

纳米材料在水泥基材料中的应用研究进展

张冰, 邵谦*

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:结合国内外研究进展,综述了纳米 SiO₂、纳米偏高岭土、纳米 TiO₂、纳米 Al₂O₃、纳米 CaCO₃ 和碳纳米管等纳米材料在水泥基材料中的应用及对水泥基材料微观孔结构、抗压抗折强度、抗氯离子渗透能力等性能的影响。

关键词:纳米材料;水泥基材料;机械强度

中图分类号:TB383;TQ172

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0024-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.006

Application progress of nanomaterials in cementitious materials

ZHANG Bing, SHAO Qian*

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The applications of nano-SiO₂, nano-metakaolin, nano-TiO₂, nano-Al₂O₃, nano-CaCO₃, carbon nanotube and other nanomaterials in cementitious materials are reviewed. The effects of these nanomaterials on the microscopic pore structure, compressive strength, flexural strength, resistance to chloride ion penetration of cementitious materials are also described.

Key words: nanomaterials; cementitious materials; mechanical strength

纳米材料可填充、桥联以及充当纳米核诱导水化反应,且一些纳米粒子具有较高的火山灰效应^[1],能够赋予水泥基材料高强度、高韧性、低收缩等特点。纳米材料制备技术的不断发展,推动纳米材料在水泥基材料中的广泛应用,使传统水泥基材料向高性能、功能化方向发展。本文中结合近年来国内外研究进展,对纳米 SiO₂、纳米偏高岭土、纳米 TiO₂、纳米 Al₂O₃、纳米 CaCO₃ 和碳纳米管等纳米材料在水泥基材料中的应用及对水泥基材料的微观孔结构、抗压抗折强度、抗氯离子渗透能力等性能的影响进行了综述。

1 纳米 SiO₂

纳米 SiO₂ 是一种无定形的白色粉末,具有质轻、耐高温、化学性质稳定的性质。合适掺量下,纳米 SiO₂ 能够改善水泥基材料的微观孔结构,增强材料的机械性能和对氯离子的抗渗透能力,同时减小材料的干收缩。

1.1 纳米 SiO₂ 对水泥基材料微观孔结构和机械性能的影响

Stefanidou 等^[2]发现纳米 SiO₂ 可以作为晶体生

长的核心,降低水泥砂浆的孔隙率,使其具有更致密的结构。Li 等^[3]通过实验证明纳米 SiO₂ 可以作为一种微观填料,降低水泥材料的渗透率并通过火山灰效应加速水化过程。Amin 等^[4]分别研究了纳米 SiO₂、纳米 Cu-Zn 铁酸盐和纳米 Ni 铁酸盐对混凝土抗压强度、劈裂抗拉强度、抗弯曲强度、弹性模量的影响,得出纳米 SiO₂、纳米 Cu-Zn 铁酸盐的最佳掺量的质量分数分别为 3% 和 2%,并且掺入纳米 SiO₂ 比掺入纳米 Cu-Zn 铁酸盐的效果要好 10%。

1.2 纳米 SiO₂ 对水泥基材料渗透性能的影响

Hou 等^[5]研究了不同水料比时,表面修饰后平均粒度为 20 nm 的纳米 SiO₂ 对硬化的水泥浆渗透性能的影响。纳米 SiO₂ 胶体的掺入可使硬化的水泥砂浆的孔径尺寸降低 0.1 μm,从而降低硬化水泥砂浆的渗透率。Du 等^[6]实验证明,掺加纳米 SiO₂ 的混凝土的微观结构更加紧密均匀,归因于纳米 SiO₂ 的填充效应和火山灰效应。尤其是在界面过渡区域,孔径分布显示,大多数的毛细管空隙被纳米 SiO₂ 改善,混凝土的渗透性大大降低。Eskandari 等^[7]研究了纳米 SiO₂ 和微沸石结合对混凝土性能的影响。结果表明,纳米 SiO₂ 可以提高混凝土的质

量,有效降低氯离子的渗透能力,增加电阻率。

1.3 纳米 SiO₂ 对水泥基材料干收缩性能的影响

Güneyisi 等^[8]研究了粉煤灰轻骨料和纳米 SiO₂ 对自密实混凝土物理力学性能的影响。掺加质量分数为 5% 的纳米 SiO₂ 可使干收缩率降低 23%。Farzadnia 等^[9]将纳米 SiO₂ 掺加到棕榈油灰质量分数占 30% 的水泥(POFA)中,发现 POFA 的干收缩率降低了 7.5%。并且,从养护的第 7 d 到 28 d,抗压强度提高了 15%。

还有研究发现纳米 SiO₂ 对水泥基材料的抗冻性能也有帮助,Behfarnia 等^[10]对比了纳米 SiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 对普硅水泥(OPC)抗冻性的影响。纳米 SiO₂ 和纳米 Al₂O₃ 都可以使 OPC 具有更紧实的微观结构,提高 OPC 的抗冻性,但纳米 Al₂O₃ 的增强效果比纳米 SiO₂ 稍好。

2 纳米偏高岭土

偏高岭土来源广泛,组成稳定,其活性组分可与水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成强度更高,稳定性更好的 C-S-H 凝胶。因此,将偏高岭土掺加到水泥基材料中具有巨大的应用潜力。

喻巍^[11]系统地研究了偏高岭土对水泥砂浆强度、标准稠度需水量、凝结时间及炭化性能的影响。当 w (偏高岭土) = 6% 时,水泥 3 d 抗压强度增加了 6.9 MPa, w (偏高岭土) = 9% 时,水泥 28 d 抗压强度增加了 9.9 MPa; 偏高岭土会增加水泥砂浆标准稠度需水量, w (偏高岭土) = 15% 时,标准稠度需水量由 28.8% 增加到 32.3%; 60 d 时, Ca(OH)₂ 的质量分数由 19.79% 降低到 10.08%, 试样中 C-S-H 凝胶 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 由 1.53 降低到 1.19。因此,偏高岭土能有效提高硬化水泥砂浆的稳定性,增强其强度。Morsy 等^[12]将纳米高岭土在 750℃ 下热活化 2 h 后得到纳米偏高岭土,研究了高温条件下纳米偏高岭土对复合水泥砂浆的影响。在 250℃ 时,复合水泥砂浆的抗压强度和抗折强度都有所提高; 温度在 250℃ 以上时,纳米偏高岭土的最佳掺量的质量分数为 15%。Shoukry 等^[13]研究了纳米偏高岭土和纤维共同作用时,对水泥基复合材料的抗折强度和吸水率的影响。当纤维和纳米偏高岭土掺加量质量分数分别为 2% 和 10% 时,复合材料的抗折强度会提高 67%, 吸水率会降低 50%。并且 Fan 等^[14]研究发现,纳米偏高岭土能提高混凝土的抗冻性,掺加质量分数为 5% 的纳米偏高岭土的试样具有最高的抗压强度和氯化物扩散电阻率。由于填料效应和

火山灰效应,纳米偏高岭土还可以大大提高水泥砂浆的抗酸性^[15]。

3 纳米 TiO₂

纳米 TiO₂ 是一种 n 型半导体材料,具有良好的光催化性能,将其掺加到水泥基材料中,不仅可以增强水泥基材料的机械性能,而且可以制备光敏性水泥,将其应用到道路建设中,可以光催化降解汽车尾气中 NO_x 污染物的含量。

Meng 等^[16]发现纳米 TiO₂ 会显著提高水泥砂浆的早期强度,改变晶体的晶面衍射强度,由 101 晶面转变为 001 晶面。Chen 等^[17]研究纳米 TiO₂ 对水泥复合材料水化过程及其性能的影响时发现,纳米 TiO₂ 在水泥水化反应中充当了催化剂,显著提高了水泥基材料的水化速度,缩短了初凝和终凝时间,并且提高了水泥基材料的早期水化等级。Jalal 等^[18]将质量分数为 4% 的纳米 TiO₂ 加入到水泥中,发现纳米 TiO₂ 可以加速 C-S-H 的形成,增加 Ca(OH)₂ 晶体的早期含量,提高混凝土的孔结构,增强混凝土的耐久性和强度。Zhang 等^[19]将尺寸为 25 nm 的 TiO₂ 掺入到水泥基材料中,研究了纳米 TiO₂ 对水泥基材料水化过程和干收缩的影响。纳米 TiO₂ 的掺量质量分数在 5% 时,可使水泥水化缩短 2 h。Karapati 等^[20]将经过疏水处理的纳米 TiO₂ 加入到水泥浆体中,研究了其在光敏性水泥降解 NO_x 中的作用。修饰后的纳米 TiO₂ 降低了光催化的能垒,参加了经过修饰的纳米 TiO₂ 的光敏性水泥对 NO_x 的催化活性提高了 2.5 倍。Mendoza 等^[21]研究了纳米 TiO₂ 和纳米 SiO₂ 结合时对水泥机械性能和光催化性能的影响。掺加纳米 TiO₂-SiO₂ 的光敏性水泥可以降解 80% 的罗丹明 B; 掺加纳米 TiO₂ 的光敏性水泥可以使 NO_x 的初始浓度降低 50%。

4 纳米 Al₂O₃

Nazari 等^[22-23]研究了不同养护条件下,纳米 Al₂O₃ 对混凝土性能的影响。自来水或饱和 Ca(OH)₂ 养护条件下,纳米 Al₂O₃ 的最佳掺量质量分数分别为 1% 和 2%; 纳米粒子的掺入大幅度提高了 C-S-H 凝胶的含量,且可以作为纳米填料减少有害孔,有效提高试样的机械性能和物理性能。Barbhuiya 等^[24]研究了纳米 Al₂O₃ 对水泥砂浆早期结构性能的影响。研究测试了水泥砂浆硬化 7 d 时的数据,水料比控制在 0.4, 纳米 Al₂O₃ 的掺量质量

分数分别为 2% 和 4% 时,可以促进 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 大晶体的产生,使水泥基复合材料结构更加致密。Heikal 等^[25]研究了纳米 Al_2O_3 对 OPC 物理机械性能和耐火性能的影响。纳米 Al_2O_3 的掺量 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6\%$ 时,水泥砂浆的标准黏稠度需水量增加,初凝和终凝时间会缩短; $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\%$ 时,OPC 耐火性最好。

可见,纳米 Al_2O_3 不仅可以增强水泥基材料的强度,而且可以提高材料的耐火性能。我国铝矿资源丰富,为纳米 Al_2O_3 在水泥基材料中的广泛应用提供了保障。

5 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)作为一种新型纳米纤维材料,以其优异的力学、电学性能成为现代材料研究领域的一个热点。在水泥基体中掺入一定量的 CNTs,对于改善基体的固有性能会有良好的效果。

吴辰^[26]分别研究了 CNTs、带有官能团($-\text{COOH}/-\text{OH}$)的 CNTs、附着 SiO_2 的 CNTs 对水泥砂浆力学性能的影响。添加普通 CNTs 的试件力学性能下降了 70%,带有官能团($-\text{COOH}/-\text{OH}$) CNTs 的试件的力学性能提升了 15%,添加附着 SiO_2 的 CNTs 的试件力学性能略有上升。因此,不同处理剂对 CNTs 性能的发挥影响较大。Li 等^[27]把用 H_2SO_4 和 HNO_3 处理过的 CNTs 通过超声均匀地分散到水泥基复合材料中,研究了复合材料的压敏性。经过处理后的 CNTs 表面被 C-S-H 所覆盖,在复合材料中的接触点更少,有效降低了材料的电导率,增强了材料的抗压强度。Morsy 等^[28]将多层壁碳纳米管(MWCNT)和纳米黏土混合后,掺入到水泥基材料中,研究了两者共同作用时对水泥砂浆物理力学性能的影响。掺入质量分数为 6% 的纳米黏土可以使水泥的抗压强度提高 18%,掺入质量分数为 6% 的纳米黏土和 0.02% 的 MWCNT 时,水泥的抗压强度可以提高 29%。Parveen 等^[29]采用 Pluronic F-127 对 CNTs 进行分散,研究了此分散剂下,CNTs 对材料微观结构和机械性能的影响。掺入质量分数为 0.1% 的单层壁 CNTs,28 d 后复合材料的弯曲模量提高了 72%,抗折和抗压强度分别提高了 7% 和 19%;56 d 后,抗折和抗压强度分别提高了 17% 和 23%。

6 其他纳米材料

除此之外,研究工作者还对纳米 CaCO_3 、纳米

MgO 和纳米石墨对水泥基材料性能的影响做了相关研究,发现这些纳米材料对水泥基材料都有良好的增强作用。

Liu 等^[30]在研究纳米 CaCO_3 对水泥砂浆性能的影响时发现,纳米 CaCO_3 不会影响水泥的标准稠度需水量。但随着纳米 CaCO_3 含量的增加,浆体的流动性会降低,凝结时间会缩短。纳米 CaCO_3 掺量 $w(\text{CaCO}_3) = 1\%$ 时,水泥浆体的早期收缩率(12 h 时)会明显地降低。Shaikh 等^[31]研究了纳米 CaCO_3 对高粉煤灰含量的混凝土(HVFA)机械性能和耐久性的影响。纳米 CaCO_3 的加入可以有效地增加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的消耗量,提高 HVFA 的早期和后期强度,并且可以提高其耐久性。纳米 CaCO_3 的掺量 $w(\text{CaCO}_3) = 1\%$ 时,可以使水泥砂浆的抗压强度提高 22%。因此,纳米 CaCO_3 增强了 HVFA 的早期强度和耐久性,不仅是因为它可以使试样的微观结构更加紧实,而且改变了试样的水化产物。

Moradpour 等^[32]研究了纳米 MgO 对水泥基复合材料机械性能和干收缩的影响。掺入质量分数为 1% 的纳米 MgO ,7 d 和 28 d 后,水泥基复合材料的抗折强度分别为 4.66、5.10 MPa,比未掺入纳米 MgO 的水泥基复合材料分别提高了 95% 和 70%,且抗压强度同比分别提高 103% 和 80%。扫描电镜显示,掺入纳米 MgO 的材料具有更加紧实均匀的微观孔结构。

Kirgiz^[33]研究了纳米石墨粒子和超塑化剂共同作用时,对水泥复合材料机械性能和物理性能的影响。与纯水泥相比,掺入纳米石墨粒子和超塑化剂的水泥试件抗压和抗折强度分别提高 32.8% 和 22.0%。

7 结语

大部分的纳米材料能有效促进水泥基材料的早期水化,改善材料微观孔结构,增强材料的机械性能。但是,纳米材料在水泥基材料中的应用也存在一些问题,如纳米材料表面能较高,容易团聚,不能均匀地分散到水泥砂浆中;大部分的纳米材料会使水泥砂浆标准稠度需水量增加;部分纳米材料价格昂贵,大规模应用耗资较大。因此,如何解决纳米材料的团聚问题,深入研究纳米材料的作用机理是今后研究的重要方向。

参考文献

[1] 叶青,张泽南,陈荣升,等. 纳米 SiO_2 与水泥硬化浆体中

- Ca(OH)₂ 的反应[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(5): 517-522.
- [2] Stefanidou M, Papayianni I. Influence of nano-SiO₂ on the portland cement pastes[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(6): 2706-2710.
- [3] Li W, Huang Z, Cao F, *et al.* Effects of nano-silica and nano-lime-stone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix[J]. Construction & Building Materials, 2015, 95(1): 366-374.
- [4] Amin M, El-Hassan K A. Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete[J]. Construction & Building Materials, 2015, 80: 116-124.
- [5] Hou P, Cheng X, Qian J, *et al.* Characteristics of surface-treatment of nano-SiO₂ on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios[J]. Cement & Concrete Composites, 2014, 55: 26-33.
- [6] Du H, Du S, Liu X. Durability performances of concrete with nano-silica[J]. Construction & Building Materials, 2014, 73: 705-712.
- [7] Eskandari H, Vaghefi M, Kowsari K. Investigation of mechanical and durability properties of concrete influenced by hybrid nano silica and micro zeolite[J]. Procedia Materials Science, 2015, 11: 594-599.
- [8] Güneş E, Gesoğlu M, Azeş O A, *et al.* Physico-mechanical properties of self-compacting concrete containing treated cold-bonded fly ash lightweight aggregates and SiO₂ nano-particles[J]. Construction & Building Materials, 2015, 101: 1142-1153.
- [9] Farzadnia N, Noorvand H. The effect of nano silica on short term drying shrinkage of POFA cement mortars[J]. Construction & Building Materials, 2015, 95: 636-646.
- [10] Behfarnia K, Salemi N. The effects of nano-silica and nano-alumina on frost resistance of normal concrete[J]. Construction & Building Materials, 2013, 48(19): 580-584.
- [11] 喻巍. 偏高岭土对水泥石的水化产物影响机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- [12] Morsy M S, Al-Salloum Y A, Abbas H, *et al.* Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures[J]. Construction & Building Materials, 2012, 35(10): 900-905.
- [13] Shoukry H, Kotkata M F, Abo-El-Enein S A, *et al.* Flexural strength and physical properties of fiber reinforced nano metakaolin cementitious surface compound[J]. Construction & Building Materials, 2013, 43(2): 453-460.
- [14] Fan Y, Zhang S, Wang Q, *et al.* Effects of nano-kaolinite clay on the freeze-thaw resistance of concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2015, 62: 1-12.
- [15] 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.
- [16] Meng T, Yu Y, Qian X, *et al.* Effect of nano-TiO₂ on the mechanical properties of cement mortar[J]. Construction & Building Materials, 2012, 29(4): 241-245.
- [17] Chen J, Kou S C, Poon C S. Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites[J]. Cement & Concrete Composites, 2012, 34(5): 642-649.
- [18] Jalal M, Fathi M, Farzad M. Effects of fly ash and TiO₂ nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete[J]. Mechanics of Materials, 2013, 61: 11-27.
- [19] Zhang R, Cheng X, Hou P, *et al.* Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage[J]. Construction & Building Materials, 2015, 81: 35-41.
- [20] Karapati S, Giannakopoulou T, Todorova N, *et al.* TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement[J]. Applied Surface Science, 2014, 319(1): 29-36.
- [21] Mendoza C, Valle A, Castellote M, *et al.* TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement; Comparison of mechanic and photocatalytic properties[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 178: 155-164.
- [22] Nazari A, Riahi S. Al₂O₃ nanoparticles in concrete and different curing media[J]. Energy & Buildings, 2011, 43(6): 1480-1488.
- [23] Nazari A, Riahi S. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(3): 1183-1191.
- [24] Barbhuiya S, Mukherjee S, Nikraz H. Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste[J]. Construction & Building Materials, 2014, 52(2): 189-193.
- [25] Heikal M, Ismail M N, Ibrahim N S. Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al₂O₃ nano-particles[J]. Construction & Building Materials, 2015, 91: 232-242.
- [26] 吴辰. 碳纳米管(CNTs)水泥砂浆复合材料实验研究[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [27] Li G Y, Wang P M, Zhao X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites[J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29(5): 377-382.
- [28] Morsy M S, Alsayed S H, Aqel M. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar[J]. Construction & Building Materials, 2011, 25(1): 145-149.
- [29] Parveen S, Rana S, Fanguero R, *et al.* Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique[J]. Cement & Concrete Research, 2015, 73: 215-227.
- [30] Liu X, Chen L, Liu A, *et al.* Effect of nano-CaCO₃ on properties of cement paste[J]. Energy Procedia: Part B, 2012, 16: 991-996.
- [31] Shaikh F U A, Supit S W M. Mechanical and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concrete containing calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticles[J]. Construction & Building Materials, 2014, 70(70): 309-321.
- [32] Moradpour R, Taheri-Nassaj E, Parhizkar T, *et al.* The effects of nanoscale expansive agents on the mechanical properties of non-shrink cement-based composites: The influence of nano-MgO addition[J]. Composites Part B Engineering, 2013, 55(12): 193-202.
- [33] Kirgiz M S. Advancements in mechanical and physical properties for marble powder-cement composites strengthened by nanostructured graphite particles[J]. Mechanics of Materials, 2016, 92: 223-234. ■