

硅烷改性超高性能混凝土的流变性和强度

李传习^{1,2}, 王圣杰², 夏雨航², 张怀宇³, 廖小平³, 黄大成³

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 长沙理工大学土木工程学院, 长沙 410114;
3. 湖南省高速公路集团有限公司, 长沙 410003)

摘 要: 为了降低超高性能混凝土(UHPC)的黏度, 提高其工作性能, 借鉴表面化学的研究成果, 选用具有亲水性官能团的氨基硅烷(KH550)作为 UHPC 混合料的辅助外加剂, 在 UHPC 混合料组分或配合比不变条件下, 研究了水解硅烷配合比和水解硅烷的掺量对 UHPC 力学性能和流变性能的影响, 揭示了 UHPC 力学与流变性能的硅烷改性机制。结果表明: KH550 适合在无水乙醇和去离子水(或自来水)的混合溶剂中水解, 水解最佳的配合比(质量比)为 m_1 (KH550): m_2 (去离子水或自来水): m_3 (无水乙醇)=1.0:3.0:(2.5~5.0), 水解工艺为: 三者混合后, 用玻璃棒搅拌 3 min, 水解 2 h 以上; UHPC 中的最佳硅烷掺量(按与 UHPC 中硅灰的质量比计)为 1%; 可以采用 Bingham 模型描述水解硅烷改性的 UHPC 的流变行为; 基于水解硅烷改性的新拌 UHPC 流变性能大幅提升, 但对力学性能的影响可忽略不计。

关键词: 超高性能混凝土; 硅烷; 水解配合比; 流变性能; 力学性能

中图分类号: TU528.31 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2914-10

网络出版时间: 2023-08-15



Rheology and Strength of Silane Modified Ultra-High Performance Concrete

LI Chuanxi^{1,2}, WANG Shengjie², XIA Yuhang², ZHANG Huaiyu³, LIAO Xiaoping³, HUANG Dacheng³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. College of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;
3. Hunan Expressway Group Co., Ltd, Changsha 410003, China)

Abstract: To reduce the viscosity and promote the workability of ultra-high performance concrete (UHPC), this paper selected aminosilane (KH550) with a hydrophilic functional group as auxiliary admixtures for UHPC mixtures. The effects of the mixture ratio and dosage of hydrolyzed silane on the mechanical properties and rheology of UHPC were investigated. The silane modification mechanism of UHPC was discussed. The results show that KH550 is suitable for hydrolysis in the mixed solvent of anhydrous ethanol and deionized water (or tap water). The optimum hydrolysis ratio (mass ratio) is determined as m_1 (KH550): m_2 (deionized water or tap water): m_3 (anhydrous ethanol)=1.0:3.0:(2.5~5.0). The hydrolysis process is carried out under stirring for 3 min and hydrolyzed for more than 2 h. The optimum silane content in UHPC (calculated according to a mass ratio with silica fume in UHPC) is 1%. The Bingham model can be used to describe the rheological behavior of fresh UHPC modified by hydrolyzed silane. The rheological properties of fresh UHPC modified by hydrolyzed silane are improved, but the effect on the mechanical properties is ignored.

Keywords: ultra high performance concrete; silane; hydrolysis mix proportion; rheology; mechanical performance

超高性能混凝土(UHPC)极低的水胶比(0.14~0.20)、其胶凝材料的高比表面积及高掺量,使得 UHPC 新拌浆体黏度高、工作性能差、经时损失快^[1-3], 这是其现浇施工中面临的重要问题。因此,降低 UHPC

浆体黏度、提高其工作性能成为促进 UHPC 发展的研究动力之一。

近年来,为进一步改善和提高混凝土的力学和施工性能,硅烷越来越受到人们的关注^[4]。硅烷

收稿日期: 2023-04-03。 修订日期: 2023-04-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52078059); 湖南省研究生科研创新项目(QL20220196); 湖南省交通科技项目(202016)。

第一作者: 李传习(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-03. Revised date: 2023-04-14.

First author: LI Chuanxi (1963—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: lichuanxi2@163.com

是一种分散能力比聚羧酸减水剂更好的化学外加剂^[5]。硅烷水解生成硅醇, 硅醇中的硅羟基与胶凝材料表面的羟基发生反应形成化学吸附, 从而提高了胶凝材料的分散性, 降低新拌浆体黏度。目前, 已有较多文献涉及硅烷水解工艺条件的研究, 但由于硅烷的用途不同, 所得出的最佳水解工艺条件各不相同。简洪树^[6]为研究改性钢纤维对 UHPC 的增强增韧效果及其作用机理, 用水解 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)喷洒经 NaOH 清洗后的镀铜钢纤维表面, 烘干, 以得到表面改性钢纤维, 其 KH550 的水解方法为: 在常温下按质量比 m_1 (KH550): m_2 (无水乙醇): m_3 (去离子水)=8:72:20 来配制, 水解时间 1 h 以上。董金美等^[7]和张稳平等^[8]为了提高金属材料耐腐蚀性, 使用 KH550 对金属材料进行表面喷涂。其 KH550 的较佳水解工艺条件: V_1 (KH550): V_2 (去离子水): V_3 (无水乙醇)=1:3:6 (体积比), 水解时间为 5 h, pH 值为 4。张文梅^[9]为了提高金属材料抗腐蚀性及其与有机涂层的粘结力, 在金属表面及环氧涂层、聚乙烯涂层中喷涂或掺入 KH550。其 KH550 水解最佳工艺范围 m_1 (KH550): m_2 (去离子水): m_3 (无水乙醇)=1:(1~3):(5~15), 水解时间均为 2 h 内, 最佳水解温度为 20~40 °C, pH 值为 9~11。刘佳等^[10]为提高纳米粒子的分散性, 将 KH550 作为纳米粒子分散剂对其水解工艺进行了研究, 得到的最佳水解工艺为: KH550、乙醇与水的质量比为 1:144:16, 水解液 pH 为 2, 水解时间为 20 min。Peng 等^[11]为研究改性聚乙烯(PE)纤维对高强度水泥基复合材料(HSCC)应变硬化行为的影响机理, 在室温下, 将 PE 纤维放入 1%、3%和 5%浓度(按质量计算)的 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷(KH902)溶液中, 浸泡 10 min, 取出, 烘干, 以得到改性 PE 纤维。

对于水泥基材料而言, 怎样的水解工艺条件才能使硅烷充分水解, 产生最多的硅醇, 从而得到最佳降粘效果, 国内外学者进行了相关研究。Wei F 等^[12]和顾越等^[13]将硅烷接枝到聚羧酸减水剂主链上制得新的减水剂, 试验结果表明这种新的减水剂与聚羧酸减水剂相比, 在高掺量下才能明显提高硅灰分散性(硅灰的分散性越好, 混凝土拌合物粘性越低^[14-15])。所以, 用硅烷改性聚羧酸减水剂的技术路线来降低 UHPC 黏度的效率不高, 因而, 需另寻硅烷改性水泥基材料的方法。雷东移^[16]制备改性水泥-硅灰试样时, 在自来水中水解氨基硅烷, 然后将水解硅烷、水与硅灰混合搅拌, 再与水泥、减水剂等

其他组分混合, 制得的改性水泥-硅灰浆体扩展度较未改性水泥-硅灰浆体有所提升, 但该学者未考虑硅烷水解方式对改性效果的影响。Xu 等^[17]采用硅烷先对硅灰进行改性(高温下混合搅拌, 滤出, 干燥, 得到改性硅灰)或直接将硅烷与水泥、硅灰混合制备水泥-硅灰试样, 两种方法都能提高其力学与施工性能, 但前一种方法工艺较复杂, 成本较高。Zhang 等^[18]直接将硅烷溶液掺入含有气凝胶的水泥基材料中, 但他得出相反的结论, 即随着硅烷掺量的增加, 浆体的流动性降低。因此, 研究常温条件下水解硅烷配合比和水解硅烷的掺量对 UHPC 施工性能的影响具有重要意义。

本工作选用目前使用较广泛的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)^[19], 在课题组某配合比的基础上, 采用水解硅烷先与硅灰混合的次序, 研究硅烷水解方式、水解硅烷掺量对 UHPC 性能的影响, 得到 KH550 最佳水解工艺, 进而提出一种制备低黏度 UHPC 的方法。

1 实验

1.1 原材料

低黏度 UHPC 由水、水泥、矿粉、硅灰、石英砂、钢纤维、减水剂、KH550 和无水乙醇等组成。其中, 拌合水选用城市自来水, 水泥选用 P·O 52.5 普通硅酸盐水泥, 比表面积 445 m²/kg; 矿粉为 S95 优等品; 硅灰外观呈浅灰色, 比表面积 21.8 m²/g, 主要成分为 SiO₂, SiO₂ 含量 95.2%; 石英砂选用粒径为 26~40 目(0.700~0.425 mm)精制石英砂; 纤维选用镀铜平直型钢纤维, 长度为 13.0 mm, 直径为 0.2 mm; 减水剂选用某公司生产的 CM6 型聚羧酸高性能减水剂, 外观为浅黄色黏稠液体, 固含量为 40%, 减水率为 30%; KH550 化学名称 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 呈碱性, 外观为无色透明液体, 分子式为 NH₂CH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃, 密度 0.946 g/cm³, 分子量 221.4, 含量 $\geq 97\%$; 无水乙醇外观为无色液体, 分析纯, 分子式为 C₂H₆O, 密度: 0.79 g/cm³, 分子量为 46.07, 乙醇含量 $\geq 99.7\%$, 水含量 $\leq 0.3\%$ 。基础配合比为水泥、硅灰、石英砂、矿粉的质量比为 1.00:0.42:1.00:0.27, 水胶比为 0.17 (该用水量包含水解硅烷的用水量), 减水剂掺量 1.7% (减水剂固含量与胶凝材料的质量比), 钢纤维掺量(体积掺量) 2%。

1.2 水解硅烷的制备

水解硅烷由硅烷、去离子水(或自来水)和无水

乙醇混合形成。相应试样配合比(各组分与硅灰的质量比)按表 1 同一行各数值的比例确定,按配合比将各组分混合,用玻璃棒搅拌 3 min,再静置 2 h(水解 2 h)以上,形成水解硅烷,待用。

表 1 水解硅烷的配合比
Table 1 Mix proportion of hydrolyzed silane w/%

Sample No.	Silane	Deionized water	Tap water	Anhydrous ethanol
K1Q3S0W0	1.0	3.0	0	0.0
K3Q9S0W0	3.0	9.0	0	0.0
K5Q15S0W0	5.0	15.0	0	0.0
K1Q0S0W2.5	1.0	0.0	0	2.5
K1Q0S0W5	1.0	0.0	0	5.0
K1Q3S0W2.5	1.0	3.0	0	2.5
K1Q3S0W5	1.0	3.0	0	5.0
K1Q0S3W2.5	1.0	0.0	3.0	2.5
K1Q0S3W5	1.0	0.0	3.0	5.0
K3Q9S0W15	3.0	9.0	0	15.0
K3Q7.5S0W27	3.0	7.5	0	27.0

Note: w is mass fraction. K represents the silane dosage, Q represents deionized water dosage, S represents tap water dosage and W represents anhydrous ethanol dosage.

KH550 易溶于水或有机溶剂且 KH550 中有乙氧基基团,故选择无水乙醇作为水解溶剂的组成成分。

去离子水是由自来水经过一系列工艺,去除了离子态的杂质和细菌等得到的近于纯净的水^[20–21]。考虑到工地接取自来水较方便,在水解硅烷配比不变的情况下,设置了自来水代替去离子水的试验。

1.3 UHPC 试样的制备和素 UHPC 浆体性能测试

制备改性 UHPC 试样时,先将水解硅烷、硅灰和水一起倒入搅拌机^[16],搅拌 5 min,加入减水剂,搅拌 2 min,加入水泥,石英砂,矿粉,搅拌 3 min 以获得匀质浆体;取出部分素 UHPC 浆体立即进行流变性能测试和扩展度测试;在 6 min 内进行流变性能测试和浆体净浆扩展度测试的浆体倒回搅拌机,加入钢纤维,再搅拌 3 min,形成改性 UHPC 拌合料。制备未改性 UHPC 试样的步骤与前者尽可能一致,即先按预定配比,将减水剂溶于水;再和硅灰一起倒入搅拌机,搅拌 5 min;然后加入水泥,石英砂,矿粉,搅拌 3 min 以获得匀质浆体;取出部分素 UHPC 浆体立即进行流变性能测试和扩展度测试;在 6 min 内进行流变性能测试和浆体净浆扩展度测试的浆体倒回搅拌机,加入钢纤维,再搅拌 3 min,形成 UHPC 拌合料。

UHPC 拌合料装模,标准养护 72 h 后脱模,放入 90 °C 的高温蒸汽环境中蒸养 48 h,蒸养结束后,试件温度降至常温时再进行力学试验。各 UHPC 试样的编号记为:U+对应水解硅烷试样编号。

1.4 测试方法

1.4.1 扩展度测试 采用坍落度筒和扩展度板,依据《普通混凝土拌合物性能试验方法标准》(GB/T 50080—2016)进行扩展度测定,试验中不施加振动和振捣,以上每种配合比测试 2 次。

1.4.2 流变性能测试 采用天津港源试验仪器厂 LB-Y-1 型混凝土流变仪,对新拌素 UHPC 浆体进行流变参数测定。流变仪的转子为四叶片叶轮,转子半径 50 mm,转子高度(有效测量深度)76 mm,流变桶深度 150 mm,测试时装料深度 130 mm,流变桶内径 150 mm。由于纤维的加入会造成仪器故障,所以仅对不含纤维的新拌素 UHPC 浆体进行流变参数测定。

新拌素 UHPC 浆体在搅拌完成后的 1 min 之内倒入流变桶,然后根据如图 1 所示的测试协议对新拌素 UHPC 浆体进行测量。仪器的转速从 0 r/min 起,每 15 s 上升 15 r/min,分 10 步将转速提升至 150 r/min,匀速运转 80 s,再分 10 步依次降低转速至 0 r/min 后停止,每次测试耗时约 6 min。

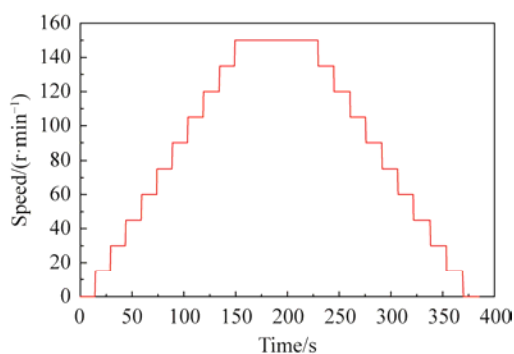


图 1 流变参数测量过程

Fig. 1 Measuring protocol of rheological parameters

对转速下降段的流变参数进行分析^[22],每个转速平台的 15 s 内,电脑自动记录约 30 个数据。阶梯模式存在转子在某些时刻的转速突然下降,此时,转子叶片周围的浆体处于不稳定状态,这会影响到该时刻附近数据测定的准确性。因此,在数据处理时,将剪切速率或剪切应力变化较大的点删去(一般 1~3 个),对剩余数据求平均值作为该转速下的剪切速率或剪切应力。

1.4.3 力学性能试验 依据标准《混凝土物理力

学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019)进行抗压和抗折强度测定。每组试验 3 个试样,结果取 3 个试验值的平均值。

1.4.4 微观结构 采用德国蔡司 EVO MA25 型扫描电镜(SEM)观察分析硅烷对 UHPC 微观结构的影响。

1.5 傅里叶变换红外光谱分析

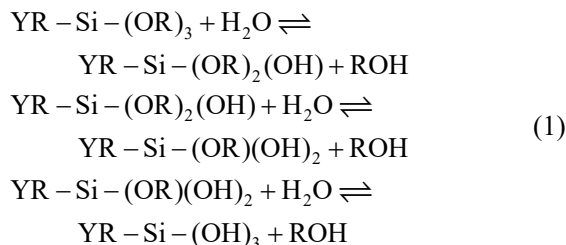
采用美国赛默飞世尔公司 Nicolet iS 20 型傅里叶变换红外光谱仪对 KH550、去离子水、自来水、无水乙醇和不同配比的水解硅烷样品进行观测。

2 水解硅烷—降黏硅醇的形成及其含量的提升

2.1 硅烷改性机理

研究硅烷水解工艺对 UHPC 力学与流变性能的

影响,首先要了解硅烷水解及缩合过程。硅烷通式为 $YR-Si-(OR)_3$, 其中 Y 基团为有机官能团, R 是具有饱和或不饱和键的碳链(通过它把 Y 与 Si 原子连接起来), OR 为水解基团。硅烷水解是一个逐级进行的化学平衡体系,其化学式如下^[23]:



水解生成的硅醇($YR-Si-(OH)_3$)中硅羟基($Si-OH$)极性较强,能和 UHPC 中的胶凝材料(水泥、硅灰和矿粉)表面的羟基反应形成化学吸附^[24],从而提高材料颗粒的分散性^[25],降低 UHPC 黏度,如图 2 所示。因而,需尽量提升硅醇的含量。

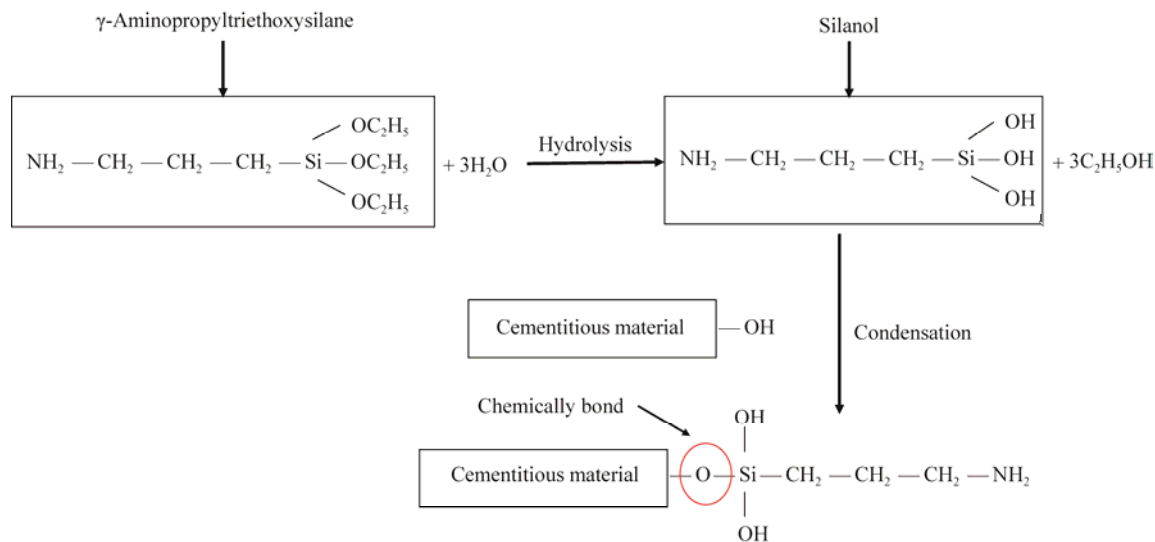
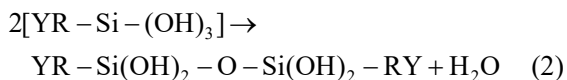


图 2 氨基硅烷对胶凝材料的改性原理

Fig. 2 Modification principle of cementitious material by aminosilane

硅烷水解过程中同时存在水解和自缩合 2 个反应,硅烷水解生成的硅醇易脱水自缩合生成硅氧烷或聚硅氧烷(此过程称为脱水缩合反应),其化学式如下^[7]:



硅烷通过自缩合反应会形成各种硅烷衍生物,包括硅烷低聚物和硅烷高聚物。硅烷高聚物是固态的^[24],失去了表面改性能力^[9]。硅烷低聚物也可以与胶凝材料表面的羟基反应,从而吸附到胶凝材料表面,但其与胶凝材料反应的偶联位点较少,导致偶联能力下降,改性效果与硅醇单体相比较差^[24]。

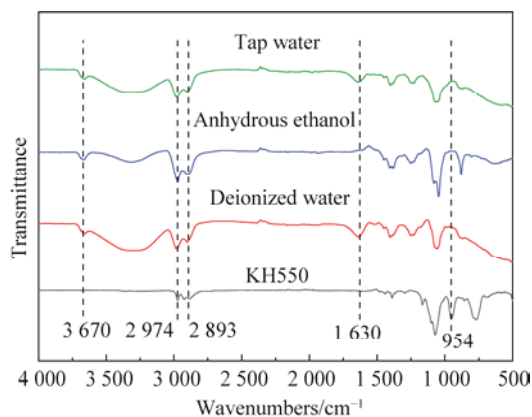
综上,硅烷水解的关键在于控制自缩合反应的同时促进水解反应的发生,以提升硅醇含量^[7-10]。通过研究影响硅烷水解稳定性的因素(溶剂类型、水解方式、硅烷与溶剂的配比),以促进水解反应,减少自缩合反应,尽量提升硅醇含量。

2.2 红外光谱分析

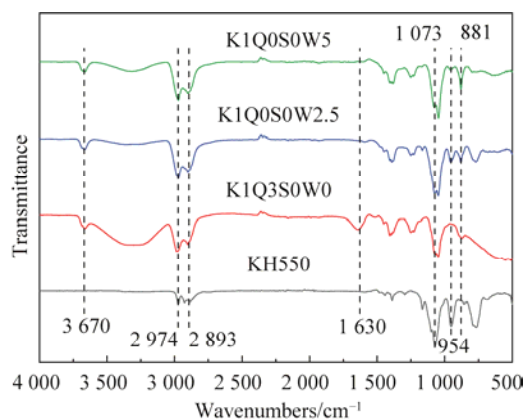
为了比较不同组成的硅烷溶液的水解程度,采用傅里叶变换红外光谱仪检测 KH550、去离子水、自来水、无水乙醇和各种水解硅烷特征基团,结果如图 3 所示。

从图 3a 可见,去离子水和自来水的红外光谱曲线的线型差异较小。液态样品含水,故在 3 670、

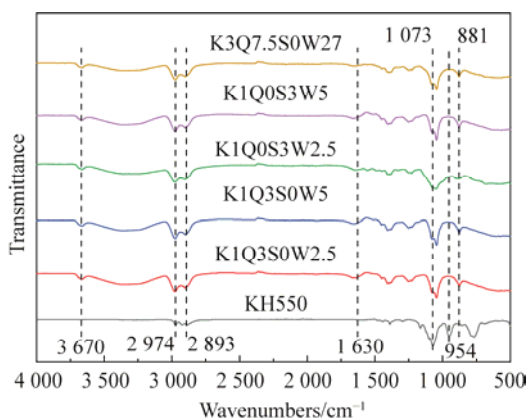
1 630 cm^{-1} 附近存在水峰。KH550 的红外光谱曲线中 954 cm^{-1} 附近为 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$ 基团的特征峰, 2 893~2 974 cm^{-1} 附近为乙氧基($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)的特征峰^[10]。



(a) Raw material



(b) Single solvent



(c) Mixed solvent

图 3 不同试样的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of different samples

从图 3b 可知, KH550 在去离子水或无水乙醇单一溶剂中水解后, 溶液中 954 cm^{-1} 附近的峰减弱, 在 3 230~3 400 cm^{-1} 附近的 $-\text{OH}$ 吸收峰增强, 表明 KH550 水解产生了 $\text{Si}-\text{OH}$ ^[7]。从曲线线型也可

看出 KH550 在去离子水中的水解程度比无水乙醇高。在 1 073 cm^{-1} 和 881 cm^{-1} 附近存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征峰, 说明溶液中的部分硅醇缩合成了硅氧烷^[7, 10, 26]。

从图 3c 可见, 各配比的水解硅烷溶液曲线线型基本一致, 说明水解生成的硅醇含量大致相同。对比图 3b 与图 3c 可见, KH550 在去离子水(或自来水)和无水乙醇混合溶剂水解后的溶液中 3 230~3 400 cm^{-1} 附近的 $-\text{OH}$ 特征峰变宽, 2 893~2 974 cm^{-1} 附近的乙氧基特征峰减弱, 表明 KH550 在混合溶剂中水解产生的硅醇多于在单一溶剂中水解。954 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$ 特征峰完全消失, 1 073 cm^{-1} 附近的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 特征峰由不完全对称双峰变为对称性较好的双峰。根据式(1)和式(2)可知, 产生该现象的原因是 KH550 已经充分水解, 混合溶剂促进了 KH550 的水解反应, 同时, 硅醇由于缩合反应导致生成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 含量增加^[10]。

综上所述, KH550 适合在无水乙醇和去离子水(或自来水)的混合溶剂中水解, 而在去离子水单一溶剂水解或在无水乙醇单一溶剂水解的效果较差。

3 结果与讨论

3.1 仅去离子水的水解方式及硅烷掺量对 UHPC 性能的影响

KH550 在去离子水单一溶剂水解时溶液变浑浊, 这可能是因为 KH550 是极易溶于水的亲水型硅烷, 在采用去离子水单一溶剂水解的方式时, 作为极性基团的氨基会对硅氧烷基水解起自催化作用, 生成的硅醇会迅速缩合为具有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构的聚硅氧烷, 导致溶液变浑浊^[9]。

图 4 为 KH550 在去离子水单一溶剂水解时的素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径。扩展时间 50 s 后素 UHPC 浆体不再流动, 此时的扩展直径即扩展度。图 4 也反映了各浆体的扩展速率, 达到同样扩展直径所需时间越短, 则扩展速率越快。

从图 4 可以看出: 当硅烷掺量为 0%、1%、3% 和 5% (与 UHPC 中的硅灰质量比) 时, 素 UHPC 浆体扩展度分别为 545、620、630 mm 和 480 mm。前三者 T500 (扩展直径达到 500 mm 所需扩展时间) 分别为 36.4、13.4 s 和 12.9 s。这与表 2 中流变参数测量结果相一致, 产生该现象的主要原因是达到相同扩展直径所需时间与塑性黏度有关。随着硅烷掺量从 0% 增加到 3%, 素 UHPC 的塑性黏度降低, 硅烷掺量 5% 的素 UHPC 的屈服应力过大, 故扩展度未达到 500 mm。素 UHPC 浆体的扩展度和扩展速率随

硅烷掺量的增大, 呈现出先增后减的趋势, 这与表 2 中流变参数测量结果相一致, 产生该现象的主要原因是扩展度是由屈服应力控制的。在硅烷掺量为 1%~3% 时扩展度和扩展速率最大, 且该区间变化不大。

从表 2 可以看出, 当硅烷掺量为 0、1%、3% 和 5% 时, 掺有钢纤维的 UHPC 的扩展度随硅烷掺量的变化规律与素 UHPC 浆体一致。

对 4 种配合比素 UHPC 浆体流变试验中转速下降段的各剪切速率下的剪切应力进行分析, 所得各配合比剪切速率与剪切应力基本成线性关系, 如图 5 所示。因而, 采用 Bingham 模型(式(3))求各配合比素 UHPC 的屈服应力和塑性黏度^[22](下同)。

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (3)$$

式中: τ_0 为屈服应力, Pa; μ 为塑性黏度, Pa·s; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, 1/s。

表 2 给出了 KH550 在去离子水单一溶剂水解时

的 4 种配合比素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性黏度及 UHPC 的扩展度、力学性能。

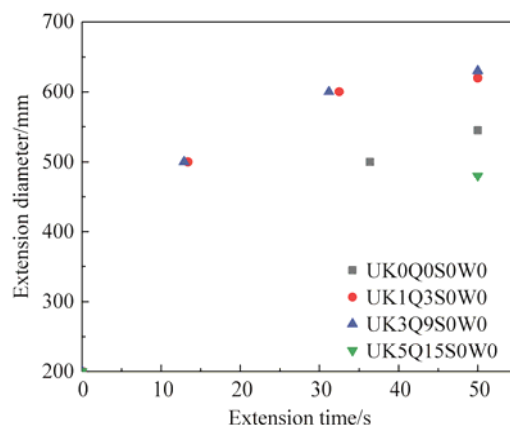


图 4 添加去离子水单水解 KH550 的素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径

Fig. 4 Extension time and extension diameter of fresh UHPC mixtures with hydrolysis of KH550

表 2 添加去离子水水解 KH550 的素 UHPC 浆体扩展度、流变参数与力学性能

Table 2 Extension degree, rheological parameters and mechanical properties of UHPC with hydrolysis of KH550

Sample No.	Extension degree/mm	τ_0 /Pa	μ /(Pa·s)	Average compressive strength/MPa	Variation coefficient	Average flexural strength/MPa	Variation coefficient
UK0Q0S0W0	530	708.7	48.4	173.2	0.012	47.1	0.016
UK1Q3S0W0	575	586.8	40.8	174.2	0.035	48.4	0.019
UK3Q9S0W0	590	601.6	37.2	163.4	0.025	46.0	0.036
UK5Q15S0W0	445	864.5	40.3	154.7	0.020	51.4	0.015

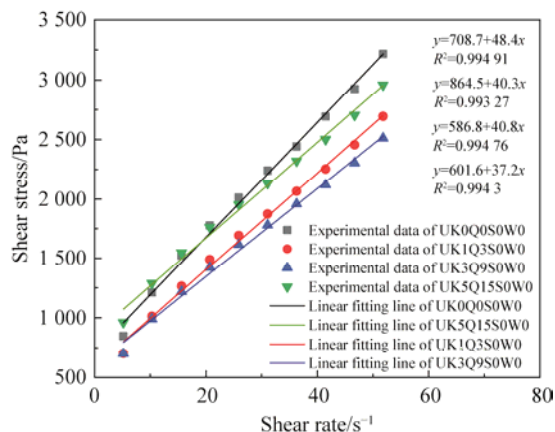


图 5 添加去离子水水解 KH550 的素 UHPC 浆体的剪切应力-剪切速率

Fig. 5 Shear stress-shear rate of fresh UHPC mixtures hydrolysis KH550

由表 2 可知: 加入硅烷后, 素 UHPC 的屈服应力和塑性黏度随硅烷掺量增加呈现出先减后增的趋势。出现这一现象的原因, 可能是当硅烷掺量较低(0~3%)时, 氨基硅烷极大提高了硅灰颗粒表面电

位, 硅灰对减水剂的吸附量增加, 提高了其分散性, 浆体的黏度下降, 流动性得以提升^[16]; 而当硅烷掺量较高(3%~5%)时, 浆体中多余的氨基硅烷会吸附一部分减水剂, 从而减少了硅灰颗粒表面的氨基硅烷对减水剂的吸附量^[16], 浆体黏度增大。抗压强度随硅烷掺量的增加先增后减, 并在硅烷掺量 1% 时达到最大值。这可能是因为硅醇和氨基硅烷的氨基官能团与硅酸盐水泥水化产物 C—S—H 发生相互作用, 提高了 UHPC 的力学性能^[19, 27]; 但硅烷对水泥水化有抑制作用^[28-29], 随着硅烷掺量增加, 抑制作用愈发明显, 进而降低了 UHPC 力学性能。抗折强度的变化规律与抗压强度大致相同, 但硅烷掺量为 5% 时的抗折强度最高, 已有文献分析不能解释这一现象, 其机理有待进一步研究。

综上所述, 基于扩展度、流变性能和力学性能评价 UHPC 的工作性能得出硅烷掺量宜取 1%。

3.2 仅无水乙醇的水解方式及硅烷掺量对 UHPC 性能影响

试验发现 KH550 在无水乙醇单一溶剂水解时

形成透明溶液, 无浑浊现象产生, 这是因为水解产生硅醇的量很少, 从而因硅羟基缩合形成的硅氧烷含量小^[9]。由此可以推断 KH550 与无水乙醇中含有的少量水分杂质发生了水解。由水解平衡反应式可知, 醇的加入会抑制硅烷水解, 不利于生成硅醇, 无水乙醇只是起到溶解的作用^[7, 9]。

图 6 为 KH550 在无水乙醇单一溶剂水解时的素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径。硅烷掺量为 1% (硅灰的质量) 时的素 UHPC 浆体扩展时间(T500)分别为 5.6 s 和 5.4 s, 扩展直径分别为 665 mm 和 710 mm。

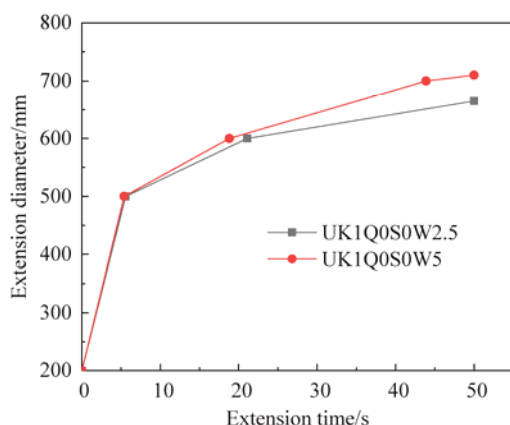


图 6 KH550 乙醇水解时素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径
Fig. 6 Extension time and extension diameter of fresh UHPC mixtures with alcoholysis KH550

图 7 给出了添加 KH550 仅在无水乙醇中水解的 2 种配合比素 UHPC 浆体的剪切速率与剪切应力的

拟合曲线, 各配合比剪切速率与剪切应力基本成线性关系。

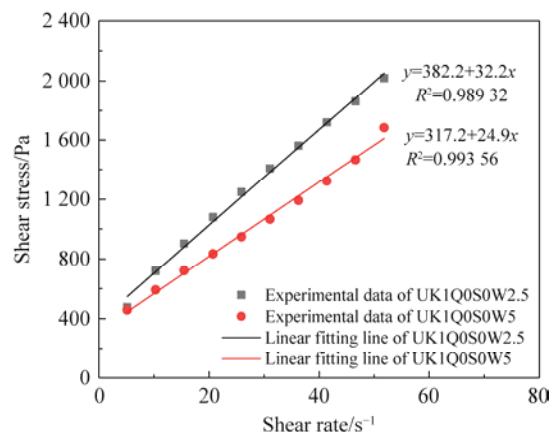


图 7 添加无水乙醇中素 UHPC 浆体的水解 KH550 剪切应力-剪切速率
Fig. 7 Shear stress-shear rate of fresh UHPC mixtures with alcoholysis HK550

表 3 给出了 KH550 在无水乙醇中水解时的 2 种配合比素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性黏度及 UHPC 的扩展度、力学性能。

由表 3 可知: 当 KH550 在无水乙醇单一溶剂水解时, 硅烷掺量相同, 随着无水乙醇掺量的增加, 素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性粘度降低; 比较表 3 和表 2 第一行的数据可见, 掺入仅无水乙醇水解硅烷, UHPC 的抗压和抗折强度降低, 这可能是因为多元醇具有缓凝作用^[30], 无水乙醇抑制了水泥水化。

表 3 添加乙醇水解 KH550 时 UHPC 的拓展度、流变参数与力学性能

Table 3 Extension degree, Rheological parameters and mechanical properties of UHPC with alcoholysis KH550

Sample No.	Extension degree/mm	τ_0/Pa	$\mu/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	Average compressive strength/MPa	Variation coefficient	Average flexural strength/MPa	Variation coefficient
UK1Q0S0W2.5	615	382.2	32.2	160.1	0.021	41.4	0.029
UK1Q0S0W5	660	317.2	24.9	158.4	0.001	36.9	0.010

综上所述, 掺入仅无水乙醇水解方式硅烷可提升 UHPC 流动性, 但降低了其力学性能, 而且乙醇与硅烷的质量比越大, 上述变化幅度越大。

3.3 混合水解方式及硅烷掺量对 UHPC 性能影响

图 8 给出了混合水解方式的素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径。由图 8 可知: 硅烷掺量相同, 无水乙醇掺量的增加能有效提高浆体流动性, 当 KH550 溶液按 m_1 (KH550): m_2 (去离子水): m_3 (无水乙醇)=1.0: 2.5: 9.0 的比例配制时, 素 UHPC 浆体扩展速率最快, 扩展度为 935 mm, 掺入钢纤维的 UHPC 扩展度为 890 mm。当 KH550 溶液按 m_1

(KH550): m_2 (去离子水): m_3 (无水乙醇)=1: 3: 5 的比例配制时, 素 UHPC 和掺入钢纤维的 UHPC 的扩展度随硅烷掺量的增加而增大。当硅烷掺量为 1%, m_1 (KH550): m_2 (去离子水): m_3 (无水乙醇)比例保持不变时, 将去离子水替换为自来水, 素 UHPC 和掺入钢纤维的 UHPC 的扩展度变化不明显。例如编号为 UK1Q3S0W2.5 的素 UHPC 浆体扩展度为 665 mm, 掺入钢纤维的 UHPC 扩展度为 620 mm; UK1Q0S3W2.5 的素 UHPC 浆体和掺入钢纤维的 UHPC 扩展度分别为 685 mm 和 650 mm。

图 9 给出了混合方式水解的 6 种配合比素

UHPC 浆体的剪切速率与剪切应力的拟合曲线，各配合比剪切速率与剪切应力基本成线性关系。

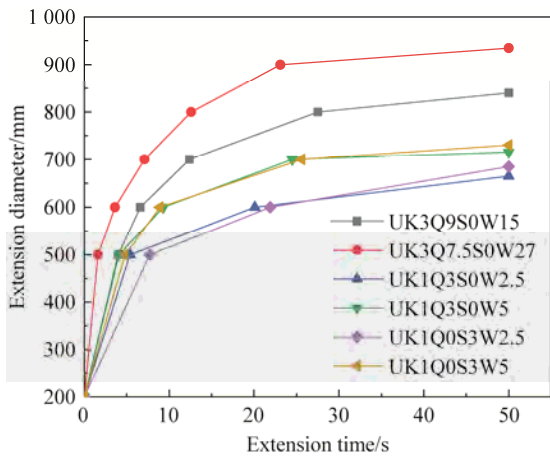


图 8 添加混合溶剂水解 KH550 的素 UHPC 浆体扩展时间和扩展直径
Fig. 8 Extension time and extension diameter of fresh UHPC mixtures with hydrolysis of KH550 in mixed solvent

表 4 给出了 KH550 在混合溶剂水解时的 6 种配合比素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性黏度及 UHPC 的扩展度、力学性能。其中编号为 UK3Q7.5S0W27

的 UHPC 试件抗压和抗折强度未测出，因为其浆体缓凝现象明显，14 d 拆模时，其试件仍未硬化。产生该现象的主要原因是多元醇具有缓凝作用，无水乙醇掺量过多，明显抑制了水泥水化^[30]。

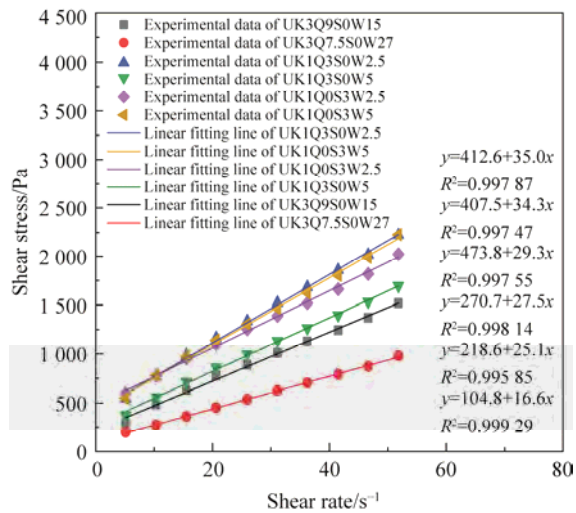


图 9 添加混合溶液水解 KH550 素 UHPC 的剪切应力-剪切速率
Fig. 9 Shear stress-shear rate of fresh UHPC mixtures with hydrolysis of KH550 in mixed solvent

表 4 添加混合溶剂水解 KH550 的 UHPC 的扩展度、流变参数与力学性能

Table 4 Extension degree, rheological parameters and mechanical properties of UHPC with hydrolysis of KH550 in mixed solvent

Sample No.	Extension degree/mm	τ_0/Pa	$\mu/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	Average compressive strength/MPa	Variation coefficient	Average flexural strength/MPa	Variation coefficient
UK3Q9S0W15	800	218.6	25.1	159.0	0.010	29.0	0.046
UK3Q7.5S0W27	890	104.8	16.6				
UK1Q3S0W2.5	620	412.6	35.0	175.4	0.007	44.7	0.006
UK1Q3S0W5	660	270.7	27.5	172.5	0.027	39.8	0.003
UK1Q0S3W2.5	650	473.8	29.3	166.3	0.003	38.7	0.008
UK1Q0S3W5	620	407.5	34.3	162.4	0.014	37.7	0.002

由表 4 可知：当硅烷掺量相同，混合溶剂由去离子水和无水乙醇组成时，随着无水乙醇掺量的增加，素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性黏度降低，这与 3.2 节讨论的变化规律相一致。产生该现象的主要原因是无水乙醇具有缓凝作用且为液体，素 UHPC 浆体的流动性随着无水乙醇掺量的增加而增加，素 UHPC 的流动性变化与流变性有关，故素 UHPC 浆体的屈服应力和塑性黏度降低。当 KH550 溶液按 m_1 (KH550)： m_2 (去离子水)： m_3 (无水乙醇)=1：3：5 的比例配制时，素 UHPC 的屈服应力和塑性黏度随着硅烷掺量的增加而降低，这与 3.1 节讨论的变化规律相一致。产生该现象的主要原因是硅烷水解生成硅醇，随着硅烷掺量的增加，生成

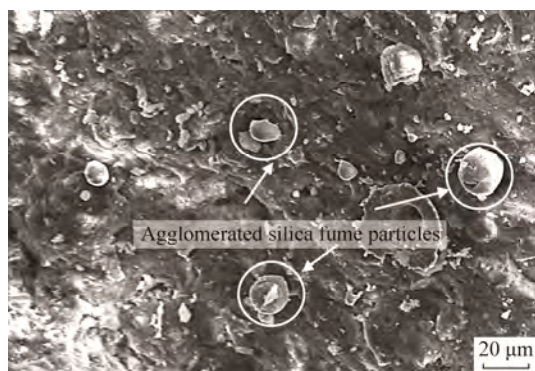
的硅醇增多，硅醇中的硅羟基与硅灰表面的羟基发生反应形成化学吸附，提高了硅灰的分散性，从而降低了素 UHPC 的屈服应力和塑性黏度。当硅烷掺量为 1%， m_1 (KH550)： m_2 (去离子水)： m_3 (无水乙醇)比例保持不变时，将去离子水替换为自来水，素 UHPC 屈服应力提高，而塑性黏度无明显规律，UHPC 抗压和抗折强度略有下降。无水乙醇掺量过多会对 UHPC 的力学性能造成不利影响，这是因为无水乙醇具有缓凝作用，会抑制水泥水化。例如，编号为 UK1Q3S0W2.5 的 UHPC 试件抗压强度和抗折强度较高，分别为 175.4 MPa 和 44.7 MPa，其与 UK0Q0S0W0 相比，抗压强度提升了 1.3%，抗折强度下降了 5.1%；编号为 UK3Q9S0W15 的 UHPC 试

件抗压强度和抗折强度较低, 分别为 159.0 MPa 和 29.0 MPa, 其与 UK0Q0S0W0 相比, 抗压强度下降了 8.2%, 抗折强度下降了 38.4%。

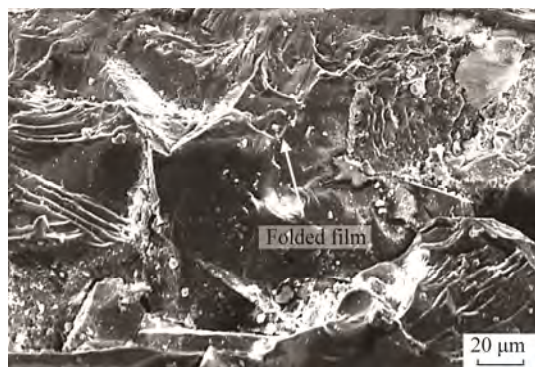
综上所述, 基于扩展度、流变性能和力学性能评价 UHPC 的工作性能得出 KH550 宜在去离子水(或自来水)和无水乙醇的混合溶剂中水解, KH550 水解最佳配比范围为 m_1 (KH550): m_2 (去离子水或自来水): m_3 (无水乙醇)=1.0: 3.0: (2.5~5.0), 硅烷掺量(按与 UHPC 中硅灰的质量比计)宜为 1%。

3.4 微观结构

图 10a~图 10b 分别为未改性 UHPC 试样(UK0Q0S0W0)和改性 UHPC 试样(UK1Q0S3W2.5)的 SEM 照片。



(a) UK0Q0S0W0 (unmodified sample)



(b) UK1Q0S3W2.5 (modified sample)

图 10 UHPC 的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of UHPC

水解硅烷溶液会对 UHPC 的流动性、流变性以及微观结构产生重要影响。宏观上, 与未改性 UHPC 相比, 水解硅烷改性 UHPC 的流动性和流变性均有所提升。UK1Q0S3W2.5 与 UK0Q0S0W0 相比, 素 UHPC 扩展度提高了 25.7%, UHPC 扩展度提高了 22.6%, 屈服应力降低了 33.1%, 塑性黏度降低了 39.5%。微观上, 从图 10a 可见, UK0Q0S0W0 中有大量团聚的硅灰颗粒, 硅灰的分散性较差, 生成的

水化产物较少。从图 10b 可见, 经水解硅烷改性后, 硅烷水解生成的硅醇通过化学反应吸附到 UHPC 中各组分表面, 提高了胶凝材料的分散性, 并逐渐覆盖 UHPC 基体表面形成了一层膜结构。

4 结论

采用 KH550 作为 UHPC 混合料的辅助外加剂, 研究了水解硅烷配合比和水解硅烷掺量对 UHPC 力学与流变性能的影响机制, 得出的主要结论如下:

1) 水解硅烷改性后的 UHPC 浆体剪切速率与剪切应力基本呈线性关系且各配合比的拟合优度 R^2 均接近于 1, 其流变行为可采用 Bingham 模型描述。

2) 采用 KH550 作为 UHPC 混合料的辅助外加剂可以降低 UHPC 的黏度, 提高其工作性能, 小范围提升力学性能, 但硅烷掺量过高会对力学性能产生负面影响。从微观测试结果可知, 水解硅烷改性 UHPC 中硅灰颗粒的分散性提高, 并且基体表面出现膜结构。这揭示了 KH550 的作用机理, 即 KH550 水解生成硅醇, 硅醇与胶凝材料表面的羟基发生缩合反应形成化学吸附, 从而提高材料分散性, 降低浆体黏度。同时, 硅醇与水泥水化产物 C—S—H 发生缩合反应, 提高 UHPC 力学性能, 但硅烷对水泥水化有抑制作用, 掺量过高时会降低 UHPC 力学性能。

3) KH550 适合在无水乙醇和去离子水(或自来水)的混合溶剂中水解, 而在去离子水单一溶剂水解或在无水乙醇单一溶剂水解的效果较差, 由此确定的最佳水解配合比为 m_1 (KH550): m_2 (去离子水或自来水): m_3 (无水乙醇)=1.0: 3.0: (2.5~5.0), 水解时间为 2 h 以上, UHPC 中的最佳硅烷掺量(按与 UHPC 中硅灰的质量比计)为 1%, 基于水解硅烷改性的新拌 UHPC 流变性能大幅提升。

参考文献:

- [1] WANG D H, SHI C J, WU Z M, et al. A review on ultra high performance concrete: part II. Hydration, microstructure and properties[J]. Constr Build Mater, 2015, 96: 368–377.
- [2] 褚洪岩, 蒋金洋, 李荷, 等. 环保型细集料对超高性能混凝土力学性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(24): 24029–24033. CHU Hongyan, JIANG Jinyang, LI He, et al. Mater Rev(in Chinese), 2020, 34(24): 24029–24033.
- [3] 张高展, 王宇譔, 葛竞成, 等. 轻集料对超高性能混凝土工作和力学性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(3): 499–507. ZHANG Gaozhan, WANG Yuxuan, GE Jingcheng, et al. J Build Mater(in Chinese), 2021, 24(3): 499–507.
- [4] CHEN B M, SHAO H Y, LI B, et al. Influence of silane on hydration characteristics and mechanical properties of cement paste[J]. Cem

- Concr Compos, 2020, 113: 103743.
- [5] KOOHESTANI B, KHODADADI DARBAN A, MOKHTARI P. A comparison between the influence of superplasticizer and organosilanes on different properties of cemented paste backfill[J]. Constr Build Mater, 2018, 173: 180–188.
- [6] 简洪树. 绿色超高性能钢纤维增强混凝土的静动态韧性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
JIAN Hongshu. Study on static and dynamic toughness of green ultra-high performance steel fiber reinforced concrete(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology.
- [7] 董金美, 李颖, 文静, 等. KH550硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 盐湖研究, 2020, 28(3): 28–33.
DONG Jinmei, LI Ying, WEN Jing, et al. J Salt Lake Res (in Chinese), 2020, 28(3): 28–33.
- [8] 张稳平, 梁武侠. 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 中国化工贸易, 2021(28): 92–93.
ZHANG Wenping, LIANG Wuxia. Chin Chem Trade(in Chinese), 2021(28): 92–93.
- [9] 张文梅. 硅烷化处理剂的制备及在金属表面预处理中的应用研究[D]. 沈阳: 东北大学.
ZHANG Wenmei. Study on preparation of silanization treatment agent and its application in metal surface pretreatment(in Chinese, dissertation). Shenyang: Northeastern University.
- [10] 刘佳, 姚光晔. 硅烷偶联剂的水解工艺研究[J]. 中国粉体技术, 2014, 20(4): 60–63.
LIU Jia, YAO Guangye. China Powder Sci Technol (in Chinese), 2014, 20(4): 60–63.
- [11] PENG G F, ZHANG G, LEI Z H, et al. Verification of mechanism for effect of silane coupling agent modification of polyethylene (PE) fiber's surface on strain-hardening behavior of high-strength cementitious composites[J]. J Build Eng, 2023, 67: 105870.
- [12] FAN W, STOFFELBACH F, RIEGER J, et al. A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 166–172.
- [13] 顾越, 冉千平, 舒鑫, 等. 硅烷改性聚羧酸减水剂对水泥-硅灰浆体分散性能影响及机理[J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12087–12091.
GU Yue, RAN Qianping, SHU Xin, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2015, 46(12): 12087–12091.
- [14] 张倩倩, 舒鑫, 杨勇, 等. 减水剂吸附行为对水泥-硅灰浆体黏度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1716–1721.
ZHANG Qianqian, SHU Xin, YANG Yong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(11): 1716–1721.
- [15] 刘明, 张磊, 杨文, 等. 不同结构聚羧酸减水剂对水泥-硅灰浆体黏度和吸附行为的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 445–451.
LIU Ming, ZHANG Lei, YANG Wen, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 445–451.
- [16] 雷东移. 生态纳米超高强超高延性水泥基复合材料设计与关键性能[D]. 南京: 东南大学.
LEI Dongyi. Design and key properties of eco-nano ultra-high strength and ultra-high ductility cement-based composites (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University.
- [17] XU Y S, CHUNG D D L. Improving silica fume cement by using silane[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(8): 1305–1311.
- [18] ZHANG Z B, LI B X, WANG Z W, et al. Development of reduced thermal conductivity ductile cement-based composite material by using silica aerogel and silane[J]. J Build Eng, 2023, 65: 105698.
- [19] ŠVEGL F, ŠUPUT-STRUPI J, ŠKRLEP L, et al. The influence of aminosilanes on macroscopic properties of cement paste[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(7): 945–954.
- [20] 第二次全国去离子水专题研究协作会议资料: 制备去离子水操作规程(草案)[J]. 中国药学杂志, 1979(7): 296–297.
Data of the Second National Deionized Water Research Cooperation Conference. Chinese Pharmaceutical Journal (in Chinese), 1979(7): 296–297.
- [21] 石磊. 去离子水的制备工艺改进[J]. 山东医药工业, 1998(6): 20–21.
SHI Lei. Shangdong Pharm Ind, 1998(6): 20–21.
- [22] 王睿. 基于纤维分布的UHPC制备及其渗透性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学.
WANG Rui. Preparation and permeability of UHPC based on fiber distribution(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology.
- [23] SUBRAMANIAN V, VAN OOIJ W J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes[J]. Corrosion, 1998, 54(3): 204–215.
- [24] FENG H J, LE H T N, WANG S S, et al. Effects of silanes and silane derivatives on cement hydration and mechanical properties of mortars[J]. Constr Build Mater, 2016, 129: 48–60.
- [25] CAI Y M, HOU P K, DUAN C, et al. The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: a comparison study with normal treatment agents[J]. Constr Build Mater, 2016, 117: 144–151.
- [26] 冯雨琛. 硅烷偶联剂改性Kevlar纤维-水泥基材料性能研究[D]. 北京: 北京建筑大学.
FENG Yuchen. Study on properties of Kevlar fiber-cement based materials modified by silane coupling agent (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture.
- [27] 张贵, 朋改非, 类泽灏, 等. 基于聚乙烯纤维表面改性的超高性能混凝土应变硬化机理[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(11): 2346–2354.
ZHANG Gui, PENG Gaifei, LEI Zehao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(11): 2346–2354.
- [28] 喻建伟, 张朝阳, 孔祥明, 等. 内掺硅烷乳液憎水剂对混凝土性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 372–380.
YU Jianwei, ZHANG Chaoyang, KONG Xiangming, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 372–380.
- [29] 王国新, 郭鹏涛. 内掺硅烷对混凝土性能的影响研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(10): 19–21.
WANG Guoxin, GUO Pengtao. New Build Mater (in Chinese), 2020, 47(10): 19–21.
- [30] 冯虎, 高丹盈, 徐洪涛, 等. 外加剂对聚合物改性水泥砂浆凝结时间的影响[J]. 施工技术, 2015, 44(3): 50–56.
FENG Hu, GAO Danying, XU Hongtao, et al. Constr Technol (in Chinese), 2015, 44(3): 50–56.