中图分类号： TQ172.1 **文献编号：** 1005-1198 (2017) 01-0079-06
文献标识码： A **DOI：** 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.08.002

研究论文

MXene 和纳米 SiO_2 对粉煤灰水泥水化性能的影响

朱建平，侯欢欢，尹海滨，周爱国，李正阳，王光礼
河南理工大学 材料科学与工程学院，河南 焦作 45400

摘 要：本文利用差热分析、X 射线衍射、扫描电镜等手段研究了纳米 SiO_2 和 MXene 对粉煤灰水泥水化性能的影响。结果表明，单掺纳米 SiO_2 能够促进粉煤灰水泥早期水化，提高水化开始时的放热速率，并使粉煤灰水泥浆体更加密实；而单掺 MXene、复掺纳米 SiO_2 和 MXene 对粉煤灰水泥后期水化的促进作用比较明显，能够促进水泥中期强度增长。

关键词：纳米 SiO_2 ；MXene；力学性能；水化特性；微观结构；粉煤灰水泥

电厂的废弃排放物粉煤灰被大量应用在水泥基材料中，具有减少碳排放、增加水泥浆体的流动性、减少水化热、提高后期的强度、减少收缩、降低成本等诸多优势[1−3]，但掺入粉煤灰后早期强度的急剧下降制约了粉煤灰在水泥基材料中的应用。因此，寻求可以改善粉煤灰水泥早期性能的技术成为众多学者的研究重点。

改善粉煤灰水泥早期性能的主要措施包括：(1) 引入某些特定的外加剂来促进水泥熟料的水化；(2) 掺入某些能促进粉煤灰火山灰反应的物质。纳米材料基于其一些优异的性能被用于改善水泥基材料以获得良好的工作性能以及高强度、高耐久性。在众多的纳米材料中，纳米 SiO_2 被研究得最多[4,5]。国内外有许多研究表明纳米 SiO_2 能够大幅度提高水泥基材料的性能[6−8]。

此外，层状陶瓷材料 MXene (Ti_3C_2) 具有和石墨烯接近的晶体结构，且具有亲水性，易于均匀分散在极性溶液中。MXene 还具有很高的弯曲强度，可以通过表面修饰使其更好地溶解在复合材料基体中，从而改变材料的力学性能[9]。

本文分别研究了纳米 SiO_2 单掺、MXene 单掺、纳米 SiO_2 和 MXene 复掺对粉煤灰水泥早期水化性能的影响，探讨了影响机理，为纳米材料大规模的应用于水泥基材料提供理论依据。

收稿日期： 2016−08−23 **收到修改稿日期：** 2016−10−07
基金项目： 国家高技术研究发展计划 (2015AA034701)。
通讯作者： 朱建平 (1978 −), 男, 山东日照人, 博士后。E-mail: jianpingzhu@hpu.edu.cn。

表 1 52.5 水泥和粉煤灰的化学成分
Table 1 Chemical compositions of 52.5 cement and fly ash

Chemicals	52.5 Cement	Fly ash
LOSS	2.75	4.13
SiO_2	20.58	51.52
Fe_2O_3	3.04	5.97
Al_2O_3	6.38	28.49
CaO	59.79	3.99
MgO	2.54	1.11
SO_3	2.77	0.59
Total	97.85	95.80

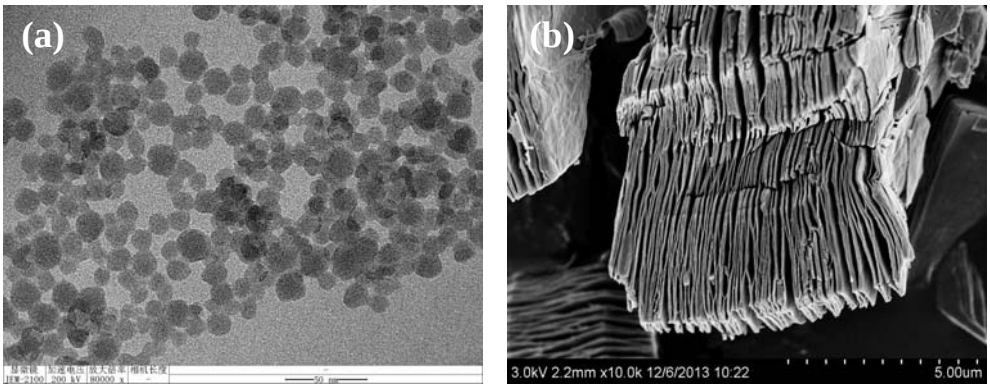


图 1 (a) 硅溶胶的 TEM 照片; (b) MXene 的 TEM 图片
Figure 1 (a) TEM micrograph of colloidal nano SiO_2 and (b) SEM micrograph of MXene

1 实 验

1.1 原料

为使粉煤灰 (II 级，焦作电厂)、水泥 (52.5 水泥，焦作坚固水泥有限公司)、纳米 SiO_2 混合均匀，本试验采用硅溶胶 (GS–40 型，浙江宇达化工有限公司) 代替纳米 SiO_2 粉体进行试验。图 1 (a) 所示为 GS–40 型硅溶胶的透射电镜图片。可以看出，纳米 SiO_2 分散效果较好，有极小部分发生团聚。

表 1 列出了本研究所用的水泥和粉煤灰的化学成分。

本研究使用的 MXene 是在实验室通过氢氟酸刻蚀 MAX 相制备而成，表面带有 F^-、OH^- 等官能团，纯度为 99.9%。图 1 是其 SEM 照片，可以看出 MXene 呈片状结构。

1.2 试验方法

在水灰比为 0.3 的条件下，先将硅溶胶、MXene 分别加入到含有聚羧酸减水剂的拌合水中，搅拌均匀，然后用超声波分散仪分散 2 min。称取一定量的水泥和粉煤灰 (粉煤灰占粉体总质量的 40%)，将水泥和粉煤灰干混均匀，使用水泥净浆搅拌机将混合均匀的粉煤灰、水泥和含纳米 SiO_2 (或/和 MXene) 的拌合水拌制成浆体，在 10 mm × 10 mm × 10 mm 的磨具中注入上述浆体成型，稍加插捣、震动并抹平，放入标准养护箱 (温度 20°C ± 1°C，相对湿度 ≥ 95%) 中养护，1 d 后拆模并继续标准养护，直至测试。用来测量水化热试样的混合方法跟上述过程相同。试验配比列于表 2。

取测试完强度的水泥试块，破碎后加入大量丙酮终止水化，在塑料小瓶中密封保存待做测试。

表 2 试验配比
Table 2 Compositions of the examined samples

Sample	Cement (wt%)	Fly ash (wt%)	MXene (wt%)	SiO_2 (wt%)
Control	60	40		
M	60	40	0.2	
S	60	40		0.2
MS	60	40	0.1	0.1

1.3 测试方法

采用济南方圆试验仪器有限公司的 WDW–20 型万能试验机测试样各个龄期样品的抗压强度，加载速率为 0.2 mm/min。

采用日本 Hitachi 公司的 S–4800 型扫描电镜 (SEM) 观测样品的微观形貌。观测之前，取在丙酮中浸泡的试样，在 80°C 下烘干 4 h，然后在样品上镀上 20 nm 厚的金层。

采用德国 Bruker AXS 有限公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析。测试范围为 5° ~ 70°，步长 0.02°。测试条件为：Cu 靶 K_α 射线，管电压 40 kV，管电流 40 mA。

2 试验结果及分析

2.1 抗压强度

纳米颗粒对水泥基材料水化的促进作用可以通过力学性能测试来反映。图 2 所示为单掺纳米 SiO_2、单掺 MXene 和复掺纳米 SiO_2、MXene 对粉煤灰水泥抗压强度的影响规律。从图中可以看出，纳米 SiO_2 可以提高粉煤灰水泥早期的强度，而 MXene 可以提高粉煤灰水泥中后期的强度。养护 1 d 后，单掺纳米 SiO_2 的样品抗压强度与空白组相比提升了 27%，单掺 MXene 的样品的抗压强度反而下降了 13%，复掺纳米 SiO_2、MXene 的样品抗压强度基本上变化不大。不管是单掺还是复掺，养护 3 d 和 7 d 时的抗压强度均与空白样品差别不大。但养护时间达到 28 d 时，单掺纳米 SiO_2、M 单掺 Xene 和复掺纳米 SiO_2、MXene 的样品的强度均有增加，增加幅度分别为 7%、15% 和 19%。单掺 MXene 的样品尽管早期强度不如单掺纳米 SiO_2 的样品，但后期强度增加的效果极为明显。

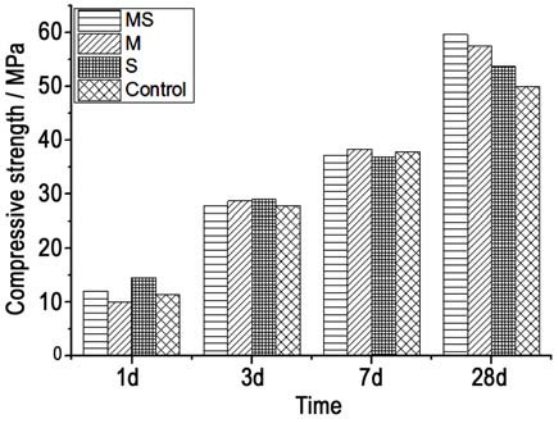


图 2 掺纳米 SiO_2 和 MXene 对粉煤灰水泥抗压强度的影响
Figure 2 Effects to doping nano-SiO_2 and MXene on the compressive strength of fly ash cement

2.2 微观形貌分析

纳米颗粒能够促进水泥基材料的水化，使水化产物更加密实[10]。图 3 和图 4 分别给出了养护 1 d 和 28 d 之后，单掺纳米 SiO_2、单掺 MXene 和复掺纳米 SiO_2、MXene 的粉煤灰水泥水化产物的扫描电镜图片。

复掺纳米 SiO_2、MXene 后，粉煤灰水泥浆体的形貌有了明显的变化。由图可见，粉煤灰水泥的水化产物晶粒比较粗糙，连接不是很紧密。特别是养护 28 d 之后，粉煤灰颗粒被水泥水化产物包裹很严实，阻止了粉煤灰在后期发挥火山

灰效应，特别是养护 28 d 之后，粉煤灰颗粒被水泥水化产物包裹很严实，阻止了粉煤灰在后期发挥火山灰效应，后期强度增加不明显。而掺入纳米 SiO_2 后，水化产物晶粒得以细化，水化产物之间的缝隙被填充，而且连接很紧密，因此，在养护 1 d 的时候，掺入纳米 SiO_2 的粉煤灰水泥强度提升较多。掺入纳米 SiO_2 虽然细化了晶粒，但中后期粉煤灰颗粒还是被水化产物包裹，同样影响了粉煤灰的火山灰效应发挥作用。掺入 MXene 后，养护 1 d 时水化产物上面覆盖许多针状物质，C–S–H 凝胶较少；而到了 28 d，水化产物之间连接紧密，晶粒饱满，C–S–H 凝胶非常多，但水化产物之间也存

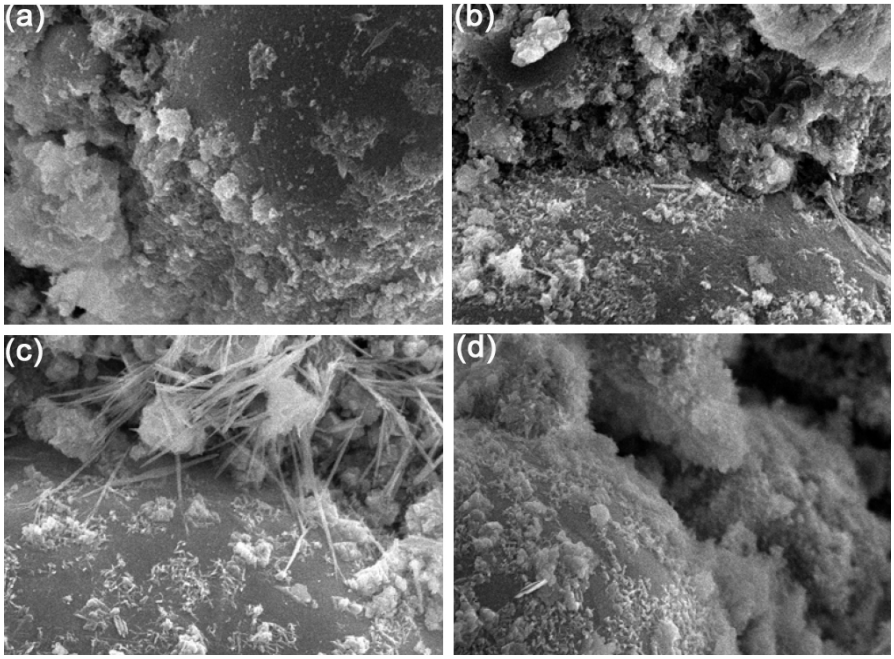


图 3 养护 1 d 的粉煤灰水泥的扫描电镜照片：(a) control; (b) S; (c) M; (d) MS

Figure 3 SEM images of fly ash cement at 1 d: (a) control; (b) S; (c) M; (d) MS

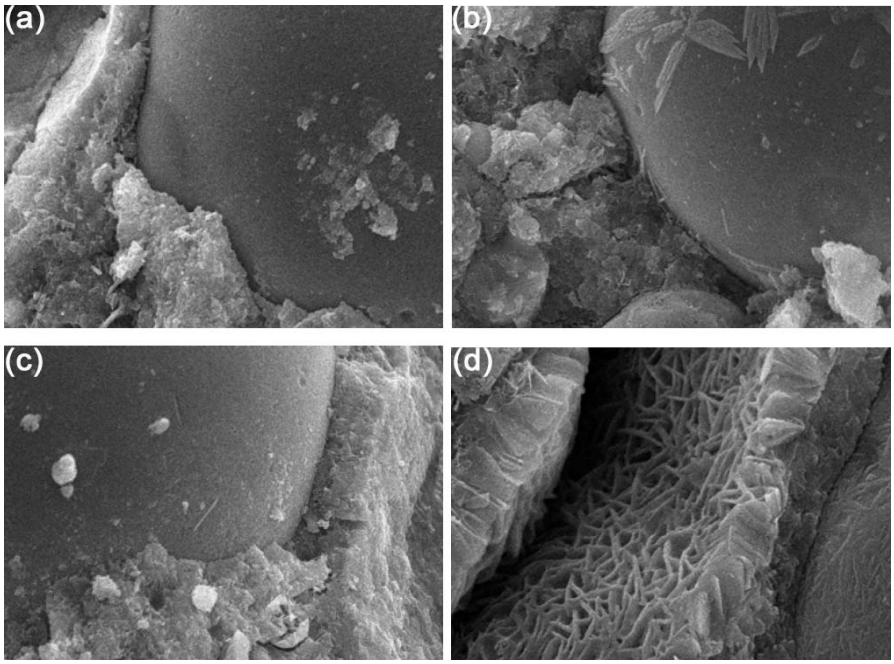


图 4 养护 7 d 的粉煤灰水泥的扫描电镜照片：(a) control; (b) S; (c) M; (d) MS

Figure 4 SEM images of fly ash cement at 7 d: (a) control; (b) S; (c) M; (d) MS

在着缝隙。复掺纳米 SiO_2、MXene 后，养护 1 d 时 C–S–H 凝胶较多，水化产物之间连接比较紧密，水化产物中针状物质较少，有少量的缝隙，粉煤灰颗粒表面被少量针状物质和 C–S–H 凝胶包裹；而到 28 d 时，水化产物之间连接非常密实，没有缝隙，针状物质消失。

对比各龄期水化产物的形貌特征可以发现：掺入纳米 SiO_2 后，其较高的活性能够促进粉煤灰水泥早期的水化，而对粉煤灰水泥中后期水化的促进作用并不明显；掺入 MXene 后，因为 MXene 独特的片状结构，大面积覆盖在 C–S–H 凝胶的表面，抑制了粉煤灰水泥的进一步水化，而 MXene 在后期在后期对粉煤灰水泥的促进作用效果显著，可能是因为 MXene 和 C–S–H 凝胶之间发生相对滑移，导致更多的粉煤灰脱离 C–S–H 凝胶的包裹，发挥其在中后期的火山灰活性，MXene 则填充到水化产物之间的缝隙之中，使水化产物更加密实，从而表现除了较好的机械力学性能。复掺纳米 SiO_2 和 MXene，水化早期主要是纳米 SiO_2 的促进作用抵消了 MXene 的抑制作用，中后期主要是 MXene 的促进作用占主导地位，因此无论是早期还是中后期，复掺纳米 SiO_2 和 MXene 的粉煤灰水泥均表现出较好的机械力学性能。

2.3 X 射线衍射

图 5 和图 6 分别是单掺纳米 SiO_2、单掺 MXene 和复掺纳米 SiO_2、MXene 的粉煤灰水泥养护 1 d 和 28 d 的水化产物 X 射线衍射图。可以看出，$Ca(OH)_2$、C_2S 和 C_3S 是主要的物相。在 1 d 时，单掺 MXene 和复掺 SiO_2、MXene 的样品中都发现了 C_3S 衍射峰，但复掺的衍射峰强度弱于单掺。在 28 d 的时候，衍射峰强度发生变化：C_2S 和 C_3S 的衍射峰减弱，出现了 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰。除此之外，不管是单掺还是复掺，1 d 和 28 d 时均没有其他新的物相出现。

3 结　论

纳米 SiO_2 和 MXene 对粉煤灰水泥的水化都有促进作用，纳米 SiO_2 的促进作用在早期，而 MXene 的促进作用则在中后期；复掺纳米 SiO_2 和 MXene 对粉煤灰水泥水化的早期和中期都有促进作用。XRD 分析表明，掺纳米 SiO_2 和 MXene 在 28 d 之内均没有新的物相生成。掺入纳米 SiO_2 和 MXene 后，水化产物的微观结构更加密实。掺纳米 SiO_2 的情况下，随着水化的进行，水化形成的 C–S–H 凝胶附着在纳米 SiO_2 表面，阻止纳米 SiO_2 在水化中期发挥作用。MXene 对粉煤灰水泥水化的影响机理与纳米 SiO_2 类似，但其主要作用于中期。

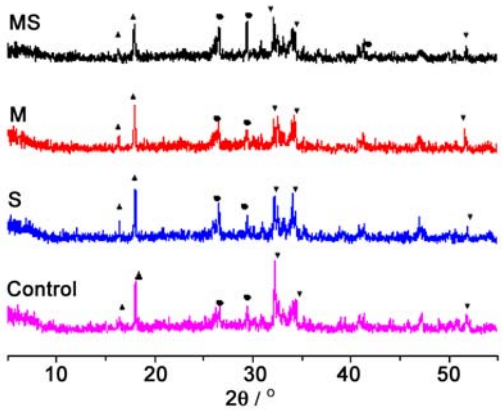


图 5 养护 1 d 的水泥水化产物 XRD 衍射图谱
Figure 5 XRD patterns of hydration products at 1 d
(▲: $Ca(OH)_2$; ▼: C_3S; ●: C_2S)

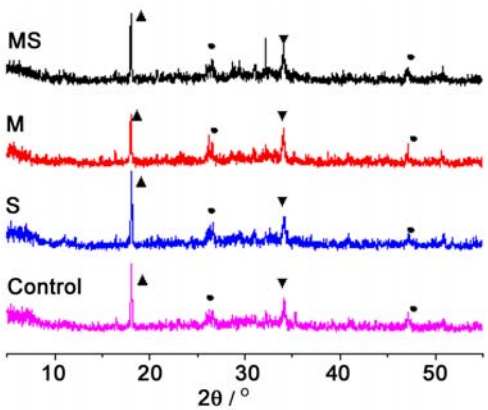


图 6 养护 28 d 的水泥水化产物 XRD 衍射图谱
Figure 6 XRD patterns of hydration products at 28 d
(▲: $Ca(OH)_2$; ▼: C_2S; ●: C_3S)

参考文献

[1] HEIKAL M, ALEEM SAE, MORSI WM. Characteristics of blended cements containing nano-silica [J]. HBRC Journal, 2013, 9 (3): 243−255.

[2] BECCHIO C, CORGNATI SP, KINDINIS A, et al. Improving environmental sustainability of concrete products: investigation on MWC thermal and mechanical properties [J]. Energy and Buildings, 2009, 41 (11): 1127−1134.

[3] KUMAR M, SINGH SK, SINGH NP, et al. Hydration of multicomponent composite cement: OPC-FA-SF-MK [J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 681−686.

[4] YE Q, ZHANG Z, KONG D, et al. Influence of nano-SiO_2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21 (3): 539−545.

[5] LTIFI, GUEFRECH A, MOUNANGA P, et al. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars Mounir [J]. Procedia Engineering, 2011, 10: 900−905.

[6] SEMFF L, LABRINCHA JA, FERREIRA VM, et al. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars [J]. Construction and Building Materials, 2009, 23 (7): 2487−2491.

[7] OLTULU M, SAHIN R. Effect of nano-SiO_2, nano-Al_2O_3 and nano-Fe_2O_3 powders on compressive strengths and capillary water absorption of cement mortar containing fly ash: a comparative study [J]. Energy and Buildings, 2013, 58: 292−301.

[8] POURJAVADI A, FAKOORPOOR SM, KHALOO A, et al. Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO_2 particles [J]. Materials & Design, 2012, 42: 94−101.

[9] SHEIN IR, IVANOVSKII AL. Graphene-like nanocarbides and nanonitrides of d metals (MXenes): synthesis, properties and simulation [J]. Micro & Nano Letters, 2013, 8 (2): 59−62.

[10] HOU P, KAWASHIMA S, KONG D, et al. Modification effects of colloidal nano-SiO_2 on cement hydration and its gel property [J]. Composites Part B, 2013, 45 (1): 440−448.

[11] KAWASHIMA S, HOU P, CORR DJ, et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 36: 8−15.

※ ※

Influence of Mxene and Nano-SiO_2 on the Hydration of Fly Ash Cement

ZHU Jian-Ping, HOU Huan-Huan, YIN Hai-Bin, ZHOU Ai-Guo,
Li Zheng-Yang, WANG Guang-Li

School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Abstract: The influence of nano-SiO_2 and MXene addition on the hydration of fly ash cement was investigated by TGA, X-ray diffraction and SEM. The results revealed that hydration of fly ash cement is accelerated by nano-SiO_2 at early age, improve the heat release rate at the begin of hydration and make fly ash cement paste more dense. However, MXene addition and binary combinations of nano-SiO_2 and MXene have an notable acceleration on hydration of fly ash cement at later ages and can enhance the compressive strength of the cement.

Keywords: nano-SiO_2; MXene; Mechanical properties; Hydration properties; Microstructure; Fly-ash cement