

文章编号:1007-9629(2023)06-0687-10

纳米 SiO₂ 与 VAE 复合改性水泥基材料的耐久性能

王智鑫¹, 梅军鹏^{1,2,*}, 廖宜顺^{1,2}, 李海南³, 牛寅龙⁴

(1. 武汉科技大学 城市建设学院, 湖北 武汉 430065; 2. 武汉科技大学 高性能工程结构研究院, 湖北 武汉 430065; 3. 武汉纺织大学 工程造价系, 湖北 武汉 430200; 4. 中建三局 第一建设工程 有限责任公司, 湖北 武汉 430040)

摘要:研究了单掺乙烯-醋酸乙烯酯共聚乳胶粉(VAE)和复掺 VAE/纳米 SiO₂(NS)对水泥基材料抗氯离子渗透性能、抗硫酸盐侵蚀性能和吸水率的影响,并通过 X 射线衍射仪、热分析仪、扫描电子显微镜、压汞仪和红外光谱仪等探究了其作用机理.结果表明:单掺 VAE 和复掺 VAE/NS 均可提高材料的抗氯离子渗透性能以及抗硫酸盐侵蚀性能,降低其总吸水率,且复掺效果优于单掺;单掺 VAE 可以改善材料的水化特性,有害孔和多害孔减少了 65.3%,但增大了最可几孔径和界面过渡区的钙硅比;复掺 VAE/NS 可进一步改善材料的水化特性,有害孔和多害孔减少了 82.6%,提高了水化硅酸钙(C-S-H)的生成量和聚合度,增强了材料的耐久性能.

关键词:纳米 SiO₂; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚乳胶粉; 氯离子渗透; 硫酸盐侵蚀; 吸水率; 孔结构

中图分类号: TU528.31

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.06.015

Durability of Cement-Based Materials with Nano SiO₂ and VAE Composite Modification

WANG Zhixin¹, MEI Junpeng^{1,2,*}, LIAO Yishun^{1,2}, LI Hainan³, NIU Yinlong⁴

(1. School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China;
2. Institute of High Performance Engineering Structure, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China; 3. Department of Construction Cost, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China;
4. First Engineering Co., Ltd., China Construction Third Bureau, Wuhan 430040, China)

Abstract: The chloride penetration resistance, sulphate erosion resistance and water absorption were used to investigate the effect of single addition of ethylene-vinyl acetate copolymer powder (VAE) and composite addition of VAE/ nano SiO₂ (NS) on durability of cement-based materials. Attempt was made to explore the influence mechanism of single addition of VAE and composite addition of VAE/NS on the durability of cement-based materials by means of X-ray diffractometer, thermal analyzer, scanning electronic microscope, mercury porosimeter and Fourier transform infrared spectrometer. The results show that both single addition of VAE and composite addition of VAE/NS can improve the chloride penetration resistance and sulfate resistance, and decrease the total water absorption, and the effect of composite addition is better than that of single addition. The single addition of VAE improves the hydration properties, and reduces the harmful and multi-harmful pores by 65.3%, but increases the most probable aperture and the $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ value of interface transition zone. The composite addition of VAE/NS further improves the hydration properties, reduces the harmful and multi-harmful pores by 82.6%, significantly

收稿日期:2022-07-18; 修订日期:2022-09-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51908434);湖北省教育厅科学技术研究计划项目(Q20191706);硅酸盐建筑材料国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(SYSJJ2022-20)

第一作者:王智鑫(1995—),男,河南漯河人,武汉科技大学硕士生.E-mail:1281054652@qq.com

通讯作者:梅军鹏(1986—),男,河南漯河人,武汉科技大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail:meijunpeng2006@126.com

increases the amount of hydrate calcium silicate(C-S-H) generation and the degree of polymerization, and thus enhances the durability of cement-based materials.

Key words: nano SiO₂; ethylene-vinyl acetate copolymer powder(VAE); chlorine ion penetration; sulphate erosion; water absorption; pore structure

水泥基材料常被用于各种恶劣的自然环境中,如冻融循环^[1]、海水侵蚀^[2]和碳化^[3],降低了工程设施的使用寿命.掺入聚合物以提高水泥基材料的耐久性是一种较为普遍和有效的方法.Mohammed等^[4]研究表明,掺入乙烯-醋酸乙烯酯共聚乳胶粉(VAE)可以显著降低水泥基材料的毛细吸水率,改善其微观结构,提高材料的抗氯离子渗透性能.钱逸文^[5]指出,适量掺入VAE可以改善水泥基材料的长期抗硫酸盐侵蚀性能,提高材料的抗蚀系数.

纳米SiO₂(NS)是一种具有火山灰活性的纳米材料,常用于优化孔结构,增强试样的耐久性能^[6].Zhang等^[7]研究表明,掺入NS可以降低试样的干燥失重率和吸水率,降低氢氧化钙(CH)的量,增强试样的耐久性能.同时,由于纳米材料与聚合物之间的界面是微细观的,可以消除无机物与聚合物不匹配的问题^[8],发挥各自的优点,有利于增强其耐久性能.然而,目前对纳米材料/聚合物复合改性水泥基材料的研究主要集中在力学性能^[9]和水化产物^[10]等方面,关于耐久性方面的研究较少.

本文通过抗氯离子渗透试验、抗硫酸盐侵蚀试验和吸水率试验,并使用X射线衍射仪(XRD)、综合热分析仪(DSC-TG)、扫描电子显微镜(SEM)、压汞仪(MIP)和傅里叶红外光谱(FTIR)等微观测试手段,探究单掺VAE和复掺VAE/NS对水泥基材料耐久性能的影响及其作用机理,以期纳米粒子/聚合物在水泥基材料中的应用提供一定的技术支撑和理论指导.

1 试验

1.1 原材料及配合比

水泥为42.5级普通硅酸盐水泥;粉煤灰(FA)

为F类Ⅱ级粉煤灰,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成或水胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比)见表1;细骨料为石英砂,粒径为0.18~0.85 mm(20~80目);减水剂为聚羧酸高效减水剂(PCE),固含量约为50%;纳米SiO₂的比表面积为300 m²/g,粒径为7~40 nm,掺量为胶凝材料质量的3.0%,微观结构如图1所示;VAE为可再分散乳胶粉,固含量不低于98%,粒径约为150 μm,掺量为胶凝材料质量的3.0%;消泡剂(AA)为改性有机硅消泡剂,透明液体,有效成分98%,掺量为VAE质量的3.0%;水胶比(m_w/m_b)为0.25;拌和水为自来水.砂浆的配合比如表2所示.减水剂掺量分别为胶凝材料质量的0.5%和2.8%,通过调整减水剂掺量将水泥净浆的流动度控制在160~200 mm.

表1 水泥和粉煤灰的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement and fly ash

	w/%								
Material	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	IL
Cement	60.08	19.73	5.97	3.54	1.77	0.11	0.93	2.77	4.21
FA	3.99	44.83	35.25	4.14	0.27	0.42	1.24	1.40	7.31

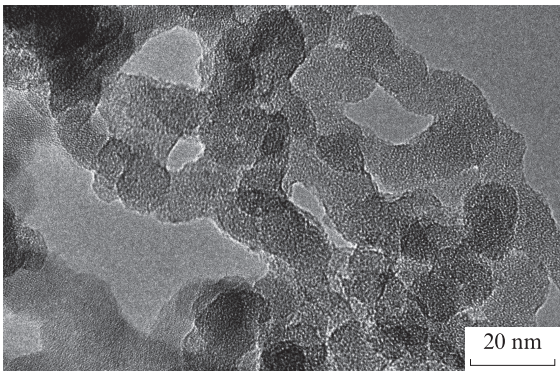


图1 NS的微观结构
Fig.1 Microstructure of NS

表2 砂浆的配合比
Table 2 Mix proportions of mortars

Sample	Mix proportion/g					w(NS)/%	w(VAE)/%	w(PCE)/%
	Cement	FA	Sand	Total water	AA			
Control	576.000	144.000	1 080.000	180.000	0	0	0	0.5
VAE3	576.000	144.000	1 080.000	180.000	0.648	0	3.0	0.5
S3V3	576.000	144.000	1 080.000	180.000	0.648	3.0	3.0	2.8

Note: Total water is composed of the added water and the water in the PCE.

1.2 试验方法

抗氯离子渗透性能:参照GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中的要求进行快速氯离子迁移系数的测试(RCM)试验,试验采用直径为100 mm的圆柱体试样,分别测定不同龄期试样的非稳态氯离子迁移系数(D_{RCM});参照AASHTO T259 02R—2006《Standard method of test for resistance of concrete to chloride ion penetration》中的要求进行氯离子自然扩散试验,将标准养护28 d后的试样放入5%(质量分数)NaCl溶液中浸泡30、60、120、180 d后,分层(0~3、6~9、12~15、18~21、24~27 mm)取样,研磨萃取,采用“莫尔法”测定不同深度样品中的自由氯离子含量,并根据Fick第二定律计算自由氯离子扩散系数(D_a)。

抗硫酸盐侵蚀性能:水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能参照GB/T 749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》中的要求进行,侵蚀液为5%的Na₂SO₄溶液。将试样标准养护28 d后放入侵蚀溶液中,分别测量侵蚀30、60、90、180、240、300 d后的抗压强度,并根据式(1)计算耐蚀系数(K ,%)。

$$K = \frac{f_{ss}}{f_w} \times 100\% \quad (1)$$

式中: f_{ss} 为硫酸盐浸泡后的抗压强度,MPa; f_w 为水中养护的抗压强度,MPa。

吸水率:吸水率试验参照ASTM C1585-13《Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes》中的要求进行,试验采用直径100 mm的圆柱体试样,分别记录1、5、10、20、30、60 min、2~6 h、1~7 d的质量,并根据式(2)计算吸水率(I ,mm)。根据吸水率计算结果分别对6 h前和6 h后的数据进行线性拟合,所得直线斜率即为初始吸水速率和二次吸水速率。

$$I = \frac{m_t}{ad} \quad (2)$$

式中: m_t 为 t 时刻试样的质量变化,g; a 为试样的暴露面积,mm²; d 为水的密度,g/cm³。

按照表2分别制备用于微观测试的砂浆和净浆样品。界面过渡区(ITZ)分析使用JSM-6610型SEM及其配套的Quantax200-30型电制冷能谱仪(EDS);物相分析分别采用Bruker D8 Advance型XRD和STA449C/3/G型DSC-TG,XRD扫描速率为8(°)/min,扫描范围为10°~70°,DSC-TG测试气氛为N₂,升温范围为30~1 000 °C。孔结构表征采用PoreMaster-33型MIP,接触角为140°。光谱分析采用Nicolet iS50型FTIR,波长范围为4 000~400 cm⁻¹

(2.5~25.0 μm)。

2 结果与讨论

2.1 抗氯离子渗透性能

不同龄期不同试样的非稳态氯离子迁移系数如表3所示。由表3可知,相较于试样Control,试样VAE3 30、180 d的 D_{RCM} 值分别降低了22.8%和22.9%;掺入NS进一步提高了试样的抗氯离子渗透性能,复掺VAE/NS试样S3V3 30、180 d的 D_{RCM} 值分别较试样VAE3降低了13.8%和18.5%。

表3 不同龄期试样的非稳态氯离子迁移系数
Table 3 D_{RCM} values of samples at different ages

	m ² /s			
Sample	30 d	60 d	120 d	180 d
Control	5.412×10^{-12}	5.215×10^{-12}	5.087×10^{-12}	4.985×10^{-12}
VAE3	4.176×10^{-12}	4.166×10^{-12}	3.955×10^{-12}	3.845×10^{-12}
S3V3	3.600×10^{-12}	3.327×10^{-12}	3.212×10^{-12}	3.134×10^{-12}

不同浸泡龄期下不同体系试样的不同深度自由氯离子含量及拟合结果如图2所示。由图2可知:所有试样的自由氯离子浓度均随着扩散深度的增加迅速降低,且随着浸泡龄期的延长而逐步增加;试样Control中的自由氯离子浓度最高,掺入VAE后,试样VAE3不同浸泡龄期下不同深度的自由氯离子明显减少,抗氯离子渗透性能显著增强;进一步掺入NS后,试样S3V3的自由氯离子浓度进一步降低,主要原因是NS可以促进VAE的脱水聚合成膜^[11],限制氯离子向内部迁移,同时VAE和NS发挥“微集料”效应^[9],填充孔隙,阻碍氯离子移动。

根据Fick第二定律计算自由氯离子扩散系数,结果如表4所示。由表4可知,相较于试样Control,试样VAE3在30、180 d浸泡龄期时的 D_a 值分别降低了45.1%和57.1%;进一步掺入NS后,试样S3V3在30、180 d浸泡龄期的 D_a 值较试样VAE3分别降低了32.1%和24.8%。结果表明,单掺VAE和复掺VAE/NS均可有效降低试样中的自由氯离子含量,提高水泥基材料的抗氯离子渗透性能,且复掺的效果优于单掺。

对比自然扩散法与RCM法测试结果可知,2种试验方法测得的氯离子扩散系数变化规律相同,即Control>VAE3>S3V3,但RCM法测得的 D_{RCM} 值明显大于自然扩散法测得的 D_a 值,这是由于氯离子扩散受到离子扩散驱动方式、对流现象、扩散龄期、氯离子固化与阻迁等诸多因素的影响^[12]。

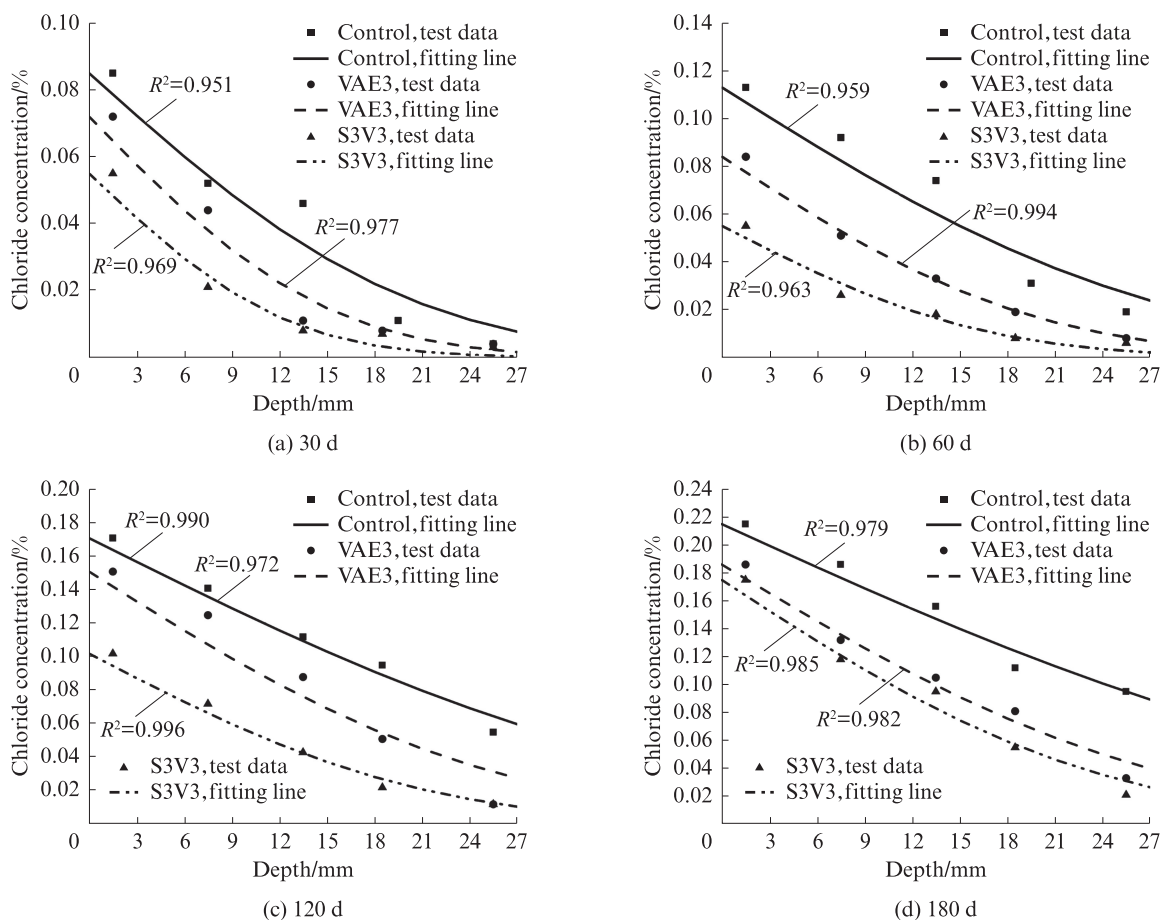


图2 不同浸泡龄期下不同体系试样的不同深度自由氯离子含量及拟合结果

Fig. 2 Free chloride ion concentration at different depths of different samples after different exposure age and the fitting results

表4 基于Fick第二定律的自由氯离子扩散系数
Table 4 D_a values based on Fick's second law

Sample	30 d	60 d	120 d	180 d
Control	4.237×10^{-12}	3.877×10^{-12}	3.476×10^{-12}	3.056×10^{-12}
VAE3	2.325×10^{-12}	1.992×10^{-12}	1.705×10^{-12}	1.310×10^{-12}
S3V3	1.578×10^{-12}	1.389×10^{-12}	1.146×10^{-12}	0.985×10^{-12}

2.2 抗硫酸盐侵蚀性能

不同侵蚀龄期试样的抗压强度如表5所示.由表5可知:

(1)所有试样的抗压强度随着侵蚀龄期的延长均呈现先增加后减小的趋势.试样Control、VAE3和S3V3的抗压强度分别在60、180、180 d达到峰值,表明单掺VAE和复掺VAE/NS均可明显提高试样的抗硫酸盐侵蚀性能.其原因主要是:试样的抗硫酸盐侵蚀性能与 Na_2SO_4 的扩散速率有关.由2.3可知,试样Control的总吸水率明显大于试样VAE3和S3V3, Na_2SO_4 以水为介质迅速侵入孔隙并与CH和水化硅酸钙(C-S-H)反应生成膨胀型产物,填充孔隙和裂缝,提高了试样的抗压强度^[13].

(2)随着侵蚀龄期的延长,大量水化产物转化

为膨胀型产物并在孔隙中堆积,引起了较大的膨胀压力,甚至可能产生裂缝,抗压强度随之降低.主要原因在于:试样VAE3和S3V3的总吸水率和离子扩散速率明显降低,孔溶液中的 SO_4^{2-} 浓度较低,硫酸盐侵蚀缓慢,抗硫酸盐侵蚀性能提高,且试样S3V3的吸水率更低,抗硫酸盐侵蚀性能优于试样VAE3.

试样在5% Na_2SO_4 溶液中的耐蚀系数如图3所示.由图3可知:随着侵蚀龄期的延长,所有试样的耐蚀系数均呈现先增加后减小的趋势;侵蚀60 d后,试样Control的耐蚀系数达到最大,这是由于膨胀型产物逐渐形成并填补孔隙和微裂缝,侵蚀抗压强度随着结构变得致密而增强,耐蚀系数逐渐增大;随着侵蚀龄期的继续延长,膨胀应力逐渐增加至临界拉应力时,试样损伤而导致抗压强度降低^[14],侵蚀300 d后,试样Control的耐蚀系数仅为79.9%;试样VAE3和S3V3的耐蚀系数随着侵蚀龄期的延长缓慢提高,侵蚀180 d后耐蚀系数达到峰值,侵蚀300 d后,试样VAE3和S3V3的耐蚀系数仍大于95%,抗硫酸盐侵蚀性能明显提高.

表5 不同侵蚀龄期试样的抗压强度
Table 5 Compressive strength of samples under different exposure ages

Sample	MPa											
	0 d(28 d)		30 d		60 d		90 d		180 d		240 d	
	W	SS	W	SS	W	SS	W	SS	W	SS	W	SS
Control	71.4	76.2	72.5	75.3	80.3	80.8	75.3	82.4	72.1	83.2	68.5	84.2
VAE3	48.2	59.2	58.5	65.3	66.5	70.2	71.8	80.7	82.7	82.5	80.5	84.1
S3V3	62.8	66.3	65.4	69.2	70.8	76.5	78.5	80.8	83.1	82.3	80.5	82.5

Note: In 0 d(28 d), 0 d indicates that the erosion age is 0 d, 28 d indicates that the specimen is 28 d, W(water) indicates that the erosion solution is water, and SS(sodium sulfate) indicates that the erosion solution is sodium sulfate.

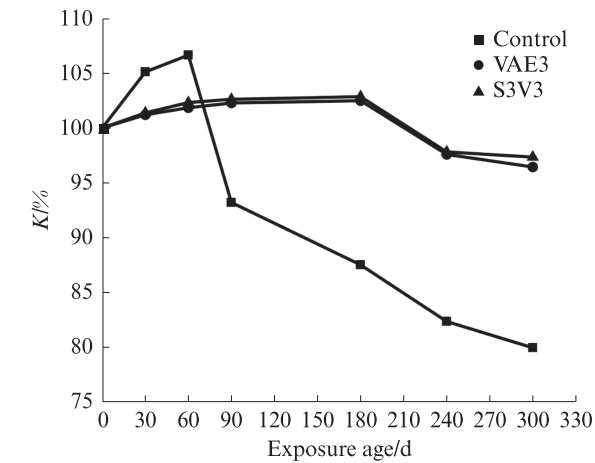


图3 试样在5%Na₂SO₄溶液中的耐蚀系数
Fig. 3 K values of samples in 5%Na₂SO₄ solution

2.3 吸水率

图4为试样的吸水率和吸水速率.由图4可知:相较于试样Control,试样VAE3快速吸水期(Ⅰ)的吸水率降低了46.3%,初始吸水速率降低了49.4%,但缓慢吸水期(Ⅱ)的吸水率提高了18.2%,二次吸水速率增加了37.2%;试样S3V3快速吸水期和缓慢吸水期的吸水率较试样Control分别降低了75.8%和48.1%,初

始吸水速率和二次吸水速率分别降低了76.4%和35.0%;单掺VAE降低了试样的总吸水率、快速吸水期的吸水率和初始吸水速率,提高了缓慢吸水期的吸水率和二次吸水速率,其原因主要是掺入VAE增加了试样的总孔隙率(见2.5);复掺VAE/NS可以大幅降低复合改性试样的总吸水率、初始吸水速率和二次吸水速率,对吸水率的降低效果优于单掺试样.

2.4 水化产物

试样3、28 d水化产物的XRD图谱如图5所示.由图5可知:

(1)试样VAE3 3、28 d的CH衍射峰强度均高于试样Control,表明试样VAE3中的CH含量较高.CH的定向生长和排布易导致水化产物的致密度降低^[15],且CH含量的提高可以促进硫酸盐侵蚀中膨胀型产物CaSO₄的生成,对耐久性是不利的.VAE的填充和成膜效应可以改善水泥基材料的微观结构,综合表现为单掺VAE小幅增强了试样的抗氯离子渗透性能和抗硫酸盐侵蚀性能,降低了快速吸水期的吸水率和初始吸水率,但增加了缓慢吸水期的吸水率和二次吸水速率.

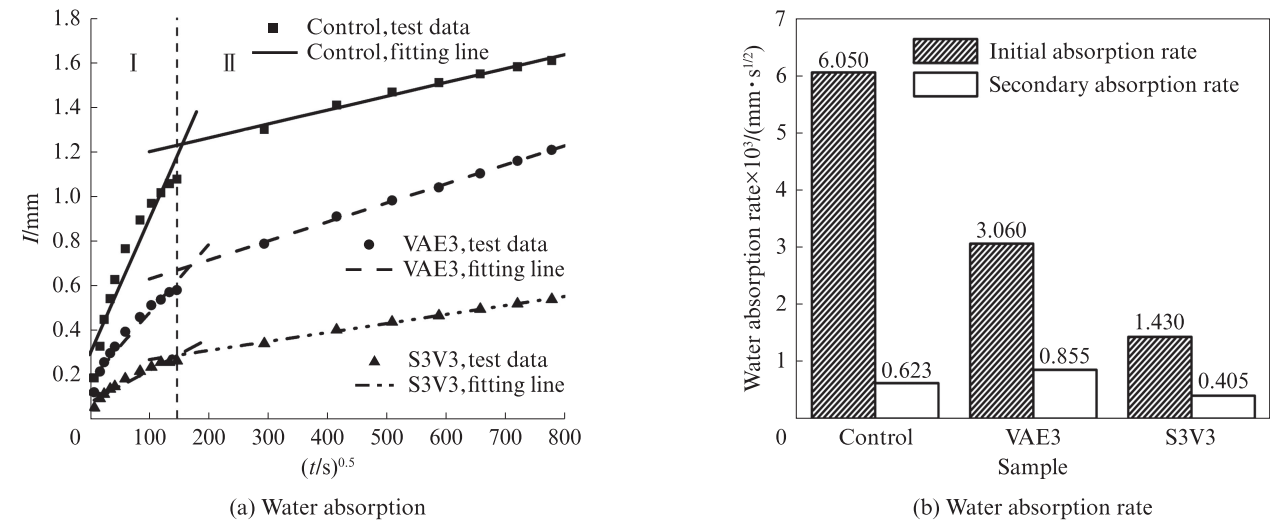
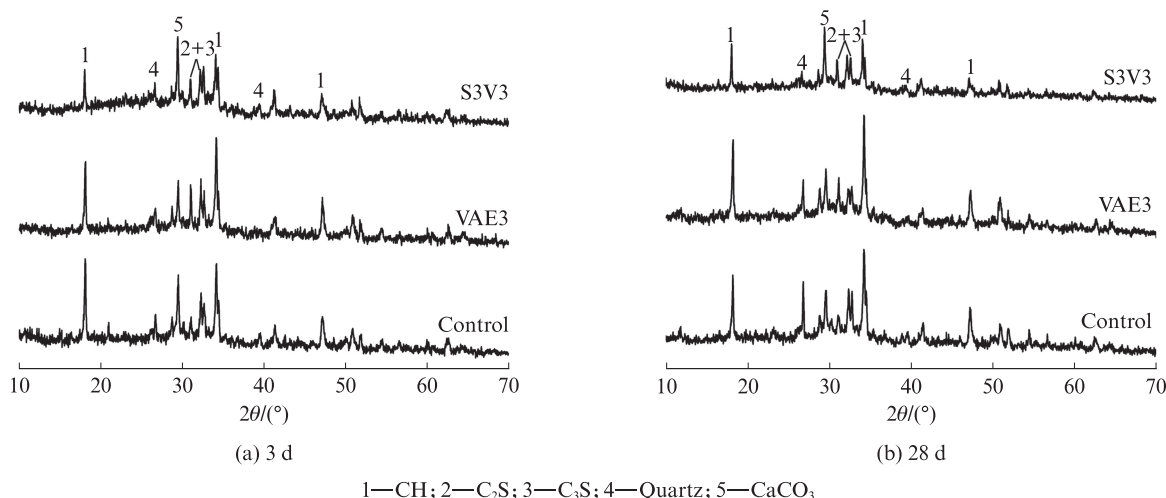


图4 试样的吸水率和吸水速率
Fig. 4 Water absorption and water absorption rate of samples



1—CH; 2—C₂S; 3—C₃S; 4—Quartz; 5—CaCO₃

图5 试样3、28 d水化产物的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of hydrate of samples at 3 d and 28 d

(2)试样S3V3 3、28 d的CH衍射峰强度均明显低于试样Control.同时掺入NS可以有效减少硫酸盐侵蚀中膨胀型产物的生成,有利于试样抗硫酸盐侵蚀性能的增强.

图6为试样水化28 d的DSC-TG曲线.根据测试结果计算与CH有关的吸热峰(CH的脱水和CaCO₃的热分解)对应的质量损失,并根据式(3)计算CH的含量($w(\text{CH})$),结果如表6所示.

$$w(\text{CH}) = L_{\text{CH}} \times \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{H}}} + L_{\text{CC}} \times \frac{M_{\text{CH}}}{M_{\text{C}}} \quad (3)$$

式中: L_{CH} 和 L_{CC} 分别为CH和CaCO₃的质量损失百分率,%; M_{CH} 、 M_{H} 和 M_{C} 分别为CH、H₂O和CO₂的相对分子质量.

从表6可以看出,各试样的CH含量顺序为VAE3>Control>S3V3,这与XRD衍射峰强度的变化规律一致.相较于试样Control,试样VAE3中CH的含量提高了15.4%,从水化产物致密程度及硫酸盐侵蚀的角度来说,不利于耐久性的提高;试样S3V3中

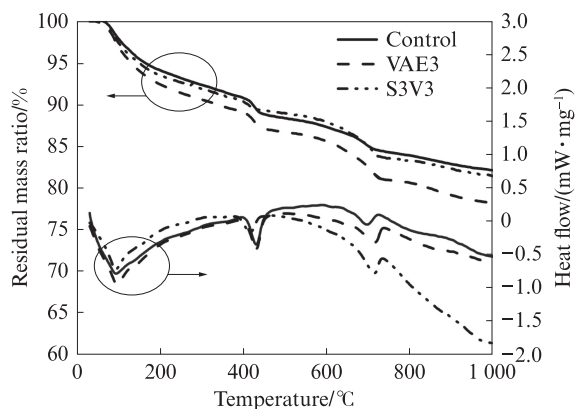


图6 试样水化28 d的DSC-TG曲线

Fig. 6 DSC-TG curves of samples at 28 d

表6 试样中的CH含量
Table 6 CH content of different samples

Sample	CH in hydrated paste	CH calculated by CaCO ₃	Total CH
Control	9.97	6.87	16.84
VAE3	9.80	9.63	19.43
S3V3	5.71	9.07	14.78

CH的含量较试样VAE3降低了23.9%,表明掺入NS降低了试样VAE3中CH的含量,增加了C-S-H凝胶的生成,有利于增强复合改性试样的耐久性能.

图7为试样水化28 d的FTIR图谱.由图7可知:由于Si—O键的伸缩振动,所有试样均在876 cm⁻¹和986 cm⁻¹附近出现了Q¹振动峰和Q²振动峰;相较于试样Control,试样VAE3中Q¹和Q²振动峰的强度均

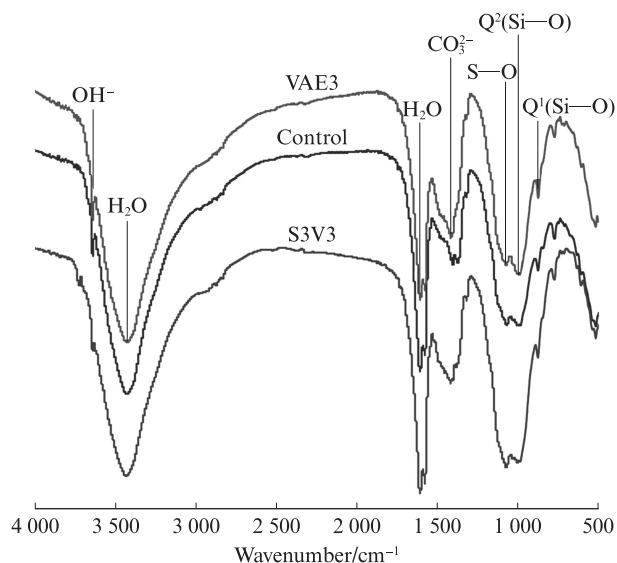


图7 试样水化28 d的FTIR图谱

Fig. 7 FTIR spectra of samples at 28 d

降低, Q^2 振动峰向低频移动(从 877 cm^{-1} 向 875 cm^{-1} 移动), 表明 C-S-H 凝胶的生成量减少, 聚合度降低, 四面体链解体变短; 相较于试样 VAE3, 试样 S3V3 中 Q^1 和 Q^2 振动峰的强度均明显提高, 且 Q^2 吸收峰的峰位频率更高, 表明 C-S-H 凝胶的生成量和聚合度提高, 有利于增强复合改性试样的耐久性能。

此外, 由图 7 还可知, 相较于试样 Control, 试样 VAE3 和 S3V3 的 Q^2 吸收峰的谱带明显变宽, 表明

C-S-H 的有序度降低。这是因为 VAE 填充在水化产物之间的孔隙, 与水化产物交错生长形成了互穿网络结构, 降低了 C-S-H 的有序度, 但互穿网络结构增强了水化产物之间的黏结, 促进水化产物粘结形成整体, 有利于增强试样的耐久性能。

2.5 孔结构

图 8 为试样水化 28 d 的孔径微分曲线和积分曲线, 其具体结果如表 7 所示。

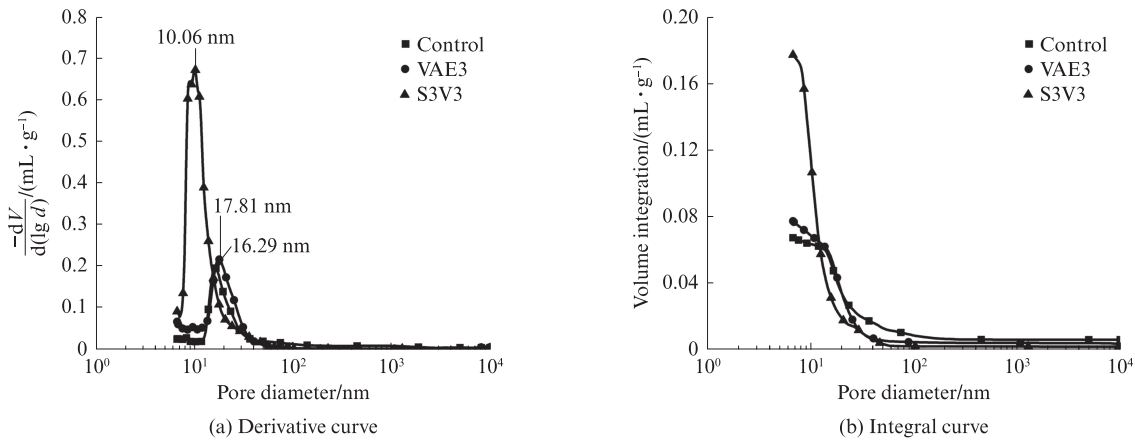


图 8 试样水化 28 d 的孔径微分曲线和积分曲线

Fig. 8 Derivative curves and integral curves of pore size distribution of samples at 28 d

水泥基材料的孔可分为无害孔 ($d < 20\text{ nm}$)、少害孔 ($d = 20 \sim 50\text{ nm}$)、有害孔 ($d = 50 \sim 200\text{ nm}$) 和多害孔 ($d > 200\text{ nm}$) 4 个等级^[16]。由图 8 和表 7 可知: 试样 Control 的最可几孔径为 16.29 nm, 对耐久性能影响较大的毛细孔 ($d > 50\text{ nm}$) 的孔容为 0.012 1 mL/g; 相较于试样 Control, 试样 VAE3 中大于 50 nm 的有害孔和多害孔降低了 65.3%, 宏观表现为快速吸水期的吸水率和初始吸水速率显著降低, 而最可几孔径增大了 9.3%, 总孔隙率提高了 13.4%, 且增加的孔主要为无害孔和少害孔, 对应缓慢吸水期的吸水率和二次吸水速率增大; 孔结构特征对试样 VAE3 耐久性的影响综合表现为抗氯离子渗透性能和抗硫酸盐侵蚀性能的小幅提升; 进一步掺入 NS 后, 试样 S3V3 的最可几孔径和大于 50 nm 的毛细孔数量相比

表 7 试样的孔结构分布
Table 7 Pore size distributions of samples

Sample	mL/g			
	d/nm			
	<20	20-50	50-200	>200
Control	0.033 8	0.021 1	0.006 3	0.005 8
VAE3	0.044 3	0.027 5	0.001 3	0.002 9
S3V3	0.158 5	0.012 0	0.000 5	0.001 6

试样 Control 分别降低了 38.2% 和 82.6%, 宏观表现为吸水率和吸水速率均显著降低, 抗氯离子渗透性能和抗硫酸盐侵蚀性能显著增强。

2.6 ITZ 分析

图 9 为试样的 ITZ 微观形貌及采样点分布。表 8 为试样硬化浆体-骨料 ITZ 的钙硅比。图 10 为试

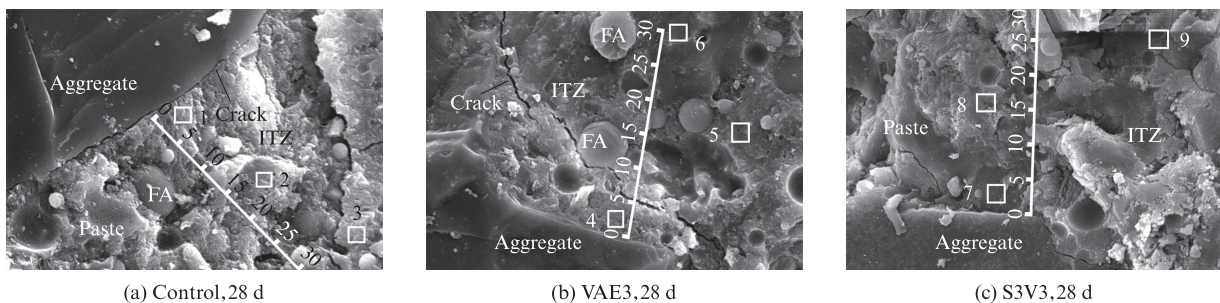


图 9 试样的 ITZ 微观形貌及采样点分布

Fig. 9 Micromorphology of ITZ and distribution of sampling points of samples

表8 试样硬化浆体-骨料 ITZ 钙硅比
Table 8 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ values of hardened paste-aggregate bonding ITZ of samples

Sample	Distance from boundary of sand surface/ μm		
	0-3	15-25	25-35
Control	5.531	4.350	3.901
VAE3	7.652	5.146	5.060
S3V3	4.998	3.250	3.210

样 ITZ 不同采样点的 EDS 图谱。由图 9 可知: 试样 Control 的 ITZ 中水化产物多呈现团簇状和颗粒状, 水化产物之间存在较多的孔隙和贯通裂缝, 整

体结构较为疏松, 浆体-骨料界面存在明显的裂缝, 界面黏结较差; 试样 VAE3 的 ITZ 中 VAE 填充和黏结骨料及水化产物形成整体, ITZ 变得更加密实, 浆体-骨料的界面处无明显裂缝, 界面黏结性能明显增强, 但仍可观察到水化产物之间存在一条较大的贯通裂缝; 试样 S3V3 中 ITZ 处的水化产物明显增多, 大量凝胶状的水化产物粘结骨料形成整体, ITZ 整体密实度进一步提高, 掺入 NS 改善了 ITZ 的开裂情况, 裂缝由贯通裂缝转变为细小且不连续的微裂缝, 有利于进一步提高试样的耐久性能。

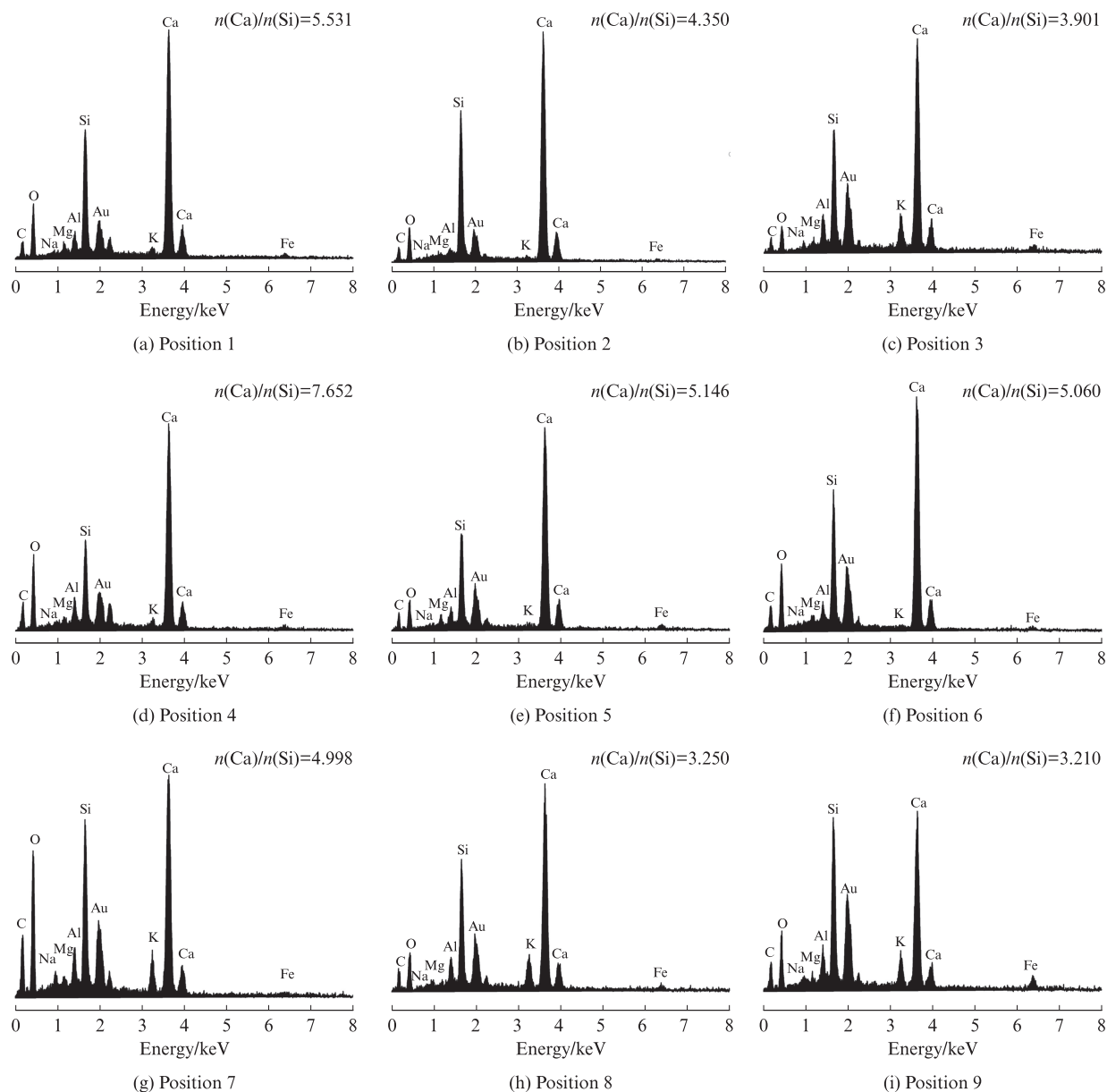


图10 试样 ITZ 不同采样点的 EDS 图谱

Fig. 10 EDS spectra of samples ITZ at different sampling points

一般认为 C-S-H 凝胶的钙硅比为 1.0~2.0, 若钙硅比大于 2.0, 则表明水化产物中掺杂着一定量的

$\text{CH}^{[17]}$ 。由表 8 可知, 相较于试样 Control, 掺入 VAE 提高了 ITZ 的钙硅比, 不同距离的 ITZ 采样点钙硅比分

别提高了38.3%、18.3%和29.7%,而CH的富集和定向排布易导致致密度降低,不利于试样的耐久性能;试样S3V3不同距离的ITZ采样点的钙硅比较试样VAE3降低了34.7%、36.8%和36.6%,ITZ中CH富集的问题明显改善。

3 结论

(1)单掺VAE和复掺VAE/NS均可提高材料的抗氯离子渗透性能和抗硫酸盐侵蚀性能,且复掺的效果优于单掺。

(2)单掺VAE和复掺VAE/NS均可显著降低材料快速吸水期的吸水率和初始吸水速率,但单掺VAE增加了材料的最可几孔径,导致缓慢吸水期的吸水率和二次吸水速率增加,而复掺VAE/NS降低了材料的吸水率和吸水速率。

(3)单掺VAE改善了材料的微观结构,降低了有害孔和多害孔的数量,但提高了最可几孔径和水化产物中CH的含量,增加了ITZ的钙硅比;进一步掺入NS后,材料的微观结构进一步改善,最可几孔径明显减小,有害孔和多害孔及CH的含量大幅降低,C-S-H生成量和聚合度均显著提高,耐久性能进一步增强。

参考文献:

- [1] 周大卫,刘娟红,段品佳,等.混凝土超低温冻融循环损伤演化规律和机理[J].建筑材料学报,2022,25(5):490-497.
ZHOU Dawei, LIU Juanhong, DUAN Pinjia, et al. Damage evolution law and mechanism of concrete under cryogenic freeze-thaw cycles[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(5):490-497. (in Chinese)
- [2] FU Q L, WU Y J, ZHANG N N, et al. Durability and mechanism of high-salt resistance concrete exposed to sewage-contaminated seawater[J]. Construction and Building Materials, 2020, 257:119534.
- [3] DANG V Q, OGAWA Y, BUI P T, et al. Effects of chloride ions on the durability and mechanical properties of sea sand concrete incorporating supplementary cementitious materials under an accelerated carbonation condition[J]. Construction and Building Materials, 2021, 274:122016.
- [4] MOHAMMED H, GIUNTINI F, SADIQUE M, et al. Polymer modified concrete impact on the durability of infrastructure exposed to chloride environments[J]. Construction and Building Materials, 2022, 317:125771.
- [5] 钱逸文.石墨/EVA改性水泥基材料性能的研究[D].镇江:江苏大学,2020.
QIAN Yiwen. Properties of cement-based materials modified by graphite/EVA[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020. (in Chinese)
- [6] 王宗熙,姚占全,何梁,等.纳米SiO₂对混凝土耐蚀性能和溶蚀寿命的影响[J].建筑材料学报,2021,24(4):766-773.
WANG Zongxi, YAO Zhanquan, HE Liang, et al. Effect of nano-SiO₂ on corrosion resistance and corrosion life of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):766-773. (in Chinese)
- [7] ZHANG A, YANG W C, GE Y, et al. Effects of nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on mechanical and durability properties of cement-based materials: A comparative study[J]. Journal of Building Engineering, 2021, 34:101936.
- [8] 杨潮军.纳米改性聚合物水泥基材料的性能和修复试验研究[D].杭州:浙江大学,2016.
YANG Chaojun. Research on properties and repair test of nano-modified polymer cementitious material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [9] 李刊,魏智强,乔宏霞,等.纳米SiO₂改性聚合物水泥基复合材料早期微观结构及性能[J].复合材料学报,2020,37(9):2272-2284.
LI Kan, WEI Zhiqiang, QIAO Hongxia, et al. Microstructure and properties of polymer cement-based composites modified by nano SiO₂ in early age[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9):2272-2284. (in Chinese)
- [10] 王茹,张绍康,王高勇.矿物外加剂对丁苯聚合物/水泥复合胶凝材料凝结硬化过程的影响及机制[J].材料导报,2017,31(24):69-73,95.
WANG Ru, ZHANG Shaokang, WANG Gaoyong. Influence and mechanism of mineral admixtures on setting and hardening of styrene-butadiene copolymer/cement composite cementitious material[J]. Materials Review, 2017, 31(24):69-73, 95. (in Chinese)
- [11] 孟楠.锂空气电池聚合物电解质及其与电极界面稳定性的研究[D].北京:北京科技大学,2022.
MENG Nan. Polymer electrolyte for Li-air battery and its stabilization integration with electrodes[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022. (in Chinese)
- [12] WANG Y Z, FU K. Comparisons of instantaneous chloride diffusion coefficients determined by RCM method and chloride natural diffusion test[J]. Construction and Building Materials, 2019, 223:595-604.
- [13] CHEN J K, JIANG M Q. Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2):812-816.
- [14] REN J G, LAI Y M, BAI R Q, et al. The damage mechanism and failure prediction of concrete under wetting-drying cycles with sodium sulfate solution[J]. Construction and Building Materials, 2020, 264:120525.
- [15] 石妍,杨华全,陈霞,等.骨料种类对混凝土孔结构及微观界面的影响[J].建筑材料学报,2015,18(1):133-138.
SHI Yan, YANG Huaquan, CHEN Xia, et al. Influence of aggregate variety on pore structure and microscopic interface of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(1):133-138. (in Chinese)

- [16] 吴中伟. 混凝土科学技术近期发展方向的探讨[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3):262-270.
WU Zhongwei. An approach to the recent trends of concrete science and technology [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1979, 7(3):262-270. (in Chinese)
- [17] YOUNG J F, HANSEN W. Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries [J]. Materials Research Society, 1987, 85:313.

(上接第 686 页)

- [11] 杨钱荣, 赵宗志, 刘巧玲, 等. 3D打印混凝土工作性及可建造性测试与评价方法[J]. 中国建材科技, 2021, 30(2):107-111.
YANG Qianrong, ZHAO Zongzhi, LIU Qiaoling, et al. Evaluation and test methods for workability and buildability of 3D printing concrete[J]. China Building Materials Technology, 2021, 30(2): 107-111. (in Chinese)
- [12] 杨钱荣, 江传德. 聚合物对水泥基建筑密封砂浆性能的影响[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2016, 44(1):107-112.
YANG Qianrong, JIANG Chuande. Effect of polymer on performance of cement-based building sealing mortar[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2016, 44(1):107-112. (in Chinese)
- [13] 洪莉谜. 可再分散乳胶粉在干混砂浆中的作用机理及应用研究[J]. 福建建筑, 2013(6):24-25, 63.
HONG Limi. The research on the mechanisms and applications of the redispersible emulsion powder used in the dry-mixed mortar [J]. Fujian Architecture, 2013(6): 24-25, 63. (in Chinese)
- [14] 黄莉红, 孙广荣, 孙振平. 改性淀粉醚对新拌砂浆相关性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2014, 41(5):26-29.
HUANG Lihong, SUN Guangrong, SUN Zhenping. Effect of modified starch ether on the properties of fresh mortar[J]. New Building Materials, 2014, 41(5):26-29. (in Chinese)
- [15] 王培铭, 赵国荣, 张国防. 可再分散乳胶粉在水泥砂浆中的作用机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2):256-260.
WANG Peiming, ZHAO Guorong, ZHANG Guofang. Mechanism of redispersible polymer powder in cement mortar[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(2):256-260. (in Chinese)
- [16] 詹镇峰, 李从波, 陈文钊. 纤维素醚的结构特点及对砂浆性能的影响[J]. 混凝土, 2009(10):110-112.
ZHAN Zhenfeng, LI Congbo, CHEN Wenzhao. Structure characteristic of cellulose ethers and its effect on mortar performances[J]. Concrete, 2009(10):110-112. (in Chinese)
- [17] 刘鹏飞, 兰明章, 项斌峰, 等. 羟丙基甲基纤维素醚对机喷水泥砂浆性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(7):49-52.
LIU Pengfei, LAN Mingzhang, XIANG Binfeng, et al. Influence of hydroxypropyl methyl cellulose ether on properties of machine spraying mortar[J]. New Building Materials, 2016, 43(7):49-52. (in Chinese)
- [18] 王颖, 高鹿鸣. 淀粉醚对瓷砖胶性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(4):62-64.
WANG Ying, GAO Luming. Effect of starch ether on the properties of ceramic tile adhesive[J]. New Building Materials, 2017, 44(4):62-64. (in Chinese)