

纳米二氧化硅对再生骨料混凝土性能影响的研究

刘俊辉¹,刘炳岳¹,欧思华¹,关淑鸿¹,冯万辉^{1,2,3*}

(1. 仲恺农业工程学院城乡建设学院,广东 广州 510225; 2. 广东省岭南乡镇绿色建筑工业化工程技术研究中心,广东 广州 510225; 3. 仲恺农业工程学院建筑节能可持续发展研究所,广东 广州 510225)

摘要: 再生骨料混凝土是一种环保材料,然而由于再生骨料的固有缺陷,导致其很难在结构工程中推广应用。纳米二氧化硅作为一种混凝土辅助胶凝材料,已经在普通混凝土中得到了充分的研究,但其用于改性再生骨料混凝土的研究较少。利用万能试验机、扫描电镜及X射线衍射仪,从工作性能、抗压性能、抗拉性能和微观形貌等方面,分析了不同掺量纳米二氧化硅对再生骨料混凝土改性的影响,深入探讨了利用纳米二氧化硅对再生骨料混凝土进行改性的可行性。试验结果表明:纳米二氧化硅具有高活性和填充效应,促进了水泥的水化反应,对再生骨料混凝土早龄期抗压性能提升明显;此外,纳米二氧化硅由于其颗粒尺寸较小,填充了再生骨料的微裂纹和孔隙,降低了再生骨料混凝土的脆性,对再生骨料混凝土后期抗拉性能提升显著。值得注意的是,纳米二氧化硅具有团聚效应,需要采用减水剂和预拌的方法提升其工作性能,从而推广其适用性。

关键词: 再生骨料混凝土;纳米二氧化硅;力学性能;工作性能;龄期

中图分类号: TU528

文献标志码: A

引文格式: 刘俊辉,刘炳岳,欧思华,等. 纳米二氧化硅对再生骨料混凝土性能影响的研究[J]. 材料研究与应用,2022,16(2): 228-233.

LIU Junhui, LIU Bingyue, OU Sihua, et al. Effects of Nano Silica Additions on Properties of Recycled Aggregate Concrete[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(2): 228-233.

近年来,随着城市化进程的不断发展,我国的建筑垃圾日渐增加,平均每年产生的建筑垃圾高达 3.5×10^5 [1]。在建筑废弃物排放量中,废弃混凝土是最主要的废弃物排放来源 [2]。对建筑垃圾进行筛选、回收和利用,不仅可以缓解当前资源的紧缺问题,还能对生态环境起到保护作用,是科学有效解决资源和环境问题的方法之一 [3-4]。将原本废弃的混凝土,经过破碎等工艺回收利用形成再生骨料,用再生骨料代替天然骨料运用到混凝土生产中,一方面可以变废为宝,减少资源浪费,另一方面还能起到保护环境的效果,十分契合当代社会可持续发展的需求。然而,与天然粗骨料相比,再生粗骨料孔隙率较大、吸水率较高、密度较小、骨料强度较低,同时其表面往往残留一定的老旧砂浆,这些缺陷的存在导致

再生混凝土与普通混凝土的各项性能差距较大 [5-6]。

纳米材料是新兴的材料,在混凝土中使用纳米材料是近年的研究趋势 [7]。早先从宏观和微观方面都已开展了纳米二氧化硅改性对早龄期混凝土界面过渡区力学行为影响的研究 [8]。纳米二氧化硅粒径极小,并且具有极强的火山灰活性、微集料填充效应和晶核作用,掺入适量纳米二氧化硅后会使混凝土内部结构更加致密,使混凝土的强度和耐久性得到提高,从而满足混凝土工程的要求 [9]。通过实验发现,当二氧化硅纳米粉体的掺入量(相对于水泥质量的百分比)为4%时,不同龄期养护条件下混凝土的抗折强度和抗压强度都能达到最大 [10]。纳米二氧化硅作为辅助胶凝材料,可以提升混凝土的强度和耐久性能 [11]。与传统硅灰相比,掺入纳米二氧化硅可

收稿日期:2022-03-07

基金项目:中国博士后科学基金面上基金项目(2021M690765);广西省自然科学基金面上项目(2021GXNSFAA220045)

作者简介:刘俊辉(2001-),男,广东省汕头市人,本科,主要研究方向为视觉识别、再生混凝土、混凝土损伤,E-mail: 2436371752@qq.com。

通信作者:冯万辉,博士,副教授,主要研究方向为橡胶改性混凝土材料、再生骨料混凝土材料,E-mail: whfeng@zhku.edu.cn。

提高混凝土的早期强度,同时还能改善混凝土的和易性等工作性能^[12]。相对于粉煤灰和火山灰等其他常用辅助胶凝材料,纳米二氧化硅的粒径更小、活性更高、比表面积更大^[13-14]。此外,纳米二氧化硅还具有填充作用,可使混凝土的微观结构更为致密^[15]。研究表明^[16-17]:随着纳米二氧化硅掺量的增加,混凝土早期自收缩应变的增长速率也随之加快,混凝土拌和物的抗压强度和弹性模量均先提高后降低,在纳米二氧化硅掺量为5%时达到最高值。侯学彪等^[16]采用坍落度来表征混凝土的工作性能,结果表明纳米二氧化硅对混凝土拌和物的坍落度有明显影响,随着纳米二氧化硅掺量越高,混凝土拌和物坍落度下降越多,其黏稠度增加。虽然纳米二氧化硅可

以增强再生骨料混凝土的力学性能,但是目前的研究仅针对普通混凝土,而对纳米二氧化硅用于改性再生骨料混凝土的研究较少。同时,再生骨料由于其自身缺陷,掺入混凝土中将会影响其力学性能。基于上述现状,根据纳米二氧化硅的特性,开展了对再生骨料混凝土的改性研究,并对改性后的力学性能进行探讨。

1 试验部分

1.1 原材料

试验采用广州石井牌P. O 42.5R普通硅酸盐水泥,其中水泥的化学成分列于表1。

表1 水泥的化学成分与力学性能

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of cement

成分含量 $w/\%$				抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
Cl ⁻	MgO	SO ₃	烧失量	3天	28天	3天	28天
0.013	3.15	2.32	3.05	30.9	52.7	6.2	8.7

试验的细骨料采用普通连续级配河砂,河砂为中砂,细度模数为2.62,最大粒径为5mm。试验所采用的粗骨料有两种,分别是天然粗骨料和再生粗骨料。天然粗骨料为普通花岗岩碎石,粒径为5~31.5mm,连续级配。再生粗骨料取自深圳市某建

筑工地,为同一工地同一批次的废弃混凝土经破碎处理后所得,经筛分处理后,再生粗骨料符合一类再生粗骨料要求,其粒径为5~31.5mm,连续级配。再生粗骨料的要求参照了GB/T 25177-2010混凝土用再生粗骨料^[18],其各项物理性能列于表2。

表2 粗骨料的物理性能

Table 2 The physical properties of coarse aggregate

骨料类型	表观密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	含水率/%	含泥量/%	吸水率/%	针片状颗粒/%	杂物含量/%
天然粗骨料(实测值)	2765	0.16	0.22	0.8	8.9	0.0
天然粗骨料(标准值)	—	—	≤ 1.0	—	≤ 15	—
再生粗骨料(实测值)	2484	0.6	0.88	2.5	9.3	1.0
再生粗骨料(标准值)	> 2450	—	< 1.0	< 3.0	< 10.0	< 1.0

试验所采用的纳米二氧化硅为上海麦克林生化科技有限公司生产,其为白色粉末状固体,其SiO₂纯度为99.8%,粒径为7~40nm,比表面积为230m²·g⁻¹。试验所采用的减水剂为江门市强力建材科技有限公司生产的QC-PL2缓凝型聚羧酸高效减水剂,其减水率为25%。

1.2 配合比

纳米二氧化硅分散性差、吸水率高,浇筑混凝土过程中存在坍落度低、混合不均匀等缺点。因此,在配合比设计中,高效减水剂的用量(占胶凝材料质量的1.2%、1.5%、2.5%和3.5%)主要由纳米二氧化

硅的用量(0%、1%、2%和3%)决定,随着纳米二氧化硅用量的增加,高效减水剂的用量逐渐增加。此外,再生骨料以等体积替换天然骨料的方式掺入混凝土,再生骨料掺量固定为100%。由于再生骨料的吸水率高,因此需要根据吸水率添加额外的水。混凝土的配合比列于表3,其中NAC代表天然骨料混凝土,RAC代表再生骨料混凝土,NS代表纳米二氧化硅掺量,J代表高效减水剂的剂量。为了在后续分析中消除减水剂对试件力学性能的影响,额外设置了不含纳米二氧化硅仅改变减水剂含量的对照组。由于纳米二氧化硅的分散性差,在水中容易团

聚,因此在搅拌混凝土前需对纳米二氧化硅进行预搅拌,具体操作为使用高速搅拌棒使其与部分水和高效减水剂搅拌 60 s。

表3 混凝土配合比汇总
Table 3 Summary of concrete mix proportions

试样编号	单位体积质量/(kg·m ⁻³)						
	水泥	纳米二氧化硅	水	天然骨料	再生骨料	砂	减水剂
NAC	344	0	168	1170	0	667	4.13
RAC-NS0	344	0	183	0	1051	667	4.13
RAC-NS1	341	3.44	183	0	1051	667	5.17
RAC-NS2	337	6.88	183	0	1051	667	8.61
RAC-NS3	334	10.32	183	0	1051	667	12.05
RAC-J0	344	0	198	0	1051	667	0
RAC-J1.5	344	0	198	0	1051	667	5.17
RAC-J2.5	344	0	198	0	1051	667	8.61
RAC-J3.5	344	0	198	0	1051	667	12.05

1.3 方法

1.3.1 立方体抗压强度及劈裂抗拉强度

试样在标准条件(20±2℃,95%相对湿度)下分别养护3、7和28天后进行力学性能测试。根据GB/T 50081-2019混凝土物理力学性能试验方法标准^[19],对立方体试样进行抗压强度及劈裂抗拉强度试验。使用意大利Matest C088-01万能试验机,以0.5 MPa·s⁻¹的加载速率对边长为150 mm立方体试样进行压缩,以确定试样立方体的抗压强度 f_{cu} 。同理,使用万能试验机与配套的劈裂试验夹具,对边长为150 mm立方体试样进行劈裂拉伸,其加载速率为0.05 MPa·s⁻¹,以确定试样立方体的劈裂抗拉强度 f_t 。每组测试三个立方体,以确保数据离散性不超过15%(每个试样的强度不超过中间值的15%),并计算平均值。

1.3.2 微观形貌分析

使用S-3400N电子显微镜观察试样的表面形态。为了提高样品的导电性,在离子溅射装置中喷金,扩大并观察水泥砂浆区域和界面过渡区。此外,使用D8 Advance X射线衍射仪获得样品的衍射图,以分析其晶体结构。

2 试验结果与分析

2.1 减水剂对力学性能的影响

由于混凝土的硬化主要发生在早期养护阶段,因此仅探讨高效减水剂含量对混凝土早期强度的影响,其结果列于表4。由表4可知:随着高效减水剂

用量的增加,RAC的坍落度增大;在3天和7天龄期内,随着高效减水剂含量的增加,RAC的抗压强度变化较小(小于5%)。表明,在不同养护龄期,高效减水剂的用量对RAC的抗压强度没有显著影响。因此,在后续分析中将忽略高效减水剂对混凝土强度的影响。

表4 减水剂对力学性能及工作性能的影响结果

Table 4 Results of the effects of water reducer on mechanical property and workability

试样编号	坍落度/mm	f_{cu} /MPa	
		3天	7天
RAC-J0	33	27.65	32.94
RAC-J1.5	86	28.44	33.98
RAC-J2.5	154	25.86	32.23
RAC-J3.5	185	26.04	31.63

2.2 工作性能

在不添加任何添加剂(R100-J0)的情况下,RAC的坍落度仅为33 mm,流动性差,这是由于再生骨料的高吸水率,导致拌合物中自由水含量降低。各试样的工作性能列于表5。从表5可知,在RAC中直接添加纳米二氧化硅也会降低其流动性,这对RAC的工程应用极为不利。这一现象与文献[20]的研究结果相似,即添加纳米二氧化硅会降低混凝土的流动性。此外,由于采取了对纳米二氧化硅进行预拌,并且按照纳米二氧化硅含量调整高效减水剂的用量,故表5中每组试样的坍落度均能满足工程应用和运输的要求。

表 5 工作性能结果
Table 5 Results of the workability

试样编号	纳米二氧化硅含量/%	坍落度/mm
NAC	0	155
RAC-NS0	0	140
RAC-NS1	1	78
RAC-NS2	2	45
RAC-NS3	3	65

2.3 抗压性能

混凝土抗压性能试验结果列于表 6。由表 6 可知:当不含纳米二氧化硅时,100% 再生骨料掺量下的 RAC 在 3、7 及 28 天龄期的抗压强度分别比 NAC 低 37%、40% 和 24%,表明再生骨料替换率是影响再生骨料混凝土强度的重要因素;此外,纳米二氧化硅在早养护龄期(3 天和 7 天)提高了 RAC 的抗压强度,但在 28 天龄期时纳米二氧化硅的提升效果较小。这是因为纳米二氧化硅主要促进早养护龄期(小于 3 天)水泥的水化反应,从而提高 RAC 在早龄期的抗压强度;而在后期,纳米二氧化硅粉末仅填充内部孔隙,因而抗压强度的增加不明显。

表 6 抗压性能试验结果

Table 6 Experimental results of the compressive properties

试样编号	f_{cu}/MPa		
	3 天	7 天	28 天
NAC	39.42	48.55	53.72
RAC-NS0	24.94	28.98	40.62
RAC-NS1	27.78	33.75	41.86
RAC-NS2	28.98	35.18	40.10
RAC-NS3	31.00	32.96	42.54

2.4 抗拉性能

混凝土抗拉性能试验结果列于表 7。由表 7 可

知:抗拉强度的总体趋势与抗压强度相似,再生骨料的掺入降低了混凝土的强度,100% 再生骨料掺量下的 RAC 在 3、7 和 28 天龄期的抗拉强度分别比 NAC 低 28%、19% 和 14%;随着纳米二氧化硅含量的增加,抗拉强度也随之提高,当纳米二氧化硅掺量为 2% 时抗拉强度达到最高,接近传统天然骨料混凝土强度。这是因为混凝土作为脆性材料,其内部孔洞或微裂纹较多,使抗拉强度较低,而纳米二氧化硅的粒径较小在后期反应完成后起到填充作用,使得再生骨料混凝土内部结构致密。结果表明,龄期越长,纳米二氧化硅对抗拉强度的提升越明显。

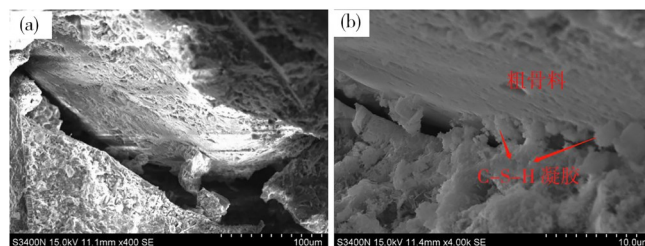
表 7 抗拉性能试验结果

Table 7 Experimental results of the splitting tensile properties

试样编号	f_t/MPa		
	3 天	7 天	28 天
NAC	3.63	3.61	3.40
RAC-NS0	2.63	2.92	2.91
RAC-NS1	2.54	2.88	3.06
RAC-NS2	2.61	3.15	3.57
RAC-NS3	3.61	3.48	3.17

2.5 微观分析

用扫描电镜观察了龄期 28 天后试样的一些典型碎片,其结果如图 1 所示。从图 1 可见,纳米二氧化硅可填充再生骨料和砂浆之间的间隙。填充效果可以分为物理填充和化学填充。由于纳米二氧化硅粒径较小,可以填充再生骨料表面旧砂浆层及搅拌过程中水泥水化反应产生的孔隙,这进一步增强了水泥砂浆的内部孔隙结构,提高了 RAC 的密实度。此外,由于纳米二氧化硅具有高活性,作为激发剂加速了水泥的水化反应,改变了氢氧化钙在界面过渡区中的形成过程;纳米二氧化硅可与氢氧化钙反应,形成低密度的水化硅酸钙凝胶而填充孔隙,使内部结构致密。



(a)RAC-NS0;(b)RAC-NS3.

图 1 试样微观形貌

Fig. 1 Morphologies of RAC-NS0 and RAC-NS3

对28天龄期的RAC-NS0和RAC-NS3试样进行XRD测试,获得的衍射图如图2所示。从图2可知,纳米二氧化硅的掺入使再生骨料混凝土中的二氧化硅含量增加。由于纳米二氧化硅具有良好的火山灰效应,可与氢氧化钙发生二次水化反应,增加水化硅酸钙凝胶的生成,这是纳米二氧化硅提升再生骨料混凝土强度的原因。

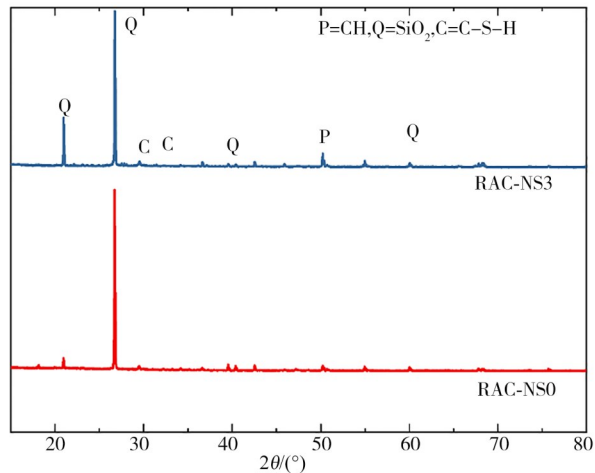


图2 RAC-NS0及RAC-NS3的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of RAC-NS0 and RAC-NS3

3 结论

(1) 纳米二氧化硅的掺入,显著降低了再生骨料混凝土的工作性能。在工程应用中,建议采用高效减水剂和预搅拌的方法,改善纳米二氧化硅改性再生骨料混凝土的工作性能。

(2) 再生骨料由于自身存在一定的缺陷,使得再生骨料混凝土比传统天然骨料混凝土强度低。然而,当掺入一定量的纳米二氧化硅后,再生骨料混凝土的强度得到了提升。纳米二氧化硅对再生骨料混凝土的早期抗压性能提升明显,主要是其促进了水泥的水化反应。此外,纳米二氧化硅对混凝土后期抗拉性能提升明显,主要是纳米二氧化硅颗粒尺寸较小,填充了再生骨料的微裂纹和孔隙,从而降低了再生骨料混凝土的脆性。

(3) 纳米二氧化硅具有良好的火山灰效应,可与氢氧化钙发生二次水化反应,促进了水化硅酸钙凝胶的生成,从而使得混凝土内部界面过渡区结构更加致密,从而抑制了微裂纹的发展,提高了试样的承载能力。

(4) 单独往再生骨料混凝土中掺入纳米二氧化硅,无法获得最优的性能提升效果,建议其与粉煤灰

等复掺,以更好发挥协同效应。

参考文献:

- [1] 罗晴,王曦,白世华,等.再生细骨料的研究现状与发展建议[J].四川建材,2021,47(3):30.
- [2] 赵海霞,解雅军.再生粗骨料不同取代率对混凝土工作性能及物理性能的影响[J].混凝土,2020(11):72-74.
- [3] ZHANG H, XIAO J. Plastic shrinkage and cracking of 3D printed mortar with recycled sand [J]. Construction and Building Materials, 2021, 302: 124405.
- [4] 韩薇薇,岳宗茂,张君,等.再生骨料强化处理方式对高强度混凝土性能的影响[J].建筑技术,2021,52(9):1040-1042.
- [5] PRADHAN S, KUMAR S, BARAI S V. Multi-scale characterisation of recycled aggregate concrete and prediction of its performance [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 106: 103480.
- [6] 张少峰,齐红军.再生混凝土耐久性能研究进展[J].混凝土,2021(9):56-62.
- [7] 韩文静,宋进朝,陶勇.纳米改性地聚物材料影响混凝土性能应用研究[J].材料研究与应用,2021,15(3):243-249.
- [8] 徐晶,王先志.纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J].硅酸盐学报,2018,46(8):1053-1058.
- [9] 刘刚,徐安,曾力.纳米二氧化硅在混凝土中的应用研究进展[J].混凝土,2014(10):66-69.
- [10] 李阳,陈杰,王飞,等.纳米二氧化硅对水泥砂浆性能的影响[J].混凝土,2017(8):116-119.
- [11] FENG P, CHANG H, LIU X, et al. The significance of dispersion of nano-SiO₂ on early age hydration of cement pastes [J]. Materials & Design, 2020, 186: 108320.
- [12] YANG H, MONASTERIO M, ZHENG D, et al. Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review [J]. Construction and Building Materials, 2021, 282: 122715.
- [13] ZAREEI S A, AMERI F, BAHRAMI N, et al. Performance of sustainable high strength concrete with basic oxygen steel-making (BOS) slag and nano-silica [J]. Journal of Building Engineering, 2019, 25: 100791.
- [14] FALLAH S, NEMATZADEH M. Mechanical properties and durability of high-strength concrete containing macro-polymeric and polypropylene fibers with nano-silica and silica fume [J]. Construction and Building Materials, 2017, 132: 170-187.
- [15] YING J, ZHOU B, XIAO J. Pore structure and chloride diffusivity of recycled aggregate concrete with

- nano-SiO₂ and nano-TiO₂ [J]. Construction and Building Materials, 2017, 150: 49-55.
- [16] 侯学彪, 黄丹, 王委. 掺纳米 SiO₂ 高性能混凝土研究进展[J]. 混凝土, 2013(3): 5-9.
- [17] 张鹏, 李晨迪, 王娟, 等. 纳米 SiO₂ 和 PVA 纤维协同增强混凝土力学性能[J]. 公路, 2021, 66(2): 271-275.
- [18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 25177-2010 混凝土用再生粗骨料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50081-2019 混凝土物理力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [20] SABA A M, KHAN A H, AKHTAR M N, et al. Strength and flexural behavior of steel fiber and silica fume incorporated self-compacting concrete[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 1380-1390.

Effects of Nano Silica Additions on Properties of Recycled Aggregate Concrete

LIU Junhui¹, LIU Bingyue¹, OU Sihua¹, GUAN Shuhong¹, FENG Wanhui^{1,2,3*}

(1. College of Urban and Rural Construction, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China; 2. Guangdong Lingnan Township Green Building Industrialization Engineering Technology Research Center, Guangzhou 510225, China; 3. Institute of Sustainable Building and Energy Conservation of Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510225, China)

Abstract: Recycled aggregate concrete (RAC) is an environmental friendly material. However, due to the inherent defects of recycled aggregate (RA), it is difficult to popularize its application in structural engineering. As an auxiliary cementitious material for concrete, nano silica (NS) has been tremendously studied in ordinary concrete, but there are few studies on its use in modified recycled aggregate concrete. In this paper, using universal testing machine, scanning electron microscope and X-ray diffractometer, the effects of different additions of nano-silica on the modification of recycled aggregate concrete were analyzed from the aspects of working performance, compressive performance, tensile performance and microscopic morphology. The feasibility of using nano-silica to modify recycled aggregate concrete was discussed in depth. The test results showed that nano-silica has high activity and filling effect, which promotes the hydration reaction of cement and significantly improves the compressive performance of recycled aggregate concrete at the early age. In addition, due to its small particle size, nano-silica fills the micro-cracks and pores of recycled aggregate, reduces the brittleness of recycled aggregate concrete, and significantly improves the tensile properties of recycled aggregate concrete at the later age. It is worth noting that nano-silica has agglomeration effect, and it is necessary to use water reducing agent and pre-mixing method to improve its working performance, thereby promoting its applicability.

Key words: recycled aggregate concrete; nano silica; mechanical properties; workability; curing age

(学术编辑: 褚欣)