

纳米材料优化水泥基材料性能的研究进展

严 涵¹, 冉千平¹, 舒 鑫¹, 于 诚¹, 杨 勇¹, 刘加平^{1,2}

(1. 江苏苏博特新材料股份有限公司 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏 南京 211100)

(2. 东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要:近年来高铁、跨海大桥等大型工程建设对水泥基材料的性能提出了更高的要求。纳米科技与纳米材料是从微观角度提升水泥基材料性能的重要手段,近年来,以纳米二氧化硅、纳米碳酸钙、碳纳米管、石墨烯等为代表的纳米材料在水泥基材料性能优化方面的研究有了长足的进展。目前的研究进展表明,纳米材料可以从多方面提升水泥基材料的性能,包括加速水化,提升早期强度;改善水化产物的组成与形貌,增加水泥基材料微结构密实度,提升力学性能与耐久性。就性能优化程度而言纳米材料在本领域具有巨大的应用潜力。同时,分散性问题是目前纳米材料在水泥基材料中应用面临的主要问题,提供成熟可商业化的分散性解决方案是纳米材料应用中亟待解决的问题。此外,目前对于用于水泥混凝土的纳米材料的结构设计及改性方面的研究也有可以继续深化的空间。

关键词:水泥基材料; 纳米材料; 力学性能; 耐久性; 分散性

中图分类号: TU528.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)09-0645-08

Research Advances on Performance Optimization of Cementitious Materials Using Nanomaterials

YAN Han¹, RAN Qianping¹, SHU Xin¹, YU Cheng¹, YANG Yong¹, LIU Jiaping^{1,2}

(1. Jiangsu Sobute New Materials Co. Ltd., Nanjing 211100, China)

(2. School of Materials Science & Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: In recent years, blooming construction of megaprojects has posed higher performance demand for cementitious materials. Nanoscience and nanomaterials are advisable approach to improve the performance of cementitious materials from a microscopic perspective. Recently, researchers have made significant progresses in applying nanomaterials such as nano silica, nano calcium carbonate, carbon nanotube and graphene in cementitious systems. Recent research progress has shown that nanomaterials improve cement & concrete performance through three aspects: hydration acceleration, hydration product optimization and microstructure refinement. Considering the degree of performance optimization, the application potential of nanomaterials is applaudable. However, the dispersion problem of nanomaterials has to be further solved and commercialized dispersion technique should be proposed. Moreover, structural modification of nanomaterials for construction still need to be further explored.

Key words: cementitious materials; nanomaterials; mechanical property; durability; dispersity

1 前 言

水泥基材料是建筑行业的核心材料之一,提高其性能是永恒的追求,尤其是近年来随着我国经济的发展,高铁、跨海大桥、超高层建筑等大型工程对于水泥基材料性能提出了更高的要求。对于水泥基材料而言,力学性能和耐久性是其性能参数指标中的核心项^[1],这两项性能直接决定了其构筑的大型工程的可靠性与服役寿命。因此,如何提升水泥基材料的力学性能与耐久性是新时期水泥混凝土科技研究的重要课题。

收稿日期: 2016-08-03

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(51225801); 国家自然科学基金-青年基金项目(51408273); 江苏省自然科学基金-青年基金项目(BK20131013)

第一作者: 严 涵,男,1989年生,工程师

通讯作者: 冉千平,男,1973年生,研究员级高级工程师,
Email: qpran@cnjsjk.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.09.06

目前,随着对于水泥基材料微观结构研究的不断深入,对于其微观结构与宏观性能之间关系的认识逐渐从以往的经验性理论与模型深入到纳米尺度的新型理论与模型。由于水泥基材料本身是由纳米尺度的水化硅酸钙(C-S-H)等精细结构开始,逐级向上构建的^[2]。从结构底层入手,通过纳米材料以及相关的技术手段,在纳米尺度调控其水化进程,优化其微观结构成为进一步优化水泥基材料的机械与耐久性能的可行新思路^[3]。近年来,众多国内外研究者也借助纳米科技与纳米材料的运用,在水泥基材料的性能优化方面进行了诸多广泛而深入的研究^[3-8],近几年来相关论文发表数量逐年增加(见图1)。为便于本领域研究者了解目前的研究动向与前沿,在此,笔者将就近年来该方向的重要研究进展作简明扼要的综述与归纳。

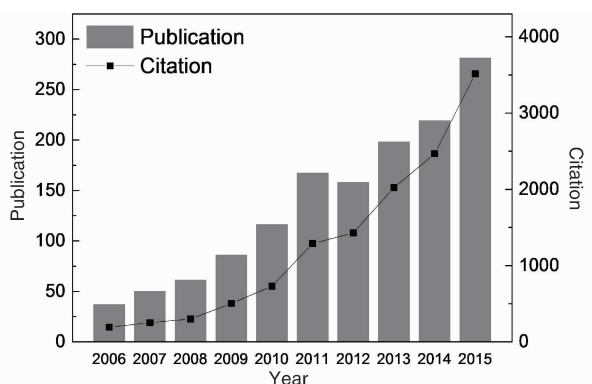


图1 纳米科技与材料在水泥基材料领域的SCI & EI 论文发表情况

Fig. 1 SCI&EI Publications concerning the application of nanotechnology and nanomaterials in cementitious materials

本综述将重点就目前纳米材料在水泥基材料力学性能与耐久性优化方面的研究进展,从水泥早期强度、力学性能与耐久性,和目前需要解决的问题三个方面展开论述。同时,对于水泥基材料而言,其各个龄期的力学性能与其耐久性是和其水化进程与微观结构紧密关联的,因此在下文阐述中也将重点围绕这些方面的作用进行阐述。

2 纳米材料对水泥基材料早期强度的提升

2.1 基本原理

水泥基材料的早期强度在很大程度上决定了其施工与养护流程,提升早期强度有助于提升施工效率,免除蒸养等在一定程度上会损害水泥基材料耐久性的养护环节,并且在道路/工程修复等需要快速服役的施工场景中尤为重要,水泥基材料中水泥的早期水化动力学直接决定了早期强度发展趋势^[9]。就目前研究者的报道来看,

报道较多的有水化加速和早期强度提升作用的纳米材料包括纳米水化C-S-H^[9-12]、纳米二氧化硅^[13-21]、纳米碳酸钙^[22-24]、纳米黏土^[25, 26]、碳纳米管^[27, 28]等。这种早强作用一方面是由纳米材料的晶种成核效应导致的。纳米材料的高比表面积(通常比水泥颗粒高一个数量级,碳纳米管等碳基材料更高^[7])也使得水化产物的可用成核位点大幅增加,进而使得其晶种成核效应远强于通常的矿物掺合料^[29]。另一方面,纳米材料的尺寸使得其能进入水泥颗粒间的缝隙之中,起到中继桥梁的作用,使得水化产物之间提早接触成网^[29]。下面将介绍目前研究较多的具有早强作用的纳米材料。纳米材料早强作用的原理如图2所示。

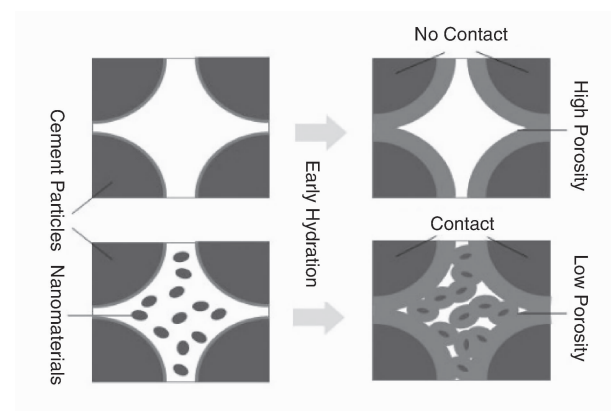


图2 纳米材料对水泥基材料早期强度作用的原理图示,图中灰色颗粒为水泥颗粒与纳米粒子,浅色包层为水化产物

Fig. 2 Hydration acceleration mechanism of nanomaterials, where cement (large) and nanomaterial (small) shown as dark grey particles, hydration products shown as light grey layers

2.2 研究进展

通过钙盐与硅酸盐共沉淀、水热等方法合成的纳米C-S-H凝胶是近年来备受关注的新型纳米早强剂^[11]。因为合成的纳米C-S-H本身与水泥水化产生的C-S-H具有相当的结构相似性^[10],其能强烈地促进C₃S的早期水化,进而使得早期强度大幅提升。Alizadeh等^[10]先就合成C-S-H对于硅酸三钙(C₃S)水化的影响做了研究,发现其加速效应与Ca/Si比相关,该比值在1.0以上时效果更好。Nicoleau团队^[12]就合成C-S-H纳米凝胶对于水泥基材料早期水化与强度影响作了许多有价值的研究,发现0.3%掺量的合成C-S-H纳米凝胶即可明显加速水化,其对应胶砂的10 h和1d强度提升可达303%和56%。此外,他们还利用梳形高分子分散剂调控合成C-S-H凝胶的生长以及聚集形态,发现使用不同的分散剂可以得到水化加速效应不同的合成C-S-H凝胶^[9]。

纳米二氧化硅一般为粒径在100 nm以下的二氧化硅粒子,是有较长研究与开发史的纳米材料之一^[30]。同时

各种尺寸和组成的二氧化硅基材料,如粉煤灰、硅灰等在水泥中也早已大规模应用^[31]。相比于前两种大尺寸的二氧化硅基材料,纳米二氧化硅表现出较为明显的水化加速与早期强度提升作用^[30]。根据 Bjornstrom 等^[13]的研究,纳米二氧化硅的水化加速作用是由其表面的 $Q^2\text{Si}-\text{OH}$ 和 $Q^3\text{Si}-\text{OH}$ 基团所贡献的。Hou 等^[14]的研究还表明溶胶态的纳米二氧化硅能促进水泥颗粒的溶解和早期水化产物的成核,最近 Kong 团队^[15,16]的研究进一步表明该增溶作用源于二氧化硅吸收溶液中的钙离子,导致溶解平衡偏向于水泥中的硅酸根溶出,进而促进 C-S-H 的生成,Kong 团队^[15]还比较了溶胶态的纳米二氧化硅与粉体纳米二氧化硅的水化加速效应,发现纳米硅溶胶的加速效应更强,这可能是其表面结构更有利于钙离子吸附所致。相比于亚微米级的硅灰,纳米二氧化硅由于比表面积要大一个数量级以上,其晶种活性与火山灰活性更高^[20,21],且其活性与比表面积呈现出正相关关系^[17]。在早期强度提升方面,Singh 等^[19]制备了尺寸可控的纳米二氧化硅并测试了其对水泥净浆的水化加速效应,发现在 5% 掺量下 1d 强度提升可达 64%,同时 Madani 等和 Singh 等^[18,19]还发现纳米二氧化硅也会使得水泥的凝结时间也缩短。虽然其单位掺量性能不如合成 C-S-H 纳米凝胶^[11],但是纳米二氧化硅的火山灰活性对于优化水泥基材料水化产物组成,改善其后期性能是有益的。

纳米碳酸钙是另一种被广泛应用的纳米材料,相对于纳米二氧化硅,虽然其缺乏火山灰活性,通常无法优化后期的水化产物组成与强度,但是其价格较为低廉,也具有较为明显的早强效果^[32]。就机理而言,纳米碳酸钙的水化加速与早强作用源于其方解石晶型的 $[1014]$ 晶面结构与 C-S-H 的相似性,可以作为成核位点^[22]。Yesilmen 等^[24]比较了 2% 胶材掺量的纳米碳酸钙与纳米二氧化硅的早强效果,发现纳米碳酸钙的效果更佳,1d 和 7d 强度提升分别可达 31% 和 16%。Ohenoja 等^[23]研究了聚丙烯酸钠助磨的纳米磨制碳酸钙对普通硅酸盐水泥胶砂的性能提升,发现该材料明显加速了水化,主放热峰值从 20 h 提前至 8 ~ 10 h。

纳米黏土是一类新型,具有火山灰活性的片层状硅铝酸盐型纳米材料^[8],可从储量丰富,价廉易得的黏土制备,具有成本方面的优势^[8]。Heikal 等^[25]研究了纳米黏土对于水泥胶砂各龄期强度的影响,发现在 1% 胶材掺量下 1d 时强度提升可达 92%,同时凝胶/孔隙比升高,说明水泥微结构变得更密实。Pique 等^[26]发现纳米蒙脱土能平衡 PVA 改性水泥中 PVA 的缓凝作用。

碳纳米管是一种线性碳基纳米材料,其独特的拓扑结构对于水泥的后期强度与耐久性具有优化提升效

果^[6]。同时,其对水泥的早期水化与强度也有提升作用^[27]。Nadiv 等研究了分散剂改性的碳纳米管对于水泥水化与强度的影响,发现在 0.06% ~ 0.15% 的掺量下水泥的水化放热量增加,1d 抗折强度有 72% ~ 90% 的大幅提升^[28]。

2.3 小 结

以上纳米材料的水化加速效应在调控水泥基材料早期水化进程,提升其早期强度方面是具有良好应用前景的,相比于钙盐、三乙醇胺等传统早强剂,这些纳米材料具有不引入有害离子(如氯离子、硫酸根等),对掺量不敏感(三乙醇胺等过掺易缓凝)等优点^[31]。尤其是 C-S-H 纳米凝胶等材料,其早强性能优异,国外已进行商业化开发,国内在技术上也在跟进中。同时研究早强型纳米材料的复配以及物化改性也是进一步优化其性能的可行研究方向。

3 纳米材料对水泥基材料力学性能的优化

力学性能是水泥基材料在应用过程中的核心指标,力学性能主要由水泥基材料的微观结构决定,而微观结构上又可以进一步归结于水化产物组成、形貌及水化产物之间的粘结等方面,虽然其主要是由水泥基材料的配比决定的,但是纳米材料可以在同等条件下进一步优化水泥基材料的强度指标,目前对于水泥基材料力学性能有明显优化作用的纳米材料主要包括两类,一类是具有火山灰活性的纳米材料,另一类是以碳纳米管、石墨烯为代表的碳基纳米材料。

3.1 火山灰活性纳米材料

利用粉煤灰、硅灰、偏高岭土等火山灰活性掺合料,将水化产生的氢氧化钙转化为 C-S-H 以促进水泥混凝土颗粒间的粘结,是提升水泥基材料力学性能的几大途径之一,在纳米材料中,纳米二氧化硅、纳米黏土具有火山灰活性^[7],相比于传统的火山灰活性掺合料,由于其尺寸小,比表面积大,活性高,可以更均匀地分散在水泥体系中,其生效时间快,水泥中期强度提升高,而后期则与微米级掺合料相当或略弱,但是中期强度的提升可以使工程较快服役。Ye 等^[20]比较了纳米二氧化硅与硅灰对于水泥净浆的强度影响,发现在 28d 时纳米二氧化硅组的强度明显优于硅灰组,同时纳米二氧化硅使得水化产生的氢氧化钙被更快消耗掉,并减弱了氢氧化钙的结晶度,有利于 C-S-H 之间的粘结。Jo 等^[33]对比了纳米二氧化硅与硅灰对于水泥胶砂强度的影响,发现在相同(10%)掺量时纳米二氧化硅组的 28d 强度比硅灰组高 94%。鉴于不同尺寸二氧化硅的特性,将不同尺寸级别的二氧化硅级配使用可以实现优势互补,在快速提高中

期强度的同时进一步提升水泥的后期强度。Garg 等^[34]研究了微米级二氧化硅与纳米级二氧化硅复配对水泥胶砂强度的提升并用 Anova 分析优化了配合比,结果显示,二者复配使用后的抗压强度提升(180d, >30%)比单纯的微米或纳米级二氧化硅(180d, 10% ~ 15%)的效果都要好,经过模型分析发现最佳掺量为 10% 胶材掺量的微米级二氧化硅配合 1% 纳米级二氧化硅。Jalal 等^[35]进一步作了三种不同尺寸级别二氧化硅基材料——粉煤灰,硅灰和纳米二氧化硅及其复配对于高性能自密实混凝土的性能优化研究,发现最佳配比为 10% 胶材掺量的硅灰复配 2% 纳米二氧化硅。

纳米黏土是另一类具有火山灰活性的片层型纳米材料^[8], Morsy 等^[36, 37]研究了纳米黏土对于水泥浆体和胶砂的 28d 强度影响,发现纳米黏土对于水泥基材料的拉伸强度有明显提升,对于净浆与胶砂分别可达 25% (2% 掺量)与 29% (7% 掺量)。Aly 等^[38]研究了纳米黏土与废玻璃渣复配对水泥胶砂的强度优化,发现抗压强度相比单纯的废玻璃渣改性砂浆提升 10% 左右。

3.2 碳基纳米材料

以纳米碳纤维、碳纳米管与石墨烯为代表的新型碳基纳米材料近年来备受学界关注,它们分别为一维(纳米碳纤维和碳纳米管)和二维(石墨烯)拓扑结构纳米材料^[39],相比于 0 维纳米粒子具有更多独特特性,尤其是在力学性能方面,二者分别具有极高的轴/面向强度与模量^[6]。在水泥基材料中,它们在低掺量下(万分之一至千分之一数量级)即可明显提升强度(20% ~ 50%)的优良特性,而且尤为可贵的是水泥基材料的韧性也能得到一定程度的提升^[4, 6, 7]。相比于火山灰活性纳米材料,这些碳基材料的强度提升更多地是基于其高维结构和高强度,在充分分散与伸展时,碳纳米管和石墨烯可以起到类似纤维骨架的作用,桥接各 C-S-H 凝胶颗粒,并承受一部分外加荷载,同时在微裂缝产生时发挥桥接作用,从而抑制裂缝的生成与扩张(如图 3)^[4, 6, 7]。

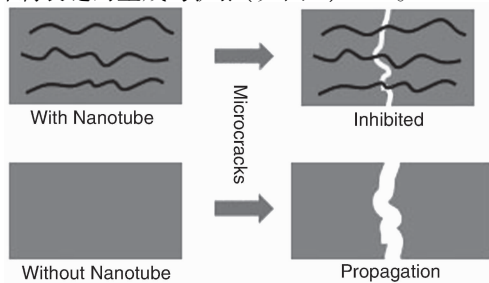


图 3 碳基纳米材料抑制裂缝及增加强度的微观原理(以碳纳米管为例)^[4, 6, 7]

Fig. 3 Mechanisms for crack inhibition and strength enhancement of cementitious materials by carbon nanotubes^[4, 6, 7]

在碳纳米管中,多壁碳纳米管的效能通常比单壁碳纳米管更好,因其表面有更多缺陷位点,可作为活性位点与水化产物作用和结合^[40],在碳纳米管表面进行功能化可以进一步加强这种结合力^[41]。Konsta-Gdoutos 等^[42]比较了不同长度的碳纳米管对于水泥基材料的增强效果,发现较长(10 ~ 30 μm)的碳管比短(10 ~ 30 μm)效果更好,在效能相同时只需 60% 掺量。此外,与其他性能互补掺合料合理复配可以进一步提升碳纳米管的效能, Kim 等^[43]试验了碳纳米管与硅灰复配改性水泥胶砂的效果,发现在掺入 10% 硅灰与 0.15% 碳管时能起到最好的协同增强效果。而 Morsy 等^[44]则研究了碳管与纳米偏高岭土在水泥基材料中的复配,发现在掺入 6% 偏高岭土时复配 0.02% 碳管强度提升效果最优,分别比无掺对照与只掺纳米偏高岭土组高 29% 和 18%。

石墨烯类材料近年来也备受关注,尤其是表面官能团丰富,在水中分散性更好的氧化石墨烯(GO)^[6]。除了前述增强机理之外, Lv 等^[45]还发现 GO 能使得 C-S-H 由原来的针状转化为花状与多面体状,使得水泥基体结构更密实。Duan 等^[46]水泥中的 GO 在抑制裂缝扩张的同时能增宽材料的应力应变曲线的峰后段,防止材料突发性断裂的几率。

3.3 小结

以上两大类纳米材料在优化水泥基材料力学性能方面都具有良好的效能和巨大的应用潜力,同时上述研究也表明这些纳米材料在与硅灰等传统掺合料合理复配时能起到 1 + 1 > 2 的效果,研究这种协同作用的利用与优化也是今后纳米增强水泥基材料的一个研究方向。此外,在建材领域,对于纳米材料本身的结构可塑性还尚未深入挖掘,利用物理、化学改性来提升纳米材料的增强性能也是一个值得深入探索的方向。

4 纳米材料对水泥基材料耐久性的改善

4.1 基本原理与研究进展

对于水泥基材料而言,其力学性能与耐久性 is 互相促进,紧密关联的。同时,两者都与其微观结构参数密切相关^[1],而这些参数具体而言主要包括水化产物最终的组成、水化产物的形貌、孔隙的尺寸分布、空间分布(是否相连)等决定^[1]。纳米材料对于水泥基材料的耐久性优化主要表现在抗渗性和抗侵蚀性两个方面。

首先,对于水泥基材料而言,其抗渗性和抗侵蚀性与其密实程度与孔隙形状和分布都有紧密的关联。水泥基材料中的孔隙(>20 nm)往往成为外界水分与氯离子等有害物侵入的通道^[7]。而纳米材料的纳米级尺度决定了其在分散良好的情况下能填充水泥混凝土中的 20 ~

150 nm 级的孔隙(如图4)^[3],这种填充作用使得材料水泥相与过渡区结构更密实,优化了孔隙分布,进而增强水泥的抗渗透与抗侵蚀性能^[5,6]。与0维的纳米粒子相比1维和2维纳米材料(典型的如碳纳米管和石墨烯)由于其高维拓扑结构在这些方面的效能往往更好。Zhang等^[47]比较了纳米二氧化硅和碳纳米管对人行道混凝土抗氯离子渗透性的提升作用,发现碳纳米管的单位掺量效能更强;同样地,Murugan等^[48]也证实石墨烯对于水泥孔结构的优化作用要强于纳米二氧化硅。此外,Zdravkov等^[49]的研究表明碳纳米管能有效减少水泥中50 nm以下孔隙的数量;Konsta-Gdoutos等^[50]用纳米压痕法测定了碳纳米管改性水泥的水化产物结构,发现碳管进入C-S-H之间的孔隙后能有效降低毛细管张力,减少自收缩。Du等^[51]发现石墨烯纳米片可以将水泥胶砂的临界孔直径减少30%。

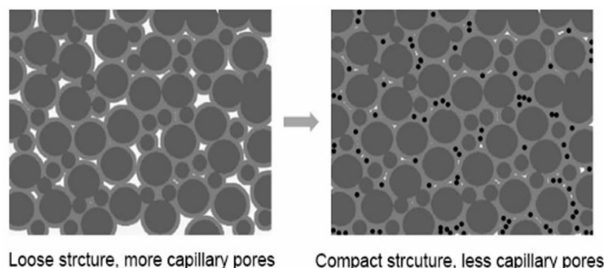


图4 纳米材料在水泥中的毛细孔填充作用示意图,图中深灰色为水泥颗粒,浅灰色为水化产物层,黑色为纳米粒子^[3]

Fig. 4 Capillary pore filling effect of nanomaterials, where cement particles shown as dark grey ones, hydration products shown as light grey layers and nanomaterials shown as black dots^[3]

除了孔隙填充作用之外,各纳米材料自身的一些特殊性质也会有助于改善抗渗与抗侵蚀性能。例如二氧化硅等具有水化加速作用的纳米材料可以较早形成较密实的结构^[52];具有火山灰活性的纳米材料也可以通过消耗氢氧化钙生成更多的C-S-H来密实化水泥基材料结构并降低钙溶出^[34,53-55]。前述的GO独特的改变水化产物形貌的效应对于密实化水泥基材料结构,增强其耐久性也是有益的^[45]。

正如之前在第三部分中所述,基于水泥基材料内部孔隙尺寸的分布,将纳米材料和传统掺合料复配时用同可以进一步提升水泥基材料的耐久性。Oltulu等^[56]试验了多种纳米材料复配配方在含5%硅灰砂浆中的抗渗性提升效能,发现纳米二氧化硅+纳米氧化铝的组合效果最佳。Morsy等^[44]发现碳纳米管与纳米黏土复配可以增强碳纳米管与水化产物之间的结合力。

4.2 小结

对于水泥基材料的耐久性而言,纳米材料由于其独

特的尺寸范围在混凝土的孔隙优化方面具有其他材料难以比拟的优势。同时,将纳米材料与其他掺合料及外加剂进行合理的复配也是进一步增强水泥基材料耐久性的可行途径之一。

5 分散性问题及展望

5.1 分散性问题

虽然纳米材料具有以上一系列的优势,但是目前纳米材料在水泥基材料的性能优化方面仍然存在一些有待改进的问题,其中最核心的就是纳米材料在水泥基材料中的分散性以及由之引发的纳米改性混凝土的工作性问题和纳米材料的效能不稳定问题。

纳米材料的高比表面积和表面活性使得其有较强的团聚倾向,尤其是在强碱性、高离子强度的水泥体系中^[57]。对于纳米材料而言,其有益特性很大程度上都是其纳米级的尺度所决定的,一旦发生团聚,则其性能会受到极大限制:一方面其实际有效尺寸大幅升高、比表面积大幅度降低,导致其早强,增强和孔结构优化作用大幅削弱,另一方面,纳米材料聚集形成的团块也会带来一系列负面效果,如锁定自由水导致工作性劣化,成为渗透通道和裂缝产生位点等^[16,58-60]。纳米材料的水泥性能优化效果也往往与其分散性息息相关,尤其是对于比表面积较高的碳基纳米材料^[59,60]。因此,保证纳米材料在水泥混凝土体系中的良好分散是目前纳米材料应用中需要解决的最重要课题,目前,对于改善纳米材料的分散性学界也已进行了许多研究,使用包括物理分散^[61-63],外加分散剂^[43,64,65],表面化学修饰^[41],或者多种手段结合^[42]的方法来改善纳米材料在水泥基材料中的分散性。

物理分散主要通过超声,高速剪切等手段向纳米材料聚集体中输入机械能,能有效破坏材料之间的粘结,且对碳管等线性材料具有解除缠结的作用^[61-63]。但是物理分散手段具有时效性,同时输入纳米材料的能量有可能造成材料结构的破坏^[63,66],尤其是对于碳纳米管^[63]和石墨烯^[66]等具有高维结构的材料。

分散剂法则通过外加分散剂来物理性地改变纳米材料的表面性质,进而稳定其分散液^[64]。Collins等^[65]比较了多种外加剂对于碳纳米管改性水泥的性能影响,发现聚羧酸类减水剂可作为碳纳米管的分散剂。本团队^[67]在梳形聚合物分散剂的调控与分散下合成了新型的复合型纳米羟基磷灰石粒子,其对水泥的早期水化和强度有加速和提升作用,同时还具有自纯化的独特性质(如图5)。总体而言分散剂法操作简单,但是需要考虑分散剂的成本及其与水泥基材料的适应性问题。

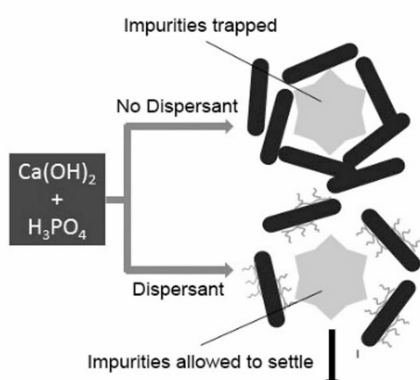


图 5 具有良好分散稳定性与自纯化作用的复合型纳米羟基磷灰石的原理示意图^[67]

Fig. 5 Mechanism of dispersion and self-purification of hydroxyapatite nanocomposite^[67]

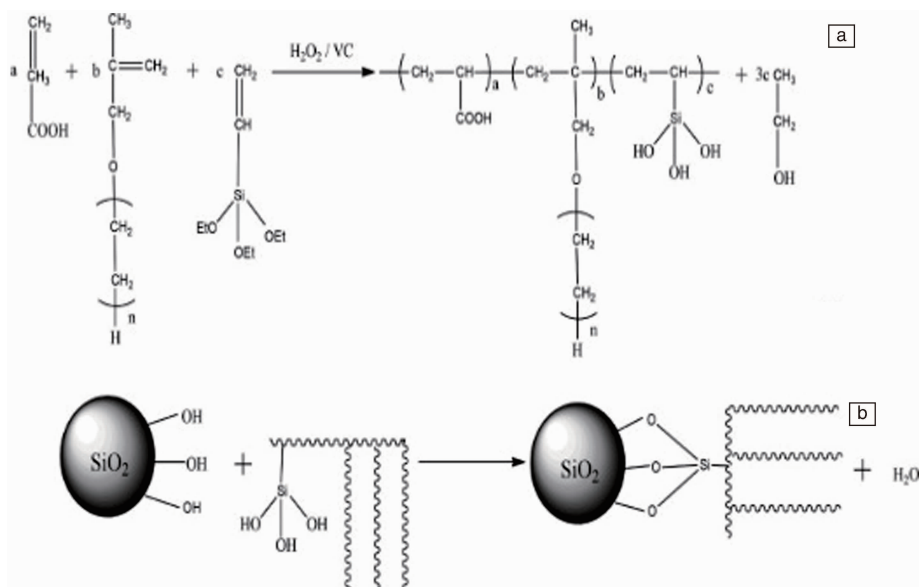


图 6 聚氧乙烯醚修饰的二氧化硅纳米粒子的合成示意图^[69]

Fig. 6 Synthetic route of PEO-modified SiO₂ nanoparticles^[69]

总体来看,目前纳米材料在水泥基材料中应用面临的主要问题在于分散性及由之带来的水泥基材料工作性等问题,现有技术手段对于分散性问题有一定的改善作用,但是各方法仍有有待进一步优化和改进的地方,一套成熟的分散性解决方案对于纳米材料的大规模推广应用是必不可少的。

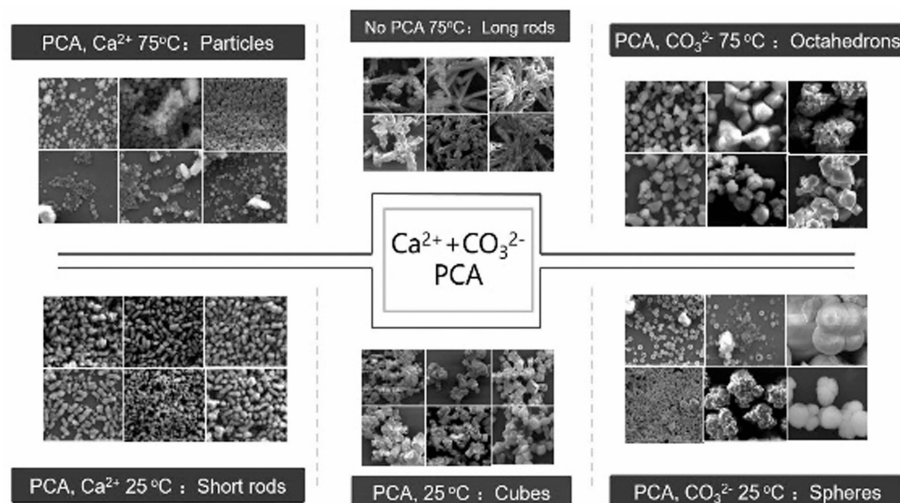
5.2 展望

目前纳米材料在水泥基材料应用领域的研究在取得长足进展的同时,在配方优化,分散性等方面还有继续提升的空间,同时,结合目前的研究现状可见,目前对于纳米材料在水泥基材料中的应用很大程度上仍然停留在单一纳米材料性能的测试与评价阶段,大多数研究尚着眼于试验

化学改性法是通过化学修饰在纳米材料表面共价接枝有分散功能的基团,与前两种方法相比该法能从材料的结构上解决其分散性问题,但是该法的需用到额外的化学试剂与较繁琐的合成与后处理步骤,成本相对较高^[68]。对碳纳米管,使用硫酸-硝酸等氧化剂处理表面可以得到表面羧基修饰,分散性得到改善的改性碳管^[41]。对于二氧化硅等硅基材料,基于硅烷偶联剂法进行化学修饰可以得到分散性改善的表面修饰聚氧乙烯醚链的二氧化硅,本团队^[69]就使用含硅烷的聚羧酸对二氧化硅粒子进行了表面修饰(如图 6),得到了稳定性极高的纳米二氧化硅分散液,其对于水泥早期到中期的强度指标具有良好的提升效果。

除了分别运用以上方法之外,将多种分散方法结合可以得到更好的效果,Konsta-Gdoutos 团队^[42,70]就结合超声分散与分散剂改性,制备稳定性良好的碳管分散液,该分散液还可以通过离心进行浓缩^[70]。

纳米材料自身的效能,从材料的合成阶段入手,对纳米材料本身的结构设计与优化尚未深入挖掘,例如目前对于纳米材料的改性研究也主要着眼于提升其分散性,而许多分散剂与改性剂在改善纳米材料分散性的同时,也会影响材料的生成过程,进而改变其形貌及其结构参数(如尺寸,表面性质等)^[71],如何利用这一点制备形貌性能可控的纳米材料是值得思考的问题。本团队也通过改变合成条件制备了一系列不同形貌的碳酸钙超细粒子(如图 7)^[72]。笔者预计通过改变纳米材料的形貌与表面性质来调控优化其效能是未来建材领域纳米材料开发值得深入挖掘的方向。同时,纳米材料结构与其改性的水泥基材料性能之间的构效关系也值得深入探索。

图7 不同分散剂和合成条件调控的碳酸钙超细粒子形貌^[72]Fig. 7 Morphology tuning of CaCO_3 particles via PCA dispersant and adjusting conditions^[72]

6 结 语

以上是近年来纳米材料在混凝土力学性能与耐久性提升方面的研究进展,综上所述,近年来的研究进展表明纳米材料在水泥基材料中具有促进水泥水化,提升早期强度;优化水化产物组成和形貌;优化孔隙结构和分布;密实化微结构等方面具有与优良的效能。国内外学者的研究表明纳米材料有作为水泥基材料的力学性能优化剂与耐久性增强剂的巨大潜力。但目前尚需进一步改善应用中存在的分散性等问题,继续优化纳米材料的应用技术。同时可以进一步针对应用需求和纳米材料自身的特性来进行设计和优化,以进一步提升纳米材料的效能,是今后有待深入探索以及挖掘的方向。

参考文献 References

- [1] Mehta P K, Monteiro P J M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*[M]. New York: McGraw-Hill, 2006: 3-20.
- [2] Taylor H F W. *Cement Chemistry, 2nd Edition*[M]. New York: Thomas Telford, 1997: 140-144.
- [3] Pacheco-Torgal F, Miraldo S, Ding Y, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2013, 38: 365-370.
- [4] Lu S N, Xie N, Feng L C, et al. *Journal of Nanomaterials*[J], 2015, 2015 (807416): 1-10.
- [5] Raki L, Beaudoin J, Alizadeh R, et al. *Materials*[J], 2010, 3 (2): 918-942.
- [6] Chuah S, Pan Z, Sanjayan J G, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2014, 73: 113-124.
- [7] Sanchez F, Sobolev K. *Construction and Building Materials*[J], 2010, 24 (11): 2060-2071.
- [8] Rashad A M. *Materials & Design*[J], 2013, 52: 143-157.
- [9] Nicoleau L, Gädt T, Chitu L, et al. *Soft Matter*[J], 2013, 9 (19): 4864.
- [10] Alizadeh R, Raki L, Makar J M, et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19 (42): 7937-7946.
- [11] Land G, Stephan D. *Cement & Concrete Composites*[J], 2015, 57: 64-67.
- [12] Nicoleau L. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*[J], 2010, 2142: 42-51.
- [13] Bjornstrom J, Martinelli A, Matic A, et al. *Chemical Physics Letters*[J], 2004, 392 (1-3): 242-248.
- [14] Hou P K, Kawashima S, Kong D Y, et al. *Composites Part B-Engineering*[J], 2013, 45 (1): 440-448.
- [15] Kong D Y, Corr D J, Hou P K, et al. *Cement & Concrete Composites*[J], 2015, 63: 30-41.
- [16] Kong D Y, Su Y, Du X F, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2013, 43: 557-562.
- [17] Land G, Stephan D. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47 (2): 1011-1017.
- [18] Madani H, Bagheri A, Parhizkar T. *Cement and Concrete Research*[J], 2012, 42 (12): 1563-1570.
- [19] Singh L P, Bhattacharyya S K, Singh P, et al. *Advances in Applied Ceramics*[J], 2012, 111 (4): 220-227.
- [20] Ye Q, Zhang Z N, Kong D Y, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2007, 21 (3): 539-545.
- [21] Ye Q, Zhang Z N, Li S, et al. *Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition*[J], 2006, 21 (3): 153-157.
- [22] Bentz D P, Ardani A, Barrett T, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2015, 75: 1-10.
- [23] Ohenoja K, Breitung-Faes S, Kinnunen P, et al. *Chemical Engineering & Technology*[J], 2014, 37 (5): 787-794.
- [24] Yesilmen S, Al-Najjar Y, Balav M H, et al. *Cement and Concrete Research*[J], 2015, 76: 170-179.
- [25] Heikal M, Ibrahim N S. *Construction and Building Materials*[J],

- 2016, 112: 19–27.
- [26] Pique T M, Vazquez A. *Cement & Concrete Composites*[J], 2013, 37: 54–60.
- [27] Xu S L, Liu J T, Li Q H. *Construction and Building Materials*[J], 2015, 76: 16–23.
- [28] Nativ R, Shtein M, Refaeli M, et al. *Cement & Concrete Composites* [J], 2016, 71: 166–174.
- [29] Silvestre J, Silvestre N, de Brito J. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*[J], 2015, 20 (4): 455–485.
- [30] Singh L P, Karade S R, Bhattacharyya S K, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2013, 47: 1069–1077.
- [31] Aitcin P C, Flatt R J. *Science and Technology of Concrete Admixtures* [M]. Amsterdam: WoodHead Publishing, 2016: 405–414.
- [32] Jayapalan A R, Lee B Y, Kurtis K E. *Cement and Concrete Composites* [J], 2013, 36: 16–24.
- [33] Jo B W, Kim C H, Tae G H, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2007, 21 (6): 1351–1355.
- [34] Garg R, Bansal M, Aggarwal Y. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11 (5): 3697–3713.
- [35] Jalal M, Pouladkhan A, Harandi O F, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2015, 94: 90–104.
- [36] Morsy M S, Alsayed S H, Aqel M. *Int J Civ Environ Eng* [J], 2010, 10 (1): 23–27.
- [37] Morsy M S, Aglan H A. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42 (24): 10188–10195.
- [38] Aly M, Hashmi M S J, Olabi A G, et al. *Materials Science and Engineering a – Structural Materials Properties Microstructure and Processing* [J], 2011, 528 (27): 7991–7998.
- [39] Li Gengying(李庚英), Wang Peiming(王培铭). *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报)[J], 2005, 33: 105–108.
- [40] I C, J D, A P. *Special Pub – R Soc Chem*[J], 2004, 292: 215–226.
- [41] Li G Y, Wang P M, Zhao X H. *Carbon*[J], 2005, 43 (6): 1239–1245.
- [42] Konsta – Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. *Cement and Concrete Research*[J], 2010, 40 (7): 1052–1059.
- [43] Kim H K, Nam I W, Lee H K. *Composite Structures*[J], 2014, 10760–10769.
- [44] Morsy M S, Alsayed S H, Aqel M. *Construction and Building Materials*[J], 2011, 25 (1): 145–149.
- [45] Lv S H, Liu J J, Sun T, et al. *Construction and Building Materials* [J], 2014, 64: 231–239.
- [46] Pan Z, He L, Qiu L, et al. *Cement & Concrete Composites*[J], 2015, 58: 140–147.
- [47] Zhang M H, Li H. *Construction and Building Materials*[J], 2011, 25 (2): 608–616.
- [48] Murugan M, Santhanam M, Sen Gupta S, et al. *Cement & Concrete Composites*[J], 2016, 70: 48–59.
- [49] Zdravkov B D, Cermak J J, Sefara M, et al. *Central European Journal of Chemistry*[J], 2007, 5(2): 385–395.
- [50] Konsta – Gdoutos M S, Metaxa Z S, Shah S P. *Cement & Concrete Composites*[J], 2010, 32(2): 110–115.
- [51] Du H J, Pang S D. *Cement and Concrete Research*[J], 2015, 76: 10–19.
- [52] Li G Y. *Cement and Concrete Research* [J], 2004, 34 (6): 1043–1049.
- [53] Nazari A, Riahi S. *Composites Part B – Engineering* [J], 2011, 42 (3): 570–578.
- [54] Chang T P, Shih J Y, Yang K M, et al. *Journal of Materials Science* [J], 2007, 42 (17): 7478–7487.
- [55] Said A M, Zeidan M S, Bassuoni M T, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2012, 36: 838–844.
- [56] Oltulu M, Sahin R. *Materials Science and Engineering a – Structural Materials Properties Microstructure and Processing* [J], 2011, 528 (22–23): 7012–7019.
- [57] Kong Deyu(孔德玉), Du Xiangfei(杜祥飞), Yang Yang(杨 杨), et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报) [J], 2012, 40 (11): 1599–1606.
- [58] Kong D Y, Du X F, Wei S, et al. *Construction and Building Materials* [J], 2012, 37: 707–715.
- [59] Brown L, Sanchez F. *Cement & Concrete Composites*[J], 2016, 65: 101–109.
- [60] Shang Y, Zhang D, Yang C, et al. *Construction and Building Materials*[J], 2015, 96: 20–28.
- [61] Strano M S, Moore V C, Miller M K, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2003, 3 (1–2): 81–86.
- [62] Metaxa Z S, Konsta – Gdoutos M S, Shah S P. *Cement & Concrete Composites*[J], 2013, 36: 25–32.
- [63] Szleifer I, Yerushalmi – Rozen R. *Polymer*[J], 2005, 46 (19): 7803–7818.
- [64] Wang H. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*[J], 2009, 14 (5): 364–371.
- [65] Collins F, Lambert J, Duan W H. *Cement & Concrete Composites*[J], 2012, 34 (2): 201–207.
- [66] Qi G Q, Cao J, Bao R Y, et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1 (9): 3163–3170.
- [67] Yan H, Ran Q, Yang Y, et al. *Colloid and Polymer Science*[J], Submitted.
- [68] Ma P C, Siddiqui N A, Marom G, et al. *Composites Part a – Applied Science and Manufacturing*[J], 2010, 41 (10): 1345–1367.
- [69] Gu Y, Ran Q P, Shu X, et al. *Construction and Building Materials* [J], 2016, 114: 673–680.
- [70] Metaxa Z S, Seo J W T, Konsta – Gdoutos M S, et al. *Cement & Concrete Composites*[J], 2012, 34 (5): 612–617.
- [71] Lin K, Wu C, Chang J. *Acta Biomater*[J], 2014, 10 (10): 4071–102.
- [72] Yan H, Ran Q, Yang Y, et al. *Ceramics International*[J], Submitted.