

硅灰对混凝土耐久性的影响

李林威

(福建林业职业技术学院工程系,福建 南平 353000)

摘要 硅粉是硅合金与硅铁合金制造过程中高纯石英、焦炭和木屑还原产生的副产品,是从电弧炉烟气中收集到的无定型二氧化硅含量很高的微细球形颗粒。硅粉一般含有 90% 以上的 SiO₂,且大部分为无定型二氧化硅。硅粉用于提高新拌混凝土及硬化后混凝土的性能,具有火山灰活性的硅灰对混凝土的耐久性有明显的改善作用。

关键词 硅灰;混凝土;耐久性

中图分类号 :TU528

文献标识码:A

文章编号:1007-8320(2012)09-0259-02

Effect on the durability of concrete with silica fume

LI Lin-wei

(Department of Engineering Fujian Forestry Vocational Technical College, Nanping, Fujian 353000,China)

Abstract: Silica fume is alloy of silicon and ferrosilicon alloy manufacturing process of high purity quartz, coke and wood reduction byproduct, from electric arc furnace gas collected from amorphous silica with very high content of fine spherical particles. Silica fume is generally contain more than 90% of SiO₂, and most of amorphous silica. Silica fume for fresh concrete to improve and hardened concrete properties with volcano ash, silica fume on concrete durability were improved.

Key words: silica fume; concrete; durability

自北欧国家冰岛、挪威和瑞典 1976 年开始在工程上应用硅粉以来,人们开始对硅粉进行了不断的研究。由于硅粉具有与硅酸盐水泥独特的互补性能,现在已被确定为一种新型的辅助胶结材料而被许多国家广泛研究和应用。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)物理特性。硅灰颜色在浅灰色与深灰色之间,密度 2.2g/cm³ 左右,比水泥(3.1g/cm³)要轻,与粉煤灰相似,堆积密度一般在 200~350kg/m³。硅灰颗粒非常微小,大多数颗粒的粒径小于 1μm,平均粒径 0.1μm 左右,仅是水泥颗粒平均直径的 1/100。硅灰的比表面积介于 15000~25000m²/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。

(2)化学特性。硅粉是硅合金与硅铁合金制造过程中高纯石英、焦炭和木屑还原产生的副产品,是从电弧炉烟气中收集到的无定型二氧化硅含量很高的微细球形颗粒。硅粉一般含有 90% 以上的 SiO₂,且大部分为无定型二氧化硅,其成分则根据合金品种不同而有变化。我国西宁、唐山、遵义等地硅粉的

化学成分见表 1。

表 1 我国部分地区硅粉的化学成分

成分	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	C (%)	R ₂ O (%)	烧失 量%
遵义	92.40	0.80	1.10	0.50	1.10	1.0	0.30	2.2
西宁	90.09	0.99	2.01	0.81	1.17	1.0	0.45	2.95
唐山	92.16	0.44	0.27	0.94	1.37	1.0	0.99	1.63

由表 1 可知,硅灰的主要化学成分为非晶态的无定型二氧化硅(SiO₂),一般占 90% 以上(通常用于高性能混凝土中的硅灰的 SiO₂ 最低要求含量是 85%)。高细度的无定型 SiO₂ 具有较高的火山灰活性,即在水泥水化产物氢氧化钙(Ca(OH)₂)的碱性激发下, SiO₂ 能迅速与 Ca(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。

硅粉之所以可以作为一种辅助性胶凝材料改善硬化水泥浆体的微结构,首先是因为硅粉具有很高的火山灰活性。虽然硅粉本身基本上与水不发生水化作用,但它能够在水泥水化产物 Ca(OH)₂ 及其它一些化合物的激发作用下发生二次水化反应生成具有胶凝性的产物,其次是因为硅粉的微集料特性,它不仅自身可以填充硬化水泥浆体中的有害孔,其二次水化产物也可以填充硬化水泥浆体中的有害孔,从而改善硬化水泥浆体的微观结构。

2 硅粉在水泥浆体和混凝土中的最佳应用条件

为了更有效地利用硅粉对硬化水泥浆体微结构的改善作

收稿日期 2012-07-21

作者简介:李林威(1983-),福建建瓯人,大学本科,助教,主要从事土木工程施工教学工作。

用,国内外许多研究者对硅粉在水泥浆体和混凝土中的最佳应用条件进行比较详细的研究,这方面的研究主要包括水胶比、硅粉掺量、外加剂以及其它火山灰掺合料的选择及其用量等。硅粉在水泥浆体和混凝土中应用时存在一个最优水胶比范围,一般超过该范围,硅粉对硬化水泥浆体和混凝土微结构的改善作用就会降低。如 Gapparao 指出,在水泥砂浆 3d 或 7d 龄期时,水胶比小于 0.45(水胶比为 0.35, 0.40)的含硅粉的砂浆试件强度降低,而水胶比等于 0.45 或 0.50 的含硅粉的砂浆试件强度上升,但在水泥砂浆 28d 或 90d 龄期时,水胶比小于 0.35, 0.40, 0.50 的含硅粉的砂浆试件强度大致相同,而水胶比等于 0.45 的含硅粉(不论硅粉含量多少)的砂浆试件强度较低;当水胶比等于 0.50,硅粉掺量大于 27.5%时,硅粉对砂浆后期强度发展有显著影响。

3 硅粉改善硬化水泥浆体微观结构的机理

硅粉具有很强的火山灰活性。虽然硅粉直接加到水中时并不与水发生水化反应,但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/S 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。而在凝胶土中掺加硅粉后,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,由于硅粉比表面积极大,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。硅粉对硬化水泥浆体微结构的影响机理主要体现在以下几个方面。

(1)提高水泥水化度,并与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,增加硬化水泥浆体中的 C-S-H 凝胶体的数量,且改善了传统 C-S-H 凝胶体的性能,从而提高硬化水泥浆体的性能。

(2)硅粉及其二次水化产物填充硬化水泥浆体中的有害孔,水泥石中宏观大孔和毛细孔隙率降低,同时增加了凝胶

孔和过渡孔,使孔径分布发生很大变化,大孔减少,小孔增多,且分布均匀,从而改变硬化水泥浆体的孔结构。

(3)硅粉的掺入可以消耗水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,改善混凝土中硬化水泥浆体与骨料的界面性能。

由于以上原因,使得硬化水泥浆体及混凝土中掺入硅粉后的性能,特别是其耐久性得到很大改善。当然硅粉对硬化水泥浆体微结构的影响的机理也还没有完全弄清楚,如硅粉对混凝土碱硅酸反应的抑制就有 2 种截然相反的观点。因此,这方面还有许多工作需要做。

4 硅灰对高性能混凝土强度的作用机理

(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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 要多于其它区域。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

(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钙凝胶(C-S-H)、氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和钙矾石等水化产物。其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对强度有不利影响。硅灰中高度分散的 SiO_2 组分能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,随着龄期的延长, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。

(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/S 比降低。Ca/S 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。