

纳米增强蚀刻粉煤灰漂珠混凝土的力学性能与微观结构

张雅婷 朱兴一

Mechanical properties and microstructure of nano-reinforced concrete containing etched fly ash cenosphere

ZHANG Yating, ZHU Xingyi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240712.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉煤灰微珠-沙漠砂陶粒混凝土力学性能试验

Experimental study on mechanical properties of fly ash cenospheres-desert sand ceramsite concrete

复合材料学报. 2024, 41(1): 348-360 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230529.004>

三轴受压粉煤灰陶粒轻骨料混凝土力学性能试验

Experiment study on mechanical properties of fly ash ceramsite lightweight aggregate concrete under triaxial compression

复合材料学报. 2022, 39(10): 4801-4812 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.005>

基于微孔漂珠的相变微胶囊制备及其对砂浆力学和热性能影响

Preparation of phase change microcapsules based on microporous fly-ash cenosphere and its effect on the mechanical and thermal properties of mortar

复合材料学报. 2023, 40(8): 4703-4719 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.002>

纳米SiO₂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

Effect of nano-SiO₂ and polypropylene fibers on the mechanical properties and microscopic properties of all coal gangue aggregate concrete

复合材料学报. 2024, 41(3): 1402-1419 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230714.005>

纳米SiO₂对硫铝酸盐混凝土负温力学性能与微观结构的影响

Effect of nano-SiO₂ on negative temperature mechanical properties and microstructure of sulfoaluminate concrete

复合材料学报. 2025, 42(3): 1549-1559 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240712.002>

浆体流变特性对大掺量粉煤灰混凝土早龄期拉伸徐变的影响

Influence of the rheological properties of paste on the early-age tensile creep of high-volume fly ash concrete

复合材料学报. 2024, 41(11): 6111-6121 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240131.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

纳米增强蚀刻粉煤灰漂珠混凝土的力学性能与微观结构



分享本文

张雅婷^{1,2}, 朱兴一^{*3}

(1. 江南大学 机械工程学院, 无锡 214122; 2. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122;

3. 同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 粉煤灰漂珠是煤炭燃烧废弃物, 用于替代水泥制备混凝土可有效降低环境负荷。本文提出针对粉煤灰漂珠的表面蚀刻工艺, 并协同纳米 SiO_2 以增强混凝土性能。通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对比了漂珠蚀刻前后的微观形貌和物相组成, 利用热重试验表征蚀刻漂珠对浆体水化特征的影响, 确定蚀刻方法的有效性。基于抗压、劈裂抗拉试验和扫描电子显微镜-能谱仪研究了蚀刻漂珠和纳米 SiO_2 对混凝土力学和微观性能的影响规律与改性机制。结果表明: 本文采用的蚀刻工艺加速了粉煤灰漂珠中 Si 和 Al 元素的释放, 蚀刻的细微孔为水分迁移提供了有效路径, 使漂珠具有内养护效应的同时提高了其反应活性, 因此显著改善了浆体水化, 提高了混凝土力学性能, 但掺量增至 40wt% 时, 粉煤灰漂珠中空结构的负面影响更为显著, 混凝土强度下降。此外, 蚀刻漂珠与纳米 SiO_2 的协同增强效果显著, 提高了界面 Si/Ca 和 Al/Ca 比率, 改善了水化产物组成, 优化了界面过渡区, 有利于混凝土的致密稳定和强度发展。

关键词: 混凝土; 蚀刻粉煤灰漂珠; 纳米 SiO_2 ; 水化特征; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TU528.37; TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)04-2023-11

Mechanical properties and microstructure of nano-reinforced concrete containing etched fly ash cenosphere

ZHANG Yating^{1,2}, ZHU Xingyi^{*3}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Utilizing fly ash cenosphere, which is a coal-based waste, as a substitute for cement to prepare concrete can effectively mitigate its negative environmental effect. A surface etching process for fly ash cenosphere was proposed in this paper, and nano-silica was also adopted to coordinatively reinforce concrete performance. The microstructure morphology and phase composition of the cenosphere before and after surface etching were compared using scanning electron microscopy and X-ray diffraction and the influence of the surface etched cenosphere on the hydration properties was characterized by thermogravimetric testing to determine the effectiveness of the proposed etching procedure. The effects of surface etched cenosphere and nano silica were studied using compression and split-tensile tests and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy. Results show that the etching procedure proposed in this paper accelerates the release of Si and Al elements inside fly ash cenosphere. The etched micro-pores provide effective paths for water migration, enabling fly ash cenosphere to have internal curing effect and increased pozzolanic activity. Thus, cement hydration and mechanical properties of concrete are

收稿日期: 2024-05-11; 修回日期: 2024-06-08; 录用日期: 2024-06-30; 网络首发时间: 2024-07-15 16:22:06

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240712.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (52308452; 52278455)

National Natural Science Foundation of China (52308452; 52278455)

通信作者: 朱兴一, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为智能化功能性铺面 E-mail: zhuxingyi66@tongji.edu.cn

引用格式: 张雅婷, 朱兴一. 纳米增强蚀刻粉煤灰漂珠混凝土的力学性能与微观结构 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2023-2033.

ZHANG Yating, ZHU Xingyi. Mechanical properties and microstructure of nano-reinforced concrete containing etched fly ash cenosphere[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2023-2033(in Chinese).

significantly improved. However, when the dosage of fly ash cenosphere increases to 40wt%, the negative impact of the hollow structure of fly ash cenosphere is more significant, resulting in decreased concrete strengths. Furthermore, the synergistic enhancing effect of surface etched cenosphere and nano silica is significant with increased Si/Ca and Al/Ca ratios at the interface, which improves the composition of hydration products and optimizes the interfacial transition zone and thus benefits the microstructure and strength development of concrete.

Keywords: concrete materials; etched fly ash cenosphere; nano-silica; hydration characteristics; mechanical properties; microstructure

煤基废弃物因具有优良的火山灰反应活性、成本低廉,常被用于部分取代水泥来制备混凝土材料,在增强混凝土性能的同时,减少了煤基废弃物的存量,践行了绿色可持续发展理念。然而,在这些煤基废弃物中,粉煤灰^[1-2]和炉底灰^[3-4]的利用率较高,关于粉煤灰漂珠的应用研究却很少。作为煤炭燃烧主要衍生物之一的粉煤灰漂珠,在煤基废弃物中的占比一般为2%~3%,颗粒尺寸在10~600 μm之间^[5],堆积密度为400~800 kg/m³,形态呈球状,内部中空,且外表面附着了一层玻璃质薄层,因此通常是未经处理直接用作耐火、保温材料^[6-7],也被用于制备轻质混凝土^[8-9]。然而,以往研究表明粉煤灰漂珠的内部中空结构和表面附着的薄层分别导致其自身强度和火山灰反应活性较低,因此直接采用未经处理的粉煤灰漂珠往往会降低混凝土的力学性能^[10]。为了改善粉煤灰漂珠的自身属性,国内外学者展开了不同的尝试。Wang等^[11]发现尽管粉煤灰漂珠在室温环境下的火山灰活性较低,当温度提高至80℃时可显著改善粉煤灰漂珠的活性,这是由于高温环境能够加速粉煤灰漂珠外薄层的分解。Liu等^[12]采用1.0 mol/L NH₄F-1.2 mol/L HCl-H₂O试剂在常温下对粉煤灰漂珠表面进行蚀刻,发现蚀刻后的粉煤灰漂珠具有内养护效应,改善了水泥水化,有利于提高混凝土力学性能。然而,Zhang等^[13]发现尽管蚀刻后粉煤灰漂珠的性能有所提升,但提高掺量仍降低了混凝土的力学性能。粉煤灰漂珠的蚀刻效果与蚀刻工艺密切相关,其蚀刻孔特征决定了粉煤灰漂珠的内养护效果和火山灰活性^[14],尽管表面蚀刻为改善粉煤灰漂珠自身性能提供了可能,但目前对粉煤灰漂珠蚀刻效果的研究十分有限,尚未对蚀刻工艺的有效性进行量化表征,因此结论尚不统一。

纳米SiO₂,作为一种高效的纳米增强材料,已被广泛用于提高混凝土的界面性能和力学性能^[15-17]。一方面,纳米SiO₂的晶核效应可为水化产物提供更多的成核点,减少附着在水泥颗粒上

的水化产物,增强水泥水化,并通过填充作用降低混凝土的孔隙率,致密混凝土的微观结构^[18-19]。另一方面,纳米SiO₂具有火山灰活性,可与水泥水化产物Ca(OH)₂发生反应,促使形成更多的水化硅酸钙凝胶,从而改善混凝土多尺度性能^[20]。Zhang等^[21]研究了低剂量纳米SiO₂(0.1wt%)对轻骨料混凝土的影响,认为添加纳米SiO₂可显著提高轻骨料和周围浆体之间的界面性能,使骨料界面处水化产物中的Si和Al含量更高。Song等^[22]指出掺入纳米SiO₂可以增强再生骨料的界面性能,从而提高了再生骨料混凝土的力学性能,但纳米SiO₂的增强效果与其掺量密切相关。纳米SiO₂的吸水率较高且分散性较差,容易在混凝土拌合中产生二次团聚,提高其掺量反而会降低混凝土性能^[23-24],也有学者表示预湿轻骨料释放的内养护水可以减弱高掺量纳米SiO₂对混凝土性能的负面影响^[25]。尽管对于纳米SiO₂增强混凝土材料的研究十分广泛,但关于蚀刻粉煤灰漂珠和纳米增强的协同作用的相关研究尚未开展。蚀刻后粉煤灰漂珠产生的内养护效应和化学活性可能对纳米SiO₂的增强效率产生影响,然而二者的协同作用机制目前尚不明确。

鉴于此,本文拟对基于表面蚀刻粉煤灰漂珠和纳米增强的混凝土性能展开测试表征。通过扫描电子显微镜和X射线衍射仪对比蚀刻前后粉煤灰漂珠的微观形貌和物相组成,利用热重试验表征蚀刻漂珠对浆体水化的影响,确定蚀刻方法的有效性。以不同蚀刻漂珠和纳米SiO₂掺量制备混凝土,利用抗压、劈裂抗拉试验和扫描电子显微镜-能谱仪研究了蚀刻漂珠和纳米SiO₂对混凝土力学和微观性能的影响。

1 试验

1.1 试验材料

采用无锡天山水泥集团有限公司生产的P·O 42.5硅酸盐水泥作为胶凝材料,粗骨料采用直径为5~25 mm连续级配的石灰石碎石,细骨料采用细

度模数为 2.42 的河砂。粉煤灰漂珠 (FAC) 购自石家庄华邦矿产品有限公司, 比表面积为 $0.2939\text{ m}^2/\text{g}$, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察其微观形貌, 如图 1 所示。

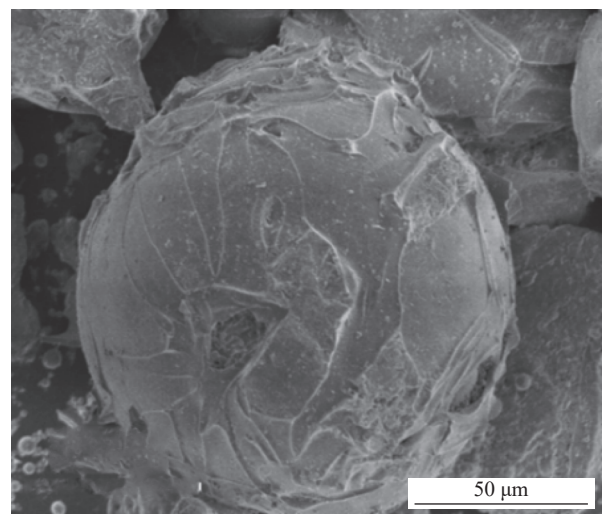


图 1 粉煤灰漂珠 (FAC) 的 SEM 图像
Fig. 1 SEM image of fly ash cenosphere (FAC)

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征了 FAC 的物相组成, 结果如图 2 所示, 主要物相组成为石英和莫来石, 主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 具有火山灰反应活性。采用激光粒度仪对比了水泥和 FAC 的粒径分布, 结果如图 3 所示, FAC 的粒径分布为 $10\sim 450\text{ }\mu\text{m}$, 明显高于水泥 ($1\sim 150\text{ }\mu\text{m}$)。此外, 本文采用的纳米 SiO_2 (NS) 购于上海肴弋合金材料有限公司, 纯度 $>99.99\%$, 物理性能如表 1 所示。

采用国药集团化学试剂有限公司提供的纯度 $\geq 40\%$ 的分析氢氟酸, 将其与水配制成氢氟酸溶液作为 FAC 的蚀刻试剂。综合考虑蚀刻速率和蚀刻试剂成本, 本文将氢氟酸溶液的浓度设定为 1.2 mol/L 。利用 FAC 的中空结构预先储存水分, 通过蚀刻的细微孔为水分迁移提供有效路径, 从而实现 FAC 的内养护效应。具体蚀刻流程如图 4 所示: 首先将 FAC 和氢氟酸溶液倒入塑料容器中, 两名实验员辅助搅拌直至多数 FAC 颗粒沉至容器底部。然后, 去除漂浮在溶液顶部的杂质, 用塑料过滤网收集蚀刻后的 FAC (SEFAC), 再用水反复冲洗以去除残留在 SEFAC 内部的蚀刻溶液, 并

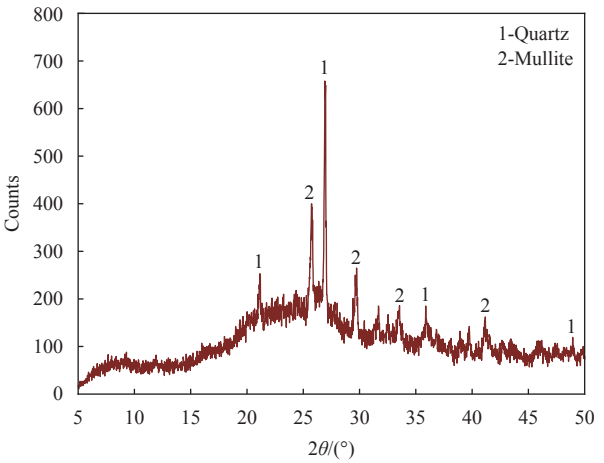


图 2 FAC 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of FAC

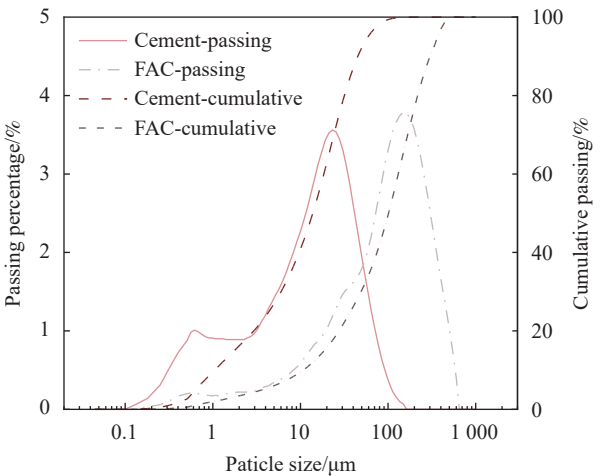


图 3 水泥和 FAC 的粒径分布
Fig. 3 Particle size distributions of cement and FAC

将 SEFAC 置于烘箱 (博迅 GZX-9246MBE) 中烘干。最后, 测试其比表面积和吸、释水率, 储备用于混凝土拌合。SEFAC 的比表面积为 $1.5963\text{ m}^2/\text{g}$, 吸水率和不同相对湿度 (RH) 下的释水率如表 2 所示, 85.1%、75.5% 和 43.2% 的相对湿度可分别通过饱和 KCl、NaCl 和 K_2CO_3 溶液模拟得到^[26]。将装有饱和面干 SEFAC 的敞口容器放入不同饱和溶液中, 根据 SEFAC 的质量变化可计算得到 SEFAC 在不同相对湿度下的释水率。由表 2 可知, 当相对湿度下降时, SEFAC 中预先储存的水可被有效释放, 符合内养护条件。

表 1 纳米 SiO_2 的物理性能
Table 1 Physical properties of nano-silica

Purity/%	Particle size/nm	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
>99.99	20	>240	2.3	0.06

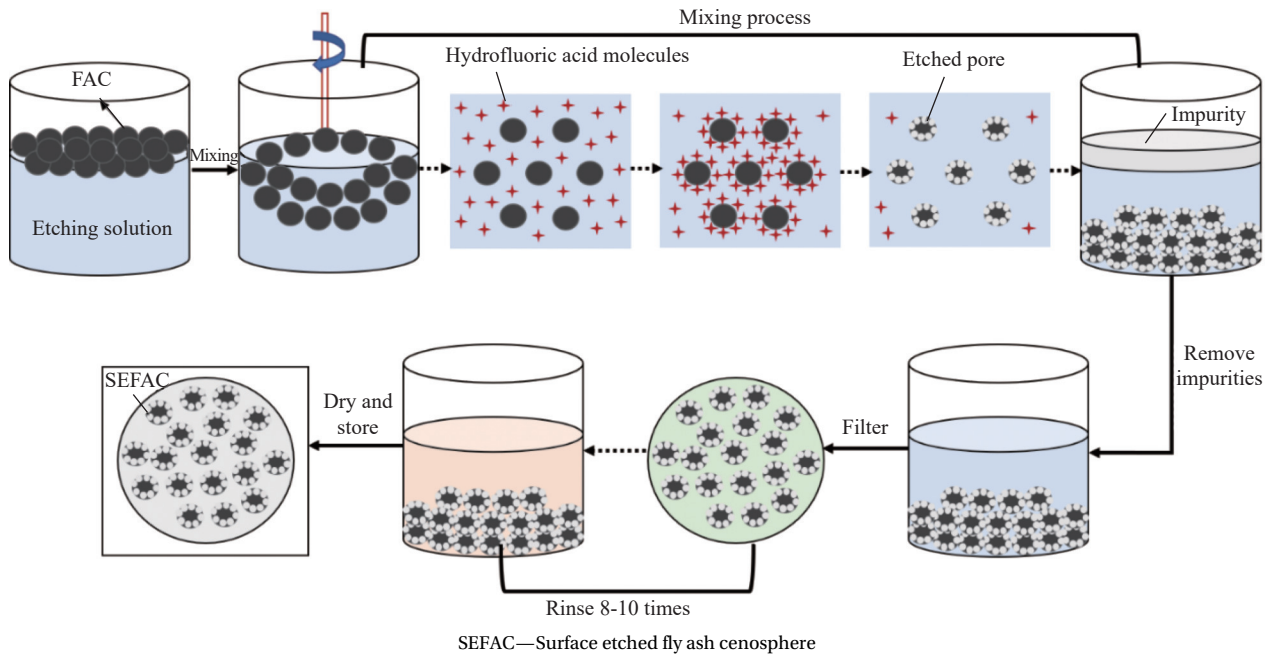


图 4 FAC 的蚀刻流程

Fig. 4 Surface etching procedure for FAC

表 2 蚀刻粉煤灰漂珠 (SEFAC) 的吸水率和释水率
Table 2 Water absorption and water desorption of SEFAC

Time/h	Water absorption/%	Water desorption/%		
		RH=85.1%	RH=75.5%	RH=43.2%
1	63.2	12.4	20.8	31.8
6	66.5	40.5	50.6	63.9
12	67.4	55.3	73.8	82.5
24	68.7	66.4	83.5	92.4
48	70.2	76.2	92.1	98.9

Note: RH—Relative humidity.

1.2 试验方案

本文的试验方案主要包括两个部分，第一部分围绕 SEFAC 的性能展开，通过对比未蚀刻 FAC 和蚀刻后 SEFAC 的微观形态和物相组成，明确本文采用的化学蚀刻工艺对 SEFAC 物理、化学属性的影响，在此基础上利用热重分析量化表征 SEFAC 对水泥水化特征的影响，阐释其内养护效果。

第二部分旨在考察 SEFAC 掺量、纳米 SiO₂ (NS) 掺量以及二者的交互作用对混凝土力学和微观性能的影响，共设计 7 组混凝土配合比，如表 3 所示。其中，试验组 20wt%FAC 为掺入未蚀刻 FAC 的对照试验组。SEFAC 等质量取代水泥，并在拌合前预湿 1 h，使 SEFAC 内部充满水分，再擦干表面残余水分，避免影响界面水胶比。NS 等质量取代胶凝材料，在拌合前与 20% 拌合水共同放入超声分散仪 (Sonics VCX500) 分散 10 min 获得 NS 分散液。采用强制式混凝土搅拌机 (HJW-60)，首先加入河砂和碎石，干拌 30 s；再加入水泥和 SEFAC，搅拌 60 s 至胶凝材料和骨料均匀分散；然后加入 NS 分散液，继续进行 60 s 的干拌；最后将剩余 80% 拌合水倒入其中，搅拌 90 s。搅拌后将其装入模具振捣，静置 24 h 脱模后放入温度为 (20±2)℃、RH 为 95% 的恒温恒湿养护箱 (华

表 3 混凝土配合比
Table 3 Mix proportions of concrete mixtures

Mixture ID	Water/kg	Cement/kg	Gravel/kg	Sand/kg	FAC/kg	SEFAC/kg	NS/kg
20wt%FAC	147	310	1 119	746	76	—	—
20wt%SEFAC	147	310	1 119	746	—	76	—
40wt%SEFAC	147	234	1 119	746	—	152	—
1wt%NS/20wt%SEFAC	147	306.14	1 119	746	—	76	3.86
2wt%NS/20wt%SEFAC	147	302.28	1 119	746	—	76	7.72
1wt%NS/40wt%SEFAC	147	230.14	1 119	746	—	152	3.86
2wt%NS/40wt%SEFAC	147	226.28	1 119	746	—	152	7.72

Notes: NS—Nano-silica; Example: 1wt%NS/20wt%SEFAC is that the concrete mixture is added with 20wt% SEFAC and 1wt% nano-silica.

阳 YH-60B) 中进行养护。

1.3 试验方法

1.3.1 SEFAC 性能测试

采用 SEM (Hitachi SU1510) 观测 SEFAC 的微观形貌, 可视化表征本文采用的化学蚀刻方法和处理流程对 SEFAC 的蚀刻效果, 明晰该蚀刻工艺是否可实现对 SEFAC 表面进行均匀蚀刻。采用 XRD (Bruker D2 PHASER) 分析 SEFAC 的物相组成, 阐明本文采用的蚀刻溶液对 SEFAC 物相组成的影响, 避免影响其原本的火山灰反应活性。基于热重分析 (Mettler TGA2) 对试验组 20wt%FAC 和 20wt% SEFAC 在养护 3 d 和 28 d 后的水化特征展开测试, 以水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和化学结合水的含量变化, 进一步定量表征掺入 SEFAC 对水泥水化的影响, 明晰其内养护作用。

1.3.2 混凝土力学试验

根据 JTG 3420—2020 试验规程^[27], 分别采用东仪制造 DYW-2000DFX 和兰博时代 WAW-600D 万能试验机进行混凝土试件的抗压试验和劈裂抗拉试验, 加载速率分别为 0.5 MPa/s 和 0.05 MPa/s, 试件尺寸均为 100 mm×100 mm×100 mm。在进行劈裂抗拉试验时, 为保证试件沿立方体中心横向变形劈裂破坏, 预先在试件顶部和底部的支承面与试验机压板之间各放置一个宽为 20 mm 的木垫条。

1.3.3 混凝土微观试验

对含有不同 SEFAC 和 NS 掺量的混凝土试件破碎取样, 干燥喷金处理后采用 SEM 分析混凝土试块的微观形貌, 并配备能谱仪 (EDS) 利用点扫的方式对 SEFAC 与浆体的界面过渡区的元素分布及水化产物成分进行量化分析, 阐释 SEFAC 与 NS 对混凝土性能的协同影响机制。

2 结果与讨论

2.1 SEFAC 性能测试结果

2.1.1 微观形貌

图 5 为 SEFAC 的微观形貌。对比图 5 和图 1 可知, 本文采用的化学蚀刻方法成功地将 FAC 表面蚀刻出若干个细微孔, 破坏了 FAC 表层附着的玻璃质薄层的完整性。这些细微孔可为水分迁移提供有效路径, 利用 SEFAC 的中空结构, 使 SEFAC 成为潜在的内养护材料。此外, 去除表面薄层后的 SEFAC 可能会促使内部有效元素 Si、Al 的扩散, 从而激发 SEFAC 的早期火山灰反应活性, 加速水化产物的形成。

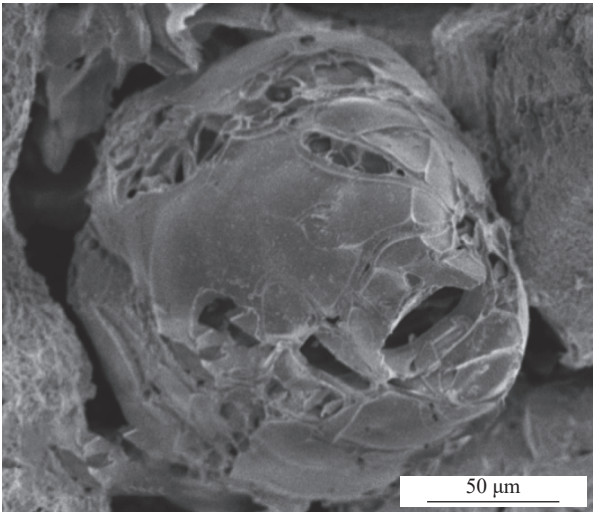


图 5 SEFAC 的 SEM 图像
Fig. 5 SEM image of SEFAC

2.1.2 物相组成

经过表面蚀刻后的 SEFAC 的物相组成如图 6 所示。对比图 6 和图 2 可看出, 经过化学蚀刻后 SEFAC 的主要物相组成依然是石英和莫来石, 表明本文采用的蚀刻溶液和蚀刻工艺并未改变 FAC 的主要活性化学组分。因此, 可以判断 SEFAC 依然保有原本较高的火山灰反应活性, 不会因化学蚀刻而降低反应活性。

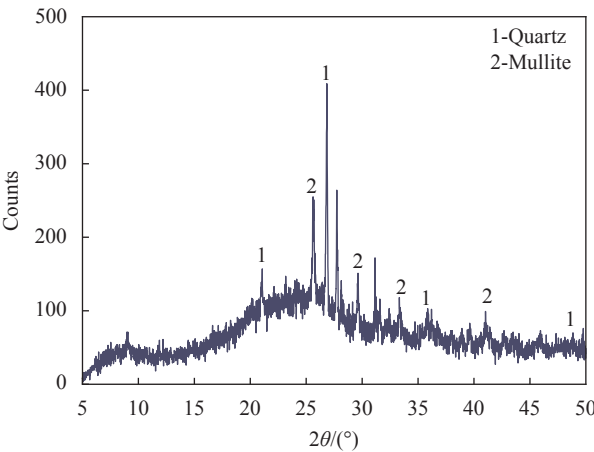


图 6 SEFAC 的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD pattern of SEFAC

2.1.3 热重分析

图 7 为试验组 20wt%FAC 和 20wt%SEFAC 在养护 3 d 和 28 d 时的热重分析结果。可看出, 试验组 20wt%FAC 和 20wt%SEFAC 均存在三处质量损失, 对应的温度分别为 25~200℃、380~500℃ 和 600~800℃。第一处质量损失是由于水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶和钙矾石 (AFt) 脱去层间水导致, 而第

二处和第三处的质量损失分别是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱去结构水和 CaCO_3 分解逸出 CO_2 导致^[28-29]。一般认为, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量可通过计算第二处质量损失 (380~500℃) 得到, 反映水泥水化程度的水化产物结合水量可通过计算 105~900℃ 范围内的质量损失得到^[30]。然而, 由于热重曲线的第三处质量损失峰值较高, 而本试验采用的胶凝材料中未含有 CaCO_3 , 可判断 TG 试样在制备和存储过程中经历了严重的碳化。因此, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化产物结合水的含量须根据 CaCO_3 含量以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 的分子量进行校正^[31], 校正后的结果如表 4 所示。可知, 掺入 SEFAC 显著提高了 3 d 和 28 d 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和结合水的含量。相比试验组 20wt%FAC, 试验组 20wt%SEFAC 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和结合水的含量在养护 3 d 时分别提高了 52.1% 和 97.3%, 养护 28 d 时分别增加了 30.3% 和 48.3%, 这表明 SEFAC 可在水泥水化过程中释放出预先吸收的水分, 补给水泥水化所需水分, 起到内部蓄水的作用, 阻止内部相对湿度降低, 改善水泥水化的环境, 从而提高水化度。此外, 由于 SEFAC 的表层玻璃质薄膜被蚀刻, 早期的火山灰活性得到大幅提升, 可与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步反应生成水化硅酸钙凝胶, 以降低水泥有效成分硅酸三钙 (C_3S) 周围的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度, 从而进一步加速 C_3S 的水化, 产生更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

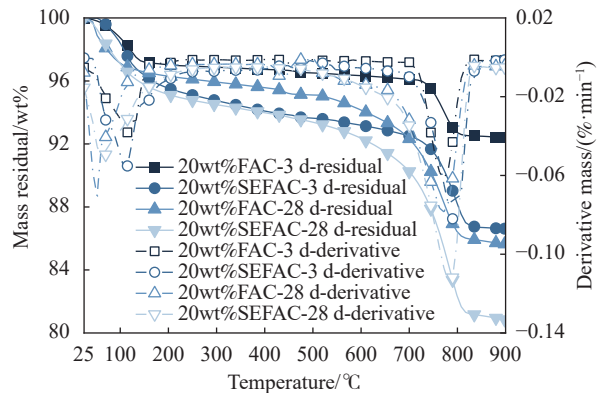


图 7 20wt%FAC 和 20wt%SEFAC 的 TG 试验结果

Fig. 7 TG test results for 20wt%FAC and 20wt%SEFAC

表 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和结合水含量

Table 4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and non-evaporable water contents

Mixture ID	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ content/%		Non-evaporable water content/%	
	3 d	28 d	3 d	28 d
20wt%FAC	7.1	15.2	3.7	5.8
20wt%SEFAC	10.8	19.8	7.3	8.6

以显著改善早龄期的水泥水化过程, 从而大幅提高试验组 20wt%SEFAC 在养护 3 d 时的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和结合水含量, 热重试验的结果为 SEFAC 的内养护作用和增强的火山灰反应活性提供了有力支撑。

2.2 混凝土力学性能测试结果

2.2.1 抗压强度

图 8 为 3 d 和 28 d 时各试验组的抗压强度测试结果。与掺入未蚀刻 FAC 的试验组 20wt%FAC 相比, 掺入 20wt%SEFAC 后混凝土的抗压强度得到显著提升, 3 d 和 28 d 抗压强度分别提高了 11.9% 和 15.8%。然而, 当 SEFAC 掺量提升至 40wt% 时, 无论是 3 d 还是 28 d 抗压强度均大幅下降, 与试验组 20wt%FAC 相比分别下降了 11.0% 和 10.3%。由前述分析可知, SEFAC 释放的内养护水和增强的火山灰反应活性促进了水泥水化, 因此提高了混凝土的抗压强度。然而, SEFAC 的中空结构和表面的多孔特征降低了其自身强度, 因此当 SEFAC 掺量较高时, 未反应的 SEFAC 易成为基体受压破坏时的薄弱区域, 从而影响混凝土的抗压强度。

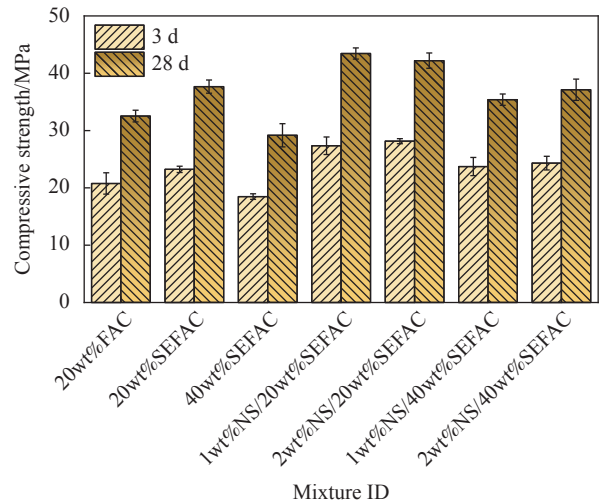


图 8 不同 SEFAC 和 NS 掺量混凝土的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength of concrete containing different SEFAC and NS contents

此外, 掺入 NS 使混凝土的抗压强度得到进一步改善。一方面, NS 本身可与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 C-S-H, 增强混凝土结构密实度; 另一方面, 由于 NS 的表面效应, 使得水化产物能够以 NS 为晶核持续增长, 使水化产物形成以 NS 为核心的网络增强结构^[32], 从而改善混凝土的抗压性能。但由于 NS 的比表面积较高, 在混凝土拌合过程

中容易产生二次团聚，因此 NS 对混凝土抗压性能的增强效果与其掺量密切相关。由图 8 可知，当 SEFAC 掺量为 20wt% 时，NS 的最佳掺量为 1.0wt%，而当 SEFAC 掺量为 40wt% 时，NS 的最佳掺量为 2.0wt%。这可能是因为提高 SEFAC 掺量而增加的内养护水可缓解 NS 的团聚现象，所以改善 NS 的增强效应。同时，分散在 SEFAC 周围的 NS 可通过填充、晶核和火山灰效应来增强 SEFAC 的界面，从而改善 SEFAC 的承压能力，进而提高混凝土的抗压强度。

2.2.2 劈裂抗拉强度

各试验组的劈裂抗拉强度测试结果如图 9 所示。对比图 8 和图 9 可看出，掺入 SEFAC 对不同龄期混凝土劈裂抗拉强度的影响与其对抗压强度的影响相似，即随着 SEFAC 掺量的增加，强度呈先上升后下降的变化趋势。当 SEFAC 掺量为 20wt% 时，3 d 和 28 d 劈裂抗拉强度分别提高了 9.5% 和 13.1%，而当 SEFAC 掺量持续增加到 40wt% 时，混凝土的 3 d 和 28 d 劈裂抗拉强度分别下降了 10.3% 和 10.8%。

类似地，掺入 NS 后混凝土的劈裂抗拉强度也得到显著提升。当 SEFAC 掺量为 20wt% 时，尽管 NS 掺量由 1.0wt% 增加至 2.0wt% 导致了 28 d 劈裂抗拉强度产生小幅下降，但其对 3 d 劈裂抗拉强度仍然起到了增强作用。一方面，SEFAC 释放的内养护水可优化水泥的水化环境，显著改善水泥的早龄期水化过程。另一方面，NS 作为纳米粒子，其晶核作用显著且火山灰反应活性较高，可生成

大量的 C-S-H，通过水化填充将 SEFAC 与砂浆紧密结合，降低受力过程中裂缝附近处的应力集中，与 SEFAC 形成“正交互效应”，从而大幅提高混凝土早龄期的劈裂抗拉强度，SEFAC 与 NS 的协同增强机制如图 10 所示。

2.3 混凝土微观测试结果

2.3.1 微观形貌

图 11 为不同试验组混凝土的 SEM 图像。从图 11(a) 可看出，加入未经过表面蚀刻的 FAC，基体内的细微裂缝较多，FAC 的边界明显，与基体粘结不紧密，从而影响微观结构的稳定性，造成了较弱的宏观力学性能。当掺入 SEFAC 后，由图 11(b) 可知，SEFAC 的表层与浆体的交融性较好，边界模糊，且二者之间未发现明显的薄弱界面，说明表面蚀刻后 SEFAC 可与基体形成较好的机械咬合与粘结。这是由于预湿后的 SEFAC 可在混凝土养护过程中释放出预先吸入的水分，提高基体内部的水化程度，通过水化填充将 SEFAC 和砂浆紧密结合在一起。加入 NS 后 (图 11(c))，在 SEFAC 界面附近可识别出大量的 C-S-H，SEFAC 与基体的粘结得到进一步增强，这是由于分散在 SEFAC 周围的 NS 粒子通过火山灰反应生成了大量的 C-S-H 以提高 SEFAC 界面的粘结力，不仅增强了基体内部结构的密实度，还在 SEFAC 周围形成一层水化程度较高、结构较致密、范围模糊的界面过渡区，可减少外力作用下因 SEFAC 和水泥砂浆变形不一致而产生的微裂纹，从而提高混凝土强度。

对比图 11(d) 和图 11(e) 可发现，提高 NS 掺量对水化产物形态具有一定影响。对于试验组 1wt%NS/20wt%SEFAC，SEFAC 和 NS 的掺量分别为 20wt% 和 1.0wt% 时，能够在浆体中识别出大量细绒状 C-S-H，且与其他水化产物如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt 等紧密交织形成致密的网络结构，明显降低了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的定向排列，从而改善基体微观结构的稳定性，提高强度。当 NS 掺量提高至 2.0wt% 后，过多的 NS 颗粒产生团聚并附着包裹着未反应的水泥颗粒，阻碍水泥水化进程，尽管在浆体中仍然可识别出大量的水化产物，但水化产物的分布较为分散且水化产物间的空隙较多，影响结构的致密性，降低混凝土强度。然而，当 SEFAC 掺量为 40wt% 时，掺入 2.0wt%NS 并未对基体的微观形貌产生明显的负面影响，如图 11(f) 所示。

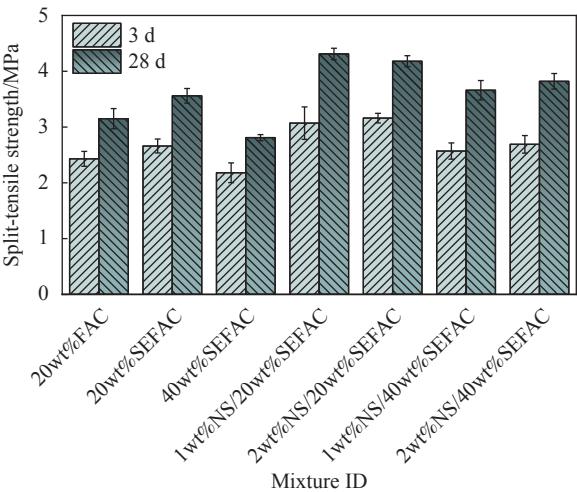


图9 不同 SEFAC 和 NS 掺量混凝土的劈裂抗拉强度
Fig. 9 Split-tensile strength of concrete containing different SEFAC and NS contents

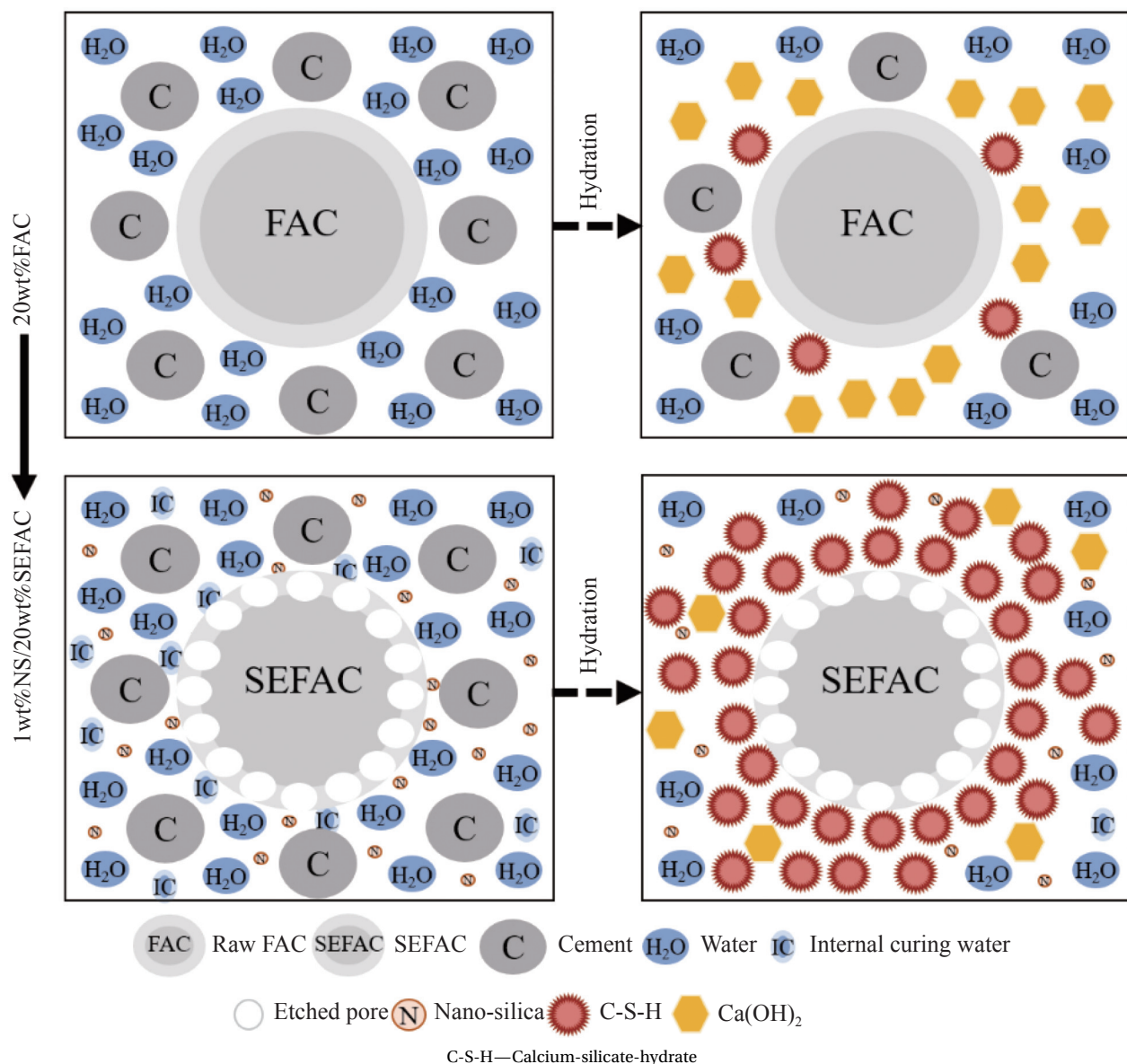


图 10 SEFAC 和 NS 的协同增强机制

Fig. 10 Synergistic reinforcing mechanism of SEFAC and NS

提高 SEFAC 掺量意味着引入更多的内养护水, 这些内养护水可通过促进水泥水化来降低 NS 团聚效应的负面作用^[25], 因此试验组 2wt%NS/40wt%SEFAC 中的水化产物依然致密。此外, 在 2wt%NS/40wt%SEFAC 组中可识别出大量的 AFt, 这是因为 SEFAC 在水泥初凝前释放的游离水不能用于内养护^[33], 反而提高了附近浆体的水胶比, 所以生成了大量 AFt。

2.3.2 元素分布与水化产物成分

对 20wt%FAC、20wt%SEFAC 和 1wt%NS/20wt%SEFAC 测试 FAC 或 SEFAC 附近的元素分布, 每组共选取 40 个测点, 相邻测点的间距为 1 μm, 测

点选取的具体方案如图 12 所示。各组的元素分布结果如图 13 所示。对比试验组 20wt%FAC 和 20wt%SEFAC 可知, 加入表面蚀刻 SEFAC 后明显提高了浆体中 Si 和 Al 元素的含量, 尤其是在 SEFAC 边界处, 表明本文采用的表面蚀刻方法可通过溶解 SEFAC 的表层物质而促进其内部有效反应元素的释放, 从而提高 SEFAC 的早期火山灰反应活性。此外, 无论加入 FAC 还是 SEFAC, 浆体中 Ca 元素的分布始终在相近的范围内波动, 未呈现出显著差异。在此基础上继续掺入 NS, 没有进一步提高 Al 元素的含量, 但却显著提高了 Si 元素的含量, 并使 Si 和 Al 元素的含量始终维持在较

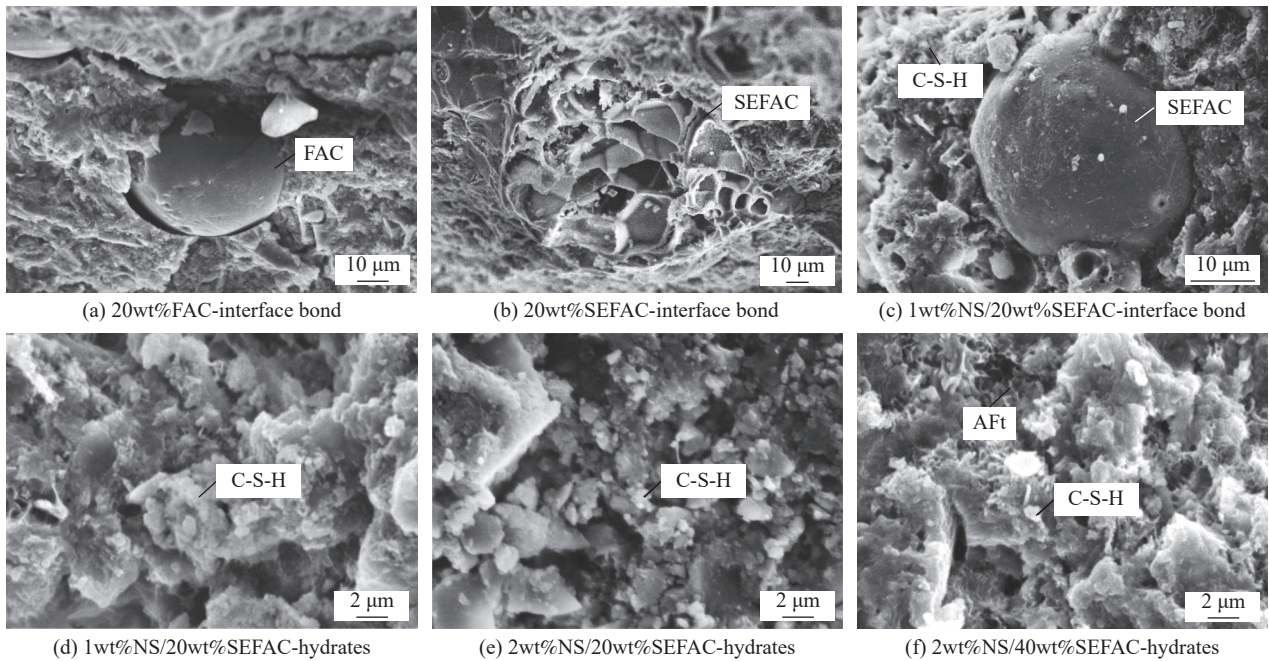


图 11 不同 SEFAC 和 NS 掺量混凝土的微观形貌

Fig. 11 Microstructure of concrete containing different SEFAC and NS contents

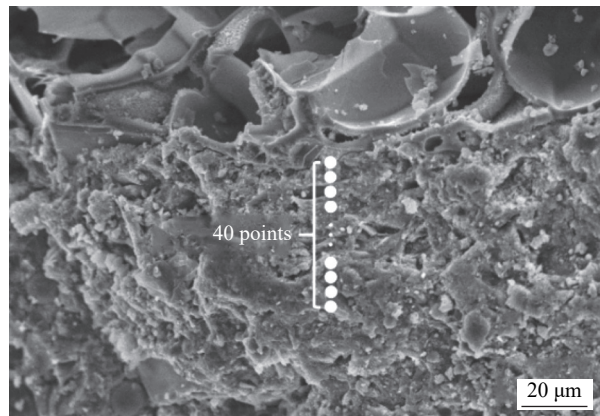


图 12 SEM-EDS 的测试点选取方案

Fig. 12 Testing points scheme for SEM-EDS characterization

高的水平上，未产生明显的向下波动变化。这意味着掺入 NS 并不会提高 SEFAC 中的有效元素 Si 和 Al 的释放强度，但其自身会增加浆体中 Si 元素

的含量。此外，NS 纳米粒子可通过晶核作用不断诱导和促进 C-(A)-S-H 的形成，从而使 Si 和 Al 元素的含量保持较高的占比。由以往研究可知，Si/Ca 和 Al/Ca 的比率越高，C-(A)-S-H 含量越高，越有利于混凝土结构的致密稳定和强度发展^[34-36]。因此，掺入 SEFAC 和 NS 均可改善浆体的水化产物组成，提高 C-(A)-S-H 含量，分散在 SEFAC 周围的 NS 粒子还可进一步优化 SEFAC 与浆体的界面过渡区，生成致密的水化凝胶产物紧密包裹在 SEFAC 周围，这一结果与 28 d 时混凝土力学性能和微观形貌测试结果相呼应，表明掺入 NS 可有效增强 SEFAC 的界面性能，从而改善混凝土力学性能和微观结构。尽管如此，掺入 SEFAC 和 NS 会显著提高混凝土的成本。因此，后续研究需进一步优化 FAC 的蚀刻流程，提高蚀刻效率，以通

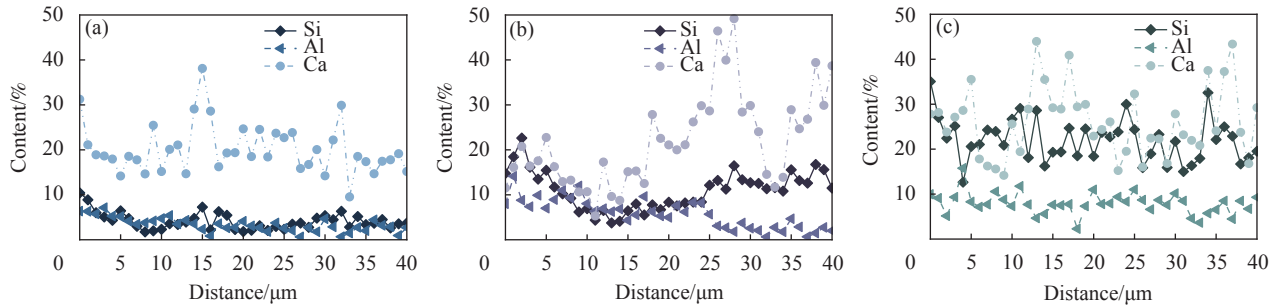


图 13 20wt%FAC (a)、20wt%SEFAC (b) 和 1wt%NS/20wt%SEFAC (c) 的元素分布结果

Fig. 13 Elemental distribution results of 20wt%FAC (a), 20wt%SEFAC (b) and 1wt%NS/20wt%SEFAC (c)

过规模化生产降低 SEFAC 的生产成本, 同时完善 SEFAC 和 NS 的掺量配比研究, 满足不同情景对混凝土强度的要求, 降低 NS 对混凝土成本的影响。

3 结论

(1) 采用的化学蚀刻工艺可对粉煤灰漂珠 (FAC) 进行有效的表面蚀刻, 且不会改变活性物相组成, 使表面蚀刻 FAC (SEFAC) 具有良好的吸、释水特征, 从而产生内养护效应, 并通过加速 SEFAC 中的 Si 和 Al 等有效元素的迁移而提高其早期火山灰反应活性。因此, 引入 SEFAC 显著提高了基体的水化程度, 当 SEFAC 掺量为 20wt% 时, 3 d 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化产物结合水含量分别提高了 52.1% 和 97.3%, 28 d 时分别提高了 30.3% 和 48.3%。

(2) 引入 SEFAC 可有效提升混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度, 但 SEFAC 自身的中空结构使其易成为外力破坏时的薄弱区域, 因此当 SEFAC 掺量提高至 40wt% 时, 28 d 抗压和劈裂抗拉强度均大幅下降, 分别降低了 10.3% 和 10.8%。

(3) 掺入纳米 SiO_2 (NS) 可显著改善 SEFAC 对混凝土力学性能的负面作用。当 SEFAC 含量为 20wt% 时, NS 掺量为 1.0wt% 时混凝土力学性能的增强效果最佳。当 SEFAC 含量为 40wt% 时, 掺入 2.0wt% NS 对混凝土抗压和劈裂抗拉强度的提升更为显著。提高 SEFAC 掺量意味着引入更多的内养护水, 可通过促进水泥水化来降低 NS 团聚效应的负面作用。

(4) 微观试验结果表明, NS 与 SEFAC 的相容性较好, 协同增强效果显著。SEFAC 可通过释放内养护水促进生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以增强 NS 的火山灰反应, 进而生成大量的水化硅酸钙 (C-S-H) 提高 SEFAC 界面的粘结力, 优化基体内部的界面过渡区, 改善浆体的水化产物组成, 提高 Si/Ca 和 Al/Ca 的比率, 有利于混凝土结构的致密稳定和强度发展。

参考文献:

- [1] FERNANDO S, GUNASEKARA C, LAW D W, et al. Long-term mechanical properties of blended fly ash-rice husk ash alkali-activated concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 2022, 119(5): 174-186.
- [2] GU C P, YAO J K, HUANG S L, et al. Study on early-age tensile properties of high volume fly ash concrete[J]. *Materials and Structures*, 2022, 55(5): 135.

- [3] MEENA A, SINGH N, SINGH S P. High-volume fly ash self consolidating concrete with coal bottom ash and recycled concrete aggregates: Fresh, mechanical and microstructural properties[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 63: 105447.
- [4] HASIM A M, SHAHID K A, ARIFFIN N F, et al. Coal bottom ash concrete: Mechanical properties and cracking mechanism of concrete subjected to cyclic load test[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 346: 128464.
- [5] ZHANG Y T, FAN Z W, SUN X W, et al. Utilization of surface-modified fly ash cenosphere waste as an internal curing material to intensify concrete performance[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 358: 132042.
- [6] RHEINHEIMER V, WU Y P, WU T, et al. Multi-scale study of high-strength low-thermal-conductivity cement composites containing cenospheres[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 80: 91-103.
- [7] BROOKS A L, SHEN Z L, ZHOU H Y. Development of a high-temperature inorganic synthetic foam with recycled fly-ash cenospheres for thermal insulation brick manufacturing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 246: 118748.
- [8] HUANG X Y, RANADE R, ZHANG Q, et al. Mechanical and thermal properties of green lightweight engineered cementitious composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 48: 954-960.
- [9] ZHOU Y W, XI B, SUI L L, et al. Development of high strain-hardening lightweight engineered cementitious composites: Design and performance[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 104: 103370.
- [10] HANIF A, LU Z Y, LI Z J. Utilization of fly ash cenosphere as lightweight filler in cement-based composites—A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 373-384.
- [11] WANG J Y, ZHANG M H, LI W, et al. Stability of cenospheres in lightweight cement composites in terms of alkali-silica reaction[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(5): 721-727.
- [12] LIU F J, WANG J L, QIAN X, et al. Internal curing of high performance concrete using cenospheres[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 95: 39-46.
- [13] ZHANG Y T, SUN X W, ZHU X Y, et al. Multi-criteria optimization of concrete mixes incorporating cenosphere waste and multi-minerals[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 133102.
- [14] CHEN P Y, TAN W B, QIAN X, et al. Improving the pore structure of perforated cenospheres for better internal curing performance[J]. *Materials and Design*, 2022, 222: 111047.
- [15] 梁圣, 崔宏志, 徐丹玥. 纳米 SiO_2 改性轻骨料混凝土性能 [J]. *复合材料学报*, 2019, 36(2): 498-505.

LIANG Sheng, CUI Hongzhi, XU Danyue. Properties of nano- SiO_2 modified lightweight aggregate concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(2): 498-505(in

- Chinese).
- [16] WEI Y, KONG W K, WANG Y Q. Strengthening mechanism of fracture properties by nano materials for cementitious materials subject to early-age frost attack[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 119: 104025.
- [17] WANG X Y, DONG S F, ASHOUR A, et al. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 240: 117942.
- [18] YAZDI M A, GRUYAERT E, TITTELBOOM K V, et al. Treatment with nano-silica and bacteria to restore the reduced bond strength between concrete and repair mortar caused by aggressive removal techniques[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 120: 104064.
- [19] LI L, XUAN D X, CHU S H, et al. Efficiency and mechanism of nano-silica pre-spraying treatment in performance enhancement of recycled aggregate concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301: 124093.
- [20] 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).
- [21] ZHANG P Y, XIE N, CHENG X, et al. Low dosage nano-silica modification on lightweight aggregate concrete[J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2018, 8: 1847980418761283.
- [22] SONG X B, LI C Z, CHEN D D, et al. Interfacial mechanical properties of recycled aggregate concrete reinforced by nano-materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 270: 121446.
- [23] SAFIUDIN M, GONZALEZ M, CAO J W, et al. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete[J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2014, 15(10): 940-949.
- [24] ZHAO Z F, QI T Q, ZHOU W, et al. A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2020, 9(1): 303-322.
- [25] ZHANG Y T, ZHU X Y. Effect of nano-silica on the mechanical performance and microstructure of silicon-aluminum-based internal-cured concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 65: 105735.
- [26] ZHANG Y T, SUN X W. Synergistic effects of nano-silica and fly ash on the mechanical properties and durability of internal-cured concrete incorporating artificial shale ceramicsite[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 66: 105905.
- [27] 中华人民共和国交通运输部. 公路工程水泥及水泥混凝土试验规程: JTG 3420—2020[S]. 北京: 人民交通出版社, 2020.
- Ministry of Transport of the People's Republic of China. Testing methods of cement and concrete for highway engineering: JTG 3420—2020[S]. Beijing: China Communications Press, 2020(in Chinese).
- [28] LI X S, SHUI Z H, YU R, et al. Magnesium induced hydration kinetics of ultra-high performance concrete (UHPC) served in marine environment: Experiments and modeling[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 1056-1068.
- [29] MISHRA G, WARDA A, SHAH S P. Carbon sequestration in graphene oxide modified cementitious system[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 62: 105356.
- [30] 王冲, 张聪, 刘俊超, 等. CaCO_3 对硅酸盐水泥水化特性的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(3): 824-830.
- WANG Chong, ZHANG Cong, LIU Junchao, et al. Influence of nano- CaCO_3 on hydration characteristic of portland cement[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(3): 824-830(in Chinese).
- [31] MEHDIZADEH H, JIA X X, MO K H, et al. Effect of water-to-cement ratio induced hydration on the accelerated carbonation of cement pastes[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 280: 116914.
- [32] BAI S, GUAN X C, LI G Y. Early-age hydration heat evolution and kinetics of Portland cement containing nano-silica at different temperatures[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 334: 127363.
- [33] YANG L, SHI C J, LIU J H, et al. Factors affecting the effectiveness of internal curing: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 121017.
- [34] ZHANG Y T, SUN X W. A comprehensive assessment of nanomaterials reinforced lightweight aggregate concrete containing high-volume artificial shale ceramicsite[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 84: 108696.
- [35] 肖杰, 龙晨杰, 何建刚, 等. 大掺量激活钢渣微粉-水泥稳定碎石性能及围观特性 [J]. 中国公路学报, 2021, 34(10): 204-215.
- XIAO Jie, LONG Chenjie, HE Jiangang, et al. Performance and micro characteristics of cement stabilized macadam with a large amount of activated steel slag powder[J]. *China Journal of Highway and Transport*, 2021, 34(10): 204-215(in Chinese).
- [36] NIE S, HU S G, WANG F Z, et al. Pozzolanic reaction of lightweight fine aggregate and its influence on the hydration of cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 153: 165-173.