

纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维对全煤矸石骨料混凝土力学性能与微观结构的影响

姚贤华 郭晓宁 韩瑞聪 管俊峰 李焕

Effect of nano- SiO_2 and polypropylene fibers on the mechanical properties and microscopic properties of all coal gangue aggregate concrete

YAO Xianhua, GUO Xiaoning, HAN Ruicong, GUAN Junfeng, LI Huan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230714.005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同长径比聚丙烯纤维增强混凝土的力学特性

Mechanical properties of polypropylene fiber reinforced concrete with different aspect ratios
复合材料学报. 2019, 36(8): 1935–1948 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180917.001>

纳米 SiO_2 改性轻骨料混凝土性能

Properties of nano- SiO_2 modified lightweight aggregate concrete
复合材料学报. 2019, 36(2): 498–505 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180330.001>

纳米纤维素增强 SiO_2 气凝胶力学性能与微观结构

Mechanical properties and microstructure of SiO_2 aerogel reinforced with cellulose nanofibrils
复合材料学报. 2018, 35(9): 2593–2599 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171212.003>

单向碳纤维增强树脂基复合材料的超低温力学性能

Cryogenic mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy composite
复合材料学报. 2017, 34(11): 2437–2445 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170224.001>

玄武岩-碳纤维/矿渣混凝土力学性能正交试验

Orthogonal experiment on mechanical properties of basalt fiber–carbon fiber/slag concrete
复合材料学报. 2020, 37(7): 1743–1753 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190930.001>

Bi_2S_3 - BiOCl /煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of Bi_2S_3 - BiOCl /coal gangue composite photocatalysts
复合材料学报. 2017, 34(8): 1847–1852 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161124.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230714.005

纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维对全煤矸石骨料混凝土力学性能与微观结构的影响



分享本文

姚贤华¹, 郭晓宁¹, 韩瑞聪¹, 谷俊峰^{*1}, 李焕²

(1. 华北水利水电大学 土木与交通学院, 郑州 450045; 2. 郑州三和水工机械有限公司, 郑州 450121)

摘要: 煤矸石作为工业固体废弃物, 替换全部骨料制备混凝土, 是对煤矸石二次利用的有效途径。本文将破碎后的煤矸石骨料替换混凝土全部粗细骨料, 利用不同掺量的纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维 (PPF) 对其改性, 通过宏观力学和微观分析相结合的方法, 研究了纳米 SiO_2 和 PPF 单独作用与复合作用下对混凝土力学性能、微观结构的影响。研究结果表明, 纳米 SiO_2 与 PPF 复掺, 其掺量分别为 1.5wt% 与 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时混凝土的性能最好。与对照组相比, 龄期为 7 天时, 混凝土抗压强度、抗折强度和抗剪强度分别提高 21.8%、43.5% 和 44.4%; 龄期为 28 天时, 其抗压强度、抗折强度和剪裂强度分别提高 20%、44.9% 和 43.6%。微观结构分析表明, 煤矸石混凝土孔隙率减少, 水化过程加速, 混凝土中大孔的分形维数从 2.9975 提高至 2.9990, 而小孔的分形维数从 2.9852 降低至 2.9827, 小孔分形维数降低, 大孔的分形维数增加, 使空间填充能力越强, 内部孔隙越少。

关键词: 煤矸石骨料; 纳米 SiO_2 ; 聚丙烯纤维; 混凝土; 力学性能; 微观特征

中图分类号: TB332; TU528 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)03-1402-18

Effect of nano- SiO_2 and polypropylene fibers on the mechanical properties and microscopic properties of all coal gangue aggregate concrete

YAO Xianhua¹, GUO Xiaoning¹, HAN Ruicong¹, GUAN Junfeng^{*1}, LI Huan²

(1. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. Zhengzhou Sanhe Hydraulic Machinery CO., LTD., Zhengzhou 450121, China)

Abstract: Coal gangue as industrial solid waste, replacing all aggregates to produce concrete, is an effective way to reuse coal gangue. In this paper, all the coarse and fine aggregates of concrete were replaced by crushed coal gangue aggregate, and modified by different amounts of nano- SiO_2 and polypropylene fiber (PPF). Based on the combination of macro mechanics and micro analysis, the effects of the single and combined action of nano- SiO_2 and PPF on the mechanical properties and microstructure of concrete were studied. The results show that the performance of concrete is the best when the mixture of nano- SiO_2 and PPF is 1.5wt% and $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Compared with the control group, the compressive strength, flexural strength and splitting strength of the concrete at 7 days increase by 21.8%, 43.5% and 44.4%, respectively. Besides, the compressive strength, flexural strength and splitting strength at 28 days increase by 20%, 44.9% and 43.6%, respectively. The microstructure analysis shows that

收稿日期: 2023-05-22; 修回日期: 2023-06-27; 录用日期: 2023-07-05; 网络首发时间: 2023-07-17 16:29:20

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230714.005>

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52179132); 河南省杰出青年科学基金 (232300421016); 华北水利水电大学水利工程创新型科技团队培育计划 (2023SZ100100084); 河南省科学攻关项目 (232102320184); 西安理工大学省部共建西北旱区生态水利国家重点实验室 (2021KFKT-10) National Natural Science Foundation of China (52179132); Henan Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars (232300421016); Cultivation Project of Innovative Technology Team for Hydraulic Engineering of NCWU (2023SZ100100084); Henan Province Science and Technology Research Project (232102320184); Open Research Fund Program of State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region, Xi'an University of Technology (2021KFKT-10)

通信作者: 谷俊峰, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料与结构损伤断裂机制、结构仿真模型设计理论与技术、高强钢筋高性能混凝土结构设计理论等 E-mail: junfengguan@ncwu.edu.cn

引用格式: 姚贤华, 郭晓宁, 韩瑞聪, 等. 纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维对全煤矸石骨料混凝土力学性能与微观结构的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(3): 1402-1419.

YAO Xianhua, GUO Xiaoning, HAN Ruicong, et al. Effect of nano- SiO_2 and polypropylene fibers on the mechanical properties and microscopic properties of all coal gangue aggregate concrete[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(3): 1402-1419(in Chinese).

the porosity of coal gangue concrete decreases, the hydration process is accelerated, the fractal dimension of large holes of the concrete increases from 2.9975 to 2.9990, while that of small holes decreases from 2.9852 to 2.9827, the fractal dimension of small holes decreases, and the fractal dimension of large holes increases, so that the stronger the space filling capacity, the fewer internal pores.

Keywords: coal gangue; nano- SiO_2 ; PPF; concrete; mechanical properties; microscopic characteristics

煤矸石是煤炭开采中与煤伴生的一种坚硬岩石^[1-2], 其资源化利用已成为以煤为主要能源的国家的热点问题^[3-5]。如图1所示展示了煤矸石的重金属沉淀和自燃对生态环境的影响, 太阳照射下, 内部温度过高引起自燃, SO_2 、 CO 与细颗粒物(PM2.5)的释放严重污染大气^[6-8], 而在雨水冲刷的作用下, 其中所含的重金属会沉淀, 从而污染土壤和地表水^[9-10], 即使填埋也有污染蓄水层的风险^[11-13]。在过去20年中, 许多国家一直在积极努力将煤矸石应用于不同行业^[14-17]。如图2所示为2011~2021年中国煤矸石产量、利用率, 尽管近年来煤矸石的利用率已达不断提升, 但是堆存量却在大幅增加^[18]。

煤矸石资源化综合利用多集中在填埋、筑路、发电、制砖和化工等领域^[19-22], 其利用率和附加值仍较低^[23]。因此, 为了促进煤矸石的利用, 许

多学者对煤矸石在建筑工程中的应用进行了研究。Hao等^[17]总结了煤矸石对混凝土性能的影响, 研究表明随着煤矸石骨料在混凝土中的置换率的增加, 混凝土的和易性和力学性能降低, 且混凝土强度等级越高, 煤矸石骨料对混凝土性能的负面影响越严重。Zhou等^[24]、Wang等^[25]和liu等^[26]对煤矸石骨料混凝土的制备和力学性能进行了研究, 随着煤矸石置换率的增加, 试件的强度和延性逐渐减小, 总变形增大, 煤矸石替换率达到100wt%时, 强度下降20%以上。同样, Wang等^[27]研究表明煤矸石粗骨料100wt%替换碎石骨料制备混凝土, 试件抗压强度下降了15%以上。Yu等^[28]研究表明25wt%的煤矸石细骨料替换河砂混凝土的性能最佳, 并且建立了煤矸石粗细骨料混凝土微观结构与宏观力学性能之间的内在联系。Qiu等^[29]利用煤矸石制备混凝土, 也表明了煤矸石骨

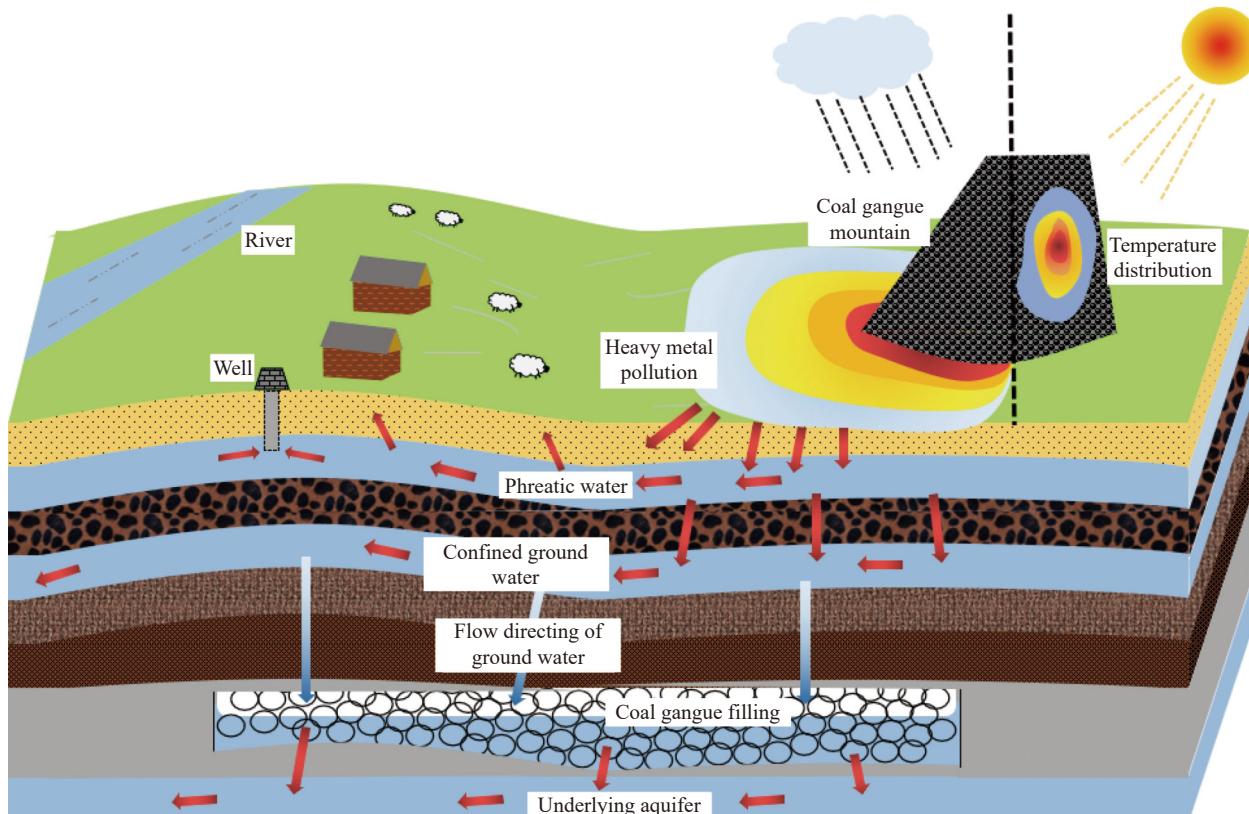
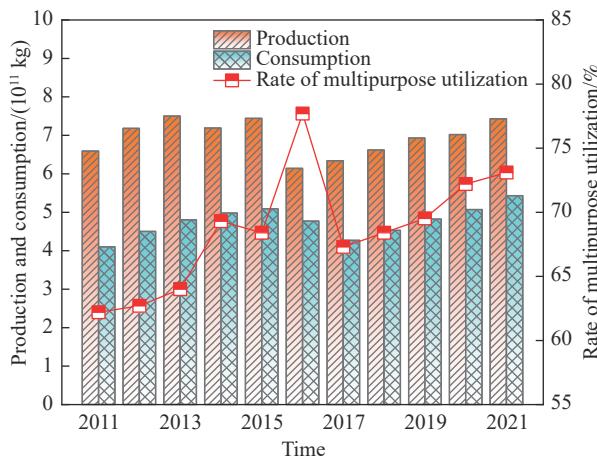


图1 煤矸石重金属沉淀和自燃对生态环境的影响

Fig. 1 Effects of heavy metal precipitation and spontaneous combustion of coal gangue on ecological environment

图 2 2011-2021 年中国煤矸石产量、使用量及利用率^[18]Fig. 2 Production, utilization amount and rates of coal gangue in China from 2011 to 2021^[18]

料掺量的增加，混凝土抗冻性能不断降低，当冻融循环 100 次时，60wt% 掺量的煤矸石混凝土较普通混凝土抗压强度下降了 19.3%。目前的研究表明未改性煤矸石混凝土掺入量过大对混凝土会产生不利的影响，但为了提高煤矸石工程利用率，亟需对大掺量煤矸石混凝土性能展开研究。

Mahmoud 等^[30]研究了纳米 SiO_2 和煤矸石粗骨料在结构混凝土中的最佳含量，结果表明 2wt% 的纳米 SiO_2 和 25wt% 的煤矸石粗骨料，其力学性能如抗压强度、劈裂抗拉强度和抗折强度均有改善。Tang 等^[31]通过研究不同龄期的生长速率，表明纳米 SiO_2 有效提高了再生骨料混凝土的强度，尤其是早期（3 天和 7 天）强度。在 Tang 等^[31]研究的基础上，Feng 等^[32]进一步研究表明纳米 SiO_2 具有较高的火山灰反应活性，可以有效地加速水化反应，产生大量的水化硅酸钙（C-S-H）凝胶，加入 2wt% 纳米 SiO_2 ，混凝土 28 天峰值应力从 33.2 MPa 增加到 38.2 MPa。Zhu 等^[33]采用 40wt% 煤矸石骨料替代天然碎石制备混凝土，结果表明添加 15wt% 的玄武岩纤维改善煤矸石混凝土孔径结构，起到了“阻裂作用”，同时在碱性环境中发生复杂的化学反应，在表面产生致密的凝胶层。

从而提高了高炉与基体之间的粘附性。周梅等^[34]在煤矸石混凝土中掺入一定量的钢纤维，不仅防止轻集料上浮，改善了煤矸石轻集料混凝土的受压变形和破坏特性，而且使混凝土由脆性破坏转变为具有一定塑性的破坏形态。

随着纳米材料和纤维材料逐渐应用于混凝土的性能研究中，展现出更加优异的改善性能，利用纳米材料与纤维制备全煤矸石骨料混凝土，有利于解决煤矸石带来的环境问题。本文采用煤矸石粗细骨料百分之百替换混凝土骨料，掺入纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维（PPF）进行改性，将两种改性材料分别设计 4 种掺量，设计出 16 组配合比，对混凝土进行了混凝土抗压强度、抗折强度与劈裂抗拉强度等力学性能试验，并采用 X 射线衍射（XRD）、电子扫描电镜（SEM）和压汞仪（MIP）等设备研究微观结构，最后利用分形维数分析孔结构发展规律。得出的有益结论为进一步工程应用提供有效的理论支撑。

1 原材料

1.1 水泥、粉煤灰和减水剂

采用 42.5 普通硅酸盐水泥（邦倍商贸 P·O 42.5），初凝时间为 174 min，终凝时间为 215 min。根据中国标准 GB/T 8074—2008^[35] 测定水泥比表面积的方法，用勃氏法测定水泥比表面积为 $342 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。粉煤灰采用一级粉煤灰（胜桐矿产），密度为 2.45 g/cm^3 ，粒径范围为 $0.005\text{--}0.05 \text{ mm}$ 。水泥和粉煤灰的化学成分和性能指标见表 1。减水剂采用聚羧酸醚系高效减水剂，固含量为 30wt%，减水率为 30wt%。

1.2 骨料

粗细骨料都选用河南省鹤壁市矿区产煤矸石，生产工艺如图 3 所示，原煤矸石采用反击式破碎机破碎，再用振动筛机筛分，得到粒度为 5~10 mm 的煤矸石粗骨料和粒度为 0~5 mm 的细骨料煤矸石。制备的骨料如图 4 所示，图 4(a) 可以明显看到煤矸石棱角较多，表面多有粉尘，而

表 1 水泥和粉煤灰的化学成分

Table 1 Chemical composition of cement and fly ash

Composition	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Loss on ignition	Compressive strength/MPa		Flexural strength/MPa	
										3 d	28 d	3 d	28 d
Cement/wt%	0.79	1.02	4.93	17.63	3.01	0.47	63.22	3.99	3.95	21.2	46.7	5.7	8.3
Fly ash/wt%	0.33	0.23	38.01	46.44	0.69	0.88	7.5	3.12	2.79	—	—	—	—

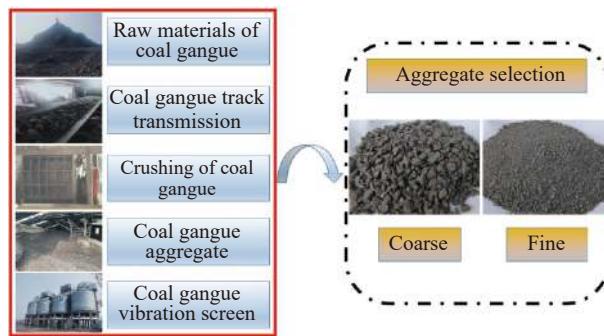


图 3 反击式破碎机对煤矸石的破碎过程

Fig. 3 Breaking process for coal gangue with counterattack crusher

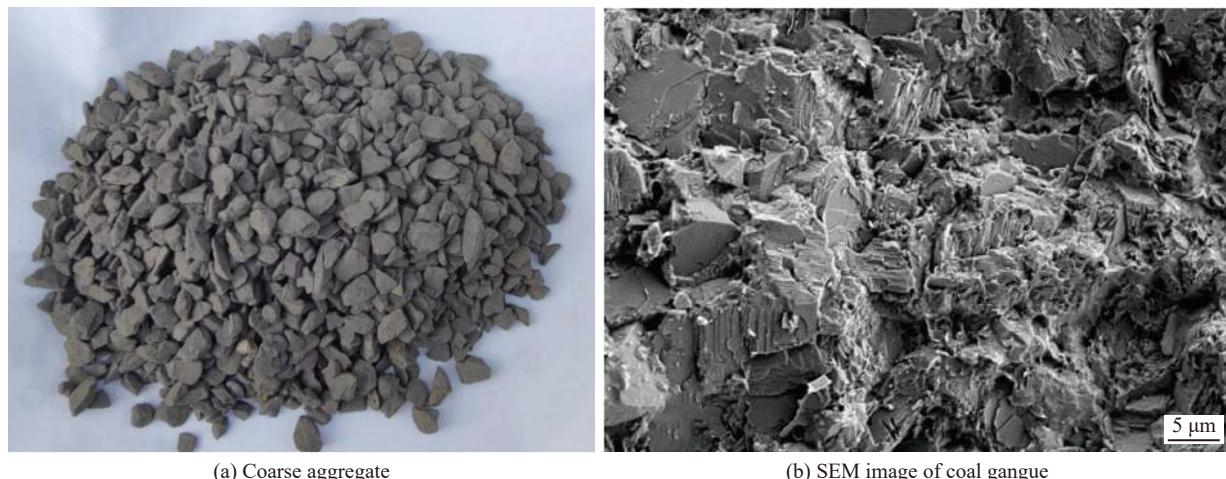


图 4 煤矸石的外观

Fig. 4 Appearance of coal gangue

表 2 煤矸石的物理性质

Table 2 Physical properties of coal gangue

Coal gangue	Bulk density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Performance density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Water absorption/wt%	Porosity/ wt%	Moisture content/wt%	Crushing value/wt%
Coarse aggregate	1 507	2 740	6.9	45	2.0	22.4
Fine aggregate	1 475	2 620	2.7	44	0.9	10.2

1.3 纳米 SiO_2 与 PPF

采用麦克林试剂公司的纳米 SiO_2 , 外观为白色粉末, 粒径为 $(20\pm5)\text{ nm}$, 比表面积为 $193\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pH 值为 6.9, 纯度为 99.5wt%。样本如图 6(a) 所示, 使用上海汗诺仪器有限公司生产的 HN-500 超声波纳米材料分散器(图 6(b))对纳米 SiO_2 悬浮液进行分散。纤维采用湖南长沙汇祥 PPF, 该纤维具有成本低、抗压强度高、抗剪强度高、天然相容性好、耐老化等综合性能优良的特点。此外 PPF 呈束状单丝, 比重为 0.91, 抗拉强度大于 486 MPa, 弹性模量大于 4.8 GPa, 直径 $18\text{--}48\text{ }\mu\text{m}$, 拉伸极限为 1%, 样本如图 6(c) 所示。

扫描电镜观察到煤矸石表面大量孔隙, 还有经过破碎后留下的裂缝(图 4(b))。此外, 粗细煤矸石的物理性能如表 2 所示, 表明了煤矸石比表面积较小, 吸水率高, 压碎值较大。矿物组成分析如图 5(a) 所示, 它是一种由多种矿物组成的复合岩石, 其中石英和高岭石含量较多(70wt% 以上), 伊利石含量较少(22wt% 左右), 其他含量较少(不到 10wt%)。实验采用的细骨料的细度模数为 2.45, 图 5(b) 为砂粒级配曲线, 级配曲线在上下限范围之内, 具有良好的粒径分布。

按照《用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法》(GB/T 12957—2005)^[36]的规定, 制备两组砂浆试块, 其中一组加入 2wt% 的纳米 SiO_2 , 测试其 7 天和 28 天的抗压强度, 得到纳米 SiO_2 的活性指标。结果如表 3 所示, 纳米 SiO_2 的 7 天活性指数为 121.1%, 28 天的活性指数为 110.8%。

2 实验方法

2.1 混凝土配合比设计

设计 16 种掺量比制备掺纳米 SiO_2 与 PPF 煤矸石混凝土试件, 其中纳米 SiO_2 掺量分别为 0wt%、0.75wt%、1.50wt% 与 2.25wt%, PPF 掺量分别为 0、0.3、0.6 和 $0.9\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。此外掺入 20wt% 粉煤灰,

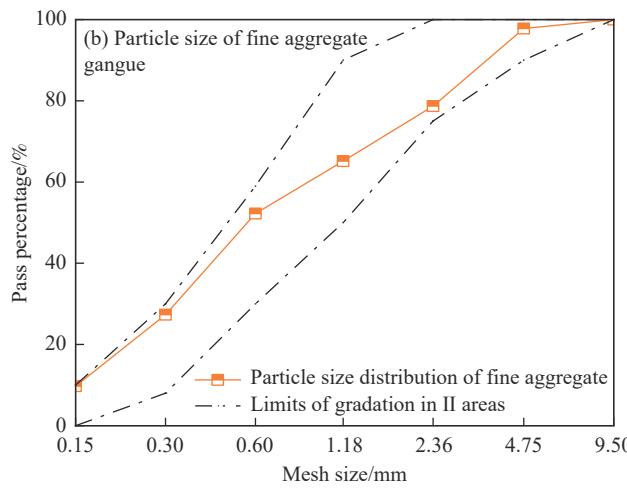
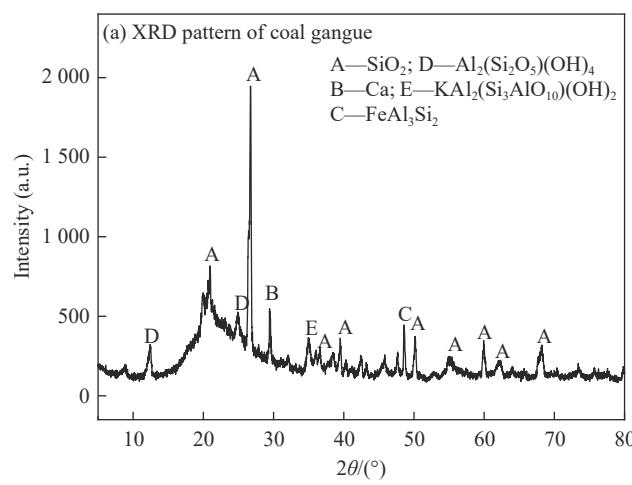
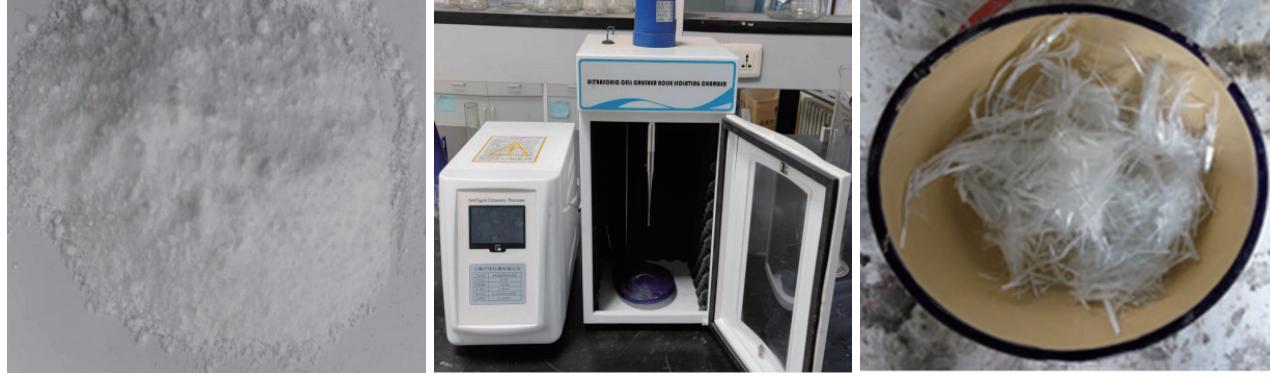


图 5 煤矸石矿物组成和粒度分布

Fig. 5 Mineral composition and particle size distribution of coal gangue

(a) Nano-SiO₂

(b) Ultrasonic dispersing apparatus

(c) PPF

PPF—Polypropylene fiber

图 6 改性材料及分散装置

Fig. 6 Modified materials and dispersing devices

表 3 纳米 SiO₂ 活性试验结果Table 3 Activity testing results of the nano-SiO₂

Code	Concrete mix design/(kg·m ⁻³)				Compressive strength/MPa		Activity index/%	
	Cement	Sand	Water	Nano-SiO ₂	7 d	28 d	7 d	28 d
MTB	450	1 350	225	0	34.5	44.3	—	—
2wt%N/MTB	441	1 350	225	9	41.8	49.1	121.1	110.8

Notes: MTB—Mortar test block; N—Nano-SiO₂.

水灰比为 0.48, 砂率为 0.45, 减水剂掺量为 0.03wt%~0.05wt%, 具体配合比见表 4。

2.2 试样制备

试件的制备过程根据标准 GB/T 50081—2019^[37]的规定和实际需要确定。首先, 将水泥、粉煤灰和煤矸石粗细骨料倒入搅拌机, 搅拌 90 s。然后将水加入水中搅拌, 与分散好的纳米 SiO₂ 溶液一同放入搅拌机中搅拌 120 s。最后将 PPF 加入样品中, 搅拌 1 min。混合物搅拌好倒入模具中, 用振动台进行振动。所有样品在实验室条件下取出并

保存 24 h。最后将标本置于温度 (20±2)℃、相对湿度 95% 的标准培养箱中培养 28 天。

2.3 测试方法

2.3.1 力学性能

抗压强度与劈裂强度采用尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的立方体试件进行抗压强度测试, 试块在温度 (20±2)℃、湿度 95% 的条件下养护, 利用新三思计量仪器制造有限公司生产的 SHT-4605 型微机控制电液伺服万能试验机进行抗压强度测试, 其中抗压强度如图 7(a) 所示, 劈裂强度

表 4 混凝土配合比设计
Table 4 Concrete mix design

Code	Cement	Fly ash	Water	Sand	Aggregate	Water reducer	Nano- SiO_2	PPF	kg·m ⁻³
CGAC	400	100	240	720	880	15	0	0	
0.75wt%N/CGAC	400	100	240	720	880	15	3.75	0	
1.5wt%N/CGAC	400	100	240	720	880	20	7.5	0	
2.25wt%N/CGAC	400	100	240	720	880	22.5	11.25	0	
0.3PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	0	0.3	
0.75wt%N-0.3PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	3.75	0.3	
1.5wt%N-0.3PPF/CGAC	400	100	240	720	880	20	7.5	0.3	
2.25wt%N-0.3PPF/CGAC	400	100	240	720	880	22.5	11.25	0.3	
0.6PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	0	0.6	
0.75wt%N-0.6PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	3.75	0.6	
1.5wt%N-0.6PPF/CGAC	400	100	240	720	880	20	7.5	0.6	
2.25wt%N-0.6PPF/CGAC	400	100	240	720	880	22.5	11.25	0.6	
0.9PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	0	0.9	
0.75wt%N-0.9PPF/CGAC	400	100	240	720	880	15	3.75	0.9	
1.5wt%N-0.9PPF/CGAC	400	100	240	720	880	20	7.5	0.9	
2.25wt%N-0.9PPF/CGAC	400	100	240	720	880	22.5	11.25	0.9	

Notes: CGAC—Coal gangue aggregate concrete; Example: 0.75wt%N-0.3PPF/CGAC is that the control group was added with 0.75wt% nano- SiO_2 and 0.3 kg·m⁻³ PPF.

如图 7(b) 所示, 剪裂试验测试前需要将一根金属垫条放在万能试验机底部, 然后将试块放在垫条上方, 再将另一根垫条放在试块上方, 每批测试 3 个样品求平均值。

根据标准 GB/T 17671—2021^[38] 规定, 并参考文献 [39-40] 中关于试件尺寸的设计, 本文抗折强度测定采用尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的长方体试件进行测试, 试验方法如图 7(c) 所示, 每批测试 3 个样品求平均值。

2.3.2 孔隙结构

将养护好的试块切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体试块, 采用 AutoPore IV-9500 的微型压汞仪 (美国 Micromeritics) 测量试块孔结构。测试前, 将样品浸泡在丙酮中, 然后在 (60±2)°C 的真空环境中干燥 4 h。

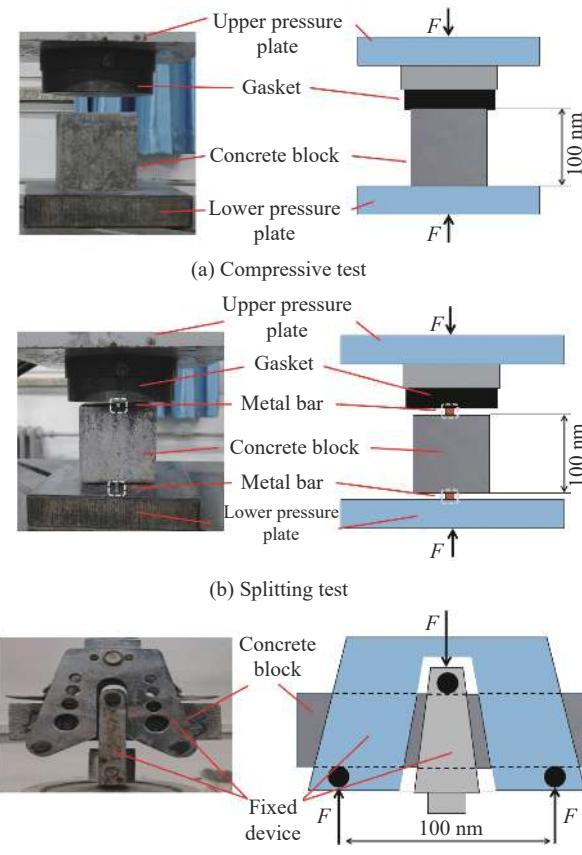
2.3.3 物相分析

将破碎后的试块研磨, 利用 75 μm 的筛网进行筛取, 取用粒径为 0.075 mm 以下粉末进行测试, 用 X 射线粉末衍射仪 (岛津 XRD-6100) 测试混凝土试块化学组分。XRD 测试条件为电压 40 kV, 电流 150 mA。

2.3.4 微观检测

将养护好的试块切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的立方体试块, 使用溅射技术喷涂金膜, 以确保良好的导电性, 试块的微观结构采用 SU8020 场发

射扫描电子显微镜 (日本日立公司) 进行测试。



F—Vertical force

图 7 力学试验

Fig. 7 Mechanical experimental test

2.3.5 分形维数分析

混凝土的分形维数可以用来定量表征孔空间分布形态的不规则性、无序性和复杂性，即孔体积分形维数越大，孔的空间分布形态越复杂，其空间填充能力越强^[41-42]。多孔材料的分形建模是基于门格尔海绵的原理，由一个边长为 L 的立方体被分成 m 个小立方体，随机选取 n 个边长为 L/m 的小立方体单元去掉，剩余 m^3-n 个小立方体，小立方体的长度为 l_1 。这个过程是迭代进行的。因此，剩下的数据集的数量继续增加，而数据集的大小继续减小。剩下的无限个小立方构成材料的矩阵，被移走的不同阶次的小立方空间构成材料的孔隙网格。进行 k 次去除过程后，剩下的立方体大小为 $l_k = L/m^k$ ，其个数可由下式计算：

$$N_k = l_1^k = (l_k/L)^{-D} \quad (1)$$

式中， D 为几何的体积分形维数：

$$D = \lg(m^3 - n) / \lg m \quad (2)$$

剩余的小立方体体积为

$$V_k = b \times (1 - V) = (l_k/L)^{3-D} \times L^3 \quad (3)$$

V 为进汞压力 P 的累计进汞体积，将等式两边同时取对数化简得到：

$$\lg(1 - V) = (3 - D) \lg\left(\frac{l_k}{L}\right) + c \quad (4)$$

其中： $(1-V)$ 为样品剩余相对体积； b 为该正六面体的体积与样品总体积的比值； c 为常数。

混凝土孔隙体积采用 MIP 法测量，其基本原理用 Washburn 方程表示，用下式计算：

$$P = \frac{2T \cos \theta}{r} \quad (5)$$

其中： T 为汞的表面张力，试验中取 485 N/m ； θ 为汞与固体之间的接触角，试验中取 130° ； r 为毛细孔半径； P 为汞侵入时施加的压力。

由公式(5)可知，测量时只需记录特定压力点的值即可通过数学模型计算得到相应的孔径 l_k 。因而根据 MIP 提供的试验数据，可通过拟合直线的斜率求解分形维数，其计算公式如下：

$$D = 3 - \frac{\lg(1 - V)}{\lg(l_k/L)} \quad (6)$$

其中：孔体积分形维数 D 为累计孔隙体积和孔径分布的函数； V 为特定压力值下的累计孔隙体积； l_k/L 为对应压力下的孔径与最大孔径的比值。

$\lg(1-V)$ 和 $\lg(l_k/L)$ 的关系需要用两条直线表示，

因此硬化水泥浆体的孔结构具有明显的多重分形的特征。大孔和小孔的拟合相关系数并不是简单地单调递增或递减，同时模型的总体有效性无法采用统一指标进行量化。因此，以线性相关系数作为转折孔径的判断依据对于某些结点的选取并不合理。基于此，引入均方根系数 (R_{MSE}) 作为转折孔径的评定指标， R_{MSE} 值接近或等于 0 表明预测误差偏差值小^[43]，同时辅以判定系数 R^2 。基于公式(4)，取 R_{MSE} 最小值的组合作为孔分形维数的确定依据，并拟合得到大孔和小孔的直线方程：

$$\lg(1 - V) = (3 - D_1) \lg\left(\frac{l_k}{L}\right) + c_1 \quad (7)$$

$$\lg(1 - V) = (3 - D_2) \lg\left(\frac{l_k}{L}\right) + c_2 \quad (8)$$

其中： D_2 和 D_1 分别为大孔和小孔的分形维数； c_2 和 c_1 分别为大孔和小孔的常数。可知大孔和小孔的拟合直线交点处 $\lg(1-V)$ 和 $\lg(l_k/L)$ 值相等，因此，将公式(7)和公式(8)建立等式方程，并求解转折孔径 R_D ，其计算公式如下：

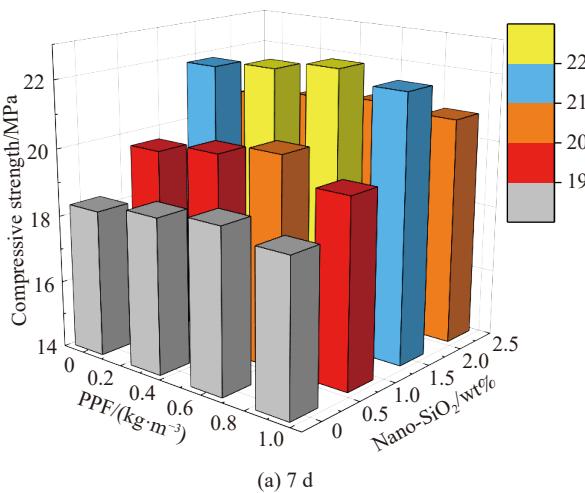
$$R_D = L + 10^{\frac{c_2 - c_1}{D_2 - D_1}} \quad (9)$$

3 分析与讨论

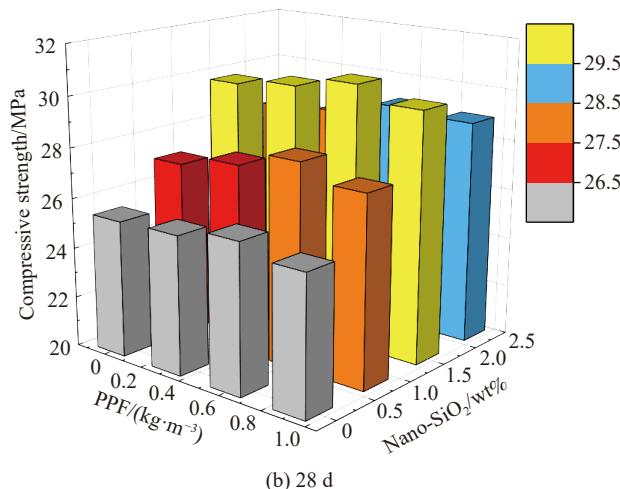
3.1 不同纳米 SiO_2 和 PPF 掺量对混凝土力学性能的影响

3.1.1 抗压强度

图 8 为不同纳米 SiO_2 和 PPF 含量的混凝土抗压强度变化情况。可知，随着纳米 SiO_2 和 PPF 的掺量增加，混凝土试块抗压强度先增加后减少，当纳米 SiO_2 和 PPF 的掺量分别为 1.5wt\% 和 $0.6\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时，混凝土的抗压强度最高，并且纳米 SiO_2 的改善效果要远高于 PPF。图 8(a) 为所选试样的养护 7 天抗压强度，其中 PPF 和纳米 SiO_2 掺量分别为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时其抗压强度为 22.33 MPa ，比不掺 PPF 以及纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 21.8% 、 18.4% 和 2.3% 。当养护龄期达到 28 天时，混凝土试块的抗压强度如图 8(b) 所示，PPF 和纳米 SiO_2 掺量分别为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时的抗压强度最高为 30.5 MPa ，比不掺 PPF 以及纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 20.0% 、 17.7% 和 2.6% 。相较文献 [44] 中利用 30wt\% 的再生骨料制备混凝土，加入 1.5wt\% 纳



(a) 7 d



(b) 28 d

图 8 不同纳米 SiO_2 和 PPF 掺量混凝土的抗压强度Fig. 8 Compressive strength of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents

米 SiO_2 的混凝土 7 天和 28 天抗压强度分别提高 20.3% 和 13.3%，本研究实验结果中 7 天的抗压强度与其相似，而 28 天的抗压强度要高，主要是由于煤矸石吸水性高，后期通过释放出水分与未水化的纳米 SiO_2 持续反应。

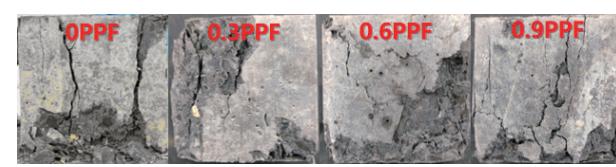
通过对数据分析，纳米 SiO_2 对混凝土抗压强度有明显的改善作用，对比混凝土试块 7 天与 28 天的抗压强度，纳米 SiO_2 对混凝土早期强度改善效果更为明显，主要是由于发生火山灰效应，产生更多的胶凝材料增强混凝土，同时成核效应加速了前期水泥的水化速度。但是由于比表面积大，纳米 SiO_2 含量增加到 2.25wt% 时，混凝土中纳米材料团聚过多，包裹的水分子阻碍了水泥的水化作用，混凝土内部结构减弱。此外，PPF 主要是提高混凝土的剪切应力，对混凝土的抗压强度改善并不明显，并且掺量超过 $0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 会发生团聚，降低抗压强度。

图 9 显示了混凝土在抗压试验过程中的破坏形态，未掺纳米 SiO_2 的混凝土试块压坏后出现了粗大裂缝，边角处混凝土大量剥落，其中 PPF 产量越少混凝土剥落越多。随着纳米 SiO_2 掺量的增加，混凝土试块破坏后产生的裂缝越少，试块越完整，当纳米 SiO_2 掺量为 1.5wt% 时，混凝土强度最高。这是由于混凝土内部具有大量薄弱区域，混凝土破坏裂缝出现于这些薄弱区域，加入纳米 SiO_2 有效改善薄弱区局部强度，减少裂缝产生。同时 PPF 可以发挥桥接作用，阻止混凝土试块剥落。

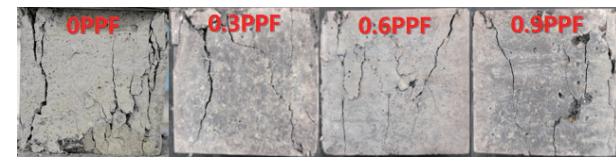
3.1.2 抗折强度

图 10 为掺加不同纳米 SiO_2 和 PPF 含量的煤矸

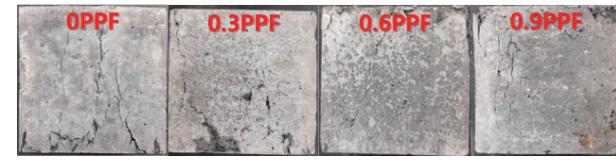
石混凝土抗折强度，对比分析了纳米 SiO_2 与 PPF 对煤矸石骨料混凝土力学性能的影响。图 10(a) 为养护龄期为 7 天时混凝土抗折强度，可以明显看出随着 PPF 掺量的增加，混凝土抗折强度先增大后减小，并且单掺纳米 SiO_2 同样是这个趋势，当 PPF 与纳米 SiO_2 掺量分别达到 $0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 1.5wt% 时，混凝土抗折强度达到最大值 3.7 MPa，



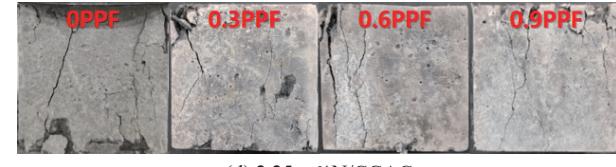
(a) CGAC



(b) 0.75wt%N/CGAC

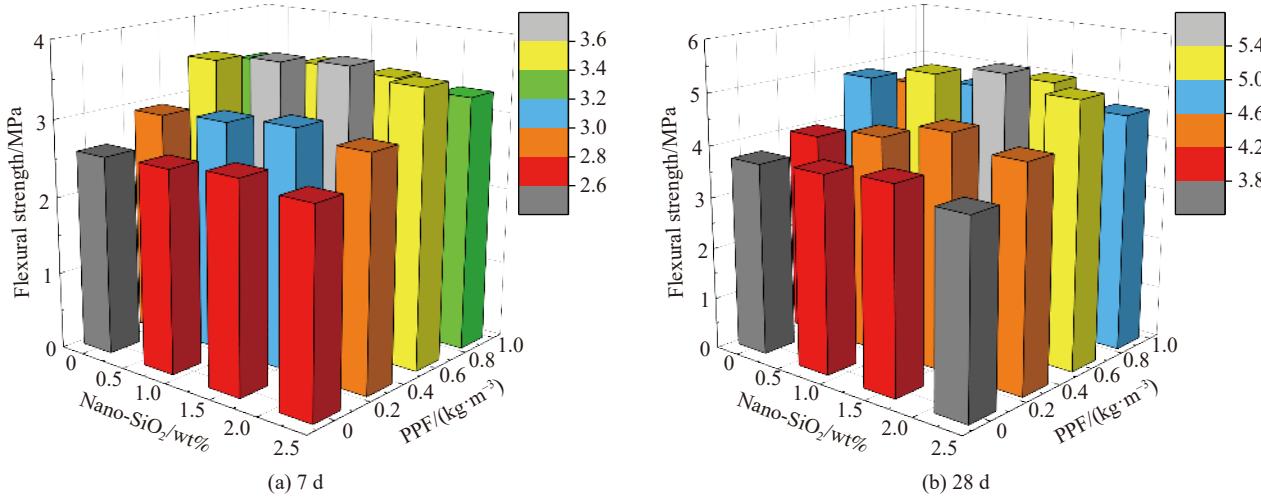


(c) 1.5wt%N/CGAC



(d) 2.25wt%N/CGAC

图 9 不同纳米 SiO_2 和 PPF 掺量混凝土在压缩试验中的破坏模式Fig. 9 Failure patterns of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents during compressive test

图 10 不同纳米 SiO_2 和 PPF 摊量混凝土的抗折强度Fig. 10 Flexural strength of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents

比不掺 PPF 与纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 43.5% 、 5.4% 和 37.0% 。图 10(b) 为养护龄期达到 28 天混凝土试块的抗折强度, 其增长趋势同养护龄期 7 天相似, 其中 PPF 和纳米 SiO_2 摊量分别为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时, 比不掺 PPF 与纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 44.9% 、 10.3% 和 36.7% 。对比卢京宇等^[45]在普通混凝土添加 PPF, 混凝土最大抗折强度只增加了 36.7% , 本研究加入纳米 SiO_2 与 PPF 复合材料, 对混凝土的抗折强度改善更为明显。

混凝土内部可以分为胶凝材料、骨料与二者之间的界面过渡区 3 部分, 普通混凝土中界面过渡区是最薄弱部分, 因此压碎裂缝会沿着骨料周围的界面过渡区, 但是由于煤矸石骨料强度较低, 抵抗剪切应力的作用很小, 导致裂缝会贯穿骨料^[24], 图 11 为混凝土在弯曲试验中的断裂裂缝, 可以明显看到没有添加 PPF 的混凝土试块裂缝发育迅速, 主裂缝较直, 破坏较脆。随着 PPF 摊量的增加, 混凝土抗弯试件的韧性先增加后降低, 当 PPF 摊量为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 混凝土韧性最高, 主裂缝呈 S 形。实验结果表明 PPF 的加入可以有效改善混凝土韧性, 这是由于混凝土存在不同尺度的微裂缝, 在水化过程中 PPF 阻止了收缩裂缝的产生, 减少裂缝源的数量与尺度, 缓和了裂缝尖端的应力集中程度。同时, 在受力过程中 PPF 的桥接作用提高了界面过渡区的裂缝的引发与扩展, 混凝土抗折强度提高。图 12 中观察断裂面形态特征可以发现, 虽然 PPF 的整体分布不均匀, 但是

局部分散较好, 能够辅助混凝土增加抗剪应力, 但当 PPF 摊量为 $0.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 局部纤维会发生团聚, 例如两组图中 PPF 摊量为 $0.9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 团聚的纤维会增大界面过渡区孔隙, 降低其韧性。

纳米 SiO_2 的加入也可以提高混凝土的韧性。例如选取图 11 中未参加纤维 (CGAC) 的一组对比, 掺入 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土裂缝要比其他 3 组更加不平整。图 12 中对比 CGAC 与 1.5wt\%N/CGAC , 发现 1.5wt\%N/CGAC 的骨料受到剪切破坏的更少, 主要是纳米 SiO_2 的比表面积大, 易发生火山灰效应, 消耗界面过渡区的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 生成更多凝胶物质填充界面过渡区的孔隙。但过多会降低混凝土的碱性, 水化产物稳定存在的环境受到破坏, 导致胶凝性组分化学分解。

3.1.3 剥裂抗拉强度

剥裂抗拉强度的变化与抗折强度的变化相似, 从图 13 可以看出, 煤矸石混凝土试件的剥裂强度随着 PPF 摊量的增加先增大后减小, 同时掺纳米 SiO_2 也是这个趋势, 当 PPF 与纳米 SiO_2 摊量分别达到 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时, 混凝土剥裂达到峰值。图 13(a) 为养护龄期为 7 天时混凝土剥裂强度, PPF 与纳米 SiO_2 摊量分别达到 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时, 混凝土剥裂强度为 2.2 MPa , 比不掺 PPF 与纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 44.4% 、 6.3% 和 36.3% 。图 13(b) 为养护龄期达到 28 天混凝土试块的剥裂强度, 增长趋势与养护龄期 7 天的混凝土试块一致, 其中 PPF 和纳米 SiO_2 摊量分别为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1.5wt\% 时剥裂强度达到 3.08 MPa , 比不掺 PPF

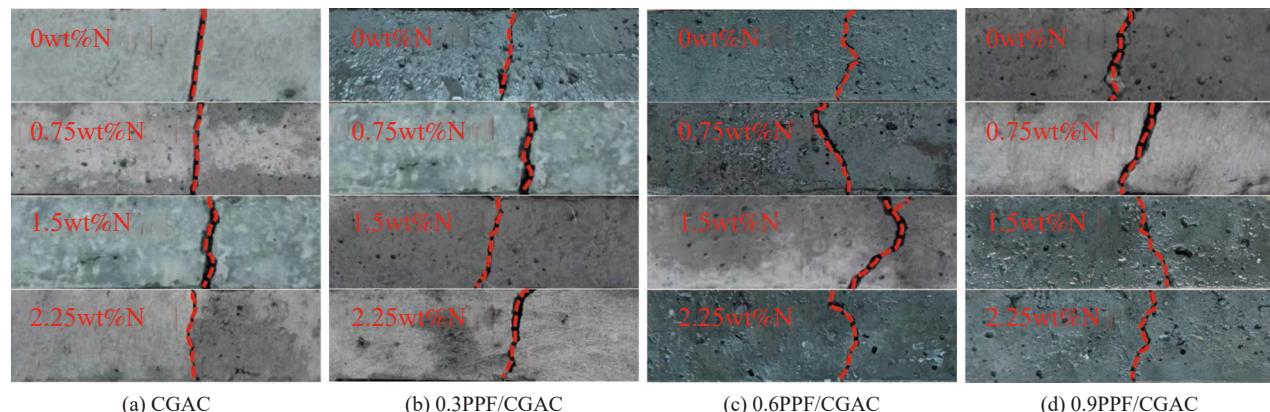
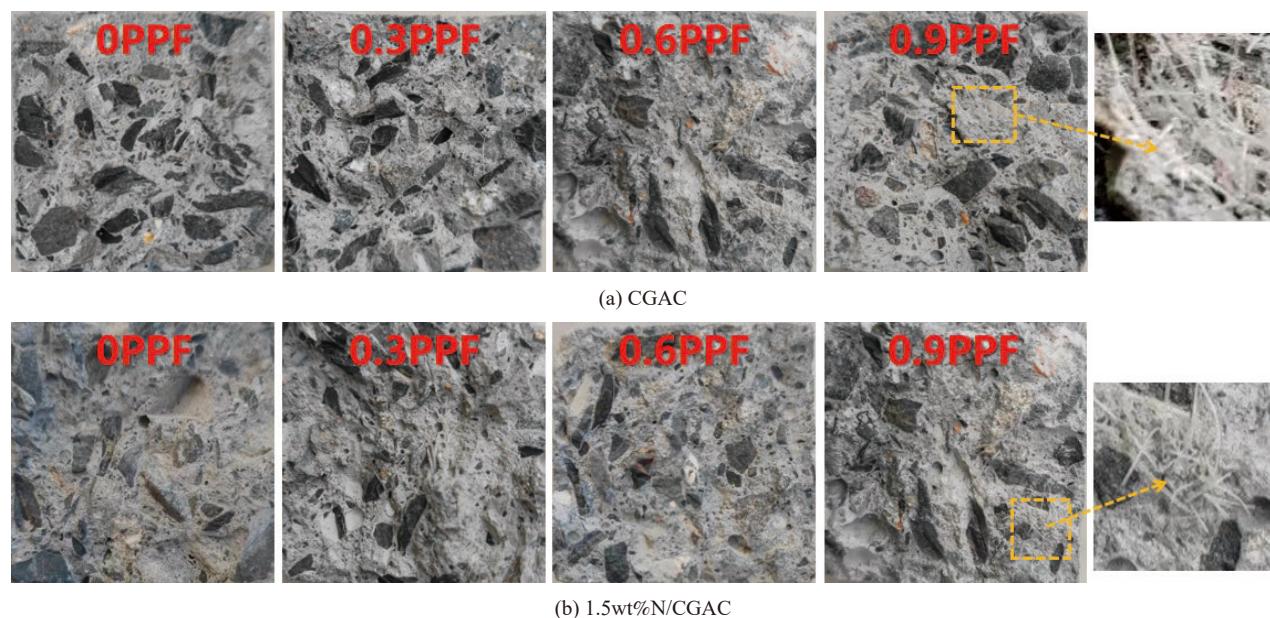
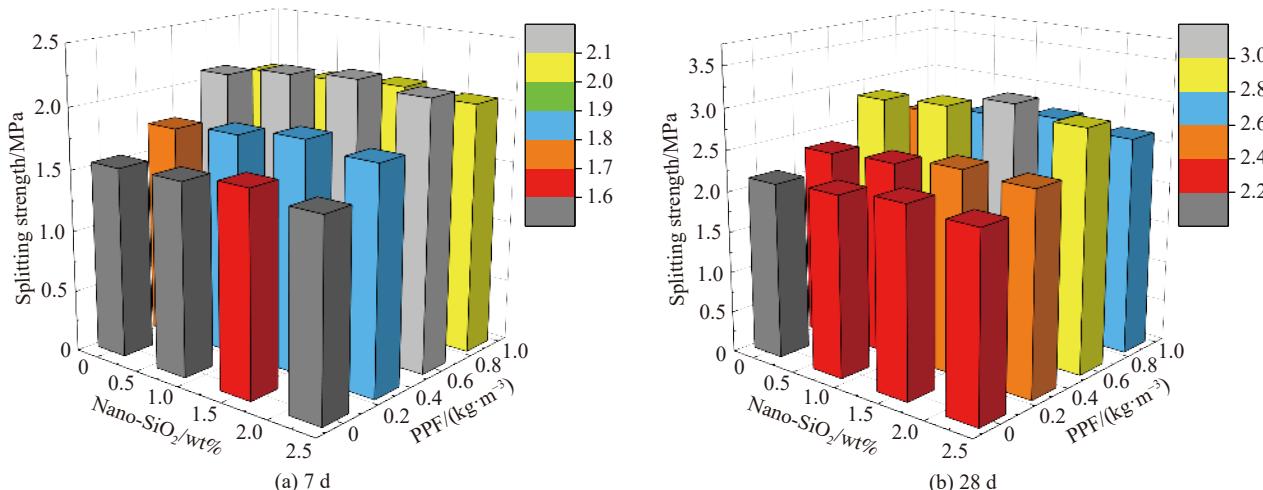
图 11 不同纳米 SiO_2 和 PPF 摹量混凝土在弯曲试验中的断裂Fig. 11 Fracture of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents during flexural test

图 12 CGAC 和 1.5wt%N/CGAC 断裂面图

Fig. 12 Fracture surface diagram of CGAC and 1.5wt%N/CGAC

图 13 纳米 SiO_2 和 PPF 摹量对混凝土劈裂强度的影响Fig. 13 Splitting strength of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents

与纳米 SiO_2 、单掺 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ PPF 和单掺 1.5wt\% 纳米 SiO_2 的混凝土分别提高 43.6% 、 8.2% 和 34.2% 。以上结果表明纳米 SiO_2 与 PPF 的共同改性效果能够有效提高混凝土劈裂强度。此外, 图 14 为混凝土劈裂试验过程中的断裂裂缝, 不添加 PPF 的混凝土试块裂缝发育迅速, 主裂缝较直, 破坏较脆, 加入 PPF 与混凝土共同承担剪应力, 裂缝路径变

长, 当 PPF 掺量为 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 混凝土韧性最高, 主裂缝呈 S 形。

3.2 不同纳米 SiO_2 和 PPF 掺量对混凝土微观性能的影响

3.2.1 孔隙特征

孔隙是水泥硬化浆体结构中的非固相微结构单元, 孔隙的大小对于水泥基材料性能有较大的

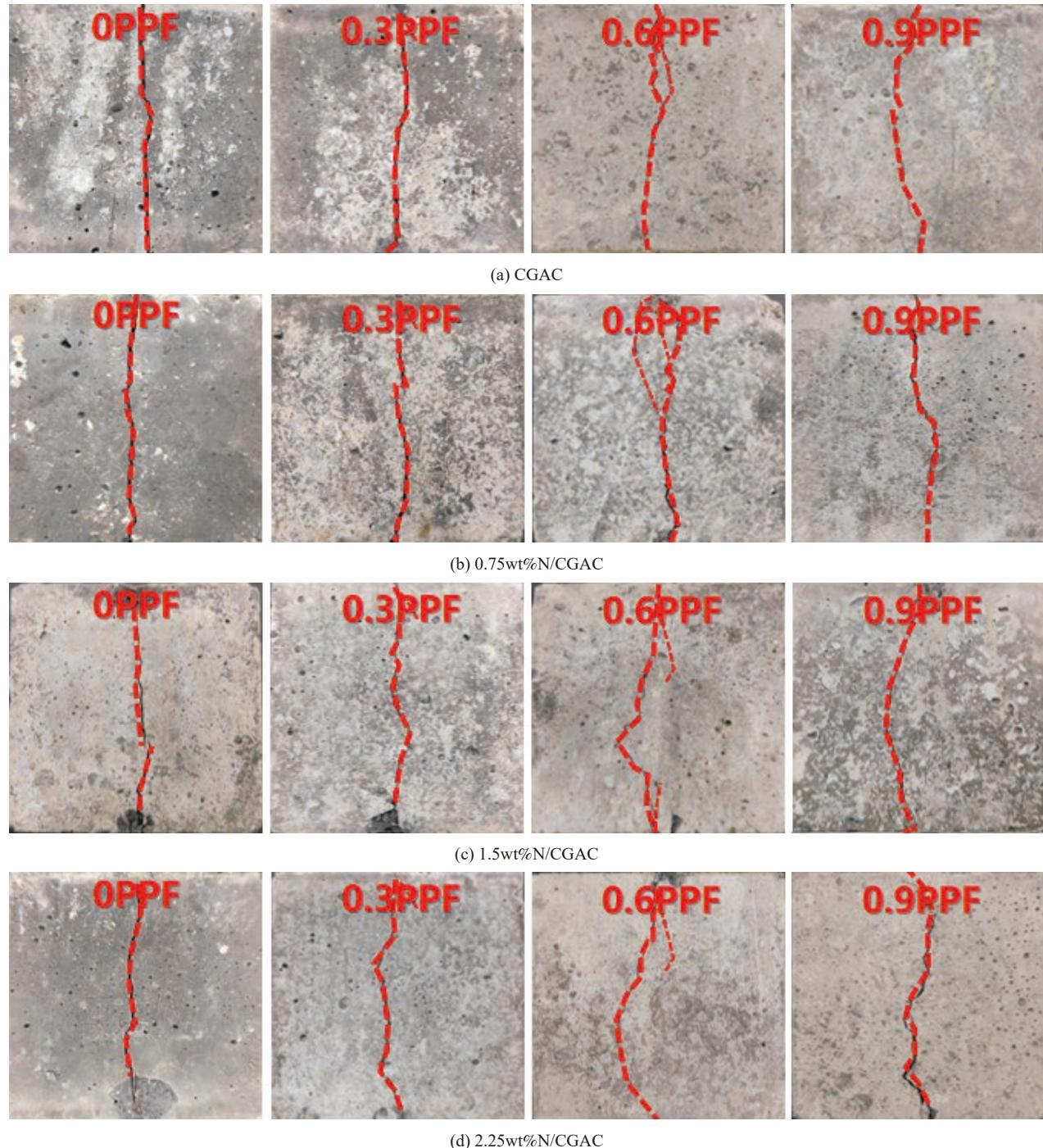


图 14 不同纳米 SiO_2 和 PPF 掺量混凝土劈裂试验过程中的断裂裂缝

Fig. 14 Fracture crack of concrete with different nano- SiO_2 and PPF contents in the process of splitting test

影响。通过压汞仪测试, 分析出混凝土的孔隙特征, 表 5 为煤矸石混凝土的孔特征参数, 其中 1.5wt%N-0.6 PPF/CGAC 组混凝土总孔隙率更小, 孔隙率与 CGAC 组相比降低了 29.7%, 证明该样品

中孔数量更少, 混凝土更加密实。同时 1.5wt%N-0.6 PPF/CGAC 组混凝土的中值孔径更高, 平均孔径低于 CGAC 组, 该现象表明纳米 SiO_2 的加入可以有效发挥填充作用, 将大孔细化为更多的微小孔隙。

表 5 煤矸石混凝土孔隙特性参数

Table 5 Pore characteristic parameters of coal gangue concrete

Code	Total pore area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Median pore diameter (volume)/nm	Median pore diameter (area)/nm	Average pore diameter/nm	Porosity/wt%
CGAC	16.123	32.68	10.03	21.51	17.58
1.5wt%N-0.6PPF/CGAC	10.843	26.56	9.23	18.99	12.36

图 15 为 CGAC 组和 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组混凝土的孔隙分布。可明显看出 CGAC 组的大孔径占比要高于 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组, 并且在孔径小于 200 nm 时, 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组的孔隙占比快速增加。同时为了更好分析, 将混凝土孔径分布分为“无害孔隙”($d \leq 20 \text{ nm}$)、“较少有害孔隙”($20 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$)、“有害孔隙”($50 \text{ nm} \leq d \leq 200 \text{ nm}$) 和“较多有害孔隙”($d > 200 \text{ nm}$)^[46] 4 类。如表 6 所示, 随着纳米 SiO_2 用量的增加, 混凝土中无害孔和非有害孔的比例增加, 有害孔和多孔的比例减少。这显然是由于纳米 SiO_2 的自填充效应及其在水泥水化过程中的促进作用, 其中填充效应有效阻断连通孔隙, 同时火山灰效应可以促进水化。一方面可以消耗界面过渡区存在大量松散的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 减少界面过渡区的孔隙; 另一方面生成的水化产物可以有效填充界面过渡区的孔隙, 使结构更加密实。本文结论与参考文献 [47-48] 中结论一致。而纤维用量的增加桥接的效果, 有效阻挡收缩裂缝的产生, 减少连通孔的占比, 减少了混凝土中大孔隙的比例。

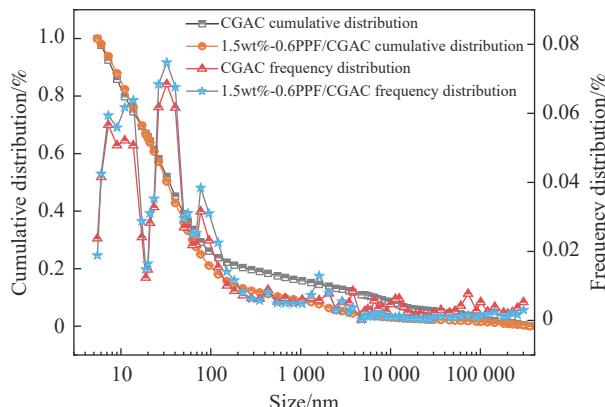


图 15 CGAC 和 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 混凝土的孔隙分布

Fig. 15 Pore distribution of CGAC and 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC concrete

表 6 不同孔径范围内混凝土孔隙占比

Table 6 Proportion of concrete pores in different pore size scopes

Code	CGAC	1.5wt%N-0.6PPF/CGAC
$d \leq 20 \text{ nm}$	35.6	40.6
$20 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$	25.2	28.8
$50 \text{ nm} \leq d \leq 200 \text{ nm}$	18.6	20.8
$d > 200 \text{ nm}$	20.3	10.3

3.2.2 矿物组成分析

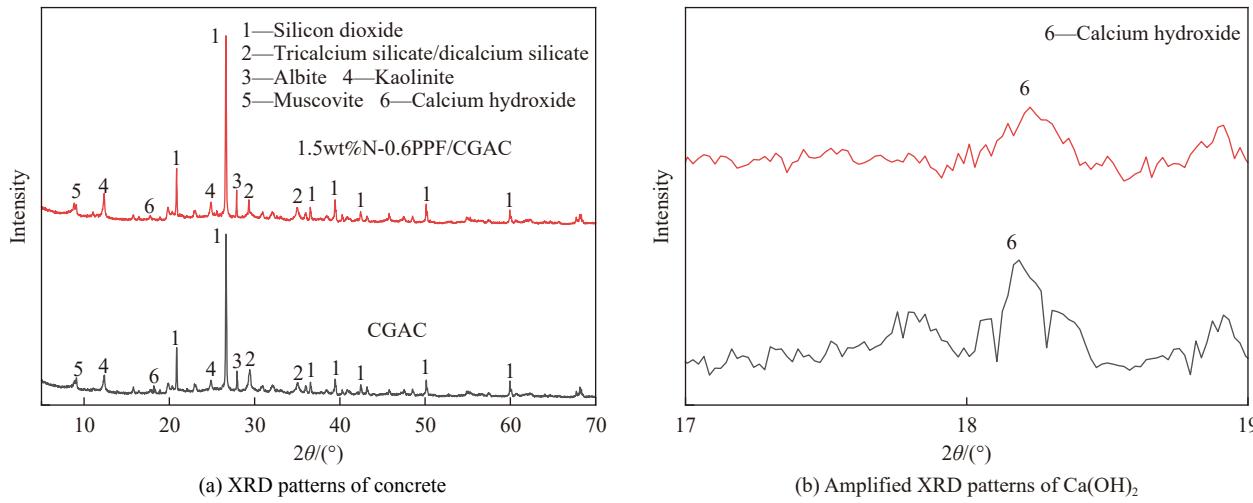
图 16 为养护龄期为 28 天时, 不同掺量纳米 SiO_2 和 PPF 改性混凝土的 XRD 图谱。从图 16(a) 中可以观察到主要有二氧化硅、长石、硅酸三钙、硅酸二钙、高岭石、白云母和氢氧化钙等物质。其中由于煤矸石骨料占混凝土的绝大部分, 因此可以明显看到二氧化硅的衍射峰值很高, 同时出现高岭石、白云母等特征峰值。1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组混凝土中二氧化硅特征峰值变化不明显, 表明掺入的纳米 SiO_2 在混凝土中除了起到混凝土填充作用, 还发生火山灰效应, 生成水化硅酸钙等凝胶, 对砂浆起到增强作用。

纳米 SiO_2 的加入使混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征峰降低(图 16(b))。这表明纳米 SiO_2 的加入一方面会消耗水泥的水化产物, 降低混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度, 促进水泥的水化。另一方面, 由于纳米 SiO_2 比表面积大, 化学活性高, 进一步促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的水化, 形成 C-S-H 凝胶。这与宏观力学性能表现出的强度变化相一致。

同时, 纤维含量的变化对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的数量影响不大, 但影响混凝土中 C_3S 含量的变化。当纤维含量小于 $0.9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 会有一些促进水化效果^[48]。

3.2.3 微观形貌分析

为了进一步了解纳米 SiO_2 和 PPF 改性混凝土

图 16 不同掺量的纳米 SiO_2 和 PPF 混凝土的 XRD 图谱Fig. 16 XRD patterns of concrete with different dosages of nano- SiO_2 and PPF

对其性能的影响，对混凝土试样进行微观形貌分析。养护龄期达到 7 天时，由图 17(a)~17(d) 可以看到大量的球形粉煤灰颗粒与片状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，这是由于添加煤矸石骨料所导致，大量的煤矸石掺入增大了骨料的吸水性，消耗大量自由水，减少了水泥水化产物，降低了粉煤灰的火山灰效应，导致产生大孔隙与裂缝。加入纳米 SiO_2 后由于其超高的比表面积，能够迅速发生火山灰效应产生 C-S-H 凝胶，同时有效填充结构中的大孔隙，因此，相比于 CGAC 组混凝土，1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组混凝土结构更加密实。

养护龄期继续增加至 28 天时，含量较大的 C-S-H 凝胶完全包裹网络纤维结构，且结构有序堆叠，形成均匀性高的连续结构。如图 17(e)~17(h) 所示为 28 天煤矸石混凝土 SEM 图像，可以明显看到混凝土的结构更加致密。这是由于煤矸石的高吸水性，在混凝土内部产生微泵作用，养护后期将吸收的水分缓慢流出，不断与未水化的水泥颗粒反应。同时从图 17(f) 明显看出较大粒径的粉煤灰也开始水化，表面产生了 C-S-H 凝胶，证明后期强度还会增加。这与抗压强度得出的结果一致。此外，在图 17(g)~17(h) 中混凝土其内部的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体在纳米 SiO_2 的促进下大多水化成 C-S-H 凝胶，氢氧化钙晶体的生长空间会被压缩，界面过渡区的孔隙与裂缝减少，结构更加致密，同时在显微镜下只发现少量纳米 SiO_2 ，这证明了大量纳米 SiO_2 发生了成核效应与火山灰效应，有效密实了混凝土整体结构。

结合 PPF 桥接作用，养护 28 天后 1.5wt%N-

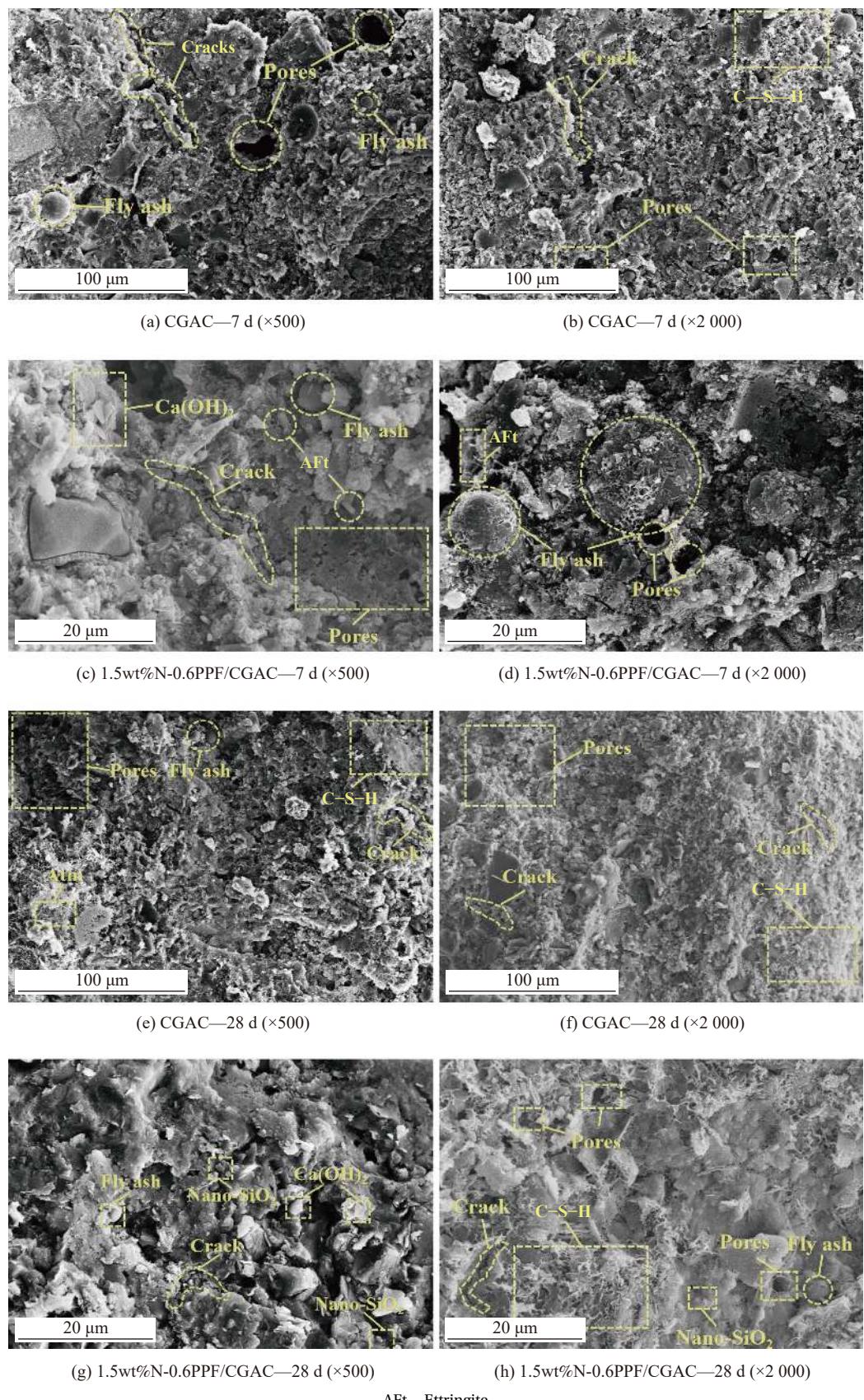
0.6PPF/CGAC 组混凝土明显优化了 C-S-H 凝胶的微观结构。致密的 PPF 网络结构使 C-S-H 凝胶的填充形貌更加致密。同时，针状的钙矾石 (AFt) 晶体还能在纳米 SiO_2 的促进下填充网络结构中间的孔隙，提高了结构致密性。

总之，纳米 SiO_2 的加入混凝土早期水化速率加快，内部氢氧化钙晶体含量大幅下降，并且在 C-S-H 凝胶堆积结构中发现填充的钙矾石，混凝土已经形成了相对致密的结构。同时，致密的 PPF 网络结构使 C-S-H 凝胶的填充形貌更加致密，纤维的桥接作用有效减少混凝土自收缩所产生的裂缝。

3.2.4 分形维数分析

图 18 为煤矸石混凝土孔体积分形维数模型。图中采用压汞试验数据绘制 $\lg(1-V)$ 和 $\lg(l_k/L)$ 的关系，分析孔结构发展规律，探究混凝土孔空间分布形态，揭示了煤矸石骨料混凝土冻融损伤劣化机制。从图中可以明显看出当掺加纳米 SiO_2 与 PPF 后，其转折孔径值增大，这主要是由于纳米 SiO_2 细化了混凝土的内部结构，使原先的大孔在填充作用下逐渐发展为小孔。其中 1.5wt%N-0.6PPF/CGAC 组小孔部分的斜率要大于 CGAC 组，而大孔部分的斜率要低于 CGAC 组，结果表明更多的大孔转变为了小孔。

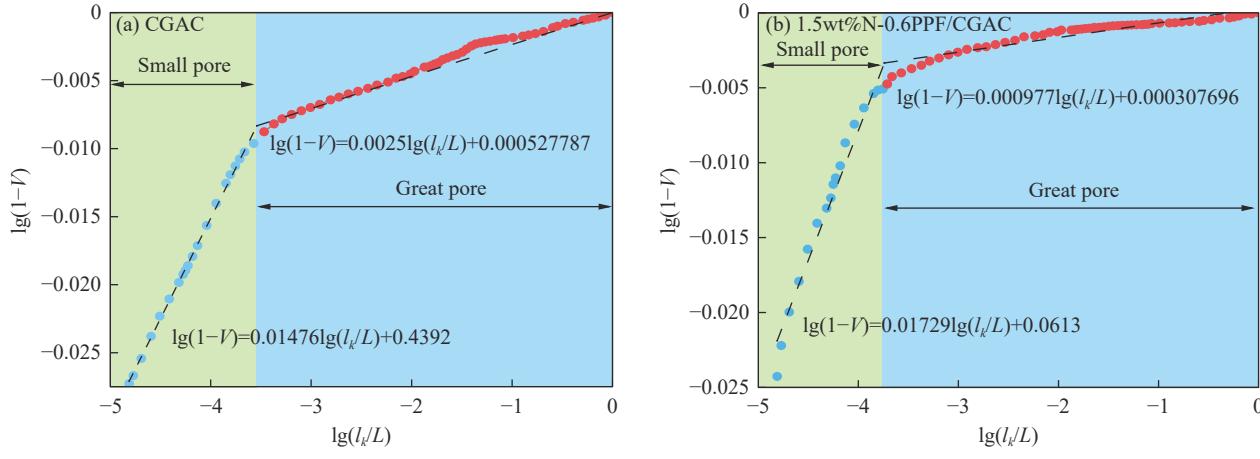
图中的孔结构参数如表 7 所示，由表中计算结果可知，CGAC 组孔体积分形维数 2.9827~2.9990 之间变化。 R_{MSE} 在 0.00057~0.00144 之间，且拟合直线 R^2 不低于 0.90，表明拟合具有良好的线性关系，即煤矸石混凝土具有明显的多重分形特征。

图 17 不同掺量的纳米 SiO_2 和 PPF 混凝土在养护 7 天和 28 天后的 SEM 图像Fig. 17 SEM images of concrete with different dosages of nano- SiO_2 and PPF after 7 days and 28 days curing

这是由于纳米 SiO_2 与 PPF 细化混凝土的内部结构, 使原先的大孔在填充作用下逐渐发展为小孔, 致使孔隙结构优化。

与 CGAC 组相比, 掺加纳米 SiO_2 与 PPF 的混凝土, 大孔的分形维数从 2.9975 提高至 2.9990, 而小孔的分形维数从 2.9852 降低至 2.9827。大孔分形维数的变化主要取决于 PPF 桥接作用对混凝土的细化, 加入适量的 PPF 有助于辅助混凝土凝胶产生约束力, 防止混凝土自收缩产生的大孔隙。

小孔分形维数的变化主要取决于纳米 SiO_2 填充效应和火山灰效应对砂浆孔隙的细化, 由于纳米 SiO_2 引入会为水化反应提供大量的成核点, 使混凝土密实度更高, 导致小孔孔径的分形维数减小 (2.9852 降低至 2.9827), 而大孔孔径的分形维数增大 (2.9975 增大至 2.9990), 表明纳米 SiO_2 的加入, 使混凝土的空间分布形态更加复杂, 空间填充能力更强, 内部孔隙更少, 因而造成转折孔径值减少。



l_k/L —Number of parting holes remaining after k times removal processes; V —Total volume of the removed holes after k times removal processes

图 18 混凝土大孔与小孔径范围内 $\lg(1-V)$ 和 $\lg(l_k/L)$ 的线性拟合关系

Fig. 18 Concrete big hole and small aperture within the scope of $\lg(1-V)$ and $\lg(l_k/L)$ of the linear fitting relationship

表 7 混凝土多孔结构的分形维数参数

Table 7 Fractal dimension parameters of porous structures in concrete

Code	Demarcation points/nm	Great pore		Small pore		R_{MSE}
		Fractal dimension	Correlation	Fractal dimension	Correlation	
CGAC	102.40	2.9975	0.99	2.9852	0.99	0.00057
1.5wt%N-0.6PPF/CGAC	64.70	2.9990	0.90	2.9827	0.97	0.00144

Note: R_{MSE} —Evaluation index of transition aperture.

4 结论

通过实验测定了双掺纳米 SiO_2 和聚丙烯纤维 (PPF) 全煤矸石骨料混凝土的力学性能和微观结构变化, 并利用分形维数分析孔结构发展规律, 得出以下结论:

(1) 纳米 SiO_2 比表面积大, 化学活性高, 促进水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶的形成, 并且在养护初期为水泥水化提供成核点, 加速初期水化速度, 随着纳米 SiO_2 单独掺量的增加, 混凝土的抗压强度、抗折强度和抗劈裂强度先升高后降低, 对混凝土的抗压强度影响最大; 而 PPF 在混凝土中起桥接的作用, 主要是辅助混凝土共同承担剪应

力, 因此, 随着 PPF 单独掺量的增加, 混凝土抗折强度和抗劈裂强度先升高后降低, 而混凝土抗压强度变化较小。当纳米 SiO_2 与 PPF 掺量为 1.5wt% 与 $0.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时混凝土的强度达到最大值, 混凝土 7 天抗压强度和抗折强度分别提高 21.8% 与 43.5%, 而 28 天抗压强度和抗折强度分别提高 20% 与 44.9%。

(2) 纳米 SiO_2 与 PPF 纤维用量的增加, 混凝土中孔隙率与中值孔径降低, 较多有害孔的比例减少, 内部 SiO_2 的特征峰值与氢氧化钙晶体含量下降明显。其中纳米 SiO_2 具有高活性, 火山灰效应消耗大量松散的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 增加了 C-S-H 与钙矾

石(AFT)的含量,减少界面过渡区的孔隙,生成的胶凝材料有效阻断连通孔隙,使得结构更加密实。同时,致密的PPF网络结构使C-S-H凝胶的填充形貌更加致密,有效减少混凝土自收缩所产生的裂缝,降低混凝土的孔隙率。

(3)根据建立的孔体积分形维数模型,发现混凝土具有明显的多重分形特征,且分形维数在2.9827~2.9990之间。纳米 SiO_2 引入会为水化反应提供大量的成核点,使混凝土密实度更高,导致小孔孔径的分形维数减小(2.9852降低至2.9827),而大孔孔径的分形维数增大(2.9975增大至2.9990),表明纳米 SiO_2 的加入,使混凝土的空间分布形态更加复杂,空间填充能力更强,内部孔隙更少,因而造成转折孔径值减少。

参考文献:

- [1] LI J, WANG J. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 239(C): 117946.
- [2] HU L. Coal gangue and its application research in building materials[J]. *Materials Science Forum*, 2016, 4269(873): 90-104.
- [3] HAN J, LIU X, YANG W, et al. Research of comprehensive utilization of coal gangue [C]//DEStech Transactions on Engineering and Technology Research. Lancaster: DEStech Publications Inc, 2018: 24927.
- [4] WU H, WEN Q, HU L, et al. Feasibility study on the application of coal gangue as landfill liner material[J]. *Waste Management*, 2017, 63: 161-171.
- [5] TAN W, WANG L, HUANG C. Environmental effects of coal gangue and its utilization[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2016, 38(24): 3716-3721.
- [6] ZHANG Y, ZHANG Y, SHI X, et al. Investigation of thermal behavior and hazards quantification in spontaneous combustion fires of coal and coal gangue[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 843: 157072.
- [7] LI A, LEI P, CHEN C, et al. A simplified model for SO_2 generation during spontaneous combustion of coal gangue[J]. *Energy Engineering*, 2021, 118(5): 1469-1482.
- [8] GUO W, CHEN B, LI G, et al. Ambient PM2.5 and related health impacts of spontaneous combustion of coal and coal gangue[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5763-5771.
- [9] HUANG Y, LI J, MA D, et al. Triaxial compression behaviour of gangue solid wastes under effects of particle size and confining pressure[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 693(C): 133607.
- [10] QI C, FOURIE A. Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 144(C): 106025.
- [11] MA D, DUAN H, LIU J, et al. The role of gangue on the mitigation of mining-induced hazards and environmental pollution: An experimental investigation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 664: 436-448.
- [12] LI S, LIBER K. Influence of different revegetation choices on plant community and soil development nine years after initial planting on a reclaimed coal gob pile in the Shanxi mining area, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 1314-1323.
- [13] LI H, CHENG R, LIU Z, et al. Waste control by waste: Fenton-like oxidation of phenol over Cu modified ZSM-5 from coal gangue[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 683: 638-647.
- [14] BAIC I, WITKOWSKA-KITA B. Hard coal mining waste management technologies-diagnosis of current development, innovativeness evaluation and SWOT analysis[J]. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 2011, 13(1): 1315-1325.
- [15] YU L, FENG Y, YAN W. The current situation of comprehensive utilization of coal gangue in China[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 524-527: 915-918.
- [16] BIAN Z, INYANG H, DANIELS J, et al. Environmental issues from coal mining and their solutions[J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2010, 20(2): 215-223.
- [17] HAO Y, GUO X, YAO X, et al. Using chinese coal gangue as an ecological aggregate and its modification: A review[J]. *Materials*, 2022, 15(13): 4495.
- [18] 常纪文, 杜根杰, 杜建磊, 等. 我国煤矸石综合利用的现状、问题与建议[J]. *中国环保产业*, 2022(8): 13-17.
- CHANG Jiwen, DU Genjie, DU Jianlei, et al. Current situation of the comprehensive utilization of coal gangue in China and the related problems and recommendations[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2022(8): 13-17(in Chinese).
- [19] LI M, ZHANG J, LI A, et al. Reutilisation of coal gangue and fly ash as underground backfill materials for surface subsidence control[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 120113.
- [20] LUO L, LI K, FU W, et al. Preparation, characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 232: 117250.
- [21] ZHAN X, FANG W, SONG Z, et al. Development model of circular eco-industrial park for comprehensive utilization

- of coal gangue in coal enterprise[J]. *Materials Science Forum*, 2014, 787: 71-75.
- [22] HAN R, GUO X, GUAN J, et al. Activation mechanism of coal gangue and its impact on the properties of geopolymers: A review[J]. *Polymers*, 2022, 14(18): 3861.
- [23] GUO Y, ZHAN Q, YAN K, et al. Novel process for alumina extraction via the coupling treatment of coal gangue and bauxite red mud[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(11): 4518-4521.
- [24] ZHOU M, DOU Y, ZHANG Y, et al. Effects of the variety and content of coal gangue coarse aggregate on the mechanical properties of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 220: 386-395.
- [25] WANG C, NI W, ZHANG S, et al. Preparation and properties of autoclaved aerated concrete using coal gangue and iron ore tailings[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 104: 109-115.
- [26] LIU H, BAI G, GU Y, et al. The influence of coal gangue coarse aggregate on the mechanical properties of concrete columns[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2022, 17: e01315.
- [27] WANG Q, LI Z, ZHANG Y, et al. Influence of coarse coal gangue aggregates on elastic modulus and drying shrinkage behaviour of concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020, 32: 101748.
- [28] YU L, XIA J, XIA Z, et al. Study on the mechanical behavior and micro-mechanism of concrete with coal gangue fine and coarse aggregate[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 338: 127626.
- [29] QIU J, ZHOU Y, VATIN N, et al. Damage constitutive model of coal gangue concrete under freeze-thaw cycles[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 264: 120720.
- [30] MAHMOUD A K, KRISHNA K P, SHEIK M M J, et al. Influence of coarse coal gangue aggregates on properties of structural concrete with nano silica[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 72(P4): 2089-2095.
- [31] TANG Y, CHEN Z, FENG W, et al. Combined effects of nano-silica and silica fume on the mechanical behavior of recycled aggregate concrete[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 819-838.
- [32] FENG W, TANG Y, ZHANG Y, et al. Partially fly ash and nano-silica incorporated recycled coarse aggregate based concrete: Constitutive model and enhancement mechanism[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17: 192-210.
- [33] ZHU M, QIU J, CHEN J. Effect and mechanism of coal gangue concrete modification by basalt fiber[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 328: 123563.
- [34] 周梅, 朱涵, 汪振双. 钢纤维增强自燃煤矸石轻集料混凝土试验研究[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(6): 715-720.
- [35] ZHOU Mei, ZHU Han, WANG Zhenshuang, et al. Study of spontaneous combustion coal gangue steel fiber reinforced lightweight aggregate concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2008, 11(6): 715-720(in Chinese).
- [36] 中国建筑材料科学研究院. 水泥比表面积测定方法-勃氏法: GB/T 8074—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 12.
- [37] China Academy of Building Materials Science. Method for the determination of specific surface area of cement-Brinell method: GB/T 8074—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008: 12(in Chinese).
- [38] 中国建筑材料科学研究院. 用于水泥混合材的工业废渣活性试验方法: GB/T 12957—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 8.
- [39] China Academy of Building Materials Science. Test method for activity of industrial waste slag used in cement mixture: GB/T 12957—2005 [S]. Beijing: China Standards Press, 2005: 8(in Chinese).
- [40] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土物理力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2019[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [41] Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of concrete physical and mechanical properties: GB/T 50081—2019[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2019(in Chinese).
- [42] 中国国家标准化管理委员会. 水泥胶砂强度检验方法(ISO法): GB/T 17671—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [43] Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of cement mortar strength (ISO method): GB/T 17671—2021[S]. Beijing: China Standards Press, 2021(in Chinese).
- [44] 宿晓萍, 王清. 复合盐浸-冻融-干湿多因素作用下的混凝土腐蚀破坏[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2015, 45(1): 112-120.
- [45] SU Xiaoping, WANG Qing. Corrosion damage of concrete under multi-salt soaking, freezing-thawing and dry-wet cycles[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2015, 45(1): 112-120(in Chinese).
- [46] 张利, ZHU Wenzhong, 宿晓萍, 等. 盐浸条件下引气混凝土的盐类腐蚀破坏研究[J]. *建筑科学*, 2015, 31(5): 36-43.
- [47] ZHANG Li, ZHU Wenzhong, SU Xiaoping, et al. Study on salt corrosion damage of air-entraining concrete under the condition of salt soaking[J]. *Building Science*, 2015, 31(5): 36-43(in Chinese).
- [48] WANG L, ZENG X, YANG H, et al. Investigation and application of fractal theory in cement-based materials: A review[J]. *Fractal and Fractional*, 2021, 5(4): 247.
- [49] 张伟, 刘超, 刘化威, 等. 基于孔体积分形维数的稻壳灰混凝土

- 冻融损伤劣化机理[J]. *复合材料学报*, 2022, 40(8): 4738-4749.
- ZHANG Wei, LIU Chao, LIU Huawei, et al. Freeze-thaw damage deterioration mechanism of rice husk ash concrete based on pore volume fractal dimension[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 40(8): 4738-4749(in Chinese).
- [43] JAIAI F, XU Y, IQBAL M, et al. Predictive modeling of swell-strength of expansive soils using artificial intelligence approaches: ANN, ANFIS and GEP[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 289: 112420.
- [44] 屠艳平, 程子扬, 陈旭勇, 等. 纳米二氧化硅对橡胶粉再生混凝土坍落度和抗压性能的影响[J]. 工业建筑, 2022, 52(2): 126-132.
- TU Yanping, CHENG Ziyang, CHEN Xuyong, et al. Effect of nano- SiO_2 on slump and compressive properties of recycled concrete with rubber powder[J]. *Industrial Construction*, 2022, 52(2): 126-132(in Chinese).
- [45] 卢京宇, 王林, 雍涵, 等. 复掺膨胀剂和纤维对混凝土性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(S2): 1618-1622.
- LU Jingyu, WANG Lin, YONG Han, et al. Influence of composite expansive agent and fiber on the performance of concrete[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S2): 1618-1622(in Chinese).
- [46] WANG K, GUO J, YANG L. Effect of dry-wet ratio on sulfate transport-reaction mechanism in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 302: 124418.
- [47] BELIE N, TITTELBOOM K. Self-healing in cementitious materials—A review[J]. *Materials*, 2013, 6(6): 2182-2217.
- [48] WANG K, GUO J, ZHANG P, et al. The counterbalance of the adverse effect of abrasion on the properties of concrete incorporating nano- SiO_2 and polypropylene fiber based on pore structure fractal characteristics[J]. *Fractal and Fractional*, 2022, 6(7): 392.