矿物材料

矿物和纳米材料对活性粉末混凝土性能的影响

李整建[1]，赵东升[2]，杨乐新[3]

（1. 焦作大学土木建筑工程学院，河南 焦作 454000；2. 新乡职业技术学院，河南 新乡 453002；3. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室，湖北 武汉 430070）

摘要：这是一篇陶瓷及复合材料领域的论文。利用硅粉、偏高岭土和纳米材料制备了活性粉末混凝土，并对矿物成分和纳米材料对活性粉末混凝土基本特性的影响规律进行了研究。硅粉和偏高岭土按照固定比例掺入，纳米二氧化硅和纳米氧化铝则分别按照水泥质量 0.5%、1%、2% 和 3% 的比例进行掺入。通过新拌混凝土的密度和流动度实验以及不同龄期下的强度实验对改性后的活性粉末混凝土的基本特性进行测试，结果表明随着纳米材料的掺入，混凝土的密度逐渐增加，而流动度则不断减小；抗压强度和抗折强度随着纳米材料掺入量的增加先增后减，由此得出纳米材料的较优掺量为 1%～2%。高温实验结果表明活性粉末混凝土的抗压强度和抗折强度随着温度先增后减，较佳温度为 200 ℃；温度导致的强度下降的速度为 CSS>CSA>CMA>CMS。此外，SEM 分析表明高温会导致混凝土内部出现劣化。

关键词：陶瓷及复合材料；矿物掺料；纳米材料；活性粉末混凝土；流动性；强度；耐高温特性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.031

中图分类号：TD985　**文献标志码：**A　**文章编号：**1000-6532（2023）05-0197-07

活性粉末混凝土具有强度高和耐久性好等特点，有利于提高混凝土结构的强度、耐久性以及降低结构的自重。但活性粉末混凝土也有脆性明显和韧性差的缺点。同时，随着社会的快速发展，工程构筑物的服役环境逐渐多样化，对混凝土结构本身的要求也越来越高。

因此，许多学者对活性粉末进行了改性研究以期能获得性能良好的混凝土。例如王晓飞[1]、李新星等[2]，对利用钢纤维制备了活性粉末混凝土，并进行了单轴循环压缩实验，结果表明活性粉末混凝土的峰值强度、轴向应变和泊松比随钢纤维体积含量的增加而增大。孙婧等[3]、王雪莲[4]和李新星等[2]利用了粉煤灰对活性粉末混凝土进行了改性，结果表明粉煤灰有利于提高活性粉末混凝土抗压强度和工作性能。同时，许多学者对碳纤维[5]、聚丙烯纤维[6]、剑麻纤维[7]和玄武岩纤维[8]对活性粉末混凝土的影响规律进行了研究，结果证明碳纤维、聚丙烯纤维、剑麻纤维和玄武岩纤维都能提高活性粉末混凝土的抗折强度和抗压强度。此外，也有学者利用废弃玻璃粉[9]和粒化高炉矿渣[10]对活性粉末混凝土的基本特性进行了研究。

由上可知，目前的研究主要集中于纤维、粉煤灰以及矿渣等传统的材料，但对于硅粉、偏高岭土和纳米材料对活性粉末混凝土基本特性影响的研究相对缺乏。为了获得硅粉、偏高岭土、纳米二氧化硅和氧化铝对活性粉末混凝土基本特性的影响规律，本研究利用这四种材料制备了活性粉末混凝土。通过密度测试、流动度测试以及强度实验对制备的活性粉末混凝土试样的物理力学特性进行了测试，还通过高温实验研究了该活性粉末混凝土的耐高温特性，获得了上述四种材料对对活性粉末混凝土基本特性的影响规律；以此为矿物成分和纳米材料在活性粉末混凝土改性中的应用给出建议。

1　材料和方法

1.1　实验材料

实验采用的胶凝材料为 42·5 级（P.O 42·5）

收稿日期：2021-04-23
作者简介：李整建（1978-），男，副教授，研究方向为建筑材料的制备。

普通硅酸盐水泥；矿物外掺料为硅粉和偏高岭土，水泥、硅粉和偏高岭土的化学成分见表 1。细骨料为石英砂，细度模数为 2.51，比重为 2.64。纳米材料为纳米二氧化硅和纳米三氧化二铝，纳米材料的基本特性见表 2。

表 1　水泥和矿物掺料的化学成分/%

Table 1　Chemical composition of cement and mineral admixtures

材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	烧失量
水泥	20.66	4.88	4.58	65.74	0.88	2.14	0	1.12
硅粉	33.91	21.35	1.45	30.22	9.48	0.19	0.85	2.55
偏高岭土	53	37.5	2.5	1.6	0.14	0.037	3.78	1.9

表 2　纳米材料的基本特性

Table 2　Basic characteristics of nanomaterials

纳米材料	密度/（g/cm^3）	比表面积/（g/cm^3）	直径/nm	纯度/%
二氧化硅	220	0.05	30	99.5
三氧化二铝	200	0.12	20	99.6

1.2　配合比设计及试样制备

为了分析矿物成分对活性粉末混凝土基本特性的影响，分别掺入硅粉和偏高岭土，以此将所有试样分为两个组。在此基础上，分别以 0.5%、1%、2% 和 3% 的比例掺入纳米二氧化硅和纳米三氧化二铝，以此研究纳米材料对活性粉末混凝土基本特性的影响规律；具体分组见表 3。其中，CS 和 CM 为单掺硅粉和偏高岭土的对照组试样；CSS0.5 为掺入硅粉和 0.5% 纳米二氧化硅的试样；CSA 0.5% 为掺入硅粉和 0.5% 纳米三氧化二铝的试样；CMS 0.5% 为掺入偏高岭土和 0.5% 纳米二氧化硅的试样；其他试样类似。

按照上述配合比表进行材料称量，放入搅拌器并加水后进行充分拌合。试样拌合完成后倒入模具并对试样进行震动密实，同时贴上标签。进行试样浇筑时，采用分批浇铸的方法。其中，抗压实验试样为 150 mm×150 mm×150 mm 的标准立方体；抗弯实验的试样为 150 mm×150 mm×600 mm 棱柱体。浇筑完成后，将试样放入标准养护条件（温度为 20±2 ℃，相对不小于 95%）下养护 24 h；然后脱模并在标准养护条件下对式样进行养护，直到测试为止。

1.3　实验方法

新拌混凝土试样的流动度按照《GB/T 2419-2005 水泥胶砂流动度测定方法》测定；新拌混凝土的密度参照《GB/T 50080-2016 普通混凝土拌合物性能实验方法标准》进行测定。混凝土的强度测试参照《GB/T 50081-2019 普通混凝土物理力学性能实验方法标准》进行；其中抗压实验的加载速度为 0.8 MPa/s，抗折强度实验的加载速度为 0.08 MPa/s。根据养护时间的不同，分别测定了试样在 1、3、7 和 28 d 龄期的抗压以及抗折强度，每一种试样测试三个样本，取三次实验结果的平均值作为试样较终的强度。为了研究试样的耐高温特性，在标准养护 28 d 之后，利用马弗炉对混凝土试样进行高温处理。参考类似研究[11-12]，温度水平分别设置为 25、200、400、600 和 800 ℃；进行高温处理时，采用相同的升温速度，在达到目标温度后维持 4 h；之后降温到室温进行强度测试。

表 3　试样编号及配比设计/kg

Table 3　Sample number and proportion design

编号	混凝土	水	砂	硅粉	偏高岭土	纳米二氧化硅	纳米二氧化铝	减水剂
CS	750	200	1275	187.5	0	0	0	30
CSS0.5	746.25	200	1275	187.5	0	3.75	0	30
CSS1	742.5	200	1275	187.5	0	7.5	0	30
CSS2	735	200	1275	187.5	0	15	0	30
CSS3	727.5	200	1275	187.5	0	22.5	0	30
CSA0.5	746.25	200	1275	187.5	0	0	3.75	30
CSA1	742.5	200	1275	187.5	0	0	7.5	30
CSA2	735	200	1275	187.5	0	0	15	30
CSA3	727.5	200	1275	187.5	0	0	22.5	30
CM	750	200	1275	0	187.5	0	0	30
CMS0.5	746.25	200	1275	0	187.5	3.75	0	30
CMS1	742.5	200	1275	0	187.5	7.5	0	30
CMS2	735	200	1275	0	187.5	15	0	30
CMS3	727.5	200	1275	0	187.5	22.5	0	30
CMS0.5	746.25	200	1275	0	187.5	0	3.75	30
CMS1	742.5	200	1275	0	187.5	0	7.5	30
CMS2	735	200	1275	0	187.5	0	15	30
CMS3	727.5	200	1275	0	187.5	0	22.5	30

2　实验结果

2.1　新拌混凝土的流动性

新拌混凝土的流动度见图 1。对所有试样，随着纳米材料掺量的增加试样的流动度逐渐降低；且相比之下，当纳米材料掺量低于 2% 时，含硅粉的试样的流动度较掺入偏高岭土试样的流动度较

高；且掺入硅粉试样的流动度随着纳米材料掺入而降低的趋势较掺入偏高岭土的试样的流动度下降要快。这一现象可能是由于纳米颗粒较细，比表面积较大。添加具有大表面积的纳米颗粒后，颗粒间可用于润滑和流动的水量减少，导致新拌混凝土的粘度增加，从而降低其流动性。

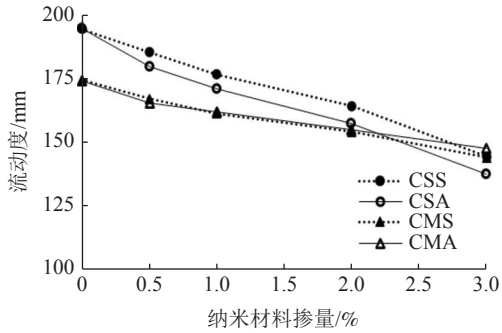

图 1　不同纳米材料掺量时的流动度

Fig.1　Fluidity of sample with different nanomaterials content

2.2　新拌混凝土的密度

新拌混凝土的密度随纳米材料含量的变化见图 2。随着纳米材料掺入量的增加，试样的密度逐渐增加。其中，当纳米三氧化二铝掺量分别为 0.5%、1%、2% 和 3% 时，CSA 试样的密度分别增加了 0.9%、1.9%、3.4% 和 4.4%；当按照上述比例掺入纳米二氧化硅时，CSS 试样的密度分别增加了 1.1%、2.9%、3.8% 和 4.7% 较掺入偏高岭土试样的密度。而对于 CM 试样，按照上述比例分别掺入纳米二氧化硅和纳米三氧化二铝之后，CMS 和 CMA 试样的密度分别增加了 0.9%、1.8%、2.7% 和 3.5%；0.7%、1.5%、2.2% 和 2.8%。相比之下可以看出，含硅粉时，试样的密度随着纳米颗粒的掺入增长较快。

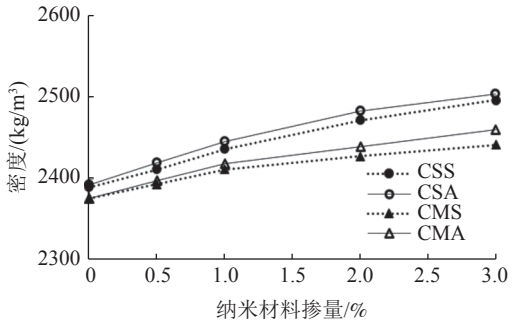

图 2　不同纳米材料掺量时的密度

Fig.2　Density of sample with different nanomaterials content

这种纳米材料的掺入导致试样密度增加的现象可能是由纳米材料的填充效应引起的。粒径很小的纳米材料可以填充土在混凝土内部各种材料的孔隙之中，增强其密实度；同时，纳米材料较大的比表面积也会导致骨料颗粒表面的水膜厚度，进一步增强新拌混凝土的密实度。

2.3　混凝土的抗压强度

养护 28 d 后，试样抗压强度随着纳米材料含量的变化趋势见图 3。

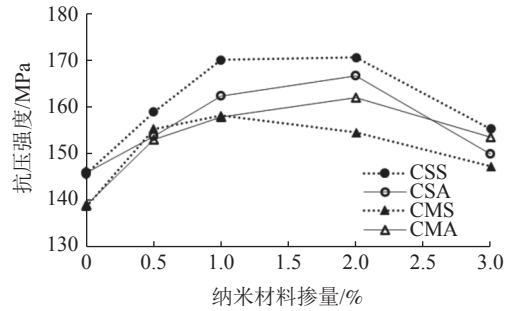

图 3　不同纳米材料掺量时的抗压强度

Fig.3　Compressive strength of sample with different nanomaterials content

从图 3 可以看出，所有试样的抗压强度均随着纳米材料的掺入而先增加后减小。但不同试样的抗压强度水平和出现峰值时的纳米材料掺量并不相同。例如，CSS 试样的较大抗压强度为 171 MPa，此时纳米二氧化硅的掺量为 1%。而 CSA 试样的峰值抗压强度出现在纳米三氧化二铝掺量为 2% 时，此时 CSA 的抗压强度为 166 MPa。CMS 和 CMA 试样的峰值点分别出现在纳米二氧化硅=1% 和纳米三氧化二铝为 2% 时，其抗压强度的较大值分别为 158 MPa 和 162 MPa。对四种试样，抗压强度在整体上的大致顺序为 CSS> CSA>CMA>CMS；且由实验结果可以看出，纳米材料的较佳掺量为 1%～2%。

养护龄期对试样抗压强度的影响规律见图 4，图中试样的纳米材料含量均为 1%。从该图可以看出，在制样一周内试样的抗压强度增长较快。对 CSS、CSA、CMS 和 CMA 试样，在第 7 d 时，试样的抗压强度分别达到了 28 d 抗压强度的 80%、80%、75% 和 77%。在一周之后，试样的强度增长较为缓慢。对比两个 CS 组和 CM 组还可以看出，CS 试样的强度较 CM 试样的强度高。

2.4　混凝土的抗折强度

不同细颗粒掺量时，试样的抗折强度见图 5。类似于抗压强度随着纳米材料掺量的变化规律，

抗折强度也随着纳米材料的增加而先增后减；但抗折强度曲线峰值点的纳米材料掺量不相同。其中，CSS、CSA、CMS 和 CMA 达到峰值强度时，纳米材料的掺量分别为 1%、0.5%、1% 和 1%；相比于抗压强度，掺入少量的纳米材料就能使试样的抗折强度达到较大值；这表明，抗折强度对纳米材料更为敏感。

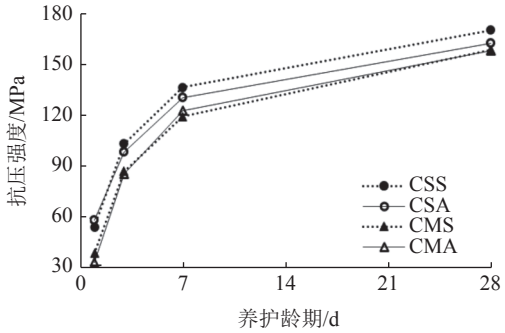

图 4　不同龄期时试的抗压强度

Fig.4　Compressive strength of samples at different curing ages

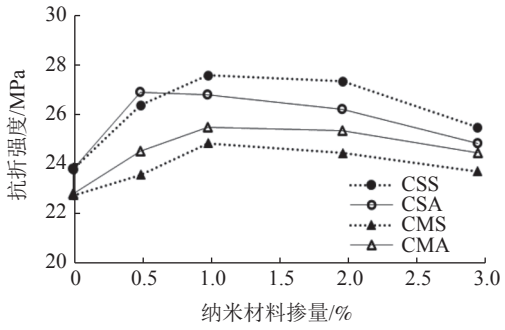

图 5　不同纳米材料掺量时的抗折强度

Fig.5　Flexural strength of sample with different nanomaterials content

不同龄期下试样的抗折强度见图 6。类似于抗压强度随着龄期的变化规律，在制样之后的一周内，CSS、CSA、CMS 和 CMA 试样的抗折强度分别达到了 28 d 抗折强度的 86%、91.6%、89.5% 和 92.4%。相比于抗压强度的增长，第一周内的抗折强度增长更快。

此外，从图 6 还可以看出，矿物成分和纳米材料对混凝土抗折强度的增长有不同的影响。其中，掺入硅粉的 CSS 和 CSA 试样的抗折强度增长较快，其在第一周内的抗折强度值大于 CMS 和 CMA 的抗折强度。在第七天后，两组试样的抗折强度十分接近。此外，对 CM 组的试样，掺入纳米三氧化二铝时，试样的抗折强度增加速度大于掺入二氧化硅时试样抗折强度的增长速度。

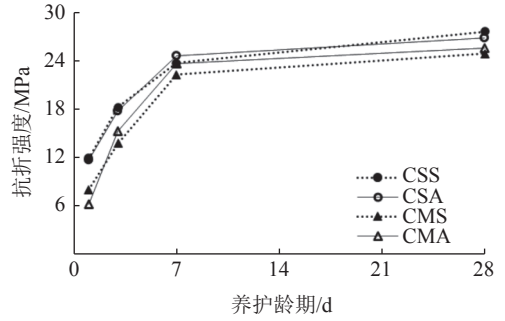

图 6　不同龄期时试样的抗折强度

Fig.6　Flexural strength of samples at different curing

2.5　活性粉末混凝土的耐高温特性

为了定量分析高温对活性粉末混凝土的影响，本文对在不同温度水平处理前后的试样的质量进行了称量，获得了不同温度下试样的相对质量。相对质量定义为 Q_t/Q_{25}：其中，Q_t 为在某一温度处理后的试样质量；Q_{25} 为室温条件下试样质量。试样的相对质量随着温度的变化趋势见图 7。

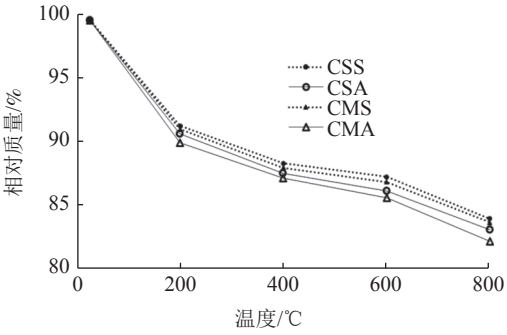

图 7　不同温度下试样的相对质量

Fig.7　Ignition loss rate of the sample at different temperatures

整体上，所有试样的相对质量均随着温度的升高的变化规律基本相同，均呈逐渐降低的趋势。但相比之下，CMA 的质量损伤较大、CSA 次之、CMS 第三，而 CSS 试样的质量损失较小。

除了质量损失之外，本研究还对试样经受不同温度烘烤后的残余强度进行了测试，结果见图 8。在一定的温度范围内随着温度的升高，试样的抗压强度出现了增长；但是之后，试样的抗压强度迅速下降。如图 8a，在温度≤400 ℃ 时，CSS、CSA 和 CMA 的抗压强度均大于室温条件下的抗压强度；在温度≤200 ℃ 时，所有试样的抗压强度均高于室温条件下的抗压强度；这表明适当的高温有利于活性粉末混凝土的强度发展；但当温度过高时，会对混凝土的强度产生明显的负面影响。

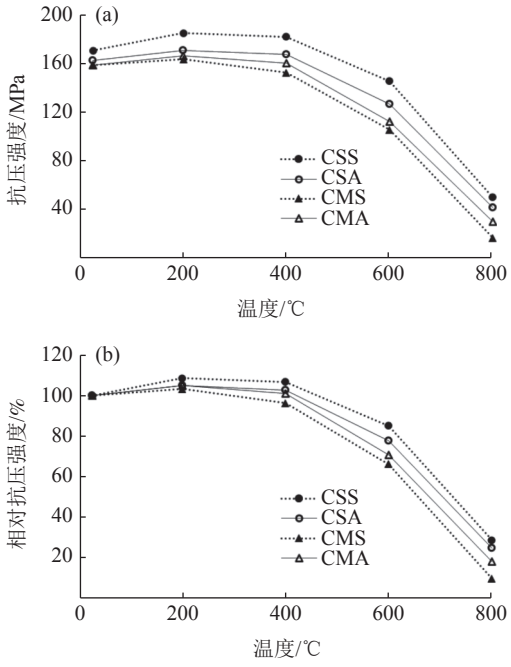

图 8　不同温度下试样的抗压强度

Fig.8　Compressive strength of samples at different temperatures

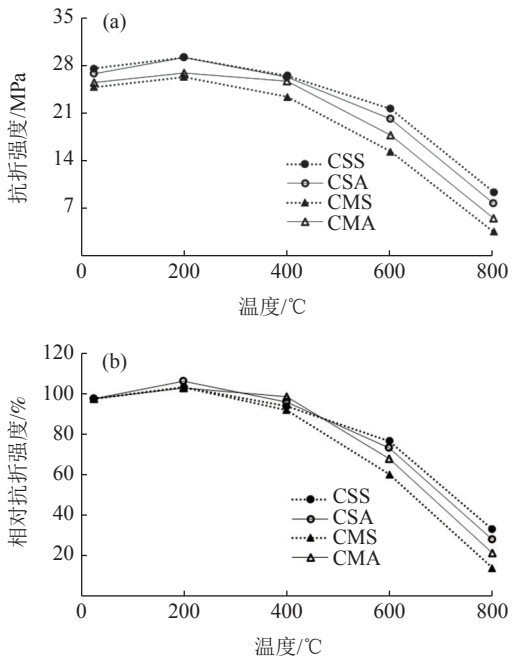

图 9　不同温度下试样的抗折强度

Fig.9　Flexural strength of samples at different temperatures

为了分析不同试样的抗压强度随温度的变化幅度，同相对质量的定义，计算了试样的相对抗压强度，即 f_{ct}/f_{c25}；f_{ct} 为某一温度处理后的抗压强度、f_{c25} 为室温下试样的抗压强度。不同温度下，试样的相对抗压强度如图 8b。从该图可知，试样的相对抗压强度在 200 ℃ 的条件下达到了较大值且 CSS、CSA、CMS 和 CMA 试样的相对抗压强度分别达到了 108%、105%、103% 和 105 %。在温度>400 ℃ 的时候，试样的相对抗压强度均明显下降；且下降幅度的顺序为 CSS>CSA>CMA>CMS。

活性粉末混凝土在高温后的抗折强度结果见图 9。和抗压强度的变化规律相同，抗折强度的也是随着温度的升高先增加后减小，但有所不同的是所有试样的抗折强度较大值均出现在 200 ℃ 的条件下，见图 9(a)。同相对抗压强度，试样的相对抗折强度见图 9(b)。在 200 ℃ 时，CSS、CSA、CMS 和 CMA 的相对抗折强度分别为 106%、109%、106% 和 105%；且对比不同试样的相对抗折强度可以得到和相对抗压强度下降幅度同样的顺序。

2.6　SEM 分析

CSS1 和 CMS1 试样在不同温度水平下的 SEM 照片见图 10。当温度为 200 ℃ 时，试样内部较为致密，且胶体结构也相对完整，见图 10(a) 和图 10(b)；此时，相比于室温条件下，200 ℃ 处理后混凝土的强度出现了一定程度的增长。随着温度的增加，试样内部的胶体结构发生了分解的现象，出现了颗粒状的晶体，见图 10(c)，且 CMS1 试样内部出现了细微的裂缝，见图 10(d)。

当温度达到 600 ℃ 后，CSS1 试样的内部也出现了细微孔隙，并伴随着许多得细小晶体，见图 10(e)；相比之下，CMS1 试样内部裂缝和颗粒状晶体的数量更多，见图 10(f)。当温度上升到 800 ℃ 的时候，从图 10(g) 可知 CSS1 试样内部出现了大量的颗粒状晶体，完整的板状层状基质结构基本上全部消失；而 CMS1 试样内部则出现了密集的孔隙，其结构的完整性相比于 CSS1 试样更差；这表明 CSS1 对温度的稳定性高于 CMS1 试样。

3　结　论

（1）新拌混凝土的流动性随纳米材料掺量的增加逐渐降低；而密度则逐渐增加。

（2）活性粉末混凝土的抗压强度和抗折强度随着纳米材料掺量的增加先增后减，纳米材料的较优掺量为 1%～2%。

（3）活性粉末混凝土在龄期 7 d 的抗压强度平均达到了 28 d 抗压强度的 80%；7 d 的抗折强度

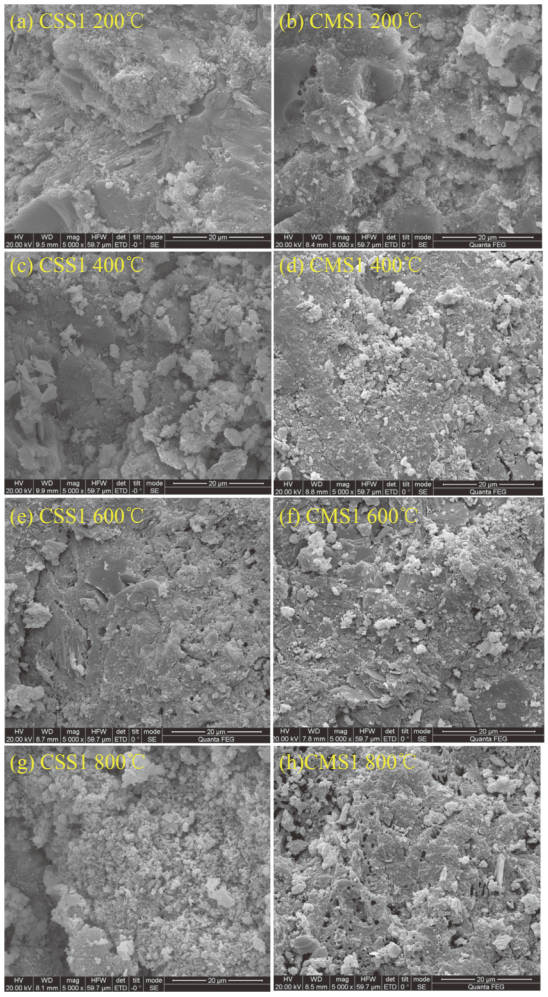

图 10　不同温度下试样的 SEM

Fig.10　SEM of samples at different temperatures

则达到了 28 d 抗折强度的 90% 左右；之后试样的抗压强度和抗折强度增长非常缓慢。

（4）温度越高，试样的相对质量越低；表明温度越高试样的质量损失越大。

（5）试样的抗压强度和抗折强度随着温度的上升呈先增加后降低的现象，且较佳温度为 200 ℃。当温度较高时，试样的强度出现了明显的下降，且顺序为 CSS>CSA>CMA>CMS。SEM 分析证明较高的温度会使得活性粉末混凝土出现明显的劣化。

参考文献：

[1] 王晓飞. 活性粉末混凝土单轴循环压缩试验条件下力学特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(7):2321-2328.

WANG X F. Study on mechanical properties of reactive powder concrete under uniaxial cyclic compression test[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(7):2321-2328.

[2] 李新星, 杨才千, 周泉, 等. 基于正交试验的活性粉末混凝土强度及流动性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(4):1201-1210.

LI X X, YANG C Q, ZHOU Q, et al. Research on the strength and fluidity of reactive powder concrete based on orthogonal test[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(4):1201-1210.

[3] 孙婧, 刘宏波, 王宏, 等. 基于 Design-expert 的铁尾矿活性粉末混凝土配合比优化试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(3):762-769.

SUN J, LIU H B, WANG H, et al. Experimental research on optimization of mixture ratio of reactive powder concrete with iron tailings based on design-expert[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(3):762-769.

[4] 王雪莲. 粉煤灰微珠活性粉末混凝土力学与收缩特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(10):3373-3377.

WANG X L. Study on the mechanical and shrinkage characteristics of fly ash microbead reactive powder concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(10):3373-3377.

[5] 张一帆, 杜红秀, 石丽娜. 碳纤维及硅灰掺量对活性粉末混凝土强度和温敏性的影响[J]. 混凝土, 2019(7):79-81.

ZHANG Y F, DU H X, SHI L N. The influence of carbon fiber and silica fume content on the strength and temperature sensitivity of reactive powder concrete[J]. Concrete, 2019(7):79-81.

[6] 李根, 胡康旭. 复掺纤维活性粉末混凝土高温力学性能研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2019(2):48-51.

LI G, HU K X. Study on high temperature mechanical properties of composite fiber reactive powder concrete[J]. Concrete and Cement Products, 2019(2):48-51.

[7] 赵洪, 黄向阳, 龙广成, 等. 生态型活性粉末混凝土性能实验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2020(6):90-93.

ZHAO H, HUANG X Y, LONG G C, et al. Experimental study on the performance of ecological reactive powder concrete[J]. Concrete and Cement Products, 2020(6):90-93.

[8] Grzeszczyk S, Matuszek C A, Vejmelková E, et al. Reactive powder concrete containing basalt fibers: strength, abrasion and porosity[J]. Materials, 2020, 13(13):2948.

[9] 刘数华, 巫美强, 高志扬. 废弃玻璃粉在活性粉末混凝土中的应用研究[J]. 混凝土, 2019(7):125-127.

LIU S H, WU M Q, GAO Z Y. Research on the application of

waste glass powder in reactive powder concrete[J]. Concrete, 2019(7):125-127.

[10] 石东升, 薛欣欣, 李科. 粒化高炉矿渣代砂活性粉末混凝土配合比及力学性能试验[J]. 混凝土, 2019(9):135-138.

SHI D S, XUE X X. Experiment on the mix ratio and mechanical properties of granulated blast furnace slag instead of sand reactive powder concrete[J]. Concrete, 2019(9):135-138.

[11] 刘晓仙, 杜红秀, 徐瑶瑶. 复掺纤维对 RPC 高温后力学性能及超声规律的影响[J]. 混凝土, 2021(1):87-90+97.

LIU X X, DU H X, XU Y Y. The effect of composite fiber on the mechanical properties and ultrasonic law of RPC after high temperature[J]. Concrete, 2021(1):87-90+97.

[12] Sultan H K, Alyaseri I. Effects of elevated temperatures on mechanical properties of reactive powder concrete elements[J]. Construction and Building Materials, 2020, 261:120555.

Influence of Minerals and Nanomaterials on the Properties of Reactive Powder Concrete

Li Zhengjian[1], Zhao Dongsheng[2], Yang Lexin[3]

(1.School of Civil Engineering and Architecture, Jiaozuo University, Jiaozuo, Henan, China; 2.Xinxiang Vocational and Technical College, Xinxiang, Henan, China; 3.State Key Laboratory of Silicate Materials for Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: This is an essay in the field of ceramics and composites. Reactive powder concrete was prepared using silica fume, metakaolin and nanomaterials, and then the influence of mineral composition and nanomaterials on the basic characteristics of reactive powder concrete was studied. Silica fume and metakaolin are mixed in fixed proportions, while nano-silica and nano-alumina are mixed in proportions of 0.5%, 1%, 2% and 3% of the cement mass, respectively. The basic characteristics of the modified reactive powder concrete were tested through the density and fluidity experiments of fresh concrete and the strength tests were conducted at different curing ages. The results showed that with the incorporation of nanomaterials, the density of concrete gradually increased, whilethe fluidity continues to decrease; the compressive strength and flexural strength of samples first increase and then decrease with the increase of nanomaterials, and it is concluded that the optimal dosage of nanomaterials is 1%～ 2%. The high temperature test results show that the compressive strength and flexural strength of reactive powder concrete increase first and then decrease with the temperature, the best temperature is 200 ℃; the rate of strength decrease caused by temperature is CSS>CSA>CMA>CMS. In addition, SEM analysis also shows that high temperature will cause deterioration of the interior of the concrete.

Keywords: Ceramics and composites; Mineral admixtures; Nano materials; Reactive powder concrete; Fluidity; strength; High temperature resistance characteristics