

纳米 SiO₂ 对水泥强度的影响

丁向群,徐佳伟,尹思安

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究亲油纳米 SiO₂ 粉、亲水纳米 SiO₂ 粉、纳米 SiO₂ 溶胶对新拌砂浆力学强度的影响,确定不同性状纳米 SiO₂ 提高水泥强度的最适宜掺量. 方法 测试不同性状纳米 SiO₂ 在不同掺量、不同龄期下水泥砂浆的抗压与抗折强度;利用 X-射线衍射(XRD)与扫描电子显微镜(SEM)分析不同试验条件下水泥的水化产物. 结果 纳米 SiO₂ 均可提高水泥的早期和后期强度,但对水泥的增强效果不同,纳米 SiO₂ 溶胶对早期强度具有较好的增强作用,亲水纳米 SiO₂ 粉对后期强度的贡献较为明显. 纳米 SiO₂ 粉最佳掺量均为 1%,溶胶最佳掺量为 1.5%. 结论 掺加不同性状纳米 SiO₂ 均能够改善水泥的力学强度. 引入不同性状的纳米 SiO₂ 后,水泥水化 3 d 的水化产物中 Ca(OH)₂ 含量减少,C-S-H 和钙矾石的含量增加,钙矾石结晶程度较好,砂浆体系结构更加密实.

关键词 纳米 SiO₂;水泥;强度;最佳掺量

中图分类号 TU528.1 文献标志码 A

Influence of Nano SiO₂ on the Strength of Cement

DING Xiangqun, XU Jiawei, YIN Sian

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: In order to study the influence of lipophilic nano-SiO₂ power, hydrophilic SiO₂ power and nano silicone gel on, mechanical properties superior addition of different kinds of SiO₂ for improving the strength cement is achieved. compressive and flexural strength of cement mortar with different ages are tested based on the doping level of nano-SiO₂. Hydration products of cement mortar are analyzed by XRD and SEM. The results show that The incorporation of all kinds of nano-SiO₂ can enhance early and post strength. Nano-silicone gel has a better reinforcing effect on early strength of cement mortar while hydrophilic SiO₂ is more efficient in improving post strength; the best incorporation of all kinds of nano-SiO₂ is 1% Nano-silicone gel incorporation is 1.5%. The incorporation of nano-SiO₂ reduces the amount of Ca(OH)₂ with low degree of crystallization while promotes the generation of C-S-H gel and Aft with better crystallization degree and more compact structure.

收稿日期:2016-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51678374);国家建筑材料行业科技创新计划项目(2013-M3-8);住房和城乡建设部科技攻关项目(2015-K4-002)

作者简介:丁向群(1970—),男,教授,博士,主要从事水泥混凝土高性能化研究.

Key words: nano-SiO₂; cement; strength; superior adition

纳米材料引入水泥混凝土中可以显著改善水泥混凝土的性能. 纳米 SiO₂ 改善水泥基材料力学性能具体表现两个方面:一方面, 纳米 SiO₂ 具有火山灰活性, 能与水泥水化过程中产生的 Ca(OH)₂ 迅速发生化学反应^[1-4], 不仅能够消耗强度较低、晶粒较大的 Ca(OH)₂ 晶体, 还能促进水化硅酸钙凝胶的生成, 进而提高水泥硬化浆体的强度^[5-8]; 另一方面, 纳米材料的微细颗粒填充到水泥水化产物之间的空隙中, 发挥其微集料效应, 使结构更加密实, 有利于提高混凝土的强度^[9-10]. Zhang Minhong^[11] 等发现, 当纳米 SiO₂ 掺量为 2% 时, 可以使粉煤灰混凝土 3 d 和 7 d 的强度分别增加 30% 和 25%; 同时在矿渣混凝土中掺入纳米 SiO₂ 同样能提高混凝土的强度, 密实水化浆体孔结构, 改善过渡区的结构, 且随纳米 SiO₂ 分散程度的提高强度提高更加明显. A. M. Said^[2] 研究了纳米 SiO₂ 对混凝土抗氯离子渗透性能的影响, 使用快速氯离子渗透法测试掺入纳米 SiO₂ 混凝土的抗氯离子渗透性能. 纳米 SiO₂ 的掺入显著减少了氯离子对混凝土试样的渗透深度, 纳米 SiO₂ 提高水泥基材料抗氯离子渗透性能间接证明了其引入可以细化胶凝体的孔结构, 密实浆体结构. 但目前国内对纳米材料运用于水泥基材料的相关研究不多, 改性纳米材料对水泥混凝土性能影响的研究更少. 基于此, 笔者研究亲油纳米 SiO₂ 粉、亲水纳米 SiO₂ 粉、纳米 SiO₂ 溶胶对砂浆力学性能影响, 确定不同性状纳米 SiO₂ 提高水泥强度的最适宜掺量.

1 试验

1.1 原材料与试样制备

水泥:冀东水泥股份有限公司生产的普

通硅酸盐(PO42.5).

纳米 SiO₂:浙江宇达化工有限公司生成的纳米 SiO₂. 粒径 10 nm 的亲水纳米 SiO₂ 粉; 粒径 10 nm 的亲油纳米 SiO₂ 粉; 质量分数为 30%, 粒径 8 ~ 15 nm 的纳米 SiO₂ 溶胶.

减水剂:巴斯夫化工有限公司生产的减水率 46% 聚羧酸减水剂粉剂.

砂:普通河砂, 细度模数 2.6.

偶联剂:KH-560 型硅烷偶联剂.

根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999) 制备试样的工艺, 设计砂浆配比为 m (水泥): m (砂子): m (水) = 1:3:0.5, 单掺纳米 SiO₂ 改性水泥砂浆, 纳米 SiO₂ 分别占水泥质量的 0.1%、0.5%、1.0%、1.5%, 其中溶胶按其有效成分计算.

1.2 砂浆性能测试与分析方法

强度测试:根据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999), 分别测试其 1 d、3 d、7 d、14 d、28 d 砂浆的抗压强度和抗折强度.

X-射线粉末衍射(XRD)分析:试样经标准养护至龄期, 取样后放入温度 60 °C 的干燥箱内干燥 12 h, 研磨成粉, 利用 XRD-700; 日本日立公司生产的 X 射线衍射仪分析水化产物.

扫描电子显微镜(SEM)分析:试样经标准养护至龄期, 取样后放入温度 60 °C 的干燥箱内干燥 12 h, 破碎试件并取核心部分块状残块, 利用 S-4800 日本日立公司生产的 SEM 扫描电镜观察试块的微观形貌.

2 结果与分析

2.1 纳米 SiO₂ 对砂浆力学强度影响

亲水纳米 SiO₂ 粉对水泥力学强度的影响如图 1 所示. 由图 1 可知, 亲水纳米 SiO₂

粉对砂浆的1 d抗压强度和抗折强度均无显著影响,但可以不同程度地提高3 d到28 d的抗压强度和抗折强度.当亲水纳米 SiO_2 粉掺量达1%,其对水泥砂浆抗压强度改善效果最佳,3 d抗压强度较空白提高了18.7%,28 d抗压强度提高了18.4%;3 d抗折强度

提高了15%,28 d抗折强度提高了25.7%.抗压、抗折强度均随着掺量的提高而提高,当掺量大于1.0%后,各龄期水泥强度增长幅度逐渐变小,甚至出现随掺量增加强度降低的情况,由于随着掺量的增大,纳米 SiO_2 软团聚,而造成强度的提高效果下降.

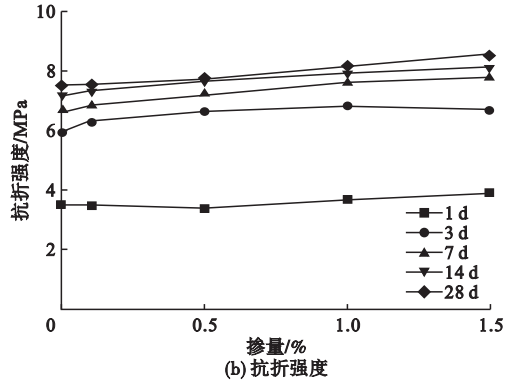
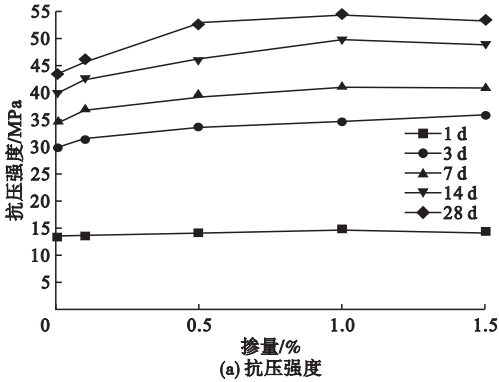


图1 亲水纳米 SiO_2 粉对水泥力学强度的影响

Fig. 1 Influence of hydrophilic SiO_2 on mechanical properties of cement

由于各龄期试样中孔隙状态、分布的不同,各龄期强度随掺量变化的趋势并非完全一致.纳米 SiO_2 具有极高的火山灰性,能够与水化形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,形成低硅钙比的二次C-S-H凝胶,其在水化过程中能够包裹熟料表面,阻碍熟料颗粒与水的接触,从而延缓了水化的进程.纳米粉体虽然具有较高的火山灰性,但是其在水化初期表现不明显^[4],所以各个掺量的1 d强度并没有明显提高,随着水化的进行,纳米 SiO_2 高火山灰性质逐渐体现出来,其不仅可以诱导 Ca^{2+} 的水化,

同时与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等发生的二次反应,降低溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度,促进水化进行^[9],因而随着龄期的增长,各掺量下力学强度都不同程度得到了提高.然而水泥砂浆中存在诸多微米级的孔隙,在没有掺入矿物掺和料的前提下,纳米级的 SiO_2 所起到超细填充效果有限^[12],因此即便增大纳米 SiO_2 掺量,其对强度提高的贡献也十分有限.

亲油纳米 SiO_2 粉对水泥力学性能的影响如图2所示.由图2可知,亲油纳米 SiO_2 粉对水泥1 d抗压强度和抗折强度提高效

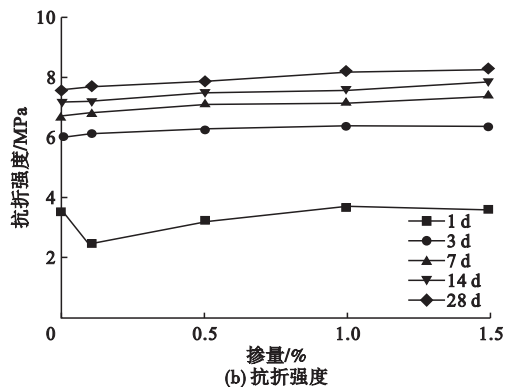
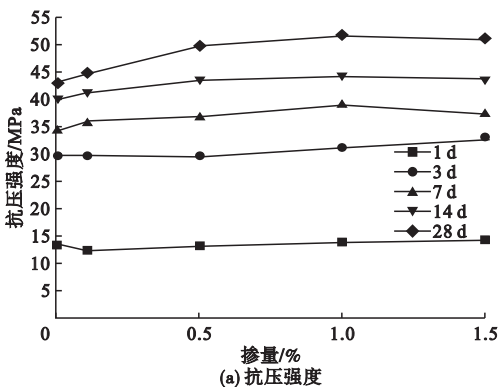


图2 亲油纳米 SiO_2 粉对水泥力学性能的影响

Fig. 2 Influence of lipophilic SiO_2 on mechanical properties of cement

果不明显甚至部分掺量出现强度下降,但可以使水泥的 3 d、7 d、14 d 和 28 d 的抗压强度和抗折强度随着掺量的增大而逐渐增高,同样当掺量大于 1.0% 后,水泥的强度,尤其是抗压强度不在增大,甚至有所降低。

亲水纳米 SiO₂ 粉与亲油纳米 SiO₂ 粉对水泥强度的影响规律相似。仅在对强度改善效果上有所差异,亲水纳米 SiO₂ 粉对水泥强度的提高效果要高于亲油纳米 SiO₂ 粉。

亲水、亲油纳米 SiO₂ 对水泥砂浆早期强度尤其是 1d 强度提高效果并不显著。纳米材料的改性不同,亲水纳米 SiO₂ 粉在浆体拌合过程甚至是早期成型过程中,其对水分子的吸附作用,造成局部需水量出现差异,其可能减少了局部早期水化的用水量^[13],降低了水泥砂浆早期的强度,亲油材料虽然带有非极性基团分子,其对水分子的吸附作用较弱,由于其非极性基团的存在,较难以与水泥体系

中的水分子键合,早期水化提高效果更是不明显。随着水化的进行,吸附的用水量逐渐被消耗,并且较好的亲水性能够更容易的与水-水泥体系产生的 Ca(OH)₂ 反应生成 C-S-H,提高了自身的密实度^[14]。所以当龄期到达 3 d 以后时,同掺量下,各龄期亲水 SiO₂ 较亲油 SiO₂ 对力学性能的提高更为显著。

纳米 SiO₂ 溶胶对水泥力学性能的影响如图 3 所示。由图 3 可知,纳米 SiO₂ 溶胶较两种纳米粉体对水泥砂浆早期强度提高作用更为显著。当纳米 SiO₂ 溶胶掺量达 1%,其 1 d 抗压强度较空白提高了 48%,3 d 强度提高了 28%。其 1 d、3 d、7 d 抗压强度均随着溶胶的掺量增大而先增大后减小,14 d 及 28 d 强度随着掺量的增加而增大。各龄期抗折强度均随着掺量的增加而增大。当水化龄期到达 14 d 后,其强度增长幅度减小,其 14~28 d 强度增长幅度不如亲水和亲油两种纳米粉大。

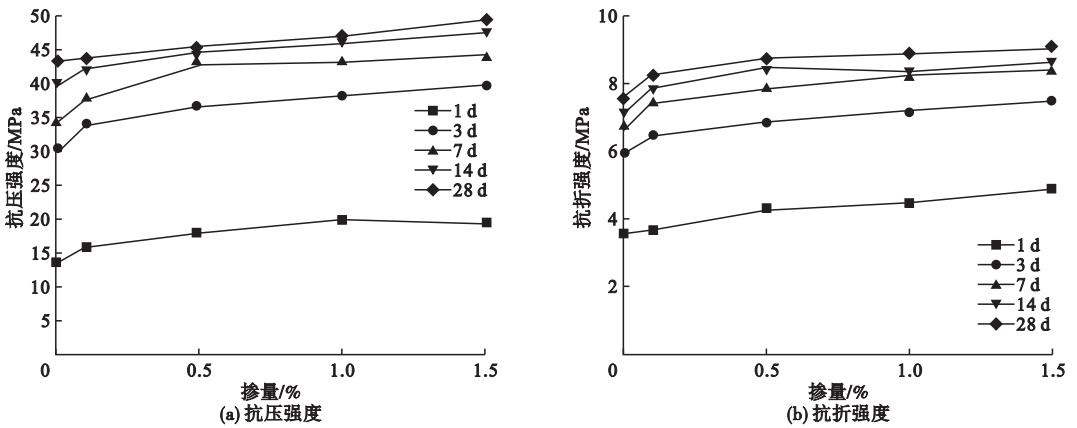


图 3 纳米 SiO₂ 溶胶对水泥力学性能的影响

Fig. 3 Influence of nano silicone gel content on mechanical properties of cement

纳米 SiO₂ 溶胶的引入,较大地提高了砂浆的早期强度,显著高于亲水、亲油纳米 SiO₂ 粉对水泥基材料的提高效果。但随着纳米溶胶掺量逐渐增大,其对早期强度的提高效果却逐渐降低。这是因为以单分子形态存在的硅溶胶具有较高的火山灰性能,其吸钙能力明显强于纳米 SiO₂ 粉剂^[15],所以其对早期强度提高显著,然而随着水化进行,其在水泥颗粒表面形成包裹层,导致水化离子向

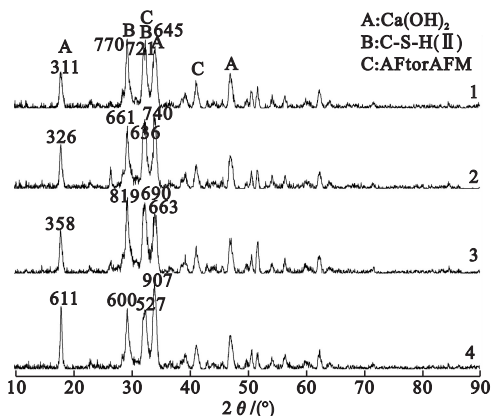
外扩散速度减小,随着掺量的增加,其对水化离子扩散作用增大,导致部分龄期抗压强度出现增长缓慢甚至降低。同时其在水化后期不具备超细填充的作用,所以随着龄期的增长,其对强度提高的效果较纳米 SiO₂ 粉剂并不显著^[16-18],其 28 d 强度虽然较空白试样有所提高,但与同掺量下的纳米粉剂相比,其对强度的提高贡献有限。

2.2 微观分析

纳米材料对早期水泥水化促进作用较为明显,故选取3 d试样进行XRD和SEM测试.

(1) XRD分析

试样经过3 d标准养护后,制备用于XRD分析样品.图4为龄期3 d空白水泥净浆、掺1%亲水纳米SiO₂粉、1%亲油纳米SiO₂粉和1%纳米SiO₂溶胶水泥净浆的X射线衍射图谱.

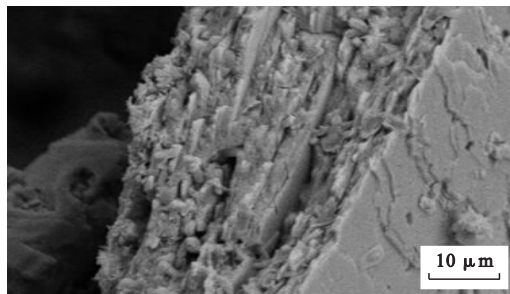


1. 纳米SiO₂溶胶;2. 亲油SiO₂粉;3. 亲水SiO₂粉;4. 空白试样.

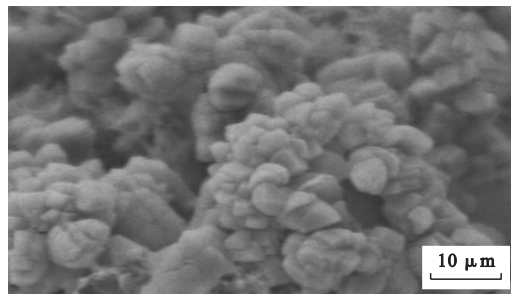
图4 试样的XRD图

Fig. 4 The XRD analysis of specimen

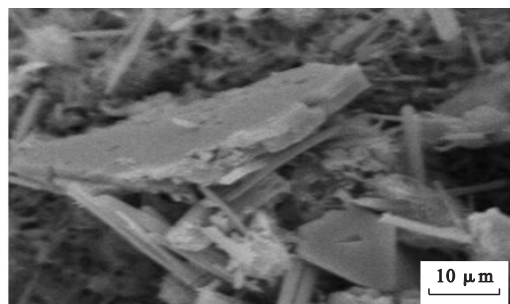
由图4可知,不同试样的3d水化物中均



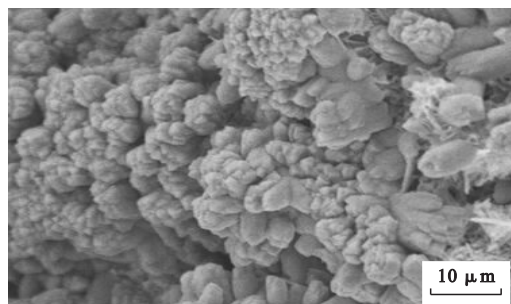
(a) 空白试件



(b) 亲水纳米SiO₂粉



(c) 亲油纳米SiO₂粉



(d) 纳米SiO₂溶胶

图5 试件的SEM图

Fig. 5 The SEM photos

含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、C-S-H(II)凝胶相以及钙矾石.随着纳米材料的引入, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰值降低,且晶相特征峰强度均低于空白试样.由于纳米SiO₂消耗了体系中产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,降低了体系中 Ca^{2+} 浓度,导致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征峰减弱,结晶程度较低^[15].掺入纳米SiO₂的试样在 29.1° 、 31.85° 处衍射峰增强,C-S-H(II)晶相特征峰随着纳米材料的引入强度均得到增强,是由于纳米SiO₂对C-S-H(II)的生成具有诱导作用,而纳米SiO₂与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成二次水化硅酸钙凝胶减少了水泥石中的孔隙,在骨架结构中间有致密产物填充,增加浆体的密实度.掺入纳米SiO₂试样中钙矾石特征峰强度较空白试样也有所提高^[19],且特征峰较为尖锐,纳米SiO₂的引入也促进了钙矾石的生成,并且其结晶程度较好^[6],因而纳米SiO₂引入产生的上述水化产物变化可能是导致砂浆强度变化的主要因素.

(2) SEM分析

试样经过3 d标准养护后,制备用于SEM分析样品.图5为龄期3 d空白水泥砂

浆、掺 1% 亲水纳米 SiO₂ 粉、1% 亲油纳米 SiO₂ 粉和 1% 纳米 SiO₂ 溶胶水泥砂浆中硬化水泥石的扫描电镜图片。

从图 5(a) 可以看出,空白水泥石中较为明显的存在氢氧化钙的片层状结构,这类结构对水泥砂浆的力学强度极为不利。图 5(b) 中,在掺入亲水纳米 SiO₂ 的水泥石中很少发现上述片层状结构,而是形成细小的 CH 晶粒并较好地与 C-S-H 凝胶紧密结合。这是由于纳米 SiO₂ 粉具有高火山灰效应,在水泥早期水化过程中,加速了氢氧化钙的消耗而促使水化硅酸钙凝胶的形成。图 5(c) 中虽然具有较多交错的针状钙矾石存在,但其中间夹杂了一些未水化的片层状氢氧化钙晶体,其之间无论分散度或是结合度均不太好^[20],这也间接证明了亲油纳米 SiO₂ 粉由于改性的原因,其对水泥石水化促进作用和强度增强作用并没有亲水纳米 SiO₂ 粉好。图 5(d) 中水泥石中的结构较 5(a) 更为密实,各个晶粒与 C-S-H 凝胶之间紧密结合,这类紧密结合的凝胶复合结构对于提高水泥砂浆的各龄期强度十分有利。因此,纳米 SiO₂ 溶胶对水泥基早期强度的改善效果最显著。

3 结 论

(1) 亲水纳米 SiO₂ 与亲油纳米 SiO₂ 在掺量为 1% 时,其对力学性能提升效果最优,纳米 SiO₂ 溶胶在掺量为 1.5% 时力学性能提升效果最优。

(2) 掺入不同性状纳米 SiO₂ 均可改善水泥的力学性能。纳米 SiO₂ 溶胶对水泥早期强度提高效果显著,亲水纳米 SiO₂ 粉对水泥后期强度提高效果明显。

(3) 引入不同性状的纳米 SiO₂ 后,水泥水化 3 d 的产物中 Ca(OH)₂ 的含量有所降低,C-S-H 和钙矾石的含量有所增加,且钙矾石结晶程度较好,各晶粒之间结合度较好,结构更为密实。

参考文献

- [1] 杨勇,冉千平,张建纲,等. 纳米粒子的制备及其在水泥基材料中的性能研究[J]. 新型建筑材料,2015,42(7):3-6.
YANG Yong, RAN Qianping, ZHANG Jianguo, et al. Preparation of nanoparticles and their properties in cement-based materials[J]. New building materials, 2015, 42(7):3-6.)
- [2] SAID A M, REINHARD T, NILS D. Influence of carbon nanotubes on the micromechanical properties of a model system for ultra high performance concrete[J]. Ultra high performance concrete, 2013(12):996-1021.
- [3] 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土强度的影响研究[D]. 长沙:湖南大学,2012.
(CAO Fangliang. Study on the effects of nano-materials on the strength of ultra high performance concrete[D]. Changsha: Hunan University, 2012.)
- [4] 马韬. 纳米颗粒火山灰活性对水泥基材料性能影响的影响及机理[D]. 杭州:浙江工业大学,2013.
(MA Tao. Effect and mechanism of pozzolanic reactivity of nano-particles on properties of cement-based materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.)
- [5] 张县云,宋学峰,高端. 纳米硅溶胶对水泥砂浆力学性能的影响及其作用机理初探[J]. 硅酸盐通报,2014(3):589-592.
(ZHANG Xianyun, SONG Xuefeng, GAO Rui. Effect of nano-silica sol on mechanical properties of cement mortar and the action mechanism[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33(3):589-592.)
- [6] 丛日竹. 纳米粉体改性水泥基材料机理的研究[D]. 南宁:广西大学,2007.
(CONG Rizhu. Research on the mechanism of modifying cement-based materials by the use of nanopowders[D]. Nanning: Guangxi University, 2007.)
- [7] 叶青. 硅溶胶对水泥基材料微观结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报,2008,36(4):425-430.
(YE Qing. Effect of silica sol dosage on me-

- chanical properties and microstructure of cement-based material[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2008, 36(4): 425 - 430.)
- [8] ZAPATA L E. Rheological performance and compressive strength of super plasticized cementitious mixtures with micro/nano-SiO₂ additions[J]. Construction and building materials, 2013(1): 708 - 716.
- [9] 王龙. 溶胶法引入纳米颗粒对水泥基材料性能的影响[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014. (WANG Long. Effects of nanoparticles introduced into the material properties of cement based sol-gel method[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.)
- [10] 姚武, 何莉. 水化硅酸钙纳米结构研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2010(38): 754 - 761. (YAO Wu, HE Li. Research progress on nanostructure of calcium silicate hydrate[J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2010(38): 754 - 761.)
- [11] GAITERO J J, CAMPILLO I, GUERRERO A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nano particles [J]. Cement and concrete research, 2008, 38(8/9): 1112 - 1118.
- [12] ZHANG Minhong, ISLAM J, SULAPHA P. Research on UHPC with nano SiO₂ [J]. Cem concr compos, 2012, 34(5): 650 - 662.
- [13] SAEZ F Bosque, SIFT M R. FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by hydrating tricalcium silicate [J]. Construction and building materials, 2014(52): 514 - 523.
- [14] 张巨松, 李宗阳, 张娜, 等. 水泥基灌浆料工作性的实验[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2013, 29(6): 1072 - 1077. (ZHANG Jusong, LI Zongyang, ZHANG Na, et al. Experimental study on workability of cement-based grouting material [J]. Journal of Shenyang jianzhu university(natural science), 2013, 29(6): 1072 - 1077.)
- [15] 卢忠远, 徐迅. 纳米 SiO₂ 对硅酸盐水泥水化特性的影响[J]. 西南科技大学学报, 2006, 9(5): 581 - 585. (LU Zhongyuan, XU Xun. Effect of nano-SiO₂ on hydration character of portland cement[J]. Journal of building materials, 2006, 9(5): 581 - 585.)
- [16] PARK Jungjun, KANG Setae, KOH Kyungtaek, et al. Influence of ingredients on the compressive strength of UHPC as a fundamental study to optimize the mixing proportion [J]. Ultra high performance concrete, 2013(54): 1024 - 1032.
- [17] KAY W, ANTONIA E N, GUSTAVO J. Ultra high performance concrete with compressive strength exceeding 150MPa(22ksi): A simpler way[J]. ACI materials journal, 2011, 108(6): 46 - 54.
- [18] THOMAS J J, JENNINGS H M, Chen J J. Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement [J]. The journal of physical chemistry, 2009, 113(11): 4327 - 4334.
- [19] 刘丹, 杜应吉, 史凯方. 纳米二氧化硅对活性粉末混凝土力学性能影响的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2011(12): 127 - 130. (LIU Dan, DU Yingji, SHI Kaifang. Research of the influence of the reactive powder concrete mechanical properties by nano-silica[J]. China rural water and hydropower, 2011(12): 127 - 130.)
- [20] URSULA S, ANETTE M. Optimization the packing density of aggregates [J]. Ultra high performance concrete, 2011(56): 1131 - 1140.