

国家重点研发计划课题 (2017YFC0603004) 资助
国家自然科学基金面上项目 (51272068) 资助

纳米技术

改性水泥基材料

李海艳 著

China University of Mining and Technology Press

中国矿业大学出版社

国家重点研发计划课题(2017YFC0603004)资助

国家自然科学基金面上项目(51272068)资助

纳米技术改性水泥基材料

李海艳 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

近年来纳米技术改性水泥基材料引起了广大科技工作者的关注。纳米外加晶种可以提供水泥水化产物成核位,降低成核势能,从而提高水化效率。纳米晶种的性能与其粒径、形貌及分散程度等有关。

本书介绍了高效纳米晶种的合成方法,阐述了不同特性纳米晶种对硫铝酸盐水泥基注浆材料水化及硬化的影响规律,分析了纳米晶种所处体系环境对其性能的影响规律,并优化了水泥基注浆材料组成。全书将专业理论知识和实践有机结合起来,具有科学性、先进性和应用性特点。

本书可供材料、化学、化工、安全、能源、土木及相关领域的科技工作者以及大专院校相关专业的师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

纳米技术改性水泥基材料 / 李海艳著. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2019. 10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 2180 - 3

I. ①纳… II. ①李… III. ①纳米材料—水泥基复合材料—研究 IV. ①TB333. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第243292号

书 名 纳米技术改性水泥基材料
著 者 李海艳
责任编辑 杨 洋
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83884103 83885105
出版服务 (0516)83995789 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 江苏凤凰数码印务有限公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16 印张 7.75 字数 200 千字
版次印次 2019 年 10 月第 1 版 2019 年 10 月第 1 次印刷
定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

硫铝酸盐(CSA)水泥广泛应用于注浆工程,但大水灰比条件下硫铝酸盐水泥基注浆材料(CBGM)的凝结时间和早期抗压强度不能满足抢修抢建和大断面巷道加固等特殊工程的要求。硫铝酸盐水泥基材料在早强剂或早强速凝剂的调整下可以提高浆体的力学性能和凝结性能,但常造成其中后期抗压强度下降,不利于被加固体的稳定。采用纳米技术改性水泥基材料,可以提高其早期和中后期抗压强度,缩短凝结时间,而且不同结构纳米材料对水泥基材料的改性效果不同。

本书合成了与水化产物具有同晶结构的纳米类水滑石和钙矾石。首先,研究类水滑石的层板元素组成、粒径、分散程度对 CSA 水泥水化和硬化的影响规律,优选类水滑石并研究其对 CBGM 浆体性能的影响规律及改性机理;其次,分析溶剂组成、表面活性剂种类、晶化温度和晶化时间对钙矾石特性的影响,在此基础上设计了正交试验,制备了具有不同特性(粒径、杂质含量)的纳米钙矾石并用其改性 CBGM 浆体;再次,研究纳米材料所在体系中减水剂类型及用量、悬浮剂用量及水灰比等因素对纳米材料性能增强的影响规律;最后,优化 CBGM 浆体组成,与常用早强剂碳酸锂在力学、凝结、稳定性及流变性方面进行了对比研究。希望本书能为其他学者对硫铝酸盐水泥基材料外加剂进行研究奠定基础。

在撰写本书过程中参考的大量文献已在文后列出,在此对所有文献作者表示感谢。本书的出版得到了国家重点研发计划课题(2017YFC0603004)和国家自然科学基金面上项目(51272068)的资助,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在不当之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2019 年 5 月于河南理工大学

1 绪论	1
1.1 研究背景和目的	1
1.2 硫铝酸盐水泥基材料研究现状	1
1.2.1 调整矿物组成	2
1.2.2 外加剂改性	3
1.3 纳米改性水泥基材料研究进展	5
1.3.1 纳米改性硫铝酸盐水泥基材料	5
1.3.2 纳米改性硅酸盐水泥基材料	8
1.3.3 体系环境对纳米材料性能的影响	10
1.4 研究内容及技术路线	10
2 试验原材料及方法	12
2.1 试验原材料	12
2.1.1 硫铝酸盐水泥基材料	12
2.1.2 纳米材料合成用原料	13
2.2 CBGM 浆体制备	14
2.3 试验方法	14
2.3.1 物理力学性能测试	14
2.3.2 微观性能测试	15
3 纳米类水滑石改性 CBGM 浆体研究	17
3.1 用于增强 CSA 水泥的类水滑石的筛选	17
3.1.1 不同元素组成的类水滑石的制备方法 & 结构表征	17
3.1.2 类水滑石对 CSA 水泥浆体抗压强度的影响	18
3.1.3 类水滑石对 CSA 水泥浆体早期水化的影响	19
3.1.4 类水滑石对 CSA 水泥浆体微观结构的影响	20
3.2 二维纳米 LiAl-LDH 粒径对 CSA 水泥水化硬化规律的影响研究	21
3.2.1 二维纳米 LiAl-LDH 的制备方法 & 结构表征	21
3.2.2 二维纳米 LiAl-LDH 对浆体抗压强度的影响	23
3.2.3 二维纳米 LiAl-LDH 对浆体凝结时间的影响	24
3.2.4 二维纳米 LiAl-LDH 对浆体早期水化的影响	24

3.2.5	二维纳米 LiAl-LDH 对硬化浆体微观结构的影响	26
3.2.6	CSA 水泥浆体性能与水化、微观结构之间的关系	27
3.3	零维纳米 LiAl-LDH 粒径及分散程度对 CSA 水泥水硬化规律的影响	28
3.3.1	零维纳米 LiAl-LDH 的制备、结构表征及分散	28
3.3.2	零维纳米 LiAl-LDH 对浆体抗压强度的影响	30
3.3.3	零维纳米 LiAl-LDH 对浆体凝结时间的影响	31
3.3.4	零维纳米 LiAl-LDH 对浆体早期水化的影响	32
3.3.5	零维纳米 LiAl-LDH 对硬化浆体微观结构的影响	32
3.3.6	CSA 水泥浆体性能与放热总量、水化产物之间的关系	33
3.4	零维纳米 LiAl-LDH 对 CBGM 浆体性能的影响研究	34
3.4.1	零维纳米 LiAl-LDH 对 CBGM 浆体抗压强度的影响	34
3.4.2	零维纳米 LiAl-LDH 对 CBGM 浆体凝结时间的影响	35
3.4.3	零维纳米 LiAl-LDH 对新拌 CBGM 浆体稳定性的影响	36
3.4.4	零维纳米 LiAl-LDH 对 CBGM 浆体早期水化的影响	36
3.4.5	零维纳米 LiAl-LDH 对 CBGM 浆体微观结构的影响	37
3.4.6	CBGM 浆体性能与放热总量、水化产物之间的关系	39
3.4.7	零维纳米 LiAl-LDH 改性 CBGM 浆体的机理探讨	40
3.5	本章小结	43
4	纳米钙矾石对 CBGM 浆体的改性研究	45
4.1	钙矾石的制备工艺及结构表征	45
4.1.1	钙矾石的制备工艺	45
4.1.2	单因素试验	45
4.1.3	正交试验	52
4.2	纳米钙矾石中杂质含量对 CBGM 浆体水硬化性能的影响	59
4.2.1	杂质含量对 CBGM 浆体抗压强度的影响	59
4.2.2	杂质含量对 CBGM 浆体早期水化的影响	60
4.2.3	杂质含量对 CBGM 浆体微观结构的影响	61
4.3	纳米钙矾石粒径对 CBGM 浆体水硬化性能的影响	63
4.3.1	纳米钙矾石粒径对 CBGM 浆体抗压强度的影响	63
4.3.2	纳米钙矾石粒径对 CBGM 浆体早期水化的影响	64
4.3.3	纳米钙矾石粒径对 CBGM 浆体微观结构的影响	64
4.3.4	CBGM 浆体性能与放热总量、水化产物之间的关系	66
4.4	纳米钙矾石改性 CBGM 浆体的水化动力学参数拟合	67
4.5	纳米锂铝类水滑石及钙矾石对 CBGM 性能影响的对比研究	67
4.5.1	纳米材料对 CBGM 浆体抗压强度的影响	68
4.5.2	纳米材料对 CBGM 浆体凝结时间的影响	68
4.6	本章小结	69

5 CBGM 浆体体系组成对纳米 LiAl-LDH 增强规律的影响研究	71
5.1 减水剂对纳米 LiAl-LDH 增强性能的影响	71
5.1.1 萘系减水剂对纳米 LiAl-LDH 增强性能的影响	71
5.1.2 聚羧酸减水剂对纳米 LiAl-LDH 增强性能的影响	76
5.2 钠基膨润土对纳米 LiAl-LDH 增强性能的影响	82
5.2.1 钠基膨润土对 CBGM 浆体抗压强度的影响	83
5.2.2 钠基膨润土对 CBGM 浆体早期水化的影响	83
5.2.3 钠基膨润土对 CBGM 浆体微观结构的影响	84
5.2.4 CBGM 浆体性能与水化产物之间的关系	86
5.3 水灰比对纳米 LiAl-LDH 增强性能的影响	88
5.3.1 水灰比对 CBGM 浆体抗压强度的影响	88
5.3.2 水灰比对 CBGM 浆体水化热的影响	89
5.3.3 水灰比对 CBGM 浆体微观结构的影响	90
5.3.4 CBGM 浆体性能与水化产物之间的关系	92
5.4 本章小结	93
6 CBGM 浆体组成优化研究	95
6.1 组成优化研究	95
6.2 外加剂对 CBGM 浆体性能影响的对比研究	97
6.2.1 外加剂对 CBGM 浆体抗压强度的影响	97
6.2.2 外加剂对 CBGM 浆体凝结时间的影响	99
6.2.3 外加剂对 CBGM 浆体泌水率的影响	99
6.2.4 外加剂对 CBGM 浆体流变参数的影响	100
6.3 本章小结	102
7 结论与展望	103
7.1 主要结论	103
7.2 本书的创新之处	104
7.3 展望	104
参考文献	105

1 绪 论

1.1 研究背景和目的

注浆技术在工程中有着广泛的应用,如用于建筑物沉陷地基的加固和抬升,桩底注浆加固,铁路、公路路基和机场跑道下沉地基的加固,巷道翻修,大断面煤层巷道过断层组超前预加固等^[1-5]。注浆技术的关键是注浆材料的性能,材料的性能是保证注浆技术达到预期目的的重要因素。注浆材料包括无机注浆材料和有机注浆材料。水泥基注浆材料属于无机注浆材料,由于其具有材料来源广、价格低廉、无污染等优点,故在注浆领域中广泛应用。

与硅酸盐水泥基材料不同,硫铝酸盐水泥基注浆材料主要包括硫铝酸盐水泥熟料、石膏及石灰等,具有水化速率高、早期强度高、凝结时间短、抗腐蚀能力强等优点。实际工程中采用双液注浆模式:A液包括硫铝酸盐(CSA)水泥熟料、减水剂、缓凝剂、悬浮剂等;B液包括硬石膏、石灰、减水剂、早强剂、速凝剂、悬浮剂等。A液和B液在泵送期要求具有高流动性,且浆体不发生离析、分层现象;在被加固处A液和B液相遇,要求浆液迅速凝结,体积稳定性较好且力学性能提升。为了保证浆体的可泵性和渗透性,通常选择在大水灰比(水灰比大于0.5)条件下施工^[6]。大水灰比条件下,硫铝酸盐水泥基注浆材料(CBGM)的凝结时间和早期抗压强度不能满足高速路修补、隧道加固等特殊工程的要求,因此,水泥基注浆材料的性能有待进一步提高。

水泥浆体在早强剂或早强速凝剂的调整下可以提高力学性能、凝结性能等。硫铝酸盐水泥常用的早强剂包括钙盐早强剂、锂盐早强剂及钠盐早强剂等^[7-10]。钙盐、钠盐及锂盐早强剂均能促进浆体的水化,且与钙盐、钠盐早强剂相比,锂盐早强剂能够更好地提高浆体的早期抗压强度。但早强剂减少了早期水化放热总量,且导致中后期抗压强度大幅下降,不利于被加固体的稳定^[11]。

纳米技术改性水泥基材料不仅能够促进浆体的早期水化,改善硬化浆体微观结构,还能提高早期及中后期抗压强度^[12-15]。本书拟采用纳米技术改善硫铝酸盐水泥基注浆材料(CBGM)性能,依据晶体生长理论,采用与水化产物具有同晶结构的纳米材料改性CBGM,研究纳米材料的特性及所处环境对其性能的影响规律,为对硫铝酸盐水泥基材料外加剂进行研究奠定一定的基础。

1.2 硫铝酸盐水泥基材料研究现状

对硫铝酸盐早期力学性能及凝结性能的改善主要包括以下两个方面:①优化硫铝酸盐水泥基材料的矿物组成;②选择合适的外加剂改性硫铝酸盐水泥基材料。

1.2.1 调整矿物组成

兰明章等^[16]研究了铝、硫质量比对硫铝酸盐水泥力学性能的影响,发现铝、硫质量比增大到 4.6 时,无水硫铝酸钙的含量为 60%~70%,硅酸二钙含量为 15%~20%,七铝十二钙含量约为 5%,配制的硫铝酸盐水泥具有较好的早强性能和较高的抗折强度。硫铝酸盐水泥中的石灰、石膏质量比影响 SO_4^{2-} 的溶出速率、水化进程及水化产物量,从而影响硫铝酸盐水泥基材料的凝结时间和力学强度^[17]。C. W. Hargis 等^[18]研究了二水石膏和熟石灰对无水硫铝酸钙水化规律的影响,发现增大熟石灰掺量会提高二水石膏的消耗,促进浆体水化,但过量的熟石灰在某种程度上会延迟钙矾石的生成,可能是水化颗粒表面附着的凝胶层导致的。

常钧等^[19]发现当水化产物中铝胶含量较高、钙矾石(Aft)含量较低时,铝胶会填充在硫铝酸盐水泥浆体的空隙中,从而提高浆体的抗压强度;二水石膏能促进无水硫铝酸钙的水化,并且随着掺量的增加,硫铝酸盐水泥石抗压强度呈现先增后减的趋势,无水硫铝酸钙与二水石膏的物质的量比达到 3:4 时,浆体的抗压强度较高。硫铝酸盐水泥熟料中 Fe_2O_3 的含量为 6% 和 8% 时,低温烧结的水泥凝结时间较短,出现急凝现象,早期抗压强度低,后期抗压强度不增长。当 Fe_2O_3 的含量为 12% 时,凝结时间正常,1 d 抗压强度发展为 46.0 MPa,28 d 抗压强度增加到 63.8 MPa, Fe_2O_3 的含量对高温烧结水泥的凝结时间和抗压强度影响不大^[20]。

徐玲琳^[21]研究了复合水泥和硫铝酸盐水泥二元体系中硫铝酸盐水泥对复合水泥体系力学性能的影响,发现硫铝酸盐水泥的掺加提高了复合水泥体系的凝结硬化速率,且用量越多,凝结时间越短。硫铝酸盐水泥用量约为 6% 时会提高二元砂浆的抗压强度,但掺量较高时对复合水泥体系的强度发展不利。

相对于硫铝酸盐贝利特水泥,掺入 15% 的硅酸盐水泥可以提高复合水泥砂浆的抗压强度与弹性模量,改变了硬化浆体内的孔结构分布,对钢筋具有较好的保护作用^[22]。在硫铝酸盐水泥-硅酸盐水泥-硬石膏三元体系中^[23],硫铝酸盐与硅酸盐水泥的物质的量比影响水化产物钙矾石(Aft)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的相对含量,复合体系前 7 d 主要是硫铝酸盐水泥发生水化反应,而 7 d 后主要是发生硅酸盐水泥的水化反应,且早期强度由硫铝酸盐水泥水化提供,后期主要由硅酸盐水泥水化提供^[23]。硅酸盐水泥熟料的添加能够促进硫铝酸盐水泥的水化反应、提高硫铝酸盐水泥的标准稠度、缩短凝结时间、提高早期强度,但不利于后期强度的发展^[24]。

M. GarcíA-Maté 等^[25]研究了水灰比及二水石膏含量对硫铝酸盐水泥浆体力学性能的影响。研究表明,水灰比增加,浆体的抗压强度降低,且二水石膏含量影响浆体的抗压强度。水灰比及高效减水剂影响硫铝酸盐水泥的孔径分布,相同水灰比时,适量高效减水剂的加入可使大孔消失,抗压强度提高。在 20℃ 水中氧化的条件下,铁铝酸盐水泥的早期抗压强度增长率大于硫铝酸盐水泥的,然而 2 a 内硫铝酸盐水泥的抗压强度会逐渐增加,而铁铝酸盐水泥抗压强度趋于定值^[26]。

侯文萍等^[27]的研究结果表明,烧石膏溶解度大,溶解速率低,当用烧石膏取代二水石膏时,可以提高硫铝酸盐水泥基材料的早期抗压强度,且抑制水泥体系后期强度的倒缩。蔡兵团^[28]研究了石膏类型对硫铝酸盐水泥基注浆材料力学性能的影响,结果表明选用硬石膏的注浆材料其相同龄期的抗压强度明显高于掺加等量二水石膏时注浆材料的抗压强度。贾会霞等^[29]的研究结果表明,石膏的掺入会缩短硫铝酸盐水泥的凝结时间,这可能与石膏的类

型有关。崔素萍等^[30]研究了石膏类型对硅酸盐-硫铝酸盐复合水泥体系的影响,结果表明,二水石膏的溶解度较小,溶解速率较低,两种石膏对水泥体系强度的影响趋势较复杂。冯修吉等^[31]认为硫铝酸盐水泥的强度不仅与石膏的掺量有关,还与石膏的溶解度密切相关,溶解度越低,水泥的强度越高。贾韶辉等^[32]研究了石膏种类及掺量对硫铝酸盐水泥性能的影响,发现二水磷石膏配制的硫铝酸盐水泥早期抗折强度较高,但后期强度发展缓慢,与半水磷石膏、二水磷石膏相比,无水磷石膏配制的硫铝酸盐水泥具有较高的抗折强度及抗压强度。

简险峰等^[33]研究了硅酸盐水泥产量对硅酸盐水泥-硫铝酸盐水泥复合胶凝体系抗压强度的影响规律,发现当硅酸盐水泥用量小于60%时,随着硅酸盐水泥用量的增加,复合水泥体系的抗压强度呈现降低的趋势;当硅酸盐水泥用量大于60%时,复合水泥体系的抗压强度随着普通硅酸盐水泥用量的增加而增大。

综上所述,水泥基材料的矿物组成影响浆体的力学性能,通过调整材料的组成,可以获得较好的力学性能,但通过此方法提高浆体力学性能的程度有限。

1.2.2 外加剂改性

孟祥谦等^[34]发现可再生分散胶粉的掺量影响硫铝酸盐水泥砂浆力学性能,胶粉掺量增加,抗压强度下降,黏结强度增大。周华新等^[35]采用聚合物胶粉及抗裂纤维改性铝酸盐水泥,掺入缓凝剂和减水剂,其3 h的抗压强度达到8.5 MPa,7 d的黏结强度达到2.89 MPa,并且耐久性较好,适用于快速路修补。黄梅等^[36]采用普通硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥基二水石膏为胶凝材料,通过掺加瓦克5010乳胶粉,研制出超早强的修补材料,2 h的抗压强度达到28 d抗压强度的40%,乳胶粉能够显著提高复合水泥砂浆韧性,起到有机架桥的作用,改善了新老界面的结合情况。与醋酸乙烯酯-乙烯共聚乳液相比,丁苯乳液能够更好地提高硫铝酸盐水泥砂浆的抗压强度及黏结强度,具有快硬、早强的特点^[37]。聚合物改性硫铝酸盐水泥砂浆的早期强度高、黏结强度大,一般适用于裂隙较宽的场所^[38]。

与细石英粉相比,细石灰石粉能够促进硫铝酸盐水泥的水化,缩短凝结时间,且细石灰石粉中的碳酸钙使得钙矾石变得更加稳定,不易转变为单硫型水化硫铝酸钙,水泥强度得到提高^[39]。戴民等^[40]研究了轻质碳酸钙、双飞粉及硅灰对硫铝酸盐水泥基注浆材料力学性能的影响,发现适量轻质碳酸钙能够提升浆体的抗压强度,双飞粉降低了浆体的抗压强度,适量的硅灰可提高水泥基注浆材料浆体各龄期的抗压强度。马保国等^[41]以电石渣、超细碳酸钙及甲酸钙的混合物改性硫铝酸盐水泥,2 h的抗压强度达到21 MPa,提高了130%。王桂明等^[42]以磷石膏晶须为增强剂提高硫铝酸盐水泥砂浆的抗压强度,结果表明,当磷石膏晶须掺量为1%~3%时,浆体的抗压强度能够提高20%以上。

G. X. Li等^[43]研究了碳酸锂及硫酸铝复配对0℃时硫铝酸盐水泥力学及凝结性能的影响,结果表明碳酸锂及硫酸铝复配提高了早期抗压强度,缩短了凝结时间,其原因是碳酸锂及硫酸铝不但促进了水化产物钙矾石的形成,而且加速了贝利特矿物的水化。Y. H. Zhang等^[44]研究了大水灰比时碳酸锂对硫铝酸盐水泥基注浆材料性能的影响,结果表明碳酸锂能够提高浆体水化速率,缩短凝结时间,提高早期抗压强度,碳酸锂的用量影响水化产物的质量、形貌及微观结构。韩建国等^[45]研究了碳酸锂及氢氧化锂对硫铝酸盐水泥水化历程的影响,发现碳酸锂和氢氧化锂均可以显著提高早期水化放热速率,但促使后期水化放热总量下

降,与碳酸锂相比,氢氧化锂对浆体的促进作用更加显著。

黄士元等^[46]研究了掺加缓凝剂和促硬剂对硫铝酸盐水泥凝结时间、水化历程、水化产物种类的影响,发现缓凝剂延缓了无水硫铝酸钙和铁铝酸四钙的水化,促硬剂能够与缓凝剂发生反应,终止缓凝作用。孙倩^[47]研究了硬石膏及外加剂对硫铝酸盐水泥基注浆材料水化硬化的影响,发现硬石膏掺量为30%时,凝结时间较短,抗压强度较高,水化速率较高;元明粉能显著提高硫铝酸盐水泥基注浆材料的抗压强度,偏铝酸钠能够促进浆体的凝结,但对早期抗压强度及水化过程无明显影响;碳酸锂能促进浆体的早期水化,显著提高早期抗压强度,葡萄糖酸钠延长了钙矾石的形成时间,延缓浆体的凝结,四种外加剂的加入均没有改变水化产物的种类。

马保国等^[8]的研究结果表明甲酸钙可显著提高硫铝酸盐水泥的水化放热速率,缩短水泥的初凝时间和终凝时间。李娇玲^[48]以碳酸锂为早强剂,与硼酸、酒石酸及聚羧酸减水剂复配制备了一种超早强水泥基灌浆料,发现碳酸锂促进了浆体的水化,在很短时间内生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、钙矾石和单硫型水化硫铝酸钙,此外还生成了少量陶瓷相的硅酸铝锂,从而早期强度较高。

B. A. Clark等^[49-50]研究发现钠离子可提高硫铝酸盐水泥的水化放热速率且促进单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的生成。扶庭阳^[51]的研究结果表明锂盐可以加快硫铝酸盐水泥水化进程,少量的碳酸锂可以显著提高硫铝酸盐水泥的早期力学性能及凝结性能。

刘红杰等^[52]研究亚硝酸钙对硫铝酸盐水泥水化和强度的影响,发现亚硝酸钙能缩短硫铝酸盐水泥诱导时间,但降低后期放热速率,提高硫铝酸盐水泥早期抗压强度及抗折强度。

徐鹏飞等^[53]研究氢氧化钙对硫铝酸盐水泥-粉煤灰复合胶凝材料体系水化的影响,发现氢氧化钙能够促进复合胶凝材料的水化,显著缩短了凝结时间,1 d及28 d抗压强度均有提高。程超^[54]用碳酸锂、硅灰、聚羧酸减水剂、亚硝酸钙及纳米碳酸钙作为硫铝酸盐胶砂的复合外加剂,该复合外加剂能使硫铝酸盐水泥1 h抗折强度达到6.2 MPa,抗压强度达到37 MPa。陈大川等^[11]将碳酸锂、亚硝酸钙、聚羧酸高效减水剂、纳米碳酸钙、硅灰等加入硫铝酸盐混凝土中,材料1 h的抗压强度达到37.1 MPa,3 d抗压强度达到62.3 MPa,符合抢修工程的要求。张振秋等^[55]研究了硼酸钠、硼酸钾、硼酸锂和硼酸铵对硫铝酸盐水泥熟料凝结时间和抗压强度的影响,发现硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵及硼酸锂均能够缩短初凝时间和终凝时间,提高浆体6 h抗压强度,与硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵相比,硼酸锂能够更好地缩短凝结时间并提高早期抗压强度。

C. W. Hargis等^[56]研究了方解石及球文石对无水硫铝酸钙早期水化的影响,研究发现方解石和球文石均可提高浆体的水化放热速率,二者均可与单硫型水化硫铝酸钙反应生成单碳型水化硫铝酸钙和钙矾石,且球文石的促进能力更强;当体系中存在二水石膏时,二水石膏可以消耗单硫型水化硫铝酸钙,生成钙矾石,从而抑制了方解石和球文石的活性。

陈娟等^[57]研究了碳酸锂、可再分散乳胶粉和萘系减水剂等化学外加剂对硫铝酸盐水泥凝结时间和抗压强度等的影响,其研究表明,碳酸锂能显著缩短硫铝酸盐水泥的凝结时间,微量的碳酸锂便能使水泥发生急凝,提高小时抗压强度,但掺量大于等于0.1%就会较大幅度降低水泥的中后期强度。韩建国等^[58]研究了碳酸锂对硫铝酸盐水泥凝结时间、水化历程及抗压强度发展的影响,发现碳酸锂可大幅加速水泥的凝结,缩短水化诱导期,提高硫铝酸盐水泥早期的水化放热速率,但降低15 h后的水化放热总量和抗压强度,与陈娟等研究结果一致。

奚浩^[59]的研究结果表明掺入 5% 和 10% 的锂渣可使硫铝酸盐水泥浆料的初凝时间和终凝时间缩短, 1 d 和 7 d 的抗压强度提高, 但 28 d 抗压强度发生倒缩现象, 经微波处理后的锂渣能够更大幅度地缩短浆体初凝时间和终凝时间, 提高早期抗压强度。韩磊^[60]将一种碱性激发剂掺入改性大掺量粉煤灰硫铝酸盐水泥, 其激发了粉煤灰的活性, 参与水泥的后续反应, 提高了浆体的密实度, 促进了早期钙矾石和凝胶的生成, 提高了 2 h 抗压强度, 但 7 d 后的抗压强度出现倒缩现象。吴逸虹等^[61]研究发现 NaOH 及 KOH 能够提高硫铝酸盐水泥砂浆的早期强度, 但降低后期强度, 其原因是溶液中 OH^- 浓度的升高加速了钙矾石的生成, 然而由于钙矾石生成过快, 形成了致密的保护层, 包裹了未水化的矿物, 阻碍了砂浆的后期强度发展。左永强^[62]研究了几种外加剂对硫铝酸盐水泥的力学和凝结时间的影响, 发现硼酸对硫铝酸盐水泥的缓凝作用不稳定, 且降低了浆体早期的抗压强度, Li_2CO_3 及 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 能显著提高硫铝酸盐水泥 6 h 的抗压强度, 但掺入过多会导致浆体后期强度下降, 多元组分复配时, 可有效提高早期和中后期抗压强度, 缩短凝结时间。郭俊萍等^[63]认为硫酸钠、亚硝酸钠、亚硝酸钙等具有良好的早强效果, 但会导致后期强度大幅下降。

可以看出, 化学外加剂能够提高硫铝酸盐水泥早期强度, 但常造成中后期强度的下降, 不利于被加固体的稳定, 因此, 寻找一种新的技术手段以实现在显著提高早期力学性能的同时中后期的力学性能不发生下降, 具有重要的现实意义和研究价值。

1.3 纳米改性水泥基材料研究进展

用纳米技术改性水泥基材料引起了国内外学者的广泛关注。纳米材料由于具有粒径小、比表面积大、表面能高等特点, 呈现与传统材料不同的特殊性质。将纳米材料应用到硫铝酸盐水泥基材料中, 可有效提高水泥基复合材料的抗压强度、抗折强度、水化速率等。根据纳米材料能否参与水化反应, 可将纳米材料分为活性纳米材料和惰性纳米材料。根据惰性纳米材料中纳米材料是否与水化产物具有相同结构, 可将纳米材料分为同晶结构纳米材料和非同晶结构纳米材料。

1.3.1 纳米改性硫铝酸盐水泥基材料

对纳米材料改性硫铝酸盐 (CSA) 水泥基材料的研究较少, 主要包括纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 、纳米 TiO_2 等。硫铝酸盐水泥的主要水化产物为钙矾石和铝胶, 当系统中 SO_4^{2-} 消耗完毕后, 单硫型水化硫铝酸钙形成^[64-65]。

1.3.1.1 活性纳米材料

纳米 SiO_2 、纳米 CaCO_3 是能够参与硫铝酸盐水泥水化反应的活性纳米材料。纳米 SiO_2 能提高浆体的水化反应速率, 除了晶核作用, 纳米 SiO_2 还能与水化产物发生反应, 较好地促进水化反应的进行^[66]。3% 掺量的纳米 SiO_2 能够将硫铝酸盐水泥砂浆 2 h、8 h、1 d、3 d、28 d 及 56 d 抗压强度分别提高 44.84%、41.80%、37.85%、37.78%、42.32% 和 65.03%^[67]。马保国等^[68]研究了不同掺量的纳米 SiO_2 对硫铝酸盐水泥基材料力学性能和流动性能的影响, 研究结果表明, 随着纳米 SiO_2 掺量的增加, 新拌浆体流动性逐渐下降。当掺加水泥质量 3% 的纳米 SiO_2 时, 90 d 的抗压强度和抗折强度分别提高了 104.2% 和 90.2%, 说明砂浆的韧性得到改

善。韩磊^[60]研究了纳米 SiO₂、纳米 CaCO₃对粉煤灰-硫铝酸盐水泥体系力学性能的影响,结果表明,1%~2%掺量的纳米 SiO₂的效果优于 1%~2%掺量的纳米 CaCO₃。

1.3.1.2 惰性纳米材料

(1) 非同晶结构纳米材料

纳米 TiO₂属于不具有同晶结构也不参与水化反应的惰性纳米材料。纳米 TiO₂的掺加缩短了水泥的凝结时间和水化诱导时间,但对稳定期无明显影响,可能是由于纳米 TiO₂影响了晶体的形成速率和结晶度,并导致浆体的微观结构发生一定程度的变化^[69]。

(2) 同晶结构纳米材料

单硫型水化硫铝酸钙及纳米钙矾石是与浆体水化产物具有同晶结构的纳米材料。

单硫型水化硫铝酸钙属于类水滑石家族,其主体一般由两种金属的氢氧化物构成,类似于水镁石结构,是一类具有特殊结构和功能的层状阴离子型黏土(图 1-1)。类水滑石(LDHs)的化学通式为 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_{3-x}(\text{OH})_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为位于主体层板的 2 价和 3 价金属阳离子, A^{n-} 为层间阴离子, x 为 M^{3+} 与 $(M^{2+} + M^{3+})$ 的物质的量的比值, m 为层间水分子的个数。位于层板上的 2 价金属阳离子在一定的比例范围内可被离子半径相近的 3 价金属阳离子同晶取代,从而使主体层板带正电,层间的客体阴离子 A^{n-} 与层板正电荷相平衡,使得 LDHs 整体呈电中性。LDHs 还包含母体金属为 1 价与 3 价金属离子的 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+ (A^-) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。

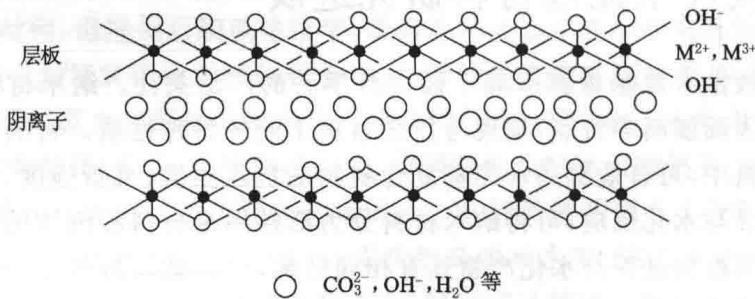


图 1-1 水滑石层状结构示意图

水泥发生水化反应后可形成六方片状的 AFm 相,而这种晶相用通式表示为 $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 X 为层间阴离子,如单硫型水化硫铝酸钙($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{14}$)、半碳型水化硫铝酸钙($\text{C}_3\text{A} \cdot 0.5\text{C}\bar{\text{C}} \cdot 0.5\text{CH} \cdot \text{H}_{12}$)、单碳型水化硫铝酸钙($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\bar{\text{C}} \cdot \text{H}_{11}$)等。很多学者提出合成的 AFm 相可以作为潜在的普通硅酸盐水泥或混凝土早强剂^[70-72]。目前没有关于类水滑石改性硫铝酸盐水泥基材料的研究报道。

钙矾石又称为三硫酸盐型水化硫铝酸钙,呈层柱状结构,属三方晶系,其柱体结构单元为 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ 。钙矾石分子结构中 3 个 SO_4^{2-} 与 2 个 H_2O 存在于柱体的孔道之中, SO_4^{2-} 及其余 H_2O 与带正电的柱体连接在一起,平行于 c 晶轴构成钙矾石晶体。在柱体内, Ca^{2+} 与 4 个 OH^- 及 4 个 H_2O 形成配位多面体^[73], $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体与钙多面体交替排列形成 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ 多面柱。 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体的形成对钙矾石基本结构的建立起着至关重要的作用,其形成的速率主要取决于液相中的 $[\text{AlO}_2^-]$ 与 $[\text{OH}^-]$ ^[74]。

钙矾石晶体的生长面以(001)晶面(c 晶轴方向)为主^[75],自然矿物中含量较少,以发育较好的针状形态存在。钙矾石曾被称为水泥杆菌^[76],它的存在是水泥膨胀和开裂的主要原因^[77-78]。近期发现早期形成的钙矾石不但没有降低水泥的性能,而且可以促进水泥的水化,提高水泥的早期强度及抗硫酸盐侵蚀能力,降低水泥的干缩程度。

目前没有纳米钙矾石改性硫铝酸盐水泥基材料方面的研究报道,几乎没有纳米钙矾石合成制备工艺方面的报道。

常规钙矾石的制备方法有溶液法、固相法、超声法等^[79-81]。M. Sara 等^[82]将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 000 °C 煅烧 12 h,在氮气保护条件下,将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及煅烧产物溶解在超纯水中进行反应,产物为钙矾石、二水石膏和碳酸钙的混合物,合成钙矾石的直径约为 0.5 μm ,长 20 μm 。B. P. E Robert 等^[83]将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解在充有 N_2 的超纯水中,在有 NaOH 及氮气气氛的手套箱内,磁力搅拌 48 h,产物也为钙矾石、二水石膏和碳酸钙的混合物,合成钙矾石的直径约为 0.5 μm ,长度为 1~10 μm 。Q. Zhang 等^[84]将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及石膏的混合悬浮液在超声、加热的条件下进行反应,产物经检测含有少量未反应的石膏,当提高氢氧化钙含量时又会生成杂质 CaCO_3 。T. Terai 等^[85]将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去二氧化碳离子水中反应 3 h,产物为钙矾石、二水石膏和碳酸钙的混合物,其中钙矾石呈针状,长度约 1 μm 。G. B. Luis 等^[86]分别在 1 400 °C 及 550 °C 煅烧制备了 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及硬石膏,将两种煅烧产物溶解在去 CO_2 水中混合,磁力搅拌 3 d,然后周期性搅拌 2 周,产物中也有二水石膏和碳酸钙。可以看出,以上关于钙矾石的制备大多数采用了 N_2 保护的方法,产物中有碳酸钙和二水石膏杂质,且钙矾石的尺寸为微米级。

合成条件对晶体的成核及生长过程有重要影响,而晶体的成核及生长过程又直接决定了晶体的形貌、尺寸等,因此合成工艺条件间接影响晶体的特性^[87-89]。

陈凤琴^[90]将磨细的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以物质的量比为 1:6 分别溶解在去离子水中,机械搅拌 24 h,考察室温与 50 °C 时对钙矾石特性的影响。研究表明,常温和 50 °C 溶液反应温度下均能合成纯度较高的钙矾石,常温条件下合成的钙矾石以粗棒状为主,一些细针状的钙矾石夹杂在其中,晶体交错生长,晶体长 2~3 μm ,宽约 0.5 μm ,长径比为 4~6。50 °C 条件下,钙矾石晶体晶核形成速率加快,晶体较为细小,晶体长 0.5~1.0 μm ,宽约 0.1 μm ,长径比为 5~10。马惠珠等^[91]研究了碱对钙矾石结晶的影响,将物质的量比为 1:3 的 C_3A 与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于去离子水、饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液、0.5% NaOH 溶液及 5% NaOH 溶液中,密封搅拌 10 h,静置 3 d 后过滤。研究表明,随着溶液 pH 值增大, C_3A 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 向钙矾石转变的趋势增加。张文生等^[92]探究了原材料、pH 值、温度、硼酸对钙矾石形貌的影响,采用 3 组原料(氢氧化钙和十八水合硫酸铝、硫铝酸钙和二水石膏、 C_3A 和二水石膏)在水溶液中制备钙矾石。研究表明,反应 1 d 时,3 组原料基本完全生成钙矾石,硫铝酸钙与石膏合成的钙矾石颗粒尺寸略大于氢氧化钙与硫酸铝合成的钙矾石, C_3A 与石膏制备的钙矾石尺寸最小,以短柱状为主,长宽比是其他两组钙矾石长宽比的 1/10 左右。以氢氧化钙和十八水合硫酸铝为原料制备钙矾石时,适当提高温度可以促进钙矾石的生成,80 °C 反应温度下,直接形成钙矾石且形貌多样;100 °C 时,生成的钙矾石不能稳定存在,在较短的时间之后就会转化为单硫型水化硫铝酸钙。以氢氧化钙和十八水合硫酸铝为原料在不同 pH 值溶液中制备钙矾石时,液相 pH 值的增大会导致钙矾石的长宽比逐渐减小,钙矾石的形貌由长

杆状逐渐向细小针状转变。当以氢氧化钙和十八水合硫酸铝为原料引入不同掺量的硼酸制备钙矾石时,发现硼酸促进硫酸钙结晶,抑制钙矾石的形成,主要体现在对钙矾石晶体(001)生长方向的抑制。硼酸掺量的增加致使钙矾石的生长变得缓慢,长宽比逐渐减小,尺寸变短。F. Goetz-Neunhoeffer 等^[75]以十八水硫酸铝和氢氧化钙为原料,在不同温度、反应时间和 pH 值条件下,利用 SEM 测试研究产物钙矾石的显微形貌的变化。研究表明,反应时间由 2 d 延长至 62 d,反应溶液的温度从 8 ℃ 升高至 30 ℃,钙矾石的显微形貌并无明显变化,不同 pH 值溶液中,钙矾石晶体大小发生了明显的变化。pH 值为 9.5 时,反应生成的钙矾石晶体有两种不同的聚集状态:一种为沿着 *c* 轴生长为极其细小的针状晶体,长达 110 μm,长径比为 20 左右;另一种为呈纤维状放射生长的晶体。通过加入 NaOH 将 pH 值增大至 12.5,反应生成的钙矾石晶体大部分为长约 12 μm 的六角柱状晶体,长径比约为 4.5,少部分沿着 *c* 轴生长的六角柱状晶体,长约 20 μm。

1.3.2 纳米改性硅酸盐水泥基材料

对纳米材料改性普通硅酸盐水泥基材料的研究非常多,了解纳米材料改性普通硅酸盐水泥基材料的研究进展对研究纳米材料改性硫铝酸盐水泥基材料具有一定的指导意义。

1.3.2.1 活性纳米材料

(1) 纳米 SiO₂

纳米 SiO₂ 属于活性纳米材料,除了具有一般纳米材料的特性外,还能够与普通硅酸盐水泥水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成更多的 C-S-H 凝胶,因此研究最多^[93]。纳米 SiO₂ 影响硅酸盐水泥基材料的水化、微观结构、凝结性能、力学性能等。

将分散好的纳米二氧化硅掺到普通硅酸盐水泥中,浆体的微观结构会更加致密^[94],水化放热速率增大并且在水化初期检测到氢氧化钙的生成^[95]。纳米二氧化硅的掺加缩短了水泥浆体诱导前期到诱导期所用的时间,使水化放热峰的出峰时间提前,提高了水化早期氢氧化钙以及 C-S-H 和 C-A-H 的生成量^[96-98]。不同粒径的纳米二氧化硅对水泥浆体的水化放热速率的影响不同^[99-100],随着比表面积和掺量的增大,水化放热速率呈现增大的趋势。纳米二氧化硅溶解在饱和石灰水中能够缩短浆体的出峰时间,但水化放热速率降低^[101]。纳米二氧化硅对矿渣水泥的水化过程有影响,矿渣的掺量为水泥质量的 50%,纳米二氧化硅的掺加缩短了水泥浆的诱导期且提高了浆体的水化放热速率^[102]。不同类型纳米二氧化硅对超高性能混凝土水化行为的影响不同,通过热分解得到二氧化硅具有较低的反应活性,凝胶溶胶法制备的二氧化硅可以起到填充效应,但对早期的水化反应没有明显促进作用^[103]。

团聚的纳米二氧化硅是一个薄弱的区域,导致其力学性能差和弹性模量低,硬化晶体密实度的提高是由于填充和火山灰效应^[104]。水灰比为 0.45、纳米二氧化硅的掺量为 1% 时,浆体的初凝时间和终凝时间分别降低 2.68% 和 3.54%^[105]。纳米二氧化硅溶胶可影响水泥净浆的黏度和凝结时间,二氧化硅的掺量为水泥质量的 0%、2.25% 和 5% 时,随着二氧化硅掺量的增加,初凝时间和终凝时间缩短且浆体的黏度增大^[106]。纳米二氧化硅对水泥浆体抗压强度的提高存在最佳掺量,可能是纳米材料的团聚使得抗压强度下降^[107-110]。将纳米二氧化硅掺到超细普通硅酸盐水泥中时,力学性能也得到了提高^[111]。当掺加水泥质量 1.5% 的纳米二氧化硅

时,3 d 时水泥浆体的抗压强度提高了 21.5%,纳米压痕测试表明,纳米二氧化硅的掺加提高了弹性模量和硬度^[112]。水灰比为 0.23、掺加 6% 的纳米二氧化硅可以使浆体的抗压强度提高到最大,但试验中要控制用水量和高效减水剂的掺量,否则纳米二氧化硅的使用会使力学性能下降^[109]。纳米二氧化硅增强水泥基材料的主要原因是提高了水化硅酸钙凝胶的生成量,从而提高了抗压强度,而凝胶的生成与养护条件有关。P. K. Hou 等^[12]认为纳米 SiO_2 会促进粉煤灰水泥早期水化,从而提高早期强度,但是因为早期水化生成一层 Ca/Si 的致密壳层,阻碍粉煤灰进一步水化,从而导致后期强度下降。

(2) 纳米 CaCO_3

1% 的纳米 CaCO_3 可将普通硅酸盐水泥的 7 d、28 d 的抗压强度分别提高 11.2% 和 8.6%,抗折强度分别提高 11.7% 和 14.7%^[113]。杨杉等^[114]发现纳米 CaCO_3 的掺加能增大水泥浆体的水化放热速率,强化纤维与水泥基体的界面层,并改善界面结构。当钢纤维掺量为 1.5%、纳米 CaCO_3 掺量为水泥质量的 2% 时,混凝土各个龄期的抗压强度均有提高。纳米 CaCO_3 加速了大掺量飞灰和炉渣普通硅酸盐水泥混凝土水化反应,且掺量越大,水化反应越快^[115]。纳米 CaCO_3 的掺加,提高了超高性能混凝土水化反应放热速率,缩短了诱导期和第二放热峰的出峰时间;随着纳米碳酸钙有效掺量的提高,孔隙率和临界孔径变小^[116]。钱匡亮等^[117]发现纳米 CaCO_3 可以填充混凝土的微细空隙,提高了浆体的密实性,从而提高了混凝土抗碳化和抗氯离子渗透的能力。纳米 CaCO_3 对水泥基材料的需水量影响不大,但缩短了凝结时间并降低了流动度,纳米 CaCO_3 掺量为 2% 时,早期水化放热速率最高,7 d 及 28 d 龄期的抗压强度和抗折强度增加,凝结时间最短^[113]。纳米 CaCO_3 的掺入显著提高了硅酸盐水泥基材料的弹性模量,虽然没有发现新的水化产物生成,但纳米 CaCO_3 的含量降低,说明发生了反应^[118]。抗压强度的增加主要是火山灰活性剂晶核作用导致的。

1.3.2.2 同晶结构纳米材料

硅酸盐水泥体系的主要水化产物有水化硅酸钙(C-S-H)、 Ca(OH)_2 、水化铁铝酸钙及水化硫铝酸钙等。目前基于该体系的同晶结构纳米材料的研究主要集中于 C-S-H 晶种改性硅酸盐水泥基材料。

L. Nicoleau^[119]发现 0.3% 掺量的 C-S-H 晶种可显著增大硅酸三钙(C_3S)及硅酸盐水泥的水化速率,提高了孔溶液中 C-S-H 的生成量,水化产物在晶核材料附近及孔隙处生长, C-S-H 晶种的性能与晶核尺寸以及表面活性剂对其分散的效果有关。G. Land 等^[120]采用固相研磨法合成了 C-S-H 晶种并将其改性硅酸盐水泥,发现掺加水泥质量 0.5% 的 C-S-H 晶种可将 12 h 的抗压强度提高 2 倍,并且 3 d 龄期时的抗压强度依然有提高。R. Alizadeh 等^[121]发现水化产物 C-S-H 的性能与合成 C-S-H 晶种时的原料有关,水化产物 C-S-H 的聚合度、组成与合成的 C-S-H 晶种有关,由于 C-S-H 的化学性能和力学性能与钙、硅物质的量比有关,选择性掺加某些结构的 C-S-H 晶种可有效提高力学性能和耐久性能。M. H. Hubler 等^[122]用 C-S-H 晶种改性碱激发矿渣水泥,发现 C-S-H 由于晶核效应促使水化放热峰提前并且水化放热速率增大,1 d 龄期时的抗压强度增大。掺加 C-S-H 晶核的碱激发矿渣水泥的早期水化放热速率由成核和生长过程控制,且 C-S-H 晶核对碱激发矿渣水泥抗压强度的提高与养护条件紧密相关。在密封养护的条件下,浆体的抗压强度持续增长。在水中养护的条件下,化学收缩及自收缩引起的应力差导致裂纹的产生,抗压强度降低,在硅酸

盐水泥中也观察到了相似的规律。J. F. Sun 等^[123]合成了水化硅酸钙聚羧酸减水剂纳米复合材料(C-S-H/PCE),并用其改性硅酸盐水泥,结果表明,PCE 可插层到 C-S-H 层间,且 PCE 的引入增大了 C-S-H 的层间距。C-S-H/PCE 纳米复合物的掺加提高了浆体的水化放热速率,早期抗压强度提高,但没有生成新的水化产物。

除了水化硅酸钙凝胶之外,单硫型水化硫铝酸钙也是普通硅酸盐水泥的水化产物。S. Xu 等^[124]采用成核晶化隔离法合成了纯相的钙铝类水滑石并将其改性硅酸盐水泥混凝土,发现钙铝类水滑石的掺加促进了 C-S-H 的生成,掺量为水泥质量的 5% 时可以将 1 d 龄期的抗压强度和抗折强度分别提高 61% 和 71%,且 28 d 抗压强度依然有增长。

1.3.2.3 非同晶结构纳米材料

用于改性硅酸盐水泥基材料的非同晶结构纳米材料主要包括碳纳米管、石墨烯、纳米 TiO_2 、纳米蒙脱土、纳米 Fe_2O_3 和纳米 CuO 等。

碳纳米管可以改善普通硅酸盐水泥浆体的微观结构,减小浆体的孔隙率,加速水泥浆体水化,很少的掺量即可提高抗压强度^[125]。低含量的碳纳米管水泥复合材料具有更高的抗压强度和抗折强度^[126-127]。当碳纳米管的掺量为 0.16% 时,可以提高混凝土抗压强度达 40% 以上,体积掺量为 0.78% 时,劈裂强度可以提高 5.83%。研究发现,掺加 1% 的纳米蒙脱土,可以改善高性能混凝土的微观结构,且纳米蒙脱土可以与氢氧化钙参与二次反应,提高了力学性能^[128-129]。R. Zhang 等^[130]研究发现 5% 掺量的纳米 TiO_2 可以使得硅酸盐水泥浆体 28 d 抗压强度提升 20%。0.02% 的氧化石墨烯可以促进浆体的水化,促使水泥浆体 28 d 的抗压强度提高 13%^[131-132]。

综上所述,普通硅酸盐水泥基材料与水化产物发生反应的纳米材料可以显著促进浆体的水化和提高早期抗压强度,但对后期抗压强度的影响存在争议;非同晶结构纳米材料虽然也能够促进浆体水化和提高早期抗压强度,但提升的能力相对较低,不能满足工程的需求。对于同晶结构的纳米材料,其能够显著提高浆体的水化速率,促进早期抗压强度的发展,且后期抗压强度依然增长,增强效果较好,是一类具有发展潜力的纳米材料。

1.3.3 体系环境对纳米材料性能的影响

纳米材料对水泥基材料性能的影响除了与纳米材料的特性(如粒径、晶型、组成等)有关外,还与纳米材料所处的体系环境有关。目前关于此方面的研究较少,如 F. Collins 等^[133]研究了聚羧酸减水剂、萘系减水剂及木质素磺酸盐外加剂对碳纳米管与普通硅酸盐水泥浆体的工作性能及力学性能的影响,结果表明减水剂的类型影响纳米材料的性能,其原因可能是纳米材料与水泥浆体对减水剂产生了竞争吸附。碳纳米管对水泥基材料的影响受很多因素影响,如水灰比、超声、碳纳米管的掺量、碳纳米管的长径比以及外加剂的类型,经聚羧酸减水剂分散后的碳纳米管能够较好地提高水泥浆体的工作性能。

1.4 研究内容及技术路线

首先,针对硫铝酸盐水泥基注浆材料(CBGM)在抢修抢建、抗渗堵漏、隧道、巷道及地基的加固等特殊工程中存在的问题,采用纳米技术改性硫铝酸盐水泥基注浆材料,拟合成与水化产物具有同晶结构的高效纳米增强剂来改性水泥基注浆材料并探讨其改性机理。其次,