

纳米偏高岭土对混凝土耐久性能的影响

彭冲

(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:通过将不同替代量下的纳米偏高岭土掺入混凝土,研究其对混凝土经受腐蚀后的力学强度、断裂特征及混凝土的碳化性能、疲劳性能等耐久性能的影响,得到以下结论:纳米偏高岭土能够显著提高混凝土抵抗酸雨腐蚀的能力,降低力学强度损失速率及损失率,并降低断裂韧度损失率及断裂能损失率,80次腐蚀循环后,其改性混凝土抗压强度损失率均较基准组减少15%左右,抗弯拉强度损失率能够降低约10%以上,断裂韧度损失率及断裂能损失率均较基准组减少30%以上。同时纳米偏高岭土能够提高混凝土抗碳化能力,在28d龄期内,纳米偏高岭土能够明显降低混凝土的碳化深度,并将混凝土的碳化等级提升1级,6种掺量的纳米偏高岭土均可在28d龄期时降低混凝土20%以上的碳化深度。纳米偏高岭土的掺入同样能够对混凝土的疲劳寿命有显著的提升作用,0.5、0.65、0.8应力水平下,7%及8%掺量的纳米偏高岭土可提升混凝土1倍以上的疲劳寿命。

关键词:纳米偏高岭土;水泥混凝土;酸雨腐蚀;力学强度;断裂特征;碳化性能;疲劳性能

中图分类号: U414

文献标志码: A

水泥混凝土由于高强度、低成本等优势被广泛应用于公路交通行业,成为交通领域基础设施建设的最主要原材料。随着中国交通强国建设及“十四五”规划的全面展开,水泥混凝土必将继续为中国公路交通建设发挥至关重要的作用。然而传统水泥混凝土已难以满足现代化建设的需要,极易出现各种耐久性病害,成为水泥混凝土现代化发展的重要掣肘^[1-4]。纳米材料由于其较小的尺寸优势,能够充分填充混凝土内部的微小孔隙,从而改善混凝土的内部孔结构,增强混凝土的力学性能及耐久性能^[5-8]。

纳米偏高岭土(NMK)作为成本较低的纳米材料,由工业矿物高岭土煅烧制备而来,主要由四面体和八面体配位的二氧化硅和氧化铝组成。与高岭土相比,其比表面积更小,表面更加光滑,棱角及锐边形状也得到了改善,因此NMK不仅具有纳米材料的尺寸优势,并且拥有独特的火山灰效应及晶核效应。在混凝土内部,纳米偏高岭土不仅自身能够填充孔隙,而且能够与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体反应生成C—S—H等水化产物,从而提高胶凝材料水化程度,增强混凝土密实程度,提升混凝土的强度及韧性^[9-12]。Hodhod等^[13]用5%~9%的纳米偏高岭土取代水泥研究其改性混凝土的抗压强度,结果显示随着纳米偏高岭土掺量的增加,混凝土的抗压强度先增大后减小,分析减小的原因可能是纳米偏高岭土的结团效应导致了混凝土内部结构变差,并

认为纳米偏高岭土的最优掺量为7%;Al-Salami等^[14]也得出了相似的结论,但纳米偏高岭土最佳掺量为10%,混凝土的28d抗压强度和抗弯强度可分别提高48%、36.2%。张钧良等^[15-17]研究发现:纳米偏高岭土不仅能够提升混凝土的力学强度,同时可以改善混凝土的抗裂性,提高混凝土的起裂韧度,延缓其起裂时间,增大其断裂能;郭晓玉^[18]、范颖芳^[19]等研究发现:5%纳米偏高岭土掺量便可将水泥砂浆和水泥混凝土的氯离子扩散系数分别降低53.03%、18.87%,同时将混凝土的抗压强度提高28.4%;Fan^[20]、张金山^[21]等研究发现:纳米偏高岭土同样可以提高混凝土的抗冻性,NMK混凝土冻融后的质量损失、弹性模量损失、强度损失均明显小于基准组混凝土,100次冻融循环后,10%的NMK掺量即可将混凝土的质量损失及强度损失分别降低33.7%、49.76%。

综上所述,纳米偏高岭土在水泥混凝土中具有广阔的应用前景,凭借其尺寸效应、火山灰效应及晶核效应,在混凝土内部促进水泥水化反应,提高水泥水化进程,生成更多稳定的水化产物,提升混凝土的致密性,改善其孔结构,因此可以有效提高混凝土的力学强度、断裂性能、抗渗性能及抗冻性能。然而纳米偏高岭土改性混凝土的干燥收缩较为严重^[15],但在水分较多地区可以得到有效缓解,然而这些地区混凝土往往受到较严重的腐蚀及碳化危害,因此纳米偏高岭土能否在

南方地区得到良好的应用,其对混凝土的抗腐蚀性能及碳化性能的影响亟待研究。基于此,该文以腐蚀后的力学强度、断裂韧度、断裂能、碳化深度、碳化等级作为参数指标,针对不同掺量水平下纳米偏高岭土改性混凝土的抗腐蚀及抗碳化性能进行研究,并对改性混凝土的疲劳性能进行研究,最终得出纳米偏高岭土对混凝土耐久性的影响规律。研究结果将为纳米偏高岭土在水泥混凝土中的推广应用提供理论基础及数据支撑。

1 试验

1.1 原材料

试验配置混凝土所用粗集料为花岗岩碎石,其粒

径为 4.75~19 mm,分为两档,堆积密度最大时 4.75~9.5 mm 与 9.5~19 mm 粒径的比例为 4:6。细集料采用河砂,其细度模数为 2.69,含泥量为 0.6%,表观密度为 2.62 g/cm³。为提高混凝土工作性,选用 27%减水率及 3.0%含气量的聚羧酸高性能减水剂作为外加剂。同时选用 P.O42.5 号普通硅酸盐水泥作为胶凝材料,其矿物组成及物理力学性能分别如表 1、2 所示。试验所用纳米偏高岭土矿物组成及物理力学性能如表 3、4 所示。

表 1 水泥矿物组成				%
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	f-CaO
56.56	21.50	7.20	14.04	0.60

表 2 水泥物理力学性能								
强度等级	细度/ (m ² · kg ⁻¹)	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	175	239	6.6	8.7	35.8	53.4

表 3 纳米偏高岭土矿物组成							%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O
0.28	46.85	42.81	0.31	0.04	0.57	0.02	0.05

表 4 纳米偏高岭土物理力学性能		
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	pH 值
31	0.6	7.5

1.2 配合比设计

为研究纳米偏高岭土掺量对水泥混凝土腐蚀性能、碳化性能及疲劳性能等耐久性能的影响,试验配置 C40 强度等级的混凝土作为基础混凝土,其水胶比 W/B=0.32。基于现有研究成果,纳米偏高岭土改性

混凝土的力学强度及抗渗、抗冻等性能最优时的掺量为 5%~10%,因此此次试验以 5%、6%、7%、8%、9%、10%纳米偏高岭土等比例替代水泥进行研究,并设置无纳米偏高岭土混凝土作为对照组。具体设计的混凝土配合比如表 5 所示。

1.3 试验设计

1.3.1 腐蚀试验

研究采用 pH=4 的模拟酸雨进行混凝土腐蚀试验,模拟酸雨溶液通过 98%浓硫酸和 65%浓硝酸进行

表 5 混凝土配合比						
混凝土编号	混凝土材料组成/(kg·m ⁻³)					
	NMK	水泥	水	粗集料	砂	减水剂
None	0	497.00				
NMK-5	24.85	472.15				
NMK-6	29.82	467.18				
NMK-7	34.79	462.21	159	1 021	718	3.62
NMK-8	39.76	457.24				
NMK-9	44.73	452.27				
NMK-10	49.70	447.30				

配制,并通过分析纯硫酸氨控制当量浓度为 1.37。试验过程采用周期浸泡法,将混凝土浸泡于模拟酸雨中 10 h 然后取出自然晾干 14 h 为一个腐蚀循环。

试验力学强度及断裂性能测试分别成型 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试件及 100 mm×100 mm×400 mm 小梁试件。试件成型后放置于恒温恒湿箱中养护至 28 d,根据广州市近年来的年平均气温及相对湿度,控制养护温度为 25 ℃,相对湿度为 80%。然后将试件进行 10~80 次的酸雨腐蚀循环,并按照相关规范测试其初始及每 10 次循环后的抗压强度、抗弯拉强度、断裂性能。试验过程中取 3 组平行试验测试结果的平均值作为试验结果。利用式(1)~(3)计算混凝土的断裂韧度及断裂能。

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

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

式中: K_{IC} 为断裂韧度($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$); 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)。

$$G_f = \frac{\left[\int_0^{\delta_0} p(\delta) d\delta + mg\delta_0 \right]}{A_{lig}} = (W_0 + mg\delta_0) / A_{lig} \quad (3)$$

式中: G_f 为断裂能; W_0 为断裂功($\text{N} \cdot \text{mm}$); $m = 0.75M$, M 为 28 d 龄期时试件的总质量; g 为重力加速度,取为 9.8 m/s^2 ; A_{lig} 为韧带面积(mm^2), $A_{lig} = (h - a_0)b$, h 为试件高度; a_0 为预裂高度; b 为试件宽度(mm); δ_0 为跨中最大位移(mm)。

1.3.2 碳化试验

碳化试验成型 100 mm×100 mm×400 mm 的小梁试件,80%相对湿度环境下养护 28 d 后按照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中的碳化试验进行测试。试验中每组设置 3 个平行试件。

通过酚酞法对混凝土碳化深度进行表征,并利用式(4)计算混凝土 7、14 及 28 d 的碳化深度值,参考 GB 50164—2011《混凝土质量控制标准》对混凝土抗碳化性能等级进行划分。

$$\bar{d}_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (4)$$

式中: \bar{d}_t 为试件碳化 t (d) 后的平均碳化深度(mm); d_i 为各测点的碳化深度(mm); n 为测点总数。

1.3.3 疲劳试验

疲劳试验分别选择 50%、65%、80% 抗弯拉强度作为 3 种不同应力水平等级,试验仪器采用 MTS Landmark 万能试验机,试验过程中加载频率为 10 Hz,低高应力比为 0.1,加载方式为三分点正弦波加载,试验以试件最终断裂时的次数作为试件疲劳寿命的最终判定标准。

2 结果与分析

2.1 腐蚀后力学强度

纳米偏高岭土对混凝土腐蚀循环后抗压强度及抗弯拉强度的影响结果如图 1 所示。

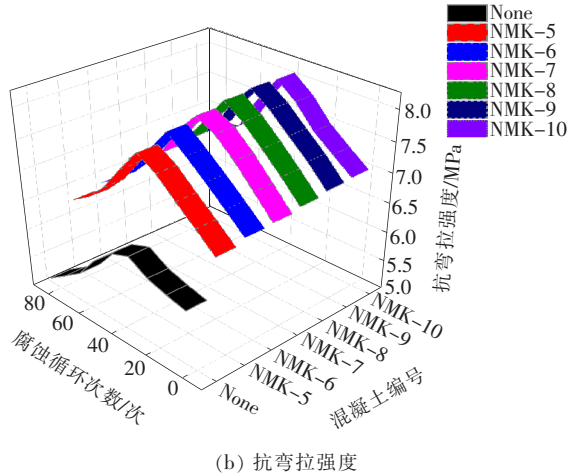
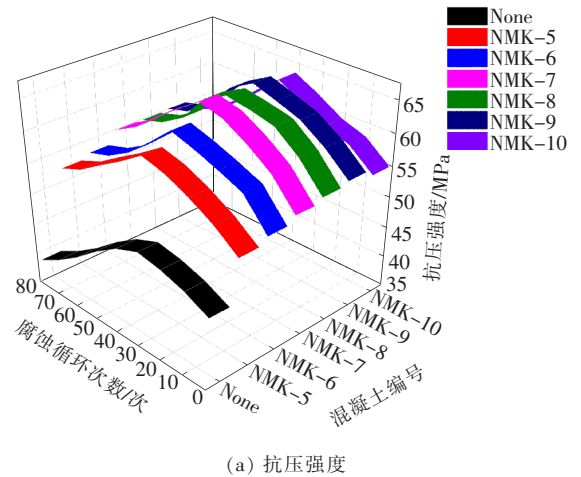


图 1 腐蚀循环后混凝土力学强度

由图 1 可以看出:未经受腐蚀循环时,纳米偏高岭土便可显著提升混凝土的抗压强度及抗弯拉强度,5%、6%、7%、8%、9%、10% 掺量的 NMK 可分别提高

混凝土抗压强度 14.6%、16.7%、18.9%、20.4%、21.5%、19.3% 及抗弯拉强度 10.1%、11.4%、11.8%、12.7%、13.5%、13.9%。这主要得益于纳米偏高岭土的水化提升作用,生成更多的水化产物,使混凝土内部结构更加稳定,从而提高混凝土的力学性能。

酸雨腐蚀循环后,各组混凝土的力学性能均表现出先增大后减小的趋势,这可能是由于腐蚀前期,模拟酸雨溶液中的 SO_4^{2-} 浸入混凝土内部,与未完全水化的 Ca^{2+} 反应生成钙矾石及石膏等,进一步加强了混凝土内部结构,且此时 SO_4^{2-} 对混凝土内部结构的强化作用强于 H^+ 等腐蚀离子对混凝土结构的破坏作用,因此在不同程度上提升了混凝土的力学强度。从图 1 可以看出:基准组混凝土经受 30 次腐蚀循环后其力学强度便开始下降,但掺入 NMK 后,混凝土的力学强度变化拐点能够延缓 10 次左右的腐蚀循环,且在力学强度下降阶段,NMK 的掺入可以明显减缓混凝土的强度损失速率,6 种掺量下其改性混凝土 80 次腐蚀循环后抗压强度损失率均较基准组减少 15% 左右,抗弯拉强度损失率分别降低 9.5%、9.8%、12.9%、12.5%、11.8%、11.2%。究其原因在于:纳米偏高岭土凭借自身良好的填充作用改善混凝土内部孔隙结构,且其火山灰效应促进水化反应,提高胶凝材料水化程度,生成更多的水化产物,进一步增强混凝土结构的密实性,二者综合作用使得混凝土内部孔结构得到细化,较大孔隙数量大大减少,微孔隙数量增多,阻断了联通孔隙,因此能够有效延缓甚至阻止侵蚀离子进入混凝土内部,从而显著提高混凝土的抗腐蚀性能。

2.2 腐蚀后断裂特征

图 2 为经历 80 次腐蚀循环后混凝土的断裂韧度及断裂能损失率计算结果。

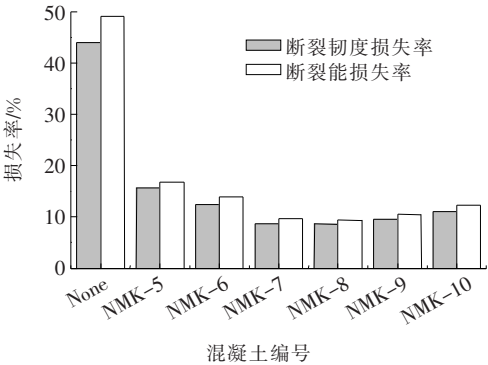


图 2 腐蚀循环后混凝土断裂韧度及断裂能损失率

由图 2 可以看出:纳米偏高岭土的掺入不仅能够提升混凝土经受酸雨腐蚀后的力学强度,而且能够显

著改善混凝土腐蚀后的断裂性能。6 种 NMK 掺量下其改性混凝土 80 次循环腐蚀后断裂韧度损失率及断裂能损失率均较基准组减少 30% 以上。随着纳米偏高岭土替代量的增加,其改性混凝土腐蚀后的断裂韧度损失率及断裂能损失率均呈现先增大后减小的趋势,在 7%、8% 替代量水平下,其断裂性能最优。原因可能在于 NMK 的火山灰作用生成大量水化产物,使得混凝土内部更加密实,不仅提高了混凝土的抗离子侵蚀能力,且能够通过晶核作用将松散的水化产物固结在 NMK 颗粒周围,并形成稳定的网状结构,从而使得混凝土微观结构更加致密且均匀,从而提高混凝土的韧性,最终表现出混凝土断裂性能的增强。当 NMK 代替量较大时,NMK 在混凝土中难以分散均匀,甚至出现结团现象,也因此导致混凝土内部结构均匀性变差,从而使得掺量较大的 NMK 改性混凝土断裂韧度及断裂能降低。另一方面,掺量较大时,NMK 对混凝土内部孔隙结构的改善作用变差,使得抵抗离子侵蚀能力相比 7%、8% 掺量时较差,其抗腐蚀性能随之降低,表现为腐蚀循环后的混凝土断裂韧度损失率及断裂能损失率增大。

2.3 碳化性能

混凝土 7、14、28 d 的碳化深度及抗碳化等级结果如图 3 所示。

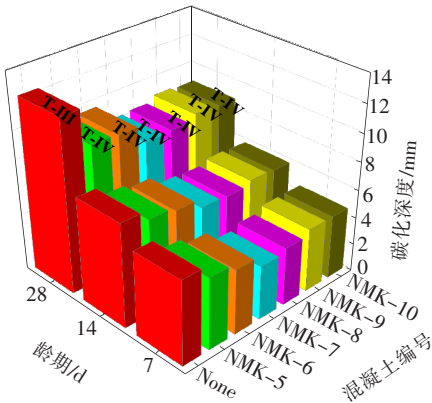


图 3 NMK 对混凝土碳化性能的影响

由图 3 可知:6 种掺量下 NMK 改性混凝土 7 d 时的碳化深度相较基准组分别减少 14.8%、23.0%、36.1%、31.1%、24.6%、24.8%,14 d 时碳化深度相较基准组分别减少 9.3%、13.3%、22.7%、24%、20%、21.3%,28 d 时碳化深度相较基准组分别减少 21%、21.8%、32.3%、31.5%、28.2%、29%。由此可见:纳米偏高岭土对混凝土的抗碳化性能具有显著的改善作用,6 种掺量的 NMK 均可在 28 d 龄期时降低

混凝土 20% 以上的碳化深度。其中 7%、8% 掺量下, NMK 更是可以降低混凝土 30% 以上的碳化深度。虽然 NMK 掺量较高时其改性混凝土的碳化深度出现了小幅度的增大, 但仍较基准组减少 20% 以上, 且 6 种 NMK 改性混凝土的抗碳化等级也均比无 NMK 组混凝土提高 1 级。其原因主要在于 NMK 掺入后, 通过自身尺寸效应、火山灰效应、晶核效应等一系列的物理及化学填充作用, 阻挡了 CO_2 入侵的途径, 减少了 CO_2 入侵的可能性; 另一方面, NMK 的火山灰作用消耗掉了更多的 Ca^{2+} , 降低了 CO_2 侵入混凝土内部后造成碳化的可能性。在此综合作用下, 混凝土的碳化深度被大大减小, 混凝土的抗碳化等级被有效提高。然而 NMK 掺量较大时, 混凝土的收缩较大, 导致出现一定的微小裂纹, 在一定程度上给 CO_2 提供了入侵的通道, 最终导致掺量较大时混凝土的碳化深度有少许增大。

2.4 疲劳性能

混凝土在 0.50、0.65、0.80 应力水平下的疲劳寿命结果如图 4 所示。

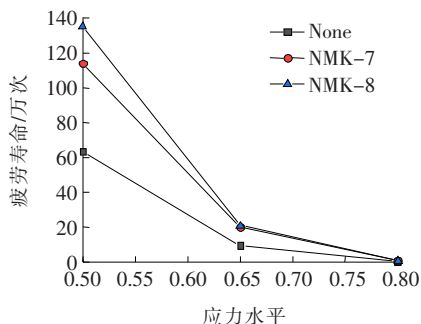


图 4 疲劳寿命结果

由图 4 可知: NMK 的掺入对混凝土的疲劳寿命也有明显的提升作用, 7% 及 8% 掺量的 NMK 在 0.5、0.65、0.8 应力水平下最高可提升混凝土 1 倍以上的疲劳寿命。其原因可能在于 NMK 的掺入对胶凝材料的水化程度及混凝土的孔隙结构方面都有了明显的提高改善, 不仅混凝土的内部结构更加均匀稳定, 而且在 NMK 的优势特性作用下, 混凝土内部界面过渡区的力学强度也得到增强, 界面过渡区韧性更高且更稳定, 同时 NMK 晶核增加了界面过渡区抵抗变形的能力, 提升了界面过渡区抵抗微裂纹的能力, 从而降低了微裂纹产生的可能, 最终提高了混凝土的疲劳寿命。

3 结论

通过对不同替代量下纳米偏高岭土对混凝土酸雨

腐蚀循环后的力学强度、断裂特征及混凝土的碳化性能和疲劳性能进行研究, 得出以下结论:

(1) 纳米偏高岭土能够显著降低混凝土经受酸雨腐蚀后的力学强度损失率, 6 种掺量下其改性混凝土 80 次腐蚀循环后抗压强度损失率均较基准组减少 15% 左右, 抗弯拉强度损失率能够降低约 10% 以上。

(2) 纳米偏高岭土对混凝土腐蚀循环后的断裂性能有良好的改善作用, 6 种 NMK 掺量下其改性混凝土 80 次循环腐蚀后断裂韧性损失率及断裂能损失率均较基准组减少 30% 以上。

(3) 纳米偏高岭土对混凝土的碳化性能具有良好的提高效果, 6 种掺量的 NMK 均可在全龄期内降低混凝土的碳化深度, 提高混凝土 1 级的抗碳化等级, 其中 28 d 龄期时可降低混凝土 20% 以上的碳化深度。

(4) NMK 的掺入对混凝土的疲劳寿命也有明显的提升作用, 7% 及 8% 掺量的 NMK 在 0.5、0.65、0.8 应力水平下最高可提升混凝土 1 倍以上的疲劳寿命。

参考文献:

- [1] MEHTA P K, MERYMAN H. Tools for Reducing Carbon Emissions Due to Cement Consumption[J]. Structure, 2009, 1(1): 11-15.
- [2] 交通运输部. 2019 年交通运输行业发展统计公告[N]. 中国交通报, 2020-5-12(002).
- [3] 申爱琴. 道路工程材料[M]. 北京: 人民交通出版社, 2016.
- [4] 李宗津, 孙伟, 潘金龙. 现代混凝土的研究进展[J]. 中国材料进展, 2009, 28(11): 1-7, 53.
- [5] 姚嘉诚, 延永东, 徐鹏飞, 等. 水泥基渗透结晶型防水材料和纳米二氧化硅改性混凝土自修复性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6): 1 772-1 777.
- [6] 崔航源. 纳米改性提升混凝土无机涂层氯盐抗力的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [7] 孙琳. 纳米 SiO_2 改性水泥混凝土抗盐冻性能研究[J]. 中外公路, 2020, 40(4): 281-285.
- [8] 曹竞荣. 纳米 SiO_2 改性水泥混凝土优选及疲劳寿命预估[J]. 中外公路, 2020, 40(4): 286-291.
- [9] 莫宗云, 高小建. 偏高岭土改性混凝土的耐久性研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(15): 115-119.
- [10] 王子嘉. 偏高岭土在水泥基材料中应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1 323-1 329.
- [11] 殷海荣, 武丽华, 陈福, 等. 纳米高岭土的研究与应用[J]. 材料导报, 2006(S1): 196-199.
- [12] 杨永亮, 王鹏云, 王林浩, 等. 偏高岭土对水泥砂土渗透性的影响研究[J]. 中外公路, 2018, 38(6): 232-234.