

氧化鋯強化高性能混凝土

潘煌鋳 粘志偉 郭文田

(高雄應用科技大學土木工程系, 高雄市, 台灣)

摘要：探討高性能混凝土之膠結材和砂漿添加完全穩定氧化鋯對材料抗壓強度、變形、彈性模數和破壞韌性的影響。結果顯示，氧化鋯體積含量在 4% 時，所獲得的高性能水泥基複合材料性質最佳，在 28 天齡期之高性能水泥漿和高性能砂漿的抗壓強度分別增加 15% 和 11%，而破壞韌性分別增加 6% 和 5%；當氧化鋯體積含量達 6% 時，因受微裂縫和其他因素影響，將不利於氧化鋯強化高性能混凝土；且高性能混凝土膠結材的體積含量會影響氧化鋯的強化功效。添加氧化鋯之高性能砂漿隨著齡期增加，完全穩定氧化鋯周圍會產生微裂縫，造成高性能砂漿的抗壓強度、彈性模數與破壞韌性逐漸降低。

關鍵字：高性能混凝土；氧化鋯；破壞韌性；強度

1. 前言

陶瓷材料在日常生活中的應用非常廣泛，陶瓷材料如此被重視主要是因為具有高強度、耐高溫、耐腐蝕、熱傳導率低的優點，然而陶瓷材料最大缺點在於韌性差且屬於脆性材料，和抗壓強度比較其拉力的抵抗力較弱，所以材料性質容易受裂縫影響，因此，近年來學術界提出許多強化脆性材料韌性理論^[1,2,3]而研發出許多高性能陶瓷材料。近 20 年來，在強化陶瓷材料韌性的主要機理(mechanisms)中，應用最廣且經證實有效果的方法之一是在陶瓷材料加入氧化鋯(zirconia, ZrO_2)，這是因為氧化鋯的特殊性質有抑制裂縫成長及傳播的功效，且能強化材料的韌性、強度與耐磨耗等性質。已知材料韌性強化的主因是材料內部能有效的阻止材料已存在之主裂縫的成長或傳播，由相關文獻^[4,5]得知，目前韌性增韌機制(toughening mechanisms)可分為微裂縫防衛機制和裂縫交替機制兩種。

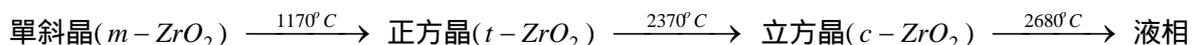
由於混凝土材料可歸屬於陶瓷材料類，只是混凝土與陶瓷的製程方式不同，但其性質都是屬於脆性材料，所以混凝土材料也同樣面臨著韌性差的問題。相關研究顯示^[6,7]，混凝土添加鋼纖維或玻璃纖維有助於韌性的提昇，而纖維強化混凝土的主要韌性機制為橋阻(bridging)與拉出(pull-out)^[8]作用使韌性得以提高，此增韌強化機制屬裂縫交替機制，而陶瓷複合材料最早也是使用纖維來增韌和強化其材料性質^[9]。

混凝土破裂通常是由材料本身結構缺陷(defects)或裂縫處所引起，在混凝土硬化的過程中，因空氣的存在會產生孔隙(缺陷)，而水泥的乾縮或潛變(creep)亦會造成內部微裂縫，所以混凝土生成或使用過程中發生缺陷與微裂縫是無法避免的，這兩項因素也將損害材料的強度和韌性。為了改善材料的性質，本文將以介質理論(inclusion theory)的觀點在高性能混凝土中添加氧化鋯，期望將混凝土材料轉變為高韌性複合材料，因高韌性混凝土材料可吸收更多能量，使得結構破壞時能產生預警作用不至於造成嚴重的傷亡。

本研究目的是探討氧化鋯添加於高性能混凝土材料之可行性，並瞭解不同氧化鋯含量對於母材(matrix)強度與破壞韌性的影響，以期掌握氧化鋯高性能混凝土的力學行為。為探討氧化鋯添加於高性能水泥基複合材料的強度與韌性行為，將水泥基材視為母材，氧化鋯為介質(inclusions)。水泥基材有高性能水泥漿(cement paste)與高性能砂漿(mortar)兩種；氧化鋯為具單斜結構(monoclinic structure)之完全穩定氧化鋯(FSZ)，氧化鋯體積含量 c_1 (volume fraction)有四種，即 $c_1 = 0$ ， $c_1 = 0.02$ ， $c_1 = 0.04$ ， $c_1 = 0.06$ ，所拌製之高性能水泥基複合材料的齡期有 14 天、28 天和 90 天。

2. 氧化鋯特性

純氧化鋯會隨著溫度的改變，呈現出不同的晶體結構如下：



在室溫下氧化鋯為穩定(metastable)的單斜晶狀態，若要让氧化鋯在室溫下維持正方晶(tetragonal)及立方晶(cubic)相，必須添加如 MgO 、 CaO 等安定劑，使得高溫的不穩定相能在室溫下存在。

氧化鋯強化陶瓷材料的增韌機制可分為氧化鋯相變增韌(stress-induced phase-transformation toughening)和

微裂縫增韌(microcrack toughening)兩種，早期氧化鋯的增韌被認為只有相變增韌，後來發現也有微裂縫增韌^[10]。因本研究添加之氧化鋯為室溫穩定的單斜結構，氧化鋯並不會有相變產生，故屬微裂縫的增韌機制，這種機理是主裂縫在材料內部成長的過程中，會使單斜晶氧化鋯周圍產生微裂縫，如圖 1，也可能使主裂縫分叉，可吸收外載重能量而阻止材料內部的主裂縫繼續延伸，因此能提高材料破壞韌性。

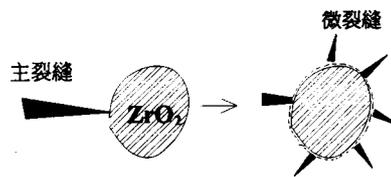


圖 1 氧化鋯顆粒附近的微裂縫。

3. 試驗計畫

3.1 試驗材料

本試驗使用的材料性質如下：

- (1) 水泥：台灣水泥公司生產之品牌第 I 型普通水泥，比重 3.15，性質符合 CNS 61 之規定。
- (2) 飛灰：台電興達廠生產，比重 2.12，細度(Blaine)3110 cm²/g。
- (3) 爐石：高雄中聯爐石公司生產，比重 2.95，細度 4350 cm²/g。
- (4) 細骨材：高雄縣荖濃溪河砂，比重 2.67，細度模數 FM=3.05。
- (5) 強塑劑：高正公司生產之 Type-G 強塑劑，符合美國 ASTM C494 G-Type 級規範。
- (6) 氧化鋯：格雷蒙(Gredmann)股份有限公司所製造，比重 5.8，粒徑 0.42 mm。

3.2 試驗配比

水膠比(W/B)=0.32，其中添加物(介質)為完全穩定氧化鋯，體積含量 c_1 分別為 0%、2%、4% 和 6%，如表 1；而高性能水泥基材是已知高性能混凝土配比中，若不包括粗細骨材，則母材(基材)為高性能水泥漿，配比如表 2；若不包括粗骨材，則母材為高性能砂漿，配比如表 3，其中膠結材(B)和細骨材(A)的體積比為 1：0.735。

表 1 介質體積含量

c_1	0	0.02	0.04	0.06
水泥基材	100 %	98 %	96 %	94 %
氧化鋯	0 %	2 %	4 %	6 %

表 2 高性能水泥漿與氧化鋯之配比 (kg/ m³)

材 料 ZrO ₂ 含量	水泥	爐石	飛灰	水	強塑劑	ZrO ₂
0%	1226	68	219	468	16.3	0
2%	1210	67	215	459	15.6	116
4%	1177	66	211	449	15.3	232
6%	1153	65	206	440	15.3	348

表 3 高性能砂漿與氧化鋯之配比 (kg/ m³)

材 料 ZrO ₂ 含量	水泥	爐石	飛灰	砂	水	強塑劑	ZrO ₂
0%	704	39	127	1123	270	9.2	0
2%	690	38	125	1010	265	9.0	116
4%	676	37	122	1078	259	8.8	232
6%	662	37	120	1055	254	8.6	348

3.3 試體製作

兩種水泥基材，齡期包括 14、28、90 天，每種配比分別製作兩組不同尺寸的圓柱試體，即 5 ×10cm 和 10 ×20cm，總共製作 216 個抗壓試體；另外，抗彎試體尺寸為 4cm×4cm×16cm，並在試體中央處一邊的邊

緣預留 0.4cm 裂縫，總共製作 144 個抗彎試體。有關試體拌合程序、製作過程及搗實依照 CNS 1230 規定。

3.4 試驗方法

在不同齡期之圓柱試體上架設軸向與側向伸長計(extensometer)，並置於 MTS 試驗機，以應變率 $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^{-5} / \text{sec}$ 的速率加載，量測完整的應力-應變曲線和抗壓強度，且計算楊氏模數(Young's modulus)E 值和柏松比(Poisson's ratio) ν 值；並用三點彎矩法對抗彎試體進行試驗，利用破壞韌性(fracture toughness)公式^[11]

$$K_c = \frac{3Pl}{4bh^2} Y \sqrt{\pi a} \quad (1)$$

計算材料的破壞韌性，其中 K_c = 破壞韌性； P = 破壞載重； l = 試體跨度； b = 試體斷面寬度； h = 試體斷面高度； a = 預留裂縫；本研究 $a = 0.4 \text{ cm}$ ，形狀因子 $Y = 0.97$ 。

4. 試驗結果與討論

4.1 抗壓強度和變形

對高性能混凝土中的母材(高性能水泥漿和高性能砂漿)添加氧化鋯，在不同齡期和氧化鋯含量之極限抗壓強度 σ 結果見圖 2 和圖 3。毫無疑問的，在相同氧化鋯含量下，不管是高性能水泥漿和高性能砂漿的抗壓強度都會隨齡期增加而增加。當氧化鋯含量增加時，高性能水泥漿和高性能砂漿的抗壓強度亦會增加，其抗壓強度的增加率 σ/σ_0 ，如圖 4 和圖 5，在氧化鋯含量 4% 時達到高峰，即兩種材料的抗壓強度約增加 10%~15%，其中 σ_0 為 $c_1 = 0$ 的材料極限抗壓強度；但當氧化鋯含量在 6% 時之材料抗壓強度的增加率反而下降，尤其在齡期 90 天的抗壓強度比不加氧化鋯時的強度還低，這意味著高性能混凝土使用氧化鋯來增加抗壓強度的含量限制。

由圖 6 得知，高性能水泥漿極限強度時之應變量 ϵ 會隨齡期增加而減少；且除了氧化鋯含量 6% 外，添加氧化鋯亦能夠增加其極限強度時之應變量，這隱含著添加氧化鋯能夠強化高性能水泥基複合材料的韌性。

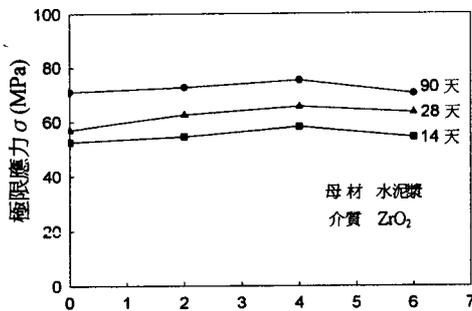


圖 2 高性能水泥漿抗壓強度。

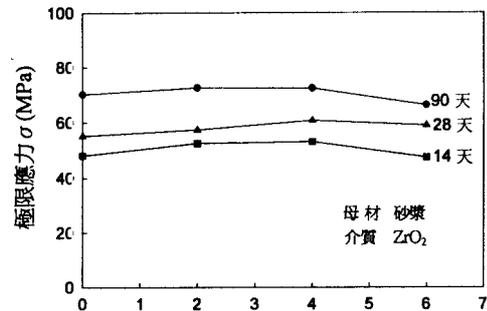


圖 3 高性能砂漿抗壓強度。

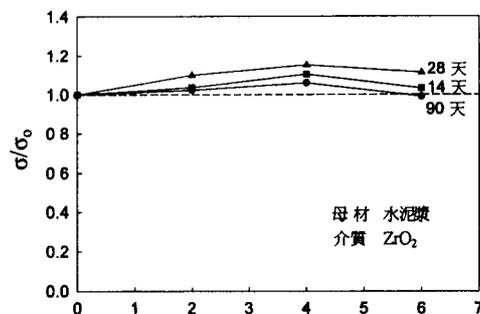


圖 4 高性能水泥漿抗壓強度增加率。

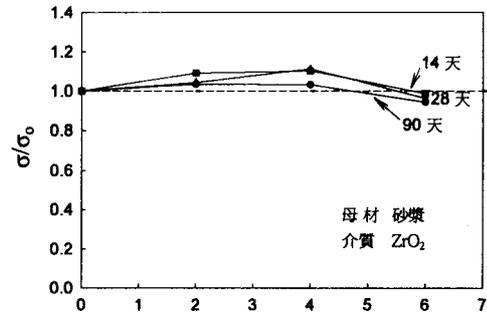


圖 5 高性能砂漿抗壓強度增加率。

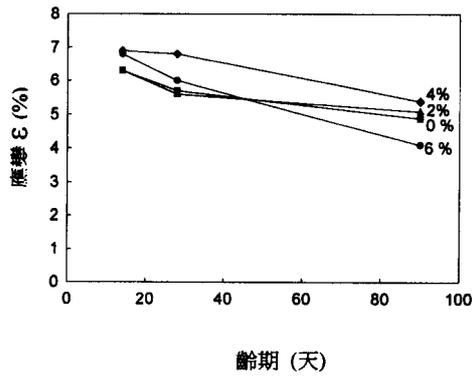


圖 6 高性能水泥漿極限強度時應變。

4.2 彈性模數

經由應力-應變曲線可求得高性能水泥基複合材料的楊氏模數和柏松比，如表 4 和表 5 為高性能水泥基複合材料的楊氏模數。高性能水泥漿的楊氏模數會隨著齡期與氧化鋯含量的增加而增加，如表 4；但表 5 之高性能砂漿的楊氏模數雖然也會隨著齡期和氧化鋯含量的增加而增加，然而在 6% 氧化鋯含量時，高性能砂漿的楊氏模數反而比未添加氧化鋯的砂漿還小，經 1000 倍光學顯微鏡(OM)觀察得知，此時高性能砂漿內有許多微裂縫存在。圖 7 為高性能水泥漿的楊氏模數增加率(E/E_0)，其中楊氏模數 E_0 表示未添加氧化鋯之高性能複合材料楊氏模數，很明顯的，楊氏模數增加率隨氧化鋯含量增加而增加，但隨著齡期增加，楊氏模數的增加率逐漸降低，以 6% 氧化鋯含量為例，楊氏模數增加率會由齡期 14 天的 20% 降為齡期 90 天的 8%。另外，當細骨材加入水泥漿時(高性能砂漿)，如圖 8，楊氏模數增加率(E/E_0)以 4% 氧化鋯含量時最好，增加率約 8.5%；但氧化鋯含量在 6% 時，楊氏模數增加率小於 1，這顯示添加過量的氧化鋯對材料的楊氏模數是不利的。

表 4 高性能水泥漿楊氏模數 (GPa)

ZrO ₂ 含量 \ 齡期	14 天	28 天	90 天
0%	13.30	16.98	19.30
2%	14.22	17.20	19.55
4%	15.73	17.94	20.27
6%	15.89	18.29	20.87

表 5 高性能砂漿楊氏模數 (GPa)

ZrO ₂ 含量 \ 齡期	14 天	28 天	90 天
0%	21.18	23.90	25.14
2%	22.57	25.77	25.96
4%	22.74	25.95	26.22
6%	20.96	23.18	23.58

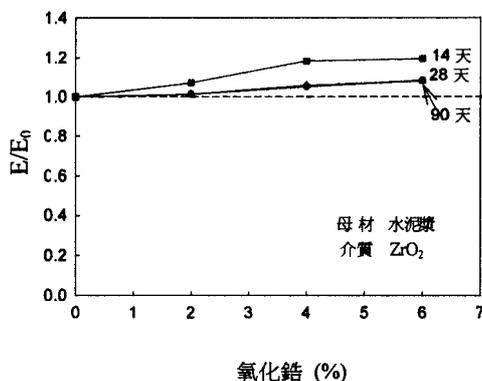


圖 7 高性能水泥漿楊氏模數增加率。

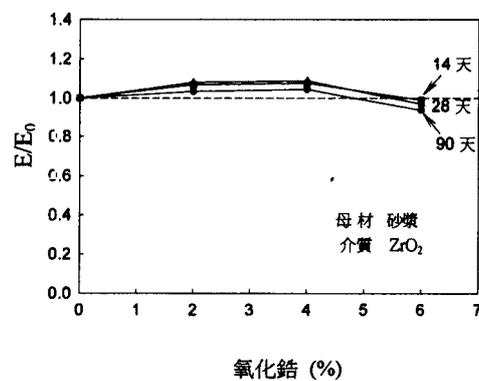


圖 8 高性能砂漿楊氏模數增加率。

4.3 破壞韌性

由應力-應變曲線所得楊氏模數和柏松比經計算後，得到未添加氧化鋯之高性能水泥基複合材料($c_1 = 0$)的容積模數 κ (bulk modulus) 和剪力模數 μ (shear modulus) 如表 6；另外，氧化鋯容積模數為 172.5 GPa，剪力模數為 79.6 GPa。比較高性能水泥基複合材料(表 6)和氧化鋯的彈性模數，知道氧化鋯的彈性模數比水泥基複合材料的彈性模數高，因此理論上將氧化鋯加入水泥基複合材料應該會增加材料的抗壓強度和彈性模數。由圖 4~圖 7 結果所示，氧化鋯是會增加其抗壓強度和彈性模數，但當高性能砂漿的氧化鋯含量在 6% 時，因微裂縫的影響大於材料性質的影響，因此導致其抗壓強度和彈性模數反而降低，這表示微裂縫數目是隨著氧化鋯含量和高性能水泥基複合材料齡期增加而增加，因此含氧化鋯之高性能水泥基複合材料的破壞韌性亦會受微裂縫影響而改變。

經由抗彎試驗和公式(1)計算所得之高性能水泥基複合材料破壞韌性 K_m 見表 7、表 8，和圖 9，由破壞韌性的結果顯示，不管是高性能水泥漿或高性能砂漿的破壞韌性都會隨著齡期和氧化鋯含量增加。圖 10 和圖 11 為兩種材料的破壞韌性增加率(K_m / K_0)，其中 K_0 為未添加氧化鋯的材料破壞韌性，以齡期 90 天的破壞韌性增加率為例，高性能水泥漿(圖 10)含 4% 和 6% 氧化鋯的韌性增加率分別為 7% 和 11%，而高性能砂漿(圖 11)則分別為 1% 和 2%，因此高性能水泥漿的破壞韌性增加率比高性能砂漿大，這是因為高性能砂漿內的水泥漿體積含量比高性能水泥漿體積含量少所導致的。

表 6 高性能水泥基複合材料($c_1 = 0$)彈性模數 (GPa)

材料性質 \ 齡期		14 天	28 天	90 天
水泥漿	容積模數 κ	7.15	8.52	10.65
	剪力模數 μ	5.59	7.27	8.06
砂漿	容積模數 κ	8.35	10.88	11.57
	剪力模數 μ	9.83	10.54	11.05

表 7 高性能水泥漿破壞韌性 K_m ($MPa\sqrt{m}$)

ZrO ₂ 含量 \ 齡期	14 天	28 天	90 天
0%	0.210	0.261	0.288
2%	0.230	0.271	0.296
4%	0.242	0.276	0.308
6%	0.247	0.282	0.313

表 8 高性能砂漿破壞韌性 K_m ($MPa\sqrt{m}$)

ZrO ₂ 含量 \ 齡期	14 天	28 天	90 天
0%	0.401	0.443	0.482
2%	0.426	0.451	0.483
4%	0.436	0.464	0.486
6%	0.437	0.465	0.489

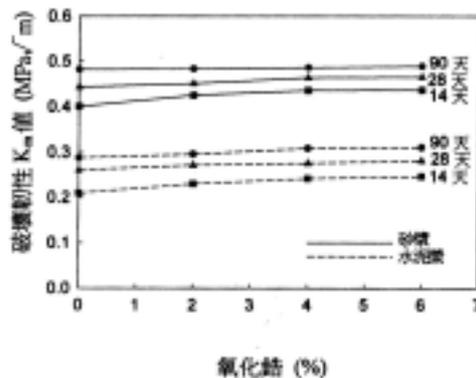


圖 9 高性能水泥基複合材料破壞韌性.

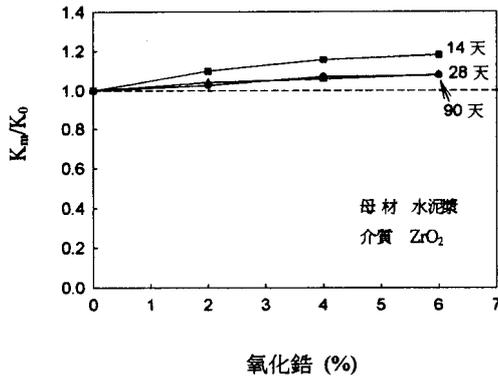


圖 10 高性能水泥漿破壞韌性增加率。

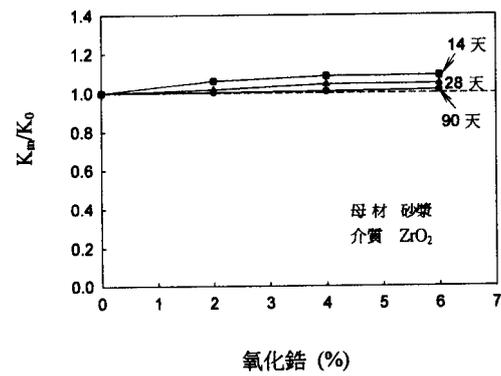


圖 11 高性能砂漿破壞韌性增加率。

5. 結論

- (1) 高性能水泥基複合材料添加氧化鋯能夠增加材料的抗壓強度；但氧化鋯含量超過 4% 時，其抗壓強度反而降低，顯示增加氧化鋯含量會導致水泥基複合材料產生額外的微裂縫。
- (2) 高性能水泥基複合材料極限抗壓強度的應變會隨著齡期增加而減小；在氧化鋯含量小於 6% 時，增加氧化鋯含量能夠提高材料的應變量。
- (3) 氧化鋯能夠增加高性能水泥基複合材料的彈性模數；但對高性能砂漿而言，氧化鋯含量在 6% 以上時，其楊氏模數比未添加氧化鋯之材料還要低，顯示添加過量氧化鋯並不有利於提高材料的楊氏模數。
- (4) 使用氧化鋯來強化高性能水泥基複合材料性質，其含量以 4% 最佳。
- (5) 氧化鋯的彈性模數比一般高性能水泥基材($c_1 = 0$)彈性模數高 10 倍以上，因此含氧化鋯的水泥基複合材料在破壞過程中容易在氧化鋯顆粒附近產生微裂縫，這有助於增加高性能水泥基複合材料的韌性，但其韌性增加率隨氧化鋯含量增加而逐漸降低。
- (6) 結果顯示，氧化鋯強化高性能水泥漿的效果比強化高性能砂漿好，因此高性能砂漿或高性能混凝土在添加氧化鋯來強化性質時，其膠結材的體積含量不能太低，以免無法發揮氧化鋯的功效。

參考文獻

1. McMeeking R M, Evans A G. Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials. Journal of American Ceramics Society, 1982, **65**:242-246.
2. Evans A G, Fu Y. Some Effects of Microcracks on the Mechanical Properties of Brittle Solids - . Microcrack Toughening. Acta Metallurgica, 1985, **33**:1525-1531.
3. Becher P F, Tiegs T N. Toughening Behavior Involving Multiple Mechanisms: Whisker Reinforcement and Zirconia Toughening. Journal of American Ceramics Society, 1987, **70**:651-654.
4. Curtin W A, Futamura K. Microcrack Toughening. Acta metallurgica und materials, 1990, **38**:2051-2058.
5. Pan H H. An Overall Approach for Microcrack and Inhomogeneity Toughening in Brittle Solids. The Chinese Journal of Mechanics, series A, 1999, **15**:57-68.
6. Swamy R N, Ail S A R, Theodorakopoulos D D. Engineering Properties of Concrete Composites Materials Incorporating Fly Ash and steel Fibers. ACI SP, 1983, **79**:558-559.
7. Bayasi Z, Peterson G. Use of Small Diameter Polypropylene Fibers in Cement-Based Materials. Fiber Reinforced Cements and Concretes: Recent Developments, Elsevier Applied Science Publishers, 1989, 200-208.
8. Tarng K M, Chern J C, Chen H W. Determination of R-Curves of Steel Fiber Reinforced Concrete from Size Effect Tests. Journal of the Chinese Institute of Engineers, 1991, **14**(2):173-184.
9. Nawy E G. Crack Control in Reinforced Concrete Structure. ACI Journal, 1968, 825-836.
10. Sridharan S, Tomozawa M. Toughening of glass-ceramics by both transformable and transformed zirconia. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 262-270.
11. Callister W D Jr. Materials Science and Engineering an Introduction. 5/E, John Wiley & Sons Inc.

潘煌錚, 博士, 教授。E-mail : pam@cc.kuas.edu.tw

粘志偉, 研究生。

郭文田, 博士, 副教授。E-mail : wtkuo@cc.kuas.edu.tw