

文章编号:1674-2974(2016)06-0022-07

纳米 CaCO_3 对水泥基材料性能与结构的影响及机理*

王冲[†], 刘俊超, 张超, 张聪, 李宗阳, 尹道道

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要:采用超声波分散方式将纳米 CaCO_3 掺入水泥基材料, 研究了不同掺量纳米 CaCO_3 对水泥基材料性能与结构的影响, 并利用 X 射线衍射和扫描电镜分析其影响机理. 结果表明:掺入纳米 CaCO_3 后, 水泥基材料流动度降低, 浆体表观密度增大, 抗折和抗压强度提高. 纳米 CaCO_3 掺量为 1.5% (质量分数) 时, 对水泥基材料的力学性能提高最为显著, 纳米 CaCO_3 掺量过多则不利于强度发展. 纳米 CaCO_3 的掺入会加速水泥的水化, 早期使水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等增加; 纳米 CaCO_3 改善了界面结构和水泥石结构, 使水泥基材料的结构变得更加均匀密实. 结果显示纳米 CaCO_3 掺入后对水泥基材料的力学性能与结构有利.

关键词: 纳米 CaCO_3 ; 水泥基材料; 强度; 微观结构

中图分类号: TU528

文献标识码: A

Influence and Mechanism of Nano- CaCO_3 on Properties and Structures of Cement-based Materials

WANG Chong[†], LIU Jun-chao, ZHANG Chao, ZHANG Cong, LI Zong-yang, YIN Dao-dao
(College of Material Science and Engineering, Chongqing Univ, Chongqing 400045, China)

Abstract: Nano- CaCO_3 was adopted into cement-based materials in the ultrasonic dispersion method. The influence of nano- CaCO_3 with different contents on the properties and structures of cement-based materials was studied, and its mechanism was investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results show that the fluidity is decreased, the apparent density of cement paste is increased, and the flexural strength and compressive strength are improved due to the addition of nano- CaCO_3 . The mechanical properties of cement-based materials containing nano- CaCO_3 of 1.5% (in mass) are significantly improved. However, excessive dosage of nano- CaCO_3 goes against the improvement of strength. The hydration can be accelerated, the hydration products such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$ increase with the addition of nano- CaCO_3 at the early age; the interface transition zone between aggregate and cement paste and the microstructure of hardened cement paste are greatly improved so that the whole structure can get more dense and homogeneous. The above results indicate that the incorporation of nano- CaCO_3 is good for the physical properties and structures of cement-based materials.

Key words: nano- CaCO_3 ; cement-based materials; strength; microstructure

* 收稿日期: 2015-03-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51572038), National Natural Science Foundation of China(51572038); 重庆市科委自然科学基金资助项目(cstcejyja30004)

作者简介: 王冲(1972-), 男, 宁夏中宁人, 重庆大学副教授, 博士

[†] 通讯联系人, E-mail: wangchnx@126.com.

纳米技术是在 20 世纪末逐渐发展起来的前沿交叉性的新兴学科. 如今, 该技术已经渗透到诸多领域, 建筑材料领域就是其中之一. 通过对传统建筑材料的改性表明该技术具有很大的应用潜力和前景^[1-3]. 纳米颗粒因其尺度在纳米范围, 从而具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应^[4], 具有传统材料所不具备的一些新特性.

纳米 CaCO₃ 是目前最大宗也是最廉价的纳米材料之一, 其价格约只有纳米 SiO₂ 的十分之一^[5]. 目前国内外学者对纳米 SiO₂ 在水泥基材料中的应用有较多研究, 而对纳米 CaCO₃ 的研究相对较少. 王冲等^[6]研究了纳米颗粒在水泥基材料中应用的可行性. 黄政宇等^[7]研究了纳米 CaCO₃ 对超高性能混凝土的性能影响, 研究表明掺入纳米 CaCO₃ 能促进水化反应, 使超高性能混凝土的流动性下降, 能提高超高性能混凝土的抗压强度及抗折强度. Sato 等^[8]采用传导量热法发现, 纳米 CaCO₃ 的掺入可以显著加快早期的水化反应, 且掺量越多加快效果越明显. Detwiler 和 Tennis^[9]发现, 在水泥水化过程中, 石灰石粉颗粒会成为成核的场所, 增加了水化产物 C

—S—H 凝胶沉淀在石灰石粉颗粒上的概率, 加快了水泥石中 C₃S 的水化. 本文通过超声波分散方式将纳米 CaCO₃ 掺入水泥基材料中, 研究其对水泥基材料性能和结构的影响, 并进一步通过 XRD 和 SEM 分析纳米 CaCO₃ 对水泥基材料的影响作用机理, 以期为纳米 CaCO₃ 在水泥基材料的工程应用提供理论基础.

1 原材料与方法

1.1 原材料

水泥为 P·O42.5R 普通硅酸盐水泥, 由重庆天助水泥有限公司生产, 化学成分见表 1; 细集料为岳阳产中砂, 细度模数为 2.48; 高效减水剂为重庆三圣特种建材股份有限公司生产的聚羧酸系高效减水剂, 固含量为 33%; 纳米 CaCO₃ 由北京博宇高科新材料技术有限公司生产, 表现为亲水性, 部分技术指标列于表 2, 扫描电镜图见图 1, X 射线衍射结果见图 2.

表 1 水泥化学成分分析
Tab. 1 Chemical components of cement

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO	IL	%
22.78	53.26	5.15	8.26	1.85	0.36	0.86	2.33	—	4.1	

表 2 纳米 CaCO₃ 技术指标
Tab. 2 Technology parameters of nano-CaCO₃

外观	质量分数 /%	平均粒径 /nm	比表面积 /(m ² ·g)
白色粉末	≥99.9	≤40	≥28

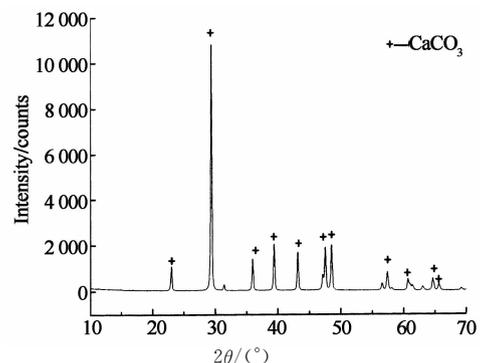


图 2 纳米碳酸钙的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD profiles of nano-CaCO₃

1.2 试验方法

1.2.1 纳米 CaCO₃ 分散方式

根据前期试验验证, 超声波分散方式对纳米 CaCO₃ 有更好的分散效果. 制备水泥砂浆试件时, 将减水剂和纳米 CaCO₃ 加入水中, 超声波分散 10 min, 再手工搅拌 2 min, 以待测试.

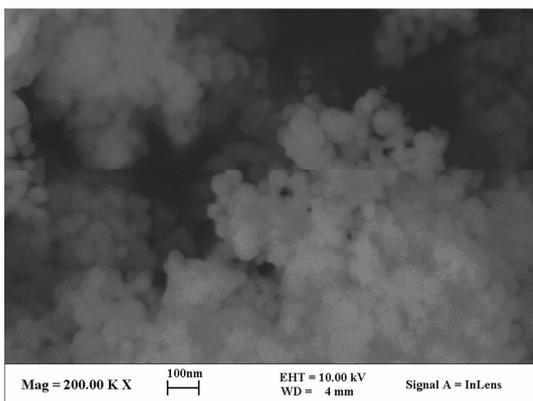


图 1 纳米碳酸钙的 SEM 图像
Fig. 1 SEM profiles of nano-CaCO₃

1.2.2 表观密度

水泥浆体表观密度试验采用水泥净浆,水胶比为0.29,减水剂掺量为胶凝材料质量的0.15%,纳米CaCO₃掺量分别为胶凝材料质量的0.5%,1.5%,2.5%。试验所采用容器为1L的广口瓶,采用水泥净浆搅拌机制样,放在振动台上振捣密实。

1.2.3 流动性测试及成型

流动度试验按照GB/T2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》进行;力学性能试验按照GB/T17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》进行。将水泥和砂在搅拌机中搅拌90s,再将分散有纳米CaCO₃和减水剂的溶液倒入干料中搅拌90s,采用40mm×40mm×160mm三联钢模成型,1d后脱模,在温度为(20±2)℃的饱和石灰水中养护至相应龄期。水泥砂浆试件的配合比见表3,其中纳米CaCO₃和聚羧酸减水剂以胶凝材料的质量百分比掺入。

表3 水泥砂浆试件的配合比
Tab.3 Mix proportion of mortar

试样编号	砂浆配合比			
	水胶比	胶砂比	纳米CaCO ₃ /%	减水剂/%
NC ₀	0.4	1:2	0	0.5
NC ₁	0.4	1:2	0.5	0.5
NC ₂	0.4	1:2	1.5	0.5
NC ₃	0.4	1:2	2.5	0.5

1.2.4 微观测试试验

XRD分析测试采用日本Rigaku公司D/MAX-2500PC型X射线衍射仪。测试条件:Cu靶,管压40kV,电流100mA,扫描步长0.02°,扫描速度4°/min,扫描范围5°~70°。样品采用与表3相同胶凝材料组成与水胶比的水泥净浆,养护至规定龄期破碎取样,放入无水乙醇中浸泡3d以终止水化,置于50℃干燥箱中干燥24h,取出样品用研钵研磨过0.08mm方孔筛,将过筛的粉末样品置于干燥器中以待测试。

扫描电镜测试采用捷克TESCAN公司生产的Tescan VEGA II LMU型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM),测试样品取自强度测试破坏后的砂浆试块,放入无水乙醇中浸泡3d终止水化,装入50℃干燥箱中干燥24h,将样品真空镀金,在20kV高压钨灯下分析其微观形貌。

2 结果与分析

2.1 纳米CaCO₃对水泥基材料表观密度的影响

对新拌的水泥净浆浆体进行表观密度测试,试

验结果如图3所示。

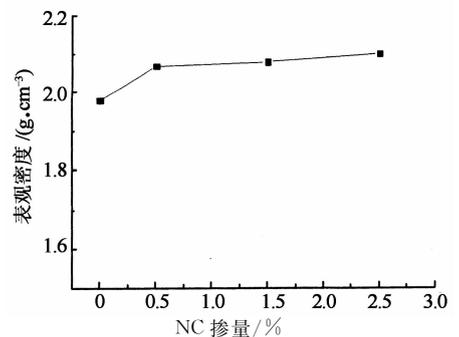


图3 纳米CaCO₃对水泥浆体表观密度的影响
Fig.3 The influence of nano-CaCO₃ on apparent density of cement paste

结果表明,随着纳米CaCO₃掺量的提高,水泥浆体的表观密度随之增大。掺量从0%增加到2.5%时,表观密度由1.98g/cm³提高到2.10g/cm³。表明纳米CaCO₃可填充水泥浆体中熟料颗粒之间空隙,使浆体的结构更加密实。

2.2 纳米CaCO₃对水泥基材料流动性的影响

按表3拌制水泥砂浆测试流动度,结果如图4所示。随着纳米CaCO₃掺量的增大,砂浆的流动度逐渐减小。这是因为纳米CaCO₃比表面积大,其颗粒表面吸附更多的水导致需水量增大^[10],纳米CaCO₃同其它超细粉料一样可以填充熟料颗粒之间的空隙,将熟料颗粒之间的填充水置换出来,起到减水作用,但纳米CaCO₃颗粒比表面积过大,其增加需水量的作用远远大于减水作用,宏观表现为水泥砂浆的流动度减小。

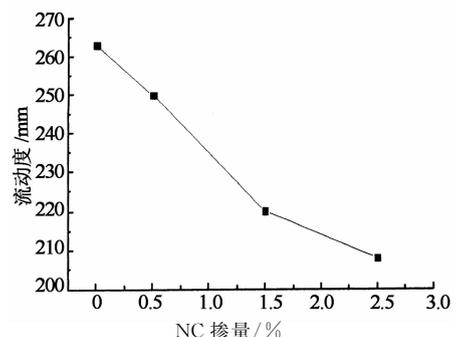


图4 纳米CaCO₃对水泥砂浆流动性的影响
Fig.4 The influence of nano-CaCO₃ on flowability of cement mortar

2.3 纳米CaCO₃对水泥基材料力学性能的影响

按表3拌制水泥砂浆,分别测试3d和28d的抗压和抗折强度,结果如图5和图6所示。

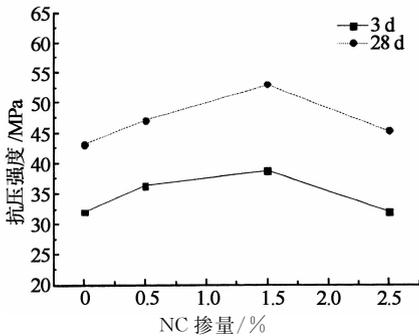


图5 纳米CaCO₃对水泥砂浆抗压强度的影响
Fig. 5 The influence of nano-CaCO₃ on compressive strength of cement mortar

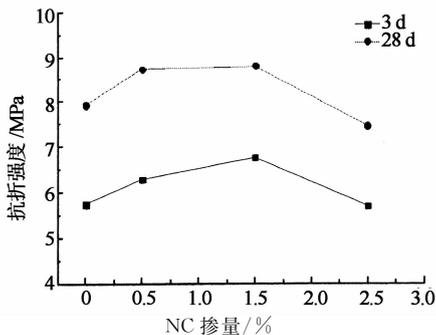


图6 纳米CaCO₃对水泥砂浆抗折强度的影响
Fig. 6 The influence of nano-CaCO₃ on flexural strength of cement mortar

由图可知,纳米CaCO₃提高了水泥砂浆的3 d及28 d强度.1.5%的纳米CaCO₃掺量效果最好,其3 d的抗压和抗折强度较基准组分别提高20.6%和17.7%,28 d的抗压和抗折强度较基准组分别提高22.9%和11.1%.然而掺量增加到2.5%时,砂浆强度相较于1.5%掺量明显下降.由试验结果可知纳米CaCO₃的掺量不宜过多,存在一个最佳掺量^[11-12],在本研究中这个最佳掺量为1.5%.

纳米CaCO₃可以提高水泥基材料早期强度有以下几方面原因:纳米CaCO₃可以起到超细微集料的作用,填充熟料颗粒周围的空隙,使结构变得更加密实从而提高强度,这与图3结果一致;纳米CaCO₃可以明显降低Ca(OH)₂在界面处的密集分布和定向排列,有助于改善界面的综合性能^[13];纳米CaCO₃可促进C₃A与石膏反应生成钙矾石,钙矾石与纳米CaCO₃反应生成碳铝酸钙也是早期强度提高的原因之一^[13].而文献^[14]也指出,纳米颗粒掺量过多容易产生团聚,并包裹水泥颗粒,因而阻碍水化反应,使得强度下降.纳米CaCO₃掺量过多所造成的团聚也会影响纳米CaCO₃在水泥基材料中的分散,使新拌水泥砂浆产生过多的微小气泡,增加硬化后的水泥浆体有害孔的数量,导致强度下降.

2.4 纳米CaCO₃对水泥基材料性能与结构的影响机理

2.4.1 XRD分析

按表3配合比制备水泥净浆,其3 d和28 d的XRD图谱见图7和图8.由图7可知,在3 d龄期内,纳米CaCO₃并没有改变水泥的水化产物组成.2组试样的水化产物基本相同,均含有Ca(OH)₂,钙矾石(Aft)相,未水化的硅酸三钙(C₃S)和硅酸二钙(C₂S),以及掺入的和因碳化而生成的CaCO₃.分析2组试样的C₃S和C₂S的特征衍射峰($2\theta=32.3^\circ$)可以发现,对照组中C₃S和C₂S的特征衍射峰比基准组中低;而对照组中钙矾石的特征衍射峰($2\theta=23.1^\circ$)比基准组中高;对照组中Ca(OH)₂的特征峰($2\theta=34.2^\circ$)略比基准组强,说明前者Ca(OH)₂含量略高于后者,这是由纳米CaCO₃加速硅酸三钙的水化所致,使其水化产生更多的Ca(OH)₂.上述分析说明纳米CaCO₃可以促进水泥的早期水化.

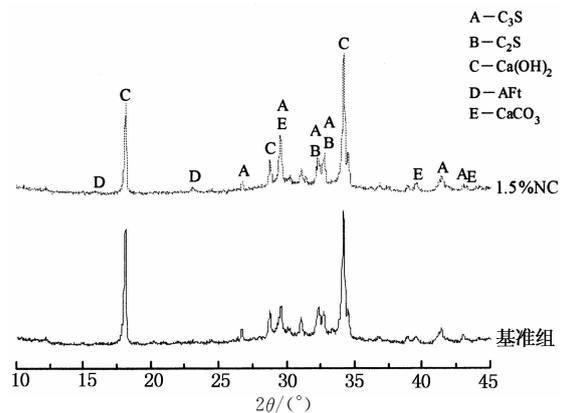


图7 水泥净浆试样水化3 d的XRD图谱
Fig. 7 XRD profiles of cement pastes samples hydrated for 3 d

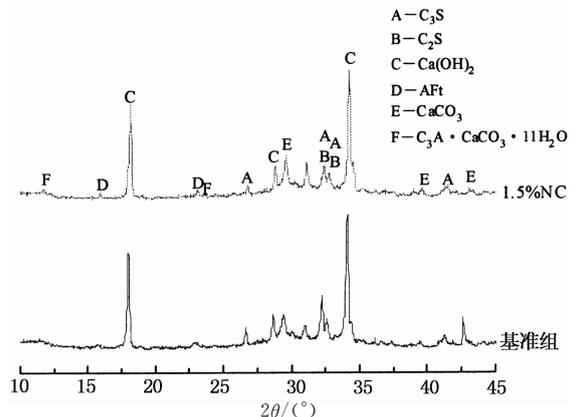


图8 水泥净浆试样水化28 d的XRD图谱
Fig. 8 XRD profiles of cement pastes samples hydrated for 28 d

由图8可见,在28d龄期内水泥的水化产物中出现了水化碳铝酸钙($C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$),这与李国华等^[12]的试验结果类似,即表明纳米 $CaCO_3$ 参与了水泥的水化反应,与水及铝酸三钙反应生成了水化碳铝酸钙.对比2个样品的 C_3S 、 C_2S 的特征衍射峰发现,对照组中 C_3S 、 C_2S 的特征衍射峰要比基准组中低;而对照组中 $Ca(OH)_2$ 的特征峰略比基准组低,根据前人的研究^[15],这是由于 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 作用生成了碱式碳酸钙,这种碱式碳酸钙可以增强界面区的粘结.纳米 $CaCO_3$ 的这种效应使得水化产物 $Ca(OH)_2$ 在更大程度上被消耗,因此其衍射峰强度低于基准组.上述分析表明在3d到28d的龄期内,纳米 $CaCO_3$ 仍促进水泥的水化,产生新的水化产物相并从宏观上导致水泥基材料强度提高,内部界面区增强粘结能力更好,XRD图谱从微观方面解释了28d掺入纳米 $CaCO_3$ 其力学性能优于基准组的原因.

2.4.2 SEM分析

按表3成型的水泥砂浆试样的3d和28d SEM图片见图9和图10.图9显示了4组试样水化3d的微观形貌结构.分析发现:试样(a)已有一定程度的水化,发现有针状的AFt晶体和水化硅酸钙凝

胶,但整体结构不太密实,存在较多的空隙,在过渡区处水泥石与集料的结合不太紧密.掺入纳米 $CaCO_3$ 后对于界面过渡区来说有明显的改善,水泥石更加密实.试样(b)和(c)已有明显的水化,水化产物水化硅酸钙凝胶增多,形成网络状和絮凝状的凝胶填充未水化颗粒之间的空隙,使整体结构更加致密^[16].由图可知,随着掺量的提高,当纳米 $CaCO_3$ 掺量为胶凝材料质量的1.5%(试样c)时,其对界面的改善效果最好,水泥石结构也更加致密,在界面过渡区几乎看不到水泥石与集料之间的间隙,说明连接很紧密,与上述力学性能试验结果相符.但未明显发现有 $Ca(OH)_2$ 晶体,这可能是由于 $Ca(OH)_2$ 晶体被大量的水化硅酸钙凝胶所覆盖.随着掺量的继续提高,从试样(d)中可看出,水泥石的孔隙变多,结构变得不密实.在界面过渡区处水泥石与集料之间存在间隙并发现了针状钙矾石晶体和六方片状的 $Ca(OH)_2$ 晶体,水化产物水化硅酸钙凝胶也随之减少.这是由于纳米 $CaCO_3$ 掺量过多,分散不均匀形成团聚引起的.水泥石结构的致密程度以及水泥石和集料的界面过渡区的结合紧密程度都会影响水泥基材料的强度,上述分析从微观角度解释了水泥基材料力学性能变化的原因.

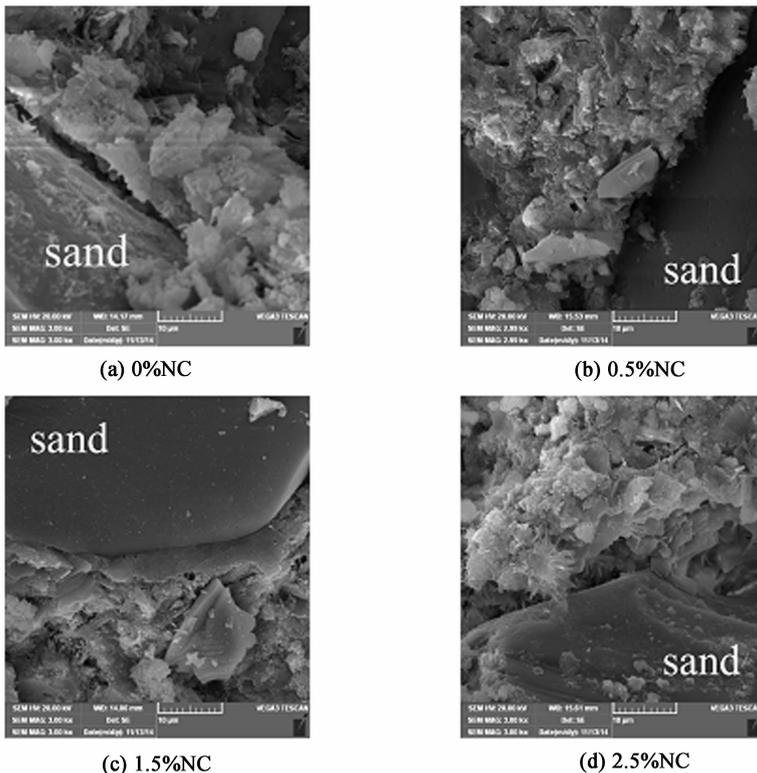


图9 水泥砂浆3d的SEM图像

Fig.9 SEM photographs of cement mortar hydrated for 3 d

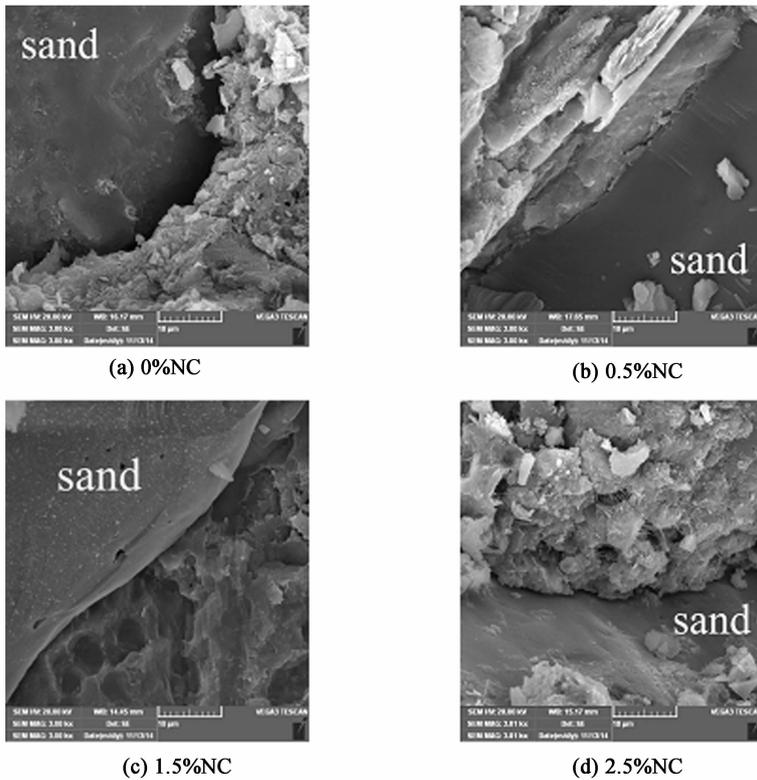


图 10 水泥砂浆 28 d 的 SEM 图像

Fig. 10 SEM photographs of cement mortar hydrated for 28 d

图 10 显示了 4 种试样水化 28 d 后的微观形貌结构. 分析发现: 随着水化的进行, 在 28 d 龄期内各组试样中的水化产物都较 3 d 增多, 水泥石结构也更加致密, 水泥石与集料的在界面过渡区处的结合也更加紧密. 但在试样 (a) 和试样 (d) 中集料与水泥石的界面过渡区处的结合仍不是很紧密, 且存在一定的缝隙, 水泥石自身结构也存在一定的空隙, 不是十分致密, 而在试样 (b) 和试样 (c) 中则发现集料与水泥石的界面过渡区处的结合更为紧密, 水泥石中存在大量的凝胶状的水化产物, 结构密实. 尤其在试样 (c) 中, 界面过渡区处找不到连接的间隙, 水泥石中都是凝胶状水化产物几乎没有孔隙, 这些水化产物并不独立分散, 而是呈现整体化结构. 上述现象说明适宜掺量的纳米 CaCO_3 可以促进水泥基材料早期的水化, 使水泥熟料颗粒水化产生更多的水化硅酸钙凝胶^[17]. 同时, 纳米 CaCO_3 可以增加水化硅酸钙凝胶在界面处的含量, 可以改善 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的定向排列性能, 使得界面位置的水化结构由平面排列向空间结构过渡, 所以适宜的掺量可以改善界面的综合性能^[13].

3 结 论

1) 纳米 CaCO_3 的掺入增加了水泥浆体的表观密度, 降低了水泥基材料的流动度, 掺入适量的纳米 CaCO_3 有助于水泥砂浆 3 d 和 28 d 龄期强度的提高, 但掺量不宜过大.

2) 掺入适量的纳米 CaCO_3 可以促进水泥水化反应的进行, 增加水化产物的生成量. 在 3 d 的龄期内, 纳米 CaCO_3 并没有改变水泥的水化产物组成; 在 28 d 的龄期内, 在水泥的水化产物中发现了新的水化产物——水化碳铝酸钙. 掺入适量的纳米 CaCO_3 还可以改善水泥基材料的界面结构和水泥石的结构, 使集料与基体结合的更加紧密, 水泥石更加密实.

参考文献

- [1] 孙瑞平. 建筑材料领域中纳米技术的应用[J]. 建材技术与应用, 2010(12):9-11.
SUN Rui-ping. Application of nano-technology in the fields of building materials[J]. Research & Application of Building Materials, 2010(12):9-11. (In Chinese)

- [2] 赵文轩, 张越. 建筑材料中纳米材料和纳米技术的应用[J]. 河南建材, 2012(2):24-26.
ZHAO Wen-xuan, ZHANG Yue. The application of nano materials and nano-technology in building materials[J]. Henan Building Materials, 2012(2):24-26. (In Chinese)
- [3] 肖力光, 周建成, 马振海. 纳米技术及其在建筑材料中的应用[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2003, 20(1):27-32.
XIAO Li-guang, ZHOU Jian-cheng, MA Zhen-hai. Nano-technology and its application in building materials[J]. Journal of Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, 2003, 20(1):27-32. (In Chinese)
- [4] 白春礼. 纳米科技及其发展前景[J]. 科学通报, 2001, 46(2): 89-92.
BAI Chun-li. Nano science and technology and its development prospect[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 46(2): 89-92. (In Chinese)
- [5] 刘立军. 纳米 CaCO_3 钢纤维复合增强混凝土韧性的研究[D]. 天津:天津大学建筑工程学院, 2009.
LIU Li-jun. Study on increasing the toughness of cement concrete by using nano- CaCO_3 / steel fiber composite[D]. Tianjin:School of Civil Engineering, Tianjin University, 2009. (In Chinese)
- [6] 王冲, 蒲心诚, 刘芳, 等. 纳米颗粒材料在水泥基材料中应用的可行性研究[J]. 新型建筑材料, 2003(2): 22-23.
WANG Chong, PU Xin-cheng, LIU Fang, *et al.* Feasibility study of nanoparticles materials apply to cement-basted materials[J]. New Building Materials, 2003(2): 22-23. (In Chinese)
- [7] 黄政宇, 祖天钰. 纳米 CaCO_3 对超高性能混凝土性能影响的研究[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(6):1103-1109,1125.
HUANG Zheng-yu, ZU Tian-yu. Influence of nano- CaCO_3 on ultra high performance concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(6):1103-1109,1125. (In Chinese)
- [8] SATO T, BEAUDOIN J J. Effect of nano- CaCO_3 on hydration of cement containing [J]. Advances in Cement Research, 2010, 23(1): 1-29.
- [9] DETWILER R J, TENNIS P D. The use of limestone in Portland cement; a state-of-the-art review[M]. Skokie, IL: Portland Cement Association, 1996.
- [10] 王玉杰, 刘炳华. 纳米碳酸钙对水泥物理性能影响的试验研究[J]. 山东交通科技, 2014(2):39-41.
WANG Yu-jie, LIU Bing-hua. The study on the effects of nanometer calcium carbonate to the physical properties of cement [J]. Shandong Transportation Technology, 2014(2):39-41. (In Chinese)
- [11] JEAN Pera, SPOTRIC Husson. Influence of finely ground limestone on cement hydration [J]. Cement and Concrete, 1999(21): 99-105.
- [12] 李国华, 高波. 纳米微粉 SiO_2 和 CaCO_3 对混凝土性能影响[J]. 铁道学报, 2006, 28(1):131-136.
LI Gu-hua, GAO Bo. Effect of level SiO_2 and level CaCO_3 on concrete performance[J]. Journal of the China Railway Society, 2006, 28(1):131-136. (In Chinese)
- [13] 孟涛, 钱匡亮, 钱晓倩, 等. 纳米碳酸钙颗粒对水泥水化性能和界面性质的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S2): 667-669.
MENG Tao, QIAN Kuang-liang, QIAN Xiao-qian, *et al.* Effect of the nano- CaCO_3 on hydrated properties and interface of cement paste [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S2):667-669. (In Chinese)
- [14] 范基骏, 孙中华, 陈日高, 等. NS 影响硅酸盐水泥性能的机理研究[J]. 广西大学学报:自然科学版, 2009, 34(2):158-163.
FAN Ji-jun, SUN Zhong-hua, CHEN Ri-gao, *et al.* Study on mechanism of Portland cement performances as NS affected [J]. Journal of Guangxi University: Natural Science, 2009, 34(2):158-163. (In Chinese)
- [15] 陆平, 陆树标. CaCO_3 对 C_3S 水化的影响[J]. 硅酸盐学报, 1987, 15(4):289-294.
LU Ping, LU Shu-biao. Effect of calcium carbonate on the hydration of C_3S [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1987, 15(4):289-294. (In Chinese)
- [16] SENFF L, JOÃO A L, VICTOR M F, *et al.* Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(7): 2487-2491.
- [17] 杨杉, 籍凤秋. 纳米碳酸钙对钢纤维混凝土物理力学性能的影响[J]. 铁道建筑, 2011(8):133-135.
YANG Shan, JI Feng-qiu. Effect of nano CaCO_3 on the physical and mechanical properties of steel fiber reinforced concrete [J]. Railway Engineering, 2011(8):133-135. (In Chinese)