

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性水泥混凝土抗盐冻性能研究

孙琳

(广东省交通规划设计研究院股份有限公司, 广东 广州 510507)

**摘要:**通过慢冻法试验以单位面积剥蚀量及相对动弹模量为评价指标研究不同掺量下纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土抗盐冻融循环能力,并进行三点弯曲试验,研究其断裂韧度及断裂能损失率,基于此建立水胶比  $W/B=0.31$  时的盐冻融损伤回归方程。结果表明:经过纳米 SiO<sub>2</sub> 改性的混凝土抗盐冻融性能明显提升,在 60 次冻融循环之内,2.0% 掺量下最大可分别提升混凝土约 70% 单位面积剥蚀量、24.2% 相对动弹模量、29.5% 断裂韧度及 10.9% 断裂能,且纳米 SiO<sub>2</sub> 存在最佳掺量范围 1.5%~2.0%;在  $W/B=0.31$  时,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土单位面积剥蚀量、相对动弹模量、断裂韧度损失率以及断裂能损失率与其掺量、冻融次数之间存在较为显著的数学关系。

**关键词:**纳米 SiO<sub>2</sub>; 改性水泥混凝土; 单位面积剥蚀量; 相对动弹模量; 断裂特性参数; 抗盐冻性能

水泥混凝土由于其较高的承载能力及安全舒适等特点成为国内外应用最广的路用材料,然而其具有低抗弯拉强度、高刚度及高脆性等不足,使其服役期间经常出现断裂等破坏,严重影响其使用功能及服役寿命。近年来纳米材料应用越来越广,逐渐被广大道路研究者应用于道路材料中。纳米 SiO<sub>2</sub> 由于其物理填充作用、优越的稳定性、补强性及更为彻底的火山灰效应,国内外众多学者对其在混凝土结构中的应用情况展开了大量研究。

纳米 SiO<sub>2</sub> 应用于混凝土中其微观结构、水化性能、力学性能均有明显的提高。纳米 SiO<sub>2</sub> 可以促进混凝土水化,并在水化早期与 Ca(OH)<sub>2</sub> 迅速发生二次水化反应,生成更为稳定的 C—S—H 凝胶,且在掺量为 0.25%~3% 时其诱导水化反应进程速度更快。Salkhordeh 等及 Hosseini 等均发现纳米 SiO<sub>2</sub> 的掺入可极大提高混凝土的抗压强度,10% 掺量水平可提升约 64.86% 的混凝土 28 d 抗压强度。同时纳米 SiO<sub>2</sub> 对混凝土的抗弯拉强度及疲劳寿命亦有大幅度提升,

李朋飞等研究发现,0.75% 掺量水平下,其改性混凝土抗弯拉强度可提升 7.4% 以上,同时在 0.75、0.80、0.85 的应力水平下,混凝土疲劳寿命可分别提升 48.4%、48.6%、68.6%。此外,徐晶等采用纳米压痕技术对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土界面过渡区(ITZ)进行表征,并建立了分析模型,结果发现,纳米 SiO<sub>2</sub> 由于其自身的物理填充作用及火山灰效应产物,极大填充了混凝土内部微孔,并主要提高了 ITZ 的力学强度,可提高 60% ITZ 与浆体之间的模量,明显改善 ITZ 的微观结构。

纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土具有更好的微观结构、水化性能、力学性能,然而水泥混凝土路面服役过程中往往由于温度、水分、盐离子等影响而受到冻融破坏,因此,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土能否具有良好的应用前景,其抗盐冻融循环性能至关重要,目前,国内外学者对此研究尚且不足。基于此,该文将以单位面积剥蚀量及相对动弹模量为评价指标对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土进行抗盐冻试验,同时利用三点弯曲试验,并以断裂韧度及断

- \*\*\*\*\*
- [6] 武建民,张雪林,陈忠达,等. 改性沥青中 SBS 剂量检测方法[J]. 交通运输工程学报,2012(3).
- [7] 刘博. 改性沥青中 SBS 含量物理检测方法研究[D]. 中南大学硕士学位论文,2013.
- [8] Loucks D A, Seguin F P. Analysis of asphalt: US, 4990456[P], 1991-02-05.
- [9] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

裂能为参数,评价其经受盐冻循环后的性能损失,最后以试验结果建立盐冻融循环损伤回归方程。研究结果将对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土实际工程的施工及冻融损伤预测提供依据。

1 试验

1.1 原材料

试验采用 P. O. 42.5 级普通硅酸盐水泥,其物理力学性能如表 1 所示;粗集料采用粒径为 4.75~9 mm 及 9.5~19 mm 的反击破花岗岩碎石,表观密度为 2.71 g/cm<sup>3</sup>,其最大堆积密度时混合比例为 1:4;细集料为细度模数为 2.70 的河砂,含泥量为 0.62%,

表 1 水泥物理力学性能指标

强度等级	细度/(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	安定性/mm	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
42.5	390	1.0	178	243	6.8	9.1	34.7	52.2

表 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 参数指标

质量分数/%	平均粒径/nm	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	pH 值
99.8	10	5 850	6.0

表 3 混凝土配合比

编号	组成成分/(kg·m <sup>-3</sup> )					
	SiO <sub>2</sub>	水泥	水	粗集料	砂	减水剂
1 <sup>#</sup>	0					
2 <sup>#</sup>	2.49					
3 <sup>#</sup>	4.98					
4 <sup>#</sup>	7.47	498	154	1 033	738	3.87
5 <sup>#</sup>	9.96					
6 <sup>#</sup>	12.45					

1.3 试验设计

根据表 3 配合比制作 100 mm×100 mm×400 mm 的小梁试件,借鉴美国 ASTM C672—2003 规范中的冻融循环升降温制度(慢冻法)采用整体受冻方法对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土进行抗盐冻试验,并根据 GBJ 82—85《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法》以单位面积剥蚀量、相对动弹模量及断裂特征参数为评价指标。

试件成型并标准养护 24 d 后,在 4% 的 NaCl 溶

液表观密度为 2.63 g/cm<sup>3</sup>;减水剂为 JB—ZSC 型聚羧酸高性能减水剂,减水率为 26%,含气量为 3.1%。纳米 SiO<sub>2</sub>(NS)采用固体粉末状,参数指标如表 2 所示。

1.2 配合比设计

试验中以基准水胶比 W/B=0.31 的 C40 混凝土为载体,新拌混凝土坍落度在 36~44 mm 范围内波动,满足 JTG F30—2003《公路水泥混凝土路面施工技术规范》中 25~50 mm 的要求,其 7、28 d 抗弯拉强度分别为 5.43、6.52 MPa,28 d 抗压强度为 49.72 MPa,试验中纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量为水泥质量的 0.5%(2<sup>#</sup>)、1.0%(3<sup>#</sup>)、1.5%(4<sup>#</sup>)、2.0%(5<sup>#</sup>)、2.5%(6<sup>#</sup>)。具体配合比如表 3 所示。

液中浸泡至 28 d,开始进行试件初始质量、动弹模量及断裂特征参数测试,然后对试件进行冻融循环,以(-17±2.8)℃的低温试验箱内冻结 16~18 h 及常温(23±1.7)℃中融化 6~8 h 为一次循环,每 10 次冻融循环后测试试件质量、动弹模量及断裂特征参数。

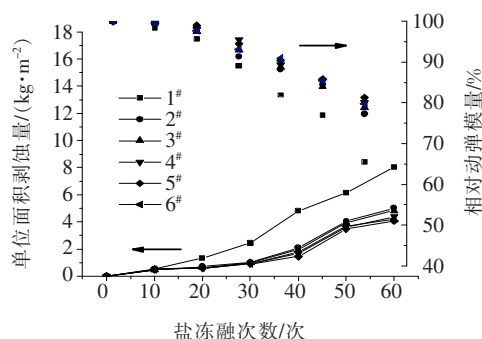
研究以断裂韧度及断裂能为断裂特征参数,采用 MTS—810 万能试验机进行三点弯曲试验测试断裂性能,加载速度为 0.02 mm/min,并在测试前于试件跨中底部预制 1 cm 深、1~2 mm 宽的裂缝,以保证加载过程中裂纹朝同一方向扩展,同时利用高精度夹式引伸计获得试件的 F—CMOD(裂缝开口位移曲线),并通过计算确定混凝土的断裂韧度 K<sub>IC</sub> 及断裂能 G<sub>f</sub>。

2 结果与分析

2.1 单位剥蚀量及相对动弹模量

图 1 为盐冻融循环后纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土单位面积剥蚀量及相对动弹模量测试结果。

由图 1 可见:在盐冻融循环条件下,纳米 SiO<sub>2</sub> 的掺入,使得混凝土单位面积剥蚀量有了明显的降低,在冻融循环次数较少时,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土未显示出较优的抗冻性能,其单位面积剥蚀量与基准组混凝土大致相近,然而随着冻融循环次数的增加,掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 组混凝土表现出优良的抗冻性能,其单位面积剥

图1 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土抗盐冻性能试验结果

蚀量较未掺加组混凝土显著减小,同时,纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量的增加对混凝土单位面积剥蚀量的影响并不显著,其降低效果仅随着掺量的增加有稍许的提高,并在掺量高于 2.0% 后有些许下降。经历 40 次盐冻融循环后,2.0% 掺量下 4# 组混凝土单位面积剥蚀量降低效果最显著,较基准组减少近 70%。60 次盐冻融循环后,2#~6# 组纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土单位面积剥蚀量分别比基准组低 37.5%、39.86%、45.5%、49.4%、47.6%。由相对动弹模量测试结果可见:纳米 SiO<sub>2</sub> 对盐冻融后混凝土的相对动弹模量亦有较大提升,随着盐冻融次数的增加,纳米 SiO<sub>2</sub> 对其改善效果越显著,且随着纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量的增加,其提升效果表现出先增大后减少的现象。60 次盐冻融循环后,2.0% 纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量下,其改性混凝土相对动弹模量可较基准组混凝土提高 24.2%,而 2.5% 纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量仅可提升 21.8%。

纳米 SiO<sub>2</sub> 掺入后,在混凝土内部参与水化反应,并与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应,可增大 C—S—H 凝胶含量,增加混凝土结构致密性,减少混凝土内部孔隙数量,从而切断外界水分进入混凝土内部的通道,进而对混凝土抗盐冻融循环能力有明显提升作用。

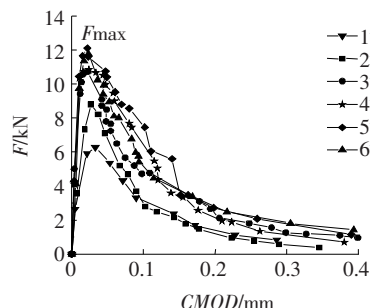
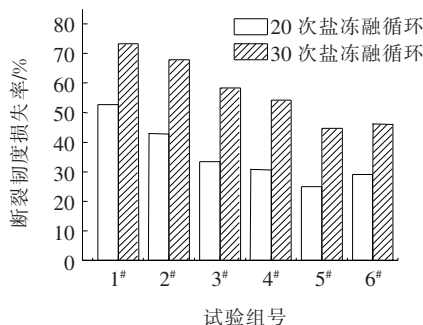
## 2.2 断裂韧性损失率

借鉴美国 ASTM 规范,利用混凝土  $F-CMOD$  曲线进行断裂韧度计算,如式(1)、(2)所示。其中 30 次盐冻融循环后纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土  $F-CMOD$  曲线如图 2 所示。纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土 20、30 次盐冻融循环后断裂韧度损失率如图 3 所示。

$$K_{IC} = f\left(\frac{a}{h}\right) \frac{F_{\max} S}{th^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

$$f\left(\frac{a}{h}\right) = 2.9\left(\frac{a}{h}\right)^{\frac{1}{2}} - 4.6\left(\frac{a}{h}\right)^{\frac{3}{2}} + 21.8\left(\frac{a}{h}\right)^{\frac{5}{2}} - 37.6\left(\frac{a}{h}\right)^{\frac{7}{2}} + 38.7\left(\frac{a}{h}\right)^{\frac{9}{2}} \quad (2)$$

式中:  $K_{IC}$  为断裂韧度 (MPa·m<sup>1/2</sup>);  $F_{\max}$  为试验最大荷载 (N);  $S$  为试件的跨度 (mm);  $h$  为试件高度 (mm);  $t$  为试件宽度 (mm);  $a$  为预裂缝深度 (mm)。

图2 30 次盐冻融循环后纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土  $F-CMOD$  曲线图3 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土断裂韧度损失率

由图 2、3 可知:纳米 SiO<sub>2</sub> 可参与混凝土内部水化,提高其水化程度,从而改善混凝土抗裂性能,减缓混凝土开裂进程,并增大混凝土断裂时的最大挠度。因此,纳米 SiO<sub>2</sub> 可明显提高混凝土冻融循环后的断裂极限荷载,且其改善效果存在最佳掺量值。30 次盐冻融循环后,2.0% 掺量水平下其改性混凝土断裂极限荷载最大可提升将近 1 倍,同时 1.5% 掺量水平下纳米 SiO<sub>2</sub> 可有效延缓混凝土的开裂时间。此外,在 20 次及 30 次盐冻融循环条件下,掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 后,混凝土的断裂韧度损失率均明显降低,且随着掺量的增加,其改性混凝土断裂韧度损失率表现出先降低后有所增大的趋势,在 20、30 次盐冻融循环下,2.0% 纳米 SiO<sub>2</sub> 掺量组断裂韧度损失率较基准组可分别减小 27.4%、29.5%。总体来说,纳米 SiO<sub>2</sub> 对混凝土孔结构的细化等改善作用,可有效减少外界离子进入混凝土内部,从而降低混凝土所受侵蚀,同时纳米 SiO<sub>2</sub> 对混凝土内部界面过渡区的增强,可减少冻融微裂纹的产生,因此,纳米 SiO<sub>2</sub> 可显著提高混凝土盐冻融循环后的断裂韧度损失率。

## 2.3 断裂能衰减

断裂能是指试件从承受荷载作用开始直至断裂

时,外力对试件单位面积物体所做的功,其计算公式如式(3)所示。纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土经受盐冻融循环后的断裂能损失率如图 4 所示。

$$G_f = \frac{\left[ \int_0^{\delta_0} P(\delta) d\delta + mg\delta_0 \right]}{b(h-a_0)} = W/A_{lig} = (W_0 + mg\delta_0)/A_{lig} \quad (3)$$

式中: $G_f$  为断裂能(N/m); $W_0$  为荷载—位移曲线所围面积(N·mm); $m$  为支座间试件的质量(kg); $g$  为重力加速度,取  $9.8 \text{ m/s}^2$ ;  $\delta_0$  为跨中最大位移(mm); $A_{lig}$  为韧带面积( $\text{mm}^2$ ); $a_0$  为试件预裂缝深度(mm); $b$  为试件宽度(mm); $h$  为试件高度(mm)。

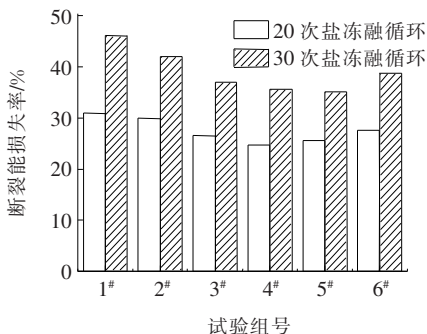


图 4 纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土断裂能损失率

由图 4 可知:除 20 次盐冻融循环条件下 0.5%、2.5% 掺量外,纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土经受盐冻融循环后的断裂能损失率均明显低于基准组混凝土,且呈现出随着掺量的增加先减小后增大的趋势。20 次盐冻融循环条件下,1.5% 掺量水平下,纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土断裂能损失率仅为 24.7%,较基准组减少 6.2%;30 次盐冻融循环条件下,2.0% 掺量水平下,纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土断裂能损失率仅为 35.1%,较基准组减少 10.9%。由此可见,纳米  $\text{SiO}_2$  对混凝土经受盐冻融循环后断裂能损失率的改善作用存在最佳掺量,且最佳掺量为 1.5%~2.0%。分析原因为基准组混凝土中的水泥—骨料界面过渡区普遍存在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  板状晶体富集、定向排列的现象,该区域材料水胶比较高且孔隙较多,在承受荷载时裂缝常沿着界面过渡区迅速扩展。当掺入纳米  $\text{SiO}_2$  后,纳米  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应,降低  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体的存在数量,避免  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体定向排列,并增加水化产物 C—S—H 凝胶体的生成数量,使界面过渡区结构更加密实坚固,从而增大冻后断裂能并减小冻后断裂能损失率。

## 2.4 盐冻融损伤回归方程

为确立纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土抗盐冻性能影响因

素与各项评价指标(单位面积剥蚀量  $Q_s$ 、相对动弹模量  $P$ 、断裂韧度损失率  $D_{K_{IC}}$  以及断裂能损失率  $D_{G_f}$ )之间的定量关系,在前述抗盐冻性能试验结果的基础上,采用多元回归分析方法,以纳米  $\text{SiO}_2$  掺量  $M$  及冻融次数  $N$  为自变量,建立  $W/B=0.31$  时纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土盐冻融损伤回归方程,从而为其耐久性设计奠定理论基础。

采用 Origin 数据分析软件将  $M$  和  $N$  两因素对路面混凝土  $Q_s$ 、 $P$ 、 $D_{K_{IC}}$  以及  $D_{G_f}$  的影响进行多元回归分析,分别得到式(4)~(7)中的盐冻融损伤回归方程,相应回归统计结果如表 4 所示。

$$Q_s = -25.724M + 257.248M^2 + 0.074N + 2.692 \quad (4)$$

$$P = 62.756M - 496.254M^2 - 0.492N + 126.981 \quad (5)$$

$$D_{K_{IC}} = -759.638M + 8592.142M^2 + 1.985N + 16.952 \quad (6)$$

$$D_{G_f} = 79.128M - 3924.851M^2 + 1.587N + 13.657 \quad (7)$$

表 4 中抗盐冻指标  $Q_s$ 、 $P$ 、 $D_{K_{IC}}$ 、 $D_{G_f}$  对应的  $F$  值分别为 86.917、9856.721、129.958 以及 612.572,均大于  $F_{(\alpha=0.05)}(5,11)=4.704$ 。此外,式(4)~(7)回归方程的相关系数  $R^2$  均大于 0.850,说明在  $W/B=0.31$  时,纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土单位面积剥蚀量、相对动弹模量、断裂韧度损失率以及断裂能损失率与其掺量、冻融次数之间存在较为显著的数学关系,式(4)~(7)能够较精确地对纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土的抗盐冻性能进行预测。

## 3 结论

(1) 纳米  $\text{SiO}_2$  的掺入可促进水化反应,有效改善混凝土内部孔结构,其改性混凝土表现出优良的抗盐冻性能,且随着纳米  $\text{SiO}_2$  掺量的增加表现出先增大后减小的趋势。纳米  $\text{SiO}_2$  改性混凝土经受盐冻融循环后单位面积剥蚀量较基准组最大可减少 70% 左右,相对动弹模量较基准组可提高 24.2%。

(2) 纳米  $\text{SiO}_2$  对混凝土孔结构的细化及对混凝土内部界面过渡区的增强等改善作用,可减少混凝土盐冻融后微裂纹的产生,30 次盐冻融循环后,2.0% 掺量水平下其改性混凝土断裂极限荷载最大可提升将近 1 倍,可显著提高混凝土盐冻融循环后的断裂韧度损失率,最大可提升 29.5%。



表 4 回归统计结果

抗盐冻指标	模型	平方和	自由度	均方差	F 值	相关系数 R <sup>2</sup>
Q <sub>s</sub>	回归	24.869	5	4.892	86.917	0.869
	残差	0.701	11	0.056		
	总计	25.570	16			
P	回归	147 681.473	5	31 580.934	9 856.721	0.851
	残差	39.845	11	3.204		
	总计	147 721.318	16			
D <sub>K<sub>IC</sub></sub>	回归	31 468.920	5	6 322.977	129.958	0.868
	残差	529.729	11	48.654		
	总计	31 998.649	16			
D <sub>G<sub>f</sub></sub>	回归	14 838.705	5	3 007.116	612.572	0.942
	残差	53.946	11	4.909		
	总计	14 892.651	16			

(3) 纳米 SiO<sub>2</sub> 与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应,增加水化产物 C—S—H 凝胶体的生成数量,使界面过渡区结构更加密实坚固,从而增大冻后断裂能并减小冻后断裂能损失率,且纳米 SiO<sub>2</sub> 存在最佳掺量范围。

(4) W/B=0.31 时,纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土单位面积剥蚀量、相对动弹模量、断裂韧度损失率以及断裂能损失率与其掺量、冻融次数之间存在较为显著的数学关系,能够较精确地对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性混凝土的抗盐冻性能进行预测。

参考文献:

[1] 李朋飞,张擎,李晶晶. 掺加纳米二氧化硅水泥混凝土路用性能[J]. 长安大学学报(自然科学版),2010(3).

[2] 劳有盛,张磊,王雪平,等. 纳米颗粒对水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 材料导报,2014(3).

[3] 李刊,魏智强,乔宏霞,等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能[J/OL]. 复合材料学报:1—11[2020—03—15]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200218.002>.

[4] 朱靖塞,许金余,白二雷,等. 复合纳米材料对混凝土动态力学性能的影响[J]. 复合材料学报,2016(3).

[5] SUN J F, XU Z Q, LI W F, et al. Effect of Nano—SiO<sub>2</sub> on the Early Hydration of Alite—Ulphoaluminate Cement[J]. Nanomaterials, 2017,7(5):102.

[6] WANG L G, ZHENG D P, ZHANG S P, et al. Effect of Nano—SiO<sub>2</sub> on the Hydration and Microstructure of Portland Cement[J]. Nanomaterials,2016, 6(12).

[7] 王茹,张绍康,王高勇. 矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程的影响及机制[J]. 材料导报, 2017(24).

[8] SALKHORDER S., GOLBAZI P., AMINI H.. The Improvement of 28 Day Compressive Strength of Self—Compacting Concrete Made by Different Percentages of Recycled Concrete Aggregates Using Nano—Silica[J]. International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2011,5( 11):529—532.

[9] 肖建庄,陈祥磊,李标,等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 和粉煤灰复掺对再生混凝土性能的影响[J]. 建筑科学与工程学报,2020 (1).

[10] 徐晶,王先志. 纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J]. 硅酸盐学报,2018(8).

[11] 徐晶,王彬彬,赵思晨. 纳米改性混凝土界面过渡区的多尺度表征[J]. 建筑材料学报,2017(1).

[12] ASTM C672—2003 Standard Test Method for Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals[S].

[13] 郭诗惠,刘炳. 纳米材料复配对 SBS 改性沥青流变及老化性能的影响[J]. 中外公路,2019(3).