

奈米矽粉對高性能混凝土滲透性之影響

林仁益、沈永年*

Influence of Nano-Silica Powder on the Permeability of High Performance Concrete

R. Y. Lin, Y. N. Sheen*

摘要

本研究探討添加奈米矽粉對高性能混凝土滲透性之影響。以水膠比 (0.32) 與奈米矽粉添加量 (1.2%、1.8%、2.4%) 為試驗變數，經由紅外線光譜儀與場發射掃描式電子顯微鏡分析奈米矽粉之結構形態，並透過氯離子滲透試驗及電阻試驗進行耐久性探討。奈米矽粉經由紅外線光譜儀與場發射掃描式電子顯微鏡分析，證實為奈米級之 Si-O-Si (SiO₂ Cage Structure) 結構，又奈米矽粉於水泥漿體中係以奈米級顆粒均勻分散，故具有緻密強化效果。由耐久性試驗顯示，奈米矽粉高性能混凝土之電阻值約提升 30% 至 42%，滲透係數則低於 100 庫侖，即添加奈米矽粉能有效提升高性能混凝土之耐久性。
關鍵詞：奈米矽粉；滲透性；微結構；場發射掃描式電子顯微鏡。

ABSTRACT

The purpose of the study is to investigate the durability of high performance concrete contain nano-silica powder (NSHPC). The test variables are water-binder ratio (W/B = 0.32) and the quantity of nano-silica powder added to cement (1.2%, 1.8%, 2.4% by weight). Fourier Transformation Infra-Red (FTIR) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were applied to analyze the microstructure properties of nano-silica powder, and the study is to investigate the durability by chloride ion penetration test and corrosion rate. The result shows that the nano-silica powder is true nano-SiO₂ cage structure and identified by FTIR and FE-SEM. Also nano-silica powder increases in the cement paste can and has the compact strengthened effect by the nanoparticles even disperser. The durability test increases concrete of resistance value the nano-silica powder to be possible to promote 30% to 42%, the coefficient of penetration then mostly is lower than 100 coulombs, demonstrated nano-silica powder can effectively promote the concrete durability.

Keywords: Nano-silica powder; Permeability; Microstructure; FE-SEM.

國立高雄應用科技大學土木工程研究所

Department of Civil Engineering, National Kaohsiung University of Applied Sciences.

* 連絡作者：sheen@cc.kuas.edu.tw

1. 前言

摻料之使用為產製高性能混凝土之重要環節，藉由摻料的特性可改善混凝土工作性質並增加流動性。譬如使用飛灰、爐石、矽灰及強塑劑，不僅對混凝土的工作性有很大的助益，且對強度的增加更是重要^[1]。以往混凝土品質只注重施工性及高強度，往往忽略長期的耐久性而縮短結構物之使用年限。而使用卜作嵐材料除了改善漿體孔隙結構使其緻密化外，對混凝土硬固性質與耐久性質亦有正面效益。

矽灰為常用的卜作嵐材料，是一種超細粉末約含有 80 ~ 85% 的 SiO_2 ，平均粒徑約為 0.1 ~ 0.5 μm ，其表面積約為 20000 m^2/kg ^[2]，因矽灰中含有雜質，如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 及 CaO 等，故稱為「矽灰」。混凝土中含有矽灰對增加化學物質侵蝕的抵抗，主要是由於矽灰可使水泥顆粒間的孔隙由形成的矽酸鈣 (C-S-H) 膠體所填充，矽灰與新形成的氫氧化鈣經過化學反應又形成了新的矽酸鈣水化物，產生填充作用及卜作嵐反應；另外原因為矽灰改善了混凝土中水泥漿體之孔隙結構，而減少膠結系統的透水性，使有害離子之傳輸路徑減少，為矽灰對混凝土之力學性質與耐久性質之主要影響因素。矽灰於長齡期時能降低水泥漿體的總孔隙量，並且矽灰水泥漿體之孔隙結構比不含矽灰水泥漿體更緻密，又得知矽灰取代量水泥重量最理想約 10 ~ 15%^[3-5]。矽灰為高反應卜作嵐材料，能與水泥水化鹼性產物反應再生成 C-S-H 膠體強化漿體結構。因顆粒很小故可填充漿體孔隙增加緻密性，可達到較佳之耐久性與超高強度的混凝土。而矽灰亦能有效改善界面結構，主要是基於下面兩個機制^[6-9]：

- (1) 填充效應：由於矽灰之平均粒徑約 0.1 ~ 0.2 μm ，比水泥顆粒的平均粒徑 10 ~ 15 μm 還要小一個級數，故可填充孔隙與增加緻密性。
- (2) 卜作嵐反應：矽灰為活性極高的卜作嵐材料，可與水泥水化生成之氫氧化鈣進行卜作嵐反應。

目前有多種評估混凝土耐久性之試驗方法，其中以混凝土電阻試驗和氯離子滲透試驗為較方便且

快速之檢測方法。混凝土以電阻值與滲透係數作為評估耐久性的指標，原因係電阻值為量測混凝土表面之導電難易程度，而滲透係數是量測氯離子在混凝土內部的滲透能力^[10]，故可將這兩種試驗方法，用於評估混凝土的耐久性。

奈米材料為近幾年來全世界材料研究之新領域；為改善混凝土品質以滿足安全性與耐久性的需求，可於水泥漿基材中加入奈米矽粉 (SiO_2)，以減少水泥漿基材孔隙而強化漿體強度與介面性質，進而改善混凝土之工程性質，使混凝土科技朝向優質化方向發展，提昇混凝土材料品質以更符合耐久性與安全性之需求。凡是論及尺寸大小在 1 ~ 100nm (10^{-9} m) 左右物質之製程技術，或探討這類物質的構造、機能、應用的學問，皆屬於奈米科技之研究範疇。超微粒子(奈米)通常在材料科學領域被提到，是指粒子的直徑小於 100nm。又超微粒子之分散處理，為超微粒子材料應用的主要關鍵技術，即如何有效穩定地分散微粒子為研究各種超微粒子之主要重點^[11]。因單純利用超微粒子微小體積的特性絕對難以發揮其機能，由於超微粒子相當小，其表面活性大且粒子之間的凡得瓦爾力或庫侖力的影響，微粒間很容易凝集在一起，形成尺寸較大的凝集體；而一旦微粒凝集成團塊，原有的活性就會大為降低，甚至完全失去原有特性，故超微粒關鍵技術在於粒子與周圍材料之附著以及粒子配列的控制；能有效的控制超微粒子之分散，使超微粒發揮應有特性。奈米矽粉 (SiO_2) 為奈米科技下的一項新產物，為 99.9% 之高純度 SiO_2 材料，其顆粒平均粒徑約為 25nm。本研究中所使用之奈米矽粉，為卜作嵐材料，其在 C-A-S 三相圖之位置如圖1所示，因屬高純度 SiO_2 材料，由此可預知奈米矽粉對混凝土之工程性質將會有正面之貢獻。

2. 試驗計畫

本研究工作主要分為三個項目；一、以紅外線光譜儀及場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 分析奈米矽粉之基本性質；二、利用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 探討水泥漿體添加奈米矽粉之微

觀結構；三、透過氯離子滲透試驗及電阻試驗進行奈米矽粉高性能混凝土之耐久性探討。研究中高性能混凝土以 $W/B=0.32$ 及奈米矽粉添加水泥重量 1.2%、1.8%、2.4% 為試驗變數，待齡期 3、7、28、56、91、120 天；探討奈米矽粉添加量對高性能混凝土之耐久性影響；其配比資料如表1 所示。

2.1 試驗材料

採用台灣水泥公司所生產之第一型卜特蘭水泥，經檢驗其品質符合 CNS 61 規範要求，其性質如表2 所示。本研究採用之奈米矽粉 (SiO_2)，其物理性質如表3所示。飛灰為台塑麥寮發電廠F級飛灰，其物化性質如表4 所示。本研究採用中聯爐石處理資源化股份有限公司之水淬高爐爐渣粉，材料性質如表5 所示。強塑劑

則採用啟欣股份有限公司出產之化學摻料 (MTP-A460)，使用前以予均勻搖動，使其均勻混合防止沉澱，強塑劑之基本性質如表6 所示。粗細骨材採用高屏溪所生產之骨材，材料經清洗並過篩烘乾後以密封儲，骨材性質如表7 所示。

2.2 試驗變數

本研究之研究變數包括奈米矽粉添加量：分別佔水泥重量 1.2%、1.8% 及 2.4%，及試驗齡期：分別為 3、7、28、56、91 與 120天。

2.3 試驗項目

本研究之紅外線光譜儀 (FTIR) 試驗方法為將樣品置於夾具中，用 FTIR(Digi-Lob FTS-40) 掃描，掃描光譜範圍 $400 \sim 4000cm^{-1}$ ，掃描之解析度為 $8cm^{-1}$ ，掃描次數為 8 次。場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)，係將水泥漿樣品以導電銀膠黏著於銅塊上，置入鍍金機在樣品表面上鍍上一層金薄膜，之後將銅塊固定於基座上，放入 SEM 之機台中進行掃描分析。

混凝土電阻量測則使用四極式電阻儀進行試體表面電阻量測，其試驗步驟為 (1) 將試體處於面乾內飽和狀態。(2) 將四極探針與試體接觸，量測電

阻值。氯離子滲透試驗則依據 ASTM C1202-91、AASHTO T277-891 之規範。將達 91 天齡期的混凝土試體取出，量測氯離子在混凝土內部滲透的能力。

3. 結果與分析

3.1 FTIR 圖譜

奈米矽粉之 FTIR 圖譜分析如圖2 所示，奈米矽粉於 $1120 cm^{-1}$ 有吸收峰 (peak)，又 $1120 cm^{-1}$ 吸收峰為 Si-O-Si 無機叢 (SiO_2 Cage Structure) 結構所呈現的特性吸收峰，因此可知奈米矽粉結構式示意圖，如圖3 所示。

3.2 微觀結構

奈米矽粉之粉末狀態如圖4 所示，顯示奈米矽粉因粒子與粒子之間的吸引力與凡得瓦爾力及表面相當大之活性而造成聚集現象，使得粒子之粒徑變大而非奈米級之微粒，而失去奈米粒子應有之效能，因此在研究中藉由均質機之機械力與用純水作為分散奈米矽粉之主要溶劑，再加入奈米矽粉重量1% 之分散劑，藉由機械力與分散劑之雙重作用下，分散奈米矽粉使其得穩定之粒子徑；且經由場發射掃描式電子顯微鏡以 100000 倍之觀測倍率觀察奈米矽粉之粒徑分佈狀態，如圖5 所示，顯示奈米矽粉之粒子徑約為 25nm，証實本研究中所使用奈米矽粉能有效地分散成奈米級顆粒。圖6 為水膠比 $W/B=0.32$ 之奈米矽粉水泥漿微觀分析圖，顯示奈米矽粉確實以奈米級顆粒均勻分散於水泥漿體中，而填充水泥漿體之微孔隙結構。

3.3 耐久性質

圖7 為在各齡期混凝土電阻值與奈米矽粉添加量之關係，顯示存在正比關。混凝土電阻值隨著奈米矽粉添加量愈多，其電阻值有愈高之趨勢，且於奈米矽粉添加 2.4% 時，在 28 天齡期時電阻值約可提升 30% 至 42%，其電阻值依奈米矽粉添加量大小依序為 $2.4\% > 1.8\% > 1.2\% > 0\%$ ，因添加奈

米矽粉會產生卜作嵐反應而生成低密度的 C-S-H 膠體填塞連通孔隙結構，改變混凝土孔隙溶液中的離子特性使電阻值上升，進而提升混凝土之耐久性。

奈米矽粉高性能混凝土 91 天齡期之氯離子滲透試驗值，如圖8 所示。顯示添加奈米矽粉之高性能混凝土庫侖電量值會較不添加奈米矽粉之混凝土較低甚多，其滲透係數大部份均在 100 庫侖以下，且屬於“可忽略”。由於奈米矽粉之卜作嵐反應，提供混凝土低密度 C-S-H 膠體漿體填塞孔隙，降低孔隙率與孔隙連通性，因此可知添加奈米矽粉之混凝土能有效的產生卜作嵐反應與填充效應，使得混凝土通過電量庫侖值大幅降低。混凝土之滲透係數亦隨著奈米矽粉添加量之增加而有大幅降低之現象，其滲透值依奈米矽粉添加量由大至小依次為 0% > 1.2% > 1.8% > 2.4%；亦驗證混凝土添加奈米矽粉之卜作嵐材料，由於表面積較大加速卜作嵐反應，生成 C-S-H 膠體等水化產物能有效填充孔隙，降低混凝土微結構之孔隙，使奈米矽粉高性能混凝土可揮發極佳的緻密性，有效降低滲透性。

圖9 為奈米矽粉高性能混凝土 (W/B=0.32) 於 91 天齡期電阻值與氯離子滲透係數之關係，顯示混凝土電阻值和氯離子滲透係數成反比，證實混凝土有較佳耐久性時，需具備高電阻值與低氯離子滲透的能力。

4. 結論

本研究係探討奈米矽粉對高性能混凝土耐久性之影響；經由試驗結果分析歸納出以下結論：

1. 由 FTIR 分析證實奈米矽粉為 Si-O-Si 無機叢 (SiO₂ Cage Structure) 結構。
2. 微觀分析顯示奈米矽粉經分散處理後，能有效的分散為奈米級顆粒。
3. 奈米矽粉以奈米級顆粒均勻的分散於高性能混凝土之水泥漿體中。
4. 由耐久性試驗顯示，添加奈米矽粉之高性能混凝土電阻值可提升 30% 至 42%，滲透係數則大多

低於 100 庫侖。並且電阻值越大其滲透係數有愈小之趨勢。

誌謝

感謝國科會專題研究計劃(NCS92-2211-E-151-009)提供相關費用。

參考文獻

1. 沈永年、王和源、林仁益、郭文田，in：“混凝土技術”(ISBN 957-21-4045-X)，全華科技圖書股份有限公司(台灣，台北，2004)，p. 252。
2. J. Yajun and H. C. Jong, "Effects of densified silica fume on microstructure and compressive strength of blended cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) pp. 1543~1548.
3. P. J. Gleize, A. Müller, and H. R. Roman, "Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar", *Cement & Concrete Composites*, 25 (2003) pp. 171~175.
4. R. Duval and E. H. Kadri, "Influence of Silica Fume on the Workability and the Compressive Strength of High-performance Concretes", *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) pp. 533~547.
5. S. Bhanja and B. Sengupta, "Modified water-cement ratio law for silica fume concretes", *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) pp. 447~450.
6. P. K. Mehta and O. E. Gjorv, "Properties of Portland Cement Containing Silica Fume", *Cement and Concrete Research*, 12 (1982) pp. 587~595.
7. P. Delage and P. C. Aitcin, "Influence of Condensed Silica Fume on Pore-Size Distribution of Concretes", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22 (1983) pp. 286~290.
8. C.Y. Hung., and R. F. Feldman, "Influence of

- Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars", *Cement and Concrete Research*, 15 (1985) pp. 285~294.
9. A. J. Allen and R. A. Livingstont, "Relationship Between Differences in Silica Fume Additives and Fine-Scales Microstructural Evolution in Cement Based Materials", *Advanced Cement Based Materials*, 8 (1998) pp. 118~131.
10. 湛淵源、黃兆龍，「混凝土電阻性質與氫離子電滲行為之探討」，*中國土木水利工程學刊*，第十三卷，第二期，2001，第293~302頁。
11. 洪世淇，「奈米微粒子的應用及市場展望」，*化工資訊*，第16-10期，2002，第58~61頁。
- 收到日期：2004年7月31日
 修訂日期：2005年2月23日
 接受日期：2005年3月1日

表1. 奈米矽粉高性能混凝土各材料用量 (Kg/m³)。
 Table 1 Mixture proportions of NSHPC (Kg/m³).

W/B	組別	粗骨材	細骨材	水泥	飛灰	爐石粉	SiO ₂	拌合水	水	強塑劑
0.32	CS0	942	903	253	159	13	0	136	132.2	3.96
	CS1.2	942	903	253	159	13	3.04	136	131.9	4.26
	CS1.8	942	903	253	159	13	4.55	136	131.2	4.98
	CS2.4	942	903	253	159	13	6.07	136	131.3	4.85

表2. 水泥性質。

Table 2 Properties of cement.

項目		CNS 61	檢驗結果
化學成份	SiO ₂	—	21.24
	Al ₂ O ₃	—	4.44
	Fe ₂ O ₃	—	3.44
	CaO	—	64.51
	MgO	Max. 6.0	2.35
	SO ₃	Max. 3.0	2.10
	C ₃ S	—	56
	C ₂ S	—	19
	C ₃ A	—	5.9
	C ₄ AF	—	10.5
	Na ₂ O	—	0.18
	K ₂ O	—	0.59
	燒失量	Max. 3.0	0.98
	不溶殘渣	Max. 0.75	0.12
	游離石灰	—	1.06
鹼含量	Max. 0.60	0.57	
物理性質	細度(m ² /kg)	Min. 280	349
	比重	—	3.16
	健度	Max. 0.80	0.01
	凝結時間 (Vicat)	初凝	Min. 45
終凝		Max. 375	310

表3. 奈米矽粉物理性質。

Table 3 Physical properties of nano-silica powder.

平均粒子徑(nm)	25
比表面積(BET)(m ² /g)	90 ± 20
SiO ₂ 含量(wt%)	99.9
鬆散密度(cm ³ /g)	0.1 ~ 0.15

表4. 飛灰物化性質。

Table 4 Properties of fly ash.

項目		CNS 3036 (F 類)	CNS 3036 (C 類)	檢驗結果
化學成份	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (%)	Min. 70.0	Min.50.0	93.72
	CaO(%)	—	—	4.01
	MgO(%)	Max.5.0	Man.5.0	0.69
	SO ₃ (%)	Max.5.0	Man.5.0	0.33
	含水量(%)	Max.3.0	Man.3.0	0.16
	燒失量(%)	Max.5.0	Man.6.0	2.54
物理性質	比重(%)	Max.5.0	Max.5.0	2.14
	健度(%)	Max.0.8	Max.0.8	0.03
	細度(%)	Max.34	Max.34	15.47

奈米矽粉對高性能混凝土滲透性之影響

表5. 水淬高爐爐渣粉材料性質。

Table 5 Properties of slag.

項目		CNS 12549	檢驗結果
化學成份	SiO ₂ (%)	—	33.89
	Al ₂ O ₃ (%)	—	14.23
	Fe ₂ O ₃ (%)	—	0.35
	CaO (%)	—	42.27
	MgO (%)	—	6.85
	SO ₃ (%)	≤ 4.0	0.35
	鹽基度	≥ 1.4	1.87
	硫化物硫 (%)	≤ 2.5	0.14
	燒失量 (%)	—	0.38
	物理性質	比表面積 (m ² /kg)	≥ 330
#325 篩餘		≤ 20.0	3.4
比重		≥ 2.80	2.89
塚料空氣含量		≤ 12.0	5.38
活性指數		7天 (%)	≥ 75.0
	28天 (%)	≥ 95.0	113.6

表6. 強塑劑基本性質。

Table 6 Properties of SP.

顏色	黃棕色
氮含量	MAX. 500 ppm
離子性	陰離子
PH 值	3.0±1.0
比 重	1.080±0.020

表7. 骨材物理性質。

Table 7 Physical properties of aggregate.

項目	粗骨材	細骨材
比重(SSD)	2.63	2.61
比重(OD)	2.62	2.60
吸水率(%)	1.28	1.29
最大粒徑(mm)	19	—
細度模數(FM)	6.77	2.84
單位重(kg/m ³)	1521	1656

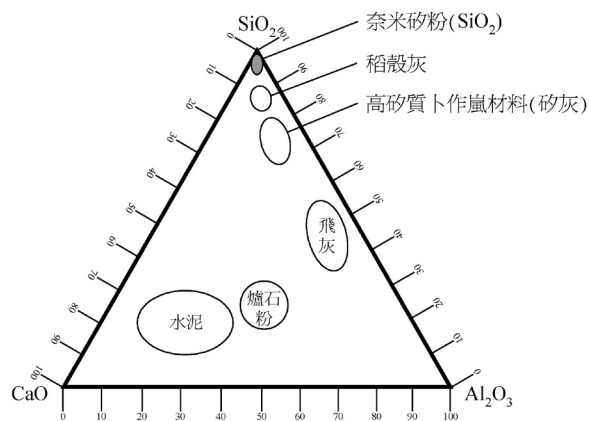


圖1 奈米矽粉 (SiO₂) 之 C-A-S 相位圖。
Figure 1 C-A-S phase diagram of nano-silica powder.

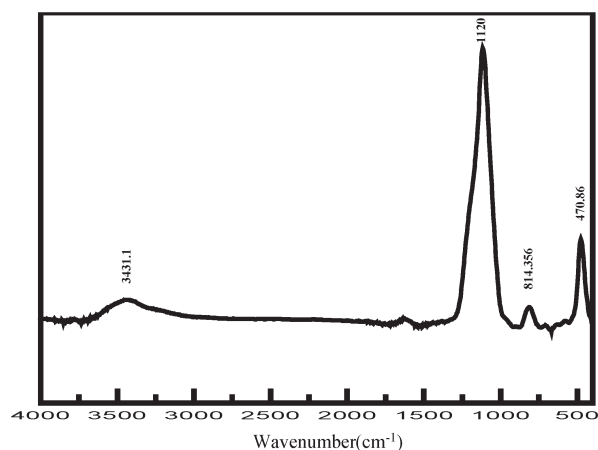


圖2 奈米矽粉紅外線光譜分析圖。
Figure 2 Infrared spectrograph of nano-silica powder.

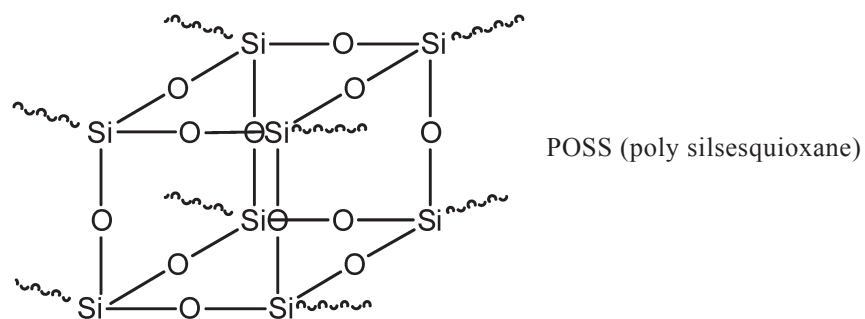


圖3 奈米矽粉結構示意圖。
Figure 3 Schematic structure of nano-silica powder.



圖4 奈米矽粉照片。
Figure 4 Nano-silica powder.

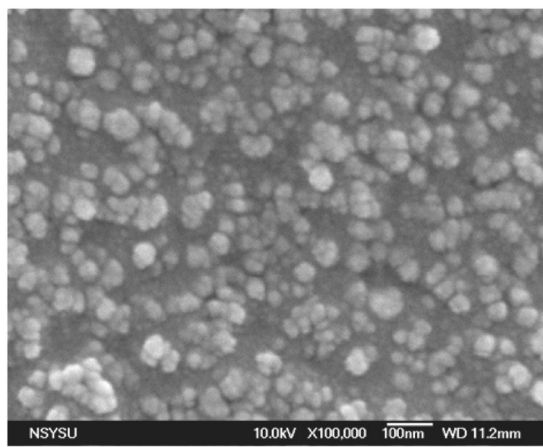


圖5 奈米矽粉微觀分析。
Figure 5 SEM picture of nano-silica powder.

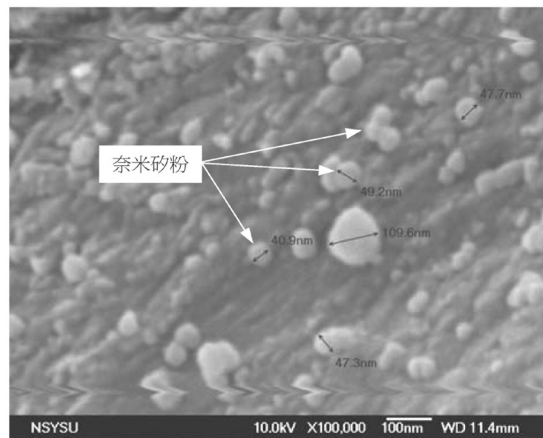


圖6 奈米矽粉水泥漿體。
Figure 6 SEM picture of cement paste containing nano-silica.

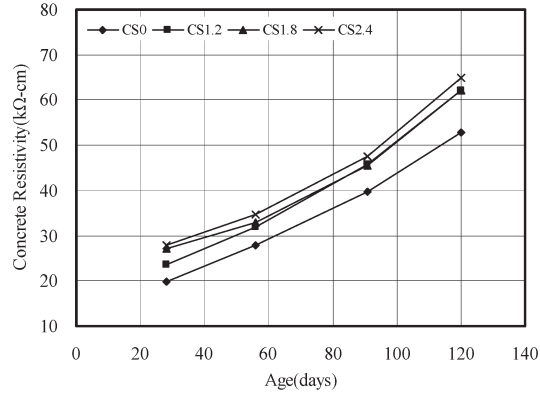


圖7 不同奈米矽粉添加量NSHPC電阻與齡期關係。
Figure 7 Relation between nano-silica and electric on NSHPC.

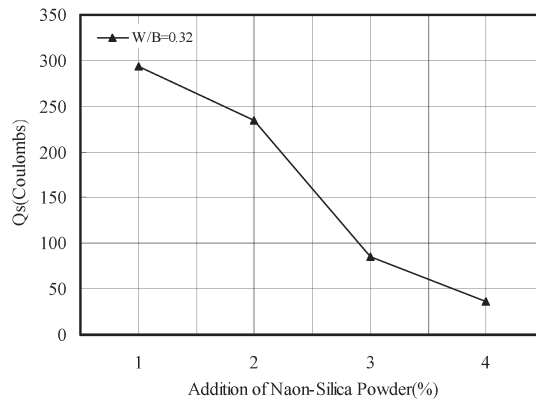


圖8 NSHPC滲透係數與奈米矽粉添加量之關係。
Figure 8 Relation between nano-silica addition and Qs on NSHPC.

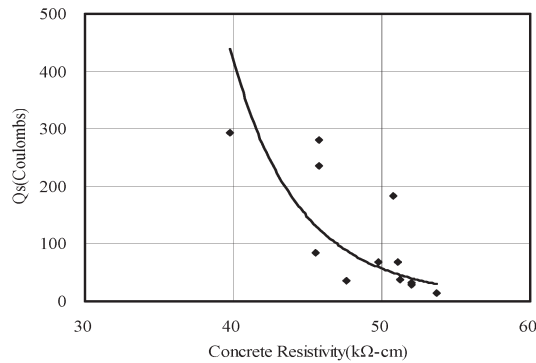


圖9 NSHPC滲透係數與電阻關係。
Figure 9 Relation between Qs and electric resistivity on NSHPC.