

文章编号:1672-9331(2017)02-0020-06

# 高强水泥基材料的配制及性能

杨帆, 李九苏, 赵明博, 张毅

(长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410004)

**摘要:** 针对传统水泥基材料存在的强度较低、功能单一、成本偏高、工艺复杂、收缩较大等问题,以多种活性粉末为基础材料,通过单因素、正交试验及极差分析方法,确定了以强度性能为指标的高强水泥基材料质量配合比为水泥:FA:硅粉:砂:PP:减水剂:UEA:硅溶胶:SBR:水=100:12:6:46.75:0.08:1.36:3:0.7:1.3:28.5,28 d 抗折/抗压强度达到12.4 MPa/110.06 MPa。在此基础上,通过干缩性能试验、DSC、SEM、XRD等方法,对高强水泥基材料性能进行了进一步分析。研究表明,掺入UEA的28 d干缩率为0.176%,比0% UEA掺量的干缩值减少了0.077%;高强水泥基材料二次水化程度较低,但微观上堆积良好、结构致密均匀的超细粉胶凝体系保证了其高强、低脆的性能。

**关键词:** 活性粉末; 配合比; 抗折强度; 抗压强度; 干缩性能; 微观结构

**中图分类号:** TU528.31

**文献标识码:** A

## Preparation and properties investigation of high strength cementitious materials

YANG Fan, LI Jiu-su, ZHAO Ming-bo, ZHANG Yi

(School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** Aiming at the problems such as low strength, single function, high cost, complicated process and large shrinkage, the traditional cement-based materials are based on a variety of active powder, optimal mix proportion of high strength cementitious materials was determined with the index of strength by single-factor, orthogonal experiments and range analysis method, which was: cement: FA: silicon fume: sand: PP: water-reduce agent: UEA: silica sol: SBR: water=100:12:6:46.75:0.08:1.36:3:0.7:1.3:28.5, and it is 28 d compressive/flexural strength achieved 12.4 MPa/110.06 MPa. On the basis of optimal mix proportion, through the drying shrinkage properties test, DSC, SEM, XRD and other methods, further analysis of the properties of high strength cement based materials, which show that the drying shrinkage of specimen added 3% UEA was decreased 0.077% compared with specimen added 0% UEA to 0.176%. And the secondary hydration level of high strength cementitious materials is poor, but the high strength and toughness performance were obtained from favorable accumulation and densified homogeneous structure in the microscopic dimension.

**收稿日期:** 2017-03-24

**基金项目:** 湖南省教育厅重点科研项目(14A001); 湖南省水利科技计划项目(湘水科计[2016]194-40)

**作者简介:** 杨帆(1989-),男,湖北荆门人,长沙理工大学硕士研究生,主要从事道路新材料方面的研究。

**Key words:** active powder; mix proportion; flexural strength; compressive strength; drying shrinkage properties; microscopic structure

高强水泥基材料是由传统水泥基材料发展而来的一种新型高性能材料。得益于其低水灰比、密实结构以及外掺剂的使用,它具有(超)高强、低脆性、耐久性好等显著优点,不仅在高性能水泥混凝土、灌缝材料等传统建筑材料领域得到了广泛应用,而且还在机械制造、电子工业以及航空航天等领域与金属、有机高分子材料相抗衡<sup>[1-2]</sup>。

近年来,高强水泥基材料的研究一直是国内外水泥及水泥混凝土等工程材料研究领域的热点。一方面,由于传统水泥基材料强度较低,且功能单一<sup>[3]</sup>,随着技术与功能需求的发展以及材料工作环境的日趋严峻,其已无法满足力学、体积稳定性、耐久性等性能方面的新要求。另一方面,诸如宏观无缺陷材料(Macro-Defect Free,简称MDF)、超细颗粒致密系统(Densified System Containing Homogeneously Arranged Ultra-Fine Particles,简称DSP)、活性粉末混凝土(Reactive Powder Concrete,简称RPC)等高性能水泥基材料的出现与应用,使得水泥基材料的性能水平得到了极大地提高<sup>[4]</sup>。但成本偏高、工艺复杂、收缩较大<sup>[5]</sup>等问题的存在,已经成为制约其发展的技术瓶颈。

针对上述技术问题,作者通过参考MDF、DSP、RPC等高性能水泥基材料/混凝土理论,结合配合比设计优化并辅以微观测试分析来制备高强水泥基材料,为有效解决上述问题提供新方法。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 原材料

胶凝材料:韶山牌52.5R级普通硅酸盐水泥,江苏尊越新材料科技有限公司提供的SF96硅粉( $\text{SiO}_2$ 含量96.5%),以及长沙某电厂提供的Ⅱ级粉煤灰(FA)。

其他材料:砂为湘江河砂(过0.6 mm方孔筛),聚羧酸高效减水剂(减水率大于30%,含固量为40%),丁苯乳液(SBR,含固量为50%)、硅溶胶(含量为30%)、聚丙烯纤维(PP,长度6~9 mm)

以及UEA膨胀剂(U-type Expansive Agent)。

### 1.2 试验方法

在进行高强水泥基材料宏观力学性能、干缩试验时,参考《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTGE30-2005)中水泥砂浆试验方法,其中,抗折强度和收缩性能测试试件尺寸均为40 mm×40 mm×160 mm;抗压强度试件尺寸为40 mm×40 mm×40 mm。差示扫描量热分析(Differential Scanning Calorimeter,简称DSC)采用Diamond DSC仪,其温度控制程序为:50℃恒温1 min、以20℃/min升温至500℃、以100℃/min降温至50℃。扫描电镜(Scanning Electron Microscope,简称SEM)采用HITACHI S-3000N型SEM仪;X射线衍射(X-ray Diffraction,简称XRD)采用Bruker D8 Advance型XRD仪。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 高强水泥基材料配合比设计

高强水泥基材料与传统水泥基材料的不同之处在于,使用了粉煤灰、硅粉等具有火山灰活性的材料以及高效减水剂、纤维等外掺材料,且在微观结构上形成了由超细粉末紧密堆积而成的粉体胶凝体系<sup>[6]</sup>,从而在较低水胶比的情况下形成质地均匀密实、具有高强度(>60 MPa)的复合材料。在开展与实施配合设计工作时,首先通过参考文献以及单因素试验,确定水泥种类及掺量,胶砂比、水灰比、硅粉、粉煤灰及纤维掺量,减水剂品种及掺量等,得到初步配合比(见表1),其7 d抗压强度和抗折强度分别达到了60 MPa和8 MPa左右。

在确定高强水泥基材料初步配合比之后,基于水泥基材料7 d龄期的强度可以达到最终强度的80%及以上,而在7~28 d的时间内其强度发展变化不大,同时出于对成本、工艺、早高强以及收缩性能的考虑,通过四因素三水平正交试验 $L_9(3^4)$ ,重点考察了UEA掺量(3%,4%,5%),硅溶胶掺量(0.0%,0.7%,1.3%),SBR掺量

(0.0%, 0.7%, 2.6%)以及养护条件(室内常温、常温浸水、45℃浸水)对其强度性能的影响。正交试验方案及7 d强度试验结果见表2和表3。

表1 初步质量配合比

Table 1 Initial mix ratio

材料	质量配比	材料	质量配比
水泥	100.00	PP	0.08
FA	12.00	减水剂	1.36
硅粉	6.00	水胶比	0.24
石英砂	46.75		

表2 正交试验设计方案

Table 2 Orthogonal test design

编号	初步配合比/%			养护(D)
	UEA(A)	硅溶胶(B)	SBR(C)	
1	4(2)	0.0(1)	0.0(1)	1
2	4(2)	0.7(2)	1.3(2)	2
3	4(2)	1.5(3)	2.6(3)	3
4	3(1)	1.5(3)	0.0(1)	2
5	3(1)	0.0(1)	1.3(2)	3
6	3(1)	0.7(2)	2.6(3)	1
7	5(3)	0.7(2)	0.0(1)	3
8	5(3)	1.5(3)	1.3(2)	1
9	5(3)	0.0(1)	2.6(3)	2

注:养护1,2,3分别代表室内常温养护、常温浸水养护、45℃浸水养护。

表3 正交试验结果

Table 3 Orthogonal test results

编号	7 d		编号	7 d		编号	7 d	
	$f_f$	$f_c$		$f_f$	$f_c$		$f_f$	$f_c$
1	8.75	71.66	4	9.36	78.63	7	10.42	82.60
2	11.48	65.02	5	12.40	62.24	8	10.45	58.45
3	10.25	60.55	6	9.45	61.77	9	10.26	57.21

注: $f_f$ 为抗折强度; $f_c$ 为抗压强度。

从表3的试验结果可以看出,得益于低水灰比、火山灰活性粉末材料以及外掺材料的使用,无论是初步配合比还是正交试验各组7 d抗折、抗压强度均达到了60 MPa和8 MPa以上,最大值达到了82.60 MPa和12.4 MPa,具备良好的力学性能,且较之于初步配合比,总体强度提高明显。此

外,各组抗折强度普遍较高且抗折强度与抗压强度比值(折压比)在1/6左右,明显高于传统水泥基材料/水泥混凝土,具有良好的韧性。值得注意的是,正交试验结果中不同水平组合7 d抗折、抗压强度极差分别达到3和25以上,占幅达15%和30%,反映出四个因素及水平变化对水泥基材料强度性能影响均较大。因而有必要进一步分析各因素与水平对强度性能的影响大小,从而最终确定最优配比。

表4和表5为基于正交试验7 d抗折、抗压强度的极差分析。从表4和表5可以看出,抗折强度影响因素的大小排序依次为:SBR掺量>养护条件>硅溶胶掺量>UEA掺量,最优因素水平组合为:A1, B1, C2, D3,对应正交试验第5组(12.4 MPa);而抗压强度影响因素的大小排序依次为:养护条件>硅溶胶掺量>SBR掺量>UEA掺量,最优因素水平组合为:A1, B2, C2, D3。总的来看,在涉及的四个因素中,养护条件和SBR掺量对强度性能影响较大,而UEA的影响则不是很明显,SBR与硅溶胶掺量的增加在强度变化上表现为先增后降的趋势。

表4 7 d抗折强度极差分析

Table 4 7 d flexural strength analysis

编号	A	B	C	D	$f_f$ /MPa
1	2	1	1	1	8.75
2	2	2	2	2	11.48
3	2	3	3	3	10.25
4	1	3	1	2	9.36
5	1	1	2	3	12.40
6	1	2	3	1	9.45
7	2	2	1	3	10.42
8	2	3	2	1	10.45
9	2	1	3	2	10.26
$I_j$	30.51	30.71	28.53	28.65	
$II_j$	30.48	31.35	33.63	31.10	
$III_j$	31.13	30.06	29.96	32.37	
$K_j$	3	3	3	3	
$I_j/k_j$	10.50	10.24	9.51	9.55	
$II_j/k_j$	10.16	10.45	11.21	10.37	
$III_j/k_j$	10.38	10.02	9.99	10.79	
$D_j$	0.01	0.22	1.70	1.24	

表 5 7 d 抗压强度极差分析  
Table 5 7 d Compression strength analysis

编号	A	B	C	D	$f_c/\text{MPa}$
1	2	1	1	1	71.66
2	2	2	2	2	65.02
3	2	3	3	3	65.55
4	1	3	1	2	78.63
5	1	1	2	3	62.24
6	1	2	3	1	61.17
7	2	2	1	3	82.60
8	2	3	2	1	58.45
9	2	1	3	2	57.21
$I_j$	202.04	191.11	191.28	191.28	
$II_j$	202.23	208.79	200.86	200.86	
$III_j$	198.26	202.63	183.93	210.39	
$K_j$	3	3	3	3	
$I_j/k_j$	67.35	63.70	63.76	63.76	
$II_j/k_j$	67.41	69.60	66.95	66.95	
$III_j/k_j$	66.09	67.54	61.31	70.13	
$D_j$	1.32	5.90	5.64	6.37	

综上所述,最后确定配合比为初步配合比与 A1,B2,C2,D3 的组合。由于最优配合比并未出现在正交试验各组中,随后进行了配合比验证试验,测得 7 d 及 28 d 抗折/抗压强度分别达到了 10 MPa/73.57 MPa 和 12.4 MPa/110.06 MPa,说明经正交试验确定的最优配合比具备良好的力学性能。

2.2 干缩性能

良好的力学性能是高强水泥基材料应用的基础和价值所在,而良好的体积稳定性则是其重要保障。与普通水泥基材料相比,高强水泥基材料低水胶比的特点使得其更易发生收缩且收缩量更大<sup>[7]</sup>,而收缩在约束的作用下将会导致裂缝的产生,从而进一步影响材料、结构的耐久性与安全性,危害巨大<sup>[8-9]</sup>。本研究在以力学性能为评价指标确定最优配合比之后,以最优配合比为基础,在室温养护条件下对掺 3% UEA 膨胀剂和未掺 UEA 膨胀剂的两组试件进行了干缩性能测试(见图 1),结果如表 6 和图 2 所示。

由试验结果表 6 及图 2 可以发现,3% UEA 膨胀剂的高强水泥基材料 28 d 干缩率为

0.176%,明显低于对照组(0% UEA 掺量)的 0.253%,减小了 0.077%。而从干缩发展趋势来看,早期干缩速率较快,两组试件 7 d 干缩率分别占总干缩率的 52.57%和 49.43%,14 d 后干缩速率趋于平缓。此外,结合表 4 和表 5 的极差分析可以发现,UEA 对抗折强度及抗压强度的极差影响因子  $D_A$  较小,分别为 0.01 和 1.32,说明 UEA 掺入对水泥基材料的强度影响小。或者说,在该掺量范围内,UEA 的加入并不会对水泥基材料的强度性能产生较大的影响。



图 1 高强水泥基材料干缩试验

Fig. 1 High-strength cement-based material shrinkage test

表 6 高强水泥基材料干缩试验结果  
Table 6 High-strength cement-based material shrinkage test results

试件	龄期/d				/%
	7	14	21	28	
UEA 掺量	0%	0.133	0.207	0.241	0.253
	3%	0.087	0.143	0.166	0.176

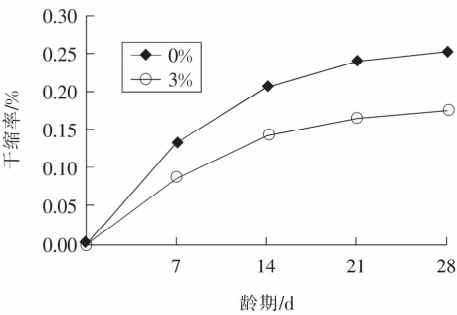


图 2 高强水泥基材料干缩试验结果

Fig. 2 Shrinkage test results of high strength cementitious materials

综上所述,适量 UEA 的加入能明显减小水泥基材料的干缩,且不会对强度性能带来明显的负面效应,是改善水泥基材料干缩性能的有效方法。

### 2.3 微观性能

结构决定性能是材料科学领域在发展过程中总结出的最为基本的认知之一<sup>[10]</sup>。对材料微观结构及组成的分析,有助于对材料宏观性能的理解和研究。本研究对高强水泥基材料进行强度性能和干缩测试与分析之后,对硬化的高强水泥基材料进行了 SEM(3 d/7 d/28 d),DSC(3 d/7 d/28 d)以及 XRD(28 d)测试。测试结果如图 3~5 所示,其中,图 3 为扫描电镜图;图 4 为 DSC 曲线;图 5 为 XRD 图谱。

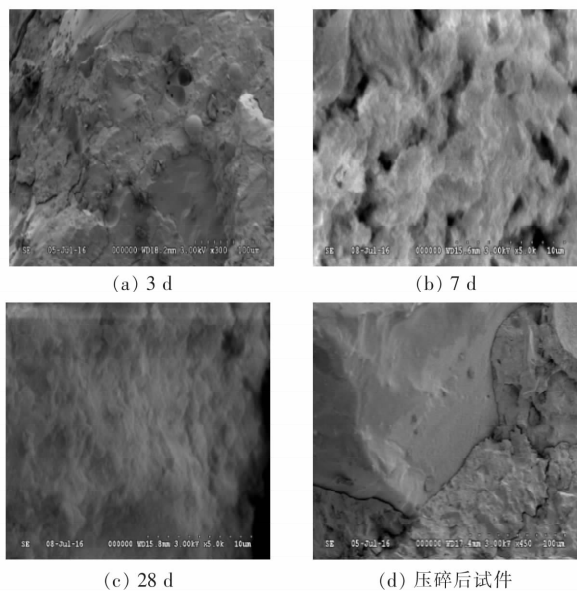


图 3 高强水泥基材料扫描电镜图

Fig. 3 High-strength cement-based materials, scanning electron microscopy

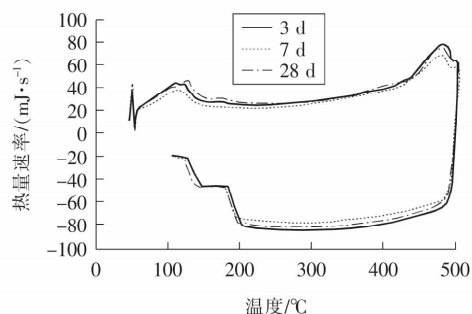


图 4 高强水泥基材料 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of high strength cementitious material

从图 3(a)可观察到未水化的球状体 FA 和封闭球状气孔,而图 3(b)与图 3(c)则可看到水化产物 C—S—H 成团状、絮状分布,到 28 d 龄期时结构密实均匀。此外,图 3(d)中砂与浆体之间存在

破坏裂缝,但并未使砂与浆体发生结构性破坏,说明这些少量存在的砂与浆体过渡区仍是整个试件强度最薄弱的区域,并最终会导致试件的失效。这与普通混凝土相似。

总体来看,高强水泥基材料微观结构密实且具有良好的均匀性,是其高力学性能的基础。

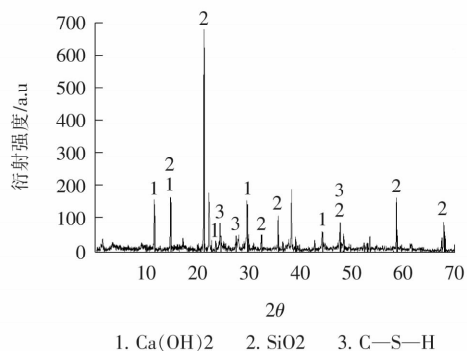


图 5 28 d 龄期高强水泥基材料 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of high strength cement-based materials for 28 d age

图 4 中,各龄期 DSC 曲线走势基本相同,在升温阶段主要存在 2 个吸热峰,一个是在 100~150 °C 之间,主要是样品中水分蒸发引起的;而在 430~480 °C 之间的吸热峰,则主要是  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体受热分解释放水分的过程。虽然 SEM 扫描结果在 7 000 倍下仍没有观察到  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体,但结合 DSC 和 XRD 组分分析结果(存在较多  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体以及二氧化硅(来源于砂、FA、硅粉)的衍射峰)可以认为,高强水泥基材料二次水化程度较低,28 d 龄期仍有较多  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体和活性二氧化硅未进行二次水化<sup>[11]</sup>。但水化程度并不是获得高强性能的必备条件,制备的水泥基材料在微观上堆积良好、结构致密均匀,保证了其高强、低脆的性能,不需要完全水化亦能获得高强度<sup>[12-13]</sup>。

### 3 结论

1) 基于 MDF,DSP,RPC 理论配制的高强水泥基材料质量配合比为水泥:FA:硅粉:砂:PP:减水剂:UEA:硅溶胶:SBR:水=100:12:6:46.75:0.08:1.36:3:0.7:1.3:28.5,28 d 抗折/抗压强度达到 11.7 MPa/110.06 MPa(45 °C 浸水养护);

2) 3% UEA 掺量(最优配合比)较 0% UEA 掺量配合比,28 d 干缩率相对减少了 0.077%。适量 UEA 掺量能明显减小干缩率,且对强度性能无明显负面效应。

3) SEM, DSC 及 XRD 微观结构表明,高强水泥基材料二次水化程度较低,但形成了良好堆积的超细粉胶凝体系,结构致密均匀,保证了其在低水化程度下的高性能。

### 〔参考文献〕

- [1] 张宇,金祖权,刘影,等.超细钢纤维增强粉煤灰水泥基材料的力学性能和干缩研究[J].混凝土,2016(3): 5-7,11.  
ZHANG Yu, JIN Zu-quan, LIU Ying, et al. Study on mechanical properties and dry shrinkage of ultrafine steel fiber reinforced fly ash cement-based materials [J]. Concrete, 2016(3): 5-7, 11.
- [2] 张洪波,王冲,李东林,等.苯丙乳液改性高强水泥基材料性能及机理[J].硅酸盐通报,2014,33(1): 164-169.  
ZHANG Hong-bo, WANG Chong, LI Dong-lin, et al. Properties and mechanism of high-strength cement-based materials modified by styrene-acrylic emulsion [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2014, 33(1): 164-169.
- [3] 衡艳阳,张铭铭,赵文杰.水泥基自流平材料的研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(12): 3529-3535.  
HENG Yan-yang, ZHANG Ming-ming, ZHAO Wen-jie. Research progress of cement-based self-leveling materials [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2015, 34(12): 3529-3535.
- [4] 刘娟红,宋少民.活性粉末混凝土:配制、性能与微结构[M].北京:化学工业出版社,2013.  
LIU Juan-hong, SONG Shao-ming. Reactive powder concrete: formulation, properties and microstructure [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [5] 刘数华,徐志惠,张洁,等.超高性能水泥基材料的制备及其强度影响因素研究[J].粉煤灰综合利用,2013,27(2): 16-18.  
LIU Shu-hua, XU Zhi-hui, ZHANG Jie, et al. Study on preparation and strength of ultra-high performance cement-based materials [J]. Comprehensive Utilization of Fly Ash, 2013, 27(2): 16-18.
- [6] S C Lee, T H Song, K J Shin. Shear strength of high-performance fibre-reinforced cementitious composites beams with longitudinal reinforcement [J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(8): 277-280.
- [7] 张云升,张国荣,李司晨.超高性能水泥基复合材料早期自收缩特性研究[J].建筑材料学报,2014,17(1): 19-23.  
ZHANG Yun-shen, ZHANG Guo-rong, LI Si-chen. Study on early self-shrinkage characteristics of ultra-high performance cementitious composites [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(1): 19-23.
- [8] D Snoeck, O M Jensen, N De Belie. The influence of superabsorbent polymers on the autogenous shrinkage properties of cement pastes with supplementary cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 2015(74): 59-67.
- [9] CAO Ming-li, ZHANG Cong, LV Hai-feng. Mechanical response and shrinkage performance of cementitious composites with a new fiber hybridization [J]. Construction and Building Materials, 2014 (57): 45-52.
- [10] H Paiva, A S Silva, A Velosa. Microstructure and hardened state properties on pozzolan-containing concrete [J]. Construction and Building Materials, 2017(140): 374-384.
- [11] 张大康.混凝土耐久性对水泥的技术要求[J].混凝土,2016(3): 96-101.  
ZHANG Da-kang. Technical requirements for cement durability on cement [J]. Concrete, 2016(3): 96-101.
- [12] 王险峰,孙培培,邢锋,等.微胶囊自修复水泥基材料的微观结构研究[J].防灾减灾工程学报,2016(1): 126-131.  
WANG Feng-xian, SUN Pei-pe, XING Feng, et al. Study on microstructure of microcapsule self-repairing cement-based materials [J]. Journal of Disaster Prevention and Mitigation Engineering, 2016(1): 126-131.
- [13] 夏军武,孙克伟,赵海涛.水泥基材料微观分析模型颗粒与像素关系研究[J].水利学报,2016(7): 865-872.  
XIA Jun-wu, SUN Ke-wei, ZHAO Hai-tao. Study on the relationship between particles and pixels in micro-analytical model of cement-based materials [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016(7): 865-872.