# 膠結漿料組成對混凝土性質影響之研究

謝素蘭

南亞技術學院建築系

## 摘　要

混凝土係由惰性固體粒料及膠結漿體組合而成之水泥基質複合材料，其中膠結漿料則由水、水泥及卜作嵐材料組成，本文主要應用 Fuller 級配曲線模擬混凝土之固體顆粒緻密堆積分佈曲線，以求得最少空隙量 *Vv*，並設計不同膠結漿料組成之混凝土，分別量測混凝土抗壓強度、水泥強度效益、超音波速、表面電阻及氯離子電滲量等巨觀性質，以及 SEM 之微觀結構，藉以探討膠結漿料組成對混凝土巨微觀性質之影響。結果顯示，應用 Fuller 級配曲線配比模式設計之混凝土，膠結漿質愈佳，混凝土早期強度愈高，但晚期強度反而水泥漿用量越少，其硬固性質愈佳；耐久性指標試驗中，則顯示固體粒料堆積愈緻密，膠結漿料組成愈多，表面電阻及抵抗氯離子滲透能力較佳。

關鍵字：混凝土、膠結漿料、卜作嵐材料、巨微觀性質、耐久性

*E-mail addresses: sslan@nanya.edu.tw , Tel: 03 -4361070#3103　Fax: 03-4372193

# THE STUDY ON MACRO-MICRO PROPERTY OF CONCRETE BY CEMENTITIOUS MATERIAL

Su-Lan Hsieh

Department of Architecture, Nanya Institute of Technology, Jhongli, Taiwan

## Abstract

The concrete mixtures are both particulate composite materials in that they essentially consist of a single continuous phase, and a single discontinuous particulate phase. The composite of discontinuous particulate phase are water, cement and pozzolanic material. This paper mainly discussed the macro-micro properties of concrete for different cemcntitious material composite used Fuller's gradation curve. The Fuller's gradation curve is applied to enable fully packing with all solid particles. Then, the least void volume of paste (*Vv*) can be obtained. Mixtures with concrete of different cementitious material composite were designed. Such macro properties included compressive strength, the strength efficiency of cement, pulse velocity, electrical resistivity and chloride ion permeability were also measured. SEM microscopy were analysied. The effect of concrete on macro-micro property used different cementitious material composite. The results show as the same w/b and age, if no imperfection is involved, compressive strength, ultrasonic pulse velocity, electrical resistance, and Chloride Penetration are linear proportion, Concrete specimens with optimal paste thicknesses are experimented to seek explanations for problems of concrete, if the cementitious material is more, the durability is increased, such as electrical resistivity and chloride ion permeability.

**Key word:** Concrete, Cementitious material, Pozzolanic material, macro-micro property, Drability

*E-mail addresses: sslan@nanya.edu.tw , Tel: 03 -4361070#3103 Fax: 03-4372193

# 壹、前言

混凝土係由連續漿體相(水泥基質料)和不連續相(粒料)所組合而成，如圖 1 所示。傳統水泥混凝土由水泥、水及粒料組合而成，膠結料純粹為水泥和水所形成的漿體；但近代混凝土科技中，卻經常添加兩種法寶以解決混凝土結構物耐久性與施工問題，即卜作嵐材料和強塑劑，其中卜作嵐材料可視為填充空隙的惰性粒料，亦可作為與水泥水化產物產生次膠結反應的連續性膠結料，因此近代混凝土中水泥基質料的組合較為複雜，包括水泥和卜作嵐礦粉摻料(矽灰、飛灰、爐石等)，而加入礦物細粉的塑化水泥基質漿料，原本絮凝在一起的水泥顆粒，產生分散的情形，如圖 2 所示。

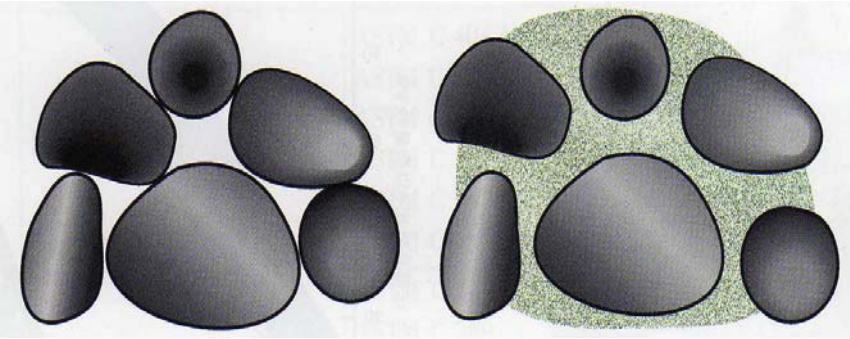


圖 1 混凝土之連續漿體相與不連續相

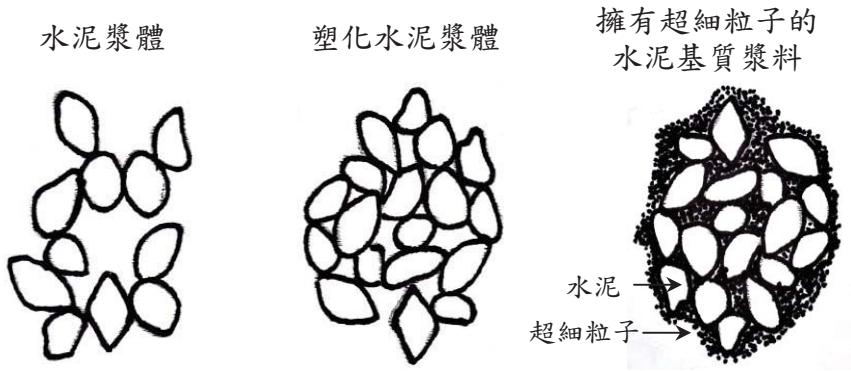
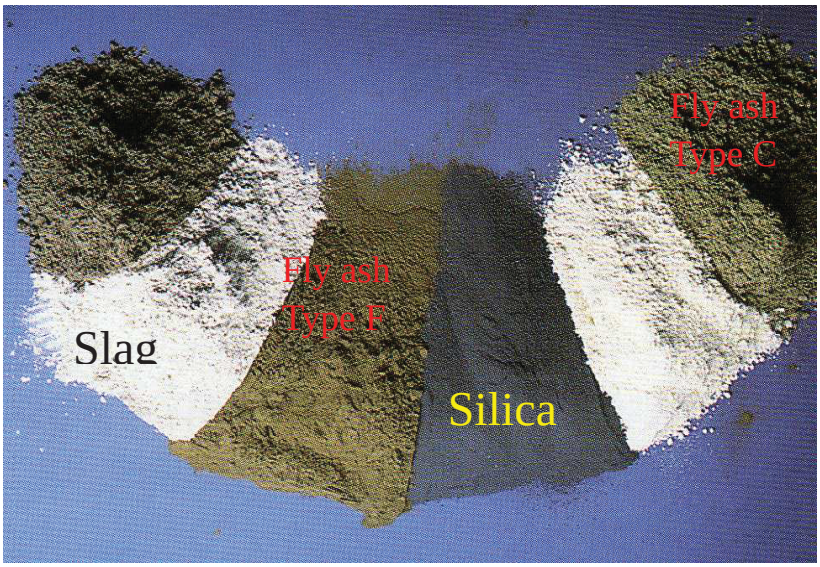



圖 2 添加超細粒礦粉水泥基質料的顆粒分散變化

膠結料中的卜作嵐材料包括飛灰、爐石粉、矽灰等礦粉，其粉末型態如圖 3 所示[1,2]，各種卜作嵐材料的化學特性，飛灰之主要組成為 $SiO_2$ 及 $Al_2O_3$ 之粘土組成，稻殼灰及矽灰主要以 $SiO_2$ 為主要成份（高達 88%以上），爐石粉則以 $SiO_2$ 及 CaO 為主要成分。F 類飛灰及稻殼灰離開水泥甚遠，所以只有卜作嵐反應作用。而爐石粉和 C 類飛灰則與水泥接近，所以兼具有膠結性及卜作嵐二種反應特性。這些卜作嵐材料以稻殼灰及矽灰之卜作嵐活性最大，爐石粉則因具膠結性特性而居次，F 類飛灰反應最慢，但反而具有清潔鹼質物之功能，能固化水泥漿中佔 20%量的 CH，可見這些不同的卜作嵐，基本功能不同，也各具互補特性，使用者宜充分瞭解，掌握材料特性[3~8]。




對於加入礦粉摻料於混凝土之行為，Y. L. Wong 等人研究顯示[9]，添加 15%飛灰之混凝土，其韌性指數及抗滑移能力增加，但飛灰添加量高達 45~55%時，則是呈現降低的趨勢，顯示適量的飛灰有助於提高粒料界面區能量。以飛灰取代水泥的混凝土，當飛灰添加量超出 60%以上，絕對是不利的，除非有特別的對策[10~15]。不過由物理化學的理念，只要添加飛灰能夠使混凝土密度最大，換言之，固定水膠比品質下，密度愈大，水泥漿愈少，則長期強度畢竟會是最高的，依據傳統 ACI 配比方法所計算水膠比（W/B），由 0.27~0.29 之配比強度發展，而優生即為高性能卜作嵐混凝土，其品質固定，即 W/B=0.27，水泥漿量比（Vp/Vv）由 1.2 增至 1.6 的配比強度發展圖，1 天強度傳統 ACI 之強度甚高，但 365 天後，顯示 Vp=1.2Vv（漿量為粒料間隙的 1.2 倍，以涵蓋 S.t.）會比 Vp=1.6Vv 之配比及傳統混凝土高出甚多[16]，而且優生標示之混凝土強度仍持續在成長。當

然必須注意低水泥漿量下，早期強度會有偏低現象，但 3 天以後的強度已經相當高了。

## 貳、試驗計劃

本研究之水泥基質材料配比設計，係依據 Fuller 級配曲線配比模式設計水泥基質材料，Fuller 級配曲線配比模式之基本理念，首先以惰性固體顆粒級配曲線為架構，使粒料達到緻密堆積的效果，再針對結構物工程需求決定最適水泥基質裹漿料之「量」與「質」，並藉由卜作嵐的填塞與次膠結反應，達到永續耐久的效果，其配比設計之矩陣式如下：其中膠結料分為二組成(水泥和矽灰)及四組成(水泥、爐石、飛灰和矽灰)系統；其次考慮膠結漿「質」的改變，設計三組不同水膠比(w/cm=0.28、0.32、0.4)，而不同膠結漿量的改變為裹漿厚度 t =10 和 30 m。

本研究係採用卜特蘭第 I 型水泥，卜作嵐材料 F 級飛灰、爐石粉及矽灰則分別來自於台灣電力公司、中國鋼鐵公司和 Elken 公司，其物理及化學性質如表 1 所示。經由應用 Fuller 級配曲線配比模式設計之各材料組成，如表 2 所示。

$$
\begin{bmatrix} w_{stone} \\ w_{sand} \\ w_{flyash} \\ w_{silicfume} \\ w_{cement} \\ w_{slag} \\ w_{water} \end{bmatrix}
=
\begin{bmatrix}
K_{sstt} & K_{sstt} & \frac{1}{\gamma_{flyash}} & \frac{1}{\gamma_{silicfume}} & \frac{1}{\gamma_{cemcnt}} & \frac{1}{\gamma_{slag}} & \frac{1}{\gamma_{water}} \\
K_{sstt}+\frac{1}{\gamma_{stone}} & K_{sstt}+\frac{1}{\gamma_{sand}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & \frac{P_{w_1}}{P_{w_2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & \frac{P_{w_1}}{P_{w,3}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & \frac{P_{w_1}}{P_{w_4}} & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \lambda & \lambda & \lambda & \lambda & -1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \xi & \xi-1 & 0
\end{bmatrix}^{-1}
\begin{bmatrix} -V_v \\ 1-V_a-V_v \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}
$$

表 1、各膠結料之物理和化學性質

| Items | | Cement | Fly ash | Slag | Silica fume |
|---|---|---|---|---|---|
| Chemical | $SiO_2$ | 22.0 | 60.58 | 55.17 | 84.04 |
| | $Al_2O_3$ | 5.6 | 18.54 | 11.13 | 0.43 |
| | $Fe_2O_3$ | 3.4 | 11.39 | 0.6 | 0.71 |
| | CaO | 62.8 | 5.24 | 7.6 | 2.01 |
| | MgO | 2.6 | 1.67 | 0.24 | 2.87 |
| | $Na_2O$ | 0.4 | 0.51 | 1.0 | 0.74 |
| | $K_2O$ | 0.8 | 1.23 | -- | 6.26 |
| | $SO_3$ | 2.1 | 0.58 | -- | – |
| | $P_2O_3$ | -- | | -- | 1.93 |
| | L.O.I. | 0.5 | 4.9 | 0.3 | 1.0 |
| Physical properties | Specific gravity | 3.15 | 2.17 | 2.85 | 2.2 |

表 2　混凝土配比表(1 $m^3$ 混凝土)

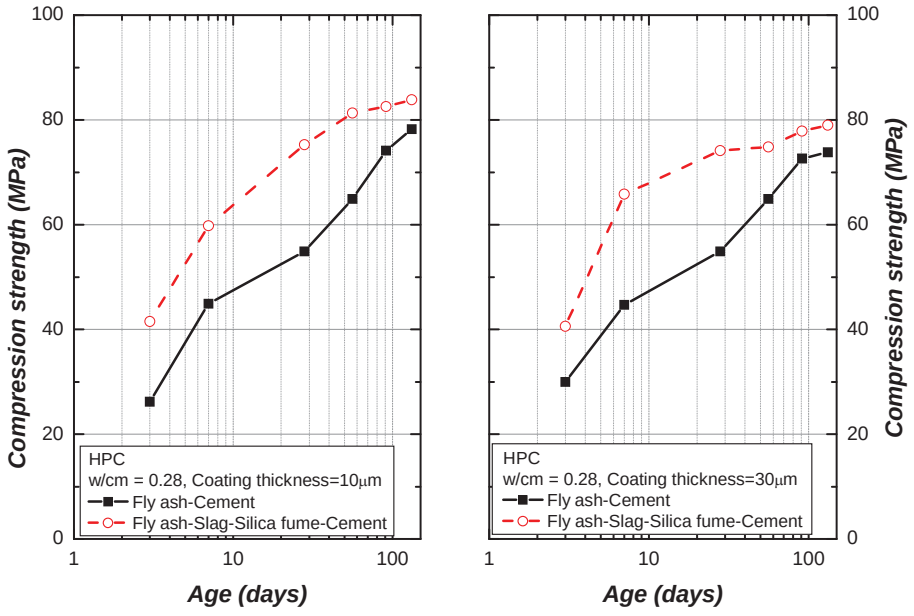
| 膠結料型式 | 厚度 ($\mu m$) | 水膠比 (w/cm) | 粗粒料 ($kg$) | 細粒料 ($kg$) | 飛灰 ($kg$) | 爐石 ($kg$) | 矽灰 ($kg$) | 水泥 ($kg$) | 總用水量 ($kg$) | SP ($kg$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 四組成 | 10 | 0.20 | 769 | 935 | 114 | 123 | 24 | 370 | 126 | 12.3 |
| | 30 | | 716 | 870 | 106 | 148 | 23 | 443 | 144 | 12.2 |
| 二組成 | 10 | | 912 | 878 | 170 | -- | -- | 325 | 139 | 5.5 |
| | 30 | | 834 | 803 | 155 | -- | -- | 440 | 167 | 4.3 |
| 四組成 | 10 | 0.32 | 769 | 935 | 114 | 102 | 24 | 307 | 153 | 3.0 |
| | 30 | | 716 | 870 | 106 | 124 | 23 | 371 | 175 | 3.4 |
| 二組成 | 10 | | 912 | 878 | 170 | -- | -- | 294 | 149 | 3.2 |
| | 30 | | 834 | 803 | 155 | -- | -- | 403 | 179 | 2.3 |
| 四組成 | 10 | 0.40 | 769 | 935 | 114 | 86 | 24 | 259 | 174 | 2.3 |
| | 30 | | 716 | 901 | 110 | 96 | 23 | 289 | 187 | 2.1 |
| 二組成 | 10 | | 912 | 878 | 162 | -- | -- | 294 | 182 | 1.5 |
| | 30 | | 834 | 803 | 155 | -- | -- | 341 | 198 | 1.2 |

# 參、結果與討論

## 一、抗壓強度

不同膠結料混凝土抗壓強度與齡期關係，如圖 4 所示，當固定膠結漿質 w/cm = 0.28，裹漿厚度 $t$ = 10μm 時，二組成膠結料混凝土 28 天抗壓強度為 54.9 MPa，而四組成膠結料混凝土則為 64.6 MPa，顯示四組成膠結料混凝土強度較高，晚期強度之趨勢亦同，因此膠結料愈多組成，參與堆積之粒級愈多元，將有助於填充空隙 及卜作嵐反應的發生。當堆積粒料之最大粒徑為粗粒料時，以膠結料愈多組成之混凝土強度較高

傳統硬固混凝土強調抗壓強度與水灰比成反比，而加入卜作嵐材料之水泥基質材料，其抗壓強度則與水體積濃度($V_w/V_{cementitious}$)存在一負相關性，本研究之水泥基質材料抗壓強度與水體積濃度之回歸關係，如圖 5 所示，顯示其抗壓強度隨水體積濃度的增加而降低，而二組成膠結料混凝土之降低率較大，膠結料混凝土齡期 28 天及 132 天之關係式。當固定膠結漿質 w/cm = 0.28，齡期 28 天時，二組成膠結料混凝土以裹漿厚度較厚者之強度較高，但四組成膠結料混凝土則是水體積濃度維持較低範圍，其裹漿厚度愈低，抗壓強度愈高。




(a) $t$ = 10μm　　(b) $t$ = 30μm

圖 4 不同膠結料混凝土之抗壓強度與齡期關係

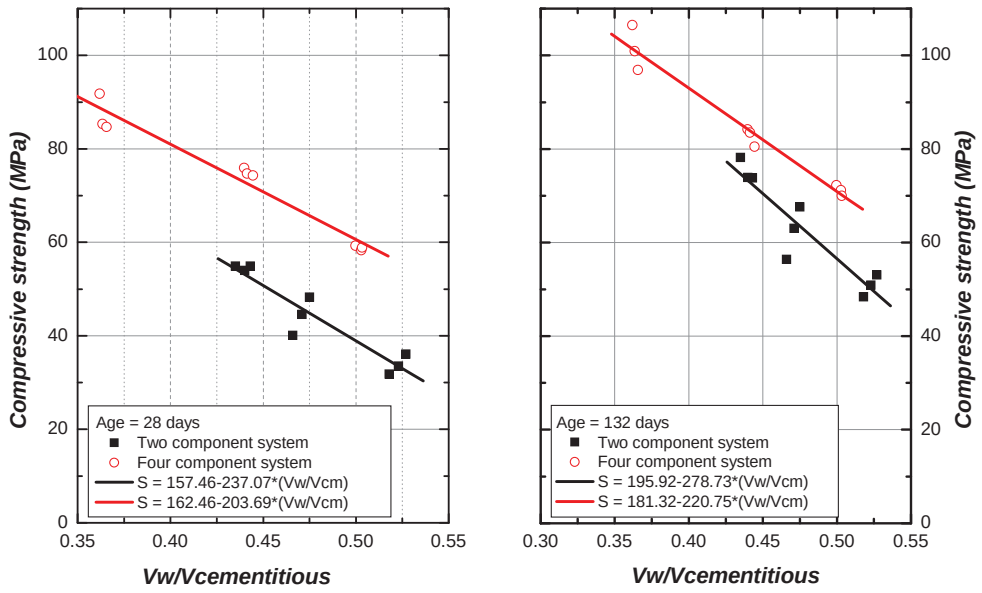
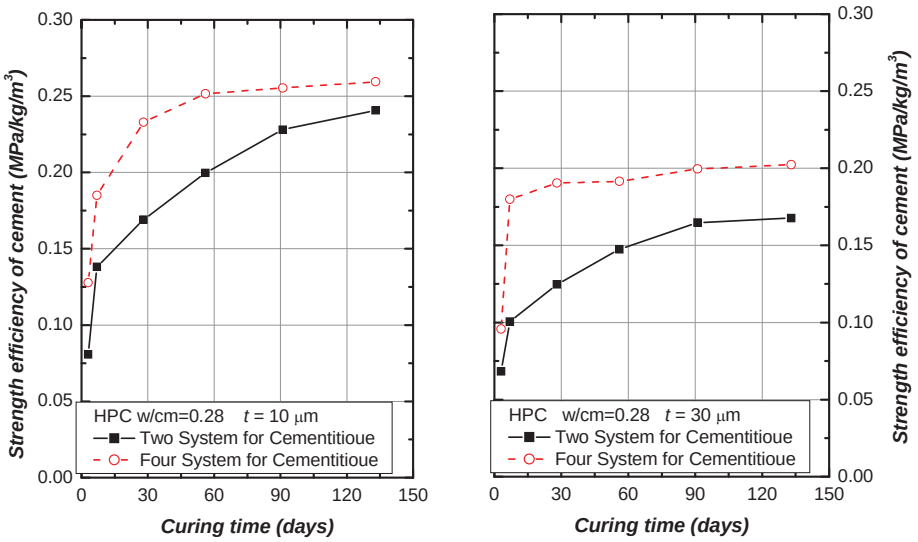



圖 5 不同膠結料混凝土之水體積濃度與抗壓強度回歸關係

## 二、水泥強度效益

不同膠結料混凝土水泥強度效益與齡期之關係，如圖 6 所示，當固定膠結漿質與裹漿量 $t$ = 10μm 時，齡期 28 天之二組成及四組成膠結料混凝土，其水泥強度效益分別為 0.17 及 0.23 Mpa/kg/m$^3$，顯示混凝土水泥強度效益隨膠結料組成及含量的增加而增加，而裹漿厚度愈低，水泥強度效益愈高，因此混凝土中膠結料以多組成堆積模式之效益較高。

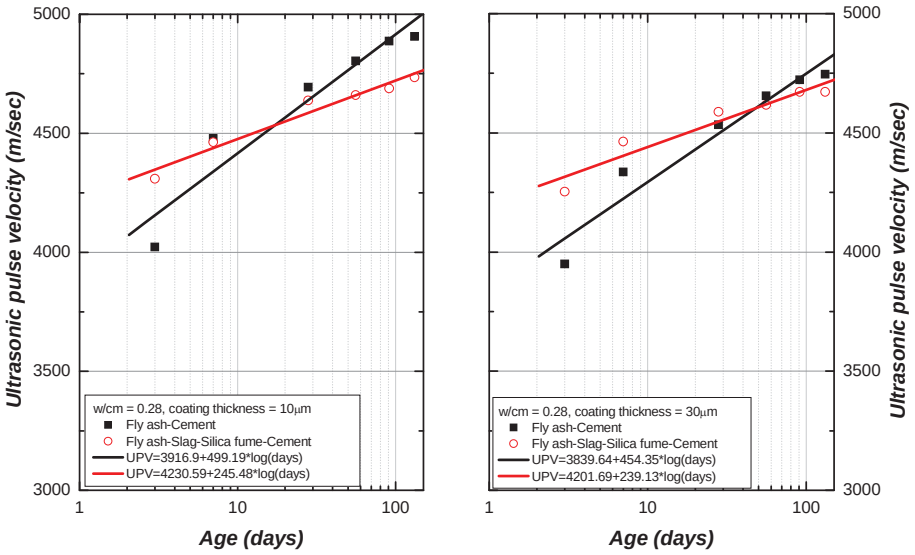



(a) $t$ = 10μm (b) $t$ = 30μm

圖 6 不同膠結料混凝土之水泥強度效益與與齡期關係

## 三、超音波速率

不同水泥基質材料超音波速率與齡期之關係，如圖 7 所示，其中膠結料混凝土，當固定膠結漿質 w/cm = 0.28 及裹漿厚度 t = 10μm 時，二組成及四組成膠結料混凝土齡期 28 天之超音波速率分別為 4392 及 4645 m/sec，顯示膠結料種類及含量愈多，其混凝土內部愈緻密，但齡期 91 天後則是兩種混凝土相當，固定膠結漿質 w/cm = 0.40 之配比亦有相同趨勢。當固定膠結漿質 w/cm = 0.28，裹漿厚度 $t$ = 10μm 時，齡期 3 天之二組成及四組成膠結料混凝土超音波速率分別為 4022 及 4309 m/sec，而齡期 132 天則分別為 4907 及 4735 m/sec，顯示早期之混凝土緻密性為四組成膠結料混凝土較高，但由於四組成膠結料係包含水泥、矽灰、飛灰及爐石，其中矽灰容易形成微細裂縫，導致四組成膠結料混凝土之晚期緻密性較低，且隨齡期增加之速率降低。




(a) $t$ = 10μm　　(b) $t$ = 30μm

圖 7 不同膠結料混凝土之超音波速率與齡期回歸關係

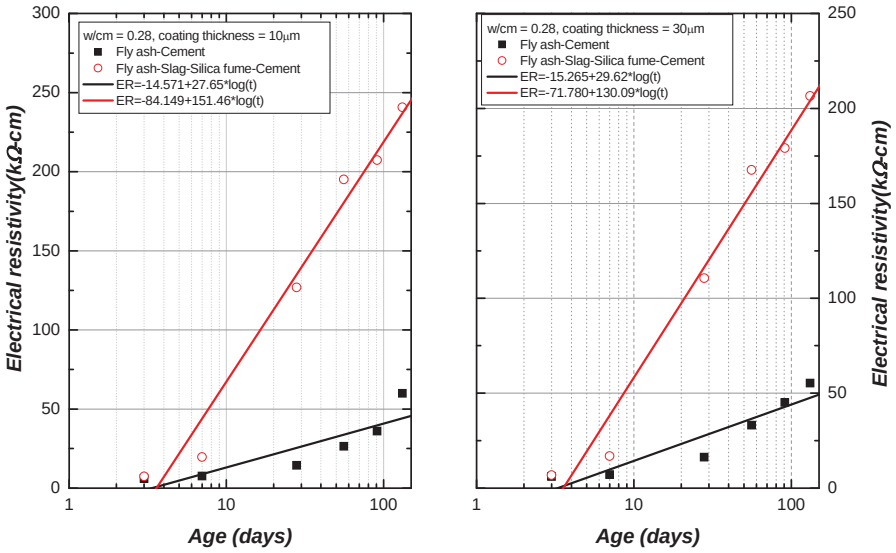
## 四、表面電阻

本研究採用 C.N.S Electronics LTD 所生產之 Concrete Resistivity Meter 四極式電阻量測儀測定混凝土之表面電阻，不同膠結料混凝土表面電阻與齡期之回歸關係比較，如圖 8 所示，當固定膠結漿質 w/cm = 0.28 及裹漿厚度 t = 10μm 時，齡

期 28 天之二組成及四組成膠結料混凝土表面電阻分別為 13 及 126.9 kΩ，而齡期 132 天則分別為 58.1 及 240.8 kΩ，如圖 8(a)所示，顯示四組成膠結料混凝土之固體顆粒能同時填塞微米(μm)及奈米(nm)空隙，相較於僅加入飛灰之二組成膠結料混凝土，顆粒間之緻密度較高，孔隙較小，水化產物之填塞效果佳，使其表面電阻值較高，且隨齡期成長之增加率較大。其它裹漿厚度之比較，亦有相同趨勢。

## 五、氯離子滲透

針對不同水泥基質材料氯離子電滲量與水體積濃度回歸關係之比較，如圖 9 所示，其中膠結料混凝土之氯離子電滲量隨水體積濃度的增加而增加，而二組成膠結料混凝土的增加率較高，當固定水體積濃度時，其電滲量亦較高，主要由於飛灰僅能填塞微米(μm)孔隙，無法填塞奈米(nm)級孔隙，使水分子有其滲透路徑，導致僅加入飛灰的水泥基質材料滲透性較高，而同時加入爐石、飛灰及矽灰之膠結料混凝土，因矽灰顆粒較飛灰細，更能增加填塞效果，以阻擋水分子的滲透路徑。就整體而言，以符合 Fuller 固體粒料體積比率，達到物理性的緻密堆積法則，再利用膠結料的化學反應產物填塞微米(μm)孔及奈米(nm)孔，將使整個水泥基質材料系統更緊密完整。若不考慮物理性緻密堆積，在固體顆粒與膠結漿料的界面，既使有化學反應物，亦無法完全填塞。




(a) $t$ = 10μm　　(b) $t$ =30μm

圖 8 不同膠結料混凝土之表面電阻與齡期回歸關係

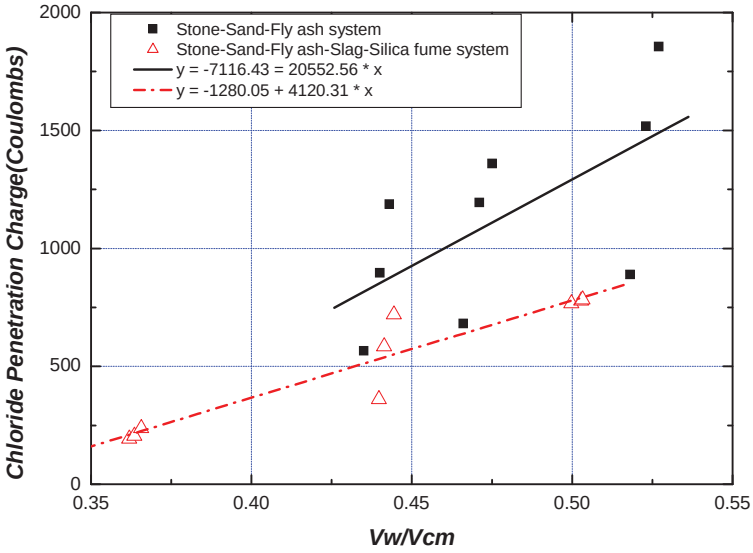



圖 9 不同水泥基質材料水體積濃度與氯離子電滲量回歸關係

## 六、微觀形態

不同組成膠結料混凝土之微觀形態，如圖 10 所示，由於二組成膠結料混凝土僅加入飛灰參與堆積，只能填塞微米空隙，且其使用量較四組成膠結料混凝土高，因此齡期 7 天時之內部構造較鬆散，而四組成膠結料混凝土之固體顆粒表面則覆蓋矽灰微細顆粒；齡期 56 天時，顆粒空隙間可觀察到 C-S-H 及 CH 水化膠體，其中四組成膠結料混凝土之 C-S-H 上則覆蓋矽灰微細顆粒，顯示當矽灰產生卜作嵐反應後即可強化低密度之水泥水化膠體；在 132 天長期成長後，二組成膠結料混凝土中，飛灰表面覆蓋著微細生成物，但玻璃圓球界面仍存在孔隙結構，而四組成膠結料混凝土則是類似人工石。

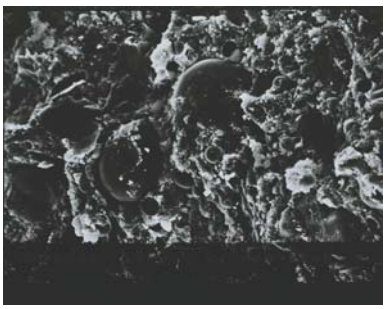
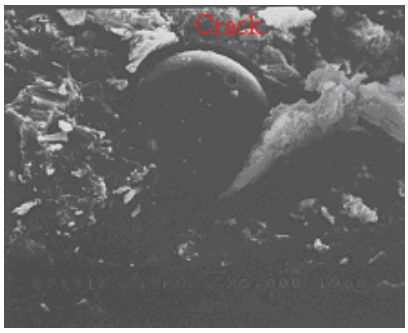
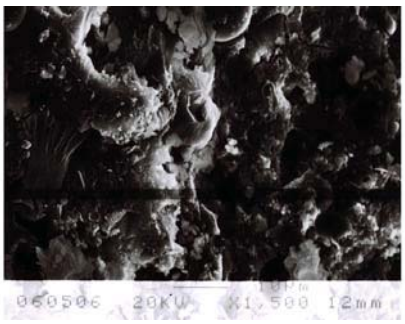
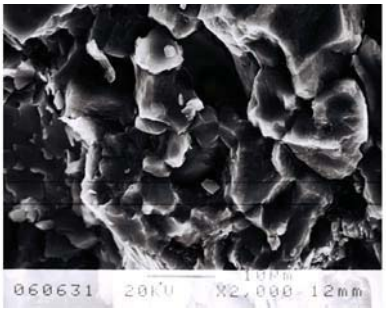
| | | |
|---|---|---|
| Two component<br><br>(w/cm=0.32) |  |  |
| | 7days | 132days |
| Four component<br><br>(w/cm=0 .28) |  |  |
| | 7days | 132days |

圖 10 不同膠結料混凝土微觀形態比較

## 肆、結論與建議

經由上述之結果，可得以下結論與建議：

1. 早期之混凝土緻密性為四組成膠結料混凝土較高，但由於四組成膠結料係包含水泥、矽灰、飛灰及爐石，其中矽灰容易形成微細裂縫，導致四組成膠結料混凝土之晚期緻密性較低，且隨齡期增加之速率降低。
2. 四組成膠結料混凝土之固體顆粒能同時填塞微米(μm)及奈米(nm)空隙，相較於僅加入飛灰之二組成膠結料混凝土，顆粒間之緻密度較高，空隙較小，水化產物之填塞效果佳，使其表面電阻值較高，且隨齡期成長之增加率較大。
3. 膠結料混凝土之氯離子電滲量隨水體積濃度的增加而增加，其中同時加入爐石、飛灰及矽灰之四組成膠結料混凝土，因矽灰顆粒較飛灰細，更能增加填塞效果，符合Fuller固體粒料體積比率，達到物理性的緻密堆積法則，使整個水泥基質材料系統更緊密完整，以阻擋水分子的滲透路徑；若不考慮物理性緻密堆積，在固體顆粒與膠結漿料的界面，既使有化學反應物，亦無法完全

填塞。

4. 由於二組成膠結料混凝土，缺少矽灰的填塞，在飛灰玻璃圓球界面仍存在孔隙結構，但四組成膠結料混凝土則在C-S-H上覆蓋矽灰微細顆粒，當矽灰產生卜作嵐反應後即可強化低密度之水泥水化膠體。
5. 若考慮混凝土的永續耐久使用，建議混凝土應添加飛灰、爐石及矽灰等不同粒徑之卜作嵐材料，以達到物理性的緻密填塞效果。

## 符號表

| | |
|---|---|
| $Pw_i$ | 第 $i$ 種粒料之粒料重量比(%w) |
| Ksst | 單位重粒料混合物之總表面積，$m^2/kg$ |
| $t$ | 包裹漿厚，$\mu m$ |
| S | 單位體積混凝土之粒料總表面積，$m^2/m^3$ |
| $w_{stone}$ | 粗粒料用量，$kg/m^3$ |
| $w_{sand}$ | 細粒料用量，$kg/m^3$ |
| $w_{flyash}$ | 飛灰用量，$kg/m^3$ |
| $w_{cement}$ | 水泥用量，$kg/m^3$ |
| $w_{slag}$ | 水淬爐石用量，$kg/m^3$ |
| $w_{water}$ | 用水量，$kg/m^3$ |
| $w_{SP}$ | 強塑劑用量，$kg/m^3$ |
| $\lambda$ | 水膠比，$(water + SP)/(cement + flyash + slag)$ |
| $\xi$ | 水淬爐石取代水泥比，$slag/(cement + slag)$ |

## 參考文獻

1. Kosmatka, S.H., B. Kerkhoff, and W.C. Panarese, "Design and Control of Concrete Mixtures", Portland Cement Association, Skokie, Illionois, U.S.A., pp.65-70, 2003.
2. Taylor, H. F. W., "Cement Chemistry", Thomas Telford Publishing, London, pp.477, 1997.
3. Tennis, Paul D. and Jennings, Hamlin M., "A Model for Two Typrs of Calcium Silicate Hydrate in the Microstructure of Portland Cement Paste", Cement and Concrete Research, Pergamon, pp.855-863, June 2000.

4. Aitcin, P.C., and A., Neville, “High Performance Concrete Demystified,” Concrete International, Vol.15, No.1, pp.21-26, 1993.
5. **Mehta, P.K., and J.M. Montliro, "Concrete-Structure", Properties and Materials, Prentice-Hall, 2003.**
6. Fernadez-Jimenez, A., A. Palomo and M. Criado, “ Microsture development of alkali-activated fly ash Cement : adescriptive “, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No., 2005, pp. 1204-1209.
7. 黃兆龍，「簡編混凝土性質與行為」，詹氏書局，ISBN 957-705-312-2, 2005。
8. Kosmatka, S.H., B. Kerkhoff, and W.C. Panarese, "Design and Control of Concrete Mixtures", Portland Cement Association, Skokie, Illionois, U.S.A., pp.65-70, 2003.
9. Wong, Y. L., L. Lam, C., S. Poon, F. P. Zhou, “Properties of fly ash-modified cement mortar-aggregate interfaces”, Cement and Concrete Ressearch 29, 1999.
10. YazVcV, H., S. AydVn, H. Yigˇiter and B. Baradan, Effect of Steam curing on Class C High-Volume Fly Ash Concrete Mixtures, Cement and Concrete Research 35, pp.1122–1127, 2005.
11. Hana, S.H., J.K. Kimb and Y.D. Park, Prediction of Compressive Strength of Fly Ash Concrete by New Apparent Activation Energy Function, Cement and Concrete Research 33, pp.965–971, 2003.
12. Sahmaran, M., and I.O. Yaman, Hybrid Fiber Reinforced Self-Compacting Concrete with a High-Volume Coarse Fly Ash, Construction and Building Materials 21, pp.150–156, 2007.
13. Yen, T. T.H. Hsu, Y.W. Liu and S.H. Chen, Influence of Class F Fly Ash on the Abrasion–Erosion Resistance of High-Strength Concrete, Construction and Building Materials 21, pp.458–463, 2007.
14. Choi, Y.S., J.G. Kim and K.M. Lee, Corrosion Behavior of Steel Bar Embedded in Fly Ash Concrete, Corrosion Science 48, pp.1733–1745, 2006.
15. 黃兆龍，「高性能混凝土理論與實務」，詹氏書局，台北，2003。