

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

蒸氣催化含高矽質波索蘭材料之水泥漿體

巨微觀性質研究

The Macro- and Micro-Properties of Cement Pastes Containing High Siliceous Pozzolan Materials Made by Steaming Injection

計畫編號：NSC 87-2211-E-009-037

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：彭耀南 國立交通大學土木工程學系

一、中文摘要

本研究乃於水泥漿體中添加不同結晶狀態之稻殼灰、矽灰、矽砂並配合使用強塑劑及高性能混凝土之配比觀念分別進行濕拌、乾拌及低溫 (65 - 80°C)、高溫 (120-195)°C 蒸氣催化，試以研究不同鈣矽比及細度、催化溫度、時間等變因微基礎，探討其生成物之差異；藉以尋求改善蒸氣養護終期強度不如一般常溫養護混凝土及提昇預鑄工法之技術。

關鍵詞：蒸氣催化、稻殼灰、強塑劑

Abstract

In this research, the materials used include different crystal states of Rice Husk Ash (RHA) or Silica Fume (SF) applied with concept of mix proportions of HPC etc.. The proper concept of mixing proportion of high performance concrete are used to make the test specimens by methods of wet-mixed steam injection (WMSI), and dry mixed steam injection (DMSI) at temperatures of 65-80°C and 120 -195°C. The test program include the parameters ie., CaO / SiO₂, fineness of RHA

& CF, steaming temperature, steaming time on the properties of hydration products and diffusion depth, degrees of maturity and compressive strength, for evaluating the economic mixing proportion and their hydration mechanism. The purpose of this research is to improve the compressive strength of steaming curing and prepare for the preparation of construction method of precast concrete.

Keywords: Pozzolan Micro- Properties

DMSI Rice husk ash Silica fume

二、緣由與目的

近年來無論國、內外應用此法從事此方面研究雖探及溫度、鈣矽比與水泥水化物之關係，但皆只針對水泥組成之礦物而言 [1-5]；而催化延時、溫度控制、以水泥組成之單礦物或在第一型波索蘭水泥中添加單種波索蘭材料(如高爐熟料、飛灰、矽灰等)後之水化機理方面雖已略具成果[6-14] 蒸氣催化因水化生成物及機理改變故其最終強度比一般常溫養護者晚期強度差 [14]，本計畫選用添加稻殼灰、矽灰材料進行高溫、高壓蒸氣催化之主要目的乃因稻

殼灰、矽灰等皆屬高矽質之波索蘭材料 [15]，而矽在高溫下可促進水化反應 [16]，由於在常溫養護條件下普通混凝土添加稻殼灰無論強度或耐久性皆較佳且具早強特質，故理論上應可改善蒸氣催化混凝土終期強度不如一般養護者之缺失才對。經 X-RAY 繞射分析及 TEM 了解，650°C~ 850°C 燒結稻殼灰，比重為 1.86~2.2；900°C 所燒成之矽結晶晶型應屬 SiO₂ 晶型變體中之 β 石英 (Tridymite(鱗石英) + Wollastonite (矽礦石), β CaSiO₃)；1100°C 高溫燒結所形成之矽結晶應屬 Tridymite + Pseudo Wollastonite, α CaSiO₃ 晶型。1250°C 以上高溫燒結稻殼灰最明顯礦物則屬方石英, Cristobalite(構造系統為正方晶系, Tetragonal), 由於稻殼灰具不規則性及可溶

層 (Soluble layer) 之特質，故等重之灰量因組織構造不同或構造相同密度不同皆會影響溶解度。故除藉稻殼灰、矽灰中所含大量 SiO₂ 與 C-H 反應成更多之 C-S-H 膠體之機理外更希望探索出矽質波索蘭材料組織構造及可溶層對蒸氣催化混凝土之影響。如能理解上述矽質波索蘭材料之高、低溫水化機理，則可利用此等天然廢料達到降低預鑄混凝土成本及兼顧環保之雙重效益。而進一步將乾拌蒸氣催化工法用以製造月球混凝土方具可行性。

三、研究計畫與方法

3-1 試驗變數：如表一。

表一 試驗變數

條件 材 料	蒸氣催化(°C)						預置期(小時)			恆溫時間(小時)		
	65	80	120	150	180	180 加壓	2	4	12	4	8	12
稻殼灰(650°C)	△	△					△	△		△	△	△
稻殼灰(850°C)	△	△		△	△	△	△	△	△	△	△	△
矽砂(粗)	△	△	△	△	△		△	△		△	△	△
矽砂(細)	△	△	△	△	△		△	△		△	△	△
矽灰	△	△	△	△	△		△	△		△	△	△
備註	鈣矽比：1.2、1.6、2.0、3.0(純水泥漿)											

3-2 試驗項目：

1. 坍度及流度試驗。
2. 抗壓試驗。
3. 乾縮試驗。
4. SEM 觀測。
5. NMR 分析。

4-1 經研磨矽砂於標準養護 120 天所得之抗壓強度相差不大，但於蒸氣催化養護(溫度 180°C)時，在預置期 4 小時情況，經研磨矽砂強度高於未研磨矽砂。

4-2 添加矽砂組在相同鈣矽比及恆溫時間，催化溫度越高，所得之抗壓強度越大。

4-3 添加矽砂組在相同鈣矽比與催化溫度固定情況下，恆溫時間越長，所得之抗壓強度越大，但在蒸氣催化溫度 180°C 時，恆

四、結果與討論

溫時間 24 小時所得之強度反而低於恆溫時間 12 小時者。

- 4-4 添加矽砂組於高溫蒸氣催化養護之情況 (100°C 以上), 預置期 2 小時 強度高於預置期 4 小時, 但於低溫 90°C, 則預置期 2 小時和預置期 4 小時之強度相近, 但於低溫 60°C, 則預置期 4 小時強度高於預置期 2 小時, 為催化溫度不同其水化生成物不一樣所致。
- 4-5 添加矽砂組於蒸氣催化溫度於 180°C 而恆溫時間 12 小時, 較標準養護 120 天之強度高很多, 可見蒸氣催化有助於水泥砂漿的強度之提早出現。
- 4-6 添加矽砂組其蒸氣催化溫度 60°C 而恆溫時間 12 小時, 比標準養護 28 天之抗壓強度低, 而催化溫度 90°C, 催化齡期 12 小時之抗壓強度接近標準養護 28 天之抗壓強度, 催化溫度大於 120°C 者, 其抗壓強度均大於標準養護 28 天者。
- 4-7 添加矽砂組經由 SEM 微觀結構分析, 最佳蒸氣催化養護模式(催化溫度 180°C, 催化時間 12 小時, 預置期 2 小時)之微觀結構非常緻密, 而標準養護 28 天之微觀結構較疏鬆, 與抗壓試驗所得結果相符。
- 4-8 添加稻殼灰組隨著漿體鈣矽比降低, 稻殼灰之添加量亦隨之增加, 由於稻殼灰為保水性高之材料, 故水膠比必須配合提高才能滿足要求之流度, 尤其是 650 °C 燒結溫度之稻殼灰組織較鬆散, 相同流度情況下水膠比較 850°C 燒結溫度之稻殼灰高。
- 4-9 添加稻殼灰組其 80°C 之催化溫度使試體早期強度較 65°C 高, 但晚期強度並未明顯增加, 甚至比 65°C 催化之強度低, 蒸氣催化溫度之高低就本試驗而言, 主要是影響其水化作用之速率, 以較低溫度催化之稻殼灰水泥漿體, 需經過較長齡期才能達到高溫催化者發展之強度。

4-10 添加稻殼灰組預置期 4 小時之漿體強度大於預置 2 小時者, 故稻殼灰水泥漿體於催化前應予適當之預置期, 俟其達相當程度水化後再予催化, 以免過早蒸氣催化而影響爾後強度發展。

4-11 添加稻殼灰組蒸氣催化時間較長者有較高早期強度, 故對於需要於短時間內達到較高強度之預力工程或緊急工程可採用較高催化溫度及適當延長催化時間。

4-12 添加稻殼灰組隨著鈣矽比降低則漿體中之稻殼灰含量越高, 由於稻殼灰之保水性高使得不同鈣矽比在標準流度範圍內欲採用相同之水膠比將產生拌和困難或泌水情況發生, 故針對不同鈣矽比必須採用不同水膠比來達到標準流度。

4-13 添加稻殼灰組其配比之鈣矽比越低, 乾縮就越大, 主要有兩項原因: (1): 為保持標準流度, 在鈣矽比較低時, 波索蘭取代量增加的情況下, 使用了較多水量, 因此在乾燥環境時, 較多的水份蒸散, 造成較大的乾縮量。(2): 因為波索蘭反應使混凝土毛細孔隙較小, 水份移除後膠體結構所受到的表面張力的反作用力較大, 因此乾縮較明顯, 且 CH 晶體有抑制混凝土收縮的效果, 波索蘭反應消耗 CH 晶體, 也會產生較大的收縮量。

4-14 添加矽灰組矽灰具保水性水, 為達同一流度則鈣矽比愈低者 (矽灰用量愈多) 所需水量愈多, 使得水膠比愈高, 導致抗壓強度較低。

4-15 添加矽灰組蒸氣催化矽灰水泥漿體抗壓強度可達標準養護 28 天者之 70% 以上, 最佳組甚至可達 147%。

4-16 添加矽灰組蒸氣催化矽灰水泥漿體之乾縮量較標準養護者少。

4-17 添加矽灰組蒸氣催化矽灰水泥漿體之彈性模數較標準養護者大。

4-19 添加矽灰組由 NMR 試驗結果得知蒸氣

催組與常溫養護 28 天者比較，蒸汽催組之 CSH 膠體矽離子長度較長。

五、計畫成果自評

本研究對於添加高矽質波索蘭材料之水泥漿體在高、低溫下之蒸汽養護效能分析已獲得相當成果，尤其是預置期、恆溫溫度及恆溫期對於添加高矽質波索蘭材料之水泥漿體之初期與後期抗壓強度的影響程度更為顯著。然因本次研究範圍較大，實驗項目繁雜仍有待進一步研究者如下：

1. 矽砂係採用渥汰華標準砂，價格昂貴，不適用於實務界，如採用本省所產同矽質的三義石英砂或澎湖白砂是否具同效能不得而知。
2. 於蒸氣催化溫度 180°C，在恆溫時間 12 小時至 24 小時之間存有一抗壓強度變差的臨界恆溫時間，可再做實驗找出。
3. 水泥漿體蒸汽養護之後期抗壓強度，本研究只做到 91 天，因此有必要將時間延長，以求得真正後期抗壓強度之變化情形。
4. 稻殼灰組研究採用之試體較實際工程上使用之物件小，且採用之蒸氣催化時程係參考文獻中一般混凝土之養護時程為依據，於工程實際催化時應先與試催，以找出最適當之催化時程，且稻殼灰漿體之敏感度較一般水泥漿體大，所以於試拌前應充份掌握材料特性，以達到需要之品質。由於稻殼灰之燒結溫度及細度對稻殼灰之活性有相當大影響，如何在其製程上加以改進，使稻殼灰之效能提升及降低產製成本降低尚賴進一步研究。

六、參考文獻

- [1] Mindess, S. and J. F. Young, (1981) "Concrete" Prentice - Hall, Englewood Cliff, N. J.。
- [2] Lea, F. M., (1980), "The Chemistry of Cement and Concrete" Edward Arnold Ltd, London.。
- [3] 龔人俠, (1970), "水泥化學概論", pp.133-135, 臺灣區水泥工業同業工會印。
- [4] Regourd, M. (1992) "Microstructure of High

Strength Cement Paste System" Materials Research Society, V01.。

- [5] ACI Committee 516, (1962) "High Pressure Steam Curing : Modern Practice, and Properties of Autoclave Products" Jour. of American Concrete Institute, Vol. 62, No. 8, pp.869~908.。
- [6] 翁仁混, (1992) "含高爐熟料蒸氣水化機理與強度發展之研究", 交通大學碩士論文。
- [7] 邱忠昌, (1993) "乾拌飛灰水泥蒸氣催化其強度發展與水化機理之研究", 交通大學碩士論文。
- [8] 王國宗, (1994) "乾拌砂灰水泥蒸氣催化水化機理與強度發展之研究", 交通大學碩士論文。
- [9] 顏志成, (1994) "不同細度爐石水泥砂漿乾拌蒸氣催化其強度發展與水化機理之研究", 交通大學碩士論文。
- [10] 孔建明, (1994) "飛灰水泥乾拌料之蒸氣催化現象及其混凝土抗壓強度之測試", 交通大學碩士論文。
- [11] 蘇南, (1993) "乾拌/蒸氣混凝土的水化模式、抗壓性質與微結構", 交通大學博士論文。
- [12] 黃甲寅, (1995) "乾拌夯實壓力對高溫蒸氣催化飛灰水泥的強度發展與水化機理", 交通大學碩士論文。
- [13] 林維明, (1997) "蒸氣催化水泥單礦物之水化機理", 交通大學博士論文。
- [14] 趙明欽, (1996) "乾拌蒸氣催化爐石水泥漿體/砂漿過度區物化性質之初步研究" 交通大學碩士論文。
- [15] 吳東昇, (1989) "稻殼灰物化性分析及最適燒結狀況對水泥水化特性之影響", 崇德書局印行, 台北。
- [16] F.I.P., (1988) "Condensed Silica Fume in Concrete" Thomas London, p.37.