

# 超细粉煤灰与硅灰复合对高性能混凝土强度的影响

潘钢华 甘元玉 秦鸿根 孙伟 (东南大学材料系)

〔摘要〕 本文采用超细粉煤灰与硅灰复合技术配制 C150~C200 高性能混凝土(HPC)材料。在硅灰、超细粉煤灰及两者的复合物分别等量取代 15%水泥的条件下,通过与单掺硅灰及单掺粉煤灰的情况对比,系统研究了等比例双掺(简称“双掺”)高性能混凝土的强度特性。实验结果表明,因硅灰与超细粉煤灰的复合掺入,在 HPC 结构形成过程中,充分发挥了这两种材料在功能效应方面相互促进和相互补充的作用,从而使双掺 HPC 的强度性能体现了比单掺更优异的特性。本文还通过孔结构和显微硬度的测试分析,剖析了超细粉煤灰与硅灰复合效应的机理,并论证了用超细粉煤灰配制 HPC 的可行性。

## 一、前言

高性能混凝土是当今混凝土材料发展的总趋势。混凝土高性能的含义主要包括高强度、高韧性、高耐久和大流动性。目前国内外配制高性能混凝土的技术途径很多,但是普遍的是采用硅灰与高效减水剂复合<sup>[1]</sup>,或采用高标号水泥等,聚合物混凝土也是产生高性能的途径之一。鉴于我国硅灰供量短缺、而粉煤灰的排放量已达 7000 万吨/年、预计到 2000 年可达 1.5 亿吨/年的国情,如何充分发挥粉煤灰的功能效应,用它来配制 HPC 是一个日益迫切的问题。这一问题的解决必将产生很大的技术、经济和社会效益。用超细粉煤灰配制高性能与超高性能混凝土国内外报导还很少。本文采用几种可行措施,激发了超细粉煤灰的活性,充分利用其自身功能效应(火山灰效应、填充效应、微集料效应)配制

HPC 材料,并与钢纤维复合,达到高性能的目的。

## 二、实验用原材料及特性

### 1. 水泥

采用江南水泥厂生产的“五羊”牌 I 型 525 纯硅酸盐水泥和掺入约 5%石灰石的 I 型 525 水泥,两者熟料矿物组成均相同,见表 1 和表 2。表 3 是实测的水泥物理性能。凡是用作对比的试件所用水泥类型均相同。

525<sup>#</sup> 硅酸盐水泥熟料矿物组成 表 1

矿物组成	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	f-CaO
含量(%)	5.21	21.59	4.54	16.29	0.29

525<sup>#</sup> 硅酸盐水泥熟料化学组成 表 2

化学组成	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量(%)	22.06	5.13	65.37	1.06	2.03	5.36

525<sup>#</sup> (I) 水泥的主要物理性能

表 3

细 度		比表面积	凝结时间		抗折强度 MPa			抗压强度 MPa		
80μm 方孔筛余	20μm 方孔筛余		初凝	终凝	1d	3d	28d	1d	3d	28d
0.06%	2.64%	3560cm <sup>2</sup> /g	1:43	2:35	4.0	6.7	9.5	18.0	40.5	68.9

注:525<sup>#</sup> (I) 型水泥的比表面积 3700cm<sup>2</sup>/g。

## 2. 粉煤灰

采用上海石洞口第二场风选超细粉煤灰,其化学组成、主要物理性能及其颗粒分布分别见表4、5、6。

超细粉煤灰的化学成份 表4

化学组成	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	烧失量
含量(%)	51.83	5.96	32.13	3.74	1.05	0.18	1.31

超细粉煤灰的物理性能 表5

指标	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	需水量比	细度(45μm 方孔筛余)	比表面积 (cm <sup>2</sup> /g)
数值	2.42	0.88	2.36%	7240

从表6可以看出此超细粉煤灰很细,粒径不超过10μm的颗粒占93.8%,说明经过风选,粉煤灰的细度是能保证的。

粉煤灰的颗粒分布 表6

典型粒径 (μm)	平均粒径 (μm)	粒度分布									
			<1 μm	1-2 μm	2-3 μm	3-5 μm	5-10 μm	10-15 μm	15-20 μm	20-30 μm	>30 μm
3.22	3.50	分计(%)	3.6	19.3	16.8	33.5	20.6	3.2	1.5	1.5	0
		累计(%)	3.6	22.9	39.7	73.2	93.8	97.0	98.5	100	100

## 3. 硅灰

采用贵阳青镇铁合金厂、马鞍山冶金

公司的产品,其化学成分见表7。凡是对比的试件,所用硅灰种类均相同。

硅灰的化学成份与特征参数 表7

生产厂	指标	化学成份(%)						比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	活性	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SO <sub>3</sub>			烧失量
贵阳青镇铁合金厂		90.7	1.29	1.14	1.99	0.83	0.66	/	23.2	1.12
马鞍山冶金公司		91.3	1.05	0.53	1.23	0.27	/	/	26.0	1.15

## 4. 高效减水剂

采用上海新浦有机化工厂生产的XP-I减水剂,当掺量为水泥重量的0.5%时,减水率为15%,以及天津港湾研究所生产的TH-40,减水率18%。凡是对比试件,所用减水剂种类及掺量均相同。

## 5. 砂

采用级配良好的中砂,细度模数为2.7。

## 6. 粗集料

采用花岗岩碎石,压碎值4.7%,粒径为5~10mm。

## 7. 钢纤维

宜兴闸口钢纤维厂生产,切削方直型钢纤维,纤维长度 $l_f=20\text{mm}$ ,长径比 $l_f/d_f=60$ 。

## 三、实验结果及分析

### 1. 硅灰与超细粉煤灰复合对HPC强度的影响

本文在大量试验研究基础上,为便于分析和比较硅灰和超细粉煤灰双掺与单掺的效果,以及超细粉煤灰取代部分硅灰配制HPC的可行性,三个系列的取代水泥量均为15%。其中超细粉煤灰与硅灰双掺时,两者的比例为1:1,即硅灰7.5%+超细粉煤灰7.5%,实验龄期为3天,28天,90天或28天,90天,180天,以便观察和分析比较各系列强度的发展规律,养护制度采用标准养护与蒸压养护两种,其中蒸压养护制度压力1.5MPa,温度203℃,恒温恒压时间为8小时。实验结果见表8和表9。

在标准养护条件下硅灰、超细粉煤灰及其双掺对 HPC 强度的影响

表 8

系 列	W/C	混合材取代水泥量(%)		抗压强度(MPa)				抗折强度(MPa)		
		SF	FA	3d	28d	90d	180d	28d	90d	180d
高性能空白混凝土(HPC)	0.24	0	0	/	97.7	106.7	/	12.2	13.2	/
	0.19	0	0	/	92.5	96.5	/	11.3	12.3	/
高性能粉煤灰混凝土(HPFAC)	0.24	0	15	84.8	114.3	122.5	/	12.9	14.3	16.8
	0.19	0	15	/	121	132	149	14.3	16.5	18.8
高性能硅灰混凝土(HPSFC)	0.24	15	0	91.7	119.1	130.2	/	13.7	15.6	17.5
	0.19	15	0	/	138	146	164	15.7	17.6	19.4
高性能双掺混凝土(HPFASFC)	0.24	7.5	7.5	88.5	133	138.2	/	15.5	16.8	18.2
	0.19	7.5	7.5	/	139	151	167	16.2	18.9	21.0

注:高效减水剂 XP-I 掺量为 2%。

在蒸压养护条件下硅灰、超细粉煤灰及其双掺对 HPC 强度的影响

表 9

试验系列	W/C	混合材取代水泥量(%)		抗压强度(MPa)	抗折强度(MPa)
		硅灰	超细粉煤灰		
HPC	0.24	0	0	101.0	9.0
	0.19	0	0	103.0	11.3
HPFAC	0.24	0	15	118.0	12.9
	0.19	0	15	143.0	15.0
HPSFC	0.24	15	0	125.0	13.3
	0.19	15	0	162.0	16.4
HPFASFC	0.24	7.5	7.5	143.0	14.6
	0.19	7.5	7.5	169.0	17.8

注:压蒸养护制度:1.5MPa,203℃,8h。

由表 8 和表 9 可见,在标准养护条件下,HPFAC、HPSFC、HPFASFC 三者的抗压强度、抗折强度均随龄期增长而提高,且随龄期增长,在超细粉煤灰与硅灰取代同样水泥量(15%)时,三者强度之间的差异逐渐减小,充分显示了超细粉煤灰对 HPC 后期强度的有益影响,为利用超细粉煤灰取代硅灰配制 HPC 提供了依据。实验结果还充分表明,当超细粉煤灰与硅灰按 1:1 双掺时,在标准养护条件下,各龄期的抗压与抗折强度均高于单掺硅灰(HPSFC)或单掺粉煤灰(HPFAC)的情况,其提高幅度

为 15~20%。四个系列的强度高低顺序是 HPFASFC>HPSFC>HPFAC>HPC;在蒸压养护条件下,仅由于高温高压养护,进一步激发了超细粉煤灰的活性,促进了水热合成,从而在其他条件相同时,各系列 HPC 的强度均高于相应标准养护 28 天龄期 HPC。

## 2. 双掺和单掺对钢纤维增强 HPC 强度的影响

为进一步改善 HPFAC、HPSFC、HPFASFC 的力学性能,在此三个系列中分别掺入  $V_f=2\%$  的钢纤维,各系列抗压与抗折强度进一步得到了提高,实验结果列于表 10。由该表可见,因钢纤维的掺入,不仅抗折强度大幅度提高,其抗压强度与  $V_f=0\%$  的情况相比,也提高 30% 以上,众所周知,在配制 C100 以上的 HPC 时,粗集料强度是个重要问题,往往因粗集料抗压强度不足,而影响到 HPC 抗压能力的发挥,因钢纤维的掺入,弥补了因集料抗压强度不足而带来的不利影响;表 10 还表明,钢纤维增强四个系列的 HPC,其抗压、抗折强度规律同样是: SFRHPFASFC > SFRHPSFC > SFRHPFAC > SFRHPC,其中 SFRHPFASFC 与 SFRHPFAC 和 SFRHPSFC 相比,28 天抗压强度依次提

高 19% 和 8%，28 天抗折强度提高 24% 和 20%。在压蒸养护条件下，四个系列的强度以同样的比例提高，且双掺之后的 SFRH-PFASFC 的最高抗压强度超过 200MPa，抗

折强度大于 28MPa，又进一步体现了硅灰与超细粉煤灰双掺对 SFRHPC 的强化效果。

双掺和单掺对钢纤维增强 HPC 强度的影响

表 10

实验系列	W/C	混合材取代水泥 (%)		V <sub>F</sub> (%)	标准养护				蒸压养护	
		FA	SF		抗压强度 MPa		抗折强度 MPa		抗压强度 (MPa)	抗折强度 (MPa)
					28 天	180 天	28 天	180 天		
SFRHPC	0.19	0	0	2	136.0	157.0	14.2	15.1	150.0	15.8
SFRHPFAC	0.19	15	0	2	151.0	189.0	17.5	18.9	185.9	21.4
SFRHPSFC	0.19	0	15	2	166.0	206.0	18.1	19.9	201.3	22.5
SFRFASFC	0.19	7.5	7.5	2	180.0	218.0	21.8	29.1	211.2	28.5

注：1. 高效减水剂 XP-1，掺量为 2%

2. 标准养护。

#### 四、硅灰与超细粉煤灰双掺对 HPC 力学性能影响机理的分析

综上所述，在 HPC 中掺入硅灰、超细粉煤灰及两者的复合物（即等比例双掺），均不同程度地提高了抗压与抗折强度。其中硅灰与超细粉煤灰双掺后，当取代水泥量相同时，双掺效果不仅比单掺超细粉煤灰的强度高，而且与单掺硅灰相比，强度也有明显增长。这说明超细粉煤灰的掺入，尚贮存有很大潜力。产生这一效果的原因关键在于硅灰、超细粉煤灰、尤其是硅灰与超细粉煤灰等比例双掺产生的功能效应，即火山灰效应、紧密堆积效应和微集料效应。为什么双掺比单掺有更好的强化效果，本文认为功能效应的综合发挥是问题的关键。硅灰与超细粉煤灰功能效应的发挥，反映在微观结构上则是孔结构的改善和显微硬度值的提高。本文以 W/C 为 0.19 的三个系列（HPFAC、HPSFC、HPFASFC）水泥净浆的孔结构和显微硬度值进行了分析对比。

##### 1. 孔结构分析

硅灰、超细粉煤灰及其双掺对 HPC 性能影响机理，首先反映在孔结构的改善上。当今对孔结构的分类方法有数种<sup>(2)(3)</sup>，本文采用吴中伟的分类方法<sup>(4)</sup>，按有害程度分为无害孔级 (<200 Å)，少害孔级 (200 Å ~ 500 Å)，有害孔级 (500 ~ 2000 Å)，多害孔级 (>2000 Å)。试验结果见表 11 及图 1、图 2 和图 3。孔结构测试结果表明，总孔体积按四个系列（HPC、HPFAC、HPSFC、HPFASFC）及不同龄期（3 天、28 天、90 天）均依次递减，孔尺度也相应减小，其中小于 200 Å 的无害孔在四个系列水泥净浆中所占比例均随龄期增长而提高；但四个系列间，无害孔所占比例有显著差异，龄期从 3 天到 90 天，空白水泥浆的无害孔由 19.1% 增至 23.3%，粉煤灰水泥浆从 26.8% 增至 39.7%，硅灰水泥浆由 43.9% 增至 74.1%；硅灰与超细粉煤灰双掺水泥浆，其无害孔增长幅度最大，从 44.6% 增至 76.3%。与此同时，有害孔 (>500 Å) 在总的孔体积中所占比例随龄期增长而显著下降；当龄期达 90 天时，空白水泥浆有害孔所占比例最高达 16.8%，单掺硅灰或单

掺粉煤灰时,有害孔所占比例仅有 2.35~2.37%,双掺时有害孔仅有 1.4%了。孔结构测试结果充分表明,超细粉煤灰与硅灰复合,有效发挥了两者的填充效应、火山灰效应和微集料效应,以及两者相互补充的作用,致密了结构,缩小了孔缝尺度和减少了孔数量,这是双掺比单掺有更好效果的根本原因。

四个系列水泥浆 3天、28天、90天总孔隙率的变化规律 表 11

水泥浆体种类 (相应混凝土种类)	水灰比	总孔隙率(%)		
		3天	28天	90天
空白水泥浆 (HPC)	0.19	18.13	15.8	13.61
掺超细粉煤灰水泥浆 (HPFAC)	0.19	17.05	13.01	12.25
掺硅灰水泥浆 HPSFC	0.19	14.76	12.72	11.70
双掺水泥浆 HPFASFC	0.19	14.51	12.13	11.02

四个系列显微硬度分布规律 表 12

实验系列	W/C	龄期 (天)	显微硬度值 Hv (MPa)
HPC	0.19	3	177.3
		28	229.7
		90	371.2
HPSFC	0.19	3	186.1
		28	285.1
		90	485.1
HPFAC	0.19	3	177.8
		28	247.9
		90	414.5
HPFASFC	0.19	3	180.6
		28	348.7
		90	581.9

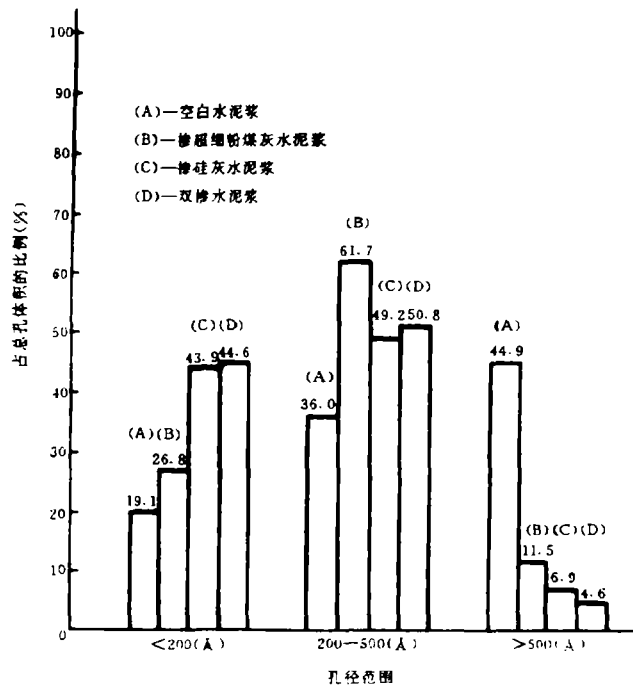


图 1 3天龄期的孔径分布

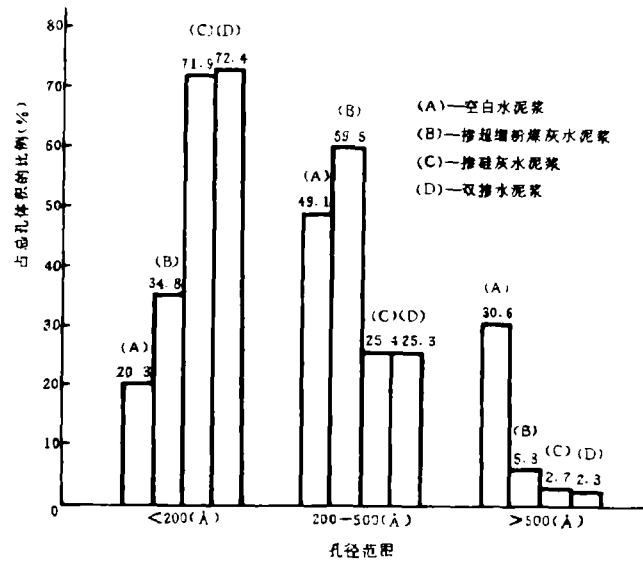


图2 28天龄期的孔径分布

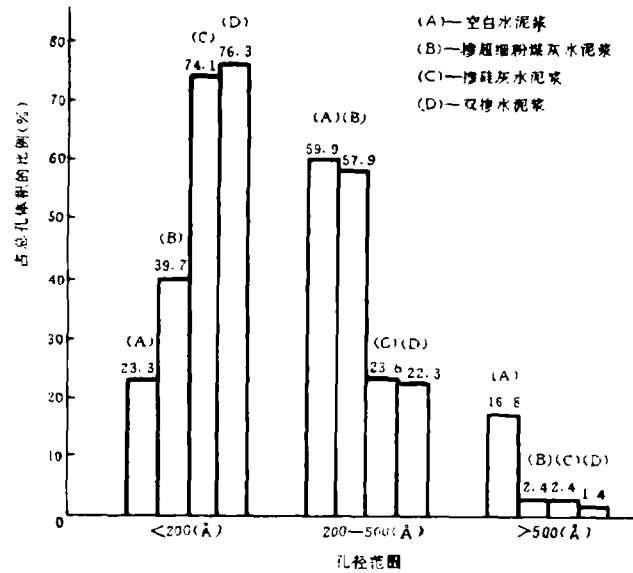


图3 90天龄期的孔径分布

## 2. 显微硬度分析

显微硬度与材料的密度和强度有较大的相关性,通常显微硬度高者,其强度也较高,其它性能也会相应地有所改善。本文对

四个系列不同龄期硬化水泥浆的显微硬度进行了测试。

由表 12 可以看出,在  $W/C=0.19$  条件下,各龄期的显微硬度(Hv)大小顺序为

HPFASF > HPSFC > HPFAC > HPC。所反映出的规律与孔结构和强度发展规律是一致的。

综上所述,由于硅灰和粉煤灰的火山灰效应,填充效应和微集料效应,在双掺水泥浆中得以充分发挥,并且两种外掺料在等比例双掺情况下能在上述三种效应方面互相补充,从而得到比单掺水泥浆更优的硬化水泥浆细观结构,并同时改善了水泥基材—集料和水泥基材—钢纤维的界面粘结,最终得到比单掺情况更优越的高性能水泥基复合材料。

## 五、结 论

1. 在 HPC 中掺入硅灰、超细粉煤灰及两者等比例复合物,均明显提高了其抗压与抗折强度,当掺量(取代水泥)均为 15% 时,其强度规律是 HPFASF > HPSFC > HPFAC > HPC。硅灰与超细粉煤灰双掺效果与单掺硅灰或超细粉煤灰相比,其强度可提高 15~20%。

2. 硅灰与超细粉煤灰复合是配制高性能混凝土的有效途径,在常规工艺条件下,制备 C100~C200 强度等级的高性能水泥基复合材料完全可能,而且粉煤灰自身功能效应尚有很大潜力,只要采用合适的措施,用它取代或部分取代硅灰配制高性能水泥基复合材料是完全有可能的。

3. 与单掺硅灰或超细粉煤灰相比,双掺产生更好增强效果的根本原因,关键在于两种材料的功能效应,即火山灰效应、填充密实效应和微集料效应,这些效应在

HPC 结构形成过程中相互促进和相互补充,从而取得了比单掺好的效果。

4. 双掺和单掺对钢纤维增强 HPC 强度的影响规律与结论 1 相同,即仍然是双掺的强度最高。另一方面,用钢纤维增强 HPFAC、HPSFC 和 HPFASF,不仅大幅度提高抗折强度,而且抗压强度也可提高 30% 左右,在一定程度上可弥补因粗集料强度不足对抗压强度产生的不利影响。

5. 因硅灰和超细粉煤灰、尤其是两者复合所产生的功能效应,有效改善了 HPC 的孔结构。与不掺硅灰、超细粉煤灰的情况相比,不仅总孔体积随龄期增长而下降,而且无害孔 (<200 Å) 增长,有害孔减少,其中对每一龄期而言,其总孔体积是 HPFASF < HPSFC < HPFAC < HPC, 无害孔所占比例也随时间而降低,其规律是 HPFASF > HPSFC > HPFAC > HPC。当龄期达 90 天后,HPFASF 中有害孔所占的比例已经仅有 1% 左右了,显微硬度值也以同样规律变化,这些均反映了硅灰、超细粉煤灰及两者双掺对 HPC 产生的功能效应结果。

## 参 考 文 献

- [1] 冯乃谦,《高强混凝土》,辽宁省科技情报网出版社,沈阳 1993 年 7 月。
- [2] 《胶凝材料学》,中国建筑工业出版社,北京,115—117,1980 年 6 月。
- [3] 陆平,《水泥材料科学导论》,同济大学出版社,上海,179—180,1991 年 1 月。
- [4] 吴中伟,《水泥基复合材料导论》,武汉工业大学研究生讲义,1980。