

纳米二氧化硅改性再生粗骨料混凝土性能的研究进展

鲍玖文, 张洪锐, 方晓龙, 张 鹏, 秦 玲, 孙建伟

(青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 再生粗骨料中存在着较多的孔隙和微裂缝及表面附着的旧砂浆, 导致再生粗骨料混凝土强度和耐久性能与普通混凝土相比较差。然而, 纳米二氧化硅具有高火山灰活性、晶核效应和填充效应, 使其在强化改性再生粗骨料混凝土的应用中具有重要意义。基于此, 从工作性能、力学性能、耐久性和界面结构等方面, 针对纳米二氧化硅改性再生粗骨料混凝土性能的研究进行了分析归纳, 讨论了纳米二氧化硅对其性能提升的改性机理, 为纳米二氧化硅在再生粗骨料混凝土性能提升方面的应用及推广提供理论和技术支撑。

关键词: 再生粗骨料混凝土; 纳米二氧化硅; 改性机理; 多重界面结构; 性能提升

中图分类号: TU528.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2045-09

网络出版时间: 2023-05-05



Properties of Recycled Coarse Aggregate Concrete Modified by Silica Nanoparticles: A Short Review

BAO Jiuwen, ZHANG Hongrui, FANG Xiaolong, ZHANG Peng, QIN Ling, SUN Jianwei

(School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China)

Abstract: Compared to the properties of ordinary concrete, the recycled coarse aggregate concrete exhibits the lower strength and poor durability due to many pores and micro-cracks inside the recycled coarse aggregates and the old mortar attached to the aggregate surface. However, the silica nanoparticles with a high pozzolanic activity, a crystalline nucleation effect and a filling effect plays an important role in the application of modified recycled coarse aggregate concrete. Recent work on the properties of recycled coarse aggregate concrete modified by silica nanoparticles was analyzed in terms of workability, mechanical properties, durability and interfacial structure, etc. The modification mechanism of silica nanoparticles to improve the performance of recycled coarse aggregate concrete was further discussed, thus providing some theoretical and technical supports for the application of silica nanoparticles in the performance improvement of recycled coarse aggregate concrete.

Keywords: recycled coarse aggregate concrete; nano-silica; modification mechanism; multi-interfacial structure; performance improvement

近年来, 随着城镇化的快速发展, 越来越多的旧建筑拆迁产生大量的建筑垃圾^[1]。截止到 2021 年, 中国每年建筑垃圾的数量已经增加到 35 亿 t 以上, 其中仅有 5%~10% 被回收循环利用。利用建筑废弃物制备再生粗骨料混凝土(RAC)可有效解决建筑资源、能源与环境之间的问题, 符合建筑材料绿色可持续发展战略的迫切需求, 具有广阔的发展前景^[2]。

但是, 与天然粗骨料(NCA)不同的是, 再生粗骨料(RCA)由于机械的破碎过程导致骨料本身存在固有的缺陷, 使其具有较小的表观密度、较大的吸水率和较高的压碎指标^[3-4]。因此, 利用 RCA 置换部分或全部 NCA 而得到的 RAC 性能比天然粗骨料混凝土(NAC)较差^[5-7]。

纳米材料(如 SiO₂、CaCO₃、TiO₂ 等)因其独特

收稿日期: 2022-11-02。 修订日期: 2022-11-30。

基金项目: 国家自然科学基金(51908307, 51922052, U2106219)。

第一作者: 鲍玖文(1989—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 张 鹏(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-02. Revised date: 2022-11-30.

First author: BAO Jiuwen (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: baojiuwen@qut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn

的表面、尺寸和界面等效效应所展现的多种正面效果已成功应用于水泥基材料中并提升其性能^[8–10]。纳米 SiO_2 (NS)作为其中的典型代表,具有较强的火山灰活性和填充效应,能够与界面过渡区(ITZ)的水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应生成 C–S–H, 有效地改善了 ITZ 中的孔隙结构。另外, NS 的表面张力和成团效应使其在混凝土中通过成核效应加速水泥水化进程。近年来,利用 NS 改性 RAC 提升其性能得到广泛关注,国内外研究学者针对 NS 的浸泡预处理 RCA 增强其物理力学性能和内掺入混凝土中改善其微观界面结构等方面开展了大量研究^[11–14]。基于此,针对 NS 改性 RAC 性能进行了分析归纳,阐述了 NS 对新拌 RAC 工作性能以及硬化后的 RAC 强度及耐久性能的影响,最后分析了 NS 对 RAC 界面结构的改性机理,为 NS 在 RAC 性能提升方面研究提供理论和技术支持。

1 纳米 SiO_2 改性再生粗骨料混凝土工作性能

目前针对 NS 改性 NAC 性能及相应的改性机理已经展开了深入研究。当 NAC 中掺入 NS 后,由于其高比表面积和不饱和键的出现将水吸附到表面,将形成化学键硅醇基团($\text{Si}-\text{OH}$),随着混凝土中 NS 含量的增加,对水的需求也随之增加,坍落度也随之降低^[15–16]。另外,较高含量的 NS 在混凝土中会产生团聚现象,不利于水泥浆的流动,从而降低混凝土坍落度^[17]。然而,RAC 中由于再生粗骨料吸水率较高,流动性与 NAC 相比有所降低,究其原因:通常采用 RCA 等质量取代 NCA,导致 RAC 体积增大,相当于单位体积内水泥浆含量减少。另一方面,RCA 本身的棱角形状和粗糙纹理增加了其颗粒数量和表面积,且存在大量强度相对较弱的碎水泥砂浆,导致了坍落度的下降^[18–19]。在 RCA 中掺入 NS 后会加速水泥的早期水化作用,缩短其凝结时间,对混凝土和易性产生一定影响^[20]。

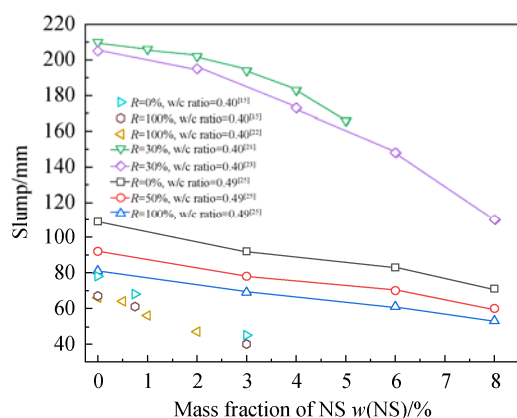
杨伟^[21]以不同质量分数的 NS(占胶凝材料质量的 0~5%)取代胶凝材料用量,研究了 NS 掺量对 RCA 取代率为 30%的混凝土坍落度值变化规律。研究发现:随着 NS 掺量的增加,RAC 坍落度逐渐减小,当 NS 掺量为 5%时降低了约 21%。Erdem 等^[22]研究了全 RAC (RCA 取代率 100%)在质量分数为 0.5%、1%和 1.5%的 NS 掺量下坍落度变化规律,相比未添加 NS 的 RAC,1.5%掺量 NS 的 RAC 坍落度

由 66 mm 下降到 47 mm,降低了约 29%。同样,刘常涛^[23]、Gao 等^[24]和 Wang 等^[25]的研究也得到了类似的结论。因此,通过内掺法将 NS 加入到混凝土拌合物中时,NS 颗粒经历普通的搅拌过程并不能完全被 RCA 表面的旧砂浆吸收,部分可能会进入到新砂浆中影响新拌混凝土的工作性能。

除了将 NS 悬浮液与水混合直接掺入到再生粗骨料混凝土中以外,还有对 RCA 进行预喷涂和预浸泡等方法处理。Li 等^[26]在 RCA 表面喷涂了质量分数为 3%的 NS 悬浮液,观察到全 RAC 的坍落度由 75 mm 降低到 70 mm。Chen 等^[27]采用 NS 溶液预浸泡 RCA 方式制备 RAC,根据测定所得再生骨料的压碎指标和吸水率,确定最佳浸泡条件为 NS 溶液质量分数为 2%,浸泡时间为 48 h, RAC 中预浸泡的再生粗骨料含量越高,混凝土坍落度越低。Li 等^[28]采用“预喷涂+风干”、“预喷涂不风干”、“预浸泡+风干”3 种方法用 NS 处理 RCA,在 RAC 中未观察到明显的坍落度降低,其中经过“预喷涂+风干”方法处理的坍落度值比其他 2 种方法略高。经过预喷涂和预浸泡处理后的 RAC 坍落度值降低,主要是因为 NS 在 RCA 表面形成 1 层未反应的硅胶层,新拌混凝土中的水分子被吸收后有效水胶比降低,导致流动性降低。与传统的 NS 颗粒与水搅拌混合再加入到混凝土拌合物的方法相比,用 NS 预喷涂和预浸泡处理 RCA 后,RCA 表面及内部吸收了大部分的 NS 颗粒并且在骨料周围形成硅胶层,切断了 RCA 与水分子的接触,只有少量 NS 流失到新砂浆中,对 RAC 和易性的影响较小^[28–30]。但随着 NS 溶液浓度和预浸泡的 RCA 含量进一步增加,NS 颗粒会吸附部分新砂浆中的水分从而抵消硅胶层的影响,RAC 坍落度值明显降低。而通过“预喷涂+风干”方法处理后 RCA 表面的 NS 被充分吸收,RCA 及表面旧砂浆的孔隙率降低,骨料吸水率随之降低,并且只有少部分 NS 颗粒会进入到新砂浆中,从而导致在测量坍落度的时候新砂浆中水分更多,因此,“预喷涂+风干”处理方法对混凝土坍落度影响较小。因此,适量 NS 处理 RCA 对新拌混凝土工作性能影响较小,可能会部分弥补 RCA 高吸水率的缺陷,混凝土水灰比并不会由于骨料的吸水显著改变。

图 1 总结了不同 RCA 取代率混凝土的坍落度随 NS 含量的变化。其中: R 代表 RCA 取代率; w/c 比代表水灰比。总体来说,在 RAC 中加入 NS 后坍落度降低,且随着 NS 含量的增加而降低,但考虑

到实际应用, 混凝土较低的坍落度值在浇筑时不易振捣而造成孔洞, 对强度产生不利影响。因此, 需要控制 NS 在 RAC 中使用时最佳掺量。然而, 目前关于 NS 对新拌混凝土性能影响的研究还不足, 对于 RAC 和易性、凝结时间、流变性能等方面还有待于进一步研究。



w/c ratio is water-cement ratio; R is replacement ratio of RCA.

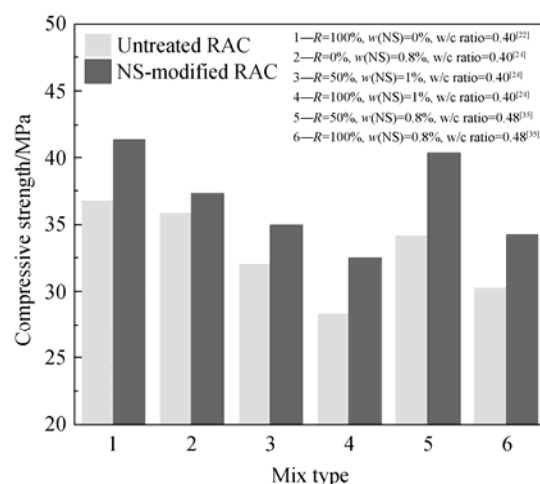
图 1 纳米 SiO₂ (NS) 对不同取代率的再生粗骨料混凝土 (RAC) 坍落度的影响

Fig. 1 Effect of nano-SiO₂ (NS) on the slump of recycled aggregate concrete (RAC) with different replacement rates

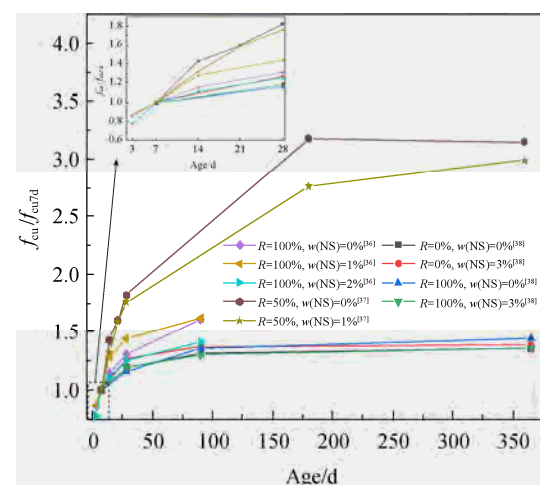
2 纳米 SiO₂ 改性对再生粗骨料混凝土抗压强度的影响

RAC 抗压强度随着 RCA 含量的增加而降低, 一般来说, 当 RCA 取代率小于 30% 时对抗压强度的影响并不显著, 当 RCA 取代率超过 30% 时对抗压强度不利影响较大^[31-33]。RAC 中掺入 NS, 可以通过填充微孔隙、裂缝和表面附着的旧砂浆进一步细化孔隙结构来提高 RAC 力学性能^[34]。对掺入 NS 后 RAC 抗压强度变化规律也展开了相关研究^[22, 24, 35], 对不同取代率 RAC 的 28 d 抗压强度进行了对比, 如图 2a 所示。研究表明: 加入少量的 NS 颗粒也能显著提高混凝土抗压强度, 无论 RCA 含量如何, 抗压强度均随 NS 颗粒含量的增加而增加。图 2b 对比了不同混凝土各龄期抗压强度与 7 d 抗压强度比值的大小, NS 颗粒对 RAC 早期强度提升较大, 但对后期强度影响较小^[36-38]。以上现象主要是由于 NS 颗粒充当填充材料降低了 RAC 的孔隙率, 细化了孔隙结构, 导致早期强度提高。另外, NS 颗粒超高的比表面积及早期较高的火山灰活性加速了早期水化进程, 大量水化产物使其更致密、更均匀, 并且增强了砂浆和骨料之间的黏结强度,

早期强度因而提高; 而在后期, 因为早期与 NS 颗粒发生火山灰反应消耗 Ca(OH)₂, 可用的 Ca(OH)₂ 相对缺乏, 且由于 NS 颗粒的存在, 孔隙率降低, NS 颗粒水化产生的 C-S-H 等产物会包裹水泥颗粒并阻止水化过程, 从而阻碍了混凝土后期强度的发展^[39-40]。



(a) 28-day compressive strength for various mix types



(b) Ratio of compressive strength for various curing ages

图 2 NS 和养护龄期对不同取代率 RAC 抗压强度的影响
Fig. 2 Effect of NS and curing age on the compressive strength of RAC with different replacement rates

NS 颗粒表面由于存在大量强亲水性活性羟基, 极易与水分子形成附聚体产生团聚现象, 分散性差, 并且通过搅拌等普通手段很难将其分散均匀^[41-42]。随着 NS 含量的增加, 混凝土中纳米颗粒的团聚现象会加剧, 对其拌和物工作性能和硬化后抗压强度产生负面影响。针对 NS 含量对不同取代率的 RAC 抗压强度的影响研究^[21, 23, 25]。图 3 展示了 NS 改性前后 RAC 抗压强度比值。随着 RCA 取代率的增加, 不同 NS 含量下 RAC 抗压强度均降低; 相同 RCA

取代率下抗压强度随着 NS 含量增加先升高后降低, 最大抗压强度对应的 NS 含量随着 RCA 含量的增大而增大。主要原因是: 在 RCA 取代率较低时, RAC 孔隙率相对较低, NS 颗粒吸附在 RCA 表面并填充内部的微裂纹, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体反应生成 C-S-H, 增强了混凝土的密度和微观结构并且能强化 ITZ 的性能, 从而提高了混凝土抗压强度。但添加 NS 颗粒后的抗压强度仍然随着再生骨料取代率的增加而降低, 说明 NS 颗粒并不能完全弥补 RCA 的缺陷, 可能是由于 RCA 中闭合微裂纹和表面旧砂浆随着 RCA 取代率的增加而增多, NS 颗粒不能有效地填充这些裂纹和旧砂浆。然而, 当掺入大量 NS 颗粒, 由于其水化活性因团聚不能有效发挥导致成核效应降低, 因而抗压强度的增强效果会显著降低^[43–44]。但根据 Elkady 等^[17]的研究, 这些团聚的 NS 颗粒在早期通过填充作用降低孔隙率, C-S-H 的密度将以塑性形式略微增加, 并在水化完成后转变为更致密的抗压结构, 对混凝土后期强度有所增加。

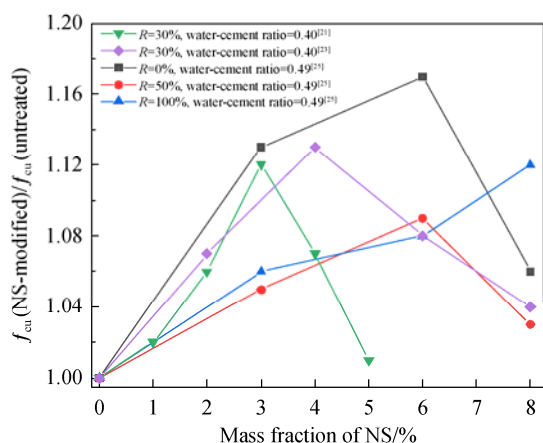


图3 NS含量对不同取代率的RAC抗压强度的影响
Fig. 3 Effect of the content of NS on compressive strength of RAC with different replacement rates

在混凝土中直接掺入 NS 很难解决团聚问题, 于是有学者提出了用 NS 溶液直接预浸泡处理 RCA, 然后再用于制备混凝土。Chen 等^[27]采用质量分数为 2% 的 NS 溶液预浸泡部分 RCA 的方式对 RAC 进行改性, 其中浸泡时间为 48 h, 发现 RAC 中预浸泡的 RCA 含量越高, 混凝土抗压强度越高。通过对比了内掺法和预浸泡法的改性效果, Shaikh 等^[10]发现预浸泡法的改性效果较好, 因为预浸泡后 NS 颗粒在骨料周围形成一层硅胶层, 切断了 RCA 与水分子的接触, 骨料吸收的少量水最终释放到周

围的水泥基质中进一步促进了 ITZ 中水泥的水化过程。另一方面, NS 颗粒作为水化反应的核心, 加速了水泥水化进程导致骨料表面水化产物的富集, 一部分 NS 颗粒穿过骨料孔隙与 ITZ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应, 形成额外 C-S-H 凝胶物质使 ITZ 更致密。Li 等^[45]分析了 RCA 表面预喷涂 NS 悬浮液提高 RAC 强度的改性效果, 并与内掺法改性进行了比较。结果表明: 在预喷涂方法下, NS 含量为 4%(NS 颗粒与骨料质量的比值)时改性效果最佳, 对应的 RAC 抗压强度比对照组提高 8.6%; 而对于内掺法, 当 NS 含量比值低于 2% 时, 抗压强度增幅高于预喷涂法, 在 NS 含量高于 4% 后, RAC 抗压强度只有略微提高。

尽管经过 NS 处理提高了 RAC 抗压强度, 但由于 RAC 中多孔黏附水泥砂浆以及更多类型 ITZ 的存在仍低于 NAC。另外, 纳米 SiO_2 高火山灰活性对 RAC 早期强度起到了增强的效果, 但同时带来了后期强度发展不足的缺陷, 因此, 如何在不影响纳米 SiO_2 改性 RAC 早强效果的情况下弥补后期强度发展的不足仍需要深入研究。

3 纳米 SiO_2 改性再生粗骨料混凝土

耐久性能分析

3.1 吸水性能

混凝土吸水性能是衡量其耐久性的重要指标之一。由于 RCA 中裂缝及表面粘附砂浆的影响使 RAC 吸水率较高, 这也是 RAC 抗压强度降低的主要原因。Younis 等^[35]和 Hosseini 等^[46]测试了掺入 NS 后 RAC 浸泡在水中 24 h 和 0.5 h 后的吸水率变化(如图 4), 研究表明: 掺入 NS 后 RAC 的吸水率降低, 适量的 NS 掺量可显著改善 RAC 的吸水率。主要原因是 NS 颗粒通过填充 RCA 的微孔隙、裂缝和混凝土中的新旧砂浆进一步细化孔隙结构, 增加了水分子的渗透阻力^[47]; 另外, 由于高活性的 NS 颗粒产生了更多 C-S-H 并填充了混凝土基质内部孔隙, RAC 吸水率因本身密度的增加和孔隙率的降低而得到改善^[14, 39]。Chen 等^[27]利用 NS 溶液对 RCA 进行预浸泡处理并在标准固化室固化, 结果发现: 随着 NS 浓度和固化天数的增加, 骨料破碎指数和吸水率显著降低。通过对比 NS 预浸泡 RCA 与内掺法对 RAC 吸水率的影响, 发现预浸泡法的改性效果更好^[10]。这是由于 NS 颗粒在 RCA 表面形成硅胶层影响, RCA 的吸水率显著降低。

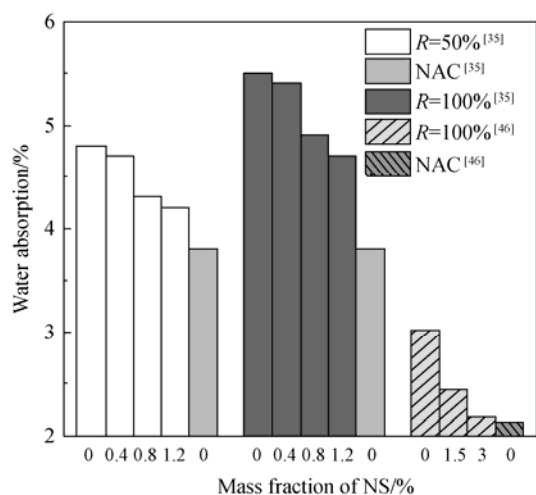


图 4 NS 含量对不同取代率的 RAC 吸水率的影响

Fig. 4 Effect of the content of NS on water absorption of RAC with different replacement rates

3.2 抗氯离子渗透性能

氯离子引起的钢筋锈蚀是影响混凝土结构耐久性的主要因素之一。通常采用快速氯离子迁移系数法(RCM)测试混凝土氯离子迁移系数,作为衡量混凝土抗氯离子渗透性能的主要指标之一。目前已有研究针对 NS 含量和改性方法对 RAC 抗氯离子渗透性能的影响展开研究。图 5 给出了 NS 改前后 RAC 抗氯离子渗透性能的相对值比较。根据研究发现: RAC 抗氯离子渗透性比 NAC 要弱,且随着 RCA 取代率的增加,抗氯离子渗透性显著降低,但掺入 NS 显著提升其抗氯盐侵蚀性能^[48-49]。Ying 等^[43]发现: NS 改性后 RAC 抗氯离子渗透性增强,且随着 NS 含量的增加,增强程度先增大后减小,其中质量分数为 2% 的 NS 掺量下, RAC 氯离子渗透系数比未改性的 RAC 对照组降低了约 25%。Shaikh 等^[10]通过对比内掺和预浸泡 2 种方法对 RAC 抗氯离子渗透性能的影响,发现预浸泡法的改性效果更好。Li 等^[28]用 NS 悬浮液对再生骨料进行预喷涂处理,发现 RAC 抗氯离子渗透性能增强,不同 NS 含量的 RAC 抗氯离子渗透性能没有明显变化。对 RCA 表面喷涂 NS 悬浮液和预浸泡后,留在 RCA 表面的部分 NS 颗粒在周围形成了一个致密区,该区域的 C-S-H 类型钙硅比较低(<1.0),这种“骨料周围增强”效应与“骨料裹浆”类似,将渗透路径从“穿透骨料”更改为“绕过骨料边缘”,这有助于 RAC 抗氯离子渗透性能的提高^[50]。因此, NS 掺入可显著提高 RAC 抗氯离子渗透性能,通过有效填充 ITZ 中砂浆表面的孔隙结构改善了微观结构,削弱了氯离子渗透性能。

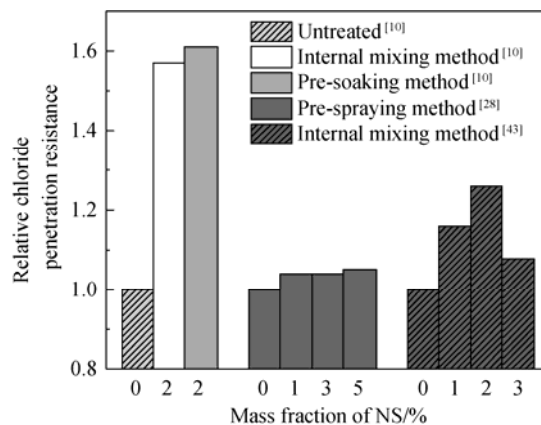
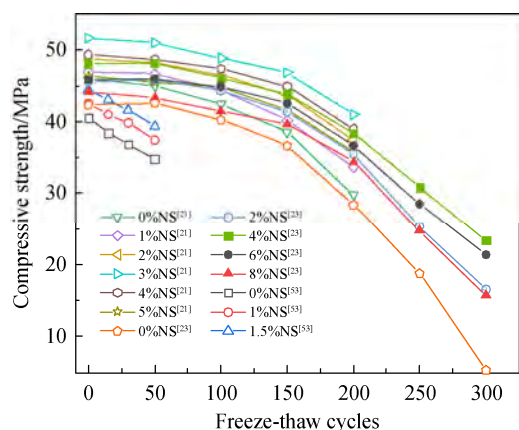


图 5 不同 NS 改性 RAC 抗氯离子渗透性能(R=100%)

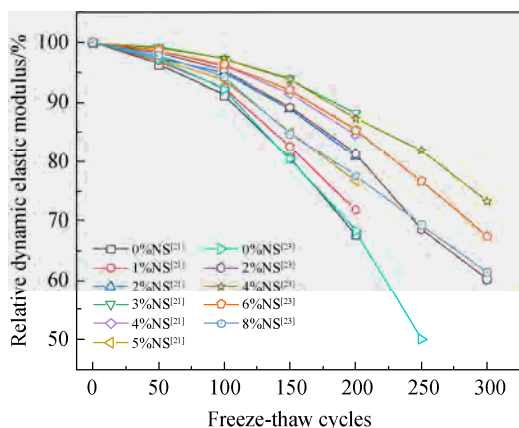
Fig. 5 Chloride permeability of RAC modified by different NS (R=100%)

3.3 抗冻性能

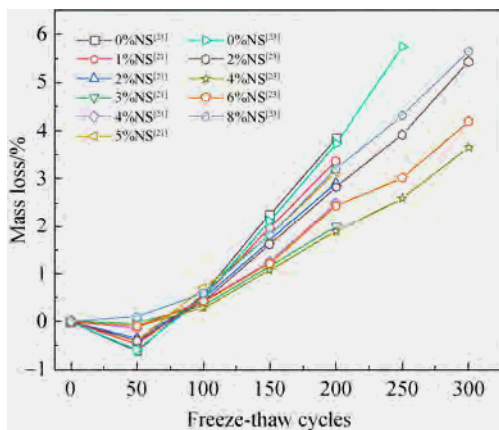
RAC 抗冻性能明显低于普通混凝土,且随着 RCA 取代率和冻融循环次数的增加而降低^[31, 51-52]。目前已有研究针对 NS 含量对 RCA 取代率 30% 的 RAC 抗冻性能的影响^[21, 23, 53]。研究表明:不同质量分数的 NS 含量下, RAC 抗压强度、相对动弹性模量、质量均随冻融循环次数的增加而下降;在相同冻融循环次数下,均随着 NS 含量的增加先升高后降低(图 6)。混凝土在经历冻融循环后内部致密性遭到破坏,随着循环次数的增加,冻融损伤持续累积^[54]。适量的 NS 可以增强 RAC 抗冻性能,但过多的 NS 会产生团聚现象,导致混凝土内部缺陷增大从而降低 RAC 抗冻性能。因此, RAC 抗冻性能随着 NS 含量的升高先增强后下降,主要是因为 NS 具有高火山灰活性效应和填充效应,能够提高混凝土的密实度和抗冻胀破坏压力,但过量的 NS 会产生团聚会造成未水化的 NS 颗粒增多,其相应的比表面积降低,对混凝土抗冻性能的提高效果会降低,因此,需要控制 NS 在 RAC 中使用最佳掺量。但目前有关 NS 增强 RAC 抗冻性能的研究多为内掺法,相对于预浸泡法和预喷涂法,内掺法对 ITZ 的改性效果并没有优势。根据王竞妍^[55]和 Gokce 等^[56]的研究: RCA 表面的附着砂浆对 RAC 抗冻性能起主导作用,经历冻融循环后混凝土的微裂缝首先集中在旧砂浆处导致 RAC 自身解体,进而扩散到新砂浆,最终混凝土发生严重冻融破坏。因此,可以考虑利用 NS 溶液预浸泡和预喷涂处理 RCA 来提升 RAC 抗冻性能。另外,现有对 RAC 抗冻性的研究多为冻融单一条件,应考虑腐蚀离子侵蚀与荷载等因素耦合作用的影响。



(a) Compressive strength



(b) Relative dynamic elastic modulus



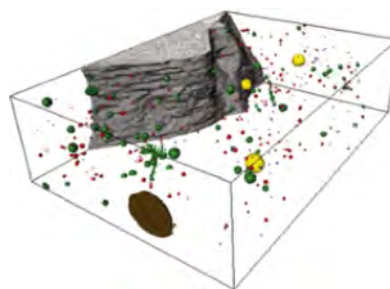
(c) Mass loss

图6 冻融循环次数和NS含量对RAC抗冻性能的影响
Fig. 6 Effect of freeze-thaw cycles and the content of NS on frost resistance of RAC

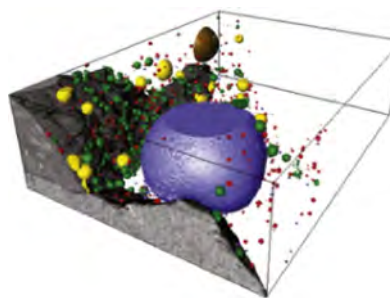
4 纳米 SiO₂ 改性再生粗骨料混凝土多重界面结构

细观力学通常将混凝土看作由骨料、水泥砂浆和ITZ组成的1种典型的三相非均质复合材料^[8], 其中ITZ作为典型的薄弱区域具有高水灰比和多孔

等特性, RCA附着的旧砂浆使RAC具有多重界面结构, 包括旧骨料-旧砂浆(旧ITZ)、旧骨料-新砂浆和新旧砂浆之间的ITZ(新ITZ)^[51, 57]。再生粗骨料表面的旧砂浆会影响RAC与新水泥浆体之间的粘结, 导致新ITZ比旧ITZ具有更大的孔隙率和厚度范围, 因此, RCA品质被认为是影响RAC中骨料-浆体界面结构性能的重要因素。Leite等^[58]利用X射线显微断层成像技术发现附着旧砂浆内部孔隙结构及空间分布如图7所示。



(a) Natural aggregate concrete (NAC)



(b) Recycled aggregate concrete (RAC)

图7 混凝土中孔隙空间分布^[58]Fig. 7 Spatial distribution of pores in concrete^[58]

添加NS后, 混凝土的界面结构由于NS的微填充作用、火山灰反应和成核效应得到强化^[59]。Li等^[47]采用压汞法(MIP)研究了纳米改性RAC中ITZ的孔隙率, 结果表明: NS改性后RAC中ITZs区的总孔隙率明显低于未改性的RAC。Shaikh等^[10]从粗骨料附近采集砂浆样本进行MIP测试, 对比了内掺法和预浸泡法对RAC孔隙率的影响, 发现RCA附近砂浆的孔隙总体积由于NS的加入显著降低, 内掺法主要减少了中等毛细孔隙(0.01~0.05 μm)的体积, 而预浸泡法主要改善中等和大毛细孔隙(0.05~10 μm)体积。通过对比新旧砂浆的孔隙体积发现: 新砂浆的孔隙结构尤其是小孔径(<0.02 μm)的体积由于NS颗粒的加入明显增大, 这是由于NS颗粒可以进入到新砂浆中通过填充作用、成核效应和火山灰反应降低了孔隙中等和大的毛细孔隙体积^[43]。对于RCA表面附着的旧砂浆, NS粒子可以渗透到

RCA 的近表层填充孔隙, 而旧砂浆与旧骨料之间旧的 ITZ, NS 粒子很难渗透到如此深的位置, 所以改性的效果并不明显。Mukharjee 等^[38]通过背散射扫描电子显微镜(BSEM)对混凝土孔隙结构进行了分析, 随着从骨料表面到浆体距离的增加, 所有混凝土的孔隙率都逐渐减小, 通过计算距离骨料表面 401 m 处 ITZ 的孔隙率, 添加 NS 颗粒后 RAC 孔隙率显著降低。显微硬度都随着距离骨料表面距离的增加而增大, 掺入 NS 颗粒后, ITZ 由于得到填充显微硬度明显升高; NS 颗粒通过成核效应和火山灰反应发挥了填充作用, 促进了新 ITZ 中额外 C-S-H 凝胶的形成, 显著增强了新 ITZ 的显微硬度, 这是 RAC 抗压强度和耐久性能提升的关键。

采用扫描电子显微镜(SEM)研究了 NS 对 RAC 界面过渡区微观结构的影响^[44], 明显观察到新旧砂浆之间 ITZ 呈现出疏松的微观结构, 且带有大量的微裂纹和气孔, 添加 NS 颗粒后仍然可以见到一定量的微裂纹, 但是 ITZ 的结构更加致密。主要原因是 NS 颗粒的高火山灰活性使其与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成硬度更高的 C-S-H, 显著改善 ITZ 的微观结构^[60]。通过 SEM 和 EDS 分析了高掺量 NS 下 RAC 微观结构, 当掺入 NS 时, 钙硅比降低, 水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 NS 颗粒快速反应, 降低了其富集水平, 混凝土基质内部含有更多的水化产物, 适量的 NS 颗粒加入有利于提高 RAC 界面过渡区的性能; 当 NS 含量较高时, 钙硅比增加, 过量的 NS 颗粒与水反应产生的 C-S-H 会包裹水泥颗粒, 混凝土密度因部分孔隙的封闭和水化反应被抑制而降低; 当 NS 含量超出了与游离 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应需要的量, 不易在水泥基体中分散, NS 颗粒水化活性因团聚不能有效发挥, 导致成核效应降低, 早期火山灰反应的速率降低, 甚至会在 NS 团聚体和水泥石本体之间存在一个“ITZ”^[25, 44, 61]。总体来说, NS 颗粒较容易进入 RAC 结构中, 弥补界面结构的高孔隙率带来的不足, 并且可以作为成核中心加速水泥水化过程, 凭借高反应活性增加水化产物, RAC 界面结构得到显著改善^[62]。

5 结论与展望

纳米二氧化硅通过其火山灰效应和填充效应可有效提升再生粗骨料混凝土性能, 针对目前纳米二氧化硅对再生粗骨料混凝土工作性能、抗压强度及耐久性等方面进行了归纳总结, 并进一步讨论分析了纳米二氧化硅改性再生粗骨料混凝土多重界面结

构研究。尽管纳米二氧化硅对再生粗骨料混凝土改性机理及性能提升机制得到广泛关注, 但仍有以下问题亟待解决:

1) 再生粗骨料混凝土的界面结构和宏观力学性能存在着联系, 纳米二氧化硅颗粒通过弥补界面结构的高孔隙率带来的不足, 加速水化过程并增加水化产物, 改善再生粗骨料混凝土界面过渡区结构, 从而提高再生粗骨料混凝土力学性能。但是, 纳米二氧化硅在混凝土中的团聚问题较为明显, 针对纳米二氧化硅在混凝土中的分散性问题, 如何提高纳米颗粒在混凝土中的改性效果仍是今后研究的主要方向之一。

2) 在纳米二氧化硅对再生粗骨料混凝土耐久性影响的研究中, 吸水性能和抗氯盐侵蚀性能已经有不少学者开展了大量探究, 也充分证实了纳米二氧化硅提升再生粗骨料混凝土耐久性与其微观结构强化机制存在紧密联系, 但是缺乏相应的理论支撑, 如何构建基于微结构调控的再生粗骨料混凝土耐久性评估方法有待于深入研究。

3) 目前关于纳米材料改性再生粗骨料混凝土耐久性能已有相关研究, 但现有研究多侧重于单因素、单场作用的耐久性劣化机制分析, 长期性能监测数据较少, 且混凝土在实际服役环境下受多种因素的影响, 作用机理比较复杂, 缺乏实际服役环境下多场耦合与时场效应影响的耐久性劣化研究, 尚未形成多因素、多场耦合作用(荷载、盐侵蚀、冻融等)纳米材料改性再生粗骨料混凝土多维度、多界面性能退化机理研究。

总体来说, 纳米材料改性再生粗骨料混凝土是一种有效的解决再生粗骨料初始缺陷及附着旧砂浆影响其性能的提升技术, 有助于促进建筑垃圾资源化利用, 对助力建筑材料的绿色可持续发展具有一定实际意义。

参考文献:

- [1] AKHTAR A, SARMAH A K. Construction and demolition waste generation and properties of recycled aggregate concrete: A global perspective[J]. J Clean Prod, 2018, 186: 262–281.
- [2] BAO J W, LI S G, ZHANG P, et al. Influence of the incorporation of recycled coarse aggregate on water absorption and chloride penetration into concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 239: 117845.
- [3] 赵增丰, 姚磊, 肖建庄, 等. 再生骨料 CO_2 碳化强化技术研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2296–2304.
ZHAO Zengfeng, YAO Lei, XIAO Jianzhuang, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2296–2304.
- [4] WANG B, YAN L B, FU Q N, et al. A comprehensive review on recycled aggregate and recycled aggregate concrete[J]. Resour Conserv

- Recycl, 2021, 171: 105565.
- [5] POON C S, SHUI Z H, LAM L. Effect of microstructure of ITZ on compressive strength of concrete prepared with recycled aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2004, 18(6): 461–468.
- [6] SHI C J, LI Y K, ZHANG J K, et al. Performance enhancement of recycled concrete aggregate—A review[J]. *J Clean Prod*, 2016, 112: 466–472.
- [7] SILVA R V, NEVES R, DE BRITO J, et al. Carbonation behaviour of recycled aggregate concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 62: 22–32.
- [8] 梁圣, 崔宏志, 徐丹玥. 纳米SiO₂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. *Acta Mater Compos Sin(in Chinese)*, 2019, 36(2): 498–505.
- [9] Anjan K CHATTERJEE. 纳米技术和可持续发展混凝土: 独特的新兴组合(英文)[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(10): 1385–1395.
- Anjan K CHATTERJEE. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(10): 1385–1395.
- [10] SHAIKH F, CHAVDA V, MINHAJ N, et al. Effect of mixing methods of nano silica on properties of recycled aggregate concrete[J]. *Struct Concr*, 2018, 19(2): 387–399.
- [11] LING Y F, ZHANG P, WANG J, et al. Effect of PVA fiber on mechanical properties of cementitious composite with and without nano-SiO₂[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 229: 117068.
- [12] SINGH L P, ZHU W, HOWIND T, et al. Quantification and characterization of C-S-H in silica nanoparticles incorporated cementitious system[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 79: 106–116.
- [13] 肖建庄, 李标, 张凯建, 等. 纳米二氧化硅改性再生混凝土的单向受压动态力学性能[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(1): 30–39.
- XIAO Jianzhuang, LI Biao, ZHANG Kaijian, et al. *J Tongji Univ Nat Sci(in Chinese)*, 2021, 49(1): 30–39.
- [14] ABHILASH P P, NAYAK D K, SANGOJU B, et al. Effect of nano-silica in concrete; a review[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 122347.
- [15] MUKHARJEE B B, BARAI S V. Influence of Nano-Silica on the properties of recycled aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 55: 29–37.
- [16] LI W G, HUANG Z Y, CAO F L, et al. Effects of nano-silica and nano-limestone on flowability and mechanical properties of ultra-high-performance concrete matrix[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 95: 366–374.
- [17] ELKADY H, SERAG M I, ELFEKY M S. Effect of nano silica de-agglomeration, and methods of adding super-plasticizer on the compressive strength, and workability of nano silica concrete[J]. *Civ Environ Res*, 2013, 3(2): 21–34.
- [18] KEBAILI O, MOURET M, ARABI N, et al. Adverse effect of the mass substitution of natural aggregates by air-dried recycled concrete aggregates on the self-compacting ability of concrete: evidence and analysis through an example[J]. *J Clean Prod*, 2015, 87: 752–761.
- [19] YANG J, DU Q, BAO Y W. Concrete with recycled concrete aggregate and crushed clay bricks[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(4): 1935–1945.
- [20] 王维成, 王悦, 张道明, 等. 掺入纳米SiO₂对再生混凝土性能影响的研究[J]. *齐齐哈尔大学学报(自然科学版)*, 2022, 38(1): 44–51.
- WANG Weicheng, WANG Yue, ZHANG Daoming, et al. *J Qiqihar Univ Nat Sci Ed(in Chinese)*, 2022, 38(1): 44–51.
- [21] 杨伟. 纳米SiO₂对再生骨料混凝土的抗冻性能影响研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2020, 34(5): 95–99.
- YANG Wei. *Fly Ash Compr Util(in Chinese)*, 2020, 34(5): 95–99.
- [22] ERDEM S, HANBAY S, GÜLER Z. Micromechanical damage analysis and engineering performance of concrete with colloidal nano-silica and demolished concrete aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 171: 634–642.
- [23] 刘常涛. 纳米材料对再生混凝土抗冻性能的影响[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2019, 50(4): 601–603.
- LIU Changtao. *J Shandong Agric Univ: Nat Sci Ed(in Chinese)*, 2019, 50(4): 601–603.
- [24] GAO C, HUANG L, YAN L B, et al. Mechanical properties of recycled aggregate concrete modified by nano-particles[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 241: 118030.
- [25] WANG Y G, HUGHES P, NIU H C, et al. A new method to improve the properties of recycled aggregate concrete: composite addition of basalt fiber and nano-silica[J]. *J Clean Prod*, 2019, 236: 117602.
- [26] LI L, XUAN D X, SOJOBI A O, et al. Efficiencies of carbonation and nano silica treatment methods in enhancing the performance of recycled aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 308: 125080.
- [27] CHEN X F, JIAO C J. Microstructure and physical properties of concrete containing recycled aggregates pre-treated by a nano-silica soaking method[J]. *J Build Eng*, 2022, 51: 104363.
- [28] LI L, XUAN D X, SOJOBI A O, et al. Development of nano-silica treatment methods to enhance recycled aggregate concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 118: 103963.
- [29] 肖建庄, 陈祥磊, 李标, 等. 纳米SiO₂和粉煤灰复掺对再生混凝土性能的影响[J]. *建筑科学与工程学报*, 2020, 37(1): 26–32.
- XIAO Jianzhuang, CHEN Xianglei, LI Biao, et al. *J Archit Civ Eng(in Chinese)*, 2020, 37(1): 26–32.
- [30] FENG W H, TANG Y C, ZHANG Y Q, et al. Partially fly ash and nano-silica incorporated recycled coarse aggregate based concrete: Constitutive model and enhancement mechanism[J]. *J Mater Res Technol*, 2022, 17: 192–210.
- [31] 李恒, 郭庆军, 王家滨, 等. 再生混凝土界面结构及耐久性综述[J]. *材料导报*, 2020, 34(13): 13050–13057.
- LI Heng, GUO Qingjun, WANG Jiabin, et al. *Mater Rep(in Chinese)*, 2020, 34(13): 13050–13057.
- [32] BUI N K, SATOMI T, TAKAHASHI H. Improvement of mechanical properties of recycled aggregate concrete basing on a new combination method between recycled aggregate and natural aggregate[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 148: 376–385.
- [33] 史才军, 曹芷杰, 谢昭彬. 再生混凝土力学性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(23): 96–103.
- SHI Caijun, CAO Zhijie, XIE Zhaobin. *Mater Rev*, 2016, 30(23): 96–103.
- [34] SANCHEZ F, SOBOLEV K. Nanotechnology in concrete—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2010, 24(11): 2060–2071.
- [35] YOUNIS K H, MUSTAFA S M. Feasibility of using nanoparticles of SiO₂ to improve the performance of recycled aggregate concrete[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2018, 2018: 1–11.
- [36] YUE Y C, ZHOU Y W, XING F, et al. An industrial applicable method to improve the properties of recycled aggregate concrete by incorporating nano-silica and micro-CaCO₃[J]. *J Clean Prod*, 2020, 259: 120920.
- [37] ZHANG H R, ZHAO Y X, MENG T, et al. The modification effects of a nano-silica slurry on microstructure, strength, and strain development of recycled aggregate concrete applied in an enlarged structural test[J].

- Constr Build Mater, 2015, 95: 721–735.
- [38] MUKHARJEE B B, BARAI S V. Influence of incorporation of nano-silica and recycled aggregates on compressive strength and microstructure of concrete[J]. Constr Build Mater, 2014, 71: 570–578.
- [39] DU H J, DU S H, LIU X M. Durability performances of concrete with nano-silica[J]. Constr Build Mater, 2014, 73: 705–712.
- [40] SINGH L P, ALI D, SHARMA U. Studies on optimization of silica nanoparticles dosage in cementitious system[J]. Cem Concr Compos, 2016, 70: 60–68.
- [41] 陈博, 陈学琴, 任军, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究进展[J]. 有机硅材料, 2017, 31(5): 396–400.
CHEN Bo, CHEN Xueqin, REN Jun, et al. Silicone Mater(in Chinese), 2017, 31(5): 396–400.
- [42] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用研究进展[J]. 应用科技, 2004, 31(6): 64–66.
ZHANG Milin, DING Ligu, JING Xiaoyan, et al. Appl Sci Technol(in Chinese), 2004, 31(6): 64–66.
- [43] YING J W, ZHOU B, XIAO J Z. Pore structure and chloride diffusivity of recycled aggregate concrete with nano-SiO₂ and nano-TiO₂[J]. Constr Build Mater, 2017, 150: 49–55.
- [44] SONG X B, LI C Z, CHEN D D, et al. Interfacial mechanical properties of recycled aggregate concrete reinforced by nano-materials[J]. Constr Build Mater, 2021, 270: 121446.
- [45] 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]. Constr Build Mater, 2021, 301: 124093.
- [46] HOSSEINI P, BOOSHEHRIAN A, MADARI A. Developing concrete recycling strategies by utilization of nano-SiO₂ particles[J]. Waste Biomass Valor, 2011, 2(3): 347–355.
- [47] LI W G, LONG C, TAM V W Y, et al. Effects of nano-particles on failure process and microstructural properties of recycled aggregate concrete[J]. Constr Build Mater, 2017, 142: 42–50.
- [48] 鲍玖文, 王云伟, 牟新宇, 等. 持压荷载与干湿循环作用下再生混凝土氯盐侵蚀行为[J]. 复合材料学报, 2023, 40(2): 1015–1024.
BAO Jiuwen, WANG Yunwei, MOU Xinyu, et al. Acta Mater Compos Sin(in Chinese), 2023, 40(2): 1015–1024.
- [49] GUO H, SHI C J, GUAN X M, et al. Durability of recycled aggregate concrete—A review[J]. Cem Concr Compos, 2018, 89: 251–259.
- [50] WANG J G, ZHANG J X, CAO D D, et al. Comparison of recycled aggregate treatment methods on the performance for recycled concrete[J]. Constr Build Mater, 2020, 234: 117366.
- [51] 鲍玖文, 于子浩, 张鹏, 等. 再生粗骨料混凝土及其构件抗冻性能研究进展[J]. 建筑结构学报, 2022, 43(4): 142–157.
- BAO Jiuwen, YU Zihao, ZHANG Peng, et al. J Build Struct(in Chinese), 2022, 43(4): 142–157.
- [52] AMORIM N S Jr, SILVA G A O, RIBEIRO D V. Effects of the incorporation of recycled aggregate in the durability of the concrete submitted to freeze-thaw cycles[J]. Constr Build Mater, 2018, 161: 723–730.
- [53] 关瑞, 刘元珍, 吕丹丹. 冻融循环对纳米再生混凝土抗压强度影响试验研究[J]. 混凝土, 2018(2): 98–101.
GUAN Rui, LIU Yuanzhen, LÜ Dandan. Concrete(in Chinese), 2018(2): 98–101.
- [54] 姜文强, 刘清风. 冻融循环下混凝土中氯离子传输研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 258–272.
JIANG Wenqiang, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 258–272.
- [55] 王竞妍. 再生骨料缺陷对再生混凝土耐久性的影响[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
WANG Jingyan. Influence of recycled aggregate defects on the durability of recycled aggregate concrete (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013.
- [56] GOKCE A, NAGATAKI S, SAEKI T, et al. Freezing and thawing resistance of air-entrained concrete incorporating recycled coarse aggregate: the role of air content in demolished concrete[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(5): 799–806.
- [57] ZENG W L, ZHAO Y X, ZHENG H B, et al. Improvement in corrosion resistance of recycled aggregate concrete by nano silica suspension modification on recycled aggregates[J]. Cem Concr Compos, 2020, 106: 103476.
- [58] LEITE M B, MONTEIRO P J M. Microstructural analysis of recycled concrete using X-ray microtomography[J]. Cem Concr Res, 2016, 81: 38–48.
- [59] 徐晶, 王先志. 纳米二氧化硅对混凝土界面过渡区的改性机制及其多尺度模型[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1053–1058.
XU Jing, WANG Xianzhi. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1053–1058.
- [60] XU J, WANG B B, ZUO J Q. Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: a multiscale approach[J]. Cem Concr Compos, 2017, 81: 1–10.
- [61] 孔德玉, 杜祥飞, 杨杨, 等. 纳米二氧化硅团聚特性对水泥水化硬化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1599–1606.
KONG Deyu, DU Xiangfei, YANG Yang, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(11): 1599–1606.
- [62] ZHANG H R, ZHAO Y X, MENG T, et al. Surface treatment on recycled coarse aggregates with nanomaterials[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 28(2): 04015094.