

文章编号: 1674-599X(2020)04-0036-07

不同纳米材料对水泥浆液基本性能的影响

胡红波¹, 罗震宇¹, 邱祥², 蒋煌斌³

(1. 长沙市公路桥梁建设有限责任公司, 湖南 长沙 410114; 2. 长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114;
3. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 为研究纳米 SiO₂ 和纳米 CaCO₃ 对水泥浆液的改性效果, 进行了不同纳米掺量水泥浆液的正交试验和电镜扫描试验, 分析了不同因素对水泥浆液性能的影响和纳米材料对水泥浆液改性的作用机理。研究表明: 水灰比对浆液的相对体积质量和凝结时间的影响程度最大, 其次为纳米 CaCO₃, 最小为纳米 SiO₂。同时, 对浆液流动度和析水率的影响程度, 最大为水灰比, 次之为纳米 SiO₂, 纳米 CaCO₃ 最小。两种纳米材料对水泥浆液的相对体积质量、凝结时间的影响规律无较大差异; 而对其析水率、流动度的影响。纳米 CaCO₃ 存在一个适宜掺量(0.5%), 超过该掺量时, 水泥浆液的析水率增大, 流动减小。该成果可为实际工程选择水泥浆液水灰比、纳米改性材料的掺量等提供试验依据。

关键词: 纳米材料; 水泥基材料; 正交试验; 析水率; 流动度

中图分类号: U414.1

文献标志码: A

DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2020.04.006

Effect of different nano-materials on the basic properties of cement slurry

HU Hong-bo¹, LUO Zhen-yu¹, QIU Xiang², JIANG Huang-bin³

(1. Changsha Highway and Bridge Construction Co., Ltd., Changsha 410114, China;

2. School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

3. School of Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: In order to evaluate the modification effect of nano-SiO₂ (NS) and nano-CaCO₃ (NC) on the basic properties of cement slurry. In this paper, the orthogonal test and electron microscope scanning test of cement slurry under different nanometer dosages are carried out. The effect of different factors on the basic properties of cement slurry and the mechanism of nano-materials on the modification of cement slurry were studied. The results show that water-cement ratio has the greatest influence on slurry specific gravity and setting time, followed by NC, and NS has the smallest effect; at the same time, water-cement ratio has the greatest influence on slurry fluidity and water release rate, followed by NS, and NC has the smallest. There is no significant difference in the influence of the two nano-materials on the specific gravity and setting time of cement slurries. However, there is a suitable blending value (0.5%) in NC for the effect of slurry water release rate and fluidity. The modification effect on cement slurry gradually decreases. The research results can provide experimental basis for the reasonable selection of parameters such as cement slurry water-cement ratio and the amount of nano-modified materials.

Key words: nano-materials; cement-based materials; orthogonal test; bleeding rate; fluidity

收稿日期: 2020-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51908073, 51838001, 51878070, 51908069); 湖南创新型省份建设专项经费资助(2019SK2171); 长沙理工大学道路结构与材料交通行业重点实验室开放基金项目(kfj170302); 长沙理工大学土木工程优势特色重点学科创新性项目(18ZDXK15)。

作者简介: 胡红波(1976-), 男, 长沙市公路桥梁建设有限责任公司高级工程师。

基础设施建设发展迅速, 道路、桥梁和垃圾填埋等工程建设所处环境日趋复杂。软弱地基或环境酸碱化地区进行基础设施建设时, 将提高对建设材料性能和工程施工工艺要求^[1]。水泥为工程领域应用最广泛材料之一, 关于如何提升工程性能让其更适合特殊环境使用备受关注。许多学者通过对特殊环境中水泥工程性能改善的研究表明: 纳米材料具有良好尺寸和填充效应, 其晶核诱导水化反应, 可减小水泥水化反应时间。纳米的技术发展和材料成本降低, 推动了在水泥基材改性中的应用^[2]。

目前, 应用于水泥改性的纳米材料, 主要有: 纳米 SiO_2 (NS)、纳米 TiO_2 (NT)、纳米 CaCO_3 (NC)、纳米 Al_2O_3 (NA)等^[3-5]。不同纳米材料的掺入, 对水泥浆液的工程性能影响不同。李刚^[6]对不同掺量的 NS、NA、NT 水泥试块的抗压强度进行测试, 发现掺入 NS 后, 其抗压强度提高幅度最大, 掺入 NT 的却有降低趋势, 而掺入 NA 存在一个强度提高的最佳掺量值。还有研究表明: NC 对水泥试块的抗剪、抗拉、抗弯等强度有一定程度的提升, 在超高性能混凝土中, 掺入 3% 的 NC, 可提高其抗劈抗拉强度至 22.2 MPa^[7]。在水泥砂浆中, 掺入 2% 和 4% 的 NC, 抗弯强度分别提高 22.3% 和 10.1%^[8]。为了进一步探究这种作用机理, 研究人员采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, 简称为 SEM)和 X 射线衍射(diffraction of X-rays, 简称为 XRD)等测试方法, 分析掺入纳米材料后水泥试块的微观结构, 并结合水化热试验。结果表明: 纳米材料与水泥熟料的 C_3S 发生反应, 生成碳铝酸钙, 加速了水泥水化速率, 提高了水化硅酸钙(CSH)凝胶质量和硬化水泥浆密度, 加速了混凝土中水化硫铝酸钙(Aft)的形成。而且纳米材料本身具有大量小孔隙, 使水化初期的硬度和弹性模量得到显著提高^[9-10]。这些研究对纳米材料应用于改性水泥材料性能中提供了借鉴方法。但不同纳米材料同时掺入时, 对水泥浆液性能的相互影响规律和改性效果的研究少见。因此, 作者拟以 NS、NC 占水泥的质量比和浆液水灰比为影响因素, 设计了正交试验, 分析了 NS、NC 掺量及水灰比对水泥浆液基本性能的影响程度, 并研究其对水泥基本性能的影响机制, 研究成果可为纳米材料在工程中的应用提供借鉴。

1 试验

1.1 试验材料

1) 水泥: 选用湖南碧螺牌普通硅酸盐水泥, 其主要化学成分的质量分数: $w(\text{CaO})=63.31\%$, $w(\text{SiO}_2)=19.45\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=5.84\%$, $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=4.42\%$, $w(\text{MgO})=4.38\%$, $w(\text{SO}_3)=2.6\%$ 。

2) NC: 由杭州智钛净化有限公司生产, 平均粒径为 40~50 nm, 白色粉末, $w(\text{CaCO}_3)\geq 98.5\%$ 。

3) NS: 由北京德科岛金科技有限公司生产, 平均粒径为 15~60 nm, 白色粉末, $w(\text{SiO}_2)\geq 99.9\%$ 。

1.2 试验方案

采用三因素、四水平的正交试验进行水泥浆液性能分析, 具体方案见表 1, 每组试验平行测定 3 次, 取平均值作为试验结果。

表 1 正交试验方案

Table 1 Orthogonal test plan

水平	因素		
	A	B/%	C/%
1	0.6	0	0
2	1.0	0.25	0.25
3	1.2	0.50	0.50
4	1.5	1.00	1.00

注: A、B、C 分别为水灰比(水质量与水泥质量之比)、NS 占水泥质量比和 NC 占水泥质量比。

1.3 纳米改性水泥浆液配制方法

首先, 按设计配比称取一定量的水, 从中取适量水用于纳米材料的分散, 剩余水与水泥混合搅拌。其次, 纳米分散采用超声波分散法, 分散 10 min^[11]。然后, 水泥浆液采用自动搅拌机进行人工搅拌 1 min。最后, 加入分散的纳米材料, 继续搅拌 1 min, 浆液配制完成。

1.4 试验内容及方法

1.4.1 浆液基本性能测试

分别对纳米改性水泥浆液的相对体积质量、析水率、流动度、凝结时间等工程特性进行测试。其中, 浆液的相对体积质量采用 1002 型泥浆比重计进行测试。浆液析水率、流动度按照《水泥基灌浆材料应用技术规范(GB/T50448—2015)》^[12]的要求进行测试。由于采用维卡仪测定浆材的初凝时间有

困难,因此,初凝时间采用稠度表示。当稠度为 76 mm±1 mm,将装有浆液的烧杯倾斜 45°时,浆液没有流动,已失去流动性,进入塑性阶段,将此刻定义为初凝时间。

1.4.2 SEM 试验

采用 HELIOS Nano Lab 600i 场发射 SEM 系统 (EDAX Ltd., JSM, 美国)进行 SEM 测试,工作电压为 20 kV。先将制备的水泥结石体进行养护,养护温度为 25 °C,湿度为 95%,7 d 后取出,浸入无水乙醇中 3 d,以终止水合。再将结石体放入 50 °C 的烘箱中,干燥 24 h。然后,破碎结石体,并且取合适尺寸的新鲜断面进行真空镀金。最后,进行 SEM 测试。

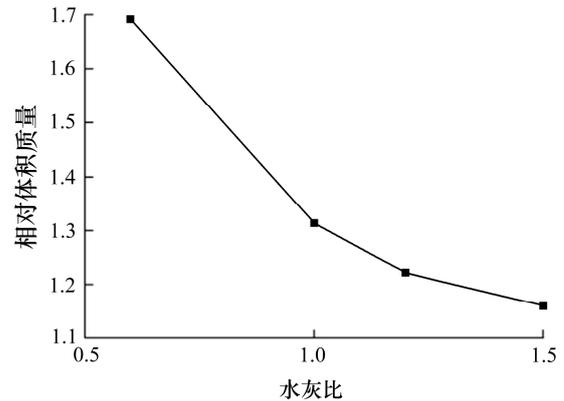
2 试验结果分析

2.1 相对体积质量

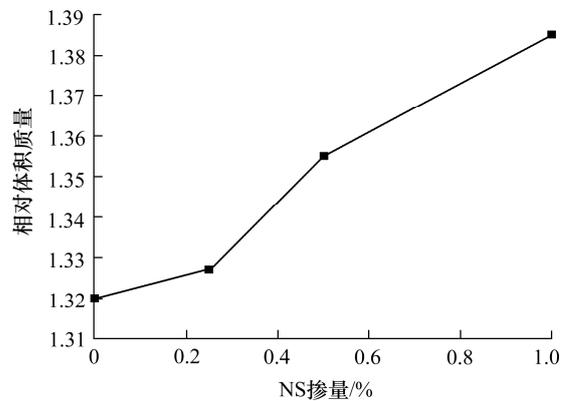
浆液相对体积质量在工程中可作为计算浆液总量和各成分用量的主要依据,对工程预算具有重要意义。3 种影响因素下,对纳米水泥浆液相对体积质量的正交试验结果进行分析,影响浆液相对体积质量的趋势如图 1 所示。从图 1 中可以看出,浆液相对体积质量随水灰比的增大而减小,随 NS、NC 掺量的增大而增大。NS 掺量下,水泥浆液相对体积质量增大,其速率较 NC 的更平缓。为量化各因素对浆液比重的影响程度,计算出各因素下正交试验结果的极差 R ,见表 2。由表 2 可知,3 种影响因素的极差从大到小依次为:水灰比、NC 掺量、NS 掺量。表明:水灰比的改变对浆液相对体积质量的影响最大,NC 次之,NS 最小。主要原因是由于水灰比越大,浆液中水分所占的比例也越大,从而浆液相对密度越小,因此相对体积质量越小。由于纳米材料自身尺寸效应,浆液的自由孔隙被微小纳米颗粒掺入填满,使得浆液结构更加密实,从而相对密度增大,相对体积质量增大。

2.2 析水率

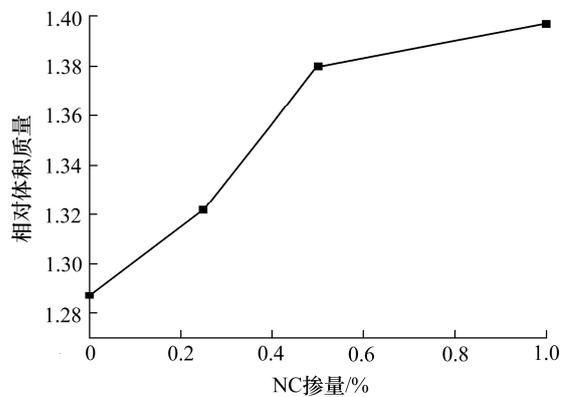
浆液析水率可代表浆液稳定程度,浆液越稳定,其固结体收缩率就越小。若收缩率过大,极易导致固体内部产生大孔隙,影响工程质量。各因素对浆液析水率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,浆液吸水率随各因素变化曲线与浆液相对体积质量的试验结果相反,浆液流动度随浆液水灰比的



(a) 水灰对比比重的影响



(b) NS 掺量对比重的影响

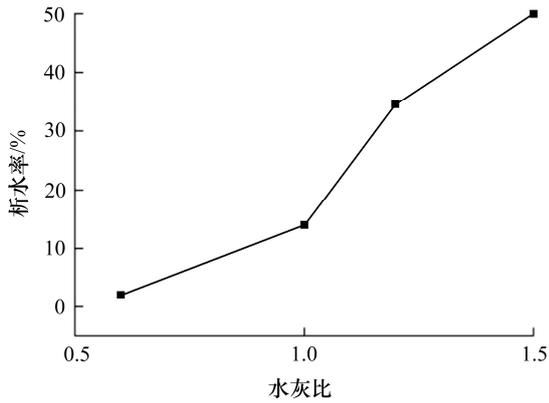


(c) NC 掺量对比重的影响

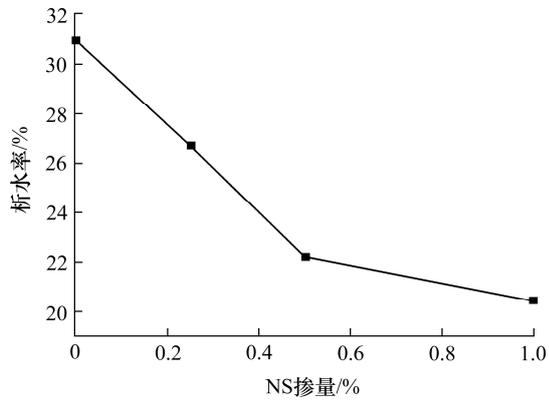
图 1 各因素对浆液比重的影响

Fig. 1 The effect of each influencing factor on the proportion of slurry

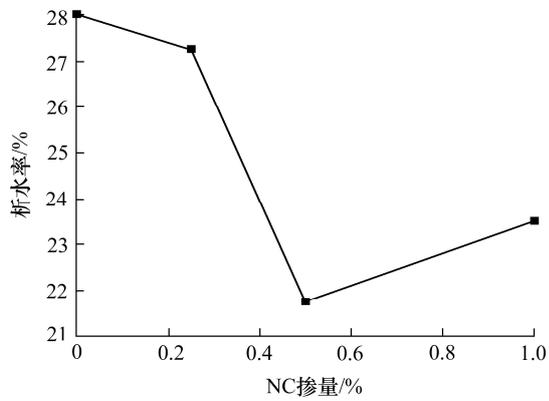
增大而增大,随 NS 掺量的增大而减小,但随 NC 掺量的增大呈先减小后增大趋势。由于浆液析水率可表示为:100 mL 量筒内,浆液静止 2 h 后,析出水分的比例。因此,当浆液的水灰比越大,其含水率越高,浆液静止后的相同时刻,水灰比越大,则析水率也就越大。而纳米材料的掺入,填充了浆液内部的自由孔隙(之前被自由水分填充)。同时,由于纳米材料促进了水泥水化反应,消耗了大量水分。



(a) 水灰比对析水率的影响



(b) NS 掺量对析水率的影响



(c) NC 掺量对析水率的影响

图 2 各因素对浆液析水率的影响

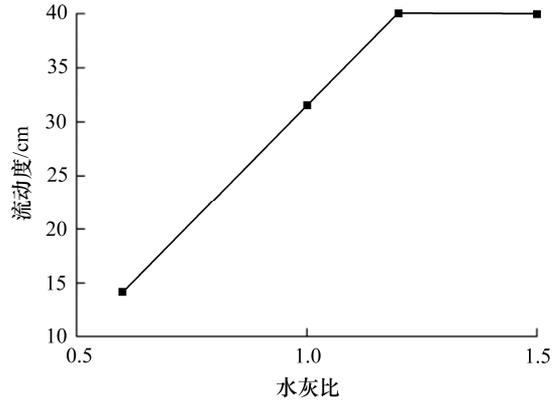
Fig. 2 The effect of each influencing factor on the slurry drainage rate

因此, 纳米掺量的增加, 浆液和孔隙内的自由水也就越少, 导致浆液静止后, 析出的水分也越少, 从而析水率下降。但 NC 掺量的持续增大, 超过 0.5% 时, 浆液析水率出现增大的现象, 这是由于 NC 掺量过量, 使得浆液内 NC 未得到充分分散, 导致 NC 颗粒出现抱团现象, 浆液水泥水化变缓, 并且无法填充浆液内部的自由孔隙, 浆液、孔隙内的自由水分出现上升现象, 从而导致析水率增大。进一步分

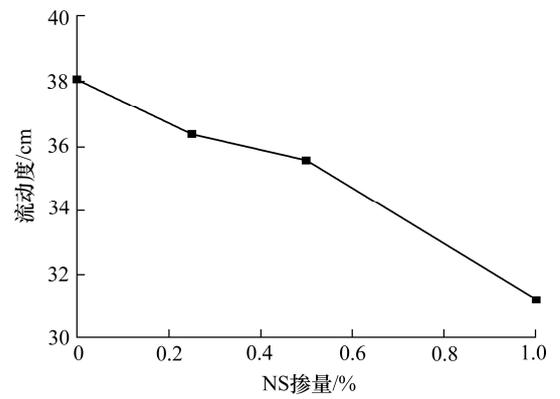
析测试结果的极差 R , 见表 2。由表 2 可知, 各因素对浆液析水率的影响程度为: 水灰比 > NS > NC。水灰比对浆液析水率的影响程度最大, 其他 2 个因素的影响相对较小。

2.3 流动度

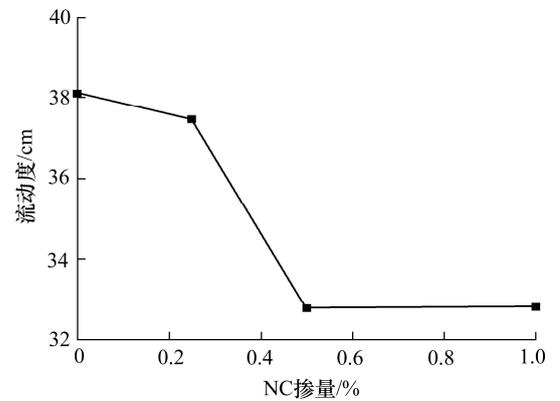
浆液流动度是浆液注入地层扩散能力和可泵性的主要指标, 在注浆工程中具有重要作用。经正交试验分析, 各因素对浆液流动度的影响如图 3 所



(a) 水灰比对流动度的影响



(b) NS 掺量对流动度的影响



(c) NC 掺量对流动度的影响

图 3 各因素对浆液流动度的影响

Fig. 3 The effect of each influencing factor on the slurry fluidity

表2 正交试验各水平均值与极差

Table 2 Mean value and range in orthogonal test

水平 均值	浆液比重			浆液析水率			浆液流动度			浆液初凝时间			浆液终凝时间		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
K ₁	1.69	1.32	1.28	2.00	31.00	28.00	14.15	38.080	37.45	59.75	134.25	152.75	13.88	25.08	27.30
K ₂	1.31	1.32	1.32	14.00	26.75	27.25	31.55	36.350	37.45	116.25	123.00	127.75	23.28	24.13	23.93
K ₃	1.22	1.35	1.30	34.50	22.25	21.75	44.50	35.550	32.80	158.00	130.25	119.75	26.05	26.05	23.93
K ₄	1.16	1.38	1.39	50.00	20.50	23.50	50.98	31.200	32.83	183.70	130.20	117.50	34.90	34.90	22.03
R	0.53	0.06	0.11	48.00	10.50	6.25	36.83	6.875	5.30	124.00	11.25	35.20	21.02	21.02	4.28

注: K₁、K₂、K₃、K₄分别为四水平正交试验均值; R为极差; A为水灰比; B为NS掺量; C为NC掺量。

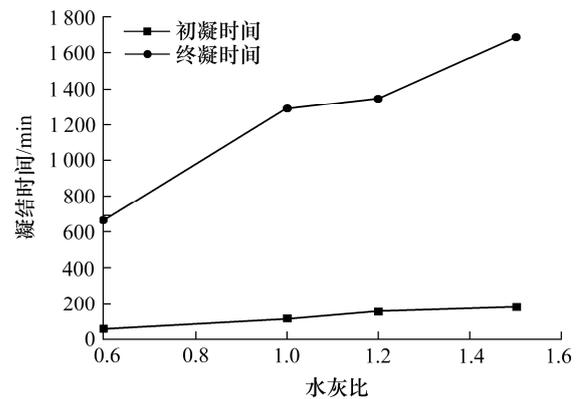
示。从图3可以看出,3种因素对浆液流动均会产生影响。其中,水灰比的影响较NC、NS掺量的影响更为显著,极差R分析见表2。由表2可知,各因素对浆液流动度的影响大小为:水灰比>NS>NC。

浆液流动度随各因素变化情况与浆液析水率试验结果相似,浆液流动度随水灰比的增大而增大,随NS掺量的增大而减小,随NC掺量的增大呈先减小后稳定趋势。浆液流动度大小与浆液内含有自由水有着密切的关系,自由水越多,则流动度越大。当NC掺量超过0.5%时,浆液流动度有轻微上升趋势,这与浆液析水率的试验结果一致。表明:浆液内的自由水增多是导致这一现象的主要原因。过量的NC,在浆液中无法得到较好地分散。因此,NC的掺量应该控制在适当范围内,如果超过该范围,对水泥浆液的改性效果将出现一定幅度的降低现象。

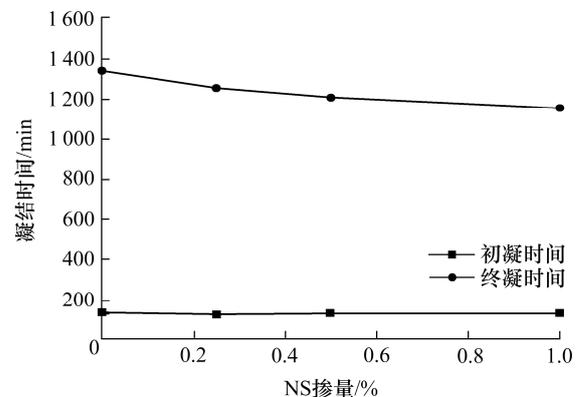
2.4 凝结时间

浆液凝结时间会直接影响水泥材料的施工时间。本次试验分别对浆液的初凝时间和终凝时间进行测试,根据正交试验的结果,得出凝结时间变化趋势,如图4所示。从图4可以看出,各因素对浆液终凝时间的比对初凝时间的影响更为显著。对测试结果的极差R进行分析,结果见表2。由表2可知,各因素对浆液初凝时间和终凝时间的影响大小为:水灰比>NC>NS。

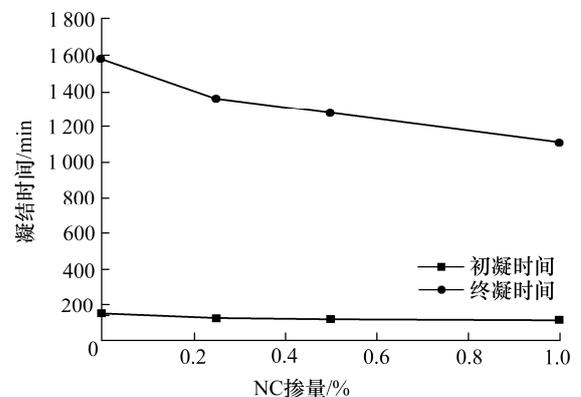
纳米材料掺量的增加,浆液的初凝时间和终凝时间均呈减小趋势。其中,受NC影响更明显,初凝时间的变化幅度明显小于终凝时间的。由文献[13]可知,由于纳米材料的高化学活性,可以和水泥熟料中的C₃S发生反应,生成碳铝酸钙,加速水泥的水化速率,因而导致浆液的凝结时间减小。水灰比越大,浆液的自由水所占比例越多,导致浆液凝



(a) 水灰比对凝结时间的影响



(b) NS掺量对凝结时间的影响



(c) NC掺量对凝结时间的影响

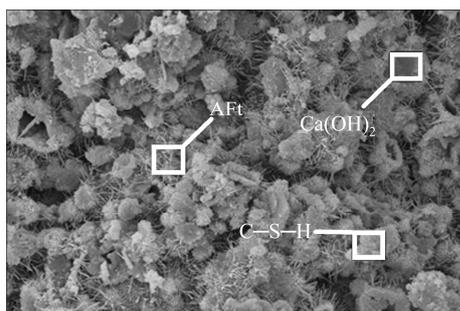
图4 各因素对浆液凝结时间的影响

Fig. 4 The effect of each influencing factor on the slurry setting time

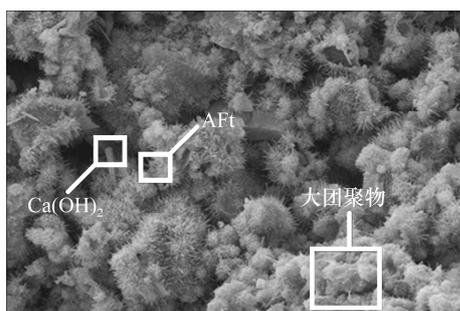
结时间越大。

3 SEM 结果分析

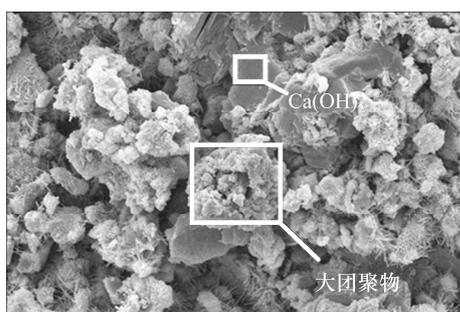
从水泥浆液的性能试验结果可知, NC 的掺量对水泥浆液基本性能的影响存在一个临界点。超过该临界点, 水泥浆液随 NC 掺量的增大, 其稳定性减小, 这种现象导致其对水泥改性的作用存在限制。因此, 为揭示纳米材料对水泥浆液基本性能的影响机理, 以 NC 为例, 取水固比为 1.0, NC 掺量分别为 0%、0.25%、1.0% 的 3 组水泥结石体试样, 进行 SEM 扫描试验, 结果如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出, 水泥水化产物主要包括针状钙矾石 (AFt)、六方体状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CSH。图 5(b) 是 NC 掺量为 0.25% 的水泥结石体 SEM 图像。从图 5(b)



(a) NC 掺量为 0%



(b) NC 掺量为 0.25%



(c) NC 掺量为 1.0%

图 5 SEM 扫描图像(放大倍数: $\times 1000$ 倍)

Fig. 5 SEM scan images (magnification: $\times 1000$ 倍)

可以看出, 掺入 NC 后, 水泥水化产物比图 5(a) 中的针状钙矾石更为明显, 部分由 NC、AFt 和 CSH 组成的小团聚物, 填充了水泥结石体的空隙。表明: 适量的 NC, 可促进水泥的水化反应, 而且能较好地填充水泥浆液的内部孔隙。由于 NC 颗粒具有较大的比表面积, 很容易相互吸引, 因此形成附聚物。NC 掺量达到 1.0% 时, 水化产物明显少于图 5(a)~(b) 的, 这是由于大量的 NC 颗粒分布不均匀, 在水泥结石体中形成了大量较大的团聚体, 因而出现抱团现象^[14]。在这种情况下, 水泥颗粒可能会被 NC 附聚物覆盖, 抑制了水泥水化反应的发生, 导致水化产物显著减少。同时, 较大的团聚体, 无法填充水泥浆液中微小的孔隙, 并结合自由水导致水泥浆液析水率的增大和流动度的减小。

4 结论

采用正交试验分析了水灰比、NS 掺量、NC 掺量 3 种因素对水泥浆液基本性能的影响程度和规律, 并通过水泥结石体 SEM 图像, 分析不同掺量的 NC 对水泥浆液的作用机制。得出的结论为:

1) 3 种因素对浆液相对体积质量和凝结时间影响程度为: 水灰比 $>$ NC $>$ NS。而对浆液流动度和析水率影响程度为: 水灰比 $>$ NS $>$ NC。

2) 水泥浆液相对体积质量随 NS 和 NC 掺量的增大而增大。浆液析水率、流动度随 NS 掺量的增大而减小, 随 NC 掺量的增大呈先减小后增大趋势。凝结时间均随 NS 和 NC 掺量增大而逐渐减小。

3) SEM 测试的结果证明, NC 对水泥浆液的影响存在一个适宜掺量值, 结合本试验结果, 确定该适宜掺量为 0.5%。超过该掺量时, 其对水泥浆液的改性效果逐渐降低。

参考文献(References):

- [1] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2016, 49(3): 6-30. (LIU Song-yu, ZHAN Liang-tong, HU Li-ming, et al. Environmental geotechnics: State-of-the-art of theory, testing and application to practice[J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(3): 6-30. (in Chinese))
- [2] Naqi A, Jang J G. Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: a review[J]. Sustainability, 2019, 11(2): 537.

- [3] Luo Z, Li W, Wang K, et al. Research progress in advanced nanomechanical characterization of cement-based materials[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 94: 277–295.
- [4] 蒋煌斌, 张贵金, 傅小姝, 等. 全风化花岗岩地层可灌性浆材试验研究[J]. *铁道科学与工程学报*, 2018, 15(10): 2501–2508. (JIANG Huang-bin, ZHANG Gui-jin, FU Xiao-shu, et al. Experimental study on irrigated pulp of fully weathered granite[J]. *Journal of Railway Science and Engineering*, 2018, 15(10): 2501–2508. (in Chinese))
- [5] 李捷, 吴鹏. 路用钢纤维纳米混凝土黏结性能研究[J]. *公路工程*, 2018, 43(4): 67–72. (LI Jie, WU Peng. Research on the influential of SFNMRC to reinforced the bond-slip constitutive[J]. *Highway Engineering*, 2018, 43(4): 67–72. (in Chinese))
- [6] 李刚. 原位聚合合成聚氨酯/有机改性蒙脱土纳米复合材料的力学性能[J]. *橡胶参考资料*, 2016, 46(2): 30–34. (LI Gang. Mechanical properties of polyurethane/organic modified montmorillonite nanocomposite synthesized by in-situ polymerization[J]. *Rubber Reference*, 2016, 46(2): 30–34. (in Chinese))
- [7] Xu Q L, Meng T, Huang M Z. Effects of nano- CaCO_3 on the compressive strength and microstructure of high strength concrete in different curing temperature[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 121–126: 126–131.
- [8] 张清旭, 宁晓骏, 陈旭, 等. 大体积混凝土承台水化热分析[J]. *交通科学与工程*, 2019, 35(2): 33–37. (ZHANG Qing-xu, NING Xiao-jun, CHEN Xu, et al. Analysis of hydration heat of the mass concrete cap[J]. *Journal of Transport Science and Engineering*, 2019, 35(2): 33–37. (in Chinese))
- [9] 王茹, 万芹, 王高勇. 纳米二氧化硅对苯丙共聚物/水泥复合胶凝材料凝结硬化的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(22): 3712–3719. (WANG Ru, WAN Qin, WANG Gao-yong. Effect of nano-silica on the setting and hardening process of styrene-acrylic ester/cement composite cementitious material[J]. *Materials Review*, 2019, 33(22): 3712–3719. (in Chinese))
- [10] 徐文浩, 蒋鑫, 黄浩, 等. 隧道衬砌混凝土面状渗漏的反渗注浆技术与方法[J]. *公路工程*, 2018, 43(2): 17–22. (XU Wen-hao, JIANG Xin, HUANG Hao, et al. Reverse osmosis grouting technique and method for groundwater seepage of tunnel linings[J]. *Highway Engineering*, 2018, 43(2): 17–22. (in Chinese))
- [11] 余安明, 徐玉敬. 纳米碳酸钙在混凝土中的应用研究进展[J]. *混凝土世界*, 2016(10): 53–56. (SHE An-ming, XU Yu-jing. Research progress of nano-calcium carbonate in concrete[J]. *Concrete World*, 2016(10): 53–56. (in Chinese))
- [12] 中冶建筑研究总院有限公司. GB/T 50448—2015, 水泥基灌浆材料应用技术规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015. (Central Research Institute Building and Construction Co., Ltd., MCC Group. GB/T 50448—2015, Technical code for application of cementitious grout[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. (in Chinese))
- [13] 王冲, 张聪, 刘俊超, 等. 纳米 CaCO_3 对硅酸盐水泥水化特性的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3): 824–830. (WANG Chong, ZHANG Cong, LIU Jun-chao, et al. Influence of Nano- CaCO_3 on hydration characteristic of portland cement[J]. *Bulletin of Silicate*, 2016, 35(3): 824–830. (in Chinese))
- [14] Shaikh F U A, Supit S W M, Barbhuiya S. Microstructure and nanoscaled characterization of HVFA cement paste containing Nano- SiO_2 and Nano- CaCO_3 [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(8): 4017063.