

特约专栏

高性能 PVA 纤维增强水泥基材料的制备与性能

杨英姿, 姚 燕

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘 要: 为了获得高性能 PVA 纤维增强水泥基复合材料的制备方法, 研究了砂的颗粒级配、水胶比和粉煤灰掺量对高延性纤维增强水泥基复合材料(Engineered Cementitious Composites, ECC)的弯曲性能、抗压、抗折强度及开裂模式的影响。结果表明: 随着砂的细度模数降低, ECC 的跨中挠度增大, 早期强度提高, 但后期强度变化不明显。随着水胶比的增大, ECC 的初始开裂荷载降低, 跨中挠度增大, 平均裂缝宽度增加。0.25 水胶比的 ECC 的抗压强度可以满足高强度等级的要求。0.35 水胶比的抗压强度可以满足普通强度等级的要求。随着粉煤灰掺量的增加, ECC 的初始开裂荷载降低、抗折和抗压强度逐渐降低, ECC 的跨中挠度提高, 平均裂缝宽度变小。在水胶比一定的条件下, 采用细砂, 适当增加粉煤灰掺量有助于提高 ECC 的韧性和延性。

关键词: 高延性纤维增强水泥基复合材料; 荷载-挠度曲线; 多缝开裂

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)09-0019-06

Preparation and Properties of High Performance PVA Fiber Reinforced Cementitious Materials

YANG Yingzi, YAO Yan

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: In order to obtain the preparation method of high performance PVA fiber reinforced cementitious material (also called Engineered Cementitious Composites, ECC), the effects of gradation of sand, water-binder ratio (W/B) and content of fly ash on the bending properties, compressive strength, flexural strength and cracking pattern of ECC were investigated in this paper. The results showed that with the fineness modulus of sand decreased, ECC's mid-span deflection increased, the early strength increased but the strength in the long term did not change significantly. As the water-binder ratio of ECC increased, the initial cracking load of ECC lowered, deflection at mid-span and the average crack width increased. The compressive strength of ECC with W/B of 0.25 could meet the requirements of high-strength concrete grades. The compressive strength of ECC with W/B of 0.35 could meet the requirements of ordinary strength concrete grades. With the fly ash content of ECC increased, the initial cracking load of ECC lowered, the flexural and compressive strength gradually decreased, the deflection of ECC enhanced, as well as the average crack width became smaller. As the W/B of ECC is fixed, using finer sand and increasing fly ash content appropriately will help to further improve the toughness and ductility of ECC.

Key words: engineered cementitious composites; load-deflection curve; multiple cracking

混凝土是应用于土木工程领域最大宗的人造建筑材料, 然而存在着脆性大、易开裂、抗拉强度低、极限延伸率小及抗冲击性能差等弊端, 利用各种纤维改善上述弊端的纤维增强水泥基复合材料日益受到关注^[1]。ECC (Engineered Cementitious Composites) 材料是一种高延性的纤维增强水泥基复合材料, 是基于微观力学原理优化的具有伪应变硬化特性和多缝开裂特征的一种新型

土木工程材料。其中聚乙烯醇纤维(PVA)体积掺量通常在 2% 左右, ECC 的拉应变在 2% ~ 5%, 是普通混凝土的几百倍, 抗压强度在配合比合适的情况下可高达 70 ~ 80 MPa。ECC 材料的高拉应变能力是基于它在受拉过程中能够形成“稳定状态开裂”。“稳定状态开裂”是指当拉应变超过 1% 时, ECC 中的裂缝宽度会稳定在 60 μm 左右, 随着拉应变的提高, 裂缝宽度不发生改变而微裂缝的数目不断增加。因此, 该材料具有高延性、高韧性、高承载力、耐久性和可持续性典型特征, 具有良好的耗能减震特性^[2-3]。为了获得 PVA 纤维增强水泥基复合材料的制备方法和基本性能, 研究了砂的细度模数、水胶比及粉煤灰掺量对 ECC 弯曲性能、抗压、

收稿日期: 2009-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(50872127); 教育部回国人员科研启动基金(2008)

通信作者: 杨英姿, 女, 1967 年生, 博士, 教授

抗折强度及开裂模式的影响。

1 实 验

1.1 原材料及配合比

实验采用亚泰哈尔滨水泥厂生产的天鹅牌 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥。粉煤灰是哈尔滨第三电厂 I 级粉煤灰, 密度为 2.43 g/cm³, 比表面积为 655 m²/kg。平均粒径 3.4 μm, 需水量比 95.0%。细度模数为 1.0 的细集料选自哈尔滨晶华材料有限公司生产的细石英砂。减水剂用德国巴斯夫集团生产的高效减水剂。实验用的 PVA 纤维采用日本 Kuraray Co. 产的 K-II 可乐丽纤维, 主要性能指标见表 1。

表 1 PVA 纤维的性能参数
Table 1 Characteristics of PVA fiber

Class of fibre	Fibre length/mm	Aspect ratio	Elasticity modulus/GPa	Elongation /%	Tensile strength/MPa	Density /g·cm ⁻³
PVA	8	200	42	7	1 600	1.3

实验采用三种细度模数的砂、三种水胶比(W/B)、四种粉煤灰掺量。砂的细度模数分别为 2.97, 2.01 及 1.0; 水胶比为 0.25, 0.30 及 0.35; 粉煤灰取代水泥的比例为 50%, 60%, 70% 和 80%。考察了上述实验因素对 ECC 弯曲性能、抗压、抗折强度的影响, 并对其开裂模式进行了观察分析。目的是通过上述实验研究获得高性能 PVA 纤维增强水泥基复合材料的制备方法及其影响因素。具体 ECC 的配合比见表 2。

表 2 ECC 的配合比(kg·m⁻³)
Table 2 Mix proportion of ECC(kg·m⁻³)

NO.	Cement	Flyash	Sand	W/B	Superplasticizer	Fibre
ECC-S1(2.97)	578	694	462	0.25	15.3	26
ECC-S2(2.01)	578	694	462	0.25	16.5	26
ECC-S3(1.0)	578	694	462	0.25	25.4	26
0.25ECC	578	694	462	0.25	15.8	26
0.30ECC	578	694	462	0.30	10.18	26
0.35ECC	578	694	462	0.35	8.5	26
50% FA—ECC	636	636	462	0.25	15.7	26
60% FA—ECC	508.8	763.2	462	0.25	13.18	26
70% FA—ECC	381.6	890.4	462	0.25	12.5	26
80% FA—ECC	254.4	1 017.6	462	0.25	12.5	26

1.2 ECC 的制备

将水泥、粉煤灰、砂称量好后, 倒入搅拌机中搅拌 2 min, 使各原料充分搅拌均匀。先加水, 然后加减水剂调节水泥砂浆的流动度。搅拌 4 min 后, 将水泥砂浆

装入测量水泥砂浆流动度的圆台形试模, 迅速提起试模, 当水泥砂浆的流动度达到 350 mm 时, 可认定其满足水泥砂浆工作性的要求。再加入 PVA 纤维, 搅拌 5 ~ 10 min 左右, 搅拌的终止时间以纤维浆体不成团、结块为判断依据, 保证纤维的充分分散, 这是 ECC 制备的关键。而且搅拌的时间要适中, 时间太短了可能纤维不分散, 时间太长纤维的分散性反而不好。再次利用检测砂浆流动度试模评价拌合物的工作性, 拌合物的直径控制在 180 mm±10 mm。随后将拌合物装入试模成型, 并置于室内, 24 h 后拆模进入标准养护室, 每种配合比有 4 个试件。

1.3 四点弯曲试验

采用威海市试验机制造有限公司生产的电子万能试验机。四点弯曲的试验如图 1 所示, 数据自动采集, 荷载 P 由荷载传感器测定, 荷载—挠度曲线由计算机记录。试件尺寸为 320 mm×40 mm×12 mm, 获得荷载—位移曲线后, 可进一步分析初始开裂荷载、峰值荷载、挠度、断裂韧性指数等。采用位移控制加载, 加载速率为 1 mm/min。抗折强度及抗压强度试验的试件尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。

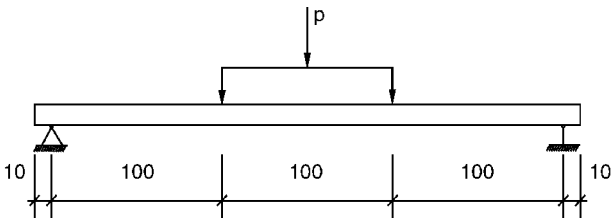


图 1 四点弯曲试验示意图
Fig. 1 Schematic diagram of four-point bending test

2 结果与讨论

2.1 砂的细度模数对 ECC 材料性能的影响

从表 2 的配合比数据可以看出, 达到相同的流动度时, 随着砂的细度模数变小, 高效减水剂的用量明显增加, 这是因为在搅拌过程中细集料之间存在相互作用, 需要足够的水泥浆包裹细集料形成一定的粘结强度和提供润滑层满足工作性的要求。砂的细度增加, 需要更多的水润湿和更多的水泥浆包裹砂粒, 当用水量保持不变的情况下, 减水剂用量就需要提高。如图 2 所示, 当砂的细度模数由 2.97 降到 1.0 时, 3 d 和 28 d 时, ECC 试件的跨中挠度均由 11 ~ 13 mm 提高到 23 ~ 25 mm, 可见细砂有助于提高 ECC 的延性。另外, 当砂的细度模数为 2.97, 2.01 和 1.0 时, 28 d 时 ECC 的峰值荷载分别为 278 N, 315 N 和 379 N, 可见细砂在一定程度上提高了基体的强度。同时还可以看出: 28 d 时用细砂配制的

ECC 的四点弯曲曲线中,荷载的变化幅度较为平稳,小于用粗砂配制的 ECC 试件,这表明细砂使 ECC 基体每一受力断裂截面变得更加均匀,减小了某些截面因局部缺陷导致的应力集中,细砂使基体材料更均匀的特性提高了 ECC 材料的延性和韧性。

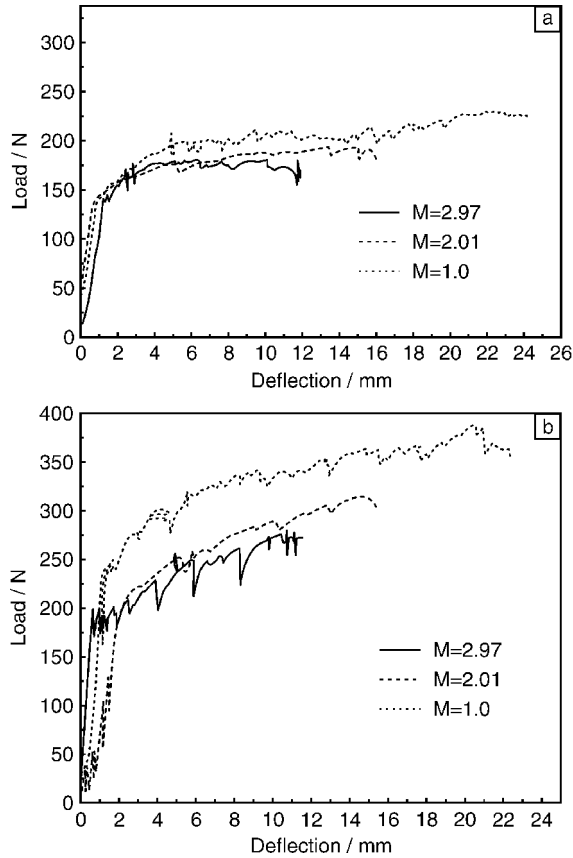


图2 砂的细度模数对 ECC 荷载—挠度曲线的影响
Fig. 2 Effect of fineness modulus of sand on load-deflection curve of ECC, for 3 d(a) and 28 d(b)

如图3所示,龄期为3 d和28 d时,由细度模数造成的 ECC 抗压与抗折强度的差异是明显的。随着龄期延长至90 d时,不同细度模数砂的 ECC 抗压与抗折强度比较接近,且 ECC 抗压强度都能够满足 C60 混凝土强度等级的要求。也就是说上述配合比制备的 ECC 属于高强混凝土范畴,且砂的细度模数对 ECC 后期强度影响不显著。

2.2 水胶比对 ECC 材料性能的影响

从图4可以看出, ECC 材料的抗压强度随水胶比增大而降低,当水胶比由0.25提高到0.35时,28 d 抗压强度由62 MPa降低到35 MPa。对于 ECC 材料,7 d 抗压强度约为28 d 抗压强度的50%~60%。另外,随水胶比的增加, ECC 的抗折强度降低,三种水胶比的 ECC 的28 d 抗折强度均大于10 MPa。

水胶比不仅决定了水泥基复合材料的基体强度,还会对材料的韧性有重要的影响。图5表明,随着水胶比

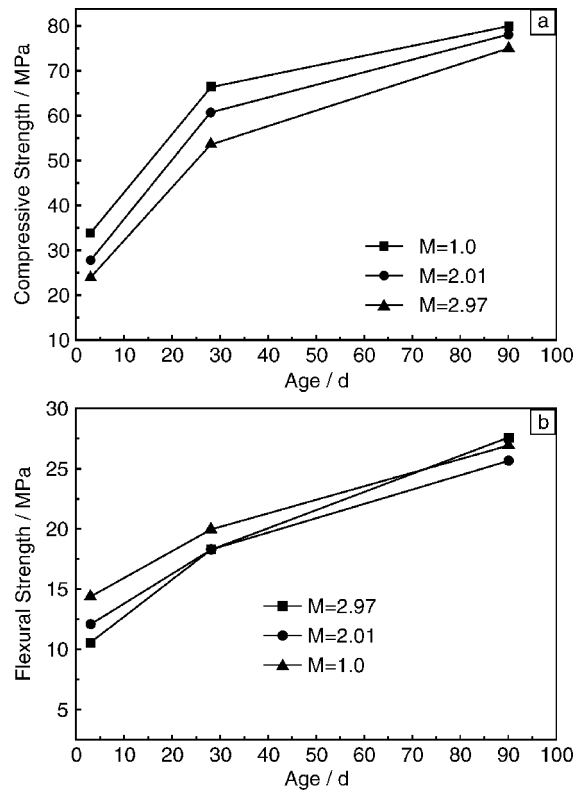


图3 砂的细度模数对 ECC 抗压强度与抗折强度的影响
Fig. 3 Effect of fineness modulus of sand on compressive strength (a) and flexural strength (b) of ECC

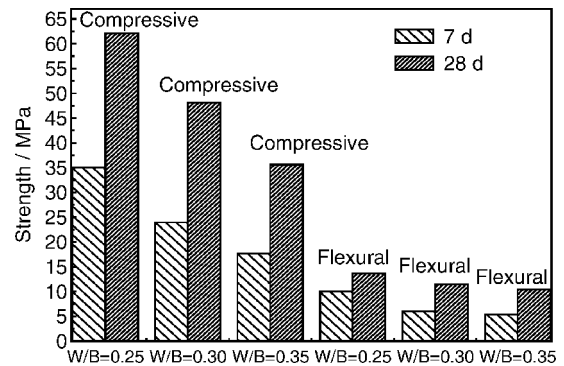


图4 水胶比对 ECC 抗压强度及抗折强度的影响
Fig. 4 Effect of water-binder ratio on compressive strength and flexural strength of ECC

的增加,水泥基复合材料的初始开裂荷载降低,这是因为水胶比的增大,降低了基体的强度,而且在开裂之前,纤维本身不参与工作,只有基体受力,从而初始开裂荷载反映了基体的强度变化。而且随着龄期的延长,同一配比 ECC 的初始开裂荷载也大幅增长,如7 d 时0.35 水胶比 ECC 的初始开裂荷载约为30 N,28 d 时该值上升到75 N 左右,说明随着水泥水化硬化的不断进行,基体强度不断增长。由于 ECC 是伪应变硬化材料,其峰值荷载随水胶比、龄期的变化规律与初始开裂荷载的相同。

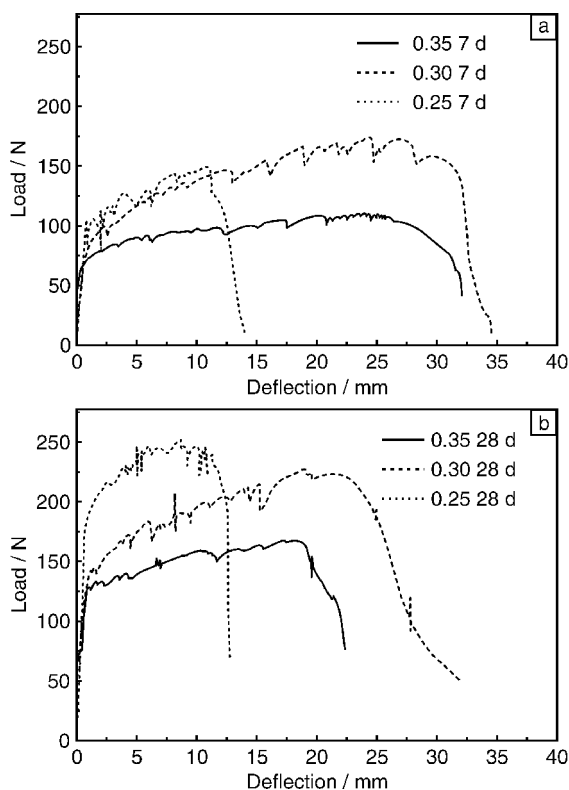


图 5 水胶比对 ECC 荷载—挠度曲线的影响

Fig. 5 Effect of water-binder ratio on load-deflection curve of ECC, for 7 d(a) and 28 d(b)

由图 5 可见, 0.25 水胶比 ECC 的 7 d, 28 d 跨中挠度分别为 12.5 mm 和 10.5 mm, 0.35 水胶比 ECC 的 7 d、28 d 跨中挠度分别为 28 mm 和 18 mm。跨中挠度随水胶比的增大而增加, 随着养护龄期的延长而降低。对于低水胶比 ECC 跨中挠度随龄期的降低趋势不如高水胶比的显著。高水胶比 7 d 跨中挠度达到最大值 28 mm, 说明此时 ECC 中的基体与 PVA 纤维达到比较理想的匹配, 即能够很好满足材料发生多重开裂的条件。在受弯过程中伴随着大量微裂缝的开展实现了 ECC 材料的伪应变硬化, 从而使水泥基复合材料获得了高的断裂韧性。但是 0.35 水胶比的基体强度较低 (接近 C30 混凝土强度), 由于纤维价格较高, 如果基体的强度较低, 这无形当中使得水泥基复合材料的成本相对提高, 对材料的使用和推广不利。因此考虑 ECC 抗压强度、成本和高韧性的三者的有机平衡是至关重要的。基于微观力学设计原理, 使基体、纤维以及基体与纤维的界面粘结性能不断改善, 获得更多高强、高韧性、高耐久的纤维增强水泥基复合材料是技术关键所在^[5]。

2.3 粉煤灰对 ECC 材料性能的影响

由图 6 可见, 随着粉煤灰掺量的增加, 基体的初始开裂荷载相应降低。在基体开裂前, 纤维不参与工作, 粉煤灰掺量的增加, 降低了基体的强度, 而初始开裂荷载只与基体强度有关。3 d, 28 d 掺 80% 粉煤灰的 ECC

初始开裂荷载比掺 60% 粉煤灰的 ECC 降低了约 70 N。掺粉煤灰 ECC 的跨中挠度值的变化范围在 15 ~ 25 mm。28 d 时随着粉煤灰掺量的增加, ECC 跨中挠度值呈现增大的趋势。

试验所用的粉煤灰为一级粉煤灰, 粉煤灰掺量的增加虽然降低了基体强度, 但同时使 ECC 内部结构更加均匀, 改善了纤维—基体的界面过渡区, 减少了内部缺陷, 使得杂散分布在基体内的纤维承担拉应力的比例增加, 多重开裂的现象更易发生。从图 5, 图 6 可以看出掺 80% 粉煤灰的 ECC 荷载—挠度曲线光滑平缓, 无明显的基体产生新的断裂面时荷载下跳现象, 说明 ECC 的材料更加均匀, 多重开裂易开展, 可以避免由于内部材料的不均匀导致局部缺陷的扩大及开裂的集中产生, 从而保证了 ECC 材料的高延性。因此, 提高粉煤灰掺量, 有利 ECC 材料的延性和韧性的提高。

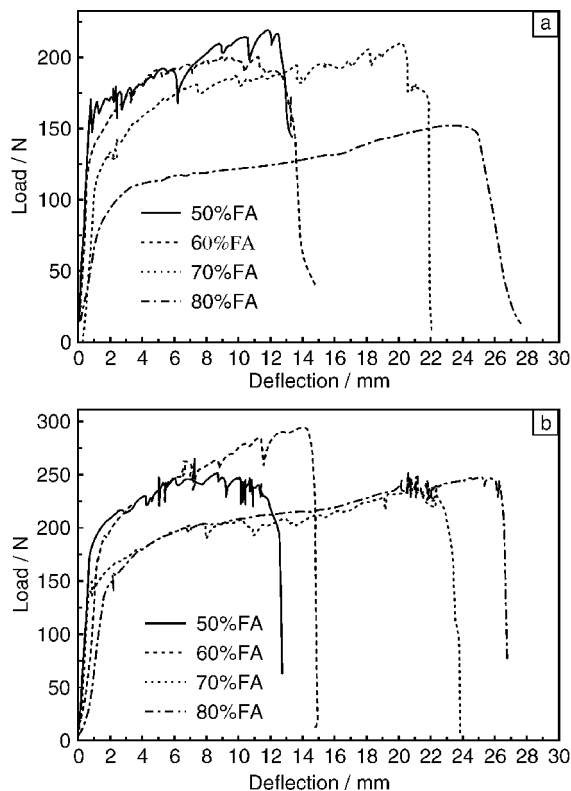


图 6 粉煤灰的掺量对 ECC 荷载—挠度曲线的影响

Fig. 6 Effect of fly ash on load-deflection curve of ECC, for 3 d(a) and 28 d(b)

然而, 由图 7 可见随着粉煤灰掺量的增加, ECC 材料的抗压强度和抗折强度不断降低。28 d 时掺 60%, 70% 和 80% 粉煤灰的抗压强度分别约为 60 MPa, 50 MPa 和 40 MPa, 抗折强度分别约为 15 MPa, 12 MPa 和 10 MPa, 说明粉煤灰的掺量对抗压、抗折强度的影响是明显的。因此, 在实际应用中, 应该在满足水泥基材料强度等级要求的前提下, 适当提高粉煤灰的掺量,

既有利于环境保护,促进土木工程材料的可持续发展^[6],又有利于材料延性、韧性的提高。

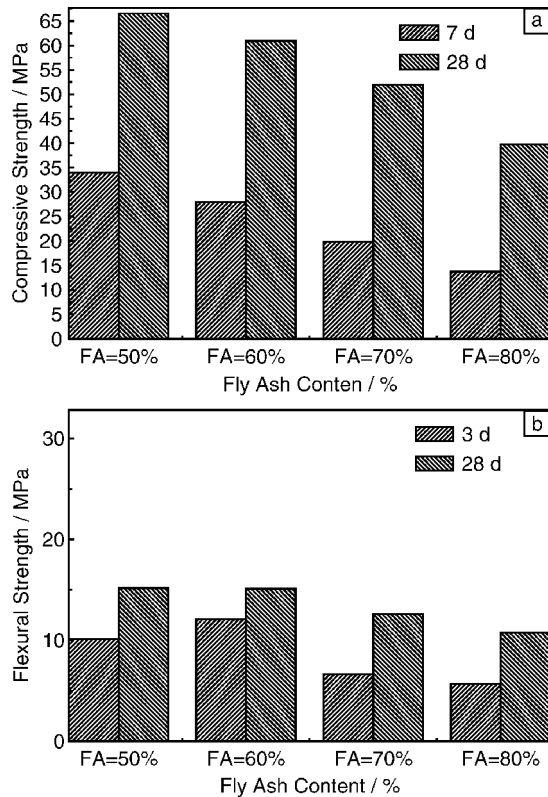


图7 粉煤灰的掺量对 ECC 抗压强度和抗折强度的影响
Fig. 7 Effect of fly ash on compressive strength and flexural strength of ECC, for compressive strength(a) and flexural strength(b)

2.4 水胶比和粉煤灰掺量对 ECC 裂缝宽度的影响

由图8可见,四点弯曲试验中两种水胶比的 ECC 均呈现多重裂缝开裂形式,低水胶比的 ECC 的裂缝更加细密,有些模糊不清;而高水胶比 ECC 的裂缝宽度相对粗大明显,并连续贯穿整个试件。通过读数显微镜观测,0.25, 0.35 水胶比 ECC 的平均裂缝宽度分别为 $40\ \mu\text{m}$ 和 $60\ \mu\text{m}$ 。其平均裂缝宽度上的差异在于:高水胶比导致基体内部孔隙率增大,材料原始缺陷增多,强度降低。纤维表面水膜增厚以及纤维—基体界面过渡区增大,引起纤维—基体界面粘结性能改变,基体中相对疏松的内部结构使 PVA 纤维易于由基体拔出,因此,其裂缝宽度相对增大。

图9给出了粉煤灰掺量对 ECC 开裂模式的影响。水泥取代量为 60% 与 80% (粉煤灰) 的 ECC 均呈多缝开裂模式,同时还可以发现 80% 粉煤灰掺量 ECC 的裂缝更加细密,其平均裂缝宽度为 $25\ \mu\text{m}$,而掺 60% 粉煤灰的 ECC 平均裂缝宽度为 $40\ \mu\text{m}$ 。存在上述差异的机理在于当水胶比相同时,粉煤灰掺量的提高使基体更加均匀,高掺量粉煤灰不仅使各断裂面之间的结构差异相对缩

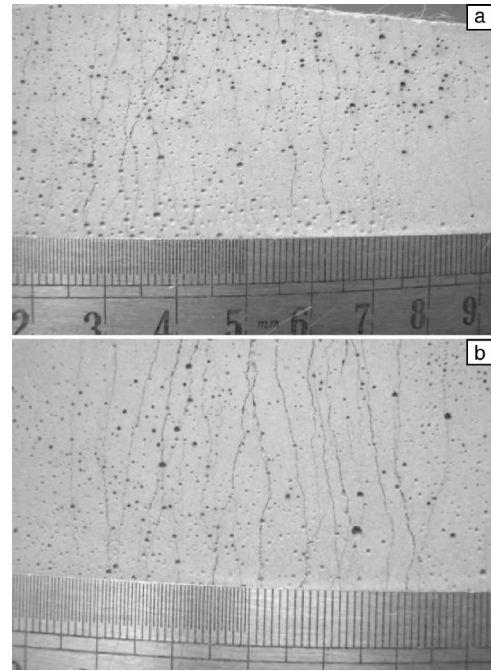


图8 水胶比对 ECC 开裂模式的影响
Fig. 8 Effect of water-binder ratio on cracking mode of ECC, for W/B = 0.25(a) and W/B = 0.35(b)

小,大量紧密堆积的粉煤灰球形颗粒进一步增加了纤维与基体的摩擦力,改善了纤维—基体界面粘结性能。但由于基体强度相对降低,基体在各个受力截面易于开裂,因而使更多的纤维在较早阶段受力,纤维的增强得到改善。因此,造成高粉煤灰掺量 ECC 的荷载—挠度曲线平稳光滑,裂缝多、细小均匀。

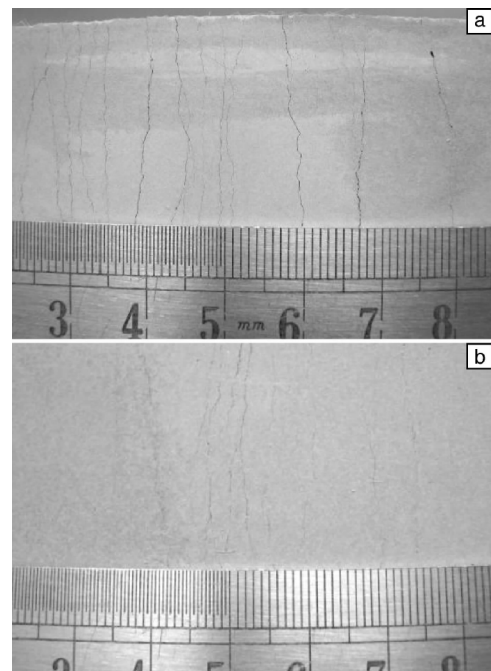


图9 粉煤灰的掺量对 ECC 开裂模式的影响
Fig. 9 Effect of fly ash content on cracking mode of ECC, for 60% FA(a) and 80% FA(b)

3 结 论

(1) 随着砂的细度模数减小, ECC 的韧性和早期强度增加; 砂的细度模数对后期 ECC 的抗压、抗折强度影响不大。

(2) 随着水胶比的增大, 初始开裂荷载降低、跨中挠度增大。0.25 水胶比的 ECC 的抗压强度可以满足高强水泥基复合材料强度等级的要求。0.35 水胶比的抗压强度可以满足对普通水泥基复合材料强度等级的要求。

(3) 随着粉煤灰掺量的增加, ECC 的初始开裂荷载降低, 抗折和抗压强度逐渐降低, ECC 的跨中挠度提高, 在满足抗压强度要求的前提下, 适当增加粉煤灰掺量有助于进一步提高 ECC 的韧性和延性。

(4) 水胶比增大, ECC 的平均裂缝宽度增加, 粉煤灰掺量提高, ECC 的平均裂缝宽度变小。

参考文献 References

- [1] Xu Shilang(徐世娘), Li Hedong(李贺东). 超高韧性水泥基复合材料研究进展及其工程应用[J]. *China Civil Engineering Journal*(土木工程学报), 2008, 41(6): 45-60.
- [2] Li Vicor C. 高延性纤维增强水泥基复合材料的研究进展及应用[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2007, 35(4): 1-6.
- [3] Kunieda M, Rokugo K. Recent Progress on HPFRCC in Japan[J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, 4(1): 19-33.
- [4] Yang E, Yang Y, Li VC. Use of High Volumes of Fly Ash to Improve ECC Mechanical Properties and Material Greenness[J]. *ACI Materials Journal*, 2007, 104(6): 620-628.
- [5] Jang Guoqing(姜国庆), Liu Xiaoquan(刘小泉), Sun Wei(孙伟), et al. 高性能特种水泥基复合材料的关键技术与力学行为研究[J]. *Architecture Technology*(建筑技术), 2007, 38(3): 28-30.
- [6] Mehta PK, Manmohan D. Sustainable High-Performance Concrete Structures[J]. *Concrete International*, 2006, 28(7): 37-42.

中国工程院化工、冶金与材料工程学部第八届学术会议 ——低碳技术与复合材料研讨会在哈尔滨召开

由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主办, 哈尔滨工业大学及黑龙江省科技厅承办, 中航工业哈尔滨飞机工业集团有限责任公司和江苏江阴法尔胜集团协办的低碳技术与复合材料研讨会于 2010 年 8 月 22~4 日在哈尔滨香格里拉大饭店举行。大会主席由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主任曹湘洪院士担任, 副主席为舒兴田院士、屠海令院士、邱定蕃院士、赵连城院士、周玉院士。本届会议得到中国工程院、中国科学院、科技部、国家发改委、国家自然科学基金委员会、中粮集团有限公司的支持。

徐匡迪院士、师昌绪院士、殷瑞钰院士和曹湘洪院士分别作了《我国材料工程面临的机遇与挑战》、《材料与二氧化碳排放》、《过程工程与制造流程的动态运行—关于钢铁制造流程设计与动态运行的思考》及《面向后石油时代中国炼油工业的可持续发展》的大会特邀报告。在为期两天的化工分会、冶金材料分会、复合材料分会上, 共有 53 位院士、专家作了报告, 就低碳经济、我国钢铁行业节能减排的首选对策、再制造中的表面工程技术及应用、低碳技术与二次电池及相关材料、先进复合材料发展战略、陶瓷基复合材料的研究与发展等方面进行了交流。会议期间, 院士与企业互动的企业论坛于 8 月 24 日上午举行。企业论坛分为材料产业和低碳技术 2 个分论坛, 哈尔滨玻璃钢研究院、哈尔滨锅炉厂有限责任公司等 20 余家材料、制造、建筑等领域的研究所和企业参加了企业论坛, 分别介绍了各单位的基本情况、研发产品和研发方向, 以及在发展过程中面临的技术需求等问题, 并与在场的中国工程院院士进行了面对面的交流。

中国工程院化工、冶金与材料工程学部学术会议是中国工程院的重要系列学术活动之一, 每两年召开 1 次, 旨在推进化工、冶金、材料领域的学术交流与合作, 提高创新能力, 推动相关产业发展, 至今已成功举办 7 届, 均得到中国工程院、中国科学院、国家相关部委、举办地地方政府和两院院士、广大专家、学者的大力支持, 引起社会各界的广泛关注, 产生了很好的影响。本届会议主题为“低碳技术与复合材料”, 围绕可持续发展和建设和谐社会, 化工、冶金和材料低碳技术与复合材料的现状和发展战略进行了深入探讨和交流, 对促进各学科领域的技术创新, 实现我国化工、冶金和材料工业的可持续发展, 推动经济社会发展, 建设和谐社会将发挥重要作用。

(本刊通讯员)