

# 特种混凝土与沥青混凝土 新技术及工程应用

全国混凝土标准化技术委员会  
中国土木工程学会混凝土质量专业委员会  
全国混凝土标准化技术委员会沥青混凝土分技术委员会

编

SPECIAL CONCRETE  
NEW TECHNOLOGY  
AND ENGINEERING APPLICATION  
OF SPECIAL CONCRETE & ASPHALT CONCRETE

中国建材工业出版社

# 特种混凝土与沥青混凝土 新技术及工程应用

全国混凝土标准化技术委员会  
中国土木工程学会混凝土质量专业委员会  
全国混凝土标准化技术委员会沥青混凝土分技术委员会

编

NEW TECHNOLOGY  
AND ENGINEERING APPLICATION  
OF SPECIAL CONCRETE & ASPH

中国建材工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

特种混凝土与沥青混凝土新技术及工程应用 / 全国混凝土标准化技术委员会, 中国土木工程学会混凝土质量专业委员会, 全国混凝土标准化技术委员会沥青混凝土分技术委员会编. —北京: 中国建材工业出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-5160-0222-3

I. ①特… II. ①全… ②中… ③全… III. ①特种混凝土—工程技术—学术会议—文集 ②沥青混凝土—工程技术—学术会议—文集 IV. ①TU528.59-53  
②TU528.42-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 149880 号

## 内 容 简 介

本书着眼于水泥混凝土和沥青混凝土, 分析了原材料、配合比、施工等因素对二者性能及应用效果的影响, 研究了二者的拌合物性能、力学性能及耐久性能等, 结合具体的工程实例论述了水泥混凝土和沥青混凝土的最新研究成果及工程应用。

本书可供混凝土相关行业的设计、生产、施工、管理企业的技术人员、生产人员、科研人员以及科研院所人员、大专院校师生等参考使用。

特种混凝土与沥青混凝土新技术及工程应用

全国混凝土标准化技术委员会

中国土木工程学会混凝土质量专业委员会 编

全国混凝土标准化技术委员会沥青混凝土分技术委员会

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 889mm × 1194mm 1/16

印 张: 25.75

字 数: 830 千字

版 次: 2012 年 8 月第 1 版

印 次: 2012 年 8 月第 1 次

定 价: 88.00 元

---

本社网址: [www.jcbs.com.cn](http://www.jcbs.com.cn)

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 88386906

## 编 委 会

主 编：冷发光 何唯平

编 委：阎培渝 张仁瑜 韩素芳 徐永模 石云兴 汪洪涛  
路来军 王 玲 谢永江 黄政宇 惠云玲 冉志伟  
王 军 刘加平 王少江 杜 雷 张起森 郭忠印  
徐世国 郝培文 凌天清 李宗津 杨再富 邢 锋  
何春凯 谭洪光 闻德荣 周岳年 杨根宏 王 莹  
史绍茂 谭忆秋 张易谦 贾 渝 周永祥 张秀芳  
李 明 何更新 纪宪坤 王 伟 王 晶 王永海  
梁忠善 高加喜

(以上排名不分先后)



# 前 言

水泥混凝土是当代主要建筑材料之一，也是世界生产量最大的人造材料。目前我国混凝土产量已达 30 亿  $\text{m}^3$ ，其中预拌混凝土 2011 年的产量达 14.2 亿  $\text{m}^3$ 。预拌混凝土在我国的发展速度非常快，尤其是近些年来，随着建筑技术的不断发展以及工程难度的逐步提高，出现了能满足各类特殊需求的特种混凝土。特种混凝土的出现，既是混凝土技术进步的结果，更是当前混凝土技术中最前沿、最新颖、最高技术水平的体现。与此同时，随着我国经济快速增长，道路建设跨越式发展并取得了辉煌成就，也对道路用混凝土提出了越来越高的要求。

为了更好地交流国内外特种混凝土与沥青混凝土技术的最新研究成果及应用情况，总结工程应用的实践经验；探讨与交流道路材料在路面设计、施工以及开发等方面的最新进展，以加快城市路网建设，加强道路养护和管理，全国混凝土标准化技术委员会（SAC/TC458）、中国土木工程学会混凝土质量专业委员会与全国混凝土标准化技术委员会沥青混凝土分技术委员会（SAC/TC458/SC1）于 2012 年 8 月 10 日~12 日在广东省深圳市联合举办“‘第三届全国特种混凝土技术及首届全国沥青混凝土技术’学术交流会暨中国土木工程学会混凝土质量专业委员会 2012 年年会”。

本次会议得到全国混凝土相关各行业的大力支持，广大技术人员踊跃投稿，会议收集到了一批学术价值较高的文章，特此编纂成册。本论文集收录了水泥混凝土和沥青混凝土领域的最新研究成果及应用报告，内容涉及特种混凝土技术的研究与应用，包括采用特种原材料生产的混凝土、具有特种功能的混凝土、采用特殊施工技术的混凝土等；沥青混凝土技术的研究与应用；混凝土施工新工艺、新技术；重要、重大工程用混凝土；建工、海工、道路、桥梁、铁道、核电、冶金、水工等行业中混凝土技术新进展；工程应用与典型案例等。论文内容丰富、涉及面广、研究深入，为特种混凝土及沥青混凝土的研究和应用提供了大量的技术资料 and 工程实践经验。

本论文集可供水泥混凝土及沥青混凝土领域的技术人员、生产人员、施工人员、科研人员、大专院校师生等参考。由于水平所限，论文集中难免有不足和疏漏之处，谨请读者赐教指正。

编 者

2012 年 7 月

## 目 录

## 第一部分 水泥混凝土

一、原材料与配合比 .....	(3)
磷铝酸盐水泥材料的抗渗性及孔隙特征的研究 .....	丁 铸 李虹燕 董必钦 邢 锋 (3)
砂细度模数对混凝土性能的影响 .....	赵丽平 张小波 吴立红 (10)
石粉在不同强度等级预拌混凝土中应用探讨 .....	杨根宏 陈爱芝 梁 伟 (15)
石灰岩机制砂中石粉含量对 C50 混凝土性能的影响 .....	吴志刚 郝挺宇 张文渊 (21)
钢渣粗集料混凝土耐久性的试验研究 .....	尚建丽 邢琳琳 (25)
钢渣复合料混凝土路面及显微结构 .....	方宏辉 薛改凤 李继铮 卢丽君 (31)
再生粗集料配制混凝土的试验研究 .....	王安岭 韦宏健 (36)
胶凝砂砾石材料的特性探讨及工程应用 .....	冯 炜 贾金生 马锋玲 (40)
硅灰配制海工自密实高性能混凝土的研究 .....	王成启 张悦然 (45)
引气剂在高耐久性混凝土中的研究与应用 .....	马永胜 王文胜 曹海庆 (52)
沸石防水剂对混凝土耐久性的影响 .....	陈土兴 胡景波 (56)
膨润土对水泥净浆粘性的影响研究 .....	邹文静 徐惠忠 宋远明 王 波 丁 天 潘丽杰 (60)
泥对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响及机理 .....	王 应 刘 川 贾兴文 王 智 江 楠 (64)
防辐射混凝土配制技术的研究进展及存在的问题 .....	王 晶 童文洪 何更新 吴金玲 王帅兵 (69)
LC25 轻集料混凝土的配制及工程应用 .....	娄家飞 刁银成 叶海艳 (74)
低温早强型混凝土配制及抗裂性研究 .....	黄 靖 王 欣 黎春海 张建业 (78)
二、性能研究 .....	(82)
混凝土在不同湿度条件下强度发展历程研究 .....	韩建国 胡益彰 阎培渝 (82)
结构实体混凝土强度检验与合格性评定若干问题讨论 .....	周岳年 冷发光 周永祥 翁飞亚 陈光耀 (88)
关于混凝土强度质量检验评定引发的几点思考 .....	张晋勋 蔡亚宁 黄清杰 (96)
加强监管与推行混凝土强度的早期质量控制 .....	姚德正 (101)
商品混凝土质量检测 .....	张今阳 (107)
混凝土碱-集料反应理论模型的研究 .....	雷爱中 刘晨霞 王少江 (110)
再生集料透水混凝土强度的影响因素研究 .....	戴文占 石云兴 张 涛 廖 娟 王宝华 刘 伟 (116)
透水混凝土抗压强度及透水系数试验方法研究 .....	徐仁崇 桂苗苗 黄洪财 刘君秀 (120)
再生集料透水混凝土试验研究 .....	杨根宏 刘荣桂 陈文耀 陈爱芝 (125)
混凝土硫酸盐化学侵蚀研究进展 .....	丁 天 宋远明 王 波 王 超 钟虹禾 (131)
混凝土结构的应力变形、裂缝及质量控制 .....	何晓慧 周云麟 (136)
免蒸压 PHC 管桩工艺技术的试验研究与生产应用 .....	向安乐 黄 锋 石启峰 王树峰 (139)
针对天津地方规程、预应力管桩在厚层软土地区性能的抗震研究 .....	梁 俊 梁梦诗 黄朝俊 陈树林 (147)
先张法预应力管桩在生产过程中的质量控制分析和检测 .....	陆志刚 顾沈明 沈云峰 潘加根 (155)
三、工程应用 .....	(160)
自密实混凝土用于封堵水库涵洞管道 .....	李 锋 林飞华 (160)

清水混凝土在中国数码港研发及生产基地工程中的应用 ..... 王安岭 (163)

C50 自密实微膨胀混凝土在大跨度桥梁钢箱拱中的应用  
..... 龙祖业 李青川 黄崇奕 韦帮雄 梁海区 (166)

C50 超大体积底板混凝土配合比设计及工程应用 ..... 王 军 程宝军 罗作球 袁启涛 吴 雄 (171)

自密实混凝土在南水北调工程中的应用 ..... 马雪英 宣世宏 杨 欣 (178)

顶升自密实钢管混凝土的配制与超高泵送 ..... 余成行 (183)

平安金融中心桩基大体积混凝土的配制与应用 ..... 高芳胜 尤立峰 (190)

低温早强混凝土在津湾广场项目中的应用研究 ..... 黎春海 王 欣 黄 靖 张建业 (195)

全轻混凝土泵送技术研究与应用 ..... 王龙志 张海霞 王桂玲 (201)

彩色透水混凝土在首届广西园博园工程中的应用 ..... 梁海区 李青川 黄崇奕 潘仁爱 唐 明 (204)

超韧性混凝土在钢桥面中的应用研究 ..... 邵旭东 黄政宇 肖礼经 (211)

超韧性混凝土钢桥面施工工艺研究 ..... 周志敏 肖礼经 谢学钦 (216)

浅析某商务楼地下室混凝土墙板裂缝成因及修复处理和预控措施  
..... 陆志刚 方绿治 丁延法 刘 芬 李金强 (219)

西流水水电站混凝土施工及冬季防护研究 ..... 王家辉 (222)

南水北调沙河渡槽高性能混凝土施工工艺探讨 ..... 姜红斌 金 俊 蔡光年 (225)

高铁 900t 预应力混凝土箱梁浇筑工艺浅述 ..... 姜红斌 蔡光年 (230)

模袋混凝土在双拥大桥边坡加固工程中的应用 ..... 唐 明 潘仁爱 梁海区 李青川 黄崇奕 (234)

管桩混凝土生产中的节能与资源综合利用 ..... 梁 俊 梁梦诗 黄朝俊 陈树林 (240)

强腐蚀场地环境下的地下工程结构设计  
..... 顾渭建 冯 丽 耿 氏 王子彤 周淑玲 田川平 贺 锋 卓 军 (247)

## 第二部分 沥青混凝土

一、性能研究 ..... (255)

温拌沥青技术的发展概述 ..... 宋 科 何唯平 赵欣平 李 明 (255)

温拌沥青混合料 (WMA) 技术与应用 ..... 肖 鑫 张起森 (262)

EC120 温拌改性剂对再生沥青混合料的作用与影响 ..... 刘 浩 李 涛 (266)

SBS 改性沥青与温拌剂改性沥青及其混合料性能比对试验研究 ..... 高尔朴 (270)

基于表面能的沥青与集料粘附性研究 ..... 王元元 凌天清 史朝辉 (274)

温拌橡胶沥青混合料的室内试验研究比较 ..... 吴 历 高加喜 (278)

易铺-130 温拌改性沥青混合料室内试验研究 ..... 李志英 曾庆杰 (282)

高性能乳化型温拌冷铺沥青混合料的研究及应用 ..... 刘杨军 姚华彦 朱朝辉 (286)

彩色沥青混合料的试验研究 ..... 高加喜 李 明 (292)

硅藻土改性沥青及其沥青混合料性能研究 ..... 赵小洁 严世祥 李坤志 (296)

硅藻土改性泡沫沥青混合料性能研究 ..... 任 建 (299)

Concrete power-R 聚羧酸系高保坍减水剂在高性能混凝土中的研究应用 ..... 向艳国 刘文刚 (304)

天然级配与骨架密实型水泥稳定碎石性能对比研究 ..... 高尔朴 (307)

火山石用于水泥稳定碎石强度研究 ..... 高尔朴 (310)

聚丙烯腈 (腈纶) 纤维对提高水泥基材料抗裂性能的研究 ..... 杨学贵 向艳国 何唯平 (317)

浅析聚丙烯腈纤维在水工混凝土中的高性能化作用 ..... 杨学贵 何唯平 (321)

钢纤维水泥混凝土路面施工技术研究 ..... 贺建昆 (324)

单轴贯入试验评价沥青混合料的抗车辙性能研究 ..... 陈华斌 (327)

项目建设与专业院校联办中心试验室模式的探索与实践 ..... 赵锡森 (330)

云南省水泥混凝土路面应用前景分析与探讨 .....	贺建昆	(335)
后张预应力桥梁管道循环压浆智能控制技术应用研究 .....	赵锡森	(340)
<b>二、工程应用 .....</b>		<b>(344)</b>
就地热再生在连徐高速公路养护工程中的应用研究 .....	倪富健 李 健 马 翔 朱志远	(344)
山区高速公路抗车辙剂技术研究 .....	陈华斌	(351)
山区高速公路隧道阻燃沥青路面铺装技术研究 .....	陈华斌 祝 安	(354)
温拌沥青混合料技术在云南普炭公路的施工应用研究 .....	高云龙 何唯平	(357)
温拌阻燃沥青混合料在平阳高速隧道铺面中的应用 .....	梁忠善 徐世国	(362)
不同温拌剂对不同类型沥青混合料性能影响分析 .....	黄绍龙 胡 寅 沈 凡 丁庆军	(367)
基于水泥-乳化沥青-水性环氧复合胶结钢桥面铺装材料研究与结构设计 .....	丁庆军 沈 凡 黄绍龙	(373)
节能环保型排水抗滑降噪路面的研究与应用 .....	沈 凡 彭馨彦 丁庆军	(381)
混凝土节水保湿养护膜特点及养护应用研究 .....	唐冬汉 姚佳良 刘晓剑 罗建阳	(386)
增稠剂和减水剂对 PVA-ECC 性能的影响 .....	马锋玲 刘艳霞 郑银林 王少江	(394)
混凝土骨料碱活性综合判定的试验研究 .....	刘晨霞 陈改新 王秀军 纪国晋 王少江	(400)



# 第一部分

# 水泥混凝土



# 一、原材料与配合比

## 磷铝酸盐水泥材料的抗渗性及孔隙特征的研究

丁 铸<sup>1</sup> 李虹燕<sup>2</sup> 董必钦<sup>1</sup> 邢 锋<sup>1</sup>

1. 深圳大学土木工程学院, 深圳市土木工程耐久性重点实验室, 深圳, 518060

2. 深圳市坪山新区建设管理服务中心, 深圳, 518060

**【摘要】** 采用非稳态氯离子快速迁移试验方法对比研究了磷铝酸盐水泥和硅酸盐水泥混凝土的抗氯离子渗透性, 并采用液氮吸附法从微观结构出发分析了磷铝酸盐水泥和硅酸盐水泥净浆的微观孔结构。结果表明, 磷铝酸盐水泥混凝土的抗氯离子渗透性优于硅酸盐水泥混凝土。微观分析表明, 水灰比越小, 大孔径的孔越少, 孔系统也越复杂, 磷铝酸盐水泥的水化体系更优良、更致密。

**【关键词】** 磷铝酸盐水泥, 抗氯离子渗透, 液氮吸附, 孔隙特征

### 0 引言

滨海地区, 大多数的混凝土结构容易受到氯离子作用而导致其结构性能提前失效, 实际使用寿命短于设计使用寿命<sup>[1-3]</sup>。因为含有氯化钠的海水水滴, 在海浪水沫飞散时进入大气中, 海风、雾气之中含有大量的  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NaCl}$  的颗粒。氯离子侵蚀引起的钢筋锈蚀是影响沿海钢筋混凝土结构寿命的重要因素, 氯离子透过混凝土, 渗透到钢筋的表面, 当达到一定条件, 钢筋就会发生腐蚀<sup>[4]</sup>。 $\text{Cl}^-$  在混凝土中的迁移是一个极为复杂的过程, 是扩散、毛细吸入等运动形式的复合体, 除了受混凝土自身性能的影响外, 还受到各种环境因素的影响, 是一个非稳定过程<sup>[5]</sup>。

混凝土固有的多孔性导致了其抗渗性较差。混凝土的渗透性主要取决于水泥石的孔结构和集料的性能, 当集料性能接近时, 水泥石的孔隙特征是影响混凝土耐久性的一个重要性能。目前广泛使用压汞法进行测试, 但是由于压汞法受技术水平的限制, 对微孔径和中孔径的分析准确度不高, 氮气吸附法能很详细地测试出水泥净浆的微孔径和中孔径的分布情况。氮气吸附法<sup>[6]</sup>测试的原理是将烘干后的样品置于液氮中, 调节不同试验压力, 以  $\text{N}_2$  为吸附介质,  $\text{N}_2$  分子进入待测样品中产生多层吸附, 在样品内部多个点上的力能够达到平衡, 而在样品的表面则不同, 有剩余的表面自由能, 因此当  $\text{N}_2$  分子与样品的表面接触时, 便为其表面所吸附<sup>[7]</sup>。吸附的机理为微孔填充, 填充的过程为在孔壁上一层又一层地筑膜。分别测出对氮气的吸附量, 绘出吸附和脱附等温线。根据滞后环的形状确定孔的形状, 按不同的孔模型计算孔分布、孔容积和比表面积。

### 1 试验原材料

普通硅酸盐水泥为深圳海星小野田牌 ( $\text{P}\cdot\text{O}$  42.5, 文中用 POC 表示), 华磷牌磷铝酸盐水泥 (文中用 PALC 表示)。深圳大新码头河砂, 中砂, 松堆密度  $1540\text{kg}/\text{m}^3$ , 紧堆密度  $1720\text{kg}/\text{m}^3$ 。石子产自深圳安托山采石场, 花岗岩, 粒径:  $5\sim 20\text{mm}$ , 松堆密度  $1470\text{kg}/\text{m}^3$ , 紧堆密度  $1590\text{kg}/\text{m}^3$ 。水泥净浆采用 0.25、0.27、0.29 三个水灰比。混凝土 ( $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ ) 试件的材料配合比见表 1。

作者简介: 丁铸, 教授, 博士。研究方向: 特种胶凝材料, 混凝土耐久性, dz3693@126.com。

表1 混凝土配合比

水胶比	水泥 (g)	砂 (g)	石 (g)	水 (g)
0.33	500	696	1089	165
0.38	450	732	1097	171
0.50	400	720	1080	200

氯离子渗透试验采用非稳态氯离子快速迁移试验方法即 RCM 法, 所用试件为直径  $d \leq (100 \pm 1)$  mm, 高度  $h = (50 \pm 2)$  mm 的圆柱体。吸附试验采用美国麦克公司生产的 Tristar3000 型全自动比表面和孔隙度吸附仪。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 氯离子快速渗透试验

按照表1的配合比所做的混凝土试件根据 RCM 法所做实验的结果见图1。

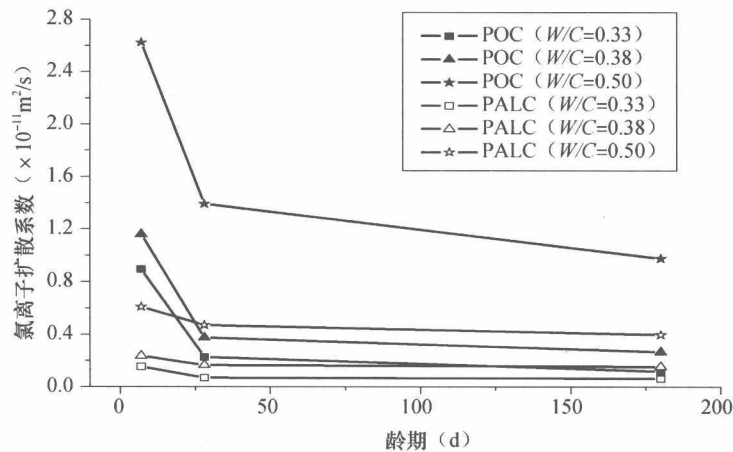


图1 不同水灰比混凝土的氯离子扩散系数随龄期的变化

由图1可以看出, 硅酸盐混凝土通过24h的氯离子通电加速测试, 随着水胶比的增加, 混凝土中氯离子扩散系数越来越大, 即混凝土抗氯离子渗透能力随之降低。这是因为混凝土是由硬化水泥浆体和包裹在水泥浆体中的集料所组成的多孔混合材料, 当水胶比增大时, 硬化水泥浆体的毛细孔孔隙率会增大, 连通的毛细孔会增多, 从而导致渗透性增大。同时混凝土在拌合时, 水会在集料表面形成一层水膜, 使混凝土在水泥浆体与集料之间形成一个界面过渡区, 其内部裂缝和连通孔隙会进一步使混凝土的渗透性增大。

磷铝酸盐混凝土在48h的氯离子通电加速测试后显示氯离子渗透深度比硅酸盐混凝土小, 说明磷铝酸盐混凝土抗氯离子渗透性能比硅酸盐混凝土好, 在加速试验这段时间内氯离子渗透到混凝土内部的量较少。其实这与磷铝酸盐水泥水化矿物自身的化学成分不开, 由于磷铝酸盐水泥的水化体系的碱度及pH值小于硅酸盐水泥, 其水泥石孔溶液的离子浓度相对较小, 因此离子进入混凝土内部的渗透压力就小, 从而使其抗氯离子渗透性能更优。另外从图1可以看出, 磷铝酸盐混凝土在7d、28d和180d三个龄期的抗氯离子渗透性差别较小, 不像硅酸盐混凝土那样差异较大, 这是因为磷铝酸盐水泥水化快, 水化3d就可以到最大强度的90%, 因此在7d时水化产物已经相当致密, 水化胶凝体系已经很完整了。而硅酸盐水泥水化较慢, 其水化胶凝体系要28d时才可能充分形成, 所以磷铝酸盐混凝土7d之后的抗氯离子渗透扩散系数变化不大, 硅酸盐混凝土在以上三个测试的龄期抗氯离子扩散系数变化较大。

### 2.2 氮吸附-脱附等温线特征分析

物理吸附的大量试验研究表明, 吸附等温线可分为5种类型<sup>[6-9]</sup>, 这5种吸附等温线类型反映了吸附剂不同的表面性质、孔分布性质及吸附质与吸附剂相互作用的性质。试验结果表明, 不同水泥净浆试样的低温氮吸附等温线的形态均属于第II型。



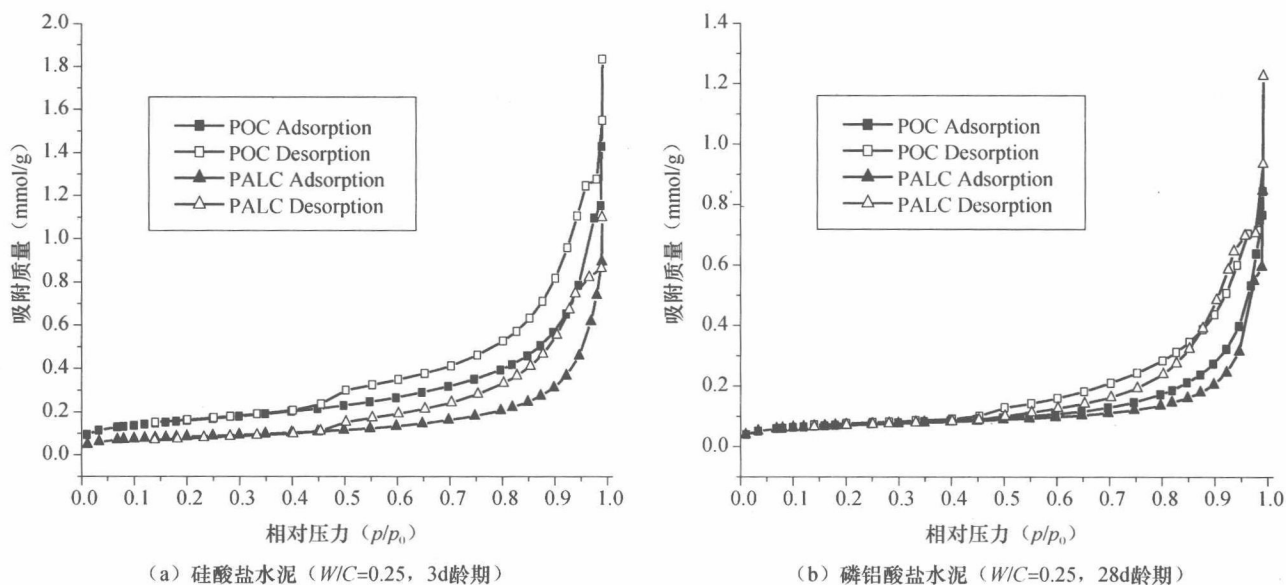


图2 POC 和 PALC 净浆等温吸附线的比较

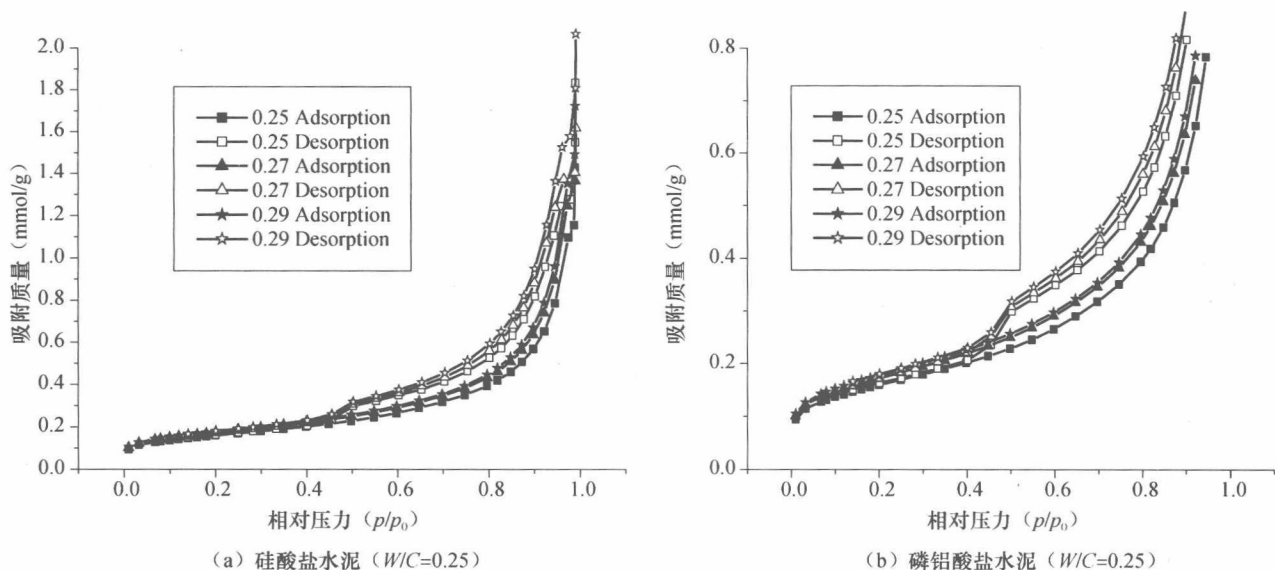


图3 相同水灰比不同水泥净浆的等温吸附线 (3d 龄期)

从图3中可以看出,曲线的前半段上升缓慢,并呈向上凸的形状,表明为由单分子层向多分子层吸附过渡的阶段;而在后半段,曲线急剧上升,表明在水泥净浆内较大的孔里发生了毛细凝聚造成吸附量的急剧增大。

已知液氮的表面张力  $\gamma = 8185 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ , 摩尔体积  $V_m = 34165 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ , 温度  $T = 7713 \text{ K}$ , 接触角  $\phi = 0^\circ$ ,  $R = 81315 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ , 当相对压力小于 0.11 时, 根据 Kelvin 方程计算, 产生毛细凝聚的最大孔半径为  $r_k = -2\gamma V_m \cos\phi / RT \ln x = -2 \times 8185 \times 10^{-3} \times 34165 \times 10^{-4} \times 1/8.315 \times 7713 \times \ln 0.11 = 0.43 \text{ (nm)}$ 。

在如此小的毛细孔隙里,氮气分子(分子直径约为 0.43nm)只能以单个排列的方式充填在里边,而不可能再进行多分子层吸附,所以当相对压力小于 0.11 时,发生的只是在超微孔中的毛细充填以及在较大孔壁上的单分子层吸附。当相对压力大于 0.11 时,半径小于 0.43nm (直径小于 0.86nm) 的超微孔都已被填满,在较大孔壁上单分子层排布的分子数增多,甚至在某些表面张力的集中点进行了多层排布。相对压力逐渐增大,单分子层排满,吸附层加厚,当相对压力和某种孔的孔半径  $r_k$  符合 Kelvin 方程时,便会在这种孔半径的孔里发生毛细凝聚<sup>[9]</sup>,造成吸附量增多;相对压力继续增大,吸附层进一步加厚,

同时也会在相应较大半径的孔里发生毛细凝聚<sup>[10]</sup>；当相对压力接近 1 时，便会在更大的孔里发生毛细凝聚，造成吸附量的急剧增大，等温线急剧上升。

磷铝酸盐水泥和硅酸盐水泥不同水灰比及不同龄期的低温氮吸附-脱附等温线显示，虽然它们在形态上稍有差别，但它们都是属于 II 型的，意味着水泥净浆中的孔是从小至分子级孔（孔径约 12.69nm），大至无上限孔（当然这是相对的）的较连续的完整的孔系统，等温线形态上的细微差别则意味着不同试件有着不同孔分布。

由吸附和凝聚的理论<sup>[9][11]</sup>可知，当对具有毛细孔的固体进行吸附试验时，随着相对压力的增加，便有相应的 Kelvin 半径的孔发生毛细凝聚。若增压之后再行减压，将会出现吸附质逐渐解吸蒸发的现象。由于毛细管的具体形状不同，同一个孔发生凝聚与蒸发时的相对压力可能相同，也可能不同。倘若凝聚与蒸发时的相对压力相同，则吸附等温线的吸附分支与解吸分支重叠；反之若两个相对压力不同，吸附等温线的两个分支便会分开，形成所谓吸附回线（也称脱附等温线）<sup>[11]</sup>。

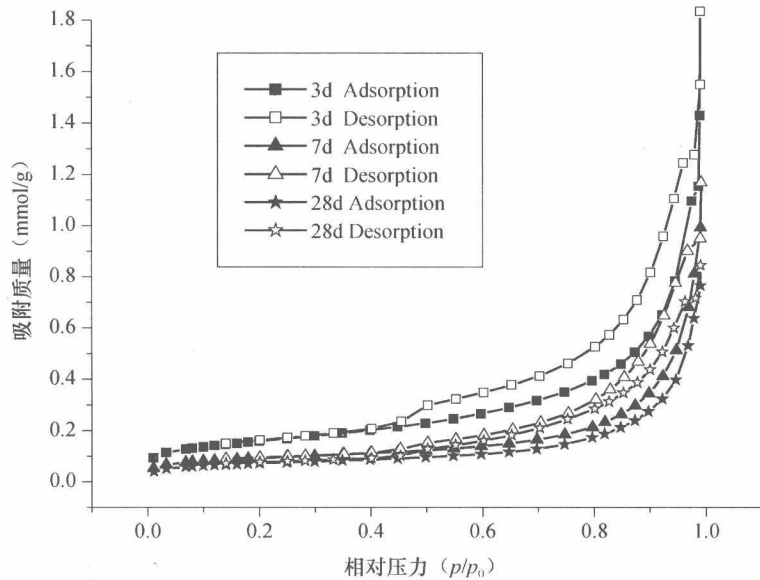


图 4 不同龄期 POC 净浆的等温吸附线 (W/C=0.25)

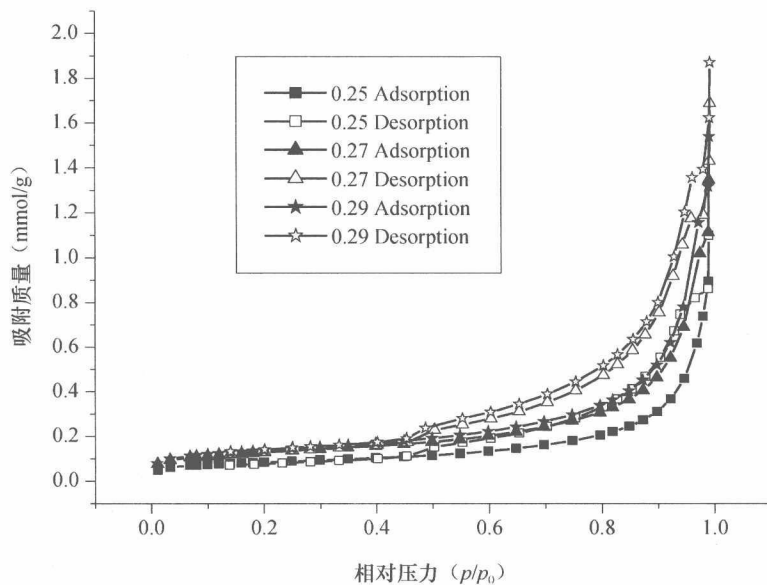


图 5 不同水灰比 PALC 净浆的等温吸附线 (3d 龄期)

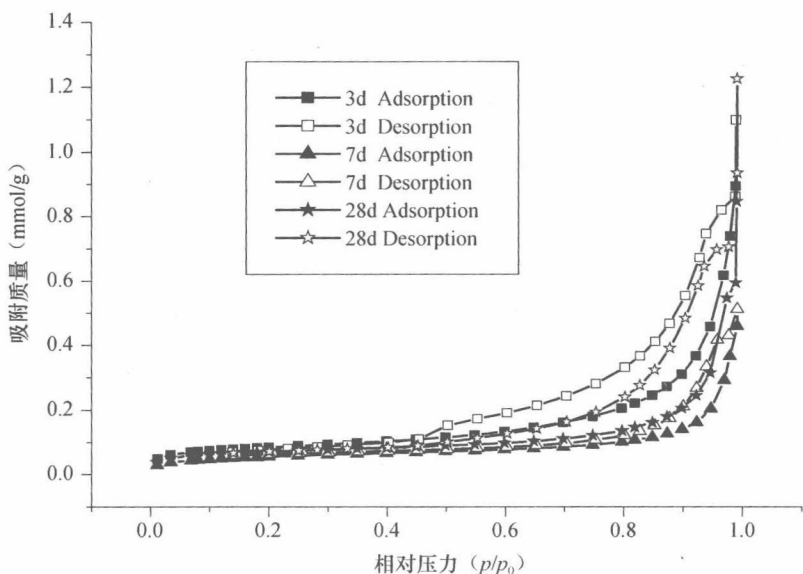


图6 不同龄期 PALC 净浆的等温吸附线 (W/C=0.25)

吸附回线的形状反映了一定的孔形结构的情况。水泥净浆试件中的孔形态各异，实际上，极少数孔符合某种典型几何形状。但为了讨论问题方便，把它们理想化为几种几何模型，见图7，分别讨论它们对脱附等温线的贡献，这样便可以根据吸附-脱附等温线分析未知试件中孔的孔形组成。

图7(a)是一端封闭的圆筒孔，这种几何形状的孔无论是凝聚还是蒸发，气液两相界面都属于同一种半球形的弯月面，因此发生毛细凝聚与毛细蒸发时所要求的相对压力相等。所以具有这种孔形结构的试件其吸附等温线的吸附分支与解吸分支重叠，即不产生吸附回线。

图7(b)是两端都开口的圆筒孔，这种几何形状的孔在发生凝聚时，界面是一个圆柱面，根据 Kelvin 方程，此时的相对压力为  $X_c = \exp(-\gamma V_m / RT r_k)$ ；而开始发生蒸发时，气液两相界面是一个半球面，相对压力  $X_v = \exp(-2\gamma V_m / RT r_k)$ 。比较两式，由于  $X < 1$ ，故  $X_c > X_v$ ，即此种孔形结构的孔发生凝聚时的相对压力比发生蒸发时的相对压力要大。具此孔形结构的试件其吸附等温线的脱附分支与吸附分支分离而形成吸附回线，回线的类型是一种典型的 B 形回线。

图7(c)是一端封闭的平行板孔及尖劈形孔，这些孔形的孔发生凝聚和蒸发时，气液两相界面都是相同的半球状弯月面，因而凝聚与蒸发都在同一相对压力下进行，故而仅具此两种孔形结构的试件不会产生吸附回线。

图7(d)是四边都开口的平行板状孔，对于发生凝聚来讲，气液界面为平面；可是当蒸发时，气液两相界面为圆柱面。根据 Kelvin 方程计算，其凝聚与蒸发时相对压力不相同，因而具这种孔形结构的试件也将产生吸附回线。

图7(e)是一种细颈瓶状的孔，此种孔形在发生凝聚前，因吸附作用细颈处及孔体内部孔壁上已有一吸附层，随着相对压力的增加，首先在细颈处发生凝聚，此时气液两相界面为圆柱形；然后随着相对压力继续升高，逐渐将瓶体充满凝聚液。当压力降低发生解吸时，由于细颈里的凝聚液已将瓶体内的液体封住，尽管相对压力已即将到与瓶体内半径相应的值，但它们还是不能蒸发出来；随着相对压力继续降低，细颈处开始蒸发，因气液界面为半球形，故发生蒸发时的相对压力与凝聚时不同，在细颈处就产生了吸附回线；待到细颈处液体蒸发完毕，相对压力远低

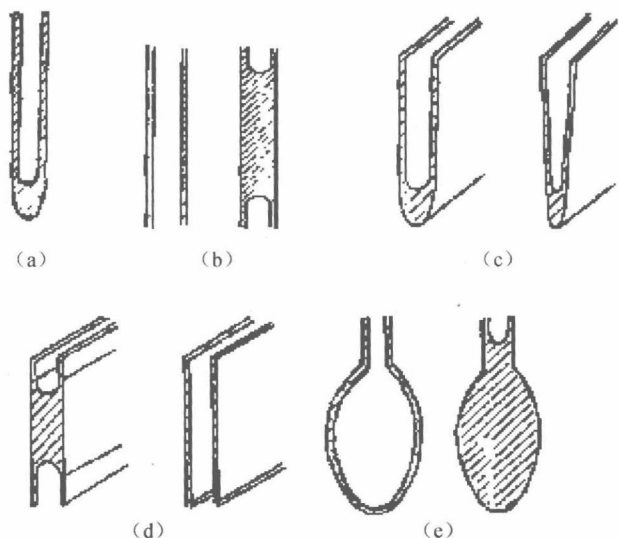


图7 不同孔形吸附试验时的气-液界面状况<sup>[12]</sup>

于瓶体内吸附质蒸发时所要求的相对压力值,此时骤然蒸发出瓶中全部凝聚液。显然此类孔一定会产生吸附回线且回线形态具有一个急剧下降的拐点。

通过以上分析,根据孔形结构及其能否产生吸附回线,把水泥净浆中的孔分为三类:第Ⅰ类为开放性透气性孔,包括两端开口圆筒形孔及四边开放的平行板孔。这类孔能产生吸附回线;第Ⅱ类为一端封闭的不透气性孔,包括一端封闭的圆筒形孔、一端封闭的平行板状孔、一端封闭的楔形孔以及一端封闭的锥形孔。这类孔不会产生吸附回线;第Ⅲ类为一种特殊形态的孔,即细颈瓶形(墨水瓶状)孔。这种孔虽然是一端封闭的,但它却能产生吸附回线,且在这种孔所引起的回线上有一明显的标志,即解吸分支有一个急剧下降的拐点。

分析图2~图6发现,两种水泥净浆的孔系统类似,水灰比越大,大孔径的孔越多,从回线上反映为相同的相对压力下,吸附量越大。水灰比越小,大孔径的孔越少,孔系统也越复杂,从回线上的反映主要是出现在相对压力较大处且具有明显的拐点,说明存在墨水瓶状孔。在较低相对压力处,吸附分支与脱附分支基本重合,说明在较小孔径范围内孔的形态大都是一端封闭的不透气性孔,即Ⅱ类孔。从图2中可分析出,在水泥水化的早期(3d龄期),由于磷铝酸盐水泥水化快,水化程度高,所以净浆试样形成的孔隙结构比硅酸盐水泥净浆试样好;在水泥水化28d后,硅酸盐水泥由于充分水化,孔隙结构进一步密实,大孔径的孔明显减少,在液氮吸附等温线上显示吸附量明显减少,磷铝酸盐水泥中未水化完全的熟料也进一步水化,水化凝胶相互交织,优化了孔隙结构。与硅酸盐水泥净浆相比,这时磷铝酸盐水泥净浆的孔隙仍然更少,这也表示,磷铝酸盐水泥的水化体系更优良、更致密。

### 2.3 累计微孔体积分布

图8是硅酸盐水泥和磷铝酸盐水泥净浆的累计微孔体积分布曲线,随着水化龄期的增加,磷铝酸盐水泥净浆和硅酸盐水泥净浆的总孔隙率都减小。在相同龄期的条件下,磷铝酸盐水泥净浆的总孔隙率比硅酸盐水泥净浆小,尤其在水化3d的时候,磷铝酸盐水泥净浆试件的总孔隙率为 $0.040\text{cm}^3/\text{g}$ ,而硅酸盐水泥净浆试件的总孔隙率为 $0.065\text{cm}^3/\text{g}$ ,是磷铝酸盐水泥的1.6倍。在龄期为28d的时候,磷铝酸盐水泥净浆试件的总孔隙率为 $0.0312\text{cm}^3/\text{g}$ ,而硅酸盐水泥净浆试件的总孔隙率为 $0.0248\text{cm}^3/\text{g}$ ,是磷铝酸盐水泥的1.3倍。

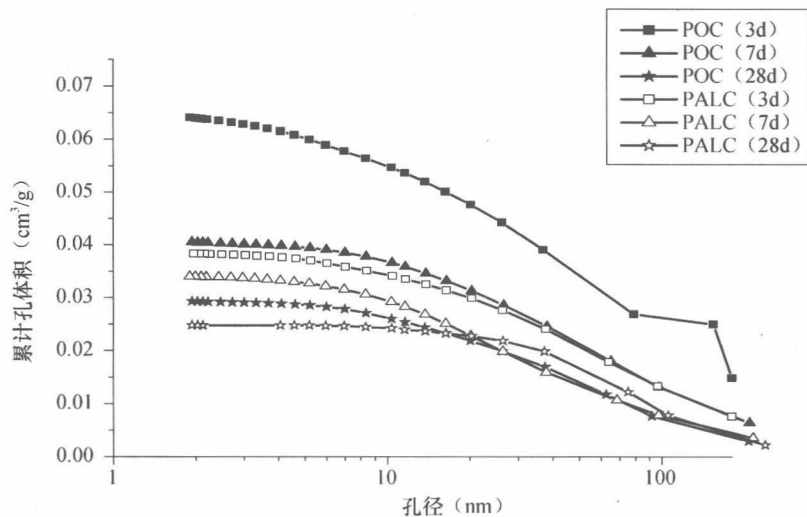


图8 水泥石不同龄期的孔结构变化 ( $W/C=0.25$ )

## 3 结论

(1) 氯离子通电加速试验结果显示磷铝酸盐水泥混凝土抗氯离子渗透性能比硅酸盐水泥混凝土好,尤其在早龄期阶段,磷铝酸盐水泥混凝土的优势更加明显。

(2) 磷铝酸盐水泥净浆的孔隙率比硅酸盐水泥净浆的小,磷铝酸盐水泥的水化体系更优良、更致密。



## 参考文献

- [1] 吴瑾, 程吉昕. 海洋环境下钢筋混凝土结构耐久性评估 [J]. 水力发电学报, 2005, 24 (1): 69~73.
- [2] 王显利, 吴智敏, 郑建军. 氯离子侵蚀圆形截面钢筋混凝土结构耐久性分析 [J]. 东北林业大学学报, 2006, 34 (2): 76~77, 108.
- [3] 马亚丽, 张爱林. 基于规定可靠指标的混凝土结构氯离子侵蚀耐久寿命预测 [J]. 土木工程学报, 2006, 39 (2): 36~41.
- [4] 姚武. 聚丙烯腈纤维混凝土的低温性能 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2004, 32 (5): 627~631.
- [5] 赵尚传, 贡金鑫, 水金锋. 氯离子环境下既有钢筋混凝土桥梁耐久性的概率分析 [J]. 公路交通科技, 2006, 23 (7): 82~86, 91.
- [6] 胡容泽. 粉末颗粒和孔隙的测量 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [7] 谢仁军. 膨胀土边坡破坏的微观机理研究, 南京航空航天大学硕士学位论文, 2007, 1.
- [8] Brunauer S, Deming L S, Deming W S, et al. The adsorption of gases and vapors [J]. J Amer Chem Soc, 1940, 62 (6): 1723~1725.
- [9] 严继民, 张培元. 吸附与凝聚 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [10] Gregg S T, Sing K S W. Adsorption surface area and porosity [M]. London and New York: Academic Press, 1967.
- [11] J H de Boer. The shape of capillaries. in: Everett D H, Stone F S, ed. The structure and properties of porous materials [M]. London: Butterworth, 1958.
- [12] 陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究 [J]. 煤炭学报, 2001, 5 (26): 552~556.