

纳米二氧化硅对海砂碱矿渣砂浆高温力学性能的影响

戎 贤¹, 刘静杰¹, 陈 庞¹, 李永敢², 王志勇²

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 中建(天津)工业化建筑工程有限公司, 天津 301700)

摘 要: 纳米 SiO_2 可明显提升普通混凝土高温力学性能, 但其对海水海砂碱矿渣砂浆高温力学性能的影响尚不清晰。因此, 研究了掺纳米 SiO_2 海水海砂碱矿渣砂浆 25~800 °C 的力学性能。结果表明: 掺加纳米 SiO_2 可以有效减小海水海砂碱矿渣砂浆高温作用后表面裂缝的数量, 3% (质量分数) 纳米 SiO_2 可有效抑制海水海砂碱矿渣砂浆高温后膨胀变形; 掺纳米 SiO_2 的海水海砂碱矿渣砂浆高温后抗压强度随温度升高先增大后减小, 而抗折强度随温度升高持续降低。

关键词: 纳米二氧化硅; 海砂; 碱矿渣; 高温作用; 抗压强度; 抗折强度

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0652-09

网络出版时间: 2023-12-02



随着中国工程建设的大规模发展, 淡水和河砂资源越来越紧缺, 过度开采河砂引起了河床下降, 进而产生防洪堤坝破坏等环境问题。海水海砂碱矿渣砂浆(AASM-SS)是以海水为拌合水, 以海砂为细骨料, 制备而成的碱矿渣砂浆。AASM-SS 不仅可实现工业固体废料的再利用, 还能缓解河砂过度开采和淡水资源紧缺的问题。在临海地区, 使用 AASM-SS 可就地取材, 减少工程建设中骨料运输成本。AASM-SS 也具有一定局限性, 由于海水和海砂引入了 Cl^- 和 SO_4^{4-} 等, 会加重钢筋混凝土中钢筋的锈蚀^[1-2]。但可适用于素混凝土结构、钢筋经过防锈处理(例如环氧树脂)的混凝土结构、不锈钢混凝土结构和 FRP(纤维复合材料)加固混凝土^[3]等构件中。更全面更深入地研究 AASM-SS 各方面的性能变化规律是将 AASM-SS 实际应用到工程的前提。

海水海砂碱矿渣胶凝材料凝结速度较普通水泥基材料快得多^[4], 且早期强度高, 基于以上特点使得其在做现浇梁板柱等结构构件有一定局限性, 也是基于其早强快硬的特性, 使其更适用于做混凝土结构表面缺陷和加固施工的修补材料或砌体结构的粘结剂, 或作钢筋套筒的灌浆料等适用于快硬早强

的应用场景。研究 AASM-SS 高温后的力学性能和外观变化可为这一新材料在实际工程中的应用提供试验数据。杨树桐等^[5-6]针对使用海水和海砂的碱矿渣胶凝材料力学性能进行研究, 试验结果表明常温下海水和海砂的使用未对碱矿渣胶凝材料造成明显影响, 但高温作用后 AASM-SS 相较淡水河砂碱矿渣胶凝材料会存在较大变形和残余抗压强度略低的现象^[7]。

已有研究^[8, 10]表明纳米 SiO_2 可提高混凝土高温力学性能, 这是由于纳米 SiO_2 具有良好的填充效应, 增加了材料的致密性, 同时纳米 SiO_2 可发生火山灰反应, 生成更多的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶, 提高了混凝土耐高温性能。但掺入纳米 SiO_2 对碱矿渣砂浆与普通水泥不同。不同点主要体现在以下 2 方面: 1) 纳米 SiO_2 存在环境不同, 普通混凝土拌合水为淡水, 在水化反应后溶液才呈碱性。而碱矿渣胶凝材料使用的碱激发剂初始状态为强碱性; 2) 水化过程不同, 普通混凝土发生水化反应, 而碱矿渣胶凝材料为聚合反应^[11]。以上不同导致纳米 SiO_2 对碱矿渣胶凝材料耐高温性能影响不同于普通混凝土, 而 AASM-SS 孔隙中析出盐化合物^[12]在高温下会分解, 进一步增加了 AASM-SS 耐高温性能的复杂程度。

收稿日期: 2023-05-20。 修订日期: 2023-07-20。

基金项目: 河北省省级科技计划(19275404D); 河北省交通运输厅科技项目(TH1-202020); 中建一局科技创新平台课题(PT-2022-10)。

第一作者: 戎 贤(1965—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 陈 庞(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-20. Revised date: 2023-07-20.

First author: RONG Xian (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xronng516@126.com

Correspondent author: CHEN Pang (1988—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: hitchenpang@126.com

纳米 SiO₂ 可提高普通混凝土耐高温性能,但纳米 SiO₂ 对 AASM-SS 耐高温性能影响更为复杂,为拓展纳米 SiO₂ 应用,本研究对纳米 SiO₂ 对海水海砂碱矿渣砂浆的耐高温性能开展研究。

1 实验

1.1 材料

所用粒化高炉矿渣为唐山北极熊特种水泥厂的 S95 矿渣粉,比表面积和密度分别为 429 m²/kg 和 3.1 g/cm³,平均粒径为 20.09 μm,其化学成分见表 1。海水是由 3.2%浓度海盐配制的溶液,pH 值为 8.0~8.6,海水中各离子浓度如表 2 所示。海砂细度模数为 2.3,粒径分布如图 1 所示。纳米二氧化硅(NS)由泰弘晟达新材料有限公司提供,粒径为 20~50 nm,比表面积为 670 m²/g,其金属离子检测结果如表 3 所示。

1.2 制备

设计了 4 组配合比试件,所有试件水胶比均设定为 0.45,胶砂比均设定为 0.50,考虑了 4 组 NS 质量占比(0、1%、2%和 3%),试件详细配合比如表 4 所示。表中 NS0 组试件为未掺加 NS 的对照组。NS1、NS2 和 NS3 分别为 NS 含量 1%、2%和 3%组。

对每个配合比试件进行高温试验(200、400、600 ℃和 800 ℃),例如“NS1-400”表示 400 ℃高温试验后的 1%NS 的 AASM-SS。

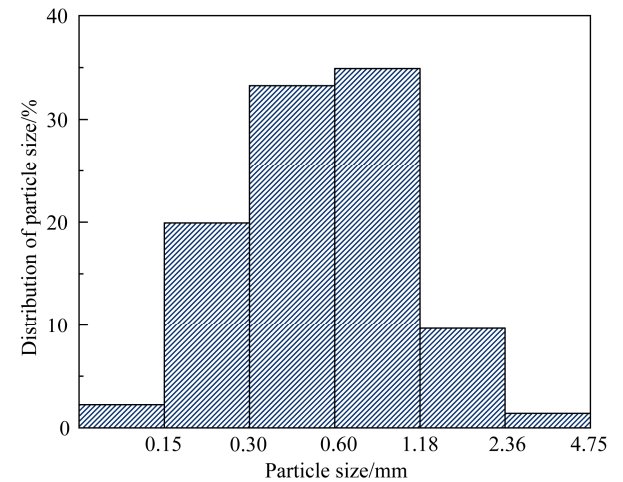


图 1 海砂粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of sea sand

表 1 矿渣的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of granulated blast furnace slag						w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₃	Others
34.00	34.50	17.70	6.01	1.03	1.64	5.12

w is mass fraction.

表 2 海水的化学成分

Table 2 Chemical composition of seawater								c/(mg·L ⁻¹)
Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁴⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Fe	Pb
9 500–10 500	16 500–18 500	2 000–2 600	950–1 400	280–380	300–420	≤0.003	≤0.01	≤0.05

c is concentration.

表 3 纳米二氧化硅金属离子含量

Table 3 Metal ion content of nano silica				w/%
Al	Na	Ti	Zn	
0.05	0.043	0.012	0.014	

将每组配合比所需淡水分成 2 份。一份加入 NS 搅拌,另一份制备海水碱激发剂。将含有 NS 的淡水溶液倒入海水碱激发溶液中搅拌均匀。为研究纳米 SiO₂ 及海水中盐分对碱组分溶液稳定性的潜在影响,待溶液达到室温时,使用精度为 0.01 的 pH 计对碱激发剂进行 pH 值测量。图 2 为碱激发剂 pH 值随 NS 掺量的变化。可观察到相比制备前的 pH 值 13.24,制备后碱性激发剂的 pH 值降低至 13.01,说明纳米 SiO₂ 及海水中盐分对碱组分溶液稳定性有一定影响,但降低幅度最大为 0.23,可认为其影响可控。碱激发剂由液态硅酸钠和固体氢氧化钠组成。硅酸钠液体的固体质量分数为 44.13%,SiO₂ 与 Na₂O 的质量分数分别为 30.82%和 13.31%,含水量为 56%,固

体氢氧化钠的纯度为 96%。碱激发剂 SiO₂ 和 Na₂O 的摩尔比为 1.7,胶结材中碱当量 16%。

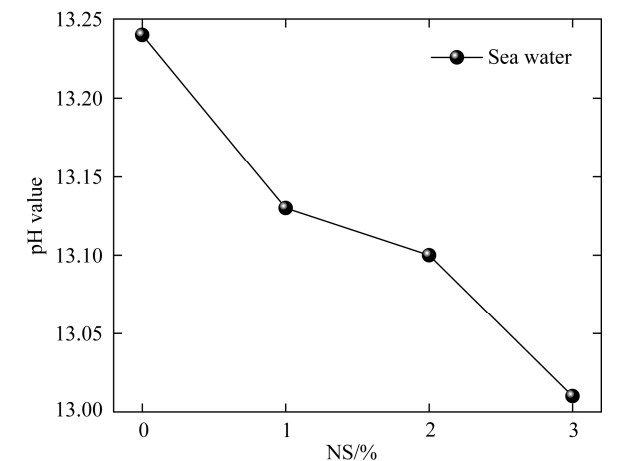


图 2 碱激发剂 pH 值
Fig. 2 pH value of the alkali activator

采用 JJ-5 水泥胶砂搅拌机。具体制备过程如下: 1) 首先将矿粉和海砂倒入已经润湿过的搅拌

锅中, 低速搅动 2 min; 2) 其次将含有不同浓度 NS 溶液的碱激发剂倒入搅拌机, 先高速搅拌 30 s, 后低速搅拌 30 s; 3) 再将浆体倒入 40 mm×40 mm×160 mm 的三联胶砂模具中, 放置振动台震动 60 s;

4) 最后试件成型后, 用保鲜膜密封静置放置在室温条件下静置 1 d, 而后拆模, 拆模后放置于温度为(20±2) °C, 相对湿度高于 90%的养护室中养护 27 d。

表 4 AASM-SS 配合比
Table 4 Mix proportion of AASM-SS

kg/m³

AASM-SS	NS	Slag	Water glass	NaOH	Sea water		Sea sand	Number of samples
					Sea slat	Water		
NS0	0	625.0	164	27.8	6	187.6	1 249.5	6
NS1	6.3	618.8	164	27.8	6	187.6	1 249.5	3
NS2	12.5	612.5	164	27.8	6	187.6	1 249.5	3
NS3	18.8	606.3	164	27.8	6	187.6	1 249.5	3

NS is nano SiO₂.

1.3 方法

1.3.1 高温试验 为避免加热过程中试件发生爆裂, 将养护 27 d 的试件从养护室取出, 放置于自然室温环境风干 1 d, 而后进行高温试验。控制温度变量为 200、400、600 °C 和 800 °C。目前对混凝土耐高温性能的研究大部分将温度设定为 100~1 300 °C, 其中以 200~800 °C 的温度研究居多^[13]。但未见碱矿渣砂浆耐高温性能试验中温度设定的相关标准, 已有研究将碱矿渣胶凝材料耐高温性能试验的温度设定为 200~800 °C^[14], 更未见海水海砂碱矿渣高温试验温度设定的标准。因此参考目前已有混凝土高温试验及碱矿渣胶凝材料耐高温试验温度的设定, 并考虑到 800 °C 后材料力学性能基本完全丧失的特点, 将海水海砂碱矿渣砂浆的耐高温试验温度设定为 200~800 °C。

试件高温试验的升温降温曲线如图 3 所示。图 3 中温度变化为 3 个阶段, 分别为升温阶段(t_0-t_1)、恒温阶段(t_1-t_2)和自然冷却阶段(t_2-t_3), 升温速率均为 5 °C/min, 温度从室温 T_0 达到预定温度 T 后恒温

2 h, 恒温结束后试件自然冷却至室温。对试件表面进行拍照记录, 利用 Image-Pro Plus 6.0 软件对图像中裂缝进行识别, 计算裂缝面积占图像面积的百分比。最后进行力学性能试验。

1.3.2 质量损失和高温前后变形 测定高温试验前后试件质量变化及变形, 质量测定采用精度 0.01 g 的电子秤, 变形采用精度 0.02 mm 的游标卡尺, 计算加热前后的质量变化 Δm 与变形 Δl , 每组均取 3 个试件的质量变化及变形的平均值, 质量变化计算如式(1)所示, 变形计算如式(2)所示。

$$\Delta m = \frac{m - m^T}{m} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta l = \frac{l^T - l}{l} \times 100\% \quad (2)$$

其中: 式(1)中 m 和 m^T 分别为高温前后试件的质量, g; 式(2)中 l 和 l^T 分别为高温前后试件的长度, mm。

1.3.3 力学性能试验 AASM-SS 抗压及抗折力学性能依 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》^[15]进行。抗压及抗折试验加载装置均为 YAW300 试验机, 抗折试验加载速率为(50±10) N/s, 抗压试验加载速率为(2 400±200) N/s。

2 结果与讨论

2.1 表面裂缝发展

表 5 表示不同 NS 掺量的 AASM-SS 高温后表面 40 mm×40 mm 区域的裂缝面积所占百分比。图 4 和图 5 分别为高温试验后试件表面的裂缝发展情况和软件识别的裂缝情况。由于 AASM-SS 在 200 °C 时表面的裂缝均较少, 仅讨论了 400、600 °C 和 800 °C 裂缝情况。

可以看出所有试件均未发生爆裂和严重变形。AASM-SS 表面裂缝所占面积随温度升高而增大,

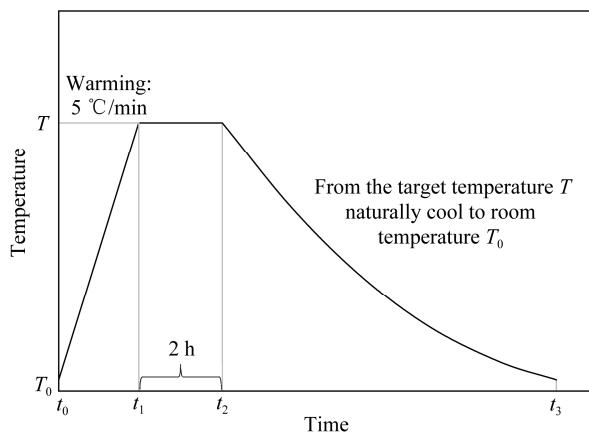


图 3 高温试验的温度变化曲线

Fig. 3 Temperature change curve of high temperature tests

与 SHARMA^[16]和 NASR^[17]的研究现象一致。随温度升高,试件内部孔隙压力增加,温度梯度增大,浆体与骨料之间的热不相容性越来越显著,增大了试件表面微裂缝的数量和宽度,进而使得裂缝所占面积百分比增大^[18]。

掺加 NS 可有效减低 400 ℃至 800 ℃试件裂缝的面积占比,相比未掺 NS 试件,NS 掺量 3%使得裂缝所占面积百分比由 0.360%~5.558%降低至 0.003%~2.257%。掺加 NS 可以有效改善碱矿渣砂浆界面过渡区的微观结构,增大了骨料和浆体之间的相容性,减少浆体与骨料之间的微裂纹^[19]。

表 5 裂缝面积所占百分比
Table 5 Percentage of cracks area %

AASM-SS	400 ℃	600 ℃	800 ℃
NS0	0.360	2.724	5.558
NS1	0.459	1.489	3.328
NS2	1.155	1.806	6.642
NS3	0.003	1.252	2.257

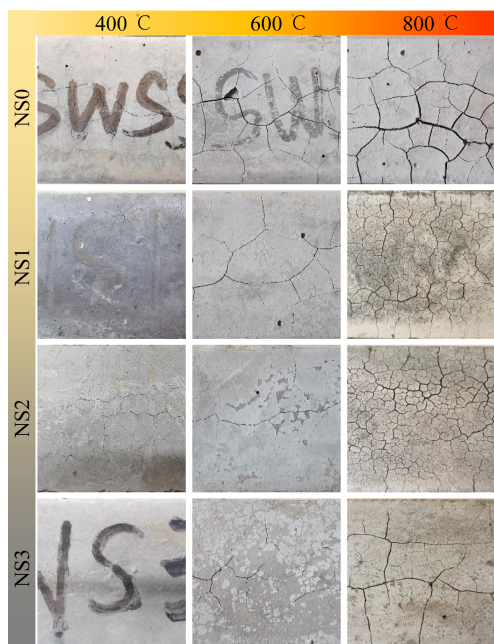


图 4 试件不同温度后的表面裂缝

Fig. 4 Surface cracks in samples after different temperatures

2.2 残余变形

图 6 为 AASM-SS 高温后的变形 Δl 与温度的关系。其中: Δl 为正表示膨胀; Δl 为负表示收缩。相比未经高温处理的试件,高温试验后冷却到室温时试件的变形随试验温度升高先收缩后膨胀,NS 掺量为 3%时可有效缓解试件的残余变形。200~400 ℃时试件呈现收缩状态。200 ℃时试件内部自由水蒸发进而导致试件的收缩,200 ℃~400 ℃时试件部分的结合水开始丧失,使试件收缩进一步增大,但增加

幅度有限。由图 4 可见,600~800 ℃时试件产生不可恢复的较宽裂缝,进而导致试件的膨胀变形。

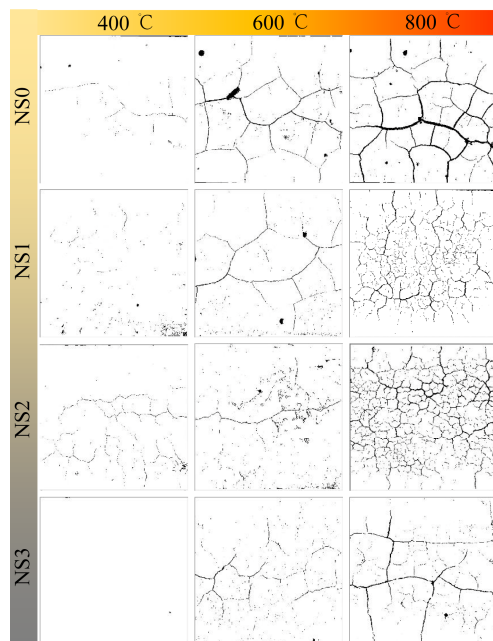


图 5 软件识别的表面裂缝

Fig. 5 Surface cracks identified by software

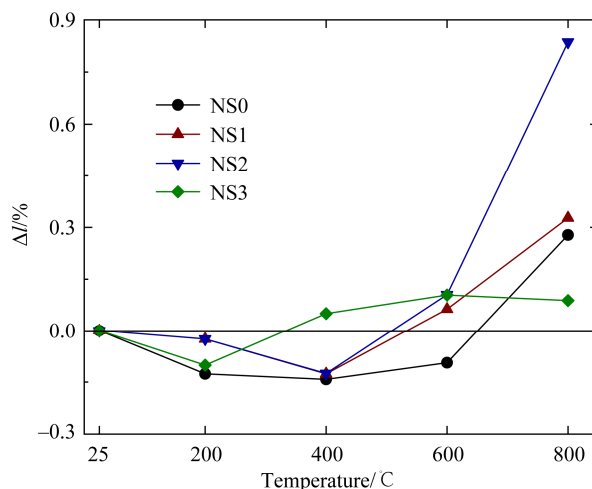


图 6 试件的残余变形

Fig. 6 Residual deformation of the samples

2.3 质量损失

图 7 为不同浓度 NS 的 AASM-SS 高温后的质量损失率 Δm 随温度 T 变化的关系。可以看出,所有 AASM-SS 质量损失均随温度升高而增大,最大质量损失与 Li 等^[7]的研究结果(13.3%)相似,NS0、NS1、NS2 和 NS3 的最大质量损失率分别为 12.69%、13.91%、13.91%和 13.39%,说明掺加 NS 对 AASM-SS 高温后的最大质量损失未产生明显影响。

温度 200 ℃时,相比未掺 NS 试件,掺入 NS 可以显著降低 AASM-SS 的质量损失,1%~3%的 NS

可降低 AASM-SS 质量损失 30%~60%，而 200 °C 时 NS 对普通水泥砂浆的质量损失基本没有影响^[9]。砂浆内部的水分为可蒸发水(毛细孔水和凝胶水)和不可蒸发水(化学结合水)^[20]，200 °C 损失的质量主要由可蒸发水引起^[21]，说明掺加 NS 能减少 AASM-SS 中可蒸发水的含量。

400~800 °C 时，掺入 NS 试件质量损失率均高于未掺入 NS 试件，与 Horszczaruk 等^[9]的研究现象一致。600 °C 和 800 °C 时试件的质量损失部分增长，所有试件质量损失增长量基本一致。

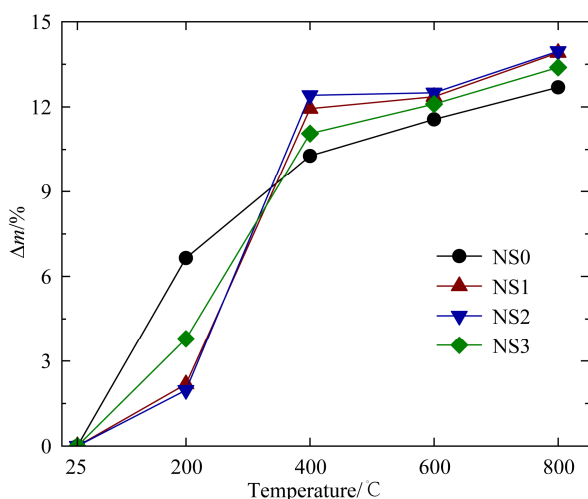


图 7 不同纳米 SiO₂ 掺量 AASM-SS 高温后的质量损失
Fig. 7 Mass loss after high temperature of AASM-SS with different nano-silica content

2.4 AASM-SS 抗压强度

2.4.1 常温 AASM-SS 抗压强度 图 8 为常温下 NS 掺量对 AASM-SS 抗压强度的影响。由图 8 可见，相比未掺 NS 试件，NS 可提高 AASM-SS 抗压强度，但提高幅度有限，NS 掺量 2% 和 3% 时试件抗压强度仅分别提高 1.5% 和 2.3%，略低于 NS 对淡水河砂碱矿渣砂浆抗压强度的提升效果(6.0%)^[22]。一方面，由图 2 可看出掺入 NS 可降低碱激发剂 pH 值，且掺量越高，碱激发剂 pH 值越低。其原因为 NS 与碱性激发剂发生反应^[23]，降低了 OH⁻ 浓度(式 3)，对矿渣颗粒的水化过程产生不利影响。NS 在 Mg²⁺ 大于 0.1% (质量分数) 的盐溶液中不稳定^[24]，本试验所用海水中 Mg²⁺ 浓度为 0.095%~0.140%，对 NS 发挥作用存在不利影响。另一方面，NS 添加到碱激发剂时形成单体硅 ([SiO_n(OH)_{4-n}]_n⁻)，提高了溶液的 SiO₂/Na₂O 比^[11]，增加了抗压强度^[25]。此时 NS 对 AASM-SS 的影响为和海水碱激发剂互相的不利作用与提高碱激发剂模数的有利影响共同作用的结

果，因此其对强度影响不明显。

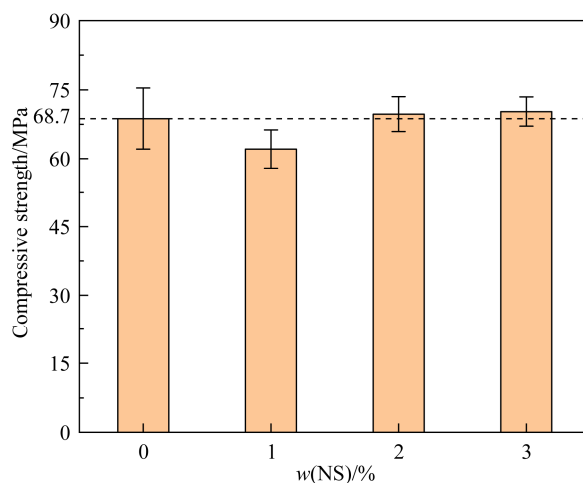


图 8 纳米 SiO₂ 掺量对常温下 AASM-SS 抗压强度的影响
Fig. 8 Effects of nano-silica concentration on the compressive strength of AASM-SS at room temperature

2.4.2 高温 AASM-SS 抗压强度 图 9a 为 NS 掺量对高温后 AASM-SS 抗压强度的影响。图 9b 为 NS 掺量对高温 AASM-SS 相对抗压强度影响， f_c^T 为在 T 高温试验后的抗压强度， f_c 为常温下的抗压强度。

可以看出，未掺纳米 SiO₂ 试件抗压强度随着温度的升高逐渐降低，而掺入纳米 SiO₂ 试件抗压强度随温度升高先提高后降低。温度 200 °C 作用后未掺纳米 SiO₂ 试件强度为常温状态下的 92%，而纳米 SiO₂ 掺量为 1%~3% 试件抗压强度为常温状态的 103%~123%，NS 在 200 °C 对 AASM-SS 抗压强度的提升现象与 M. A R 等^[26]的研究结果相似，但并未出现 400 °C 抗压强度高于常温状态的情况。

掺加 NS 对普通混凝土高温后抗压强度也有提升作用，但未出现 200 °C 抗压强度大于常温强度的现象^[10]。NS 对提高 AASM-SS 高温后强度更明显主要表现在 2 方面：1) 相较于非碱性环境，碱环境中 NS 分散性更好，因为 OH⁻ 可以将 NS 的表面硅羟基转化为 Si—O⁻ 基团，从而使 NS 粒子表面产生负电荷，增大分散性^[27]；2) 淡水下 NS 有团聚现象，在普通混凝土内部形成结构缺陷，高温时 NS 团聚体脱水产生更多的孔隙压力，进而引起微裂纹^[8, 27]。由图 9 可以看出，温度为 400~800 °C 时，掺入 NS 的 AASM-SS 随温度升高而降低，这主要是由于高温下试件内部材料的分解和试件表面裂缝的发展所致^[7, 10]。

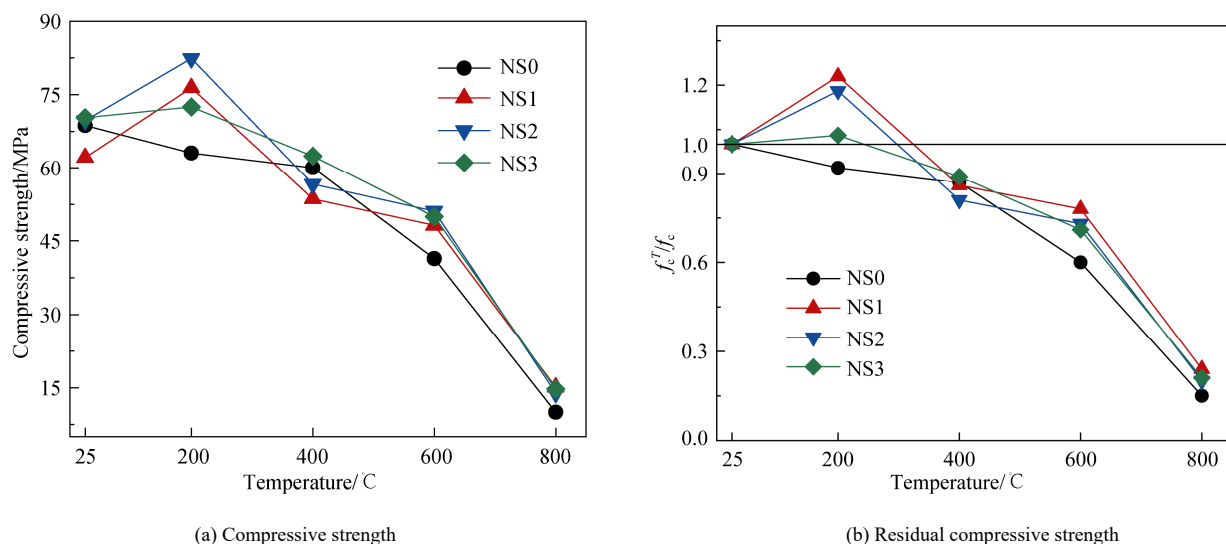
图 9 纳米 SiO₂ 掺量对 AASM-SS 高温后抗压强度和相对抗压强度的影响

Fig. 9 Effects of nano-silica concentration on the compressive strength and residual compressive strength of AASM-SS after elevated temperature exposure

2.5 AASM-SS 抗折强度

图 10 为 NS 掺量对 AASM-SS 高温后抗折强度和相对抗折强度的影响。图 10b 中 f_f^T 为试件在 T 高温冷却后的抗折强度, f_f 为试件常温时的抗折强度。可以看出, 所有试件抗折强度均随温度的升高而降低, 而掺入纳米 SiO₂ 试件的强度损失率低于未掺纳米 SiO₂ 试件。200 °C 作用后, 掺入 NS 试件抗压强度高于常温状态, 而掺入 NS 试件抗折强度低于常温状态, 掺入 NS 对 AASM-SS 高温后抗折性能影响更明显, 这是由于试件高温后产生表面裂缝, 表面裂缝可降低试件截面有效高度, 进而降低了试件抗折强度。

2.6 AASM-SS 折压比

图 11 表示 AASM-SS 折压比与温度的关系。800 °C 时 AASM-SS 力学性能基本丧失, 此时折压比不具有参考性。整体上所有试件折压比随温度升高而降低, 尤其 200 °C 时折压比大幅降低, 因为抗折强度损失量大于抗压强度损失量, 说明高温作用对抗折强度影响大于抗压强度。可以观察到相较于未掺 NS 试件折压比的持续下降, 掺加 NS 的 AASM-SS 折压比在 400 °C 时有上升, 此时高温增加 NS 活性来促使试件产生更多 C-S-H, 从而弥补了试件表面的部分缺陷^[22, 28]。

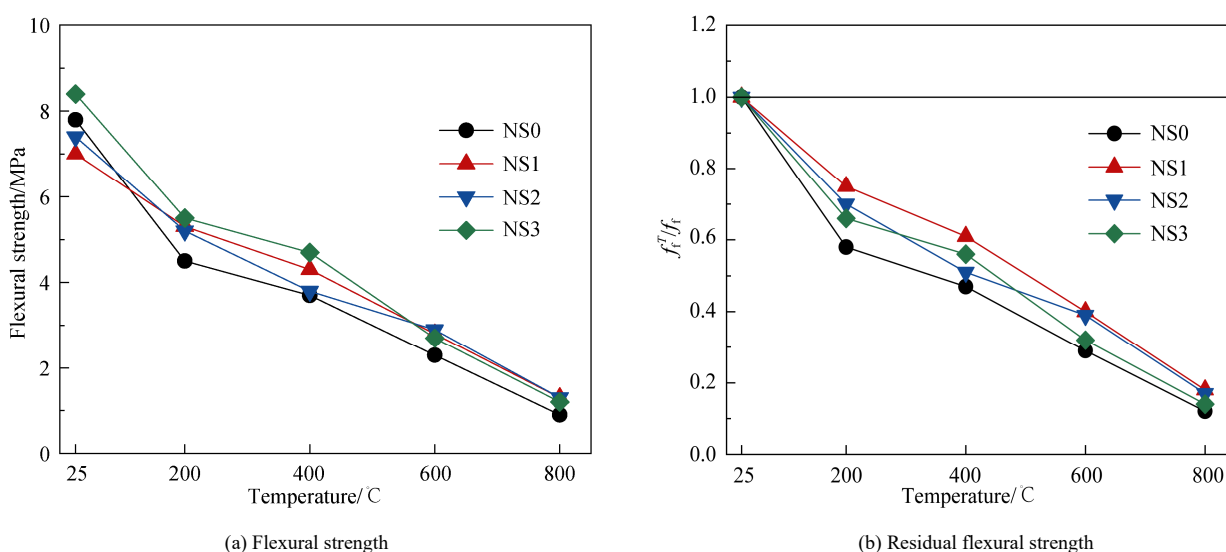
图 10 纳米 SiO₂ 掺量对 AASM-SS 高温后抗折强度和相对抗折强度的影响

Fig. 10 Effects of nano-silica concentration on the flexural strength and residual flexural strength of AASM-SS after elevated temperature exposure

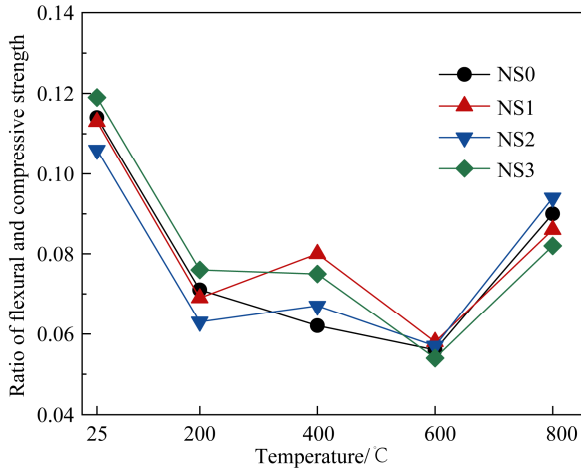


图 11 折压比

Fig. 11 Ratio of compressive strength to flexural strength

2.7 质量损失和强度损失的关系

图 12a 表示 AASM-SS 质量损失 Δm 与抗压强度损失 Δf_c 的关系。图 12b 表示 AASM-SS 质量损失 Δm 与抗折强度损失 Δf_f 的关系。抗压强度损失 Δf_c 计算过程如式(4)，抗折强度损失 Δf_f 计算过程如式(5)所示：

$$\Delta f_c = \frac{f_c - f_c^T}{f_c} \times 100\% \quad (4)$$

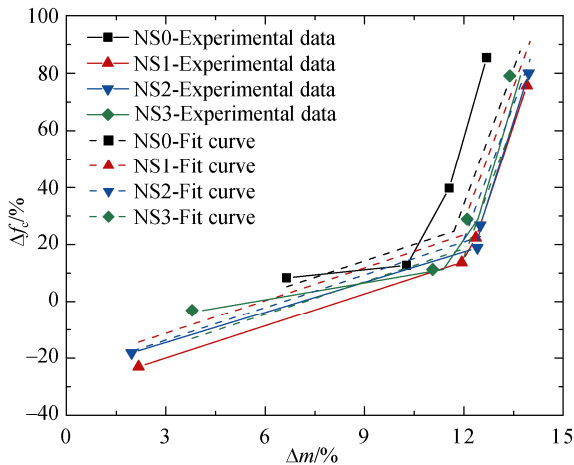
$$\Delta f_f = \frac{f_f - f_f^T}{f_f} \times 100\% \quad (5)$$

由图 12 可以看出强度损失与质量损失近似呈双折线关系，双折线的拐点大约在质量损失 11%~12% 间，且质量损失高于 11%~12% 时的斜率大于质量损失低于 11%~12% 时的斜率，这与普通混凝土一致^[29]。为说明以上 2 点现象，并尝试更进一步量化分析，对试件质量损失与强度损失关系进行了拟合，得到拟合曲线和关系式，式(6)表示抗压强度损失与质量损失的关系，式(7)表示抗折强度损失与质量损失的关系。

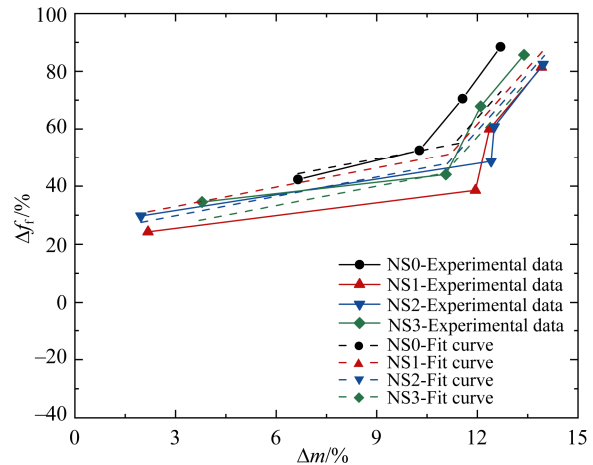
$$\Delta f_c = \begin{cases} -20.35 - 2.45n + 3.85\Delta m, & \Delta m \leq 12 \\ -345.01 - 6.17n + 31.59\Delta m, & \Delta m > 12 \end{cases} \quad (6)$$

$$\Delta f_f = \begin{cases} 29.5 - 3.19n + 2.23\Delta m, & \Delta m \leq 11 \\ -92.01 - 2.22n + 12.99\Delta m, & \Delta m > 11 \end{cases} \quad (7)$$

式(6)和式(7)中： n 为 NS 的质量分数(%)。



(a) Loss of compressive strength



(b) Loss of flexural strength

图 12 AASM-SS 质量损失与强度损失的关系

Fig. 12 Relationship of AASM-SS between mass loss and strength loss

3 结论

对 4 组配合比 AASM-SS 进行了 5 个温度的抗折和抗压试验研究，并对其高温前后外观形貌变化进行分析，得到结论如下：

- 1) 掺加纳米 SiO₂ 对 800 °C 作用后 AASM-SS 的力学性能没有明显提升作用。
- 2) 纳米 SiO₂ 可以有效抑制 AASM-SS 高温作用后的变形和裂缝，其中 3%NS 效果最明显；
- 3) 在低于 400 °C 时掺加纳米 SiO₂ 使得

AASM-SS 质量损失显著降低，在 400 °C 及以上温度作用后掺加纳米 SiO₂ 试件质量损失则大于未掺加纳米 SiO₂ 试件，说明掺加 NS 降低了试件内部可蒸发水含量；

4) 掺加纳米 SiO₂ 可以减缓 AASM-SS 高温后抗折强度的退化，并能显著提高 200 °C 时 AASM-SS 抗压强度；

5) AASM-SS 强度损失均随质量损失的增大而增大，建立了抗压强度损失和抗折强度损失与质量损失的关系方程。

参考文献:

- [1] DIAS W P S, SENEVIRATNE G A P S N, NANAYAKKARA S M A. Offshore sand for reinforced concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2008, 22(7):1377–1384.
- [2] MOHAMMED T U, HAMADA H, YAMAJI T. Performance of seawater-mixed concrete in the tidal environment[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(4): 593–601.
- [3] YANG S T, YANG T G, SUN Z K, et al. A predictive model for determining shear strength and shear fracture energy of FRP bars in alkali-activated slag seawater coral aggregate concrete[J]. *J Build Eng*, 2022, 59: 105085.
- [4] ZHANG B, ZHU H, SHAH K W, et al. Performance evaluation and microstructure characterization of seawater and coral/sea sand alkali-activated mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 259: 120403.
- [5] YANG S T, XU J J, ZANG C H, et al. Mechanical properties of alkali-activated slag concrete mixed by seawater and sea sand[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 196: 395–410.
- [6] 杨树桐, 李琳桢, 于淼. 碱激发海砂再生骨料混凝土的制备及其拉伸强度的确定[J]. *材料导报*, 2021, 35(增刊 2): 176–182.
- YANG Shutong, LI Linzhen, YU Miao. *Mater Rev*, 2021, 35(S2): 176–182.
- [7] LI Y L, ZHAO X L, SINGH RAMAN R K, et al. Thermal and mechanical properties of alkali-activated slag paste, mortar and concrete utilising seawater and sea sand[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 159: 704–724.
- [8] HEIKAL M, ALI A I, ISMAIL M N, et al. Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 70: 339–350.
- [9] HORSZCZARUK E, SIKORA P, CENDROWSKI K, et al. The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 137: 420–431.
- [10] 苗生龙, 李庆涛, 赵园园, 等. 高温后纳米 SiO_2 混凝土力学性能试验研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2021, 29(4): 999–1006.
- MIAO Shenglong, LI Qingtao, ZHAO Yuanyuan, et al. *J Basic Sci Eng*, 2021, 29(4): 999–1006.
- [11] 叶家元, 张文生. 纳米改性碱激发胶凝材料的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1263–1277.
- YE Jiayuan, ZHANG Wensheng. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(8): 1263–1277.
- [12] REN J, SUN H F, CAO K, et al. Effects of natural seawater mixing on the properties of alkali-activated slag binders[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 294(3): 123601.
- [13] 代小兵, 陈静, 黄煜镔. 纳米和纤维增强水泥基材料耐高温性能及机理研究进展[J]. *公路交通技术*, 2023, 39(2): 52–59.
- DAI Xiaobing, CHEN Jing, HUANG Yubin. *Technol Highw Transp*, 2023, 39(2): 52–59.
- [14] 秦枭宇, 马倩敏, 郭荣鑫等. 碱激发矿渣胶凝材料高温力学性能研究进展[J]. *新型建筑材料*, 2023, 50(5): 106–110.
- QIN Xiaoyu, MA Qianmin, GUO Rongxin, et al. *New Build Mater*, 2023, 50(5): 106–110.
- [15] 国家市场监督管理总局, 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.
- [16] SHARMA R, PEI J J, MIAH M J, et al. Effect of sillimanite sand on the mechanical property and thermal resistance of alkali-activated slag mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 370: 130654.
- [17] NASR D, PAKSHIR A H, GHAYOUR H. The influence of curing conditions and alkaline activator concentration on elevated temperature behavior of alkali activated slag (AAS) mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 190: 108–119.
- [18] 陈昊, 陈鑫, 李栋伟. 高温荷载耦合作用下地聚物砂浆损伤模型研究[J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(2): 740–747.
- CHEN Hao, CHEN Xin, LI Dongwei. *Sci Technol Eng*, 2023, 23(2): 740–747.
- [19] RAMEZANIANPOUR A A, MOEINI M A. Mechanical and durability properties of alkali activated slag coating mortars containing nanosilica and silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 163: 611–621.
- [20] HOBBS S V. A study of non-evaporable water content in cement-based mixtures with and without pozzolanic materials[D]. Ithaca, NY, USA: Cornell University, 2000.
- [21] 傅博, 杨长辉, 程臻赞. 高温对碱矿渣水泥石产物及微结构的影响[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2013, 41(5): 34–38.
- FU Bo, YANG Changhui, CHENG Zhenyun. *J Huazhong Univ Sci Technol Nat Sci Ed*, 2013, 41(5): 34–38.
- [22] LONG W J, XIAO B X, GU Y C, et al. Micro- and macro-scale characterization of nano- SiO_2 reinforced alkali activated slag composites[J]. *Mater Charact*, 2018, 136: 111–121.
- [23] 王玉广, 耿颜飞, 张海明, 等. 纳米二氧化硅对碱矿渣水泥泛碱的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(5): 1451–1456.
- WANG Yuguang, GENG Yanfei, ZHANG Haiming, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2020, 39(5): 1451–1456.
- [24] JAFARI DAGHLIAN SOFLA S, JAMES L A, ZHANG Y H. Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for Enhanced oil recovery implications[J]. *Fuel*, 2018, 216: 559–571.
- [25] LIU S H, LI Q L, HAN W W. Effect of various alkalis on hydration properties of alkali-activated slag cements[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2018, 131(3): 3093–3104.
- [26] RASHAD A M, EL-NOUHY H A, ZEEDAN S R. An investigation on HVS paste modified with nano- SiO_2 imperiled to elevated temperatures[J]. *Arab J Sci Eng*, 2018, 43(10): 5165–5177.
- [27] BAGHERI A, PARHIZKAR T, MADANI H, et al. The influence of different preparation methods on the aggregation status of pyrogenic nanosilicas used in concrete [J]. *Mater Struct*, 2013, 46(1): 135–143.
- [28] IBRAHIM R K, HAMID R, TAHA M. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 779–786.
- [29] 张白, 陈俊, 杨鸥, 等. 高温后混凝土质量损失及抗压强度退化规律试验研究[J]. *建筑结构*, 2019, 49(4): 76–81.
- ZHANG Bai, CHEN Jun, YANG Ou, et al. *Build Struct*, 2019, 49(4): 76–81.

Effect of Silica Nanoparticles on High-Temperature Mechanical Properties of Sea Sand Alkali-Activated Slag Cementitious Materials

RONG Xian¹, LIU Jingjie¹, CHEN Pang¹, LI Yonggan², WANG Zhiyong²

(1. College of Civil Engineering and Transport, University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. China Construction (Tianjin) Industrial Construction Engineering Co., Ltd, Tianjin 301700, China)

Extended Abstract

Introduction Application of silica nanoparticles in concrete has attracted much attention. Its unique filling characteristics and high volcanic ash characteristics can improve the pore structure of concrete and promote hydration reaction, having a positive effect on the mechanical properties of concrete. After concrete is subjected at a high temperature, the pore pressure inside the structure, the deterioration of the transition zone of the slurry aggregate interface and the change of phase are all reasons for the decline of the mechanical properties of concrete at a high temperature. Silica nanoparticles have a filling effect, increasing the compactness of the material, while silica nanoparticles can undergo a volcanic ash reaction to generate more hydrated calcium silicate (C-S-H) gel, improving the high-temperature resistance of concrete. The inside of alkali slag mortar is alkaline environment and its hydration reaction is completely different from concrete, and the influence of silica nanoparticles on the high-temperature resistance of alkali slag cementitious material is different from that of ordinary concrete. Therefore, silica nanoparticles can improve the high-temperature mechanical properties of cement-based materials, but the influence of silica nanoparticles on the high-temperature resistance of seawater sea sand alkali slag mortar is more complicated. This paper was to investigate the effect of silica nanoparticles on the high-temperature resistance of seawater sea sand alkali slag mortar.

Methods Simulated seawater and sea sand with a fineness modulus of 2.3 were used as mixing water and fine aggregates. Liquid sodium silicate and solid sodium hydroxide were formulated as alkali initiators in a molar ratio of 1.7 for SiO_2 and Na_2O . Silica nanoparticles with the sizes of 20–50 nm and a specific surface area of $670 \text{ m}^2/\text{g}$ as an admixture were supplied by Taihong Shengda New Materials Co., Ltd., China. Four sets of alkali slag mortar with different concentrations of silica nanoparticles (*i.e.*, 0%, 1%, 2% and 3%) were produced. After mold removal, it was placed in a curing room at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ and a relative humidity of $> 90\%$ for 27 d, and then dried naturally for 1 d. The changes of mass and length in specimens were recorded by scales and vernier calipers before and after high-temperature heating. The flexural and compressive strengths were determined on seawater sea sand alkali slag mortar specimens ($40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$) at different high temperatures (*i.e.*, 200, 400, 600 $^\circ\text{C}$ and 800 $^\circ\text{C}$).

Results and discussion At room temperature, silica nanoparticles have little effect on the compressive strength of seawater sea sand alkali slag mortar, and the compressive strength of the specimen is only increased by 1.5% and 2.3% at the concentrations of silica nanoparticles of 2% and 3%, respectively. Also, silica nanoparticles can reduce the pH value of alkali initiator, which is unstable in salt solutions where Mg^{2+} is $> 0.1\%$ (in mass fraction). Monomeric silicon ($[\text{SiO}_n(\text{OH})_{4-n}]_n^-$) is formed when silica nanoparticles are added into the base initiator, improving the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio of the solution.

At 200 $^\circ\text{C}$, compared with ordinary concrete, the addition of silica nanoparticles can increase the compressive strength of seawater sea sand alkali slag mortar. The compressive strength of the specimen with silica nanoparticles content of 1%–3% is 103%–123% of the normal temperature state. This may be related to the superior dispersion of silica nanoparticles in alkaline environments. OH^- can convert the silicon hydroxyl group on the surface of silica nanoparticles to Si-O^- groups, so that the surface of silica nanoparticle generates a negative charge and increases the dispersion. The deformation results at a high temperature show that the residual deformation of the specimen can be effectively alleviated when the silica nanoparticles content is 3%. Combined with the analysis of the results of mass loss, the addition of silica nanoparticles can reduce the content of evaporable water in the specimen. This decreases the pressure generated by the evaporation of partially pore water, thereby reducing the partial crack generation.

Conclusions The addition of silica nanoparticles improved the compressive strength of seawater sea sand alkali slag mortar at 200 $^\circ\text{C}$. This could be related to the dispersion of silica nanoparticles in alkaline environments rather than in neutral environments. Silica nanoparticles could reduce the evaporable water content inside seawater sea sand alkali slag mortar. At the silica nanoparticles content of 3%, the deformation and cracks of the specimen at a high temperature were effectively inhibited.

Keywords silica nanoparticles; sea sand; alkali-activated slag; high-temperature action; flexural strength; compressive strength