

活性粉末混凝土微观结构及其对强度与抗氯离子渗透性能的影响研究

余自若, 高 康, 安明喆, 韩 松

(北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044)

摘 要:在多种矿物掺合料混掺的活性粉末混凝土的强度和电通量试验基础上,运用 x 射线衍射分析(XRD)、汞压力测孔分析(MIP)及扫描电镜观察(SEM)技术,研究了活性粉末混凝土的主要水化产物、孔结构和微观形貌,探讨了各种矿物掺合料对活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性的影响机理.研究表明,在各种活性粉末对混凝土的性能增强作用中,硅粉的含量是最主要的因素;掺入矿粉和偏高岭土的活性粉末混凝土样品,比单一使用硅粉的样品孔隙率略低;高温养护下偏高岭土在提高材料抗氯离子渗透性方面的作用比矿粉明显;不论对于哪一种矿物原料的掺合方式,活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性能都随着养护温度的提高而有所增强.

关键词:活性粉末混凝土;矿物掺合料;微观结构;强度;电通量

中图分类号:TU501

文献标志码:A

文章编号:1006-7930(2013)01-0031-07

活性粉末混凝土是一种具有超高强度和韧性、同时拥有高耐久性的水泥基复合材料^[1-2],由于其制备时增加了组分的细度、提高了反应活性,致使材料内部的缺陷减少到最少,从而获得了相当高的强度和优良的耐久性.至今活性粉末混凝土已在许多工程领域里得到了应用,如大跨度预应力梁、压力管道、人行桥和高等级公路桥、无普通钢筋的拱桥、井盖、铁路桥梁人行道板、防护门抗破片等.在活性粉末混凝土中复合掺加矿物掺合料,除了可以有效地降低工程成本^[3-4],还能够改善混凝土的流动性^[5],减少混凝土的水化热和收缩^[6].前期对活性粉末混凝土的研究^[7-8]发现,活性粉末混凝土的矿物掺合料对其水化产物的组成与结构有很大影响,而微观结构的改变又直接影响到材料的宏观力学性能和耐久性.另一方面,研究还表明,在硅粉掺量较高的混凝土材料中,高温蒸养对材料的强度有影响^[9],不同的养护制度可能导致活性粉末混凝土强度的发展产生较大差异^[10].但是,现有对矿物掺合料在活性粉末混凝土中复合掺加的研究结果,大多以降低成本为最终目的,对于不同矿物掺合料相互配合使用对活性粉末混凝土的性能影响规律,以及多种矿物掺合料在不同养护条件下的水化产物的变化,其微观机理尚不明确.本研究采用多重复合技术,充分发挥超细工业废渣的潜能与互补优势,比较不同的矿物掺合方式以及不同养护制度下,活性粉末混凝土的微观结构以及由此产生的力学性能和抗氯离子渗透性差异.

1 试验方案

1.1 试件制备及养护

1.1.1 原材料及配合比

本文试验中制备活性粉末混凝土试件的主要原材料有水泥、石英砂、钢纤维、减水剂、水和矿物掺合料;矿物掺合料有硅粉、S95 矿粉和偏高岭土.

本研究以水胶比(0.14)和钢纤维掺量不变为前提,使用矿粉或(和)偏高岭土代替部分硅粉,设计不

收稿日期:2012-06-11 修改稿日期:2013-01-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51108019,51278039)

作者简介:余自若(1980-),女,贵州兴义人,博士,北京交通大学副教授,主要从事新型结构材料的工程应用研究.

同的组合方式,研究了不同比例的矿粉和硅粉混掺、不同比例的偏高岭土和硅粉混掺下(分别替代 20%、40%和 60%的硅粉)活性粉末混凝土的性能变化规律,研究发现,活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性能随着矿粉和偏高岭土掺量的增加而线性降低,本文限于篇幅,故仅重点讨论矿物掺合料与硅粉混掺方式不同对材料性能的影响,所用的配合比如表 1 所示.

表 1 活性粉末混凝土配合比(单位:kg/m³)

Tab. 1 Mix proportion of reactive powder concrete

Number	Cement	Quartz Sand	Silica fume	mineral powder	metakaolin	Steel fiber	Water	Admixture
A	706	1 255	160	0	0	160	124	68
B	706	1 255	64	96	0	160	124	68
C	706	1 255	64	0	96	160	124	68
D	706	1 255	112	32	16	160	124	68

注:配合比 A 为仅掺加硅粉;配合比 B 为 40%的硅粉与 60%的矿粉混掺;配合比 C 为 40%的硅粉与 60%的偏高岭土混掺;配合比 D 为 70%的硅粉与 20%的矿粉、10%的偏高岭土混掺.

1.1.2 养护制度

对于每一类配合比制成的试件,分别进行三种不同制度的前期养护:第一种为常温养护 72 h(以下简称“标准养护”);第二种为养护箱中 45 ℃养护 72 h(以下简称“45 ℃养护”);第三种为在养护箱中 45 ℃养护 2 h,再升温至 60 ℃养护 2 h,最后将温度增加到 75 ℃养护 68 h(以下简称“75 ℃养护”).试件分别进行以上三种制度的前期养护之后,再移至标准养护室养护 28 d.

1.2 试验方法

1.2.1 强度试验

对于具有超高强度的活性粉末混凝土来说(平均抗压强度 120 MPa 左右),若采用普通混凝土标准尺寸试件进行抗压强度试验,则常规的 300 t 及以下的试验机加载量程不足,故制备尺寸为 100×100×100 mm 的立方体试件测量活性粉末混凝土的抗压强度,100×100×400 mm 的棱柱体试件测量抗折强度.

1.2.2 电通量试验

参照 ASTM C1202 标准,将饱水后的 100×100×50 mm 的试件安装在混凝土电通量测定仪的夹具上,向夹具两极分别注入 NaCl(负极)和 NaOH(正极)溶液,量测 6 h 流过试件的电量,考察活性粉末混凝土的抗氯离子渗透性.

1.2.3 X 射线衍射试验

从净浆试件(剔除了石英砂和钢纤维)中心部位多点取出 3 mm 左右的颗粒,浸泡在丙酮中中止水化后,用研磨皿同无水酒精一同研磨至 0.08 mm 以下,经真空干燥后进行 X 射线衍射试验,扫描范围为 5°到 60°.

1.2.4 压汞法测孔隙率

从净浆试件上取出 1 cm³左右的试件,置于烘箱中至试件质量达到稳定.采用压汞仪加压,使汞进入固体中,测量试验过程中施加的压力和相应的侵入体积.

1.2.5 扫描电镜试验

从净浆试件中心部位取出 4 mm 左右的颗粒,浸泡在丙酮中中止水化,经喷金等处理后利用扫描电镜观察拍照.

以上各项试验所用试件(样)均为每种配合比制作 1 组,每组 3 个试件(样).

2 活性粉末混凝土的强度与电通量

2.1 抗压和抗折强度

实测不同养护条件下、28 d 龄期的活性粉末混凝土的抗压强度和抗折强度结果见表 2.

从表 2 中可以看出,与单掺硅粉相比,矿粉和偏高岭土与硅粉混掺情况下活性粉末混凝土的强度都略有降低.对于硅粉、矿粉、偏高岭土三种混掺(配合比 D),其抗压强度则变化不大,甚至还比单掺硅粉时的强度略有提高,但其抗折强度有所降低.这说明矿物掺合料的种类和掺合方式都对活性粉末混凝土的力学性能有着一定的影响.

同时,对于每一配合比,其强度变化规律都是 75℃ 养护>45℃ 养护>标准养护,说明高温养护对活性粉末混凝土强度的提高十分重要,且这一规律不受掺合料种类的影响.分析其原因,是由于蒸汽养护条件下,混凝土中的自由水能在水分丧失之前反应生成结合水,从而使水分固定在凝胶孔中,水泥可以得到更充分的水化,此时矿物掺合料的活性更易发挥,与水泥石中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成更多的 C-S-H 凝胶,同时填充了孔隙,提高了材料的密实度,使混凝土获得很高的强度.

2.2 电通量

对不同养护制度下,不同配合比的活性粉末混凝土进行了抗氯离子渗透性能的测定,其 6 h 通过的电量实测结果见表 3.

从试验结果可以看出,所有活性粉末混凝土试件的 6 h 电通量都低于 60 C,该指标比普通高性能混凝土低 1~2 个数量级.在使用矿粉或偏高岭土部分代替硅粉的样品中(配合比 B、C、D),在 45℃ 养护条件下,随着硅粉含量的降低,其电通量有所增大(单掺硅粉时 24.6℃,混掺时 31.5~51.0℃),但在 75℃ 养护下,除配合比 B 外,含偏高岭土的配合比 C 与 D 的电通量值基本与单掺硅粉时相同,说明高温养护时,偏高岭土在提高材料抗氯离子渗透性方面的作用比矿粉明显.

对比不同养护温度,我们发现随着养护温度提高,活性粉末混凝土的抗氯离子渗透性进一步提高,75℃ 养护制度下,通过试件中的电通量只有 45℃ 养护时的 1/3~1/5.

总体而言,随着配合比中硅粉含量的相对减少,活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透能力都有所下降,在各种活性粉末对材料的宏观性能影响作用中,硅粉的含量多少是重要因素.掺入矿粉和偏高岭土虽然会使活性粉末混凝土的性能略有下降,但考虑到硅粉的价格比较昂贵,且掺入矿粉和偏高岭土后活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性指标仍然远远优于普通高性能混凝土,因此复合掺加矿物掺合料仍然具有很显著的经济效应.

3 活性粉末混凝土微观结构分析

3.1 水化产物的 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为配合比 B 和 C 的 3 d 龄期净浆在不同养护温度下的 XRD 图谱.可以看出,由于活性粉末混凝土中水胶比较低,未水化矿物相对较多,故试样中的主要衍射峰为熟料矿物 C_2S 和 C_3S .图中 AFt 的峰较弱,这是因为浆体中的水胶比很低,而 AFt 的生成则需要大量结晶水,在这种情况下,AFt 难以正常生成和结晶.从图 1 和图 2 可以看出,不管是哪一种配合比,随着养护温度的提高, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征峰降低,说明高温使矿物掺合料的活性进一步发挥作用,参与水化反应消耗了大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.这也对应了宏观现象中随着养护温度的增加,活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性能都在增加.

为了比较单掺硅粉和硅粉与其他矿物掺合料混掺对活性粉末混凝土性能的影响,图 3 给出了配合比 A 和配合比 D 的 3 d 龄期净浆在不同养护温度下的 XRD 图谱对比. D 试件中的主要衍射峰仍为水泥中的 C_2S 、 C_3S ,45℃ 养护条件下,与单掺硅粉的配合比 A 试样相比, D 的试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰强度偏高,这说明此时硅粉在抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成方面的作用较为明显,故而分别掺入矿粉和偏高岭土后

表 2 抗压强度和抗折强度(单位:MPa)

Tab. 2 Compressive strength and flexural strength

Number	Compressive strength			Flexural strength		
	Standard curing	45℃ curing	75℃ curing	Standard curing	45℃ curing	75℃ curing
A	120.9	122.2	138	18.02	19.9	20.9
B	116.2	118.8	125.1	17.37	18.0	19.2
C	110.3	114.9	118.9	14.03	15.4	20.7
D	124.5	120.3	139.1	16.03	16.6	16.7

表 3 电通量实测结果(单位:C)

Tab. 3 Electric flux

Number	Electric flux in 6 hours	
	45℃ curing	75℃ curing
A	24.6	8.5
B	38.2	16.4
C	51.0	9.0
D	40.6	8.5

活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性都有所下降。

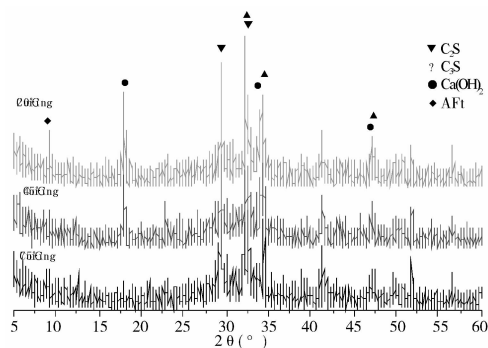


图1 配合比B净浆3d的XRD图谱

Fig. 1 XRD spectrum of sample B

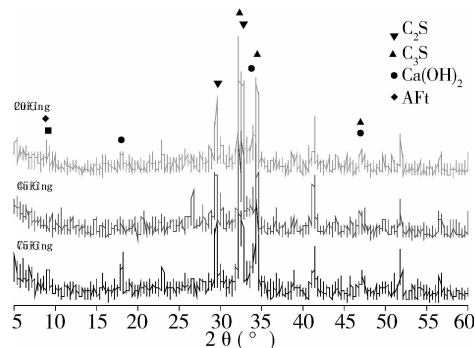


图2 配合比C净浆3d的XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrum of sample C

3.2 孔结构分析

图4为配合比A、B、C试件在75℃养护条件下28d龄期时的孔径分布。可以看出,活性粉末混凝土内部的孔基本集中分布在3~7nm之间。结合Jennings水泥水化产物微结构模型相关理论,10nm以下的孔均为凝胶内孔^[11],本研究认为,活性粉末混凝土内部孔结构以无害孔、少害孔为主,有害孔及多害孔所占比例极低。

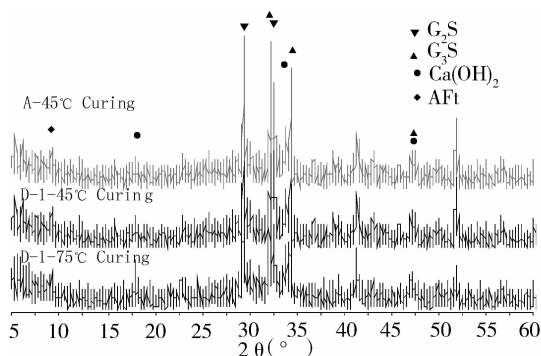


图3 配合比A与配合比D净浆
3d的XRD图谱对比

Fig. 3 XRD spectrum of samples A and D

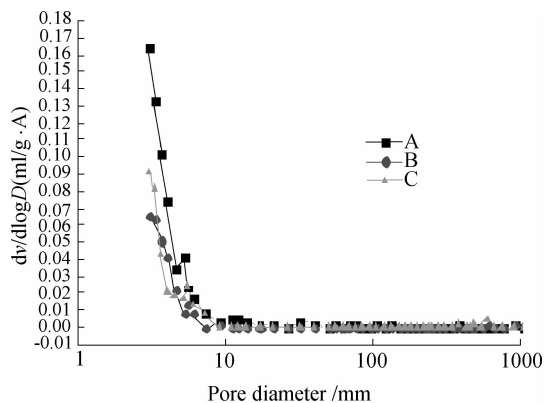


图4 不同配合比试件的孔径分布

Fig. 4 Pore size distribution of samples
with various mixing ratio

结合图4,对比不同配合比样品的孔隙率差别。配合比A的孔隙率为16.62%,累积孔体积为0.0894ml/g;配合比B的孔隙率和累积孔体积分别为6.52%和0.0238ml/g;配合比C的孔隙率及累积孔体积分别为9.12%和0.0384ml/g。不同矿物掺合料混掺的活性粉末混凝土样品,比单一使用硅粉的样品孔隙率略低,说明使用一部分矿粉和偏高岭土代替硅粉,可以进一步降低活性粉末混凝土的孔隙率。这是由于矿粉和偏高岭土的粒径介于水泥和硅粉之间,混掺优化了颗粒级配,使得活性粉末混凝土的孔隙率进一步降低。但是,对比分析强度试验结果表2,发现孔隙率改变与强度变化规律不一致,说明在活性粉末混凝土中,孔结构并不是决定材料强度最重要的因素。

3.3 微观形貌分析

图5~图7为配合比B净浆分别在标准养护、45℃和75℃下养护3d后在SEM下的显微形貌。活性粉末混凝土的微观结构非常致密,与常规的水泥水化产物相比,活性粉末混凝土中很难找到六方板状的Ca(OH)₂晶体。从图中可以看到大量致密的凝胶包裹着掺合料颗粒,界面并不清晰,尤其是在高温养护的样品中(图7),这说明掺合料参与了水化反应过程,消耗了Ca(OH)₂、使其无法形成规则的晶体。结

合图 1 的 XRD 结果,我们认为温度升高会促进这一过程. 矿粉和硅粉的作用不仅减少了浆体中晶体的生成数量,同时还影响了晶体的形貌,这一微观机理与 XRD 的结果能够相互印证.

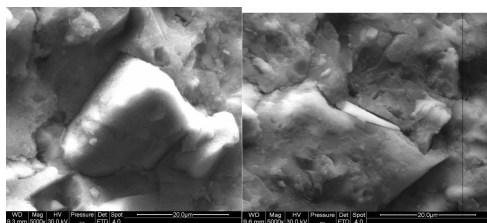


图 5 B 试样在标准养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 5 Characters of sample B after standard curing for 3 d

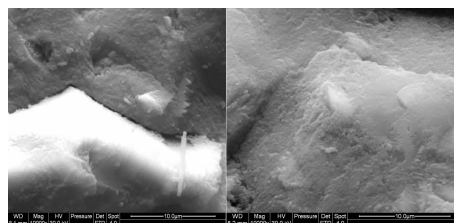


图 6 B 试样在 45 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 6 Characters of sample B after 45 °C curing for 3 d

图 8~图 10 为配合比 C 净浆分别在标准养护、45 °C 和 75 °C 下养护 3 d 后在 SEM 下的显微形貌. 同样可以看到水化产物十分致密. 但与矿粉不同,偏高岭土所含的可溶出活性 Al_2O_3 ,与部分水泥水化

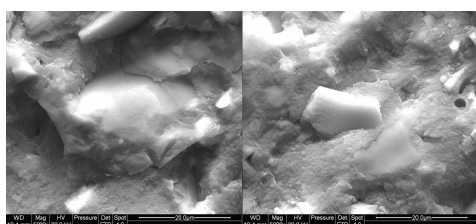


图 7 B 试样在 75 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 7 Characters of sample B after 75 °C curing for 3 d

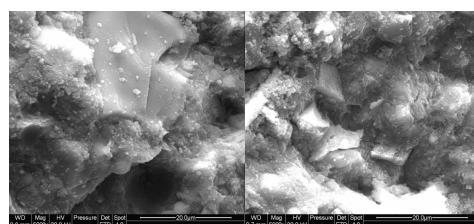


图 8 C 试样在标准养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 8 Characters of sample C after standard curing for 3 d

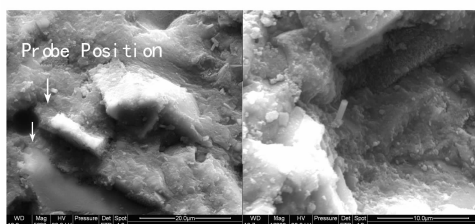


图 9 C 试样在 45 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 9 Characters of sample C after 45 °C curing for 3 d

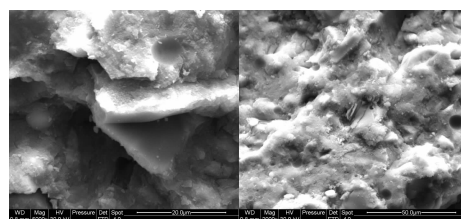


图 10 C 试样在 75 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 10 Characters of sample C after 75 °C curing for 3 d

析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应、生成水化铝酸钙,这一过程使体系中的游离 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低;同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处于不渗透的 C-S-H 凝胶周围,不利于膨胀性盐类形成. 故扫描电镜下观察到 AFt 晶体颗粒及板状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体较少,这一结论与图 2 中的 XRD 结果相吻合,这也解释了为什么高温养护下偏高岭土在提高材料抗氯离子渗透性方面的作用比矿粉明显. 通过电子探针 against 样品表面选定微区进行定点扫描(图 11)得到 Ca、Si、Al 的元素含量,该微区 Ca/Si 为 1.324,原因是 75 °C 高温养护下水泥的水化程度提高,使得水化产物的 Ca/Si 较高.

图 12 和图 13 为配合比 D 净浆分别在 45 °C 和 75 °C 下养护 3 d 后的浆体形貌. 当矿粉、偏高岭土和硅粉三种材料混掺时,一方面偏高岭土含有的活性组

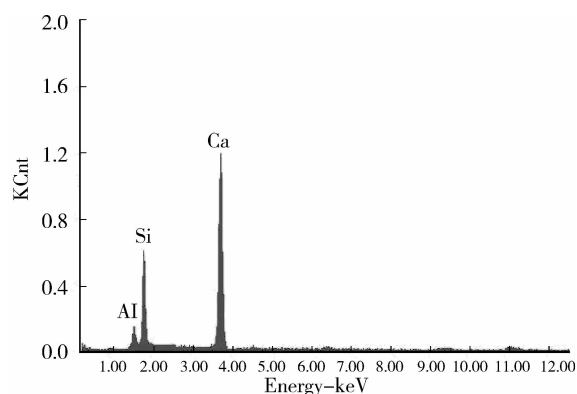


图 11 C 试样表面选定微区探针分析

Fig. 11 Element analysis in X-ray photoelectron spectroscopy of sample C

分能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 起反应,生成 C-A-H 和 C-A-S-H, C-A-S-H 对混凝土抗压强度的提高起到重要的作用,这从表 2 的抗压强度试验结果也可看出;而另一方面,矿粉的掺入使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体在火山灰反应中很快消耗掉,两者的作用使浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的形貌和数量都有所改变。

以上对活性粉末混凝土微观结构的分析基本验证了强度和电通量的试验结果。

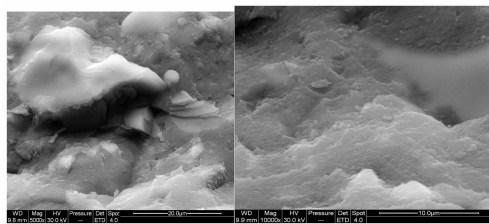


图 12 D 试样在 45 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 12 Characters of sample D after 45 °C curing for 3 d

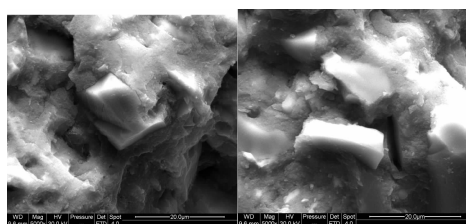


图 13 D 试样在 75 °C 养护 3 d 后的浆体形貌

Fig. 13 Characters of sample D after 75 °C curing for 3 d

4 结 论

(1) 混合掺入矿粉和偏高岭土后,活性粉末混凝土的强度和抗氯离子渗透性指标都略有下降。微观研究表明,与矿粉和偏高岭土相比,硅粉抑制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成的作用较为明显,在各种活性粉末对混凝土的性能增强作用中,硅粉的含量是最主要的因素。

(2) 矿粉和偏高岭土的粒径介于水泥和硅粉之间,不同矿物掺合料的混掺优化了颗粒级配,使得混掺的活性粉末混凝土样品,比单一使用硅粉的样品孔隙率略低。但孔结构并不是决定活性粉末混凝土强度的主要因素。

(3) 与矿粉不同,偏高岭土特有的活性反应使体系中的游离 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低,不利于膨胀性盐类形成。因此高温养护下偏高岭土在提高材料抗氯离子渗透性方面的作用比矿粉明显。

(4) 不论采用哪一种活性原材料掺合方式,随着养护温度的提高,活性粉末混凝土的微观结构均变得更加致密,水化产物的微观形貌和数量都有很大改善,材料的强度和抗氯离子渗透性能得到相应增强。

参考文献 References

- [1] RICHARD P, CHEYREZY M. Composition of Reactive Powder Concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7): 1501-1511.
- [2] DUGAT J, ROUX N, BERNIER G. Mechanical Properties of Reactive Powder Concretes[J]. Materials and Structures, 1996, 29(5): 233-240.
- [3] 胡曙光, 彭艳周, 陈 凯, 等. 掺钢渣活性粉末混凝土的制备及其变形性能[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(1): 26-33.
HU Shu-guang, PENG Yan-zhou, CHEN Kai, et al. Preparation and Deformation Performance of Reactive Powder Concrete (RPC) With Steel Slag Powder[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(1): 26-33.
- [4] 曹 峰, 覃维祖. 超高性能纤维增强混凝土初步研究[J]. 工业建筑, 1999, 29(6): 42-44.
CAO Feng, QIN Wei-zu. Preliminary Study of Ultra-high Performance Fiber-reinforced Concrete[J]. Industrial Construction, 1999, 29(6): 42-44.
- [5] 何 峰, 黄政宇. 200~300 MPa 活性粉末混凝土 (RPC) 的制技术研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2000(4): 3-7.
HE Feng, HUANG Zheng-yu. The Preparation Technology of Reactive Powder Concrete with strength grade of 200~300MPa[J]. China Concrete and Cement Products, 2000(4): 3-7.
- [6] Halit Yazici <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808002377> - cor1 # cor1, Mert Yücel Yardımcı, Serdar Aydın, Anıl Ş. Karabulut. Mechanical properties of reactive <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061808002377> - hit2 # hit2 powder concrete containing mineral admixtures under different cu-

- ring regimes[J]. Construction and Building Materials, 2009,3(24): 1223-1231.
- [7] MATTE V, MORANVILLE M, ADENOT F, et al. Torrenti. Simulated microstructure and transport properties of ultra-highperformance cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research, 2000,30:1947-954.
- [8] 刘娟红, 宋少民, 梅世刚. RPC 高性能水泥基复合材料的配制与性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001,23(11): 14-18.
- LIU Juan-hong, SONG Shao-min, MEI Shi-gang. Research for Compounding and Performance of RPC Super High Performance Cement Based Compound Materials [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2001,23(11): 14-18.
- [9] Marcel Cheyrezy, Vincent Maret, laurent Frouin. Microstructural Analysis of RPC (Reactive Powder Concrete) [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7): 1491-1500.
- [10] 刘娟红, 王栋民. 养护对矿物细粉活性粉末混凝土性能的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(7): 100-103.
- LIU Juan-hong, WANG Dong-min. Effects of Different Curing Systems on Performance of Fine Mineral Mixture of Reactive Powder Concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(7): 100-103. (in Chinese)
- [11] Hamlin M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 101-116.

Influence of micro-structure on the strength and resistance to chloride ion permeability of reactive powder concrete

YU Zi-ruo, GAO Kang, AN Ming-zhe, HAN Song

(School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The samples of reactive powder concrete mixed with various mineral admixtures were prepared and tested to investigate the strength and electric flux. The hydration products, pore-structure and micro-structure were studied by X-ray diffraction (XRD), mercury intrusion porosimetry (MIP) and scanning electron microscope (SEM). The high strength and resistance to chloride ion permeability mechanism of RPC was discussed. The results indicated that the content of silica fume is the most important factor to enhance the performance of reactive powder concrete. The porosities of samples incorporated with mineral powder and metakaolin are lower than those samples which contain silica fume only. As cured with high temperature, metakaolin is more powerful in improving the resistance to chloride ion permeability than mineral powder. With the increasing of curing temperature, the strength and resistance to permeability are increased obviously, and this character is not influenced by the changing of mineral raw materials blending method.

Key words: reactive powder concrete; mineral admixture; micro-structure; strength; electric flux