

硅灰对高性能混凝土的影响

李学进¹ 李学宏²

1 滕州市建筑工程质量监督站 277500

2 滕州建设工程监理技术服务中心 277500

摘要: 硅灰是 HPC 活性矿物掺合材料中活性最高的一种,其主要成分为活性 SiO_2 。硅粉作为一种辅助胶凝材料掺加到水泥浆体和混凝土中,不仅能够提高水泥水化度,并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,且硅粉及其二次水化产物填充硬化水泥浆体中的有害孔,并改善混凝土中硬化水泥浆体与骨料的界面性能,对硬化水泥浆体和混凝土微结构将产生积极的影响,从而对其宏观力学性能特别是对它们的耐久性产生十分有利的影响,

关键词: 硅灰 高性能混凝土 强度 耐久性

随着结构超高和复杂程度的增大,人们对结构材料的工作性能提出了更高的要求,除了高工作度外,在实际应用中还希望高性能混凝土具有高的强度和耐久性。有些掺和料,如硅粉、高炉矿渣及粉煤灰已被用于提高新拌混凝土及硬化后混凝土的性能。本文主要介绍了具有火山灰活性的硅灰对混凝土耐久性的影响。

1、硅灰的特性

1.1 物理特性

硅灰颜色在浅灰色与深灰色之间,密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右,比水泥 ($3.1\text{g}/\text{cm}^3$) 要轻,与粉煤灰相似,堆积密度一般在 $200\sim 350\text{kg}/\text{m}^3$ 。硅灰颗粒非常微小,大多数颗粒的粒径小于 $1\mu\text{m}$,平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 左右,仅是水泥颗粒平均直径的 $1/100$ 。硅灰的比表面积介于 $15000\sim 25000\text{m}^2/\text{kg}$ (采用氮吸附法即 BET 法测定)。硅灰的物理性质决定了硅灰的微小颗粒具有高度的分散性,可以充分地填充在水泥颗粒之间,提高浆体硬化后的密实度。

1.2 化学特性

硅粉一般含有 90% 以上的 SiO_2 ,且大部分为无定型二氧化硅。高细度的无定型 SiO_2 具有较高的火山灰活性,即在水泥水化产物氢氧化钙 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 的碱性激发下, SiO_2 能迅速与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成水化硅酸钙凝胶 (C-S-H),提高混凝土强度并改善混凝土性能。

2、硅粉在水泥浆体和混凝土中的最佳应用条件

硅粉能够有效地改善硬化水泥浆体和混凝土微结构,但硅粉的粒径小,比表面积大,随着硅粉掺量的增加,需水量增大,自收缩增大。因此,在混凝土中利用硅粉对硬化水泥浆体和混凝土性能的有利作用的同时,必须尽量减少由硅粉带来的不利影响,解决这一问题的最有效的办法就是:一般将硅粉的掺量限制在 $5\%\sim 10\%$ 之间,并用高效减水剂来调节需水量,掺加硅粉的同时掺加其它火山灰材料或其它物质,让它们取长补短以取得更好的技术经济效果。

3、硅粉改善硬化水泥浆体微观结构的机理

硅粉能够在很大程度上改善硬化水泥浆体和混凝土的性能,主要是由于硅粉具有较强的火山灰活性及其较小的粒径和较大的比表面积。

首先,硅粉具有很强的火山灰活性。将硅粉与水泥同时加入到水中,当水泥发生水化反应时,硅粉立即与水泥水化产物之一 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应(即火山灰反应),生成 C-S-H 凝胶体,这样既消耗了水化水泥浆体里的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,又使 C-S-H 凝胶体(火山灰反应的生成物)增多,且硅粉还能与水化水泥浆体中另一种水化产物 C-S-H 凝胶体(又称传统 C-S-H 凝胶体)反应,生成低 Ca/Si 比的新 C-S-H 凝胶体(又称火山灰 C-S-H 凝胶体)。火山灰 C-S-H 凝胶体与传统 C-S-H 凝胶体的组成和性质均不相同,它能与氢氧根离子、铝离子等聚合,而且聚合后相当稳定。新生成的 C-S-H 凝胶体不会在酸性溶液中分解,这便是使用硅粉配制的硬化水泥浆体对酸性介质有一定的抵抗能力,对渗析、盐霜、碳化有较强抵抗能力的原因。

另外,混凝土的界面过渡区内 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及钙矾石具有取向性,且界面过渡区的晶体比硬化水泥浆体中的晶体粗大,具有更多的孔隙,且水泥浆体相对来说泌水性大,在水泥浆体中的水分向上迁移的过程中会在骨料下面形成水膜,削弱界面的粘结,形成界面过渡区的微裂缝。而在混凝土中掺加硅粉后,由于反应消耗了绝大部分的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,并使传统 C-S-H 凝胶体转变为火山灰 C-S-H 凝胶体,与此同时,由于硅粉比表积极大,可吸附大量自由水而减少泌水,减少自由水在集料界面上的聚集,使界面区结构密实,同时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的生长也受到限制,晶粒得到细化,排列的取向度降低,从而使界面过渡区的微结构改善。其次,由于硅粉粒径较小,平均粒径约为 $0.1\mu\text{m}$,约为硅酸盐水泥颗粒粒径的 $1/100$,同时硅粉的比表面积非常大,用氮气吸附法测定的硅粉比表面积达 $20\text{m}^2/\text{g}$,所以硅粉非常容易成团,故在水泥水化时可以作为水泥水化所需要的晶核,从而加速水泥水化。同时,由于硅粉颗粒细小,它可以填充硬化水泥浆体中的细小孔隙,从而减小水泥浆体的孔隙率,进而使硬化水泥浆体和混凝土更密实、强度更高,同时增强硬化水泥浆体和混凝土抵抗外力变形的性能,从而使硬化水泥浆体和混凝土的徐变和干缩减少。

4、硅灰对高性能混凝土强度的作用机理

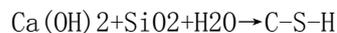
4.1 填充效应

混凝土在拌制合物时，为了获得施工要求的流动性，常需要多加一些水(超过水泥水化所需水量)，这些多加的水不仅使水泥浆变稀，胶结力减弱，而且多余的水分残留在混凝土中形成水泡或水道，随混凝土硬化而蒸发后便留下孔隙。从而减少混凝土实际受力面积，而且在混凝土受力时，易在孔隙周围产生应力集中。在混凝土中，内部泌水受骨料颗粒的阻挡而聚集在骨料下面形成多孔界面。在骨料界面过滤区形成的Ca(OH)₂要多于其它区域。Ca(OH)₂晶体生长较大并有平行于骨料表面的较强取向性。平行于骨料表面的大Ca(OH)₂晶体较易开裂，比水化硅酸钙凝胶(C-S-H)薄弱。水泥浆与骨料之间的界面过滤区由于多孔和有许多定向排列的大Ca(OH)₂晶体，而成为混凝土内部的强度薄弱区。HPC中由于掺入一定量的硅灰，其强度与普通混凝土(不掺硅灰)相比，有明显改善。

水泥浆与骨料界面过渡区的硅灰，降低了HPC的泌水，防止水分在骨料下面聚集，使骨料界面过渡区与水泥净浆的显微结构相似，从而提高了界面过滤区的密实度和有效减小界面过渡区的厚度。微小硅灰颗粒成为Ca(OH)₂的“晶种”，使Ca(OH)₂晶体的尺寸更小，取向更随机。因此，硅灰的掺入提高了HPC中水泥净浆与骨料的粘结强度，消除了混凝土中不同复合组分的“弱连接”问题，使HPC具有复合材料的特性。骨料颗粒在HPC中起着增强作用，而不仅仅是惰性的填充物。硅灰对水泥净浆(无骨料)的强度提高影响不是很大，但却能使相同水胶比的混凝土的强度明显高于其基体(净浆)的强度。

4.2 火山灰效应

在硅酸盐水泥水化过程中，水泥水化反应生成水化硅酸凝胶(C-S-H)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)和钙矾石等水化产物。其中Ca(OH)₂对强度有不利影响。硅灰中高度分散的SiO₂组分能与Ca(OH)₂反应生成C-S-H凝胶，即所谓火山灰效应：



许多研究表明：在有硅灰存在的情况下，水泥水化早期的水化产物中有大量Ca(OH)₂，随着龄期的延长，Ca(OH)₂的量越来越少，甚至完全测不到。Grutzeck等人对硅灰的火山灰效应提出解释：硅灰接触拌合水后首先形成富硅的凝胶，并吸收水分；凝胶在未水化水泥颗粒之间聚集，逐渐包裹水泥颗粒；Ca(OH)₂与该富硅凝胶的表面反应产生C-S-H凝胶，这些来源于硅灰和Ca(OH)₂的C-S-H凝胶多生成于水泥水化的C-S-H凝胶孔隙之中，大大提高了结构密实度。也就是说：硅灰的火山灰效应能将对强度不利的Ca(OH)₂转化成C-S-H凝胶，并填充在水泥水化产物之间，有力地促进了HPC强度的增长。同时，硅灰与Ca(OH)₂反应，Ca(OH)₂不断被消耗，会加快水泥的水化速率，提高HPC的早期强度。

4.3 孔隙溶液化学效应

在水泥-硅灰水化体系中，硅灰与水泥的比率增加则水化产物的Ca/Si比降低。Ca/Si比低，相应的C-S-H凝胶就会结合较多的其它离子，如铝和碱金属离子等。这样就会使孔隙溶液的碱金属离子浓度大幅度降低。这就所谓孔隙溶液化学效应。增加硅灰取代水泥的比率，则孔隙溶液的pH值降低。这是由于碱金属离子和Ca(OH)₂与硅灰反应而消耗引起的。对于含有碱活性骨料的HPC，硅灰这种降低孔隙碱金属离子(K⁺、Na⁺)浓度的作用非常重要，因为能够有效地削弱甚至消除发生碱-硅酸反应(ASR)的危害。硅灰还可提高HPC的电阻率和大幅度降低Cl⁻的渗透速率，防止钢筋锈蚀，提高HPC的强度和耐久性。

5、硅粉对高性能混凝土的耐久性的影响

混凝土的耐久性包括了混凝土的抗冻性、抗渗性、抗化学侵蚀性、抗钢筋锈蚀能力和抗磨蚀性能。

5.1 抗冻性

当硅粉掺量少时，硅粉混凝土的抗冻性与普通混凝土基本相同，当硅粉掺量超过15%时，它的抗冻性较差。主要原因是当硅粉超过15%时，混凝土膨胀量增大，相对动弹性模数降低，抗压强度急剧下降。

5.2 抗渗性

混凝土是一种透水材料，它的渗透性与它的孔隙率、孔隙分布及孔隙连通性有关。振捣密实的混凝土水灰比愈小，养护龄期愈长，则渗透性愈小。在混凝土中掺入引气剂也可降低渗透性。由于硅粉颗粒小，比水泥颗粒小20~100倍，可以充填到水泥颗粒中间的空隙中，使混凝土密实，同时硅粉的二次水化作用，新的生成物堵塞混凝土中渗透通道，故硅粉混凝土的抗渗能力很强。

5.3 抗化学侵蚀性

一般硅粉减少渗透性的效果要大于强度的增加，特别在硅粉以小掺量掺入低强混凝土时更是如此。对于掺入一定量的硅粉的高性能混凝土，水胶比通常小于0.4，且有超细微粒填充，因此，掺入硅粉的高性能混凝土具有非常好的抗渗能力。因为加入硅粉可以明显地降低混凝土渗透性及减少游离的Ca(OH)₂，从而提高了混凝土抗化学侵蚀能力。

5.4 抗碱集料反应

碱集料反应必须具备3个条件：(1)混凝土中的集料具有活性；(2)混凝土中含有一定量可溶性碱；(3)有一定的湿度。排除这三个条件中的任何一个都可达到控制碱集料反应的目的。混凝土中加入硅粉，因为硅粉粒子提高水泥胶结材料的密实性，减少了水分通过浆体的运动速度，使得碱集料膨胀反应所需的水分减少，也由于减少水泥浆孔隙液中

碱离子的浓度，因此，减少了碱集料反应的危险。

5.5 抗钢筋锈蚀的能力

混凝土高碱性给普通钢筋混凝土中的钢筋提供了形成钝化膜的条件，一旦钝化膜破坏，钢筋就会发生电化学腐蚀，腐蚀速度取决于水分以及氧气进入混凝土的速度。加入硅粉可以改善密实性增加电阻率，所以，抵抗钢筋锈蚀的性能得到很大改善，硅粉改善电阻率是随着硅粉含量的增加而增加。

5.6 抗磨蚀性

水工结构中的高速水流泄水建筑物护面材料具有高抗冲磨与抗空蚀要求。加入硅粉可提高了混凝土的抗磨蚀性，是由于硅灰改善了浆体自身的抗磨性和硬度，以及硅灰改善骨料水泥浆骨料界面的粘结，从而使粗骨料在受到磨损作用时难以被冲蚀。

6、结语

硅灰是 HPC 活性矿物掺合材料中活性最高的一种，其主要成分为活性 SiO_2 。硅灰颗粒很小 ($<1\ \mu\text{m}$)，具有高度分散性。硅灰对 HPC 强度的作用机理为：填充效应、火山灰效应、孔隙溶液化学效应。硅灰掺入 HPC 中，增加了 HPC 基体的密实度，提高了水泥浆体与骨料之间的粘结强度，减少了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对 HPC 强度的不利影响，削弱了 ASR 对 HPC 的危害。HPC 中硅灰一般掺量为 5%~15%，最佳掺量 10% 左右。

硅粉作为一种辅助胶凝材料掺加到水泥浆体和混凝土中，不仅能够提高水泥水化度，并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应，且硅粉及其二次水化产物填充硬化水泥浆体中的有害孔，并改善混凝土中硬化水泥浆体与骨料的界面性能，对硬化水泥浆体和混凝土微结构将产生积极的影响，从而对其宏观力学性能特别是对它们的耐久性产生十分有利的影响，而这正是水泥与混凝土材料科学的几个基本任务之一，而且利用硅粉还可以减少其对环境的污染，减轻它对环境所造成的压力。但同时也应该看到，硅粉对硬化水泥浆体和混凝土微结构的改善与许多因素有关，因此必须加强这方面的研究，包括其它火山灰材料对硬化水泥浆体和混凝土微结构的影响的研究。