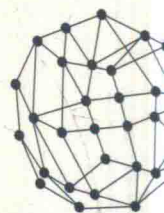
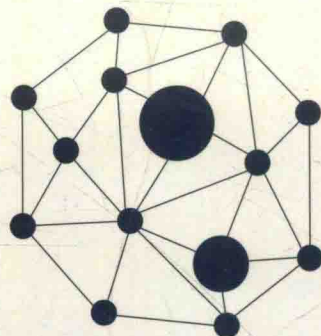
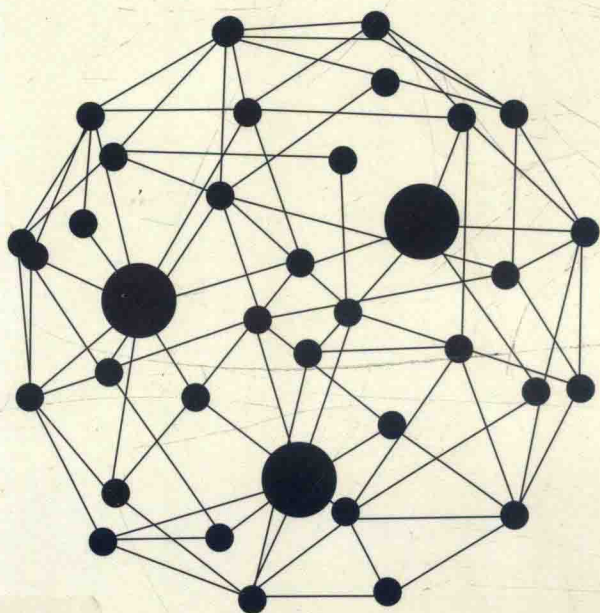


混凝土工程应用新技术丛书

混凝土 矿物掺合料

Concrete Mineral Admixture

胡红梅 马保国 主编



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

混凝土工程应用新技术丛书

混凝土 矿物掺合料

Concrete Mineral Admixture

胡红梅 马保国 主编



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书在总结大量国内外科研成果、生产与工程应用经验的基础上,全面、系统地论述粉煤灰、磨细矿渣粉、硅灰、天然沸石粉、偏高岭土、石粉及其他品种矿物掺合料的来源、制备、组成(化学组成、矿物组成、颗粒组成)、性能特点、技术标准、在混凝土中的作用功效和作用机理、在不同类型混凝土中的应用技术及工程应用实例等;深入分析它们在混凝土应用中存在的突出问题及其原因,从制备到应用提出相应的预防措施。最后,从组成、结构、作用功效、性能指标、应用范围等多个层面比较各种矿物掺合料的差异,为合理选用矿物掺合料提供理论依据。

本书可供混凝土设计单位、混凝土原材料供应企业、混凝土搅拌站、施工单位、监理单位、检测与建筑质量管理机构、政府建设管理部门的科研、技术与管理人员,以及高等院校的教师、本科生、研究生参考,也可作为高等院校研究生、本科生课程教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土矿物掺合料 / 胡红梅, 马保国主编. —北京: 中国电力出版社, 2016. 1

(混凝土工程应用新技术丛书)

ISBN 978-7-5123-6628-2

I. ①混… II. ①胡… ②马… III. ①混凝土-配合料 IV. ①TU528.041

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 233920 号

中国电力出版社出版发行

北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑: 未翠霞 联系电话: 010-63412611

责任印制: 蔺义舟 责任校对: 李楠

北京市同江印刷厂印刷·各地新华书店经售

2016 年 1 月第 1 版·第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16·13.5 印张·320 千字

定价: 48.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版权专有 翻印必究

前 言

近 30 年来,水泥混凝土的组成和性能发生了很大的变化。混凝土的组分已由传统的四元增至六元甚至更多,尤其随着预拌混凝土和绿色高性能混凝土的推广应用,矿物掺合料已经成为混凝土不可或缺的第六组分。以粉煤灰、矿粉等为代表的矿物掺合料在混凝土中的应用已经经历了大半个世纪的历程,随着研究工作的不断深入以及实际工程应用经验的积累,人们已经认识到这些工业废渣和天然矿物材料的价值,它们不再是作为“废物”加以利用,而是作为一种可利用资源用以改善混凝土的性能。

混凝土矿物掺合料种类很多,且各自的组成和性能有很大的差异,各具特点。在生产、加工和应用时,如何充分发挥和利用矿物掺合料的优良特性,尽可能避免或减弱它们给混凝土生产和工程应用带来的负面影响,最大限度地发挥它们的潜能,是矿物掺合料生产加工企业、混凝土生产企业、建筑施工企业和建筑师、土木工程师等关注的焦点。

目前,关于混凝土科学与技术的图书较多,虽然也涉及一些矿物掺合料的特性与应用,但是从矿物掺合料的理论到工程应用,全面、系统地论述混凝土矿物掺合料应用技术方面的著作却较少,这也正是本书编写的初衷。

本书在总结国内外大量科研成果、生产与工程应用经验的基础上,全面、系统地论述粉煤灰、磨细矿渣粉、硅灰、天然沸石粉、偏高岭土石粉及其他品种矿物掺合料的来源、制备、组成(化学组成、矿物组成、颗粒组成)、性能特点、技术标准、在混凝土中的作用功效和作用机理、在不同类型混凝土中的应用技术及工程应用实例等;深入分析它们在混凝土应用中存在的突出问题及其原因,从制备到应用提出相应的预防措施。最后,从组成、结构、作用功效、性能指标、应用范围等多个层面比较各种矿物掺合料的差异,为合理选用矿物掺合料提供理论依据。

本书力求反映近年来国内外混凝土矿物掺合料的最新知识和成果以及有关新标准、新规范,重点突出矿物掺合料在混凝土中的应用技术与工程实践,内容新颖且丰富,实用性和针对性强,对矿物掺合料的生产与应用有较强的指导作用。本书可作为矿物掺合料生产加工企业、混凝土生产企业、建筑承包企业、建筑施工企业和建筑师、土木工程师的工具书,也可作为高等院校材料科学与工程、土木工程、建筑学等相关专业的教学用书,还可作为混凝土专家、学者等的参考用书。

混凝土矿物掺合料大多来源于固体废弃物,其生产、应用与环境保护息息相关。本书旨在探索和发展固体废弃物在混凝土中的循环利用技术,为固体废弃物的建材资源化利用作出贡献。

全书共分 9 章,由胡红梅、马保国担任主编。参加编写的人员有:厦门大学胡红梅(第 2~6 章),武汉理工大学马保国(第 1、9 章),厦门市建设与管理局胡建勤(第 7 章),

厦门华信混凝土工程开发有限公司邓兴才（第8章）。此外，厦门大学硕士研究生杨帆、王昊、沈雅雯、刘冬冬、曾韶崑，武汉理工大学博士研究生王景然，武汉理工大学硕士研究生杨海涛、宋留庆、何超等对本书的编写提供了帮助，在此深表感谢。

由于时间仓促，加之编者学术水平有限，书中难免有疏漏与错误之处，敬请国内外同仁批评指正。

编 者

目 录

前言

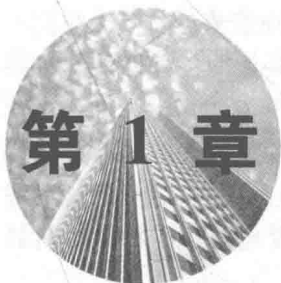
第1章 概论	1
1.1 混凝土矿物掺合料的定义及分类	2
1.1.1 定义	2
1.1.2 分类	2
1.2 矿物掺合料在混凝土中的作用机理与功效	3
1.2.1 矿物掺合料在混凝土中的作用机理	3
1.2.2 矿物掺合料在混凝土中的功效	5
1.3 矿物掺合料在混凝土中的应用历史	6
1.4 矿物掺合料在混凝土中的应用现状	8
1.5 混凝土矿物掺合料应用技术存在的问题与发展趋势	8
1.5.1 存在的问题	8
1.5.2 发展趋势	11
1.6 混凝土矿物掺合料的相关技术标准和技术规程	13
参考文献	14
第2章 粉煤灰	15
2.1 概述	15
2.2 粉煤灰的形成与分类	16
2.2.1 粉煤灰的形成	16
2.2.2 粉煤灰的分类	16
2.3 粉煤灰的组成及其对性质的影响	18
2.3.1 粉煤灰的化学组成及其对性质的影响	18
2.3.2 粉煤灰的矿物组成及其对性质的影响	21
2.3.3 粉煤灰的颗粒组成与颗粒形貌及其对性质的影响	24
2.4 粉煤灰的理化性质	28
2.4.1 外观和颜色	28
2.4.2 近似密度与堆积密度	28
2.4.3 细度	28
2.4.4 需水量比	30
2.4.5 烧失量	31
2.4.6 活性指数	32
2.4.7 体积安定性	33

2.4.8	干缩变形	33
2.4.9	含水率	34
2.4.10	均匀性	34
2.4.11	其他性质	34
2.5	用于混凝土的粉煤灰有关技术标准	35
2.6	粉煤灰对混凝土性能的影响	36
2.6.1	显著改善新拌混凝土的工作性能	36
2.6.2	延缓混凝土的凝结时间	37
2.6.3	显著降低混凝土的水化热	37
2.6.4	有利于后期强度增长	38
2.6.5	对混凝土体积稳定性有较好的益化作用	38
2.6.6	对混凝土的耐久性多有正面影响	38
2.7	粉煤灰在混凝土中的作用机理	42
2.7.1	形态效应	42
2.7.2	活性效应	42
2.7.3	微集料效应	43
2.8	提高粉煤灰品质的技术途径	43
2.9	粉煤灰在混凝土中的应用技术	44
2.9.1	不同等级粉煤灰在混凝土中的应用范围	44
2.9.2	粉煤灰在混凝土中的掺用方法与掺量	44
2.9.3	粉煤灰混凝土工程应用实例	46
2.9.4	常见问题解析	50
	参考文献	52
第3章	磨细矿渣粉	54
3.1	磨细矿渣粉的来源与加工制备	54
3.1.1	磨细矿渣粉的来源	54
3.1.2	磨细矿渣粉的制备工艺	55
3.1.3	磨细矿渣粉的储存、包装和运输	55
3.2	磨细矿渣粉的组成及其对性质的影响	55
3.2.1	磨细矿渣粉的化学组成及其对性质的影响	55
3.2.2	磨细矿渣粉的矿物组成及其对性质的影响	57
3.2.3	磨细矿渣粉的颗粒组成与颗粒形貌	59
3.3	磨细矿渣粉的理化特性	60
3.3.1	外观与颜色	60
3.3.2	密度	60
3.3.3	比表面积	60
3.3.4	需水量	61
3.3.5	活性指数	62
3.3.6	含水量	62

3.3.7 烧失量	62
3.3.8 放射性	62
3.4 磨细矿渣粉在混凝土中的作用机理及其对混凝土性能的影响	63
3.4.1 磨细矿渣粉在混凝土中的作用机理	63
3.4.2 磨细矿渣粉对混凝土性能的影响	64
3.5 混凝土用磨细矿渣粉的质量等级与技术要求	68
3.5.1 混凝土用磨细矿渣粉的质量等级和有关技术标准	68
3.5.2 提高磨细矿渣粉品质的技术途径	69
3.6 磨细矿渣粉在混凝土中的应用与常见问题解析	72
3.6.1 磨细矿渣粉在混凝土中的应用	72
3.6.2 常见问题解析	72
3.6.3 磨细矿渣粉混凝土的工程应用实例	73
参考文献	78
第4章 硅灰	80
4.1 硅灰的生成与加工制备	81
4.1.1 硅灰的生成	81
4.1.2 硅灰的加工、储存与运输	82
4.2 硅灰的组成及其对性质的影响	83
4.2.1 硅灰的化学组成	83
4.2.2 硅灰的矿物组成	84
4.2.3 硅灰的颗粒组成与颗粒形貌	84
4.3 硅灰的理化特性	85
4.4 硅灰在混凝土中的作用机理及其对混凝土性能的影响	89
4.4.1 硅灰在混凝土中的作用机理	89
4.4.2 硅灰对混凝土性能的影响	90
4.5 混凝土用硅灰的技术标准	95
4.6 硅灰在混凝土中的应用与常见问题解析	96
4.6.1 硅灰在混凝土中的应用范围	96
4.6.2 硅灰在混凝土中的适宜掺量与掺加方法	96
4.6.3 硅灰在混凝土中应用时常见问题解析	97
4.6.4 硅灰混凝土工程应用实例	98
参考文献	101
第5章 天然沸石粉	103
5.1 天然沸石粉的来源与加工制备	103
5.1.1 天然沸石粉的来源	103
5.1.2 天然沸石粉的加工制备	104
5.1.3 混凝土用天然沸石粉的质量等级及其技术要求	104
5.1.4 天然沸石粉的储存、包装和运输	105
5.2 天然沸石粉的组成及其对性质的影响	105

5.2.1	天然沸石粉的化学组成及其对性质的影响	105
5.2.2	天然沸石粉的矿物组成及其对性质的影响	106
5.2.3	天然沸石粉的颗粒组成与颗粒形貌及其对性质的影响	107
5.3	天然沸石粉的理化特性	108
5.3.1	外观与颜色	108
5.3.2	密度和堆积密度	108
5.3.3	细度	109
5.3.4	需水量比	109
5.3.5	活性指数	109
5.3.6	吸铵值	110
5.4	天然沸石粉在混凝土中的作用机理	110
5.5	天然沸石粉对混凝土性能的影响	111
5.6	天然沸石粉在混凝土中的应用与常见问题解析	115
5.6.1	天然沸石粉在混凝土中的应用范围与掺量	115
5.6.2	天然沸石粉在混凝土中的掺用方法以及施工技术	116
5.6.3	天然沸石粉的经济效益	117
5.6.4	天然沸石粉混凝土的工程应用实例	117
5.6.5	天然沸石粉应用时常见问题解析	118
	参考文献	119
第6章	偏高岭土	121
6.1	概述	121
6.2	偏高岭土的来源与加工制备	122
6.2.1	偏高岭土的来源	122
6.2.2	偏高岭土的加工制备	123
6.2.3	偏高岭土粉的储存、包装和运输	125
6.3	偏高岭土的组成及其结构特征	125
6.4	偏高岭土的理化特性	127
6.5	偏高岭土在混凝土中的作用机理	129
6.6	偏高岭土对混凝土性能的影响	130
6.7	偏高岭土在混凝土中的应用与常见问题解析	136
6.7.1	偏高岭土相较于其他火山灰材料所具备的优点	136
6.7.2	偏高岭土在混凝土中的应用范围与掺量	136
6.7.3	偏高岭土粉在混凝土中的掺用方法和施工技术	138
6.7.4	偏高岭土混凝土的工程应用实例与常见问题解析	138
	参考文献	141
第7章	石粉	143
7.1	石灰石粉	144
7.1.1	石灰石粉的组成及其对性质的影响	145
7.1.2	石灰石粉的理化特性	146

7.1.3 石灰石粉在混凝土中的作用机理以及对混凝土性能的影响	147
7.1.4 石灰石粉在混凝土中的应用与常见问题解析	152
7.2 其他石粉	154
7.2.1 大理石粉、花岗石粉的化学组成	155
7.2.2 大理石粉、花岗石粉的矿物组成	155
7.2.3 大理石粉、花岗石粉的物理性质	155
7.2.4 大理石粉、花岗石粉对混凝土性能的影响	156
7.2.5 大理石粉、花岗石粉在混凝土中的应用与常见问题解析	160
参考文献	160
第8章 其他品种矿物掺合料	163
8.1 钢渣粉	163
8.1.1 钢渣的来源、类型与加工制备	164
8.1.2 钢渣粉的组成及其对性质的影响	166
8.1.3 钢渣粉的理化特性	169
8.1.4 钢渣粉在混凝土中的作用机理以及对混凝土性能的影响	171
8.1.5 钢渣粉在混凝土中的应用与常见问题解析	174
8.2 磷渣粉	178
8.2.1 磷渣粉的来源与加工制备	180
8.2.2 磷渣粉的组成及其对性质的影响	180
8.2.3 磷渣粉的理化特性	182
8.2.4 用于混凝土的磷渣粉的品质要求与质量等级	183
8.2.5 磷渣粉在混凝土中的作用机理	184
8.2.6 磷渣粉对混凝土性能的影响	185
8.2.7 磷渣粉在混凝土中的应用与常见问题解析	188
参考文献	189
第9章 不同矿物掺合料的特性与差异	192
9.1 不同矿物掺合料的化学组成比较	192
9.1.1 化学成分对矿物掺合料活性的影响	193
9.1.2 矿物掺合料的来源对其活性的影响	195
9.2 不同矿物掺合料的矿物组成及其结构特征比较	195
9.3 不同矿物掺合料的颗粒组成与颗粒形貌比较	196
9.4 不同矿物掺合料在混凝土中的作用功效比较	198
9.5 不同矿物掺合料在混凝土中的作用机理比较	199
9.6 不同矿物掺合料的性能指标比较	199
9.7 不同矿物掺合料的应用范围比较	201
参考文献	202



概 论

混凝土因原材料来源广泛、制作工艺简单、生产成本低,同时可塑性良好、抗压强度高、性能灵活多样,有着广泛的适用性、通用性和耐久性等无法替代的优点,已经成为世界上用量最大、应用最广泛的土木工程材料,并且在 21 世纪仍将是最主要的建筑结构材料。

在改革开放的 30 多年里,我国的国民经济得到了快速发展,尤其是基础工程建设规模巨大,工程量十分惊人。近年来,我国每年建造房屋约 20 亿~30 亿 m^2 ,高速公路超过 5000km,同时还有大量的桥梁、铁路、港口等基础设施的建设,仅混凝土一项就需要 40 亿 m^3 /年。我国水泥和混凝土年产量已连续多年达到全球水泥和混凝土总产量的 50% 以上,雄居世界第一。2014 年,我国水泥年产量达 24.76 亿吨,混凝土年产量已达 30 亿~45 亿 m^3 ,接近全球年产量的 60%,为工程建设的快速发展提供了基本保障。目前,我国工程建设仍处于高峰时期,对混凝土的需求量稳定增长,预计未来几年混凝土的年产量仍将保持 6%~8% 的增长率。

在混凝土行业高速发展的同时,混凝土的制备和施工也消耗了大量的资源和能源。据统计,每生产 1 亿 m^3 的混凝土会消耗水泥 0.35 亿 t,需要 0.8 亿 m^3 的砂石。砂石的大量开采与运输所产生的能耗与费用是惊人的,同时,也会对环境造成严重的破坏(水土流失和自然景观恶化)。由于长期开采,部分地区已经出现砂石资源枯竭、难以为继的问题。而每生产 1 亿 t 水泥则会消耗石灰石 0.8 亿 t,排放 CO_2 0.81 亿 t(燃料燃烧产生 0.39 亿 t,原料分解产生 0.42 亿 t),同时还会排放氮化物、硫化物和其他有害气体以及粉尘;与此同时,生产水泥需要消耗大量的能源,其中能耗最大的两个环节一是熟料的烧成,二是粉磨。据统计,我国水泥行业能源消耗总量已占建材工业的 75.05%,成为仅次于冶金、化工行业的第三大耗能大户。

在混凝土中掺入工业废渣或天然矿物材料作为掺合料有着悠久的历史。近年来,随着绿色高性能混凝土的发展,矿物掺合料与水泥、骨料、水以及外加剂一样受到广泛重视,已成为混凝土的重要组成材料,甚至是不可或缺的组成部分,被称为辅助胶凝材料或者混凝土的第六组分。不同种类的矿物掺合料,如粉煤灰、硅粉、沸石粉、矿渣粉、偏高岭土等的研究也有了很大的进步。矿物掺合料一般来自于工业废渣,对其进行合理利用具有很大的价值。一方面,可以消化大量的工业废料,减少其造成的环境污染以及土地占用等问题,有利于保护环境;另一方面,可以减少水泥用量从而降低能耗和节约资源,降低混凝土生产成本。随着对矿物掺合料的深入研究,一些天然矿物材料和工业废渣的多种优良特性被发现,这有利于改善混凝土的诸多性能,例如,混凝土的工作性能、力学性能、体积稳定性和耐久性等。

历年研究成果的积累使得人们不得不重新评价这些天然矿物材料和工业废渣的价值,它们不仅作为“废物”被加以利用,而且是一种宝贵资源,可用于改善混凝土的各种性能。有些地区,一些优质矿物掺合料甚至供不应求。

用于混凝土的矿物掺合料种类繁多,其来源、组成、结构和性能有较大差异,各具特点。应用这些矿物掺合料时,应充分了解其特点,从而使它们在混凝土中发挥各自的优良特性,同时应注意避免或减弱它们给混凝土带来的不良影响,最大程度地发挥矿物掺合料的潜能。

在现代混凝土科学技术中最突出的两大成就:一是化学外加剂的研究、应用和发展;二是矿物掺合料的研究、应用和发展。后者的重要意义不仅仅局限在节约水泥的经济意义与利用废弃物的环保意义,而是涉及全面提高混凝土各项性能,有可能使混凝土使用寿命提高至500~1000年。

1.1 混凝土矿物掺合料的定义及分类

1.1.1 定义

混凝土矿物掺合料的定义:以铝、硅、钙等一种或几种氧化物为主要成分,掺入混凝土中能改善新拌混凝土或硬化混凝土性能的粉体材料。

混凝土矿物掺合料又被称为辅助胶凝材料,通常具有火山灰活性或潜在水硬性,同时也有规定的细度,其掺量一般不小于5%,如粉煤灰、钢渣粉、粒化高炉矿渣粉、硅灰、磷渣粉等。一般情况下,矿物掺合料的比表面积大于 $350\text{m}^2/\text{kg}$,比表面积大于 $600\text{m}^2/\text{kg}$ 的被称作超细矿物掺合料,其增强效果非常明显,但有可能加剧混凝土早期塑性开裂。

1.1.2 分类

1. 根据性质分类

(1) 具有潜在水硬性的矿物掺合料:其组成介于硅酸盐水泥和火山灰质材料之间,这类材料单独遇水后本身就能水化和硬化,同时,可以与石灰或与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用,生成水化铝酸钙和水化硅酸钙等胶凝性产物。常见的潜在水硬性矿物掺合料有粒化高炉矿渣(水淬矿渣)和粒化电炉磷渣等。

此类矿物掺合料含有大量的 CaO (35%~48%),同时含有活性 Al_2O_3 和 SiO_2 。其本身没有独立的水硬性,但在 CaSO_4 和 CaO 的激发下,其潜在的水硬性得到激发从而产生缓慢的水化作用;若在碱金属化合物 K_2O 、 Na_2O 等激发下,可以产生强烈的水化作用而形成坚硬的硬化体,这就是所谓的“碱矿渣胶凝材料”。与此同时,该类材料具有一定的火山灰反应能力。

(2) 具有火山灰活性的矿物掺合料: SiO_2 含量较高的铝硅或硅质矿物掺合料被称为火山灰活性掺合料。这类材料单独遇水时并不能发生水化和硬化,但与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (由水、石灰或水泥水化生成)混合时,常温下便能够反应生成C-S-H(calcium silicate hydrate)凝胶,当有 Al_2O_3 时还会产生水化铝酸钙或者具有胶凝性质的产物。低钙粉煤灰、天然沸石、天然火山灰、硅灰、偏高岭土、天然火山灰等属于典型的火山灰活性材料。

这类掺合料含 CaO 较少,但是含有大量的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 ,它们既没有独立的水硬性,也没有潜在的水硬性能。在常温下,它们的活性表现在可以与水泥水化析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用产生二次水化反应(火山灰反应),生成具有胶凝性的水化硅酸二钙与水化硅酸三钙。

(3) 同时具有火山灰活性和潜在水硬性的矿物掺合料:如高钙粉煤灰(CaO 含量 15%~20%)、固硫渣和增钙液态渣等。这类材料中不但活性 SiO_2 与 Al_2O_3 的含量较高,而且含有较多的 CaO ,其含量低于第一类矿物掺合料,但远高于第二类矿物掺合料。所以说,此类材料兼具火山灰反应能力和潜在水硬性。

(4) 非活性矿物掺合料既不具有火山灰活性也不具有潜在水硬性,但是当磨细到一定程度时,会产生类似于活性矿物掺合料的微集料效应、颗粒形貌效应和化学活性效应,如大理石粉、磨细的石灰石粉和石英砂等。

2. 根据组分分类

(1) 单组分矿物掺合料:由一种掺合料构成,如矿粉、粉煤灰或硅灰等。

(2) 复合矿物掺合料:将两种或者两种以上矿物掺合料按一定比例复配而成的多组分粉体材料,如粉煤灰—矿粉、粉煤灰—矿粉—硅灰等。研究表明,通过这种复配,不同矿物掺合料之间可以产生了“超叠加”效应,超过单组分矿物掺合料的掺加效果。

3. 根据来源分类

(1) 天然类矿物掺合料:自然形成的天然矿物材料,可从自然界直接获取或经简单加工而成。如火山灰、磷灰岩、沸石粉、硅藻土、硅质页岩等。

(2) 人工类矿物掺合料:将一些天然矿物材料经过适当加工处理(如加热或煅烧)制得。如煅烧黏土、煅烧页岩、偏高岭土等。

(3) 工业废料类矿物掺合料:将各种工业或固体废弃物经过适当加工处理(如分选、粉磨)而成。如磨细矿渣粉、粉煤灰、硅灰、钢渣粉、磷渣粉和花岗岩石粉等。

1.2 矿物掺合料在混凝土中的作用机理与功效

1.2.1 矿物掺合料在混凝土中的作用机理

矿物掺合料作用于混凝土中的机理一般分为五大效应,即增塑效应、火山灰活性效应、微集料效应、形态效应和温峰削减效应。

1. 增塑效应

由于大多数矿物掺合料的密度小于水泥的密度,当它们等质量替代水泥时,会使混凝土中胶凝材料的体积增加,即浆体体积变大,所以浆体与骨料的比例会变大,这样便提高了混凝土拌和物的流动性,但也使得硬化混凝土的徐变与收缩增大;在相同水胶比条件下,降低了水在浆体中所占的体积分数,有利于减少了水泥基材料的初始孔隙率,这样可以改善水泥石的初始结构。

一般情况下,矿物掺合料的粒径要小于水泥颗粒,这使得它们在水泥颗粒间可以起到“滚珠”效应,使水泥浆体的流动性提高。与此同时,在未掺入矿物掺合料的浆体中,水泥颗粒间有大量的空隙,大量的拌和水填充于其中,不能发挥应有的作用。当掺入矿物掺合料

之后,矿物掺合料填充于水泥颗粒之间,可以把空隙中的填充水置换出来成为自由水,使粒子之间的间隔水层加厚,从而提高新拌混凝土的流动性。

2. 火山灰活性效应

所谓火山灰活性效应,是指混凝土中矿物掺合料的活性成分所产生的化学效应。在硅酸盐水泥第一次水化后,矿物掺合料中的活性成分会与水泥的水化产物—氢氧化钙和水化硅酸钙等发生二次水化反应(火山灰反应)。

众所周知,在硅酸盐水泥熟料的各种矿物成分中,对强度贡献大的是 C_3S 和 C_2S ,两者经水化反应产生的水化产物主要是钙硅比为(1.5~2.0)的高碱度水化硅酸钙凝胶体和氢氧化钙晶体。相关研究表明,相对于高碱度的水化硅酸钙而言,低碱度的水化硅酸钙的强度要更高,化学稳定性也更好(见表1-1)。

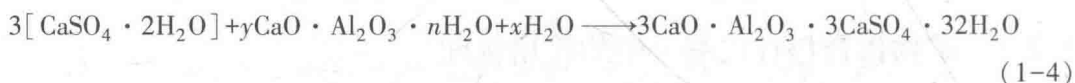
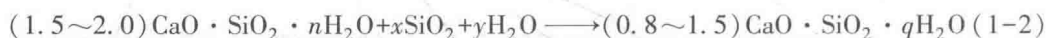
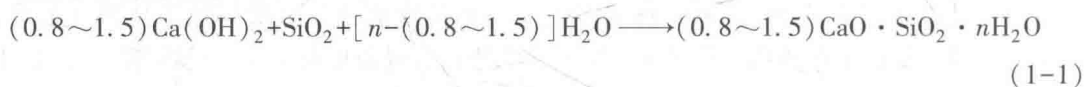
表 1-1

水化硅酸钙的强度及溶解度

名 称	C/S	晶须抗拉强度/MPa	溶解度/(kg/m ³)
高碱性水化硅酸钙	≥ 1.5	700~800	1.4
低碱性水化硅酸钙	< 1.5	1300~2000	0.05

在活性矿物掺合料中,活性 SiO_2 可以与氢氧化钙及高碱度水化硅酸钙发生二次水化反应,生成稳定性更优、强度更高的低碱度水化硅酸钙。同时,活性 Al_2O_3 也可以与氢氧化钙发生二次水化反应,生成水化铝酸钙,继而与二水石膏进一步水化生成水化硫铝酸钙(钙矾石)晶体。

主要火山灰反应如下:



经过上述反应后,不仅水泥石中胶凝物质的组成得到了改善,水化硅酸钙凝胶体由高钙硅比($C/S \geq 1.5$)转变为低钙硅比($C/S < 1.5$),其组成也得到了改善,并且数量也增加了;强度低和容易引起腐蚀的氢氧化钙的数量降低很多甚至被消除,使得骨料和水泥石的界面结构得到改善。两个方面的综合作用有效地提高了混凝土的强度和耐久性,并且还可以有效地降低水化热。

3. 微集料效应

矿物掺合料的微集料效应指的是掺合料微细颗粒在水泥浆体的基相之中均匀分布,起到微细集料的作用。该效应具体的表现为级配调节作用、填充密实作用和调节水化产物分布的“晶核作用”。

(1) 填充作用:水泥的平均粒径一般为 $20 \sim 30 \mu m$,小于 $10 \mu m$ 的粒子所占的比例不大,所以水泥粒子的填充性不好。当掺入磨细的矿物掺合料时,如优质矿粉和粉煤灰的

平均粒径约为 $3\sim 6\mu\text{m}$ ，可以作为微细集料填充在未水化的水泥与水化产物间的微小空隙里，从而提高了水泥石的密实度，并且改善了水泥石与粗骨料间的界面结构，提高水泥粒子的填充性，从而提高了水泥石的抗渗性和强度。如果适量掺入粒径更细的硅灰（平均粒径 $0.10\sim 0.26\mu\text{m}$ ）时，因其平均粒径比矿粉和粉煤灰又小一个数量级，所以可以进一步填充于矿粉或粉煤灰颗粒之间，进一步提高了胶凝材料体系的密实度，进而提高了混凝土的强度。

（2）调节颗粒级配作用：由于矿物掺合料的粒径与混凝土其他固体组分间存在粒径上的差异，因此可以使混凝土的固体颗粒粒径分布得到改善，使得固体颗粒的堆积更加合理与紧密。

（3）晶核作用：矿物掺合料的微细颗粒均匀分散在系统中，在水泥水化的过程中起到类似“晶核效应”的作用，提高水化硅酸钙凝胶体形成的数量，同时使得水化产物在整个界面过渡层内分布趋于均匀。

4. 形态效应

形态效应是指应用于混凝土中的各种矿物粉料由于其颗粒的外观形貌、表面性质、内部结构、颗粒级配等物理因素所产生的综合效应。一般将其分为表面作用（减水）、填充作用和润滑作用。其主要的影晌在于改变了新拌混凝土的流变性质和需水量。一般说来，矿物微粉属于玻璃态材料，可以解除水泥颗粒的絮凝结构，将被包裹的水分释放出来，使新拌混凝土的内部结构的黏度和颗粒间的内摩擦力降低，所以可起到减水作用。矿物微粉的密度一般小于水泥，在等质量取代水泥时，可以使混凝土浆体体积增加，通过增加润滑作用来改善混凝土的工作性能。

5. 温峰削减效应

矿物掺合料替代了部分水泥，使得混凝土中的水泥用量相应减少（特别在大掺量时），所以，胶凝材料所产生的水化热也随之减少。虽然火山灰反应也会产生水化热，但是由于其滞后于水泥的水化放热且延续时间很长，并且基于混凝土在环境中的散热，火山灰反应的放热对混凝土温升的贡献很小。

1.2.2 矿物掺合料在混凝土中的功效

（1）矿物掺合料可部分替代水泥，显著降低混凝土的生产成本，在变废为宝的同时，实现了经济效益和社会效益的双赢。

（2）明显改善新拌混凝土的工作性能。当新拌混凝土的流动性提高后，易产生泌水和离析。而大部分矿物掺合料的颗粒细度比水泥大，由于其比表面积大，吸附能力强，故在掺入矿物掺合料后，新拌混凝土的保水性和黏聚性得到显著改善。其中，当矿粉、磨细石灰石粉、沸石粉和石英粉的掺量适当时，还可以提高混凝土拌和物的流动性。由于粉煤灰中含有部分的玻璃微珠，当掺量和细度适当时也能提高新拌混凝土的流动性。

（3）显著降低混凝土的温升。水泥水化会产生热量，但是混凝土又是热的不良导体，在大体积混凝土的施工中，混凝土内部温度可达到 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，比外部温度高，所以会产生温度应力而使混凝土内部体积膨胀，但是外部混凝土却随着气温的降低而收缩。内部的膨胀和外部的收缩会在混凝土中产生很大的拉应力，导致混凝土出现裂缝。矿物掺合料的加入可以减少水泥的用量，除硅灰外，其他矿物掺合料均可以使混凝土的温升和放热率明显降低，

温峰出现的时间也被推迟,这对大体积混凝土温度裂缝的控制十分有利。

(4) 提高混凝土的后期强度。在掺量适当的情况下,掺入矿物细掺料(不包括硅灰)会使混凝土早期强度稍有降低,并且掺量越高,混凝土早期强度的降低幅度越大。但在添加超细矿物掺合料时,混凝土的早期强度不一定会降低,反而提高了混凝土的后期强度。在水化后期,随着矿物掺合料火山灰反应的逐步进行,使得混凝土的 90d、120d 强度有明显提高。马保国等人的研究表明:未水化粒子、水化产物等固相在水泥石空间内分布特性的改变是矿物掺合料的掺入导致水泥石宏观力学性能下降的本质原因,也是影响矿物掺合料效应有效发挥的主要因素,并推算出应用矿物掺合料时所控制的最小比表面积和最大掺量的计算方法。

(5) 显著提高混凝土的耐久性。混凝土的抗化学侵蚀性和水泥水化产生的 C_3A 、 $Ca(OH)_2$ 密切相关。矿物掺合料的加入,在减少了水泥用量的同时,使易受腐蚀的 C_3A 、 $Ca(OH)_2$ 含量减少,并且矿物掺合料的活性成分与 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化反应,会进一步降低了 $Ca(OH)_2$ 含量;与此同时,活性矿物掺合料的微集料效应和火山灰效应会减少混凝土中大的毛细孔,从而改善了混凝土的界面过渡层和孔结构,使混凝土内部结构变得更加致密。因此,矿物掺合料可以使混凝土的抗渗性、抗冻性、抗硫酸盐侵蚀等耐久性能得到普遍提高,对碱—集料反应也有较好的抑制作用。

当然,矿物掺合料的掺入也存在不足之处,它会在一定程度上降低混凝土的碱度,造成混凝土的抗碳化能力降低,从而削弱混凝土对钢筋的保护作用。但是,矿物掺合料的掺入能使混凝土内部结构更加致密,混凝土的密实度得到提高和孔结构得到优化,使 H_2O 、 CO_2 不容易在混凝土中渗透或扩散,从而部分补偿了上述的不足。研究表明,掺入适量的矿物掺合料对钢筋的保护作用影响不大。

(6) 减少混凝土的干缩变形并提高抗裂性能。大量的试验研究表明:矿粉、粉煤灰和沸石粉等细度适宜的优质矿物掺合料可以减小混凝土的早期收缩,提高混凝土的抗裂性能;偏高岭土可以使混凝土的抗冲击韧性得到改善。

总之,矿物掺合料已成为混凝土中不可或缺的组成材料,只要对其加以科学利用,就能有效地改善混凝土的性能,同时,也为推动混凝土行业绿色、低碳技术的进步作出重要贡献。

1.3 矿物掺合料在混凝土中的应用历史

矿物掺合料应用于混凝土中已经经历了近一个世纪的历程。自从煤粉炉代替了工业锅炉后,人们就着手对粉煤灰的火山灰性质进行研究。最初,粉煤灰等工业废渣仅被用来替代水泥,其主要意义是降低生产成本。在很长时间内,人们对其应用于混凝土中持消极态度,甚至认为矿物掺合料的价值是基于牺牲混凝土性能为代价的。20 世纪 30 年代,美国首先对粉煤灰掺入混凝土和砂浆中进行较为完整的研究。1942 年,德国学者 R. Grun 最先把矿渣作为水泥混凝土的掺合料,并将其写入论文“高炉矿渣在水泥工业中的应用”中。1948 年, R. E. Davis 成功地将粉煤灰大规模应用在美国蒙大拿州的俄马坝工程中,为矿物掺合料的推广和应用树立了典范。此后,关于矿物掺合料推广与应用的研究进展一直较为缓慢。直到 20 世纪 70 年代,环境污染与能源危机等一系列问题的出现,才又强烈激发了人们对矿渣、粉煤灰等工业废渣进行再利用的研究,人们的不懈努力为工业废渣用作水泥混凝土掺合料开

辟了新的篇章。第七届国际水泥化学会议中关于粉煤灰和火山灰的主报告指出,粉煤灰完全可以成为一种优质并且有特色的混凝土原材料。

20世纪80年代以来,我国的水泥产量逐年呈大幅度上升趋势,水泥已不再属于紧缺物资,但是生产水泥所引发的环境保护问题逐步引起人们的重视。出于环境保护的需要,大量的各种工业废渣被掺入到混凝土中。特别是水工部门已经注意到工业废渣的掺入对混凝土放热量的影响,在大坝混凝土中掺用大量的粉煤灰等掺合料,意在控制混凝土的绝热温升。在我国,已有许多研究者认识到1t矿渣在水泥混凝土中起的作用几乎等于同质量的水泥。此后,伴随着高效减水剂的普及应用以及混凝土对高强度的要求,混凝土水胶比不断的降低,单方水泥用量不断的降低,在低水胶比条件下矿物掺合料仅具有潜在水化活性的弱点被掩盖,但是其降低混凝土水化温升等一系列优点却越明显,矿物掺合料的作用得到越来越多的重视。从20世纪90年代开始,随着高强混凝土与高性能混凝土的研究与推广应用,一些天然矿物材料和工业废渣的许多优良特性被发现,它们可以改善混凝土的许多性能。诸多研究成果,使人们重新认识这些天然矿物和工业废渣材料的价值,它们不再仅作为“废物”被加以利用,而是作为一种宝贵的资源用于混凝土中,旨在改善混凝土的各种性能。

现在,经过一定的制备技术或质量控制可以获得优质的矿物掺合料,它们可以显著改善硅酸盐水泥自身难以克服的微结构和组成等方面的缺陷,包括耐久性不良的晶相结构、劣化的界面区、高水化热造成的微裂纹等,并且赋予了混凝土优异的工作性能和耐久性能,不仅仅局限于传统地降低成本和保护环境的意义,矿物掺合料已成为水泥混凝土中不可或缺的组分,有人称之为混凝土的第六组分。

从古至今,应用于混凝土中的胶凝材料的发展经历了“否定之否定”的过程:从具有气硬性的石灰到与火山灰混合使用而获得水硬性;从用天然黏土质石灰石烧制的水硬性石灰到用石灰石和黏土煅烧的硅酸盐水泥;为调节硅酸盐水泥强度、降低水化热、提高抗化学腐蚀性而制得的掺混合材的硅酸盐水泥;为适应大跨度、高耸结构工程所需要的高强混凝土而制备的高强度硅酸盐水泥;使用硅酸盐水泥制备的混凝土的耐久性问题较为严重,人们发现“高强不一定耐久”,故在混凝土中掺用矿物掺合料。最后一次“否定之否定”并没有简单地回到混合材料水泥的使用,而是改为在混凝土中掺入矿物掺合料,其原因有三:其一,以前含混合材料的水泥虽然有较低的水化热和较高的抗化学腐蚀性能,但用统一水灰比检测的强度要偏低,在以强度作为第一标准甚至唯一评价标准的传统观念影响下,用户不能接受;其二,矿渣和硅酸盐水泥熟料在硬度上有差别,它们在共同粉磨后颗粒细度相差较大,磨得越细相差越大,这造成矿渣的相对比表面积太小(对于比表面积为 $330\text{m}^2/\text{kg}$ 的水泥来说,矿渣的比表面积只有 $250\text{m}^2/\text{kg}$ 左右),无法发挥矿渣活性的潜能,不仅影响水泥的强度,也影响了水泥的保水性,进而影响了混凝土的抗冻和抗渗等性能;其三,现在已有磨细矿渣的产品,尽管有的水泥厂将矿渣和硅酸盐水泥熟料共同粉磨来生产矿渣水泥,但是将矿物掺合料直接掺入到混凝土中则能降低成本获得更多的利润。于是,“掺合料由谁来掺”转化成了“钱由谁来赚”的矛盾。

由于可持续发展战略以及混凝土结构耐久性的需要,矿物掺合料应用于混凝土中已经得到广泛的认可。人们对矿物掺合料的认识与应用技术水平都在提高。尽管还存在认识上的误区,矿物掺合料在混凝土中的掺量范围受到了工程建设管理方和行业规范的限制,但是在满足性能要求的前提下,大城市中的商品混凝土实际上已广泛采用较大掺量的矿