

应用纳米微粉提高混凝土抗渗 抗冻性能的试验研究^{*}

杜应吉^{1, 2}, 韩苏建¹, 姚汝方¹, 李元婷¹

(1 西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2 河海大学 土木学院, 江苏 南京 210024)

[摘 要] 利用纳米微粉的高化学活性和微粒性, 通过混凝土耐久性试验研究, 研制新型混凝土改性剂。结果表明, 当纳米微粉的掺量为 1 g~3 g/kg 时, 其施工成本与市售外加剂相当, 这时混凝土的抗渗等级提高 30%, 抗冻等级提高 50%。

[关键词] 纳米微粉; 改性剂; 混凝土; 抗渗性; 抗冻性

[中图分类号] TU 502; TU 528 042 [文献标识码] A [文章编号] 1671-9387(2004)07-0107-04

抗渗性和抗冻性是混凝土耐久性的两个重要方面, 其优劣主要取决于混凝土内部的孔隙率大小、孔径和孔隙特征^[1]。混凝土是由水泥、细骨料和粗骨料加水后形成的塑性拌和物, 其是以水泥浆封堵砂浆中的孔隙, 以砂浆填充粗骨料的间隙, 凝结硬化而形成的人工石材。但由于水泥浆中的细小孔隙不能完全封堵, 导致混凝土的抗渗性和抗冻性劣化^[2]。目前, 改善混凝土抗渗抗冻性的主要措施有掺加外加剂(抗裂防渗剂等)和沥青、丙乳、环氧等有机材料, 但改性效果尚不满意^[3]。

普通硅酸盐水泥的颗粒粒径通常为 7~200 μm 。对于普通水泥硬化浆体, 其总孔隙率为 15%~30%, 分为 10~100 nm 的水化硅酸钙凝胶孔, 以及由水泥水化产物间气泡、裂缝所组成 100 nm 至几个毫米的毛细孔等^[4]。加入混凝土外加剂和掺合料等后, 可使粒径大于 400 nm 的大孔比例降低, 但小于 150 nm 的微孔含量却相应增加, 且水化硅酸钙

凝胶之间化学作用较弱^[5]。

加入纳米微粉后能有效地减少水泥硬化浆体中的 5~150 nm 微孔, 且纳米微粉能与水化产物结合, 形成以纳米微粉为晶核, 其表面形成水化硅酸钙凝胶相的网络状结构, 从而极大地改善混凝土的耐久性^[6]。因此, 利用纳米微粉的高化学活性和微粒性, 改善水化产物的微观结构, 进而提高混凝土的抗渗抗冻性能值得深入研究^[7]。本研究通过多组对比试验, 分析了掺加纳米微粉对水泥安定性、凝结时间及混凝土抗渗、抗冻性能的改性效果, 以期纳米微粉在混凝土领域的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 水 泥

采用“秦岭”32.5 普通硅酸盐水泥, 其主要化学成分为: SiO_2 16.6 g/kg, CaO 65.6 g/kg。其物理力学指标试验结果见表 1。

表 1 水泥的物理力学指标试验结果

Table 1 Experimental results of physical and mechanical items of cement

细度/% Fineness	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) Density	抗压强度/ MPa Compressive strength		抗折强度/ MPa Flexural strength	
		3 d	28 d	3 d	28 d
9.6	3.01	25.4	39.7	5.1	8.4

1.2 细骨料

选用细度模数为 2.0 的渭河细砂, 其松散密度为 1.41 g/cm^3 , 含水率 1.2%, 含泥量 1.1%。

1.3 磨细矿渣

SiO_2 含量为 97.23 g/kg, CaO 含量为 0.079 g/kg, 比表面积为 22 m^2/g , 平均粒径 240 nm, 密度

^{*} [收稿日期] 2003-10-15

[基金项目] 国家 863 计划项目(2002AA 2Z4131; 2001AA 242071)

[作者简介] 杜应吉(1963-), 男, 陕西咸阳人, 高级工程师, 博士, 主要从事混凝土耐久性试验研究。

2.22 g/cm³。

1.4 纳米微粉

选用舟山明日纳米材料厂生产的纳米微粉,其 SiO₂ 含量为 99.9 g/kg, CaO 含量为 0.006 g/kg, 比表面积为 160 m²/g, 平均粒径 15 nm, 密度 2.12 g/cm³。

1.5 试验方法及测试项目

按照试验原材料的高效性、微量性、经济性及着重改善混凝土抗渗抗冻性的原则,设计试验配比;按照由简单到复杂的顺序,依次进行水泥净浆、砂浆、混凝土试验,重点应放在砂浆试验上,因为砂浆可基本反映相同 W/C 时混凝土的有关性质,且试验条件较易控制。试验前应先将纳米微粉和其他材料预先混合。

试验测试项目有抗压强度、抗折强度、抗渗系数、渗水高度、抗冻等级、强度损失、质量损失。

2 结果与分析

2.1 纳米微粉对混凝土(砂浆)凝结硬化性能的影响

由于纳米微粉的微粒性和高活性,使得水泥浆的反应面积和途径增大,表面效应增强。因此,与普通砂浆(混凝土)试件相比,掺加纳米微粉的砂浆(混凝土)试件内部的水化反应快且发展充分。试验表明,纳米微粉的掺量不宜过大,因为纳米基材料要消耗大量的水化水,从而对水泥粒子的水化过程形成阻碍,因而掺量过大反而使其凝结时间变慢^[8]。

从图 1 可以看出,当纳米微粉的掺量为 0~3 g/kg 时,随纳米微粉掺量的增大,水泥净浆初凝时间和终凝时间逐步缩短。当掺量为 3 g/kg 时,掺加

纳米微粉的水泥净浆初凝时间较普通净浆缩短了 66%, 终凝时间则缩短了 47%, 其对砂浆(混凝土)凝结硬化性能的影响非常明显;当其掺量超过 3 g/kg 后,水泥石的凝结时间开始缓慢增加,但仍小于普通试件。

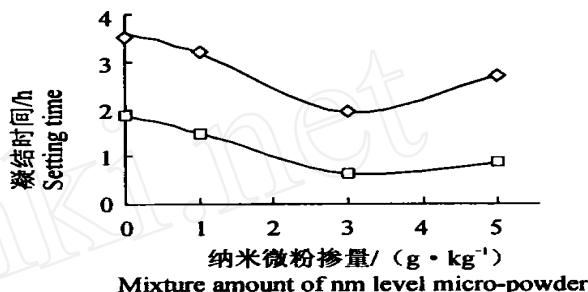


图 1 水泥净浆凝结时间试验结果

- □ - 初凝时间; - ◇ - 终凝时间

Fig 1 Experimental results of cement setting time

- □ - Initial setting time; - ◇ - Final setting time

2.2 掺加纳米微粉对水泥净浆安定性的影响

按照水泥试验标准(GB/T 1346-2001),用沸煮法检验掺加纳米微粉的水泥净浆饼的安定性,经观察发现,该改性试饼无弯曲、松脆、龟裂、崩溃等不安定现象。在试验过程中还可以看到,掺加纳米微粉试件的粘聚性、保水性得到明显改善。因为掺加纳米微粉后水泥石中 f-CaO 和 f-MgO 的含量变化不大甚至减少,且掺加的磨细矿渣可以增加水泥浆的粘度,提高了抗压强度和抗弯能力,从而提高了水泥浆的安定性^[9]。

2.3 掺加纳米微粉对砂浆强度的影响

从图 2~图 4 可以看出,掺加纳米微粉可以明显提高砂浆的抗压强度和抗折强度。

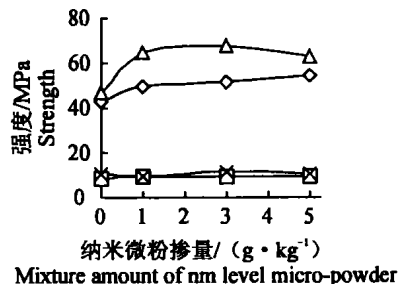


图 2 水灰比 0.38 时的抗压、抗折强度
- ◇ - 7 d 抗压强度; - □ - 7 d 抗折强度;
- △ - 28 d 抗压强度; - × - 28 d 抗折强度

Fig 2 Compressive and flexural strengths at the water-cement ratio of 0.38
- ◇ - 7 days' compressive strength;
- □ - 7 days' flexural strength;
- △ - 28 days' compressive strength;
- × - 28 days' flexural strength

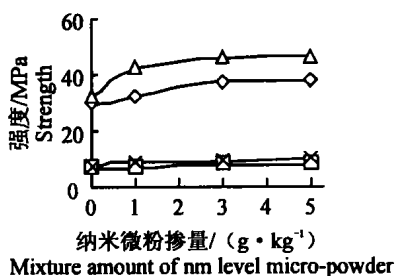


图 3 水灰比 0.48 时的抗压、抗折强度
- ◇ - 7 d 抗压强度; - □ - 7 d 抗折强度;
- △ - 28 d 抗压强度; - × - 28 d 抗折强度

Fig 3 Compressive and flexural strengths at the water-cement ratio of 0.48
- ◇ - 7 days' compressive strength;
- □ - 7 days' flexural strength;
- △ - 28 days' compressive strength;
- × - 28 days' flexural strength

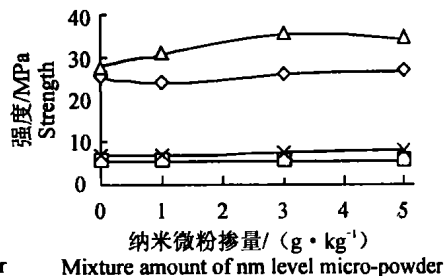


图 4 水灰比 0.58 时的抗压、抗折强度
- ◇ - 7 d 抗压强度; - □ - 7 d 抗折强度;
- △ - 28 d 抗压强度; - × - 28 d 抗折强度

Fig 4 Compressive and flexural strengths at the water-cement ratio of 0.58
- ◇ - 7 days' compressive strength;
- □ - 7 days' flexural strength;
- △ - 28 days' compressive strength;
- × - 28 days' flexural strength

图 2~4 表明, 在不同水灰比和龄期下, 砂浆的抗压、抗折强度均随纳米微粉掺量的增加而变化, 且总体呈增加的态势。当 $W/C=0.48$ 时, 砂浆(混凝土)的强度较高(图 3); 当纳米微粉的掺量为 $3\sim 5\text{ g/kg}$ 时, 7 d 抗压、抗折强度均达最大值, 分别比基准组强度提高 29.7% 和 17.9%; 当纳米微粉掺量为 5 g/kg 时, 28 d 抗压、抗折强度均达最大值, 分别比基准组强度提高 44.2% 和 17.7%。

综合分析图 2~4 可知, 当 W/C 为 $0.38\sim 0.58$, 纳米微粉掺量 $3\sim 5\text{ g/kg}$ 时, 7 d 抗压强度和

抗折强度分别比基准组强度提高 $5.1\%\sim 29.7\%$ 和 $3.7\%\sim 17.9\%$; 28 d 抗压强度和抗折强度分别比基准组提高 $27.9\%\sim 44.2\%$ 和 $9.2\%\sim 17.7\%$ 。

2.4 纳米微粉对混凝土抗渗性能的影响

掺加纳米基混凝土改性剂后, 混凝土内的大孔和微孔均大幅下降, 使混凝土的密实度提高, 从而提高了混凝土(砂浆)的抗渗性。从图 5、6 和表 2 可知, 掺加纳米基混凝土改性剂后, 砂浆(混凝土)的抗渗性至少比同配比的普通砂浆(混凝土)提高 30% 以上。

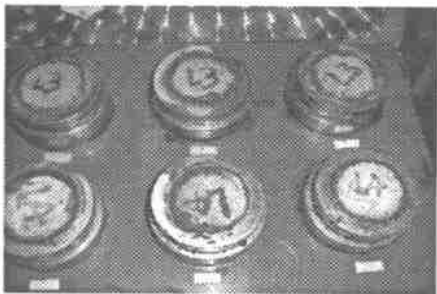


图 5 砂浆抗渗性对比
L3. 普通砂浆; L4. 改性砂浆

Fig. 5 Impermeable comparison experiment of mortar
L3. Ordinary mortar; L4. Property-improved mortar

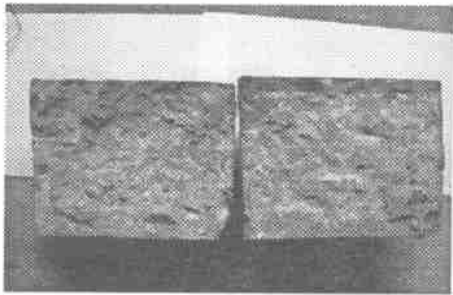


图 6 混凝土渗水高度对比
左侧. 普通混凝土; 右侧. 改性混凝土

Fig. 6 Comparison of permeable height of concrete
Left. Ordinary concrete; Right. Property-improved concrete

表 2 砂浆(混凝土)抗渗性试验结果

Table 2 Experimental results of mortar (concrete) permeability-resistance

类别 Type	砂浆 Mortar		混凝土 Concrete	
	最大水压/MPa Maximum water pressure	抗渗系数/(MPa·h) Impermeable coefficient	最大水压/MPa Maximum water pressure	渗水高度/cm Permeable height
普通 Ordinary cement	0.10	0.174	1.20	5.1
改性 Property-improved cement	0.30	0.354	1.20	1.7

注: 砂浆 M 7.5; 混凝土 C20; 改性剂掺量为 50 g/kg 。

Note: M 7.5 mortar; C20 concrete; The mixing amount of property-improved admixture is 50 g/kg

2.5 纳米微粉对混凝土抗冻性能的影响

采用 M 7.5 的试件, 用慢冻法进行试验。在冻融 15 次后, 掺加 50 g/kg 纳米基混凝土改性剂的试件 E32 与普通试件 E12 外观如图 7 所示。由图 7 可见, 掺加纳米基混凝土改性剂后, 极大地改善了混凝土内部的孔隙结构, 封堵了孔径小于 150 nm 的微孔, 使得混凝土的密实度大大增强, 减少了混凝土结构内的孔隙水存量, 从而避免了由于孔隙水结冰膨胀而产生裂缝导致的混凝土结构破坏^[10]。

进一步试验发现, 掺有纳米基混凝土改性剂的试件 E32, 在冻融 60 次后才发生冻融破坏。对试验数据分析可知, 掺加改性剂后其抗冻性至少提高 50% 以上。

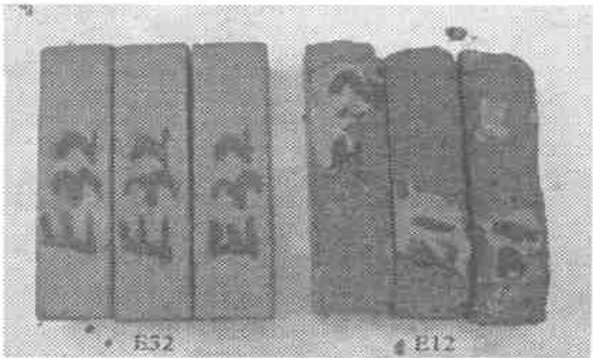


图 7 E12 与 E32 试件冻融 15 次后的外观比较

Fig. 7 Appearance comparison between E12 example and E32 example after 15 recycles of freeze-thaw

3 结论与讨论

在砂浆(混凝土)中,纳米微粉可作为“添加剂”使用,其掺量可控制为 1~3 g/kg,初步试验认为,

优选的改性剂掺量为 30~50 g/kg。采用这种新型改性剂,除可显著改善混凝土强度等力学性能外,还可大大改善节水工程混凝土最重要的抗渗性和抗冻性,而其增加的施工成本与市售混凝土外加剂相当。

[参考文献]

- [1] 杨久俊 混凝土科学未来发展的思考[J]. 混凝土, 2001, (3): 25- 28
- [2] 李安国, 曲 强 渠道防渗工程技术[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 1998 125- 127.
- [3] 杨 静 21 世纪的混凝土材料——环保型混凝土[J]. 水泥与混凝土制品, 1999, (3): 36- 37.
- [4] 张立德 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2002 185- 190
- [5] 林保玉, 吴绍章 混凝土工程新材料设计与施工[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 1998 104- 124
- [6] 贺鸿珠, 史美伦 粉煤灰对地铁杂散电流的抑制作用[J]. 混凝土与水泥制品, 2001, (1): 13- 16
- [7] 冯乃谦 高性能混凝土[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1996 12- 50
- [8] 李 田, 刘西拉 混凝土结构耐久性分析与设计[M]. 北京: 科学出版社, 1999 5- 10
- [9] 关羽刚, 孙 伟, 缪昌文 基于可靠性与损伤理论的混凝土寿命预测模型[J]. 硅酸盐学报, 2001, (1): 26- 28
- [10] 叶 青 纳米复合水泥结构材料的研究与开发[J]. 新型建筑材料, 2002, (1): 15- 19

Experimental study on improving permeability resistant and frost-resistant properties of concrete with nm level micro-powder

DU Ying-ji^{1,2}, HAN Su-jian¹, YAO Ru-fang¹, LI Yuan-ting¹

(1 College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest Sci-Tech University of

Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210024, China)

Abstract: The new property-improved concrete admixture is studied through the experiment on durable properties of concrete utilizing high chemical active property and micro-particle property of nm level micro-powder. The results show that the cost of concrete with a mixing amount of micro-powder between 1 g/kg and 3 g/kg is basically the same as that of concrete with ordinary admixtures and its permeability-resistant level increases by 30% and frost-resistant level by 50%.

Key words: nm level micro-powder; property-improved admixture; concrete; permeability-resistant property; frost-resistant property

(上接第 106 页)

Ecological effect of planting forage Lotonon in orchard

ZHANG Fan¹, YANG Zheng-li², WEN Shi-lin², SU Zi-you¹

(1 College of Resources and Environmental Science, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Soil and Fertilizer Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing, 100081, China)

Abstract: Ecological effect of planting Lotonon in orchard was studied. The result showed that the treatment of planting forage Lotonon could enhance 5.3% soil moisture content in average, soil surface temperature could decrease 9.98 °C (08-09 observation) in hot period; planting forage Lotonon could improve soil fertility, soil organic matter increases 19.5%, total P increases 34.5%, available N increases 13.2%, available K increases 16.11% and show significant difference.

Key words: orchard; lotonon; ecological effect