

不同 ZrO_2 掺量改性水泥钙质砂无侧限抗压特性研究

Unconfined Compressive Properties of Nano- ZrO_2 Modified Cement Calcareous Sand

曾东灵¹, 徐陈明², 胡俊², 熊辉², 王志鑫¹, 杨勇昌¹

(1. 海南水文地质工程地质勘察院, 海口 570206; 2. 海南大学 土木建筑工程学院, 海口 570228)

摘要: 为探讨纳米二氧化锆 (ZrO_2) 掺量对于水泥钙质砂力学性能的影响, 配制了不同比例的纳米 ZrO_2 - 水泥钙质砂试样, 并通过无侧限抗压试验评估其力学特性。结果表明: 纳米 ZrO_2 - 水泥钙质砂的应力 - 应变曲线呈现软化型驼峰状曲线, 且残余应力最终趋于稳定值。掺入纳米 ZrO_2 后, 试样在 7、14 和 28 d 龄期的无侧限抗压强度分别提高了 101.1%、105.6% 和 91.6%。此外, 纳米 ZrO_2 - 水泥钙质砂的抗压强度受龄期的影响程度高于水泥钙质砂; 纳米 ZrO_2 的加入显著提升了试样的变形模量, 增强了其抗变形能力。研究成果可为岛礁建设工程提供技术参考。

关键词: 钙质砂; 纳米 ZrO_2 ; 水泥; 应力偏差系数法; 力学特性

中图分类号: TU43 文献标志码: A 文章编号: 1005-8249 (2025) 03-0013-06

DOI:10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2025.03.003

ZENG Dongling¹, XU Chenming², HU Jun², XIONG Hui², WANG Zhixin¹, YANG Yongchang¹

(1. Hainan Hydrogeology and Engineering Geology Survey Institute, Haikou 570206, China;

2. College of Civil Engineering and Architecture, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: To investigate the influence of nano zirconium dioxide (ZrO_2) dosage on the mechanical performance of cement-stabilized calcareous sand, prepared specimens of calcareous sand modified with varying proportions of nano ZrO_2 and evaluated their behavior using unconfined compressive strength tests. The results show that the stress-strain curves of the nano ZrO_2 - cement calcareous sand exhibit a softening, hump-shaped profile, with residual stresses ultimately stabilizing at a constant level. Incorporation of nano ZrO_2 led to increases in unconfined compressive strength of 101.1%, 105.6%, and 91.6% at curing ages of 7, 14 and 28 d, respectively. Moreover, the compressive strength of the nano ZrO_2 - cement calcareous sand demonstrated greater sensitivity to curing age compared to plain cement calcareous sand. The addition of nano ZrO_2 also significantly enhanced the deformation modulus of the specimens, improving their resistance to deformation. These findings provide valuable technical guidance for the application of modified calcareous sand in island and reef construction projects.

Key words: calcareous sand; nano ZrO_2 ; cement; stress deviation coefficient method; mechanical properties

基金项目: 海南省科技厅自然科学基金创新研究团队项目 (522CXTD511); 海南省海洋地质资源与环境重点实验室自主课题 (22-HNHYDZZYHJZZ005); 海南大学横向课题 (HD-KYH-2022383)。

作者简介: 曾东灵 (1968—), 男, 本科, 高级工程师, 研究方向: 岩土工程设计与施工。

通信作者: 熊辉 (1995—), 男, 硕士, 研究方向: 岩土工程。

收稿日期: 2023-11-01

0 引言

我国南海地区广泛分布着钙质砂，它是一种富含碳酸钙等难溶性碳酸盐类矿物，其形成过程复杂，主要是由生物体的碎屑与骨架所构成。由于它的沉积环境比较特殊，大多没有经过长途搬运，因而具有颗粒孔隙较大、棱角大小不一且形状极不规则、易破碎、强度低等特征^[1]，与一般陆源砂有显著的差别^[2]。随着海上石油钻井平台建设的增多，钙质砂引起的工程建设问题越来越突出^[3]，人们渐渐重视钙质砂的问题。

许多学者对钙质砂的物理性质做了大量研究。Nauroy 等^[4]、Coop^[5] 以及 Wei 等^[6] 对钙质砂的颗粒形状、压缩性能以及强度性能进行了试验研究，发现钙质砂具有高压缩性，压缩产生的变形是不可恢复，与黏性土压缩性能相似，对于横向应力大于一定限值时，砂颗粒的破碎对压缩性能有极大的影响；当围压增至一定值时，钙质砂的状态由超固结状态变为正常固结状态。如果应变足够大时，应力比可能定向地趋于同一稳定值。已有研究结果^[7-8] 表明，难以满足南海人工吹填岛礁工程的建设需求。所以，急需开展钙质砂的改性研究。张陈等^[9] 研究了纳米 MgO 改性滨海水泥土，发现添加纳米 MgO 后水泥土的黏聚力显著提高，而对内摩擦角没有太大影响，证明了纳米材料可以提高水泥性能；徐岗等^[10] 通过在松散砂土中掺入纳米硅材料和聚丙烯酰胺类进行加固，发现改性纳米硅材料能较大提升砂土的抗压、抗剪强度及抗崩解能力；Wang 等^[11] 研究了纳米黏土对水泥钙质砂的改性效果，在不同纳米黏土掺量和水泥掺量下，采用无侧限抗压试验，分析了纳米黏土与水泥复合改性钙质砂的力学性能，不同的纳米和水泥掺量对力学强度均有所提高；刘汉龙等^[12] 利用微生物水泥胶结钙质砂来提高钙质砂生物抗液化能力和抵抗变形能力，微生物诱导固化胶结过程中产生的 CaCO₃ 可以填充钙质砂颗粒之间的孔隙，能够有效地改善钙质砂的抗压强度。

采用纳米材料联合水泥固化及微生物固化等方式加固钙质砂，可取得较好的成果。但在岛礁建设

中，加固钙质砂的纳米材料种类较单一，加固效果有待进一步加强，需进一步寻求可加固钙质砂的纳米材料。因此，基于钙质砂自身特性，选取纳米 ZrO₂ 改性硅酸盐水泥钙质砂，研究其力学性能，研究成果可用于实际岛礁建设工程中。

1 试验材料及方案

1.1 原材料

原材料为南海钙质砂，选取纳米 ZrO₂ 和水泥为改性材料，钙质砂的基本物理性能指标见表 1；水泥为 P·O 32.5 普通硅酸盐水泥，基本物理性能指标见表 2；纳米 ZrO₂ 主要物理性能指标见表 3。

表 1 南海钙质砂基本物理性能指标

Table 1 Basic physical performance indicators of calcareous sand in a certain area of South China Sea

重度 γ /(kN/m ³)	黏聚力标 准值/kPa	内摩擦角标 准值/(°)	压缩模量 /MPa	渗透系数 /(cm·s ⁻¹)	承载力特 征值/kPa
8	2	34	10	8.0×10 ⁻²	200

表 2 水泥基本性能指标

Table 2 Basic performance indicators of cement

细度	凝结时间/min		抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
	初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
3.4	210	295	66.9	48.1	0.5	0.7

表 3 纳米 ZrO₂ 主要性能指标

Table 3 Main performance index of nano ZrO₂

外观	粒径/nm	晶相	微观形貌	纯度/%
白色粉末	200	单斜	不规则	99.7

1.2 试验仪器

全自动多功能抗压仪，最大承受荷载压力为 10 kN，量程为 50 mm，精确度为 0.01 mm，微观扫描电子显微镜分辨率为 10 nm，且放大倍数误差 <10%。

1.3 试验方案

试验采用控制变量法，选取水泥钙质砂作为对照组，控制水泥和含水率不变，水泥掺量和含水率分别为 10%、25%，改变纳米 ZrO₂ 的掺量分别为 4%、6%、8%、10%，以及不同养护龄期（7、14、28 d）。采用无侧限抗压强度试验研究改性钙质砂的力学特性，为避免单次试验带来的误差，分别对每种配比下的试件做 5 组重复独立的试验（分别记作“试验 1”、“试验 2”、“试验 3”、“试验 4”、“试验 5”）。

2 结果与分析

2.1 无侧限抗压试验

2.1.1 应力 - 应变曲线

为了进一步分析不同掺量以及不同龄期下改性钙质砂的特性和无侧限抗压强度的特征，对试验过程中 5 条具有离散型偏差的数据曲线进行拟合，使其成为具有代表性的应力 - 应变曲线。根据龙宏波等^[13]对归一化加权平均值的研究结论，以及吴振君等^[14]针对岩土样本数目关于土体系数可靠度分析的理论研究，引入一个变异系数，在不排水强度参数需要的样本数位于 10~15 范围内对应的变异系数为 2%~5%。基于上述理论，以峰值点处不同应力 - 应变曲线的偏差程度，来设计满足试验强度要求的应力偏差系数为 5%。计算每组无侧限抗压强度的均值和应力偏差系数公式为：

$$\overline{\sigma_p} = \frac{\sum_{s=1}^t \sigma_s - (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})}{t - 2a} \tag{1}$$

$$D_f = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{s=1}^t (\sigma_s - \overline{\sigma_p})^2}{t - 1}}}{\overline{\sigma_p}} \tag{2}$$

式中： $\overline{\sigma_p}$ 为该组试件无侧限抗压强度平均值； t 为试件个数； σ_s 为单个试件无侧限抗压强度； $\sigma_{\min}$ 为试件无侧限抗压强度最小值； $\sigma_{\max}$ 为试件的无侧限抗压强度最大值； D_f 为应力偏差系数。

当应力偏差系数 $D_f < 5\%$ 时，表明该组试件无侧限抗压强度值满足要求；当应力偏差系数 $D_f > 5\%$ 时，去除偏差较大的值，再对其进行应力偏差计算，直到结果满足 $D_f < 5\%$ 的要求。

选取养护龄期 7 d、纳米 ZrO₂ 掺量为 4% 的应力 - 应变曲线为例进行拟合，计算应力偏差系数 $D_f = 2.32\%$ ，满足试验强度要求，五次重复试验拟合曲线如图 1 所示。选取不同纳米 ZrO₂ 掺量下的应力 - 应变曲线为例进行拟合，拟合曲线如图 2 所示。

在龄期分别为 7、14 和 28 d 时，不同掺量纳米 ZrO₂ 改性钙质砂的无侧限抗压试验应力 - 应变曲线均表现为软化型驼峰状曲线，该曲线驼峰处对应的最高点应力为无侧限抗压强度，且最高点处应力对应

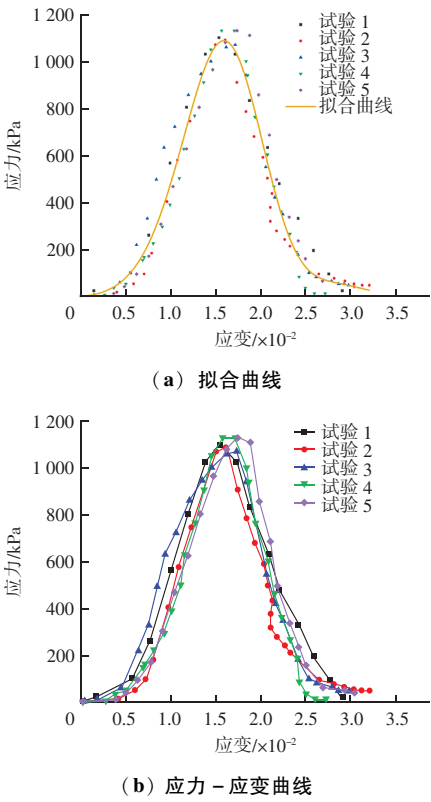
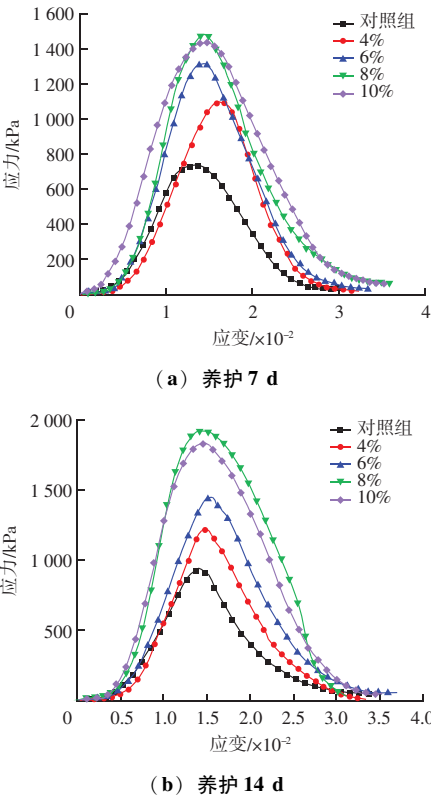
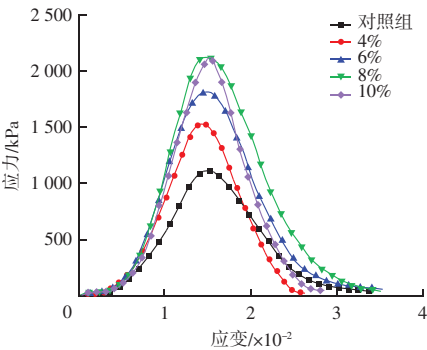


图 1 7 d、4% 纳米 ZrO₂ 改性水泥钙质砂的拟合应力 - 应变曲线
Fig.1 Fitted stress - strain curve of 4% nano ZrO₂ dioxide modified cement calcareous sand at 7 d



材料科学



(c) 养护 28 d

图 2 各养护龄期下不同纳米掺量下应力-应变图

Fig. 2 Stress-strain diagram under different nano-doping at each age of maintenance

的横坐标为峰值应变。该类曲线在不同材料的掺量下表现出不同的破坏形式，当掺入纳米材料时，表现出硬脆性破坏。

2.1.2 养护龄期对抗压强度的影响

不同养护龄期下的纳米 ZrO_2 改性水泥钙质砂无侧限抗压试验，结果见表 4。

表 4 不同养护龄期不同掺量纳米 ZrO_2 改性钙质砂强度

Table 4 Strength changes of nano zirconia modified calcareous sand with different dosages at different age groups

龄期/d	抗压强度/kPa				
	对照组	4% 纳米 ZrO_2	6% 纳米 ZrO_2	8% 纳米 ZrO_2	10% 纳米 ZrO_2
7	734.80	1 096.43	1 316.14	1 477.97	1 436.04
14	929.33	1 211.63	1 438.07	1 911.32	1 821.49
28	1 106.38	1 529.10	1 803.91	2 120.02	2 109.59

在龄期 7 d 时，水泥钙质砂的抗压强度为 734.80 kPa，而 14 和 28 d 水泥钙质砂的抗压强度分别为 929.33 和 1 106.38 kPa，相比较 7 d 时，14 和 28 d 抗压强度提高了 26.4% 和 50.5%。同样，在龄期 7 d 时，不同纳米 ZrO_2 掺量为 4%、6%、8% 和 10% 的改性钙质砂 14 和 28 d 抗压强度分别提高了 10.5%、9.26%、29.3%、26.8% 和 39.4%、37.1%、43.4%、46.9%。综上所述，养护龄期越长，不同掺量下的纳米 ZrO_2 复合改性钙质砂无侧限抗压强度值均大于水泥钙质砂无侧限抗压强度值，这表明养护龄期与抗压强度有正相关的关系。

2.1.3 纳米 ZrO_2 掺量对抗压强度的影响

为了进一步研究分析纳米 ZrO_2 -水泥复合改性钙质砂的无侧限抗压强度试验力学特性，对纳米 ZrO_2 0、4%、6%、8% 和 10% 不同掺量的峰值应力进行

对比分析，如图 3 所示。

纳米 ZrO_2 能有效促进水泥的水化过程。纳米 ZrO_2 的纳米掺量为 8%，对石灰砂水泥浆体的增强效果最好，在此配比下，石灰砂水泥浆体在养护龄期 7、14 和 28 d 时的抗压性能分别提高了 101.1%、105.6% 和 91.6%。相同龄期，当纳米 ZrO_2 的掺量逐渐增加时，试件的抗压强度峰值均大于水泥钙质砂的抗压强度峰值，这表明掺加纳米材料能够提高水泥钙质砂的抗压强度。当纳米 ZrO_2 掺量为 10% 时，试件的抗压强度反而减小，这说明并非掺入量越多越好，而是存在一个最佳掺量。

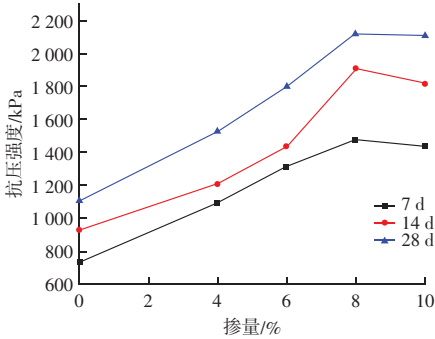


图 3 不同掺量纳米 ZrO_2 改性水泥钙质砂强度

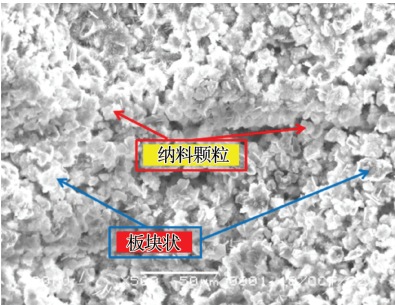
Fig. 3 Variation of strength of nano ZrO_2 modified cement calcareous sand with different dosage plots

2.2 微观机理

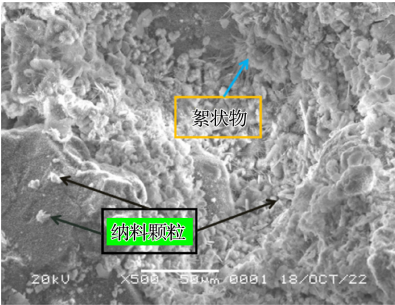
分析养护龄期为 7 和 28 d，最佳和最多掺量的纳米 ZrO_2 -水泥改性钙质砂的强度机理。微观电镜扫描结果如图 4 所示。

在养护龄期 7 d 时，由图 4 (a) 可以看到微观颗粒的颜色偏白，这是因为纳米材料自身是偏白色的颗粒，在与水泥砂浆胶凝在一起时，就出现大量白色颗粒，广泛分布的白色也说明了纳米 ZrO_2 的分散性好，能够均匀地分布在水泥砂浆中。由于其填充与诱导催化的作用，纳米 ZrO_2 与钙质砂胶结之间整体紧密，形成一定的板块状结构。但因其处在初期的养护龄期下，诱导催化水泥的水化反应需要一定的时间，致使水化产物减少，与砂颗粒之间黏结范围有限，从而局部出现一定的孔隙。由图 4 (b) 可知，纳米 ZrO_2 掺量 10% 时，纳米颗粒分散不均匀，出现局部集中堆叠的现象，抑制了水泥的水化速度，导致了絮状物单体的出现，与水泥砂浆的胶结效果不理想。在养护龄期 28 d 时，选取同种掺量下的试

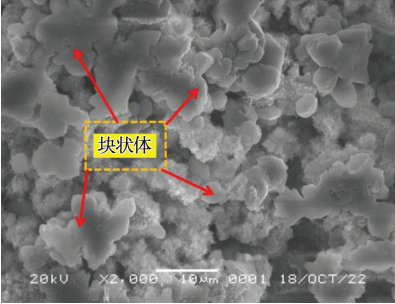
件，将其微观图放大 2000 和 5000 倍，由 4（c）可知，随着养护龄期的增大，水泥的水化反应时间充足，且在纳米 ZrO_2 的诱导催化下，水化反应加速，水化反应的胶凝产物增多，很好地将钙质砂胶结在一起，连结形成块状体，增强了游离的砂颗粒之间密实度。由图 4（d）可知，随着纳米 ZrO_2 掺量的增大，纳米 ZrO_2 颗粒之间出现抱团现象，不能均匀地分布在水泥砂浆中，阻挡了水泥与水的结合，从而抑制了水泥的水化反应，使水化胶凝产物减少，颗粒之间比较分散，密实度不够，出现了一定的缝隙，形成板块状结构。同理，由图 4（e）、（f）可知，在纳米 ZrO_2 掺量 8% 时，水化胶凝产物能很好的和砂颗粒胶结在一起，形成密实度好的块状体，提高抗压强度。随着纳米 ZrO_2 掺量增大到 10%，纳米 ZrO_2



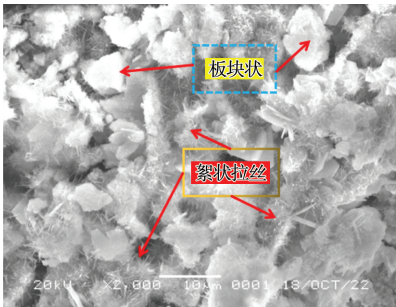
(a) 7 d, 纳米 ZrO_2 掺量 8%, x500



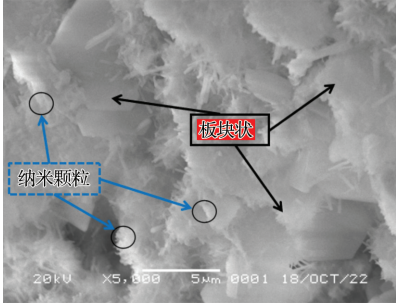
(b) 7 d, 纳米 ZrO_2 掺量 10%, x500



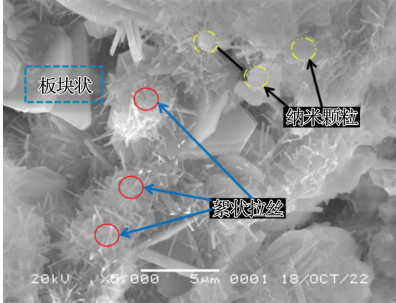
(c) 28 d, 纳米 ZrO_2 掺量 8%, x2 000



(d) 28 d, 纳米 ZrO_2 掺量 10%, x2 000



(e) 28 d, 纳米 ZrO_2 掺量 8%, x5 000



(f) 28 d, 纳米 ZrO_2 掺量 10%, x5 000

图 4 纳米 ZrO_2 水泥改性钙质砂微观电镜扫描图
Fig. 4 Microscopic electron microscope scan of nano ZrO_2 modified cement calcareous sand

颗粒单体析出，出现堆叠或抱团的现象，反而抑制了水泥的水化反应，使得水化胶凝产物不能很好地与砂颗粒黏结在一起，导致抗压强度有所下降。

3 结论

通过无侧限抗压试验，分析了 25% 含水率和水泥掺量为 10% 的情况下，纳米 ZrO_2 - 水泥复合改性钙质砂无侧限抗压试验的力学特性，得到以下结论：

(1) 不同龄期的水泥钙质砂和纳米 ZrO_2 - 水泥复合改性钙质砂的应力 - 应变曲线均为软化型驼峰状曲线，且纳米 ZrO_2 - 水泥复合改性钙质砂的残余应力均趋于一个平稳的定值。

材料科学

(2) 纳米 ZrO_2 能够有效促进水泥的水化过程。纳米 ZrO_2 掺量为 8% 对钙质砂水泥砂浆的促进作用最好, 且在该配比下, 养护龄期为 7、14 和 28 d 时, 钙质砂水泥砂浆压缩性能分别提升了 101.1%、105.6% 和 91.6%。

(3) 当纳米 ZrO_2 掺量达到 8% 时, 与水化的胶凝产物能很好的与砂颗粒形成密实度较好的块状体, 提高抗压强度。当纳米 ZrO_2 掺量的增大到 10%, 抑制了水泥的水化反应, 使水化胶凝产物不能很好地与砂颗粒黏结在一起, 导致抗压强度有所下降。

参 考 文 献

- [1] 李彦彬, 李飒, 刘小龙, 等. 颗粒破碎对钙质砂压缩特性影响的试验研究 [J]. 工程地质学报, 2020, 28 (2): 352–359.
- [2] 朱长歧, 陈海洋, 孟庆山, 等. 钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析 [J]. 岩土力学, 2014, 35 (7): 1831–1836.
- [3] WANG W, LI J, HU J. Unconfined mechanical properties of nanoclay cement compound modified calcareous sand of the South China Sea [J]. *Advances in Civil Engineering*, 2020: 1–16.
- [4] NAUROY J F, LE T P. Driven Pile and drilled and grouted piles in calcareous sands [C]. The 17th Annual Offshore Technology Conference, Houston, 1985: 83–91.

- [5] COOP M R. The mechanics of uncemented carbonate sands [J]. *Géotechnique*, 1990, 40 (4): 607–626.
- [6] WEI H, YIN M, ZHAO T, et al. Effect of particle breakage on the shear strength of calcareous sands [J]. *Marine Geophysical Research*, 2021, 42: 1–11.
- [7] 马瑞男, 郭红仙, 程晓辉, 等. 微生物拌和加固钙质砂渗透特性试验研究 [J]. 岩土力学, 2018, 39 (增刊2): 217–223.
- [8] 任玉宾, 王胤, 杨庆. 颗粒级配与形状对钙质砂渗透性的影响 [J]. 岩土力学, 2018, 39 (2): 491–497.
- [9] 张陈, 李娜, 王伟, 等. 纳米 MgO 改性滨海水泥土的直剪试验及微观机理 [J]. 长江科学院院报, 2019, 36 (4): 135–139.
- [10] 徐岗, 裴向军, 袁进科, 等. 改性纳米硅材料加固松散砂土的工程特性研究 [J]. 水文地质工程地质, 2019, 46 (4): 142–149.
- [11] WANG W, ZHANG C, LI N, et al. Characterisation of nano magnesia cement reinforced seashore soft soil by direct – shear test [J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2019, 37 (8): 989–998.
- [12] 刘汉龙, 肖鹏, 肖杨, 等. MICP 胶结钙质砂动力特性试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2018, 40 (1): 38–45.
- [13] 龙宏波, 叶晓慧, 谭思炜. 归一化加权平均值算法在测量中的应用 [J]. 电光与控制, 2010, 17 (12): 68–70.
- [14] 吴振君, 汤华, 王水林, 等. 岩土样本数目对边坡可靠度分析的影响研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32 (增刊1): 2846–2854.

(上接第 12 页)

- [8] 熊科兴, 詹炳根, 王存, 等. 废弃混凝土再生微粉物理化学联合活化研究 [J]. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 2024, 47 (9): 1275–1280, 1287.
- [9] 王开元, 萧圳坡, 寇世聪, 等. 碳化处理对再生微粉吸附 Pb^{2+} 行为与机理的影响 [J]. 硅酸盐通报, 2024, 43 (4): 1420–1426.
- [10] 龚泳帆, 刘欣, 贾梦晓, 等. 耦合活化对废弃混凝土再生微粉活性的影响 [J]. 混凝土, 2023, (8): 100–104, 108.
- [11] YUAN C, WANG D, SETIAWAN H, et al. Effect and mechanism of different excitation modes on the activities of the recycled brick micropowder [J]. *Science and Engineering of Composite Materials*,

2021, 28 (1): 676–688.

- [12] LIN Y, HE T, DA Y, et al. Effects of recycled micro – powders mixing methods on the properties of recycled concrete [J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 80: 107994.
- [13] 田怡轩. 掺加再生砖粉 UHPC 高温后力学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- [14] 马伟. 再生砖粉铝酸盐水泥基超高性能混凝土制备及高温后力学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
- [15] 关斌, 张源, 孙甲, 等. 再生复合微粉混凝土界面过渡区性能研究 [J]. 西安科技大学学报, 2024, 44 (2): 359–365.