

# 外掺材料对混凝土弯曲韧性的影响

孙增智<sup>1</sup>, 申爱琴<sup>2</sup>, 赵永祥<sup>3</sup>

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064; 2. 长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710064; 3. 陕西路桥集团有限公司, 陕西 西安 710065)

**摘要:**利用聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺制备高柔性混凝土,通过强度试验和弯曲韧性试验,研究了聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺对混凝土韧性的改性效果,并通过扫描电镜对改性混凝土的微观结构进行了全面分析.试验结果表明聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺不仅能提高抗折强度和弯曲韧性,而且对混凝土微观结构的改善有显著作用,并可降低压折比,分析表明聚丙烯纤维网的最佳掺量为  $0.9 \text{ kg/m}^3$ ,聚丙烯酰胺的最佳掺量为 8%.

**关键词:**聚丙烯纤维网;聚丙烯酰胺;微观结构;弯曲韧性;压折比

中图分类号: TU279.7+1

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)06-0905-07

19 世纪 20 年代波特兰水泥的发明是人类科技发展史上一个重要里程碑,从此以后便出现了一系列水泥基复合材料.水泥混凝土作为水泥基复合材料之一具有强度高和耐久性好等优异特性,而且原料易得,造价较低,从而得到广泛应用.然而,随着经济的腾飞和建筑业的飞速发展,人们对混凝土的综合性能要求越来越高.普通混凝土因其抗拉强度低、极限应变小、弯曲韧性差、抗渗性差、脆性大、易开裂等缺点已无法满足现代建筑结构的需要.对此,人们一直在寻求改善的途径,以扩大混凝土这种刚性材料的使用范围,于是各种改性材料相继出现,各类纤维、聚合物陆续被用于混凝土中,这些新型复合材料因具有优良的耐疲劳、耐冲击及抗裂、抗弯特性而成为混凝土界研究热点.<sup>[1]</sup>但关于聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺对混凝土弯曲韧性的影响研究报道却较少,因此本文对此问题进行试验研究,以探究聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺这两种外掺材料对混凝土韧性的改善机理与改善效果.

## 1 原材料、配合比及试验方法

### 1.1 原材料

水泥:秦岭 425R 硅酸盐水泥,产地为陕西耀县.经测试,其性能符合规范要求.

砂:渭河水洗砂,表观密度  $2.68 \text{ g/cm}^3$ 、堆积密度  $1.41 \text{ g/cm}^3$ 、含泥量 0.8%,细度模数 2.7.

碎石:陕西临潼产,按照  $4.75 \text{ cm} \sim 9.5 \text{ cm}; 9.5 \text{ cm} \sim 19 \text{ cm} = 3:7$  掺配,合成级配良好.

纤维:聚丙烯纤维网(Fibermesh INFORCE),产地为美国.其物理力学性能见表 1.

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide,简称 PAM):板桥牌聚丙烯酰胺,产地为聊城,其相对分子质量为  $6 \times 10^6$ .为白色粉末状.其物理性质见表 2.

### 1.2 配合比方案

按强度等级 C40、坍落度  $30 \sim 50 \text{ mm}$  和砂率 39%设计普通防水混凝土作为基准混凝土,聚丙烯纤维网采用每  $\text{m}^3$   $0.45 \text{ kg}$ 、 $0.9 \text{ kg}$ 、 $1.35 \text{ kg}$  三种掺量加入基准混凝土中,PAM 按水泥用量的 6%、8%和 10%三种掺量加入基准混凝土中.具体配合比方案见表 3.

收稿日期:2011-01-05 修改稿日期:2010-10-15

基金项目:西部交通科技项目道路水泥混凝土组成设计研究资助项目(200531881202)

作者简介:孙增智(1969-),男,陕西商洛人,高级工程师,主要从事道路结构与材料方向的教学与研究工作.

表 1 聚丙烯纤维网的物理化学性能

Tab. 1 Chemical and physical property of reticulate polypropylene fiber

抗拉强度/MPa	560~770
弹性模量/MPa	3 500
相对密度	0.91
材质	100%非再生聚丙烯
长度/mm	12 和 19
直径/ $\mu\text{m}$	约 100
颜色	自然白色
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	160~170
燃点/ $^{\circ}\text{C}$	590
热传导性和电传导性	极低
抗酸碱腐蚀性	极高

表 2 固体 PAM 的物理性质

Tab. 2 Physical property of solid Polyacrylamide

性质参数	数值
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.302
临界表面张力/Pa	3~4
热失重/ $^{\circ}\text{C}$	初失重,约 290 失重 70%,约 430 失重 98%,约 555
热分解气体	
<300 $^{\circ}\text{C}$	$\text{NH}_3$
>300 $^{\circ}\text{C}$	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{NH}_3$
玻璃化温度/ $^{\circ}\text{C}$	165
	188
	194,204
软化温度/ $^{\circ}\text{C}$	210

表 3 混凝土配合比设计方案

Tab. 1 Mix proportion of the concrete

编 号	纤维网掺量 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	PAM 掺量 /%	减水率 /%	质量比
				水泥 : 砂 : 碎石 : 水 : 纤维网 (PAM)
C <sub>1</sub>	0	0	0	1 : 1.42 : 2.23 : 0.42 : 0.000 0
F <sub>1</sub>	0.45	/	0	1 : 1.42 : 2.23 : 0.42 : 0.000 95
F <sub>2</sub>	0.9	/	0	1 : 1.42 : 2.23 : 0.42 : 0.001 89
F <sub>3</sub>	1.35	/	0	1 : 1.42 : 2.23 : 0.42 : 0.002 84
P <sub>1</sub>	/	6	0	1 : 1.42 : 2.23 : 0.42 : 0.06
P <sub>2</sub>	/	8	3.7	1 : 1.42 : 2.23 : 0.404 : 0.08
P <sub>3</sub>	/	10	7.3	1 : 1.42 : 2.23 : 0.389 : 0.10

### 1.3 试验方法

1. 坍落度和强度均按照 JTG E30-2005 规定的方法测定。

2. 弯曲韧性试验方法<sup>[2]</sup>

用  $\delta_{\text{tb}} = L/150$  时,荷载-挠度曲线下包围的面积来表示韧度。

以养生至 28 d 龄期的 100 mm×100 mm×400 mm 棱柱体试件来测定混凝土弯曲韧性指数,采用三分点两点加载模式(如图 1),试件的荷载-挠度曲线在美国 MTS 公司生产的路面材料动态试验系统(MTS)上进行跟踪。

韧性指数按下式进行计算:

$$ET = \frac{T_b l}{\delta_{\text{tb}} b h^2}$$

式中:  $T_b$  为韧性(即图 1 中 OABC 的面积),  $\text{N} \cdot \text{m}$ ;  $l$  为试件的跨距,  $\text{mm}$ ;  $\delta_{\text{tb}}$  为基准挠度,  $\delta_{\text{tb}} = l / 150$ ;  $b$ 、 $h$  为试件截面的宽、高,  $\text{mm}$ 。

#### 4. 显微结构试验

试件龄期为 90 d,试验时将其破碎,取试件中心大致为 7 mm×7 mm×4 mm 的立方体破碎小块,用无水乙醇终止水化,在 JSM-840 型扫描电镜下观测其微观形貌。

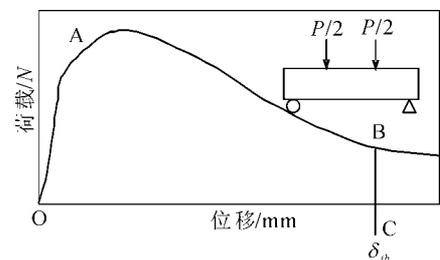


图 1 弯曲韧性指数

Fig. 1 Flexural toughness index of the concrete

## 2.2 抗折强度与抗压强度

抗折强度与抗压强度测定结果见表 5,由表 5 知:

(1)聚丙烯纤维网混凝土的抗折和抗压强度均随着纤维网掺量的增加而先增加后减少;(2)除  $F_3$  外, $F_1$  和  $F_2$  组聚丙烯纤维网混凝土的强度均比基准混凝土有明显提高,其中  $F_2$  组提高幅度最大,其抗折强度 28 d 提高 14.4%,抗压强度 7 d 提高 1.9%,28 d 提高 7.0%;(3)聚丙烯纤维网混凝土的压折比均被基准混凝土降低,且随着纤维网掺量增加而减少;(4)PAM 的加入导致混凝土抗压强度明显下降,但抗折强度均比

基准混凝土显著提高,且随 PAM 掺量的增加而先增加后减少,其中 P-2 提高幅度最大,提高幅度达 22.6%. PAM 改性混凝土的脆性系数(压折比)均比基准混凝土和纤维网混凝土降低,且随着 PAM 掺量的增加而减少.

表 4 混凝土工作性

Tab. 4 Workability of the concrete

编号	减水率/%	坍落度/mm
$C_1$	0	47
$F_1$	0	38
$F_2$	0	31
$F_3$	0	18
$P_1$	0	32
$P_2$	3.7	20
$P_3$	7.3	11

表 5 混凝土强度试验结果

Tab. 5 Strength test results of the concrete

编号	7 d			28 d		
	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	脆性系数	抗压强度/MPa	抗折强度/MPa	脆性系数
$C_1$	46.2	/	/	50.1	6.38	8.6
$F_1$	46.7	/	/	52.1	6.88	7.6
$F_2$	47.1	/	/	53.6	7.30	7.3
$F_3$	44.2	/	/	46.8	6.64	7.0
P-1	41.4	/	/	48.8	7.41	6.6
P-2	40.2	/	/	47.5	7.82	6.1
P-3	32.3	/	/	41.4	6.87	6.0

## 2.3 弯曲韧性

弯曲韧性试验结果(见表 6)表明:聚丙烯纤维网混凝土的弯曲韧性比基准混凝土明显提高,且随着纤维网掺量的增加而先增加后减少.其中  $F_2$  组提高幅度最大,其韧性提高幅度达 152%,而  $F_3$  组韧性稍有下降;PAM 改性混凝土的弯曲韧性比基准混凝土明显提高,且随着 PAM 掺量的增加而先增加后减少.其中 P-2 提高幅度最大,其韧性提高 169%.

表 6 混凝土弯曲韧性试验结果

Tab. 6 Flexural toughness test results of the concrete

编号	$C_1$	$F_1$	$F_2$	$F_3$	P-1	P-2	P-3
弯曲韧性/ $N \cdot m$	13	28	32.75	31.25	29.25	35	26.875
韧性指数/MPa	1.95	4.2	4.912 5	4.687 5	4.387 5	5.25	4.0312

## 3 外掺材料对混凝土韧性的改善机理初探

### 3.1 微观形貌

#### 3.1.1 聚丙烯纤维网混凝土的微观形貌

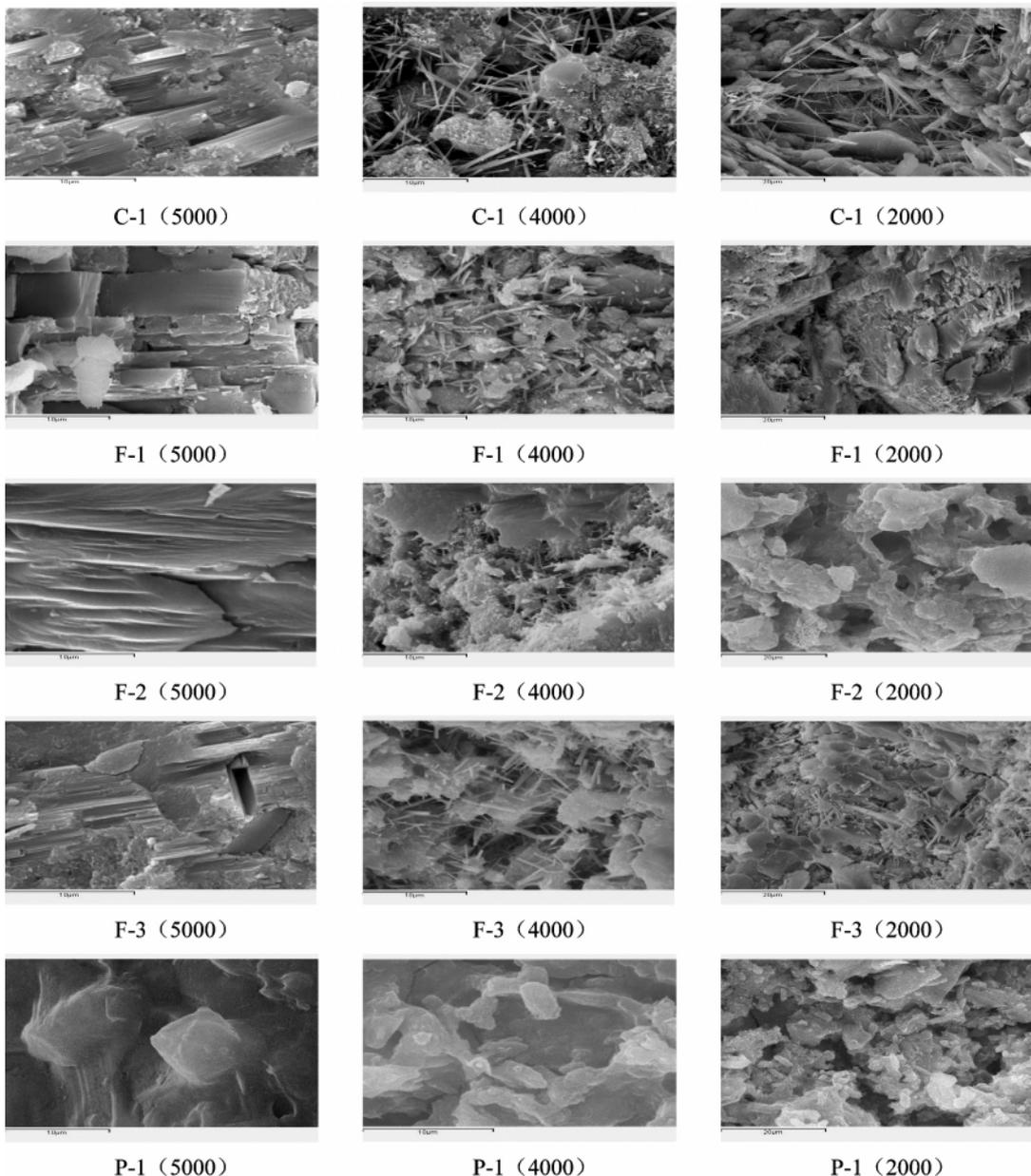
水泥混凝土是多相多孔体系,加入聚丙烯纤维网后,改变了其微观结构,从而使其力学性能得到改善.图 2 是各混凝土在放大 5000 倍、4000 倍、和 2000 倍时的 SEM 照片.

SEM 照片表明,聚丙烯纤维网混凝土的水化产物显微形貌以胶状物质为主体,另有一定量的层状  $Ca(OH)_2$  及呈零星分散的针、柱状钙矾石,其相组成主要还是水化硅酸钙 C-S-H、钙矾石 AFt 和氢氧化钙 CH,但其水化相的微观形貌却有较大差别,这也正是其宏观力学性能大幅提高的原因所在.由图 3

中放大 5000 倍的 SEM 照片可以看出基准混凝土中主要是片状、板状晶体构成的层状结构,结构疏松不致密.而掺入聚丙烯纤维后,水化相中晶体的生长受到纤维约束,画面上很难分清层与层之间的分界,其中 F-2 组孔缝变得很少,整个胶凝材料硬化体结构更加致密,已没有了层状的感觉,针状晶体长度由基准混凝土中的  $8\sim 10\mu\text{m}$  减小到  $2\sim 4\mu\text{m}$ ,孔隙率变小.

### 3.1.2 聚丙烯酰胺改性混凝土的微观形貌

由图 2 可以看出,基准混凝土浆体未水化水泥仍以颗粒形式单独存在,水化产物在其表面“生长”,纤维状的 C—S—H 和钙矾石的针状晶体相互交联,形成间断的、孔隙较大的骨架网状体系,而且水化产物结构显得明晰,棱角分明,结构疏松.而掺入聚合物 PAM 后,水化产物结晶较差,棱角不分明,尤其是其中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体,这种区别更为明显,可以观察到六方板状的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体,但边缘已被侵蚀,数量也不多.总的观察表明,掺入聚合物 PAM 后水泥石结构比基准混凝土更加致密,孔缝数量很少,C—S—H 凝胶、钙矾石和氢氧化钙交织在一起,在电镜画面上很难分清清楚,整个胶凝材料硬化体结构更加致密.



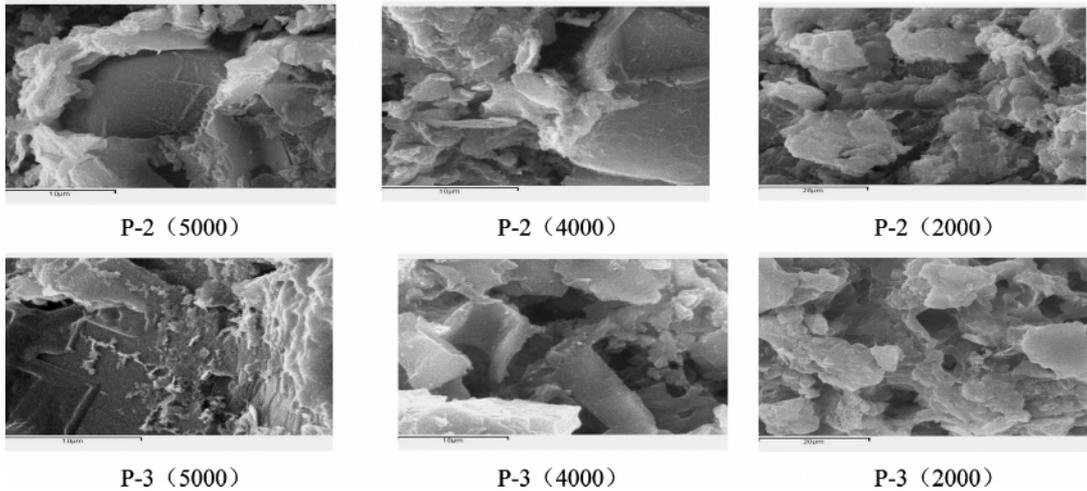


图 2 混凝土的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the concrete

### 3.2 界面过渡区的显微结构分析

在水泥混凝土这一复杂体系中,水泥集料结合面是一薄弱环节,对水泥混凝土整体性能有着不可忽视的影响,硬化水泥浆体与骨料之间存在的这一微区被称为过渡区.目前世界各国正致力于混凝土界面过渡区结构及形成机理的研究,以期在提高混凝土的性能方面能有所突破.影响界面区的因素很多,但氢氧化钙的富集和取向排列是形成混凝土界面区薄弱的主要因素之一.如若能使界面过渡区中晶体粒子尺寸变小且较均匀,则界面区结构密度会提高,有利于界面区的改善.

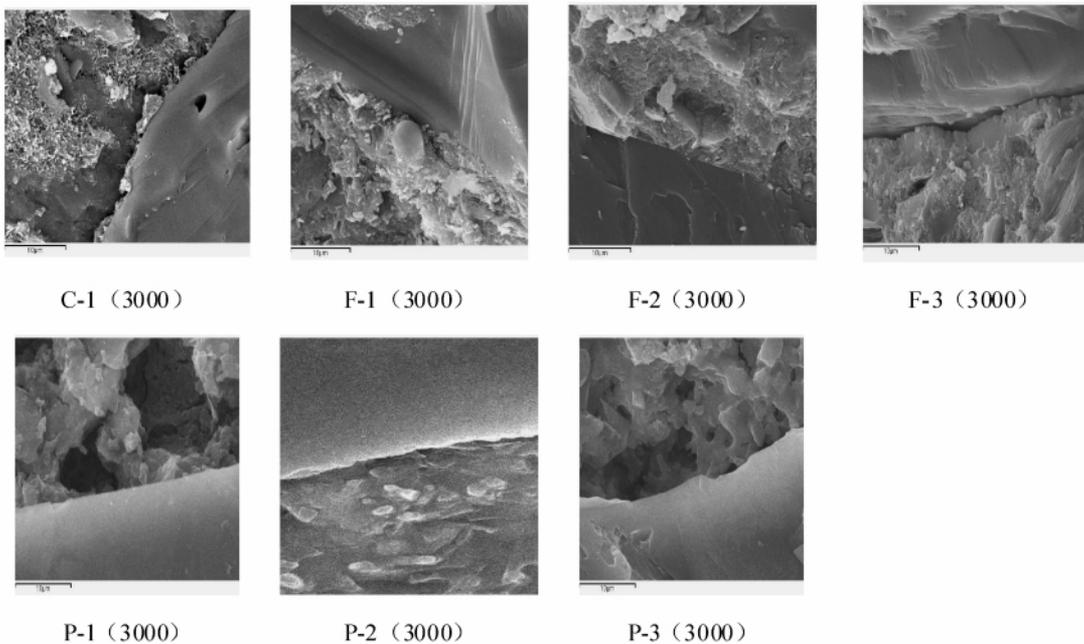


图 3 混凝土过渡区的 SHM 照片

Fig. 3 SEM Photographs of the concrete transition zone

图 3 是放大 3000 倍时混凝土过渡区的 SEM 照片,显然界面区与基体区的微观形貌有明显差别,基体区粒子分布相对均匀、紧密,而界面区存在缝隙和空洞.图片显示基准混凝土过渡区中有较大的裂缝和孔洞,缝中有呈菊花状的 C—S—H 凝胶和六方片状的 CH 晶体,而聚丙烯纤维网的掺入使得裂缝和孔洞尺寸大为减小,说明聚丙烯纤维网的掺入对混凝土过渡区结构具有改善作用.

由图 3 还可以看出,基准混凝土掺入聚合物 PAM 后,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  结晶细小且结晶度较差,降低了

界面过渡区中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体的取向性,同时由于反应消耗体系中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,从而有效地减少了  $\text{CH}$  晶体在界面区的富集,改善了集料与水泥浆体的界面区结构。 $P/C=8\%$  时裂缝和孔洞基本看不到。

### 3.3 聚丙烯纤维网在混凝土中的作用机理

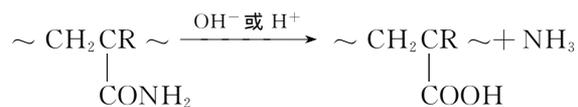
聚丙烯纤维网的加入导致新拌混凝土坍落度减少,且随着纤维网掺量的增加流动性下降。这主要是由于聚丙烯纤维网的表面会吸附一定的水泥浆,使拌和物变稠。同时,由于纤维之间相互搭接,阻碍了颗粒间的相对滑移,也会导致拌和物流动性下降;聚丙烯纤维网的加入,使混凝土抗压强度稍有提高,但当纤维掺量较高时抗压强度下降。这主要是由于少量聚丙烯纤维网加入混凝土后,可改善混凝土的微观结构,减少了混凝土的初始裂缝,从而稍稍提高混凝土的抗压强度,而当聚丙烯纤维掺量较高时,纤维的分散性下降,容易出现纤维成束和成团,对混凝土的致密性产生不利影响,从而使其抗压强度明显下降。

聚丙烯纤维网混凝土的抗折强度随纤维掺量的增加呈先增长后下降的趋势,但均比基准混凝土有大幅增加,主要是由于混凝土抗折试验时,受拉区混凝土在开裂过程中,通过纤维与基体的粘结力将荷载转移给纤维、纤维吸收部分能量的结果。而抗折强度增长到峰值后又下降的主要原因是纤维掺量超过一定限度时,对混凝土的均匀性、致密性产生不利影响,从而导致抗折强度下降。脆性系数则随着纤维掺量的增加而减少。这充分说明少量纤维网的加入,对混凝土的降脆效果明显,柔韧性得到明显改善。

扫描电镜观测显示,聚丙烯纤维网掺入混凝土后,水化各晶相因受约束而普遍尺寸变小,其中 F-2 组针状晶体长度由基准混凝土中的  $8\sim 10\mu\text{m}$  减小到  $2\sim 4\mu\text{m}$ ,尤其是混凝土界面过渡区中裂缝和孔洞尺寸大为减小,说明聚丙烯纤维网改善了混凝土过渡区和整个混凝土体的微观结构,使混凝土的密实程度增大,这与宏用性能试验研究的结果完全一致。

### 3.4 聚丙烯酰胺在混凝土中的作用机理

PAM 改性水泥混凝土水化首先是水泥熟料矿物水化,同时 PAM 的酰胺基水解转化为含有羧基的聚合物,其官能团  $\text{COOH}$  就是高性能混凝土外加剂主导官能团之一。其化学反应式如下<sup>[3]</sup>:



然后水解 PAM 同多种金属阳离子如  $\text{Ca}^{2+}$  等相互作用,生成  $\text{COO}-\text{Ca}-\text{OOC}$  和  $\text{HO}-\text{Ca}-\text{OOC}$  等离子键化合物,导致 PAM 的交联,同时由于形成的化合物  $\text{COO}-\text{Ca}-\text{OOC}$  成为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  结晶的晶核,形成了无数的结晶点,致使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  结晶细小且结晶度较差,降低了界面过渡区中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体的取向性。而且 PAM 与水泥浆体系中的多价离子  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  相互作用生成的离子键化合物(凝胶到均匀橡胶状固体)与水泥基体共同连接形成空间骨架网状体系结构,改善了水泥混凝土硬化体的物理组织结构,增强了 PAM 改性混凝土的致密性,减少了微观缺陷。SEM 图片显示当  $P/C=8\%$  时界面过渡区中裂缝和孔洞基本看不到。可见 PAM 掺入混凝土中,可改善水泥石-集料界面区  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  结晶的数量、尺寸及空间分布排列状况,从而导致界面粘结强度大幅提高。宏观性能试验研究结果也证明了这些结论。但是,由试验结果可以看出,PAM 的掺量并不是越高越好,具有一个最佳掺量  $8\%$ ,当掺量超过  $8\%$  时,反应所生成的橡胶状物质体积超过混凝土孔隙体积,破坏了水化形成的骨架体系,从而使其抗折强度有所下降。

## 4 结 语

通过以上试验与分析可得出以下结论:

(1)聚丙烯纤维网的加入,使混凝土抗压强度稍有提高,但当纤维掺量超过一定限度时抗压强度下降;聚丙烯纤维网混凝土的抗折强度和弯曲韧性均比基准混凝土有大幅增加,且随纤维掺量的增加呈先增长后下降的趋势。韧性提高幅度最高达  $152\%$ ,且纤维具有最佳掺量,即每立方米混凝土  $0.9\text{ kg}$ 。

(2)PAM 的加入导致混凝土抗压强度明显下降,但抗折强度和弯曲韧性均比基准混凝土显著提高,且随 PAM 掺量的增加而先增加后减少,PAM 达最佳掺量  $8\%$  时其韧性提高幅度最高达  $169\%$ 。这充分说明 PAM 的加入,使混凝土的柔韧性得到明显改善。

(3)掺聚丙烯纤维网和聚丙烯酰胺混凝土的脆性系数(压折比)被基准混凝土降低,且随着掺量的增加而减少。说明两种外掺材料的降脆、增柔效果良好。

(4)扫描电镜观测表明聚丙烯纤维网和PAM均改善了混凝土过渡区和整个混凝土体的微观结构,使混凝土的密实程度增大,从而使宏观性能大幅提高。

## 参考文献 References

- [1] 冯乃谦. 实用混凝土大全[M]. 北京:科学出版社,2001.  
FENG Nai-qian. Practical manual of concrete [M]. Beijing:Science Press,2001.
- [2] 赵景海,徐鹏,樊承谋. 钢纤维混凝土韧性及压缩韧性指标的研究[J]. 建筑结构学报,1991(4):44-51.  
ZHAO Jing-hai, XU Peng, FAN Cheng-mou. An Investigation of the Toughness and Compressive Toughness Index of Steel Fiber Reinforced Concrete [J]. Journal of Building Structures,1991(4):44-51.
- [3] 严瑞瑄. 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社,2003.  
YAN Rui-xuan. Water-soluble Polymer [M]. Beijing:chemical industry press,2003.
- [4] 陈玲利,巫辉,蒋建华. 聚合物水泥混凝土复合材料的研究[J]. 武汉理工大学学报,2001,23(9):23-25.  
Chen Lingli, Wu Hui, Jiang Jian-hua. Research on Composite Materials of Polymer Cement Concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology,2001,23(9):23-25.
- [5] LABBEZ C, MEDALA M, POCHARD I, et al. Adsorption of sulfate ions on negatively charged surfaces[C]. In proceedings of the 7th Liquid Matter Conference, Lund, 27 June-1 July 2008.
- [6] BLACK S, BREEN G, YARWOOD J, et al. Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in presence and absence of gypsum studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Journal of Materials Chemistry 2006(16):1263-1272.
- [7] QUENNOZ A, GALLUCCI E, SCRIVENER K. Influence of the clinker phase assemblage on the hydration of model cements[C]. Proceedings of the 17th International Conference on Building Materials, Weimar (2009) session 1, 21.
- [8] GRASSL Peter, WONG Hong S, NICK R. Buenfeld, Influence of aggregate size and volume fraction on shrinkage induced micro-cracking of concrete and mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2010(1):1-178.
- [9] ROZIÈRE E, LOUKILI A, EL HACHEM R, et al. Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks[J]. Cement and Concrete Research, 2009(12):1188-1198.
- [10] DUXSON Peter, PROVIS John L, LUKEY Grant C, et al. The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete'[J]. Cement and Concrete Research, 2007(12):1590-1597.
- [11] 翟毅,许金余,王鹏辉. 碳纤维混凝土动态压缩力学性能的研究[J]. 西安建筑科技大学学报:自然科学版,2009,41(1):141-148.  
ZHAI Yi, XU Jin-yu, WANG Peng-hui. Dynamic compressive testing and mechanical behavior of fiber reinforced concrete using a split Hopkinson Pressure Bar[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology(Natural Science Edition), 2009,41(1):141-148.

## Influence of additives on flexural toughness of the concrete

SUN Zeng-zhi<sup>1</sup>, SHEN Ai-qin<sup>2</sup>, ZHAO Yong-xiang<sup>3</sup>

- (1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China;  
2. Key Laboratory for Peculiar Region Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 3. Shaanxi Road & Bridge Co., Ltd, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** High toughness concrete was prepared by mechanically mixing reticulate polypropylene fiber or polyacrylamide with plain concrete. Through strength and flexural toughness test, the modification effects of reticulate polypropylene fiber and polyacrylamide on the toughness of concrete was studied, and the microcosmic structure of concrete was also analyzed by using scanning electron microscope. The test results show that the reticulate polypropylene fiber and polyacrylamide can not only effectively enhance flexural strength and flexural toughness as well as improve microcosmic structure of concrete significantly, but also reduce the ratio of compressive strength to flexural strength. Analysis indicated that the optimum amount of reticulate polypropylene fabric to be used in concrete is 0.9 kg per cubic meter of concrete, and PAM is 8% of the cement weight.

**Key words:** reticulate polypropylene fiber; polyacrylamide; microcosmic structure; flexural toughness; the ratio of compressive strength to flexural strength