-shrinkage rate of concrete with nano-SiO₂ at different ages 10^{-6}

龄期/d	纳米材料掺量/%				
	0. 0	0. 5	1. 0	1. 5	2. 0
1	4. 96	3. 91	5. 54	9. 05	6. 94
3	22. 63	18. 13	24. 81	36. 44	28. 93
7	43. 84	36. 52	42. 57	62. 56	46. 85
16	76. 53	69. 7	77. 84	108. 74	82. 66
28	90. 52	82. 73	92. 61	126. 45	99. 74
56	102. 64	90. 44	104. 43	137. 28	117. 61

表 2 掺 Nano-CaCO₃ 混凝土各龄期干缩率
Table 2 Dry-shrinkage rate of concrete with nano-CaCO₃ at different ages 10^{-6}

龄期/d	纳米材料掺量/%				
	0. 0	0. 5	1. 0	1. 5	2. 0
1	4. 96	4. 32	7. 21	6. 32	3. 52
3	22. 63	19. 78	29. 57	25. 19	16. 21
7	43. 84	39. 62	46. 23	42. 3	34. 72
16	76. 53	74. 56	85. 88	81. 11	65. 37
28	90. 52	87. 91	96. 13	92. 83	80. 22
56	102. 64	99. 44	115. 38	108. 36	89. 63

试件的干缩率随着纳米材料掺量的增加呈现先增长后降低的趋势.在 Nano-SiO₂ 的掺量为 1. 5% 时,混凝土试件的干缩率最大;最佳掺量为 0. 5% ,此时试件的干缩率最小. Nano-CaCO₃ 在混凝土中的掺量为 1. 0% 时,混凝土试件的干缩率最大,而当掺量为 2. 0% 时,试件的干缩率最小,此时为最佳掺量.总体看来,掺入 Nano-SiO₂ 后试件干缩率随掺量的变化比掺入 Nano-CaCO₃ 试件干缩率变化更为明显.

2. 5 机理分析

1) Nano-SiO₂ 和 Nano-CaCO₃ 都可以改变混

凝土的干缩率,但对于干缩率改变的效果却不尽相同.

纳米材料数量级非常小,导致其表面原子的周边缺乏与之结合的其他原子,造成悬空键的出现,致使纳米粒子存在巨大的不饱和性,容易与其他粒子结合,形成稳定状态.除此之外,在混凝土中,Nano-SiO₂ 能够与水泥产生二次水化,使其孔隙率降低,弯月面数量也会随之减少.并且 Nano-SiO₂ 和 Nano-CaCO₃ 都具有较强的吸水性,能够一定程度地降低混凝土内部的湿度.

试验中所用到的 Nano-SiO₂,颗粒粒径要比 Nano-CaCO₃ 小,因此会具有更大的表面能,同时 Nano-SiO₂ 的吸水性也比 Nano-CaCO₃ 强;此外 Nano-SiO₂ 和水泥的二次水化反应等也会提高试件的密实度等性能.因此,Nano-SiO₂ 在混凝土中的掺量变化对试件的干缩率影响较大.在干缩率曲线(图 4)中可以看出,掺入 Nano-SiO₂ 的试件干缩率曲线较为分散,并且上下波动幅度较大,而掺入 Nano-CaCO₃ 的试件干缩率变化相对稳定,曲线之间的间距较小.

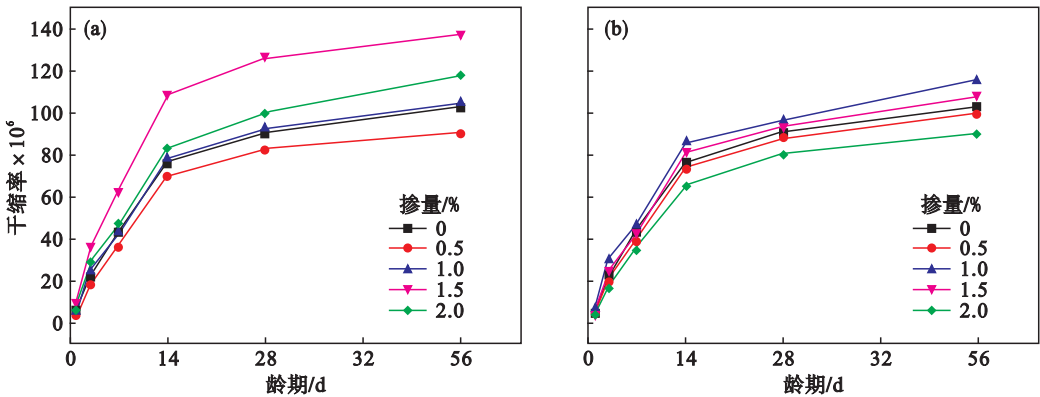


图 4 纳米材料对混凝土干缩率影响曲线
Fig. 4 Shrinkage rate curves of concrete with different dosage of nano-materials
(a)—掺 Nano-SiO₂ 混凝土; (b)—掺 Nano-CaCO₃ 混凝土.

2) 综合来说,混凝土内部湿度、弯月面数量以及试件的干缩率三者关系处于动态平衡.

内部湿度及弯月面数量的变化会造成混凝土内部应力失衡.此时,试件就会通过收缩来降低混凝土内部的孔隙负压,从而使得混凝土内部应力重新回到平衡的状态.在混凝土中适量掺入纳米材料可以减少毛细孔的数量,与之相对应的弯月面的数量也会随之减少,试件干缩率就会降低.同时纳米材料还降低了混凝土内部的湿度,导致弯月面受力增大,使得试件的干缩变形增大.从试验结果上看,增加纳米材料掺量,试件的干缩率会不断上升,而当纳米材料的掺量过大时,试件的干缩率也随之降低,这是纳米材料掺量不同时占主导部分的因素不同所致.

在 Nano-SiO₂ 或 Nano-CaCO₃ 掺量较低时,混凝土因内部湿度降幅较小,产生的收缩并不能够抵消弯月面数量减小而带来的干缩率变化,因此试件的干缩率要比普通混凝土试件低.从干缩率曲线(图 4)可知,纳米材料掺量为 0.5% 时,无论是掺入 Nano-SiO₂ 还是掺入 Nano-CaCO₃,试件的干缩率都要比普通混凝土试件低.当 Nano-SiO₂ 的掺量为 1.5% 时,试件干缩率达到峰值,而 Nano-

CaCO₃ 的掺量为 1.0% 时试件的干缩率也同样达到峰值.此时,混凝土内部湿度降低对试件干缩率的影响相对于弯月面数量减少对干缩率的影响来说更为明显,弯月面数量减小使试件干缩率下降,但是抵消不了湿度降低使试件干缩率提高的影响,因此试件的干缩率总体上得到提高.

3 结 论

1) 混凝土内部湿度、弯月面数量以及干缩率之间存在着动态平衡的关系.纳米材料不但能够改变试件的密实程度,并且可以通过改变混凝土内部湿度和弯月面数量来使干缩率发生变化.

2) 由于 Nano-SiO₂ 吸水性较强并且能够与水泥发生二次水化,因此 Nano-SiO₂ 掺量的变化对试件干缩率的影响要比 Nano-CaCO₃ 的影响更为明显.

3) Nano-SiO₂ 的掺量为 0.5% 或 Nano-CaCO₃ 的掺量为 2.0% 时,试件的干缩率都达到最低.在此掺量下,试件内部湿度变化不够明显,而弯月面数量会发生明显降低,使得试件的干缩率降低.
(下转第 1194 页)