

活性粉末混凝土微观层面的研究进展

史庆轩, 戎 翀, 张 婷

(西安建筑科技大学土木工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 作为新型水泥基复合材料, 活性粉末混凝土具有高强度, 高韧性以及高耐久性等优异性能, 在桥梁与路面工程、建筑工程、水利工程和特种结构等领域拥有广阔的应用前景。但由于组成中活性组分多, 内部结构复杂, 微观机理研究尚不够明确, 难以以为材料的宏观性能提供明确的理论依据。介绍了活性粉末混凝土的基本组成、各组分产生的反应及影响因素, 总结了国内外学者对活性粉末混凝土微观形貌及孔结构等的研究成果, 更进一步地提出了现阶段微观层面研究和材料本身所存在的问题, 指出了发展趋势, 并进行了分析和讨论。

关键词: 活性粉末混凝土; 基本组成; 微观形貌; 孔结构

中图分类号: TU528.157

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2015)02-0155-05

Development of micro-level study on reactive powder concrete materials

SHI Qingxuan, RONG Chong, ZHANG Ting

(School of Civil Engineering, Xian University of Architecture and Technology, Shanxi Xi'an, 710055, China)

Abstract: As a new type of cement-based composite materials, with ultra-high strength, high toughness and high durability, reactive powder concrete has promising applications prospects in bridge and road engineering, architectural engineering, hydraulic engineering and unique construction. However, since there is much active component, and the internal structure of reactive powder concrete is complex, the study of microcosmic mechanism is not definite, it is difficult to provide theoretical support for the macro-properties of the material. The basic composition of reactive powder concrete, the reaction of them and the influencing factors among these components were introduced. The microstructure and pore structure of reactive powder concrete by the scholars at home and abroad are introduced. Further, the existing problems of micro-level research at the present stage, the material and the development prospects are analyzed and discussed.

Key words: reactive powder concrete; basic composition; microscopic morphology, pore structure

自 1824 年波特兰水泥的出现以来, 人们逐渐发现, 混凝土存在脆性大、自重大、强度低以及耐久性不足等缺陷。在 1990 年左右, 国内外提出了“高性能混凝土”这一概念, 并且于 1993 年, 法国 Bouygues 实验室研制出一种超高抗压强度、高耐久性及高韧性的新型水泥基复合材料, 由于其提高了组分的细度和反应活性, 因此被称为活性粉末混凝土(Reactive Powder Concrete, RPC)^[1-2]。经过二三十年的研究与发展, 国内外学者在活性粉末混凝土的组成、配置技术、养护制度、力学性能以及耐久性方面都取得了大量的研究进展^[3-7]。但涉及活性粉末混凝土的微观结构及内部反应的研究工作很少, 而该部分是配合比优化及力学性能研究的重要理论基础, 需要研究人员的大量关注。

活性粉末混凝土可视为骨料、钢纤维、凝胶、晶体、气孔、液体的多相复合材料, 对其微观结构的研究主要集中在水泥石的微结构以及孔隙结构, 主要从微观形貌、晶体结构、物相组成等方面对水泥石的微结构进行研究。活性粉末混凝土出现较晚,

并且在制备过程中掺入了硅粉、石英砂等活性粉末成分, 内部结构和所产生的反应都极为复杂, 因此其微观机理尚不明确。本文就目前国内外学者对活性粉末混凝土微观结构及内部反应的研究现状进行简单总结。

1 活性粉末混凝土的基本组成及其反应

活性粉末混凝土的配置过程中减小混凝土的孔隙率, 从而使拌合物更加密实。其制备过程主要包括去除粗骨料, 优化颗粒级配和在成型过程中施加压力, 进行热养护并且掺入一定尺寸的钢纤维, 以提高韧性^[8]。制备过程中使用细砂代替粗骨料、提高了粘结的强度、减少基体中骨料所占的比例, 使得活性粉末混凝土各向异性降低^[9]。

与普通混凝土相比, 活性粉末混凝土由细骨料、硅灰, 高效减水剂等组成密实基体材料, 并加入钢纤维弥补低延展的胶结基体的宏观缺陷。活性组分对活性粉末混凝土的性能影响很大, 在蒸汽养护下

收稿日期: 2014-09-09

修改稿日期: 2015-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51478382, 51178380); 教育部长江学者和创新团队发展计划 (IRT13089)

作者简介: 史庆轩(1963-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 从事混凝土结构及抗震研究. E-mail: qingxuanshi@sina.com

活性组分的水化反应将会发生变化,从而提高混凝土的性能^[10]。大多数活性粉末混凝土中的活性组分为硅灰,其除具有良好的填充作用和形态作用外,还具有火山灰作用,可以和发生二次水化反应。活性粉末混凝土的活性组分中,磨细石英粉是较为特殊的一种,其消耗量与养护温度和养护时间有关。常温养护下,其不发生火山灰反应,充当微骨料;较高温度(90℃)下,需要长时间养护,其消耗量才明显;高温养护下,其消耗量在短时间有显著提升,可视为凝胶材料^[11]。

作为另一种活性组分,粉煤灰的颗粒较细,多为光滑的球形粒子,聚集度小,可以起到润滑、滚动作用。同时其水化较缓慢,掺入后可以在降低水胶比的同时增大水灰比,使水泥在较大水灰比的条件下得到充分水化,产生较多氢氧化钙而使随后的火山灰反应较好进行。粒化高炉矿渣活性高于超细粉煤灰,但形态效应略差,在碱性条件下可发生火山灰反应。H. Yazici^[12]通过实验发现粉煤灰和粒化高炉矿渣可以作为活性组分替代水泥和硅灰,而且硅灰的替换可以减少高效减水剂的掺入量,降低水化热和干缩的程度。但值得注意的是,随着矿粉掺量增加,累计孔体积与孔隙率也会相应增大。

在活性粉末混凝土发展过程中,钢渣粉也可替代水泥作为活性组分掺入。钢渣粉的矿物成分主要取决于其碱度,且碱度越高活性越大。O. Bonneau^[13]用钢渣与超细粉煤灰作为硅源代替水泥,发现复合矿物掺合料可以提高堆积密度,并且在高温养护下,连续的水化作用可以提高活性粉末混凝土机械性能,当钢渣与超细粉煤灰之比为1.5时活性粉末混凝土达到最大强度。

除活性组分外,活性粉末混凝土的最大特点是掺入钢纤维以提高韧性。钢纤维品种及体积掺量对其力学性能有重要的影响,高强、大长径比、易分散的纤维具有更优异的增强和增韧效果。未掺入钢纤维的活性粉末混凝土与普通混凝土相比,虽然抗拉强度与韧性略有提高,但仍是脆性材料,需采用掺入微细钢纤维来提高抗拉强度与韧性,但钢纤维掺入过多会导致混凝土和易性降低而影响性能,一般钢纤维的掺入量为2%^[14]。

2 活性粉末混凝土的微观形貌

观察分析活性粉末混凝土的微观形貌,常用的手段为使用扫描电子显微镜(SEM),同时配合热重分析和X射线衍射分析,对微观变化能有更好地认识。

M. Cheyrezy^[15]利用热重分析的方法,根据每种物质在不同的温度区间发生分解的原理,测定了活性粉末混凝土的内部组成。对绘制出的导数热重曲线进行分析,认为试样的水化率在40%~60%,会有大量的未水化水泥颗粒存在。同时对样品进行了X射线衍射分析,X射线衍射谱图如图1,从图上看,尽管进行高温养护,仍然会出现未水化水泥颗粒中内部物质的特征峰。而在谱图中看出,当养护温度高于200℃时,Ca(OH)₂的吸收峰在消失,从而证明火山灰反应的活性随温度的升高而升高。同时,谱图中并未出现钙矾石的吸收峰,可能是由于铝酸三钙掺入量较少,并且水灰比较低。对导数热重曲线和X射线衍射谱图进行分析可得,养护温度在250~400℃时,有硬硅钙石产生,养护温度达到400℃以上,混凝土内部主要由硬硅钙石组成。

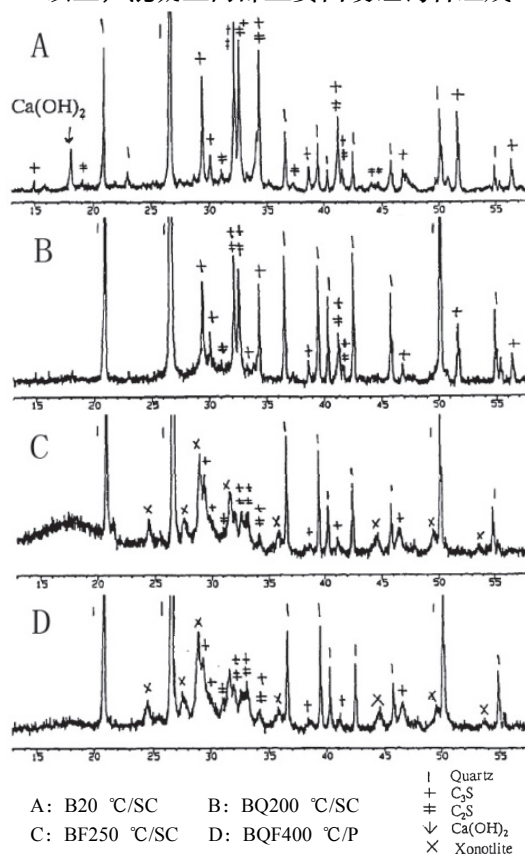


图1 活性粉末混凝土的X射线衍射谱图^[15]

Fig.1 The x-ray diffraction spectrum of RPC^[15]

鞠畅等^[16]在“单根纤维效应”的理论基础上研究了纤维-粘结破坏机理,分析了钢纤维从活性粉末混凝土基体中拔出时,表面粘结的碎屑数量和分布随活性粉末混凝土基体中钢纤维掺量的变化情况,分析结果与试验结果相似度很高。O. Bayard^[17]测试了掺入钢纤维的角度影响,发现纤维与受拉方向呈0~45°角时才会起作用,而在45~90°角时反而会加速裂缝的扩展,在45°角时韧性接近于平均值,在

60°角时纤维桥接作用消失且裂缝沿纤维方向发展.

安明喆^[18]通过 SEM 对不同龄期的活性粉末混凝土微观结构进行观察分析, 微观形貌图如图 2. 得出结论, 自然养护 1 d 后生成梭状的 C-S-H 凝胶与六方板状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 凝胶颗粒长度较短且无序分布, 内部结构显得比较疏松. 标准养护 1 d, 高温养护 1 d 后形成大量蠕虫状 C-S-H 凝胶颗粒, 与梭状凝胶颗粒混杂共存, 蠕虫状颗粒较大, 且梭状的凝胶颗粒也逐步变粗变大, 同时也观察不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体. 标准养护 1 d, 高温养护 2 d 后 C-S-H 凝胶形成“云状” C-S-H 凝胶颗粒, 颗粒堆聚形成放射形凝胶颗粒簇, 内部结构变得更加密实, C-S-H 凝胶体的 Ca/Si 降至 2.35. 标准养护 1 d, 高温养护 3 d 后原放射形凝胶颗粒簇进一步长大形成大颗粒云状物, 表面逐步变得平滑饱满, 部分大颗粒云状物有向块状颗粒转变的趋势, C-S-H 凝胶体的 Ca/Si 降至 1.75. 标准养护 1 d, 高温养护 3 d, 再标准养护 24 d 后, 由于云状 C-S-H 凝胶大颗粒受到新水化产物的挤压, 产生了粘性流动填充原有的空隙形成块状结构, 使得内部结构变得更为致密.

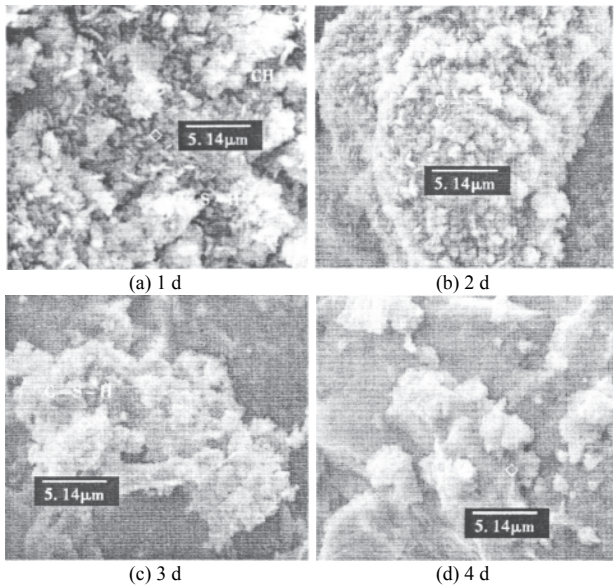


图 2 不同龄期下活性粉末混凝土微观形貌图^[18]
Fig.2 The microstructure of RPC in different period^[18]

S. Philippot^[19]对活性粉末混凝土中所发生的水化作用和火山灰反应进行了研究. 结果表明, 水化硅酸钙主要由水泥的水化反应和硅酸盐离子间的火山灰反应产生. 由于硅灰和石英的活性与养护温度和养护时间有很大的关系, 活性粉末混凝土微观结构的变化依赖于养护阶段的热处理. 同时对水化硅酸钙进行观察, 发现其平均长度的变化也与热处理的温度和时间有关, 并且在最高温度达到 250 °C 时, 在水热反应中有结晶水合物产生.

3 活性粉末混凝土的孔结构

孔隙率对混凝土的强度、弹性模量、渗透性和耐久性有显著影响. 混凝土的孔的类型主要有 C-S-H 中的层间孔、毛细孔和气孔. 层间孔的孔径在 0.5~2.5 nm, 孔径很小, 对强度和渗透性的不利影响小, 但微孔中水分会被氢键保持, 一定条件下会失去而产生干缩和徐变. 毛细孔的孔径大于 5 nm, 其中 $10\text{ nm} < r < 100\text{ nm}$ 的微毛细孔对混凝土的耐久性最为不利. 气孔则是由拌合过程中水泥浆体里通常带入的少量空气而产生的. 由于毛细孔对活性粉末混凝土的耐久性有很大影响, 目前成为大多数课题的主要研究内容.

高康^[20]对不同配合比以及不同养护温度下的活性粉末混凝土净浆试样进行了孔结构试验, 配合比如下表 1:

表 1 活性粉末混凝土的配合比(kg/m ³) Tab.1 Mix proportion of RPC (kg/m ³)							
编号	水泥	石英砂	硅粉	S95 矿粉	钢纤维	水	减水剂
S2	706	1 225	128	32	160	124	68
S4	706	1 225	64	96	160	124	68

结果表明: S2-45(45 °C 养护)、S4-75(75 °C 养护)内部孔结构主要以无害孔和少害孔为主, 孔径集中分布在 50 nm 以下; 对于不同养护条件下的累积孔体积及孔隙率, S2-45 的分别为 0.053 6 mL/g、10.78%, 而 S2-75 的分别为 0.011 9 mL/g、2.7%, 由此可以看出随着养护温度升高, 内部的累积孔体积及孔隙率明显降低; 对于不同配合比下的累积孔体积及孔隙率, S4-75 的为 0.023 8 mL/g、5.35%, 与 S2-75 对比可以发现, 随着矿粉的掺入量增大, 内部的累积孔体积及孔隙率升高.

A. Feylessoufi^[21]通过定位漫反射傅里叶变换红外光谱、控制热率分析与质谱分析法结合和低温氮吸附脱吸容量分析, 分别对活性粉末混凝土的不同水环境和内部的微孔网络进行了研究. 结果表明, 活性粉末混凝土中部分水分子通过高效减水剂联接在一起, 同时通过比表面积的测定发现硅灰与水泥中的其他化合物反应形成了紧凑聚结的固相. 结构内部各个空隙互相联接, 水可以通过连通的空隙扩散进去, 则活性粉末混凝土可以看做一个有着不同孔径的开放网络, 而其高机械性能和物理性能主要是由于很低的孔隙度. S. Philippot^[22]认为核弛豫法的应用会契合水合作用, 通过质子核弛豫来分析活性粉末混凝土的微孔率和不同水环境. 研究发现,

Fe^{3+} 可以进入到水化硅酸钙结构中,并取代游离的 Ca^{2+} ,同时并不损失结晶度.质子自旋点阵弛豫速率通过与顺磁水合离子紧密相关的质子双相快速交换模型测量而出,以此证实了RPC的微孔率.其方法还可以对水化动力学和活性粉末混凝土的使用环境进行分辨性分析.

V. Morin^[23]利用超声波回声模式结合自收缩测量对活性粉末混凝土水化反应中毛细管网的发展进行了研究.研究发现,由于在早期液体和固相中存在气体,则会产生毛细管力收缩和固体颗粒表面离子与自由离子双电层之间的静电排斥收缩,这种收缩会使混凝土孔隙变小.在养护阶段中,起初的水化作用使得毛细管孔径减小,当水化程度为3%~8%时,毛细管孔径减少缓慢,从20 nm减小到10 nm,当水化程度达到8%,耗散功率最大,毛细管孔径达到10 nm,此时水的消耗产生晶体水合物,从而使水逐步填充到多孔空间.之后另一阶段的水化反应开始进行,消耗水合物空隙的中水,产生内部水合物,当水化程度达到15%,毛细管孔径减小到2 nm.在第一阶段的水化反应中,毛细管网开始分割,这样会导致化学反应的程度减弱,因此毛细管主要集中于C-S-H水合物,而第二阶段的水化反应消耗水合物中的水,这样就可能产生大量的未水化水泥颗粒.

O. Bonneau^[13]在水化动力学的基础上,利用测定导电性和等温量热法,对活性粉末混凝土的水化反应,孔隙率和孔的连通性及弯曲度进行了研究.研究结果表明,硅粉的掺入可以提高毛细管孔隙的弯曲度,同时当水化程度达到20%,活性粉末混凝土内部毛细管孔隙不连续,而高性能混凝土需达到54%.同时研究得出结论,火山灰反应只是对孔的连通性起作用,而水化反应同时对毛细管孔的弯曲度和混凝土的自干燥都起到了作用. Allan C. L. Wong^[25]利用光栅传感器同步检测活性粉末混凝土早期的收缩与温度的关系,研究表明,活性粉末混凝土膨胀伴随着温度的升高,而收缩伴随着温度的下降,在试样硬化之后两者几乎同时线性下降,最终温度与环境相平衡.另外活性粉末混凝土的收缩很大比例在第七天完成,而在进行试验时,尺寸小的试样收缩大温度变化小.

4 存在问题与发展趋势

RPC水化产物和微结构特征与普通水泥差异大,对其结构和强度形成机理需进一步研究.目前针对

活性粉末混凝土材料微观特性的研究,大多在宏观实验结果基础上,补充少量微观实验,很少有专门对活性粉末混凝土的孔结构、材料微观形貌、水化产物组成等的系统研究.现阶段对其研究存在的问题与发展趋势,经总结主要体现在以下几个方面:

(1)大多数对于活性粉末混凝土的微观特性研究中,尤其是孔结构的研究,并未考虑钢纤维的影响.钢纤维作为一种重要的组成成分,对活性粉末混凝土的韧性和抗拉性能有很大的贡献,因此钢纤维存在下对活性粉末混凝土的孔结构有何影响,在水化反应结束后钢纤维处混凝土的微观形貌及钢纤维作用方式,和钢纤维的长短形状如何对于宏观性能产生影响,都有待进一步研究.

(2)活性粉末混凝土中含有大量的活性掺合料,如硅粉、高炉矿渣、粉煤灰、石英砂等.这些活性物质的化学组成分析,在水化过程中影响反应的因素及如何产生影响,在不同养护条件下会产生何种微观形貌结构并没有被研究探讨.由于不同掺合料的作用不尽相同,导致没有完备的规范 and 标准.因此,当多种活性掺合料共同掺入时,对活性粉末混凝土微观结构变化机理的研究尤为重要.

(3)一般来说,现有对活性粉末混凝土力学性能及耐久性的研究都是按照普通混凝土耐久性的测试方法进行的,而现行的测试手段、测试标准对高强度、高性能的混凝土有很多不适应的地方,有时候往往还会存在一定的误差,同时研究过程还缺少宏微观本构关系,并且至今仍无明确公认的力学计算模型.因此,通过微观研究和理论分析,研究活性粉末混凝土性能的机理,从而明确力学计算模型,并制定出适用于活性粉末混凝土的测试方法及测试标准是必需的.

(4)活性粉末混凝土难以进行大规模推广和使用的原因主要有以下几点:工艺较其它混凝土复杂,所需成型和养护条件较高;掺入钢纤维使搅拌和成型较为困难;活性粉末混凝土本身材料较贵,同时由于所需要的优质原材料往往很难在一个地区采购齐全,进一步提高了成本.在进行微观机理及配比改善的基础上,对掺合料替换方面、改善和养护条件改善方面进行深入研究,在适当降低性能的情况下,降低成本,使得活性粉末混凝土可以用于施工现场直接浇筑养护,从而适用于建筑设计中.同时还可以利用活性粉末混凝土的优异性能,对特殊构件预制和对既有结构的加固研究.

参考文献 References

- [1] 余自若, 高康, 安明喆, 等. 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[J]. 西安建筑科技大学学报: 自然科学版, 2013, 45(1): 31-37.
YU Ziruo, GAO Kang, AN Mingzhe, et al. Influence of micro-structure on the strength and resistance to chloride ion permeability of reactive powder concrete[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech: Natural Science Edition, 2013, 45(1): 31-37.
- [2] RICHARD P, CHEYREZY M. Composition of reactive powder concrete[J]. Cem Concr Res, 1995, 25(7): 1501.
- [3] YAZICI H, DENIZ E, BARADAN B. The effect of autoclave pressure, temperature and duration time on mechanical properties of reactive powder concrete[J]. Construction and Building Materials. 2013, 42: 53-63.
- [4] FEYLESSOUFI A, CRESPIAN M, DION, et al. Controlled rate thermal treatment of reactive powder concretes[J]. Advanced Cement Based Materials, 1997, 6(1): 21-27.
- [5] IPEK M, YILMAZ K, UYSAL M. The effect of pre-setting pressure applied flexural strength and fracture toughness of reactive powder concrete during the setting phase[J]. Construction and Building Materials. 2012, 26: 459-465.
- [6] DUGAT J, ROUX N, BERNIER G. Mechanical properties of reactive powder concretes[J]. 1996, 29: 233-240.
- [7] LIU Chintsung, HHUANG Jongshin. Fire performance of highly flowable reactive powder concrete[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23: 2072-2079.
- [8] 谢友均, 刘宝举, 龙广成. 掺超细粉煤灰活性粉末混凝土的研究[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(3): 280-284.
XIE Youjun, LIU Baoju, LONG Guangcheng. Study on reactive powder concrete with Ultra-pulverized fly ash[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(3): 280-284.
- [9] De LARRARD F, SEDRAN T. Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model[J]. 1994, 24(6): 997-1009.
- [10] IPEK M, YILMAZ K, SUMER M, et al. Effect of pre-setting pressure applied to mechanical behaviours of reactive powder concrete during setting phase[J]. Constr Build Mater, 2011, 25: 61-8.
- [11] ZANNI H, CHEYREZY M, MARET V, et al. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive poeder concrete(RPC)using Si NMR[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(1): 93-100.
- [12] YAZICI H, YIGITER H, KARABULUT, et al. Utilization of fly ash and ground granulated blast furnace slag as an alternative silica source in reactive powder concrete[J]. Fuel. 2008, 87(12): 2401-2407.
- [13] BONNEAUA O, VERNET C, MORANVILLE M, et al. Characterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 1861-1867.
- [14] DUGAT J, ROUX N, BERNIER G. Mechanical properties of reactive poeder concretes[J]. Materials and Structures, 1996, 29(5): 233-240.
- [15] CHEYREZY M, MARET V, FROUIN L. Microstructural analysis of RPC(reactive powder concrete)[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7): 1491-1500.
- [16] 鞠杨, 贾玉丹, 刘红彬, 等. 活性粉末混凝土钢纤维增强增韧的细观机理[J]. 中国科学(E 辑: 技术科学), 2007, 37(11): 1403-1416.
JU Yang, JIA Yudan, LIU Hongbin, et al. Mesoscopic mechanism of steel fiber reinforced toughening in reactive powder concrete[J]. Science in China press, 2007, 37(11): 1403-1416.
- [17] BAYARD O, PLÉ O. Fracture mechanics of reactive powder concrete: material modelling and experimental investigations[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2003, 70: 839-851.
- [18] 安明喆, 王军民, 崔宁, 等. 活性粉末混凝土的微观结构研究[J]. 低温建筑技术, 2007, 3: 1-3.
AN Mingzhe, Wang Junmin, CUI Ning, et al. Research on microstructure of reactive powder concrete[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2007, 3: 1-3.
- [19] PHILIPPOT S, MASSE S, ZANNI H, et al. ²⁹Si NMR study of hydration and pozzolanic reactions in reactive powder concrete(RPC)[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1996, 14: 891-893.
- [20] 高康. 活性粉末混凝土宏观性能及微观试验研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
GAO Kang, Study on macroscopic properties and microscopic mechanism of RPC[D]. Beijing: Beijing jiaotong university, 2010.
- [21] FEYLESSOUFI A, VILLIÉRAS F. Water environment and nanostructural network in a reactive powder concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 1996, 18: 23-29.
- [22] PHILIPPOT S, KORB J P. Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation[J]. Magnetic Resonance Imaging, 1998, 16: 515-519.
- [23] MORINA V, COHEN-TENOUDJI F, FEYLESSOUFI A, et al. Evolution of the capillary network in a reactive powder concrete during hydration process[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1907-1914.
- [24] WONG ALLANI C L, CHILDS PAUL A, BERNDT R, et al. Simultaneous measurement of shrinkage and temperature of reactive powder concrete at early-age using fibre bragg grating sensors[J]. Cement & Concrete Composites, 2007, 29: 490-497.

(本文编辑 桂智刚)