

纳米偏高岭土对混凝土抗冻性能的影响研究

李振发

(广东省交通规划设计研究院集团股份有限公司,广东 广州 510507)

摘要:对不同纳米偏高岭土掺量下混凝土冻融前后的单位面积剥蚀量、相对动弹模量、力学强度及断裂特征等指标进行研究,结果表明:纳米偏高岭土可以显著提高混凝土的抗冻性能,其改性混凝土单位面积剥蚀量及相对动弹模量损失率均较基准组有了明显改善;纳米偏高岭土改性混凝土冻融前后的力学强度及断裂性能均较对照组混凝土更高,且经历冻融循环后力学强度、断裂韧性及断裂能损失率更小,同时随着掺量的增大表现出先增大后减小的趋势,6%掺量下可以提升40%左右的开裂峰值荷载,60次冻融循环后抗压强度、抗弯拉强度分别较对照组提升约68.36%、70.28%,且混凝土断裂失稳期间的承载能力仍然较对照组有较大的提高。

关键词:纳米偏高岭土;水泥混凝土;抗冻性能;力学强度;断裂性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

0 引言

水泥混凝土材料由于其力学强度高、承载能力强等优势,在中国交通建设进程中发挥着至关重要的作用,到目前为止,中国公路路面70%以上为水泥混凝土路面。可以预见,水泥混凝土仍将凭借其独特的优势在“十四五”规划及交通强国战略的大背景下为中国交通建设发挥巨大的作用。随着现代材料科学技术的迅速发展,水泥混凝土逐渐向高性能化、绿色化方向发展,其典型特征是水胶比较低,极易引起耐久性破坏,传统混凝土已难以满足人们对其高耐久性的要求,因此水泥混凝土的耐久性问题亟须解决^[1-4]。

纳米材料的兴盛为解决混凝土耐久性问题提供了一种新的思路,纳米材料由于其较小的尺寸,易于填充混凝土内部孔隙,减少混凝土的空隙率,阻断混凝土内部连通孔,使其成为一种可能提高混凝土耐久性的良好外掺材料^[5-6]。纳米偏高岭土(NK)具有良好的火山灰效应、晶核效应,能够促进水泥水化反应,在早期将大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体转化生成C—S—H凝胶,从而提高混凝土的致密性^[7-9]。研究发现:纳米偏高岭土能够有效改善水泥净浆抗折强度,养护

龄期为3d时,3%、5%掺量即可分别提高其抗折强度14.97%、15.13%^[10]。张钧良^[11]、王迪^[12]、范颖芳等^[13]通过对不同纳米偏高岭土掺量下水泥砂浆及混凝土力学、断裂性能的研究,发现5%纳米偏高岭土掺量不但可以有效提高水泥基材料的力学强度,同时可以改善混凝土的抗裂性,提高混凝土的起裂韧度,增大其断裂能。郭晓玉等^[14]、范颖芳等^[15]研究发现,纳米偏高岭土为5%掺量时,水泥砂浆的氯离子扩散系数可以降低53.03%,水泥混凝土的氯离子扩散系数可以降低18.87%,同时提高其抗压强度28.4%。同时纳米偏高岭土也能有效提高水泥基材料的抗腐蚀性能,1%掺量下即可将砂浆试件在酸雨腐蚀60d后的抗压强度损失率降低27.23%^[16]。

综上所述,将纳米偏高岭土掺入混凝土中,可以凭借其优良的尺寸效应对混凝土进行填充,同时可以发挥纳米偏高岭土的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,这必将对混凝土的力学性能及耐久性产生有利影响。然而中国幅员辽阔,大多数地区将历经冻融循环的不利影响,目前研究仅集中在纳米偏高岭土对水泥基材料的力学及抗渗性能方面,对纳米偏高岭土改性水泥混凝土的抗冻性能研究尚且

不足。基于此,本文将考虑质量及动弹模量、力学强度、断裂韧度及断裂能参数等指标,针对不同掺量水平下纳米偏高岭土改性混凝土的抗冻性能进行研究。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

水泥选用P.O 42.5普通硅酸盐水泥;粗集料为花岗岩碎石,分为4.75~9.5 mm和9.5~19 mm两档,堆积密度最大时两档料的比例为3:7;细集料为河砂,细度模数为2.70、含泥量为0.6%、表观密度为2.63 g/cm³;以减水率为27%、含气量为3.0%的聚羧酸高性能减水剂作为外加剂。本文研究所用纳米偏高岭土矿物组成及物理力学性能如表1、2所示。

表1 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
0.29	47.85	41.81	0.30	0.03	0.57	0.02	0.06

表2 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
30	0.6	7.8

1.2 配合比设计

本文研究采用水胶比为0.31、强度等级为C40的混凝土为基础,新拌基础混凝土的性能满足《公路水泥混凝土路面施工技术规范》(JTG F30—2003)要求,具体见表3。

表3 新拌基础混凝土性能

坍落度/mm	抗压强度/MPa		抗弯拉强度/MPa	
	7 d	28 d	7 d	28 d
34~43	38.57	48.21	5.41	6.59

试验中将纳米偏高岭土(NK)掺量分别设置为0(对照组)、2%、4%、6%、8%、10%,等比例替代水泥进行试验。具体配合比见表4。

1.3 试验设计

按照表4所示原材料比例进行混凝土的拌和,按照规范成型100 mm×100 mm×100 mm的正方体试件及400 mm×100 mm×100 mm的矩形梁试件,待脱模并养护28 d后进行各项试验。抗冻试验参考美

表4 混凝土配合比

编号	混凝土材料组成/(kg·m ⁻³)					
	NK	水泥	水	粗集料	砂	减水剂
0 [#]	0	503.00				
1 [#]	10.06	492.94				
2 [#]	20.12	482.88	156	1 042	721	3.57
3 [#]	30.18	472.82				
4 [#]	40.24	462.76				
5 [#]	50.30	452.70				

国 ASTM C672—2003 规范^[17]中的慢冻法,并以单位面积质量损失、相对动弹模量、力学强度及断裂性能参数作为评价指标。试验过程中先将混凝土置于(−17±2.8)℃的低温试验箱内16~18 h,随后置于(23±1.7)℃环境中6~8 h,完成此过程视为混凝土经历一次冻融循环,单位面积剥蚀量及相对动弹模量试验每经历10次冻融循环测试一次,力学强度及断裂试验每经历30次冻融循环测试一次。试验中均以每组3个试件测试平均值作为试验结果。

按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2002)进行力学强度试验,并采用预制裂缝方法(缝宽1~2 mm)进行三点弯曲试验以研究断裂性能。

2 结果与分析

2.1 单位面积质量损失及相对动弹模量

纳米偏高岭土对混凝土冻融循环后单位面积剥蚀量及相对动弹模量的影响结果如图1所示。

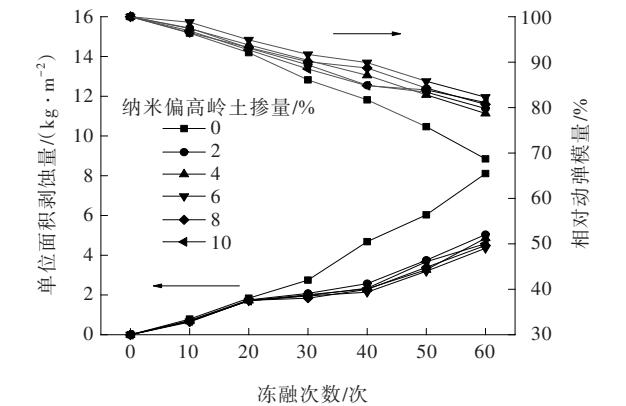


图1 冻融循环后纳米偏高岭土改性混凝土单位面积剥蚀量及相对动弹模量

由图1可以看出:纳米偏高岭土的掺入对混凝土的抗冻性能提升明显。在混凝土经历小于20次冻融循环时,纳米偏高岭土尚未表现出较好的抗冻性能,混凝土的单位面积剥蚀量较对照组区别不大,相对动弹模量也仅有稍许提升,约1%。然而当混凝土经历更多次的冻融循环时,纳米偏高岭土便开始发挥其改善作用。在混凝土经历20~40次冻融循环时,混凝土单位面积剥蚀量有了较大的提升,不同掺量纳米偏高岭土改性混凝土在此期间的单位面积剥蚀量基本变化不大,抗冻性能较好,最大可比对照组减少约54.3%的单位面积剥蚀量。同时纳米偏高岭土改性混凝土相对动弹模量减小幅度相较于对照组也更加平缓,在40次冻融循环后,6%纳米偏高岭土掺量的改性混凝土相对动弹模量最高,相较于对照组提升约8.2%。随后,虽然纳米偏高岭土改性混凝土单位面积剥蚀量及相对动弹模量发展走向与对照组基本相同,然而其发展趋势却更加稳定,下降速率更小。这表明纳米偏高岭土改性混凝土在经历较多冻融循环时将更具优越性。

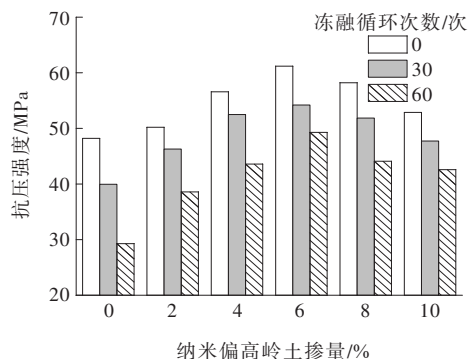
纳米偏高岭土掺入混凝土后,不仅在混凝土内部填充水泥颗粒之间及界面过渡区内部的微孔隙,并且其能够参与水化反应,提高水化程度,生成更多的水化产物,进一步填充混凝土内部孔隙缺陷,从而大大改善混凝土孔结构,细化了孔径,使能够进入混凝土内部的水分及侵蚀离子减少,从而显著减少混凝土内部损伤,甚至混凝土表层的结构性能也有了一定的提升^[18]。

2.2 力学强度

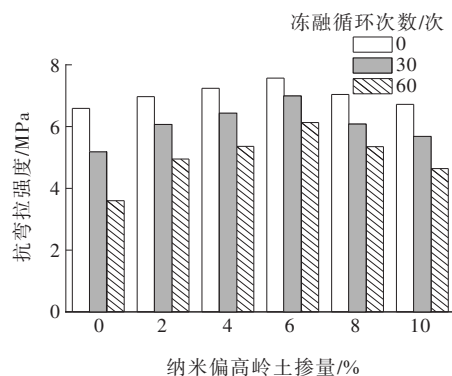
图2为经历30次及60次冻融前后不同掺量下纳米偏高岭土改性混凝土的力学性能试验结果。

由图2可以看出:纳米偏高岭土的掺入对混凝土的抗压强度及抗弯拉强度均有较明显的提高,且随着纳米偏高岭土掺量的增大呈现出先增大后减小的趋势。由此可见,由于纳米偏高岭土的火山灰效应,掺入混凝土后,在内部促进了水化反应,与前期水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步发生反应生成更为稳定的C—S—H凝胶及水合铝酸钙,进一步填充混凝土的微孔隙,提升混凝土的致密性及均匀性,从而提升混凝土的力学强度^[19]。

在经历冻融循环后,纳米偏高岭土改性混凝土同样具有更好的力学性能。纳米偏高岭土对混凝土



(a) 抗压强度



(b) 抗弯拉强度

图2 冻融循环后纳米偏高岭土改性混凝土力学强度

经历冻融循环后的力学强度亦有显著的提升。6%掺量水平下改性混凝土30次冻融循环后力学强度下降较多,但当经历更多的冻融循环时,其力学强度降低幅度明显减小,在60次冻融循环后,其力学强度仍然保持最高。

由此可见,纳米偏高岭土虽然凭借其尺寸效应能够充分填充混凝土内部微孔隙,并利用其火山灰效应参与二次水化反应,从而不仅提高混凝土力学强度,而且能够增大混凝土密度,减少其空隙率,提高其抗冻性能,对混凝土经受冻融循环后的力学强度具有双重加强作用^[20-21],但是随着纳米偏高岭土用量的增加,团聚现象更易发生,难以在混凝土内部均匀分散,且限制了水泥水化反应的发展,导致其微观结构空隙率增加^[22]。因此,纳米偏高岭土对水泥混凝土抗冻性能的影响并不与用量成正比。

2.3 断裂特征

借鉴美国ASTM规范,利用混凝土荷载-开口位移曲线进行断裂韧度计算,公式如式(1)、(2)所示。其中无冻融循环及60次冻融循环后改性混凝土荷载-开口位移曲线如图3所示。经历30次、60次冻融

循环后混凝土的断裂韧性损失率如图4所示。并根据式(3)计算所得混凝土断裂能损失率,结果如图5所示。

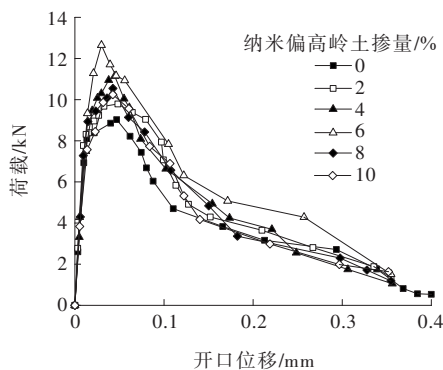
$$K_{IC} = f \left(\frac{a}{h} \right) \frac{F_{\max} S}{th^{3/2}} \quad (1)$$

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

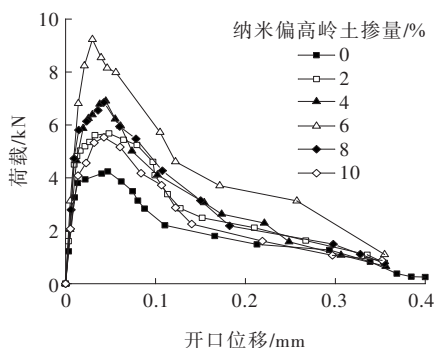
式中: K_{IC} 为断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$); F_{\max} 为试验最大荷载 (N); S 为试件的跨度 (mm); h 为试件高度 (mm); t 为试件宽度 (mm); a 为预裂缝深度 (mm)。

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

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 m/s^2 ; δ_0 为跨中最大位移 (mm); A_{lig} 为韧带面积 (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)。



(a) 无冻融循环



(b) 60次冻融循环

图3 冻融前后混凝土荷载-开口位移曲线

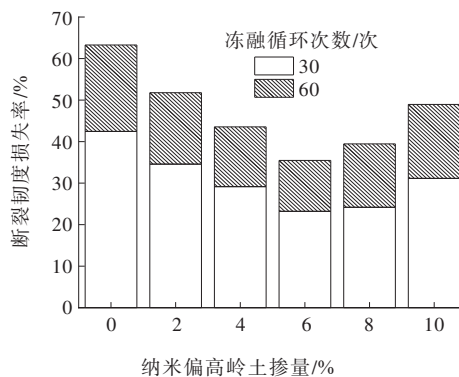


图4 冻融循环后混凝土断裂韧性损失率

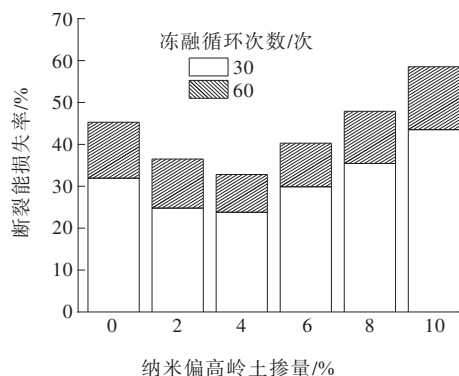


图5 冻融循环后混凝土断裂能损失率

混凝土的荷载-开口位移曲线可以反映混凝土从开始出现裂缝直至失去承载能力的全过程,在一定程度上可以表征混凝土的断裂性能。由图3可知:掺入纳米偏高岭土后,混凝土的抗裂能力有了较为显著的提升,混凝土的起裂荷载有了一定程度的提高,同时各掺量下混凝土的开裂峰值荷载均有明显的提升,其中6%掺量下提升最高。虽然混凝土开裂峰值荷载对应的开口位移没有较为明显的提升,但混凝土后期失稳直至无法承载阶段发展更为平缓,且期间的承载能力仍然较对照组有较大的提高。在经历60次冻融循环后,混凝土的荷载-开口位移曲线表现出基本相同的趋势,但值得注意的是,掺入纳米偏高岭土后,混凝土的起裂荷载、开裂峰值荷载及失稳过程荷载均较无纳米偏高岭土组降低幅度更小、更慢。6%掺量水平下纳米偏高岭土改性混凝土表现出最好的抗裂性能,其峰值荷载仅下降32.44%,相较基准组高出1倍左右。由此可见纳米偏高岭土对混凝土冻融后的抗裂性能有了明显的提升。

由图4、5可以得出相似的结论,冻融循环后纳米偏高岭土改性混凝土表现出优异的断裂韧性及断裂能损失率,随着纳米偏高岭土掺量的增大,其抗冻性能仍表现出先增大后减小的趋势,在6%掺量水平

下,改性混凝土不仅经历冻融循环后的损失率较低,且仍保持较高的断裂韧性及断裂能。

纳米偏高岭土的小尺寸效应使其具有较高的表面能,且其填充效应、火山灰效应及晶核效应,可填充混凝土内部孔隙并促进水化反应,提升水化程度,使得混凝土内部结构更加致密,提高了水泥浆体与骨料之间界面过渡区的黏结强度,从而提高混凝土的断裂性能^[23]。

3 结论

通过对不同掺量纳米偏高岭土混凝土冻融循环前后质量及相对动弹模量损失、力学强度、断裂特征进行研究,得出以下结论:

(1) 纳米偏高岭土可以明显提高混凝土的抗冻性能,其改性混凝土单位面积剥蚀量及相对动弹模量损失率均较基准组有了明显改善。

(2) 纳米偏高岭土对混凝土冻融前后的力学强度均有较大的提升,且经历冻融循环后强度损失率较小,同时随着掺量的增大表现出先增大后减小的趋势。

(3) 掺入纳米偏高岭土后,混凝土冻融前后的断裂性能有了较为显著的提升,混凝土的起裂荷载有了一定程度的提高,同时各掺量下混凝土的开裂峰值荷载均有明显的提升,6%掺量下提升最高。且混凝土断裂失稳期间的承载能力仍然较对照组有较大的提高。

参考文献:

- [1] 申爱琴.道路工程材料[M].北京:人民交通出版社,2016.
- [2] 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.
- [3] 覃潇,申爱琴,郭寅川,等.多场耦合下路面混凝土细观裂缝的演化规律[J].华南理工大学学报(自然科学版),2017,45(6):81-88.
- [4] 孙国文,孙伟,王彩辉.现代混凝土传输行为与其微结构之间关系的研究方法及其进展[J].材料导报,2018,32(17):3010-3022.
- [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):1772-1777.
- [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] 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):1323-1329.
- [8] 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.
- [9] 詹培敏,于周平,孙斌祥,等.纳米高岭土在水泥基材料中的应用与研究进展[J].硅酸盐通报,2019,38(5):1420-1424,1432.
- [10] 张世义.纳米偏高岭土水泥基材料物理力学性能及耐久性研究[D].大连:大连海事大学,2016.
- [11] 张均良.纳米偏高岭土水泥砂浆断裂性能试验研究[D].大连:大连海事大学,2020.
- [12] 王迪.基于CT扫描的纳米偏高岭土混凝土力学性能数值模拟[D].大连:大连海事大学,2020.
- [13] 范颖芳,张均良,李秋超.纳米偏高岭土对水泥砂浆断裂性能影响的试验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2020,50(4):637-644.
- [14] 郭晓玉,张世义,范颖芳.纳米偏高岭土砂浆氯离子渗透性的试验研究[J].广西大学学报(自然科学版),2017,42(4):1526-1534.
- [15] 范颖芳,张世义.纳米高岭土颗粒改性水泥基复合材料的性能[J].土木建筑与环境工程,2014,36(1):130-137.
- [16] 张世义,范颖芳,李宇宁.纳米高岭土改性砂浆抗酸雨侵蚀试验研究[J].东南大学学报(自然科学版),2014,44(3):668-672.
- [17] ASTM C672-2003. Standard test method for scaling resistance of concrete surfaces exposed to deicing chemicals [S],2003.
- [18] SABIR B B, WILD S, BAI J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: A review[J]. Cement & Concrete Composites,2001,23(6):441-454.
- [19] FADZIL A M, MUHD NORHASRI M S, HAMIDAH M S, et al. Alteration of nano metakaolin for ultra high performance concrete[C]//InCIEC 2013. Singapore: Springer Singapore,2014:887-894.
- [20] FAN Y F, ZHANG S Y, KAWASHIMA S, et al. Influence of kaolinite clay on the chloride diffusion property of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Composites,2014,45(1):117-124.
- [21] NORHASRI M, HAMIDAH M S, FADZIL A M, et al. Inclusion of nano metakaolin as additive in ultra high performance concrete (UHPC) [J]. Construction & Building Materials,2016,127(30):167-175.
- [22] FAN Y, ZHANG S, WANG Q, et al. The effects of nano-calcined kaolinite clay on cement mortar exposed to acid deposits[J]. Construction & Building Materials,2016,102:486-495.
- [23] 蒋晨辉,周长顺,吉红波,等.纳米偏高岭土在水泥基材料中的应用研究进展[J].硅酸盐通报,2019,38(12):3861-3867.