第 35 卷　第 2 期　　石家庄铁道大学学报(自然科学版)　　Vol. 35　No. 2
2022 年 6 月　Journal of Shijiazhuang Tiedao University(Natural Science Edition)　Jun. 2022

沸石粉/相变材料改性混凝土力学性能及早期抗裂性

彭　冰

(中铁十八局集团产业发展有限公司,天津　300222)

摘要:混凝土抗拉强度低、应变能力差,其开裂问题是现今世界工程建设的一大难题。以沸石粉(ZP)为矿物掺合料兼内养护材料、石蜡-硬脂酸丁酯(S-Y)为相变材料,研究了 ZP 和 S-Y 复掺对混凝土力学性能及早期抗裂性的影响及影响规律,并通过 MIP、XRD 和 SEM 等分析探讨了复掺改性的微观机理。结果表明,ZP 和 S-Y 复掺改性混凝土力学性能及早期抗裂性的最佳掺量分别为 10%和 6%。与不含沸石粉的对照组试件相比,28 d 的抗折和抗压强度分别提高了 19%和 22%,氯离子迁移率较低,仅为 4.8×10^{-12} m^2/s,且混凝土板并未出现开裂现象。复掺改性机理源于沸石粉和相变材料协同作用促进了水化产物的增多,密实了硬化浆体的微结构,缓解了水化早期的温度应力。

关键词:相变材料;沸石粉;力学性能;抗裂性,微观分析

中图分类号:TU528.01　文献标志码:A　文章编号:2095-0373(2022)02-0060-07

0　引言

混凝土因成本低、生产工艺简单、力学性能和耐久性优良等优点,在道路、桥梁、隧道等土木工程领域有着广泛的应用前景[1]。但其抗拉强度低、脆性大、易开裂,严重影响混凝土的使用性能,尤其是大面积构件,如板、路面等。在实际工程中,温度变化、干燥收缩、自收缩等引发的变形极易在钢筋和模板的约束下产生拉应力,并导致结构开裂,对混凝土的强度、渗透性、耐久性等性能产生不利影响[2],从而导致安全事故。一般来说,收缩可以通过外加剂来控制[3-4]。例如,减水剂[5]、膨胀剂[6-7]、减缩剂[8]、纤维[9]、相变材料[10]等都可以在一定程度通过补偿收缩、修复裂缝、减缓温度应力等方式,提高混凝土的抗裂性。基于上述原因,采用兼具掺合料和内养护剂双重功能的沸石粉[11]和相变材料复掺,以抗折/抗压强度、抗渗性和抗裂性为评价指标,研究其对混凝土力学性能和早期抗裂性能的影响及影响规律,确定最佳掺量,并对改性机制进行深入探讨。

1　实验部分

1.1　原材料

水泥采用鹿泉金隅鼎鑫水泥有限公司生产的普通硅酸盐水泥(P·O42.5);沸石粉来自石家庄市金州化工有限公司;硬脂酸丁酯(化学纯,$C_{22}H_{44}O_2$,相对分子质量 340.59)购自常州市宣明化工有限公司;砂料来自新乐河砂厂(表观密度为 2 580 kg/m^3,细度模数为 2.8 的Ⅱ区中砂);石料采用河北九洲矿业有限公司提供的 5～31.5 mm 连续级配的石灰岩碎石;减水剂为长安育才建材有限公司提供的高效聚羧酸减水剂(减水率 25%);拌合水为自来水。

水泥和沸石粉的化学组成见表 1。沸石粉颗粒的比表面积 1 401 m^2/kg,平均粒径 3.286 μm,主要分布在 0.5～10 μm 范围内(见图 1)。

收稿日期:2022-04-03　责任编辑:车轩玉　DOI:10.13319/j.cnki.sjztddxxbzrb.20220083
作者简介:彭冰(1984—),男,工程师,研究方向为工程技术管理。E-mail:295714257@qq.com
彭冰.沸石粉/相变材料改性混凝土力学性能及早期抗裂性[J].石家庄铁道大学学报(自然科学版),2022,35(2):60-66.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1　水泥和沸石粉的化学组成　　%

材料	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	烧失量
水泥	20.56	5.65	61.56	3.45	2.36	0.18	0.75	2.26	3.22
沸石粉	61.12	18.40	4.01	2.01	1.14	1.68	1.19	0.52	10.25

1.2　相变材料制备

将石蜡(S)和硬脂酸丁酯(Y)相变材料按照 3∶2 比例混合,在恒温 75 ℃水浴锅(HH-4 数显恒温水浴锅)中加热 5 h,得到 S-Y 复合相变材料。由图 2 可见,S-Y 相变材料的相变温度为 26.51 ℃,相变潜热为 129.64 J/g,适用于水泥混凝土。

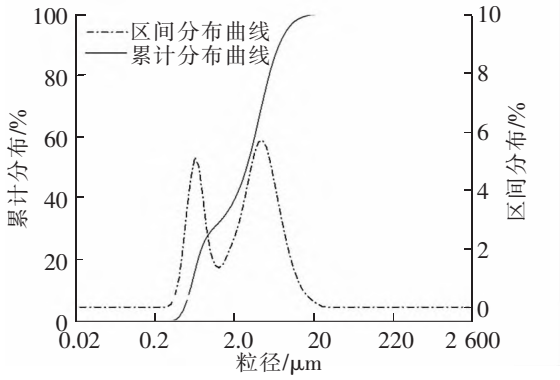


图 1　沸石粉的粒径分布图

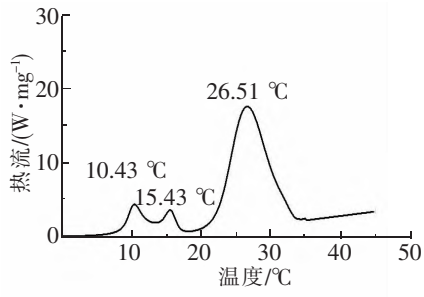


图 2　石蜡-硬脂酸丁酯(S-Y)相变材料的 DSC 图

1.3　砂浆试件制备与养护

砂浆试件的配合比设计见表 2,控制水泥∶砂∶水 =1∶3∶0.5,制备 40 mm×40 mm×160 mm 砂浆试件,成型后 24 h 拆模,标准养护至相应龄期。其中,相变材料内掺取代砂子,沸石粉掺量内掺取代水泥。

混凝土试件的配合比设计见表 3,控制水灰比=0.40,砂率=38.5%,减水剂=0.2%,坍落度控制在 180～200 mm。

表 2　砂浆试件的配合比

编号	相变材料掺量/%	沸石粉掺量/%	水泥/g	沸石粉/g	相变材料/g	砂/g	水/g
1#	0	0	450	0	0	1 350	225
2#	2	—	450	0	27	1 323	225
3#	4	—	450	0	54	1 296	225
4#	6	—	450	0	81	1 269	225
5#	8	—	450	0	108	1 242	225
6#	10	—	450	0	135	1 215	225
7#	6	5	427.5	22.5	81	1 269	225
8#	6	10	405.0	45.0	81	1 269	225
9#	6	15	382.5	67.5	81	1 269	225

表 3　混凝土的配合比　　kg

序号	水泥	沸石粉	相变材料	砂子	石子	水	减水剂
对照组	470	—	—	668.0	1 068	188	0.94
实验组	425	45	40.1	627.9	1 068	188	0.94

1.4　测试方法

(1)力学性质。依据《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》(GB/T 17671—1999)进行砂浆试件的强度测试。

(2)抗渗性和抗裂性。参照《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法标准》(GB/T 50082—2009),采用快速电迁移法进行氯离子扩散系数测定(试件尺寸为 Φ100 mm×50 mm 的圆柱体,10 V 电压,6 h 迁移速率);采用平板法进行早期抗裂性测试(试件尺寸 800 mm×600 mm×100 mm,风速 9.5 m/s,历时 24

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

h),并用 ZBL-F800 裂缝综合测试仪测试裂缝宽度。

(3)温升测试。将测温仪的探头粘贴在混凝土板的中心位置,在距板的另一侧中心约 5 cm 的地方放置一个 500 W 碘钨灯用于加热,将测温仪连接到电脑上,打开软件,测定并绘制温升曲线。

(4)微观分析。采用 Auto Pore lv 9510 型高性能全自动压汞仪(MIP)进行样品的孔结构检测;采用德国布鲁克生产 D8ADVANCE 型号 X 射线衍射仪进行样品(磨细至≤80 μm)的物相分析;采用日本日立 S-4700 型扫描电子显微镜(SEM)观测样品(大小约 0.5 cm^3,喷金处理 120 s)微观形貌,并采用 X 射线能谱分析法(EDS)进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 抗压与抗折强度

S-Y 相变材料掺量对试件强度的影响规律见图 3。由图 3 可见,S-Y 相变材料的掺入在一定程度上降低了试件的抗压强度(见图 3(a)),但抗折强度随 S-Y 相变材料掺量的增加呈先上升后降低的趋势(图 3(b))。当其掺量为 6%时,相较于不含相变材料的对照组试件,实验组试件 3 d 和 28 d 的抗压强度略有下降(减少了 2~4 MPa),但抗折强度分别提高了 11%和 5%。因此,本实验条件下 S-Y 相变材料的最佳掺量为 6%。

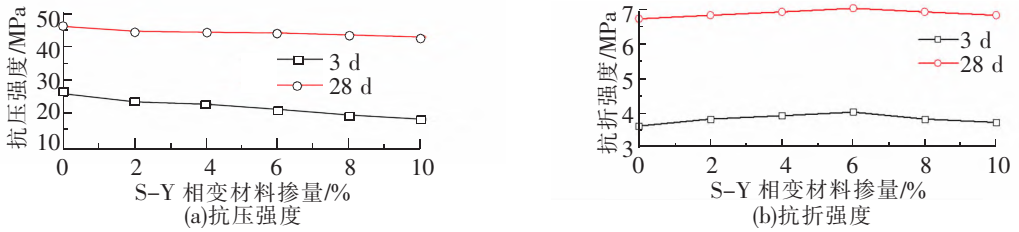


图 3 S-Y 相变材料对砂浆强度的影响

固定 S-Y 相变材料掺量 6%,沸石粉掺量对试件强度的影响规律见图 4。由图 4(a)可见,抗折强度随着沸石含量的增加而增加,超过 10%后略有下降;相对而言,后期抗折强度增长率更显著。这可能与沸石粉的二次水化有关,沸石粉中含有大量活性的 SiO_2 和 Al_2O_3,可与氢氧化钙(CH)反应生成更多的 C-S-H 凝胶和水化铝酸盐,提高浆体的密实度和强度[12-14]。与不含沸石粉的对照组试件相比,沸石粉掺量 10%的试件在 1、3、7、14、28 d 的抗折强度分别提高了 41%、25%、17%、16%、19%;且后期强度增长率达到了 111%(对照组后期强度增长率为 106%)。然而,对于沸石含量较高(15%)的试样,强度发展略低,但仍比对照组试件表现出更高的抗折强度,但后期强度增长率达到了 115%。由图 4(b)可见,沸石粉的掺入也改善了试件抗压强度,抗压强度随着沸石含量增加的变化规律与抗折强度相似,超过 10%后略有下降。与不含沸石粉的对照组相比,沸石含量为 10%的实验组试件在 1、3、7、14、28 d 的抗压强度也分别提高了 46%、31%,21%、18%、22%。因此,本实验条件下沸石粉的最佳掺量为 10%。

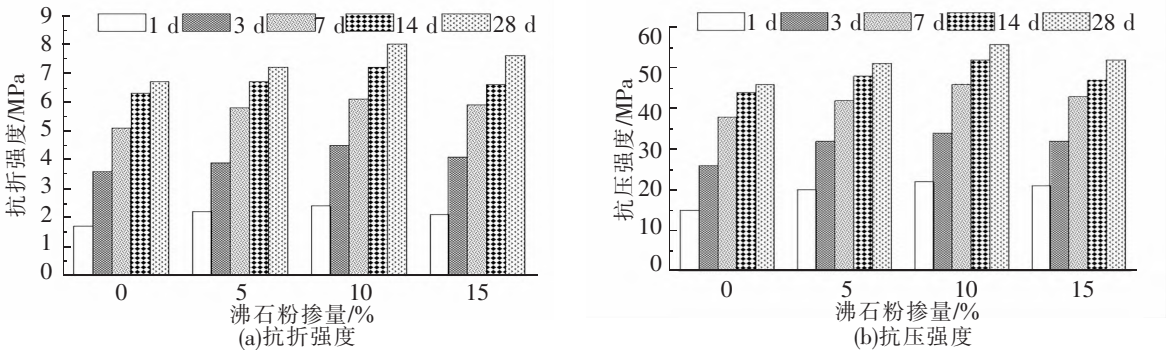


图 4 沸石粉掺量对试件强度的影响规律

2.2 抗渗性

对标准养护 28 d 砂浆试件进行氯离子扩散系数测定,测试结果见图 5。由图 5 可见,固定相变材料掺量

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

6%，氯离子扩散系数随着沸石含量的增加而增加，超过10%后略有下降，这与强度变化规律是一致的。当沸石粉掺量为 10%，砂浆试件的氯离子迁移率最小，仅为4.8×10^{-12} m^2/s，远低于对照组试件的 14.2×10^{-12} m^2/s。这说明沸石粉的掺入大幅度提升了试件抗渗性，源于砂浆试件内部结构较高的致密度，这一点从后续孔结构分析结果得到进一步的证实。

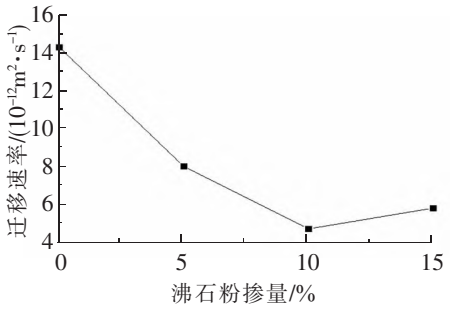


图 5　沸石粉掺量对砂浆的抗氯离子渗透性的影响

2.3　抗裂性

混凝土的早期抗裂性测试结果如图 6 所示。由图 6(a)可见，对照组试件表面出现了 5 条主裂缝，总开裂面积约 1 560 mm^2/m^2；由图 6(b)可见，掺入相变材料(掺量 6%)和沸石粉(掺量 10%)复掺的实验组试件并未出现开裂情况。预示相变材料和沸石粉复掺显著提高了混凝土的早期抗裂性。一方面是由于沸石粉作为内养护剂，比表面积大使其吸水锁水能力强，水化早期浆体内部蒸发失水少，收缩应力小；另一方面 S-Y 相变材料具有较大的相变潜热(见图 2)，通过相变吸收或释放热量，降低混凝土温升/温降速率[15]，从而减缓温度应力，抑制混凝土开裂。混凝土的温升曲线(见图 7)证明了这一点。由图 7 可见，对照组混凝土的温升曲线比较陡峭，说明体系释放水化热产生的温升速度较快，温度应力大，混凝土易开裂(见图 6(a))。而具有较大相变潜热的相变材料的掺入，使得实验组混凝土的升温速度明显变缓，有效改善混凝土因温度应力引起的开裂。

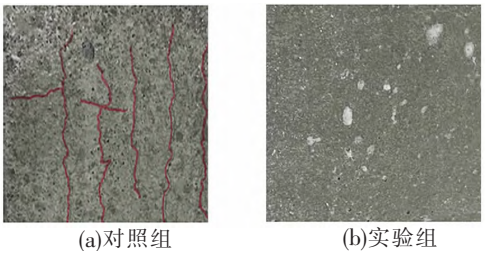


图 6　混凝土的早期开裂情况

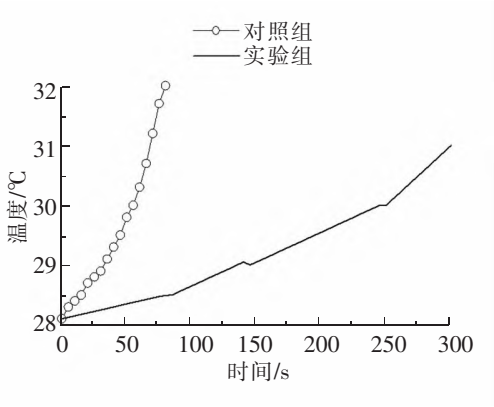


图 7　混凝土的温升曲线

2.4　微观测试

Kumar et al[16]根据孔径范围 3～10 nm、10～100 nm 和 100～1 000 nm，将孔隙分为凝胶孔、小毛细孔和大毛细孔。图 8 和表 4 分别给出了对照组和沸石粉掺量 10%的实验组水化 28 d 砂浆硬化浆体的孔结构参数。由表 4 和图 8 可知，相较于对照组，沸石粉的掺入虽然增加了整体孔隙率(12.19%)，但主要增加的是 3～10 nm 凝胶孔(占比约 74%)，说明沸石粉的掺入促进了体系凝胶体的生成；平均孔径和最可几孔径也均显著降低，分别降低了 40.1%和 50.5%。这可能是因为沸石粉的高比表面积，也即内养护作用，使其早期吸水，后期周围干燥释水，进一步提高浆体的水化程度，促进更多水化产物的生成，有效细化浆体内部的孔结构。

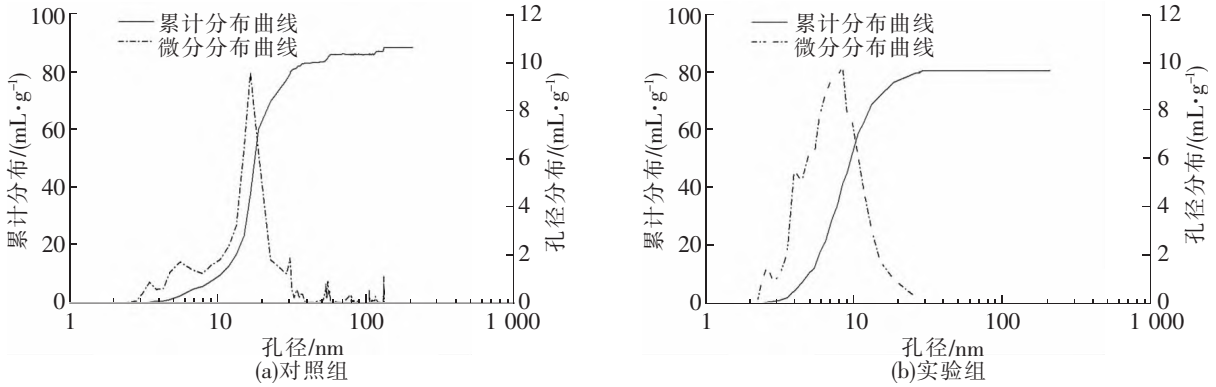


图 8　水化 28 d 的孔结构分布图

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 4 孔结构参数

编号	孔隙率/%	平均孔径/nm	最可几孔径/nm
对照组	8.25	17.45	17.51
实验组	12.19	8.17	8.67

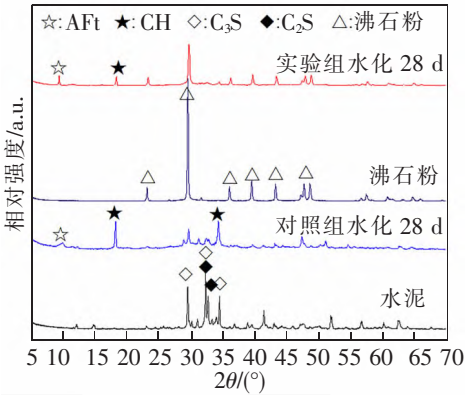


图 9 水化 28 d 的 XRD 图

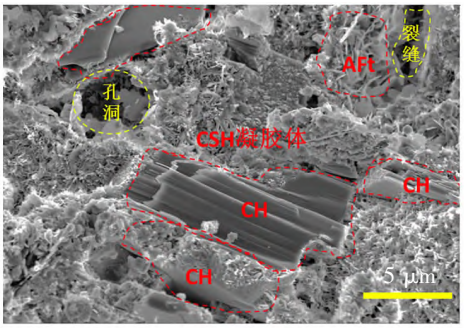
为了进一步探讨沸石粉对水泥水化体系和水化产物的影响机理,图 9 给出了未水化水泥、沸石粉、对照组和沸石粉掺量 10%的实验组水化 28 d 的 XRD 衍射图谱。由图 9 可见,实验组和对照组硬化浆体的水化产物基本相同,均为钙矾石(AFt)和 CH 晶体。但与未掺沸石粉的对照组相比,实验组水化 7 d 后,C_3S(d=0.279、0.307、0.265 nm)、C_2S(d=0.278、0.279、0.274 nm)以及 CH(d=0.490、0.262 7 nm)衍射峰强度显著降低,AFt(d=0.972 nm)的衍射峰强度明显增强。这说明沸石粉中大量高活性 SiO_2 和 Al_2O_3(见表 1)发生了二次水化,不仅消耗了氢氧化钙(CH),促进了 C_3S 和 C_2S 的水化,而且生成了大量高强 AFt 晶体以及 C-S-H 凝胶体,反应式如下

$$Al_2O_3+Ca(OH)_2+\text{石膏}+H_2O\rightarrow AFt \tag{1}$$

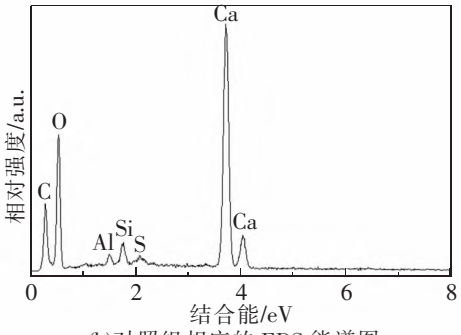
$$SiO_2+Ca(OH)_2+H_2O\rightarrow \text{C-S-H 凝胶体} \tag{2}$$

正是由于这些高强 AFt 晶体和 C-S-H 凝胶体的大量生成,不仅提高了水泥基复合材料的强度,而且改善了其抗渗性和抗裂性。

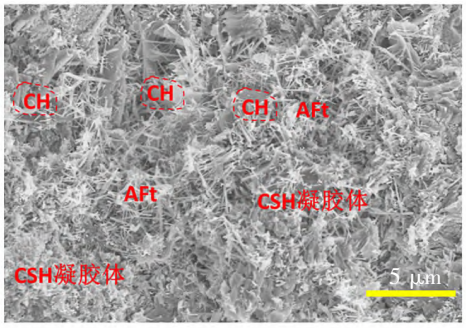
图 10 给出了对照组和实验组水化 28 d 微观结构的 SEM 照片和 EDS 能谱图。由图 10(a)可见,对照组水化 28 d 的微观结构中存在大量柱状、板片状的 CH 晶体,且晶粒尺寸较大,C-S-H 凝胶体和 AFt 晶体相对较少,孔隙和裂缝较多,结构疏松,这与图 10(b)的 EDS 能谱分析结果(Si 和 S 元素含量较少)是一致的。具有火山灰活性的沸石粉的掺入(见图 10(c)和图 10(d)),使得实验组水化 28 d 的微观结构中絮状 C-S-H 凝胶体和针棒状、纤维状 AFt 晶体急剧增多(EDS 能谱显示 Si 和 S 元素明显增多),且 CH 晶粒尺寸明显减小,AFt 晶体和 CH 晶体镶嵌在 C-S-H 凝胶体中,相互交织在一起,结构较为致密。因此,大幅度提高了水泥基复合材料的强度、抗渗性以及抗裂性。这与 XRD 的分析结果是一致的。



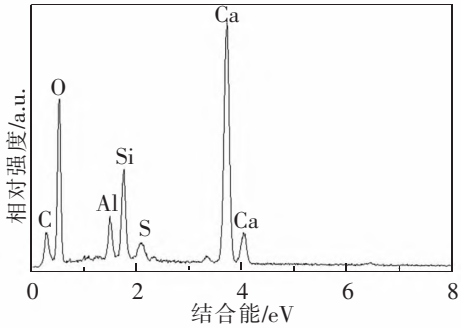
(a)对照组水化 28 d 浆体 SEM 照片



(b)对照组相应的 EDS 能谱图



(c)实验组水化 28 d 浆体 SEM 照片



(d)实验组相应的 EDS 能谱图

图 10 对照组和实验组水化 28 d 浆体 SEM 照片和相应的 EDS 能谱图

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

综上所述，沸石粉和相变材料复掺改善水泥基复合材料力学性能和早期抗裂性的机理分析如下：一方面，沸石粉本身含有的大量活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3，具有高火山灰效应，能在 CH 碱性激发剂的作用下，发生二次水化，促进高强针棒状、纤维状 AFt 晶体和 C-S-H 凝胶的生成，优化、密实硬化浆体的微结构，不仅提高其强度，而且改善其抗渗性和抗裂性。另一方面，沸石粉颗粒具有较大的比表面积，能在早期吸附拌合水分，在后期硬化浆体内部水分减少后缓慢释放水分，发挥内养护作用，促进水化，生成更多的水化产物，进一步提高浆体的致密性，改善强度和抗裂性。再者，S-Y 相变材料的掺入，可大幅度降低体系的水化早期温升速率，有效缓解温度应力，进一步提高抗裂性。

3　结论

(1)固定相变材料掺量 6%，沸石粉掺量对砂浆抗折/抗压强度和抗渗性的变化规律是一致的，即随着沸石粉掺量的增加而增加，超过 10%后略有下降。

(2)当沸石粉掺量和相变材料掺量分别为 10%和 6%时，砂浆抗折/抗压强度提高幅度最大，且此时的氯离子迁移率最小，仅为 4.8×10^{-12} m^2/s，远低于对照组砂浆的 14.2×10^{-12} m^2/s。相较于对照组试件开裂形成的 5 条裂缝，复掺的混凝土样品并未出现开裂情况。

(3)沸石粉的掺入虽然增加了浆体的孔隙率，但以凝胶孔居多，且平均孔径和最可几孔径也均显著降低，细化、优化了孔结构。

(4)沸石粉的高火山灰活性、内养护作用协同相变材料的相变潜热功能，不仅消耗了 CH，促进水化产物 AFt 和 C-S-H 凝胶增多，优化、密实硬化浆体的微结构，而且使水化早期的温度应力也得到了有效缓解。

参　考　文　献

[1]Freyne S, Ramseyer C, Gierbler J. High-performance concrete designed to enhance durability of bridge decks: Oklahoma experience[J]. Journal of Material Civil Engineering, 2012,24(7): 933-936.

[2]Jensen O M, Hansen P F. Autogenous deformation and RH-change in perspective [J]. Cement and Concrete Research, 2001,31:1859-1865.

[3]Hogancamp J, Grasley Z. The use of microfine cement to enhance the efficacy of carbon nanofibers with respect to drying shrinkage crack resistance of Portland cement mortars[J]. Cement & Concrete Composites, 2017, 83,405-414.

[4]Huang K, Deng M, Mo L, et al. Early age stability of concrete pavement by using hybrid fiber together with MgO expansion agent in high altitude locality[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 685-690.

[5]Zia A, Ali M. Behavior of fiber reinforced concrete for controlling the rate of cracking in canal-lining[J]. Construction and Building Materials, 2017,155:726-739.

[6]金云，王志宏，王全志，等. 用膨胀剂配制补偿收缩混凝土的原理性能和应用[J]. 国外建材科技, 1996,17(3):40-44.

[7]陈伟，宫喆，杨进波，等. 氧化镁膨胀剂在大体积混凝土裂缝控制中的应用研究[J]. 建筑技术, 2019,50(1):98-101.

[8]Yoo D Y, Banrhia N, Yoon Y S. Effectiveness of shrinkage-reducing admixture in reducing autogenous shrinkage stress of ultra-high- performance fiber-reinforced concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2015, 64:27-36.

[9]董健苗，曹嘉威，王留阳，等. 纤维增强自密实轻骨料混凝土早期抗裂性能试验[J]. 广西科技大学学报, 2020, 31(2): 32-38.

[10]李俊廷，高强混凝土早龄期收缩开裂的影响因素与抗裂措施的研究[D]. 深圳：深圳大学，2020.

[11]Thang N C, Tuan N V, Yang K H, et al. Effect of zeolite on shrinkage and crack resistance of high-performance cement-based concrete[J]. Materials, 2020, 13:3773.

[12]杜文瀚，高洪波，曹雄，等. 沸石粉掺合料对混凝土基本力学性能的影响[J]. 混凝土, 2019,351(1):114-117.

[13]兰波，何智海，胡海波，等. 沸石粉取代部分硅灰的超高性能混凝土力学性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(3): 792-800.

[14]韩超. 沸石粉对混凝土徐变的影响研究[D]. 绍兴：绍兴文理学院，2020.

[15]Šavija B, Schlangen E. Use of phase change materials(PCMs) to mitigate early age thermal cracking in concrete: theoretical considerations[J]. Construction and Building Materials, 2016, 126: 332-344.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[16]Kumar R, Bhattacharjee B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(3): 417-424.

Mechanical Properties and Early Crack Resistance of Zeolite/ Phase Change Material-Modified Cement-Based Materials

Peng Bing

(Industry Development Co. Ltd. of the 18th Bureau Group of China Railway, Tianjin 300222, China)

Abstract: Due to the low tensile strength and poor capacity for deformation, concrete are brittle and highly sensitive to cracking, which is still a major problem in engineering construction worldwide. In this regard, it was studied here that the influence of zeolite powder (ZP), as mineral admixture as well as internal curing agent, and butyl stearate paraffin (S-Y), as phase change material, on the mechanical properties and early crack resistance of concrete. The microscopic mechanism of modification was discussed through MIP, XRD and SEM test results. The results show that the optimum contents of ZP and S-Y are 10% and 6%, respectively. Compared with the control group without ZP, the flexural strength and compressive strength are increased by 19% and 22%, respectively. The chloride mobility is lower, only 4.8×10^{-12} m^2/s, and the concrete slab does not crack. The compound modification mechanism is attributed to the synergistic effect of zeolite powder and phase change material to promote the increase of hydration products, compact the micro-structure of hardened concrete, and alleviate the temperature stress at the early stage of hydration.

Key words: phase change material; zeolite powder; mechanical property; crack resistance; mechanism of modification

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net