

# 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO}$ 对超高性能混凝土 耐磨性的影响及机理

李双欣, 高小建

(哈尔滨工业大学 a.土木工程学院 b.结构工程灾变与控制教育部重点实验室, 哈尔滨 150001)

**摘要:** **目的** 基于材料制备角度, 使用纳米材料提高超高性能混凝土 (UHPC) 强度, 进而提高基体耐磨性。**方法** 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  分别以不同质量分数 (0.05%、0.1%、0.15%、0.2% 和 1%) 掺入 UHPC, 测试不同龄期力学强度及耐磨性, 选取典型试件进行  $^{29}\text{Si}$  和  $^{27}\text{Al}$  的 NMR 和 XRD 分析, 研究其内部结构特征, 为分析纳米材料对 UHPC 强度及耐磨性的影响机理提供理论依据。**结果** 掺入纳米  $\text{MgO}$  的 UHPC 试件强度及耐磨性皆优于空白及纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试样, 尤其是当掺量为 0.35% ( $\text{Mg-2}$ ) 时, 7 d 抗压强度和抗折强度是空白样的 1.11 倍, 磨损量减少了 10%, 但不同纳米  $\text{MgO}$  对 UHPC 性能的影响程度略有不同。微观分析表明, 纳米  $\text{MgO}$  促进水泥水化进程, 生成较其他试样更多的水化产物, 因此 UHPC 内部结构较致密。但是纳米  $\text{MgO}$  又同时促进了水滑石的形成, 随着纳米  $\text{MgO}$  掺量的增多, 水滑石的产量也随之增多, 不利于结构致密化。**结论** 纳米 UHPC 的耐磨性与抗压强度呈正比关系。纳米  $\text{MgO}$  可促进水泥水化进程, 使 UHPC 内部结构致密化, 利于基体抗压强度和耐磨性的提高。但过量掺入导致水滑石在外部水化区域急剧形成, 不利于机体性能的提高, 掺入量为 0.35% 较为适合。

**关键词:** 超高性能混凝土;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO}$ ; 耐磨性; 微观结构; 水泥水化反应; 水化硅酸钙凝胶

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0123-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.016

## Effect of Nano $\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO}$ on Abrasion Resistance and Mechanism of Ultra-high Performance Concrete

LI Shuang-xin, GAO Xiao-jian

(a.School of Civil Engineering, b.Key Laboratory for Structural Engineering Catastrophe and Control of the Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**ABSTRACT:** The works aims to increase the strength of concrete to improve the abrasion resistance. In the perspective of material preparation in this work, nano materials are used to improve the strength of ultra-high performance concrete and then increase the abrasion resistance. Nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MgO}$  were added into UHPC in the weight percentages of cement (0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2% and 1%) to test strength and abrasion resistance for different periods. Typical samples were selected to be analyzed

收稿日期: 2018-03-08; 修订日期: 2018-04-27

Received: 2018-03-08; Revised: 2018-04-27

基金项目: 黑龙江省博士后资助基金 (LBH-Z14094)

Fund: Supported by the Heilongjiang Postdoctoral Grant (LBH-Z14094)

作者简介: 李双欣 (1982—), 女, 博士, 主要研究方向为超高性能混凝土。邮箱: sli2015@sina.com

Biography: LI Shuang-xin (1982—), Female, Doctor, Research focus: cement chemistry, ultra-high performance concrete and sprayed concrete. E-mail: sli2015@sina.com

通讯作者: 高小建 (1974—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为混凝土耐久性监测与修复技术。

Corresponding author: GAO Xiao-jian (1974—), Male, Doctor, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: monitoring and repairing technology of concrete durability.

for  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  by NMR and XRD and studied for internal structure to provide theoretical basis for effect mechanism of nano materials on UHPC strength and abrasion resistance. The UHPC mixed with nano MgO had higher strength and better abrasion resistance than plain samples and samples with nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . When the admixture dosage reached 0.35% (Mg-2), compressive and flexural strength for 7 d was 1.1 times higher than that of plain samples and the wear reduced by 10%. However, different nano MgO influenced the properties of UHPC to the different extents. From the microstructural characterization, nano MgO increased the hydration process of cement, generated more hydration products and resulted in a denser microstructure. However, nano MgO enhanced the formation of hydrotalcite at the same time. As the amount of nano MgO increased, the production of hydrotalcite also increased, but decreased the structure compact. Abrasion resistance of nano UHPC is proportional to compressive strength. The addition of MgO promotes the hydration process, increases the compact of the microstructure of UHPC and then consequently increases the strength and abrasion resistance. However, over dosage can result in the formation of hydrotalcite in the outer hydration area, which is an adverse factor to increase the compressive strength and abrasion resistance. According to this work, the suitable addition is 0.35%.

**KEY WORDS:** ultra-high performance concrete; nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; nano MgO; abrasion resistance; microstructure; cement hydration; calcium silicate hydrate gel

混凝土的耐磨性可以解释为混凝土在设施服役过程中所处环境作用下保持完整的能力。混凝土的耐磨性是决定混凝土建筑寿命的重要基本性能之一,是混凝土部件的力学性能和耐久性的有效保障,反之因低耐磨性而造成混凝土的任何损伤,都有可能影响其力学性能发挥和提高结构渗透性而引起基体腐蚀<sup>[1]</sup>。耐磨性受多种因素的影响,其中骨料、水灰比、掺合料的影响较为突出。部分科研工作者认为混凝土的耐久性与混凝土强度极为密切,提高强度是改良耐磨性的直接方法<sup>[2-7]</sup>,但也有人认为二者并无关系<sup>[8]</sup>。在诸多关于混凝土耐磨性的工作中,直接关于超高性能混凝土耐磨性的工作较少。本课题从材料制备角度出发,使用纳米掺合料改变 UHPC 基本配合比,观察纳米材料对 UHPC 强度和耐磨性的影响,并通过微观结构分析解释其影响机理。

纳米材料是指颗粒直径在 1~100 nm 之间的粒子,颗粒小,比表面积大,当材料分子颗粒不断变细时,物质表面的晶体结构和电子结构会产生变化<sup>[9-10]</sup>,其原子间隙增大、杨氏模量和晶粒减小,这些性质使得纳米材料的强度比一般粗晶材料高 4 倍以上,为其应用在提升超高性能混凝土(UHPC)性能方面提供可能性<sup>[11]</sup>。

试样纳米掺合料改良 UHPC 强度的工作较多。天津城建大学土木学院研究人员将四种纳米材料(纳米  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 分别掺入 UHPC 并测试 7 d 抗折和抗压强度,但纳米材料未显著提高 UHPC 强度<sup>[12]</sup>。河海大学研究人员将 1.5%~3.0% 纳米  $\text{SiO}_2$  掺入混凝土中,抗压强度提升甚微,抗折性能获得一定程度的升高<sup>[13]</sup>。西北农林科技大学研究人员发现当掺量不超过 0.5% 时,随着纳米  $\text{SiO}_2$  掺量的增多, UHPC 强度不断升高<sup>[14]</sup>。2012 年,湖南大学黄政宇等人<sup>[15]</sup>发现纳米  $\text{SiO}_2$  会降低 UHPC 的和易性和流动性,抗压强度并未有明显的提升,但抗折强度最大提

升可达 40.7%,同时发现纳米  $\text{SiO}_2$  的最佳掺量为 0.5%~1%。2014 年,荷兰埃因霍温理工大学研究人员发现纳米  $\text{SiO}_2$  能促进水泥的水化,但同时也会引入气体<sup>[16]</sup>。普通水泥基的颗粒粒径大约为 7~200  $\mu\text{m}$ ,与水发生水化反应后,大约 70% 的产物为水化硅酸钙凝胶(C-S-H 凝胶),凝胶尺寸在 10 nm 左右,因此 C-S-H 凝胶可视为比较粗糙的初级纳米材料。纳米矿粉掺入可起到晶核作用,改变胶凝体的结构,进而改变水泥水化反应进程和产物,同时在浆体结构和 C-S-H 结构中形成三维网格结构。另一方面,纳米矿粉能有效地填充水泥中的凝胶孔隙,因此普遍认为纳米材料会使 UHPC 内部结构更致密<sup>[15-8]</sup>,从而极大地提升混凝土的物理性能<sup>[10,17-18]</sup>。

众多广泛使用的纳米矿粉中<sup>[19-23]</sup>,纳米  $\text{SiO}_2$  是能够掺入 UHPC 且研究最多、能够大规模工业化生产的纳米矿粉,但本文所选用的是纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO,是各种胶凝材料的主要成分。与  $\text{SiO}_2$  不同, $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO 不仅可以参与 C-S-H 的形成,更是合成其他水化产物晶体的重要原料,因此更有可能在提升 UHPC 性能方面起积极作用,但是关注这两种纳米材料在 UHPC 中应用的工作较少,几乎没有研究关注纳米 MgO 对混凝土性能的影响。本文试验在测试纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO 对 UHPC 强度和耐磨性影响的同时,通过检测 UHPC 的微观结构来探讨其影响机理。

## 1 试验

### 1.1 原料

所用材料包括硅酸盐水泥 52.5、硅灰、石英砂、标准沙、减水剂、消泡剂、水、纳米材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MgO,材料型号、厂家及主要化学成分信息如表 1 和表 2 所示。为了避免纳米材料在混凝土中扩散不均

匀而影响实验效果,本次研究采用北京德科岛金科技有限公司生产的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 亲水性水分散液,溶质质量分数为 30%, 固体颗粒平均粒径为 30 nm, 比表面积为 600 m<sup>2</sup>/g, 真实密度为 2.2 g/m<sup>3</sup>。

该试验的基本配合 A0 及含气量和流动度信息如表 3 所示。以该配合比为基础,掺入不同量的纳米材料做对比试验,掺量如表 4—5 所示。除了 Al-1, 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 对 UHPC 的含气量几乎没有影响,但少量纳米材料会引起流动度降低,随着掺量的增

加,流动度随之缓慢回升。

### 1.2 耐磨性检测

依照表 3—5 的配合比,制备直径为 100 mm 的 UHPC 圆柱体试件,养护 7 d 后,切割成 25 mm 厚圆片,表面打磨后进行耐磨性检测,测试方法为水平摩擦测试法,采用旋转摩擦测试机向试件施加 20 N 载荷,以 60 r/min 旋转 100 min 后,记录磨损深度(mm)。每种 UHPC 的磨损深度检测四组数据,并取平均值。

表 1 课题所用的原材料  
Tab.1 Raw materials used in this work

Component	Model	Manufactory
Cement	P.O. 52.5	The Great Wall Cement Manufactory
Silica fume	Highly reactive micro silica powder	Dalian Ruian Building Materials Co., Ltd
Quartz sand	Coarse and fine	Haerbin Jinghua Water Treatment Material Co., Ltd
Superplasticizer	High performance polycarboxylic superplasticizer	Haerbin Institute of Technology Strong Stone Group
Foam reducing agent	Polyether foam reducing agent	Domestic manufactory
Nano Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hydrophilic nano dispersion	Beijing Deco Island Gold Technology Co. Ltd
Nano MgO	Hydrophilic nano dispersion	Beijing Deco Island Gold Technology Co. Ltd
Water		Laboratory tap water

表 2 水泥和硅灰的化学成分  
Tab.2 Chemical components of cement and silica fume

Component	wt%						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O
Cement	21.08	5.47	3.96	62.28	1.73	2.63	0.50
Silica fume	85.72	1.20	1.00	0.30	0.70		1.50

表 3 UHPC 试件的基本配合比、含气量和流动度  
Tab.3 Mix proportion, gas content and flow ability of the plain UHPC

Sample	Cement/ (g·m <sup>-3</sup> )	Silica fume/(g·m <sup>-3</sup> )	Standard sand/(g·m <sup>-3</sup> )	Quartz sand (coarse)/(g·m <sup>-3</sup> )	Quartz sand (fine)/(g·m <sup>-3</sup> )	Super plasticizer/ (g·m <sup>-3</sup> )	Foam reducing/ (g·m <sup>-3</sup> )	Gas content/ %	Flow ability/ mm
A0	800	280	294	294	294	24	0.24	4.8	177

表 4 掺有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 UHPC 试件的配合比、含气量和流动度

Tab.4 Mix proportion, gas content and flow ability of the nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UHPC

Sample	Nano Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(g·m <sup>-3</sup> )	Gas content/%	Flow ability/ mm
Al-1	1.40	5.5	155
Al-2	2.81	4.7	157
Al-3	4.21	4.5	163
Al-4	5.62	4.6	164
Al-5	30.00	4.7	170

Note: cement was 800 g/m<sup>3</sup>, silica fume was 280 g/m<sup>3</sup>, standard sand was 294 g/m<sup>3</sup>, quartz sand (coarse) was 294 g/m<sup>3</sup>, quartz sand (fine) was 294 g/m<sup>3</sup>, super plasticizer was 24 g/m<sup>3</sup>, foam reducing agent was 0.24 g/m<sup>3</sup>

表 5 掺有纳米 MgO 的 UHPC 试件的配合比、含气量和流动度

Tab.5 Mix proportion, gas content and flowability of the nano MgO UHPC

Sample	Nano MgO/(g·m <sup>-3</sup> )	Gas content/%	Flow ability/ mm
Mg-1	1.40	4.2	164
Mg-2	2.81	5.4	184
Mg-3	4.21	4.4	184
Mg-4	5.62	4.4	186
Mg-5	30.00	4.0	220

Note: cement was 800 g/m<sup>3</sup>, silica fume was 280 g/m<sup>3</sup>, standard sand was 294 g/m<sup>3</sup>, quartz sand (coarse) was 294 g/m<sup>3</sup>, quartz sand (fine) was 294 g/m<sup>3</sup>, super plasticizer was 24 g/m<sup>3</sup>, foam reducing agent was 0.24 g/m<sup>3</sup>

### 1.3 微观表征

按照水胶比 0.4 制备水泥与纳米材料的混合净浆,且分封装在外直径 12 mm、长 53 mm 的 5 mL 连盖离心管中,密封。试样硬化 7 d 后,拆包装,使用酒精对试样做终止水化处理,之后磨粉用于 XRD 和固体 <sup>29</sup>Si 和 <sup>27</sup>Al 的 NMR 微观分析。采用德国布鲁克 AXS 生产的 D8 ADVANCE 达芬奇 XRD 射线衍射仪,对样品进行化学物质组成分析。采用瑞士布鲁克公司 AV400D 核磁共振仪,分析样品中 <sup>29</sup>Si 和 <sup>27</sup>Al 的结构。固体 NMR 检测可以提供复杂的硅酸根结构和铝在 C-S-H 结构中的配位情况,具体信息可参见文献[24-29]。

## 2 结果及分析

### 2.1 强度结果

图 1 和图 2 分别展示了所有试样 7 d 和 28 d 的抗压和抗折强度(柱)及 7 d 强度占 28 d 强度的比例(曲线)。

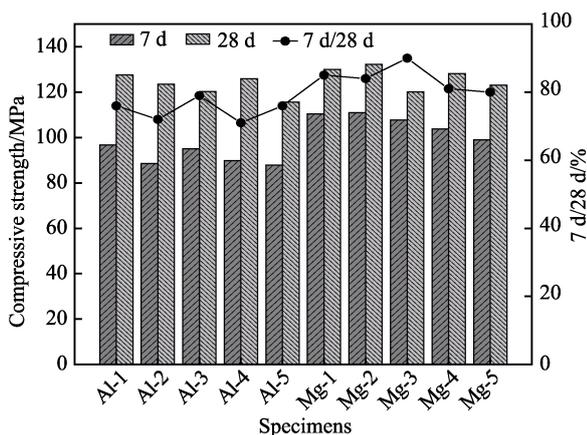


图 1 纳米试样的 7 d 和 28 d 抗压强度以及早期强度占长期强度的百分比

Fig.1 Percentage of 7 d and 28 d compressive strength and early strength of nano UHPC accounting for long-time strength

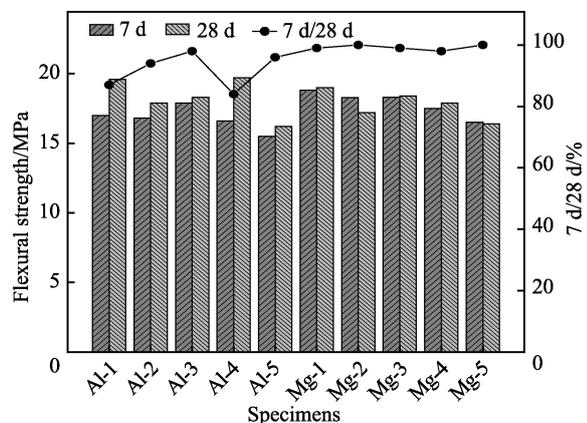


图 2 纳米试样的 7 d 和 28 d 抗折强度以及早期强度占长期强度的百分比

Fig.2 Percentage of 7 d and 28 d flexural strength of nano UHPC and early strength accounting for long-time strength

由图 1 可知,纳米材料对早期抗压强度的影响较明显,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UHPC 的 7 d 强度低于空白试样 (A0),其最高强度 (Al-1) 为 96.8 MPa,而纳米 MgO UHPC 的早期抗压强度皆高于 A0,最高强度 (Mg-2) 为 111 MPa。纳米 UHPC 的 28 d 抗压强度略高于空白样,或与之持平,可见纳米 MgO 可加强 UHPC 早期强度的发展,而纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生抑制作用,但两种纳米材料对长期抗压强度的影响甚微。图 2 中可见,所有试样的 7 d 和 28 d 抗折强度差别不大,只有少数纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UHPC (Al-1 和 Al-4) 的 28 d 抗折强度略高于其他试件。但纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 抑制了早期抗压强度,却未抑制早期抗折强度的发展。这一现象会在微观分析中得到解释。

### 2.2 耐磨性结果

图 3 为所有试样的磨损量和抗压强度的关系。由图 3 可见,随着抗压强度的升高,磨损量逐渐减少,说明抗压强度越高的试样,其耐磨性越高,且呈直线关系。但是该直线关系只适合本次研究中或其他类似 UHPC,因为本次课题是在不考虑其他因素的情况下,如骨料、水灰比等,只改变纳米矿粉掺量,因此数据呈现直线关系。图 4 为所有试样的磨损量和抗折强度

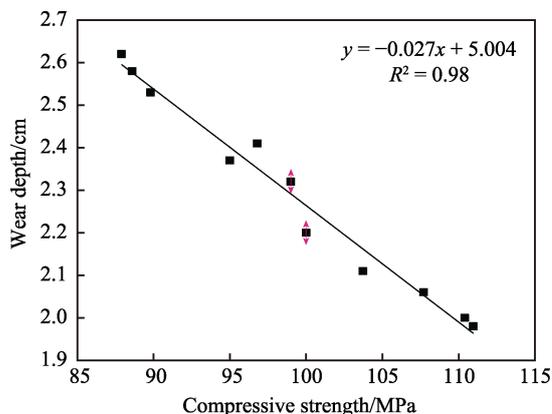


图 3 UHPC 试样磨损量与抗压强度的关系

Fig.3 Relationship between wear depth and compressive strength of UHPC samples

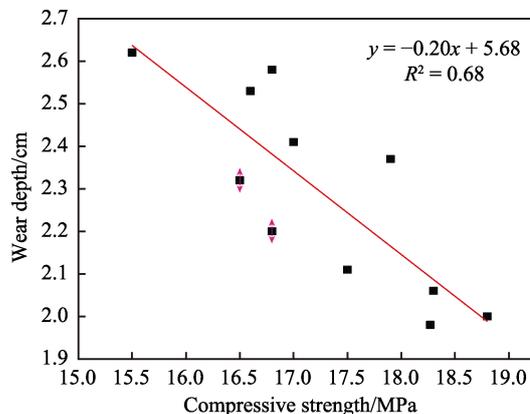


图 4 UHPC 试样磨损量与抗折强度的关系

Fig.4 Relationship between wear depth and flexural strength of UHPC samples

的关系,可见随着抗折强度的增加,磨损量随之减少,但是磨损量与抗折强度的变化关系不如与抗压强度关系显著。

### 2.3 微观表征

在所有纳米试样中,龄期 7 d 的 Al-1 和 Mg-1 的抗折强度和抗压强度较为突出,因此选该两组样品做微观结构分析,与标准样 A0 的微观结构做比较。

#### 2.3.1 SP <sup>29</sup>Si 和 <sup>27</sup>Al 固体核磁共振

图 5—7 展示了三组样品的 <sup>29</sup>Si NMR 试验和拟合图谱,拟合所获得的不同配位硅酸根的含量见表 6。根据所得数据可计算出水泥的水化程度、C-S-H 凝胶的硅酸铝链平均链长和 Al/Si 原子摩尔比值,见表 7。

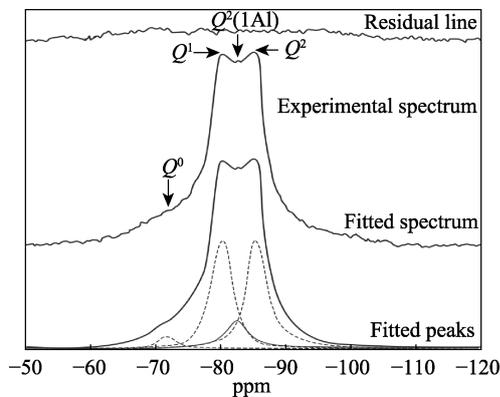


图 5 未掺纳米材料的水泥石 (A0) 的 SP <sup>29</sup>Si NMR 图谱  
Fig.5 SP <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra for the paste without the addition of nano materials (A0)

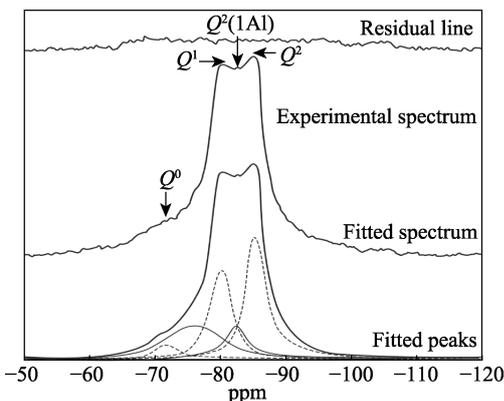


图 6 掺纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水泥石 (Al-1) 的 SP <sup>29</sup>Si NMR 图谱  
Fig.6 SP <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra for the paste with the addition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al-1)

如表 7 所示,养护 7 d 后,试样反应程度由低到 高为 Al-1<A0<Mg-1,说明适量的纳米镁对水泥水化起促进作用,进而促进了 UHPC 的强度发展,即提高早期强度,这解释了纳米镁的 7 d 抗折和抗压强度都高于其他试样的原因。由表 7 数据可见,纳米铝对水泥水化起到了抑制作用,同时解释了三组试样中纳米铝的 UHPC 的 7 d 抗压强度最低,但是未能解释其与 A0 持平的 7 d 抗折强度,该问题会在后文做进一步分析。

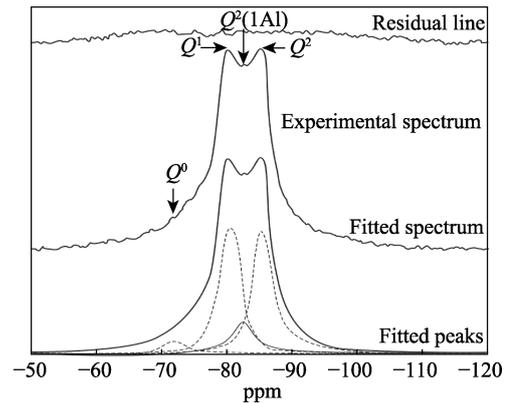


图 7 掺纳米 MgO 水泥石 (Mg-1) 的 SP <sup>29</sup>Si NMR 图谱  
Fig.7 SP <sup>29</sup>Si MAS NMR spectra for the paste with the addition of nano MgO (Mg-1)

表 6 <sup>29</sup>Si NMR 的拟合数据结果  
Tab.6 Results of the <sup>29</sup>Si NMR fitted data

Sample	Q <sup>0</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup> (1Al)	Q <sup>2</sup>
A0	24.2	33.0	9.1	33.7
Al-1	30.6	21.7	11.1	36.6
Mg-1	16.3	38.9	8.4	36.4

表 7 三组试样的水化程度 (σ)、硅铝酸直链的平均长度 (MCL) 和 C-S-H 结构中 Al/Si 比值

Tab.7 Hydration degree (σ) of three samples, mean chain length of aluminosilicate chain (MCL) and Al/Si ratios of C-S-H

Sample	σ	MCL	Al/Si
A0	75.8	4.3	0.05
Al-1	69.4	6.4	0.08
Mg-1	83.7	4.6	0.06

C-S-H 凝胶中硅酸铝链的 Al/Si 值由低到高为 Mg-1<A0<Al-1。由于纳米铝 UHPC 的原材料中增加了铝含量,虽然该样品反应程度不高,但其 Al/Si 值最高。纳米镁试样的 Al/Si 值最低,是因为额外添加的镁在水化反应过程中消耗了额外的铝,形成 HTIp,所以降低了 C-S-H 结构中铝的成分,促进了水泥水化反应,并加快其水化进程。

由于纳米镁 UHPC 中额外添加的镁促进了更多的铝形成铝氧四面体和五面体,而非能起到桥联作用的硅铝氧四面体,因此纳米镁试样中的平均硅酸铝链链长较短。Al-1 中形成更多的桥联铝氧四面体,使其形成更长的硅酸铝链。

图 8 展示了 3 组样品的 <sup>27</sup>Al NMR 图谱,印证了上述讨论结果。Al-1 中形成了较多的铝氧四面体,因此其峰较其他两组样品更为突出,而 Mg-1 中的铝氧四面体的峰比较强,可见该样品中形成了更多的铝氧四面体。

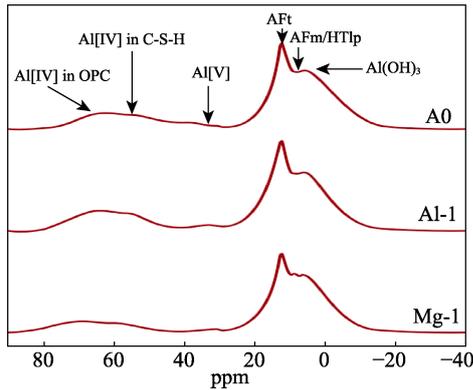


图 8 未掺有纳米材料的水泥石 (A0)、掺有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al-1) 和 MgO (Mg-1) 的 SP <sup>27</sup>Al NMR 图谱  
 Fig.8 SP <sup>27</sup>Al NMR spectra of the paste without the addition of nano materials (A0) and the paste with the addition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al-1) and nano MgO (Mg-1)

### 2.3.2 X 射线衍射分析

三组样品的 X 射线衍射图谱如图 9 所示。与标准物质衍射图谱相比,三组样品中主要的晶体水化生成物有氢氧化钙 (CH)、钙矾石 (Ettringite)、Afm、水滑石类似物质 (HTlp) 和 C-S-H 凝胶。Al-1 钙矾石的反射峰最强,说明纳米铝促进钙矾石生成;而 Mg-1 水滑石的反射峰最强,说明纳米镁加强 HTlp 形成。CH 的反射峰强度清楚地展示三组样品的反应程度由低到高为 Al-1<A0<Mg-1,此结果与 <sup>29</sup>Si NMR 的拟合结果一致,印证了纳米镁会促进水泥水化,纳米铝会抑制水泥水化,该结论也符合 Le Chartelie 化学反应理论。

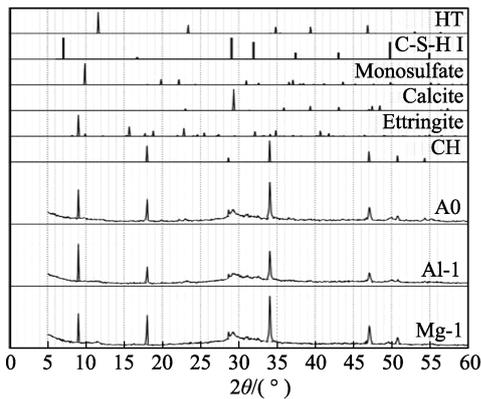


图 9 未掺有纳米材料的水泥石 (A0)、掺有纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al-1) 和 MgO (Mg-1) 的 XRD 衍射图谱  
 Fig.9 XRD diffraction patterns of the paste without the addition of nano materials (A0) and the paste with the addition of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al-1) and nano MgO (Mg-1)

结合强度测试结果和微观结构,综合分析力学性能与 UHPC 微观结构的关系。图 10 展示了水化程度与试样的 7 d 抗压强度,由此可见,虽然不同试样中具体水化生成物的结构和量有所不同,但是主要影响抗压强度的因素是水泥水化程度的高低。虽然纳米铝

的水化程度最低,但其早期抗折强度持平于不含纳米材料的 UHPC。可见抗折强度可以随着水化程度的升高而升高,但是不完全会随着水化程度的降低而降低,亦可看出影响抗折强度的因素不只是水泥水化程度,还有其它因素。Al-1 与其他试样相比,Ettringite 产量较高,Ettringite 形态为棒状或针状,因此 Ettringite 形貌更有利于 UHPC 抗折强度的发展,加强的钙矾石的形成可能是 Al-1 7 d 抗折强度未受到低水化程度影响的原因。

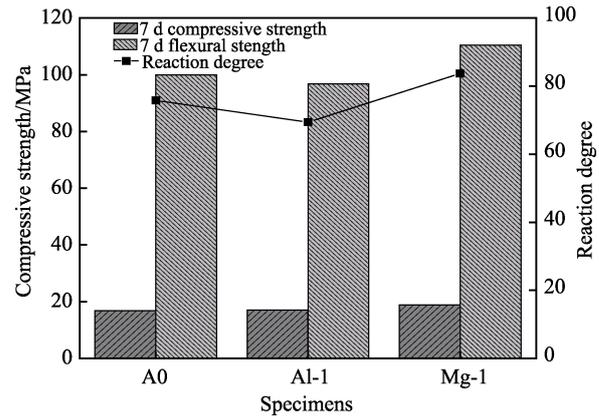


图 10 三组试样的水化程度、7 d 抗折和抗压强度  
 Fig.10 Hydration degree and 7 d compressive and flexural strength of three samples

机械性能测试结果中可见纳米材料掺量不同,其对基体性能的影响程度亦不同。该结果主要与纳米材料掺入所促进的晶体水化产物的特性有关。掺入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所促进生成的钙矾石,又叫三硫型硫酸铝钙,是一种存在外部水化区域的晶体物质,其形态会随着水化进程的转化进行转化为单硫型硫酸铝钙,因此该晶体形成的加强不利于基体内部结构的致密化。致密结构更有利于抗压强度的提升,进而提升耐磨性,因此纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不能提升 UHPC 的抗压强度及耐磨性。

根据微观表征可见,纳米 MgO 的加入也会促进晶体产物水滑石的生成,但是其对基体性能的影响却不同于纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因为水滑石存在在内部水化区域,因此对基体整体结构致密性的影响较为有限,但是随着纳米 MgO 掺量的增多,会导致水滑石在外部区域的形成,降低基体机构的致密性,进而影响抗压强度和耐磨性的提升。

虽然纳米材料的普遍售价较高,但是其在混凝土中的掺量通常较少,并且通过本次课题研究可见,纳米材料的掺入可以整体提升混凝土的各方面机械性能,不局限于单方面的耐磨性提高,从而能够降低建筑物后期的维护和维修成本,并延长其使用寿命。

## 3 结论

1) UHPC 的耐磨性主要受到抗压强度的影响,且呈直线关系。纳米 MgO 对 UHPC 强度和耐磨性的

提升作用比纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  更显著。

2) 当掺入水泥质量 0.1% 的纳米  $\text{MgO}$  时, UHPC 的早期抗压强度最高, 为 111 MPa, 同时其长期抗压强度也最高, 为 132.3 MPa; 当掺入 0.05%  $\text{MgO}$  时, UHPC 的早期抗折强度最高, 为 18.8 MPa。而长期抗折强度最高发生在掺入 0.2% 的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时, 为 19.7 MPa。

3) 纳米  $\text{MgO}$  促进了 UHPC 早期强度的发展, 而纳米铝起到了抑制作用。抗压强度受水化硅酸钙凝胶的影响较大, 钙矾石的形成状况对抗折强度的影响更显著。纳米  $\text{MgO}$  可促进水泥水化, 生成 C—S—H, 有利于抗压强度的发展, 进而提高基体的耐磨性; 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抑制水泥水化, 促进钙矾石的形成, 提高基体抗折强度, 但是对耐磨性无明显作用。

#### 参考文献:

- [1] 王彩辉, 禹华伟, 彭建, 等. 混凝土在耐磨性方面的研究进展[J]. 混凝土, 2016(7): 17-23.  
WANG C H, YU H W, PENG J, et al. Development of concrete in abrasion resistance ceramics[J]. Concrete, 2016(7): 17-23
- [2] ATIS C D, KARAHAN O, KAMURAN A, et al. Relation between strength properties (compressive and flexural) and abrasion resistance of fiber (steel and polypropylene)-enforced fly ash concrete[J]. Journal of materials civil engineering, 2009, 21(8): 402-408.
- [3] CAVDAR A, YETGIN S U. Investigation of abrasion resistance of cement mortar with different pozzolanic compositions and subjected to sulfate medium[J]. Construction and building materials, 2010, 24(4): 461-470.
- [4] KONIN A, KOUADIO D M. Mechanical and abrasion resistance of recycled aggregates concrete in relation to the cement content[J]. Modern applied science, 2011, 6(1): 88-96.
- [5] SIDDIQUE R, KAPOOR K, KADRI E H, et al. Effect of polyester fibers on the compressive strength and abrasion resistance of HVFA concrete[J]. Construction and building materials, 2012, 29(4): 270-278.
- [6] SIDDIQUE R. Wear resistance of high-volume fly ash concrete[J]. Leonardo journal of science, 2010, 9(17): 21-36.
- [7] HORSZCZARUK E. Abrasion resistance of high strength concrete in hydraulic structure[J]. Wear, 2005(259): 62-69.
- [8] LANGAN B W, JOSHI R C, WARD M A. Strength and durability of concrete containing 50% Portland cement replacement by fly ash and other materials[J]. Canadian journal of civil engineering, 1990, 1(17): 9-27.
- [9] 张远成. 掺纳米材料混凝土研究综述[J]. 中小型企业管理与科技, 2012(6): 132-133.  
ZHANG Y C. The review of concrete with the addition of nano materials[J]. Management and technology of SME, 2012(6): 132-133.
- [10] 刘红彬, 李玲.  $\text{SiO}_2$  等纳米材料对混凝土性能的影响[J]. 混凝土, 2014(4): 102-111.  
LIU H B, LI L. Effect of nano- $\text{SiO}_2$  materials on the properties of concrete[J]. Concrete, 2014(4): 102-111.
- [11] 杨剑, 滕凤恩. 纳米材料综述[J]. 材料导报, 1997(2): 6-10.  
YANG J, TENG F N. The review of nano materials[J]. Materials reviews, 1997(2): 6-10.
- [12] 徐慎春, 吴成清, 刘中宪, 等. 钢纤维及纳米材料对超高性能混凝土早期力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3): 542-546.  
XU S C, WU C Q, LIU Z X, et al. Effects of the nano materials and steel fiber on early-age properties of ultra-high performance concrete[J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2014, 33 (3): 542-546.
- [13] 王委, 黄丹, 侯学彪. 掺纳米  $\text{SiO}_2$  粉体高性能混凝土力学特性研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 9(13): 1671-1815.  
WANG W, HUANG D, HOU X B. Experimental study of mechanical properties of high performance concrete with nano- $\text{SiO}_2$ [J]. Science technology and engineering, 2013, 9(13): 1671-1815.
- [14] 刘丹, 杜应吉, 史凯方. 纳米二氧化硅对活性粉末混凝土力学性能影响的试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2011(12): 127-134.  
LIU D, DU Y J, SHI K F. Research on the influence of the reactive powder concrete mechanical properties by nano-silica[J]. China rural water and hydropower, 2011(12): 127-134.
- [15] 黄政宇, 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(9): 136-141.  
HUANG Z Y, CAO F L. Effects of nano-materials on performance of UHPC[J]. Materials reviews, 2012, 26(9): 136-141.
- [16] YU R, SPIESZ P, BROUWERS H J H. Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of ultra-high performance concrete(UHPC) with a low binder amount[J]. Construction and building materials, 2014(65) : 140-150.
- [17] 王景贤, 王立久. 纳米材料在混凝土中的应用研究进展[J]. 混凝土, 2013, 32 (8): 18-21.  
WANG J X, WANG L J. Research progress of the application of nanometer materials in concrete[J]. Concrete, 2013, 32(8): 18-21.
- [18] 高继祥, 侯强, 赵龙飞. 纳米混凝土力学性能及耐久性研究综述[J]. 科技向导, 2013(14): 34.  
GAO J X, HOU Q, ZHAO L F. Reviews of the properties and durability of nano-concrete[J]. Guide of sci-tech magazine, 2013(14): 34.
- [19] XU S, XIE N, CHENG X, et al. Environmental resistance of cement concrete modified with low dosage nano particles[J]. Construction and building materials, 2018(164):

- 535-553.
- [20] NORHASRI M S M, HAMIDAH M S, FADZIL A M. Applications of using nano material in concrete: A review[J]. *Construction and building materials*, 2017(133): 91-97.
- [21] RUAN Y, HAN B, YU X, et al. Mechanical behaviors of nano-zirconia reinforced reactive powder concrete under compression and flexure[J]. *Construction and building materials*, 2018(162): 663-673.
- [22] MENG T, YU Y, WANG Z. Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> slurry on the mechanical properties and micro-structure of concrete with and without fly ash[J]. *Composites part B: Engineering*, 2017(117): 124-129.
- [23] 米增财, 赵彦亮. 掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 对水泥净浆流动性和力学性能的影响[J]. *山西化工*, 2014(5): 12-15.
- MI Z C, ZHAO Y L. The effect of nano-SiO<sub>2</sub> on fluidity and the mechanical properties of the cement paste[J]. *Shanxi chemical industry*, 2014(5): 12-15.
- [24] BELL G M M. Study of calcium silicate hydrate by solid state high resolution <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance[J]. *Advanced cement research*, 1990(9): 23-37.
- [25] BRUNET F, BERTANI P, CHARPENTIER T, et al. Application of <sup>29</sup>Si homonuclear and <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates[J]. *Journal of physical chemistry B*, 2014(108): 15494-15502.
- [26] SKIBSTED J, JENSEN O M, JAKOBSEN H. Hydration kinetics for the alite, belite and calcium aluminate phase in Portland cement from <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy[C]// 10th ICC. Portland: [s. n.], 1997.
- [27] SKIBSTED J, HALL C. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale[J]. *Cement and concrete research*, 2008(38): 205-225.
- [28] MAGI M, LIPPMAA E, SAMOSON A, et al. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates[J]. *Journal of physical chemistry*, 1984, 88(8): 1518-1522.
- [29] RICHARDSON I. The nature of the hydration products in hardened cement pastes[J]. *Cement and concrete composites*, 2000, 22(2): 97-113.