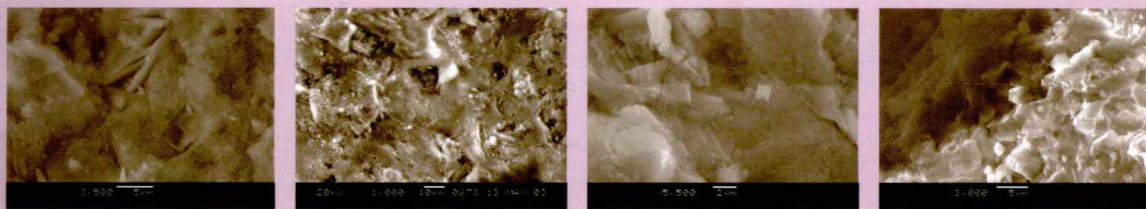




● 王宝民 著

纳米二氧化硅 高性能混凝土性能及机理

Performance and Mechanism of High Performance
Concrete doped with Nano-SiO₂



 辽宁科学技术出版社
LIAONING SCIENCE AND TECHNOLOGY PUBLISHING HOUSE

辽宁省优秀自然科学著作

纳米二氧化硅高性能 混凝土性能及机理

王宝民 著



辽宁科学技术出版社

沈阳

© 2012 王宝民

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米二氧化硅高性能混凝土性能及机理 / 王宝民
著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2012. 2

(辽宁省优秀自然科学著作)

ISBN 978-7-5381-7454-0

I. ①纳… II. ①王… III. ①氧化硅—纳米材料—应用—高强混凝土—研究 IV. ①TU528.31

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第078896号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 9.75

字 数: 210千字

印 数: 1~2000

出版时间: 2012年5月第1版

印刷时间: 2012年5月第1次印刷

责任编辑: 李伟民 郑 红

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 李淑敏

书 号: ISBN 978-7-5381-7454-0

定 价: 30.00元

联系电话: 024-23284360

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

《辽宁省优秀自然科学著作》评审委员会

主 任：

康 捷 辽宁省科学技术协会党组书记、副主席

执行副主任：

黄其励 东北电网有限公司名誉总工程师

中国工程院院士

辽宁省科学技术协会副主席

副主任：

金太元 辽宁省科学技术协会副主席

宋纯智 辽宁科学技术出版社社长兼总编辑 编审

委 员：

郭永新 辽宁大学副校长

陈宝智 东北大学安全工程研究所所长

刘文民 大连船舶重工集团有限公司副总工程师

李天来 沈阳农业大学副校长

刘明国 沈阳农业大学林学院院长

邢兆凯 辽宁省林业科学研究院院长

辽宁省科学技术协会委员

吴春福 沈阳药科大学校长

辽宁省科学技术协会常委

张 兰 辽宁中医药大学附属医院副院长

王恩华 中国医科大学基础医学院副院长

李伟民 辽宁科学技术出版社总编室主任 编审

前 言

绿色高性能与可持续发展、超复合化、高强高性能化、高功能、智能化等是水泥混凝土发展的主要方向。而高性能水泥混凝土存在的主要问题之一是长期耐久性问题。随着资源、能源问题的日益突出,高性能水泥混凝土的生命过程与资源环境的相互关系也值得深入研究。因此,研究提高高性能水泥混凝土的耐久性能的方法和途径,研究高性能水泥混凝土与环境的相互作用,具有重大的现实意义。

目前,纳米技术已渗入到力学、药理学、生物学、物理学、化学、材料学、机械学等诸多学科领域,在国防、电子、化工、轻工、航天、航空、生物和医学等领域中开拓了广阔的应用前景,纳米材料被认为是21世纪最有前途的材料。

本书研究的主要目的和内容包括3个方面:探索利用纳米 SiO_2 提高高性能水泥混凝土耐久性并研究其机理;研究高性能水泥混凝土抗冻耐久性的快速预测方法,以减少实验周期,提高实验效率;研究高性能水泥混凝土的环境协调性及其评价方法,为高性能混凝土的绿色化与可持续发展提供基本的理论基础和研究方法。本书主要研究了纳米 SiO_2 对高性能水泥混凝土的物理力学性能、抗氯离子渗透性能、自收缩性能、抗冻耐久性等几个方面的影响,同时建立了基于BP神经网络的高性能水泥混凝土抗冻耐久性预测模型。根据王立久教授提出的材料过程工程学基本原理,研究了基于模糊层次分析法(Fuzzy-AHP)的高性能水泥混凝土的环境协调性评价模型。

研究结果显示,纳米 SiO_2 对水泥安定性无不良影响;水泥浆体的标准稠度用水量随着纳米 SiO_2 掺量的增加而增加,而且梯度较大,当掺量达到8%时,用水量几乎比基准用水量多一倍;由于纳米 SiO_2 所特有的“表面效应”掺加纳米 SiO_2 的水泥净浆的初凝和终凝时间均随掺量的增加而缩短,纳米 SiO_2 的水化反应速度明显比普通硅酸盐水泥要快。不同的水胶比的混凝土($W/B=0.24$ 、 $W/B=0.29$ 、 $W/B=0.34$)随着纳米 SiO_2 掺入量的增加,要达到相同的坍落度或扩展度需掺入更多的高效减水剂;在保持高效减水剂掺量相同

情况下,混凝土工作性随着纳米 SiO_2 掺入量的增加而快速降低。 $W/B=0.25$ 、高效减水剂掺量 2.5% 时, 3% 和 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的坍落度相比下降 4.3% 和 10.9%, $W/B=0.29$ 、高效减水剂掺量 1.8% 时, 3% 和 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的坍落度相比下降 6.2% 和 18.8%, $W/B=0.34$ 、高效减水剂掺量 1.2% 时, 3%, 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的坍落度相比下降 9.1% 和 20.5%。 $W/B=0.25$ 、高效减水剂掺量 2.5% 时, 3% 和 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的扩展度相比下降 7.1% 和 12.2%, $W/B=0.29$ 、高效减水剂掺量 1.8% 时, 3% 和 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的扩展度相比下降 23.7% 和 33.9%, $W/B=0.34$ 、高效减水剂掺量 1.2% 时, 3% 和 5% 掺量纳米 SiO_2 的混凝土的扩展度相比下降 33.9% 和 37.9%。初始坍落度接近, 随着水胶比的增大 ($W/B=0.25$ 、 $W/B=0.29$ 、 $W/B=0.34$), 相同掺量纳米 SiO_2 的混凝土坍落度和扩展度下降速度明显提高。而且水泥混凝土拌和物扩展度的降低速率要比坍落度的降低速率快。

当掺入量为 3%~6% 时, 随着掺入量的增加, 净浆试件各龄期强度较基准试件均有所提高, 早期强度提高较大, 后期强度提高较小。对于 3 种水胶比 ($W/B=0.24$ 、 $W/B=0.29$ 、 $W/B=0.34$) 的高性能水泥混凝土, 掺加不同掺量的纳米 SiO_2 后均能不同程度的提高混凝土的早期和后期抗压强度, 早期比后期增强效果显著。早期增强结果中总体上以 7 d 龄期最为明显。不同水胶比的混凝土, 当纳米 SiO_2 掺量为 3%~5% 时增强效果明显, 达到 5% 以上时增强效果不显著。

纳米 SiO_2 的掺入会提高高性能水泥混凝土的自收缩应变值; $W/B=0.34$ 时, 5% 掺量混凝土后期自收缩值始终高于基准混凝土, 28 d 自收缩增加值为 20×10^{-6} (增加 6%~8%) 左右。 $W/B=0.25$ 时, 掺纳米 SiO_2 的混凝土的自收缩值均比不掺 NS 的 28 d 增加 6%~8%。掺入引气剂能够有效地降低混凝土的早期、后期自收缩; $W/B=0.34$ 时, 掺加引气剂后, 混凝土 NS 掺量为 0、3% 和 5% 时自收缩值分别降低约 8%, 12% 和 15%。对于不掺纳米 SiO_2 的混凝土, 无论早期还是后期, 超缓凝剂 SR 对于降低普通混凝土的自收缩作用并不明显。但对于掺有纳米 SiO_2 的混凝土, SR 的掺入亦能够有效地减少混凝土的自收缩。 $W/B=0.25$ 、NS 掺量为 5% 时, 掺加适量超缓凝剂 SR 混凝土自收缩值降低约 6%; $W/B=0.34$ 、NS 掺量为 5% 时, 掺加适量超缓凝剂 SR 混凝土自收缩值降低约 12%。

快速冻融实验研究结果表明, 最大冻融次数前各循环时间点掺入 NS 的混凝土抗冻耐久性系数均比不掺 NS 的有所提高。 $W/B=0.25$ 时, 1 200 个冻融

循环后, 0, 3%, 5%掺量NS的混凝土相对动弹性模量分别为92.3%, 94.3%, 95.6%; $W/B=0.29$ 时, 1200个冻融循环后, 0, 3%, 5%掺量NS的混凝土相对动弹性模量分别为90.3%、91.3%、92.6%; $W/B=0.34$ 时, 500个冻融循环后, 0、3%、5%掺量NS的混凝土相对动弹性模量分别为53.2%、74.3%、91.3%。掺入引气剂对于提高 $W/B=0.34$ 的高强混凝土的抗冻耐久性作用是非常明显的。500个循环点时, 0、3%、5%掺量NS混凝土相对动弹性模量引气剂掺加前(后)分别为53.2%(95.4%)、74.3%(96.5%)、91.3%(98.2%), 提高幅度分别为79%、30%、8%。掺加引气剂后, NS的加入对抗冻性亦有所提高, 0、3%、5%掺量NS混凝土1200个循环后相对动弹性模量分别为90.4%、91.2%、93.4%。建立了基于BP神经网络的高性能混凝土抗冻耐久性指标预测模型。BP神经网络模型功能由MATLAB工具箱实现。输入变量为有效浆体体积百分数 F , 平均气泡间距系数 $\bar{s}$, 含气量 A , 浆/气比 P/A , 气泡比表面积 α , 输出为耐久性系数DF值。研究结果显示, 建立的5-10-1网络结构为最优模型。

掺加纳米 SiO_2 能够显著提高高性能混凝土的抗渗性能, 电通量随着NS掺量的增加而显著减少。水胶比为0.25、0.29、0.34时, 掺3%纳米 SiO_2 的混凝土28 d龄期电通量分别较基准混凝土降低9.3%、21.8%、5.3%; 掺5%纳米 SiO_2 的混凝土28 d龄期电通量分别较基准混凝土降低11.0%、23.2%、15.8%。水胶比为0.25、0.29、0.34时, 掺3%纳米 SiO_2 混凝土60 d龄期电通量分别较基准混凝土降低26.6%、24.0%、4.4%; 掺5%纳米 SiO_2 混凝土60 d龄期电通量分别较基准混凝土降低28.8%、38.3%、30.0%。

通过进行X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、混凝土压汞实验等微观测试手段, 从微观角度分析了纳米 SiO_2 对水泥混凝土的作用机理。掺入NS后净浆试件显微结构密实度提高。NS的掺入能够降低净浆中C-H含量并细化大尺寸的C-H晶体。掺入NS能够明显降低过渡界面中C-H晶体数量, 并能够细化C-H晶体尺寸; 不掺NS的混凝土, 其界面处的C-S-H凝胶多以针状、松散簇状结构为主, 而掺入NS的混凝土, 其界面处的C-S-H凝胶多以紧密堆积的簇状和致密的网状结构为主。掺加纳米 SiO_2 后, 通过界面改善效应、物理填充密实效应等综合改善了浆体或混凝土的微观特性, 宏观上使得混凝土性能得以提高或改善。

根据材料过程工程学研究方法的基本原理, 基于水泥混凝土与环境的关系, 本书提出“混凝土生命过程”与“环境共融性”的概念, 进而从混凝土

的生命过程的概念出发,初步系统地分析了水泥混凝土从原材料组成、生产、成型工艺、使用直至破坏失效的各阶段与环境的协调性,并提出提高水泥混凝土生命过程与环境友好性的可行性措施;首次提出以层次分析法和模糊数学为基础的模糊层次分析法(Fuzzy-AHP)水泥混凝土生命过程与环境共融性评价模型,并介绍了模糊层次分析法在高性能水泥混凝土生命过程环境共融性评价中的应用。

著者

2011年8月

目 录

1 绪 论	001
1.1 研究背景	001
1.2 高性能混凝土的研究与发展现状	003
1.2.1 高性能混凝土的概念	003
1.2.2 高性能混凝土的研究与发展现状	003
1.3 矿物掺和料在高性能混凝土中的应用	006
1.4 纳米技术在混凝土领域研究现状	010
1.4.1 概念	010
1.4.2 纳米材料的制备方法	011
1.4.3 纳米材料的特殊性能	011
1.4.4 纳米材料在水泥混凝土中的应用进展	012
1.5 高性能混凝土的发展方向	016
2 原材料与实验设计	021
2.1 原材料	021
2.1.1 水泥	021
2.1.2 矿物细掺料	021
2.1.3 化学外加剂	023
2.1.4 粗、细骨料及混凝土拌和用水	024
2.2 实验用混凝土配合比设计	024
2.3 实验方法与标准规范	026
2.3.1 实验准备	026
2.3.2 主要实验依据的标准规范简要说明	026
2.4 本章小结	027
3 纳米二氧化硅对高性能混凝土工作性、力学性能影响实验研究	028
3.1 一般矿物细掺料对混凝土工作性的影响	028
3.2 一般矿物细掺料对混凝土力学性能的影响	028
3.3 纳米二氧化硅对水泥净浆物理性能影响实验研究	029

3.3.1	实验方法	029
3.3.2	结果与分析	029
3.4	纳米二氧化硅对混凝土工作性影响实验研究	031
3.5	纳米二氧化硅对高性能水泥混凝土力学性能的影响	034
3.5.1	纳米二氧化硅对水泥净浆抗压强度的影响	034
3.5.2	纳米二氧化硅对混凝土抗压强度的影响	036
3.6	本章小结	040
4	纳米二氧化硅对高性能混凝土耐久性影响实验研究	042
4.1	掺纳米二氧化硅高性能混凝土的自收缩性能	042
4.1.1	高性能水泥混凝土的自收缩问题简述	042
4.1.2	自收缩实验研究方法	045
4.1.3	实验结果与分析	048
4.1.4	小结	054
4.2	抗冻耐久性	054
4.2.1	混凝土抗冻性问题	054
4.2.2	典型实验研究方法	057
4.2.3	实验结果与分析	058
4.2.4	小结	065
4.3	抗氯离子渗透性能	066
4.3.1	高性能混凝土的渗透性	066
4.3.2	渗透性实验方法	069
4.3.3	实验结果与分析	072
4.3.4	小结	082
4.4	高性能混凝土抗冻耐久性预测模型研究	082
4.4.1	混凝土抗冻耐久性预测的意义	082
4.4.2	BP神经网络简介及选择	083
4.4.3	预测模型的建立	084
4.4.4	结果与分析	084
4.4.5	小结	094
4.5	本章小结	094
4.5.1	纳米二氧化硅对高性能混凝土自收缩性能的影响	094
4.5.2	纳米二氧化硅对高性能混凝土抗冻耐久性的影响	095
4.5.3	纳米二氧化硅对高性能混凝土抗氯离子渗透性能的影响	095
4.5.4	建立了基于BP神经网络的抗冻耐久性预测模型	095

5 掺纳米二氧化硅高性能混凝土的微观物相分析·····	097
5.1 研究意义及目的·····	097
5.2 实验结果及分析·····	097
5.2.1 净浆的SEM结果·····	097
5.2.2 过渡界面的SEM结果·····	098
5.2.3 净浆的X-Ray数据分析·····	100
5.2.4 净浆压汞实验·····	106
5.2.5 分析与讨论·····	106
5.3 本章小结·····	108
6 高性能混凝土环境协调性评价模型研究·····	110
6.1 混凝土生命过程与环境共融性·····	110
6.1.1 绿色混凝土已经成为可持续发展战略的客观要求·····	110
6.1.2 水泥混凝土生命过程及其与环境共融性的含义·····	111
6.1.3 水泥混凝土生命过程与环境共融性阐述·····	111
6.2 层次分析法与模糊层次分析法·····	120
6.2.1 层次分析法(AHP)·····	120
6.2.2 模糊层次分析法·····	122
6.3 基于模糊层次分析法的混凝土生命过程与环境共融性评价·····	124
6.3.1 评价模型的建立·····	124
6.3.2 评价步骤与算例·····	126
6.4 本章小结·····	128
7 结论与展望·····	129
7.1 结论·····	129
7.1.1 纳米二氧化硅对水泥净浆、混凝土工作性能和力学性能的影响·····	129
7.1.2 纳米二氧化硅对高性能混凝土自收缩性能、抗冻耐久性、抗氯 离子渗透性能的影响·····	130
7.1.3 从微观角度分析纳米二氧化硅对混凝土的作用机理·····	131
7.1.4 混凝土生命过程与环境共融性评价模型·····	132
7.2 课题展望·····	132
参考文献·····	133

1 绪 论

1.1 研究背景

自1824年波特兰水泥发明以来,水泥混凝土材料至今已有100余年的历史。水泥混凝土已经成为土木工程、水利工程、交通运输等现代工程结构的重要结构材料。水泥混凝土作为土木工程中最为大宗的人造建筑材料,其用量巨大。据统计,目前我国每年混凝土的用量约为 10^9 m^3 ,并且随着我国近年来工业化与城市化进程的加快,其用量将持续快速增长^[1]。

人类进入21世纪以后,随着科学和工程技术的快速发展,新型的水泥混凝土不断涌现,如智能混凝土、钢纤维混凝土、自密实免振捣混凝土、再生骨料混凝土、活性粉末混凝土以及透光混凝土等相继出现。混凝土能否长期地作为最主要的建筑结构材料,除其本身必须具有高强度、高工作性、高耐久性、高稳定性等优良性能外,另外还在于其能否发展为绿色建筑材料。

绿色高性能混凝土的出现是现代混凝土技术发展的必然结果,是混凝土的主要发展方向,现代混凝土在生产和使用过程中需满足可持续发展的原则^[1-3]。

回顾国内混凝土技术的发展历程,可以大致概括为3个发展阶段^[2]。

(1) 20世纪50年代至60年代前半期,由于当时国内的水泥产量少、生产技术比较落后,生产出的水泥中所含早强矿物硅酸三钙少、粉磨细度小;当时在计划经济体制下,生产企业为了完成产量指标,掺入比例较多的混合材料,因此生产出的水泥活性小、强度等级低。从经济角度出发,最大限度地节约水泥是生产与使用混凝土必须考虑的问题。所以在配制时,为了满足并不高的设计强度,仍然需要水灰比尽量低,粗骨料的粒径越大越好、砂率越小越好,因此从搅拌机出来的拌和物一般都很干涩,即使被称为塑性混凝土的拌和物,也只有20 mm左右的坍落度,结果使得混凝土运送、浇注和振捣等操作都比较困难。但是,正因为这个时期使用的是干硬性的混凝土拌和物,水泥的早期强度发展缓慢,因此稳定性较好(离析、泌水少),硬化混凝土的裂缝少,耐久性相对较好。

(2) 20世纪70—80年代,由于疏于管理,也因为新施工工艺,尤其是泵送工艺和混凝土路面真空吸水工艺的应用;由于混凝土外加剂,尤其是高效减水剂的应用,以及易于浇捣、加快施工速度、缩短工期的需要,混凝土拌和物逐渐从干硬向塑性转变,坍落度由0~20 mm增大到180 mm甚至更大。虽然因为减水剂对于水泥较强烈的分散作

用,水灰比可以保持不变或有所降低,但拌和物的匀质性和稳定性明显变差,在运输、浇注和振捣过程中以及成型后都容易出现离析、沉降、泌水现象,从而在骨料与水泥浆的界面,或者钢筋与混凝土的界面形成薄弱的过渡区,混凝土硬化后,尤其在这一区域,形成大量孔隙与微裂缝。

(3) 20世纪90年代以后,由于许多大型结构物尤其是高层建筑和大跨度桥梁的兴建,混凝土设计等级提高,而大剂量高效减水剂以及矿物掺和料的复合应用,使水灰比(水胶比)可以大幅度降低,配制生产出来的拌和物强度发展迅速,满足了工程施工对高早强混凝土的需求。这一时期,水泥混凝土技术还发生了一系列重大的变化,包括水泥中的硅酸三钙(早强矿物)增多、粉磨细度加大,使活性大幅度提高;以散装运输车大包装方式运送和储存水泥的发展,使水泥进入混凝土搅拌机时的温度明显升高,尤其在炎热的夏季可达 $90\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$;混凝土中水泥用量的增大,进一步加剧了水化温升的发展。国家实行新的水泥标准后,使许多厂家生产的水泥粉磨细度进一步增大。由于混凝土自生收缩增大,尤其是混凝土早期强度和弹性模量增长迅速,徐变能力很快减小,使早期变形受约束产生的弹性拉应力明显增大,且得不到松弛,因此在外界的荷载和环境条件下引起的干缩、温度收缩叠加作用下就容易出现开裂。尽管许多时候出现的裂缝尚在 0.20 mm 以内,但是这种被认为是对结构承载力无害的裂缝,从耐久性的角度来说,正是外界侵蚀性的介质进入混凝土的通道,给结构的耐久性造成隐患。以上这些变化给混凝土各种性能带来很大影响。

总体来说,早期的混凝土所用的水泥活性低、水灰比大、强度发展缓慢;中期的混凝土匀质性差,犹如人“先天不足”、“抵抗力差”,由此引起各种耐久性不良的毛病。近期的混凝土则因为“营养过剩”,易于开裂,而在更大的程度上导致混凝土整体的匀质性破坏,成为当今国内混凝土结构过早劣化现象的主因。

因此,混凝土作为一种在土木工程中使用最为广泛的大宗建筑材料,随着其应用领域的不断扩大,各种特殊工程对其性能的要求也在不断地提高^[4]。首先强度是混凝土最常规而且也是最主要的一项技术指标,在相当长一段时期内混凝土的强度都直接代表着混凝土发展的技术水平。随着高层建筑及大跨度桥梁的不断建设与发展,混凝土必然会向着高强度的方向发展。其次,由于机械施工水平和生产效率的不断提高,混凝土的生产已经走上了商品化的道路,而且混凝土的品种也在不断增多,如泵送混凝土、水下不分散混凝土、免振捣自密实混凝土、智能混凝土等,这都要求混凝土要有良好的流动性、可泵性、保塑性、保水性等施工性能。再次,混凝土材料的耐久性能也越来越成为国内外混凝土研究人员关注的热点,良好的耐久性能不仅意味着混凝土材料的寿命延长,而且更重要的是其能适应各种不同的恶劣环境,抵御不同侵蚀介质的破坏,如在大型水利大坝、海洋石油钻井平台等特殊工程中混凝土的耐久性能往往比强度更为重要。另外,为了适应新材料的发展趋势,人们还对混凝土的某些特殊功能提出了要求,如超早强、自呼吸、高耐磨、吸声等性能。

高性能是混凝土历史发展的必然阶段和趋势。当今混凝土的发展必将走向高性

能的道路。

1.2 高性能混凝土的研究与发展现状

1.2.1 高性能混凝土的概念

高性能混凝土 (High Performance Concrete, 简称 HPC) 是以耐久性为主要目标进行设计的混凝土, 它以“优异的耐久性 (而不是高强度) 为主要特性”^[5], 具有良好的工作性 (易于浇注、捣实而不产生离析); 具有优异的力学性质与耐久性能并能长期保持其力学性能; 具有高早期强度、高韧性、高体积稳定性并能在严酷的环境下具有较长的使用寿命。日本有的学者则不强调强度, 而强调混凝土的工作性。也就是说, 任何强度等级的混凝土都可以做成高性能混凝土。为了达到高耐久性, 混凝土应具备的主要性能包括: 在新拌状态下具有良好的工作性, 即高流动性而不离析、不泌水, 以便达到均匀、密实的目的; 水化硬化早期的沉降收缩和水化收缩小、温升高, 硬化过程中干缩小, 以达到无初始裂缝; 混凝土硬化后的渗透性低。

高性能混凝土概念的提出至今只有十多年的历史, 不同的国家, 不同的学者依照各自的认识、实践对高性能混凝土有着不同的定义和解释^[6-10]。我国混凝土先驱吴中伟教授对高性能混凝土提出的定义为^[6]: 高性能混凝土是一种新型高技术混凝土, 是在大幅度提高普通混凝土耐久性的基础上采用现代混凝土技术制作的混凝土, 以耐久性作为设计的主要目标。针对不同用途要求, 高性能混凝土对下列性能又重点地予以保证: 耐久性、工作性、适用性、强度、体积稳定性、经济性。为此, 高性能混凝土在配制上的特点是低水胶比, 选用优质原材料, 除水泥、水、粗细集料外, 必须掺加足够数量的矿物细掺料和高效外加剂。中国工程建设标准化协会标准 CECS 2007: 2006《高性能混凝土应用技术规程》对高性能混凝土的定义为: 高性能混凝土为采用常规材料和工艺生产, 具有混凝土结构所要求的各项力学性能, 且具有高耐久性、高工作性和高体积稳定性的混凝土。

1.2.2 高性能混凝土的研究与发展现状

到目前为止, 世界上很多国家对高性能混凝土进行了大量的研究开发工作, 并将其应用在土木工程中。应用高性能混凝土不仅满足了建筑物结构、施工与使用功能的需要, 也取得了很大的技术经济效益, 具有非常高的实用意义。高性能混凝土的研究开发受到了很多国家政府的高度重视^[6]。

1986—1993年, 法国由政府组织包括政府研究机构、高等院校、建筑公司等23个单位开展了“混凝土新方法”的研究项目, 进行高性能混凝土的研究, 并建成了示范工程。

1996年, 法国公共工程部、教育与研究部又组织了为期4年的国家研究项目“高性

能混凝土2000”，投入研究经费550万美元。

日本建设省于1988—1993年进行了一项综合开发计划“钢筋混凝土结构建筑物的超轻质、超高层化技术的开发”（简称“新RC计划”）。

1994年，美国联邦政府16个机构联合提出了一个在基础设施工程建设中应用高性能混凝土的建议，并决定在10年内投资2亿美元进行研究和开发。

1991—1997年，瑞典由政府和企业联合出资5200万瑞士法郎，实施高性能混凝土研究的国家计划。

20世纪90年代，美国、加拿大、日本、挪威、德国、澳大利亚等，成为应用高强高性能混凝土最多的国家^[1]，德国现行的混凝土结构设计规范已达C110级，强度等级为当今世界之最，挪威为目前世界上混凝土结构设计规范中强度等级第二高的国家，已有C105级超高强混凝土结构设计规范。目前应用超高强混凝土最好的国家是挪威，世界上最深的钻井平台，即1998年建成的比著名的埃菲尔铁塔还高的挪威 Troll 平台，使用的就是超高强混凝土，其立方体抗压强度超过100 MPa。美国西雅图双联广场泵送混凝土56 d抗压强度达133.5 MPa。法国 Cattenom 核电站2 000多根预制预应力梁的混凝土抗压强度约为250 MPa，加拿大 Sherbrooke 市60 m跨的人行桥的混凝土抗压强度为350 MPa。马来西亚的 Petronas 双塔楼（1998年建成）使用的就是高强高性能混凝土。见表1.1。

表 1.1 国外部分高强高性能混凝土应用的典型实例

工程名称	混凝土强度等级	建造时间
美国西雅图双联广场	C135	1998年
美国芝加哥311瓦克大楼	C85	1990年
法国诺曼底大桥	C60	1994年
法兰克福 Japan centre	C105	1995年
马来西亚的 Petronas 双塔楼	C80	1998年

以下是3种典型的高性能混凝土^[1]。

（1）活性细粉混凝土

在混凝土中掺入超细粉物质，可以使硬化的水泥石结构致密，孔径细化，改善界面结构，具有较高的抗渗性、耐久性和强度，即在混凝土中掺入超细粉物质可以改善高强混凝土的结构并提高其性能。国外已成功研制了立方体抗压强度可达200~800 MPa的超高强活性细粉混凝土，其抗拉强度也可达25~150 MPa，它是一种超高强混凝土，并且这种混凝土在工程实际中也得到了应用。国内东南大学等单位采用国产细粉材料，加入适量钢纤维，也已研制成C180~C360级的活性细粉混凝土。

（2）机敏型高性能混凝土

自身诊断、自身控制、自身修复等机敏能力功能的机敏型高性能混凝土，如自密实混凝土、内养护混凝土、承受高温的高强混凝土。

(3) 纤维高性能混凝土

在混凝土中掺入纤维,改善其抗拉性能和抗裂性能,国外纤维混凝土研究和应用很热,公路路面用得较多,国内纤维混凝土研究主要在低掺量纤维混凝土(按体积比在2.5%以下),当掺入纤维超过2.5%就已结团,所以就无效了。国外已重点研究中掺量和高掺量纤维混凝土(丹麦掺量为6%,美国掺量在17%~23%,但其效果基本相同),丹麦一般掺入短纤维,表面镀铜,强度可达到C200以上,破坏时,塑性很好。美国的纤维混凝土主要用来做板和高速公路面层,这种纤维混凝土很薄,已用在高速公路面层,路面弹性非常好,且感性好,但造价高。

30多年前,工程中应用的混凝土的28 d抗压强度最高只有30 MPa,而在10多年来,高强高性能混凝土已经获得了很大的发展,免振捣自密实混凝土和高强高性能混凝土在工程中应用较为普遍。此外,还出现了以应变硬化为特征的高性能纤维增强混凝土和抗压强度比普通钢材还要高、断裂能可与钢材、铝材相比拟的超高强活性细粉混凝土以及纳米混凝土等。

近年来,我国对高性能混凝土的研究与应用日渐增多,国内的很多高校和科研机构投入了大量的人力与物力,在高性能混凝土的研究与应用方面取得了显著的成绩。

目前我国一般把C10~C50强度等级的混凝土称为普通强度混凝土,C60~C90强度等级的混凝土称为高强混凝土,C100及C100以上的混凝土称为超高强混凝土。我国对抗压强度为100 MPa以上的超高强混凝土研究相对较少。重庆大学蒲心诚教授曾用碱矿渣混凝土技术配制成了28 d立方体抗压强度达120 MPa的超高强混凝土,一年后强度增至132.2 MPa^[1]。

国内土木工程中应用的混凝土强度等级一般都在C50以下,C30左右的混凝土最为普遍,由于国内目前大多使用萘系复合型的减水剂,混凝土坍落度损失没有得到根本解决,再加上各地的技术水平差异和原材料变化较大,往往达不到技术要求。因此高强高性能混凝土尚未在全国完全普及推广使用。而针对我国工程中大量使用的C50及以下强度的普通混凝土在材料使用、施工性能和耐久性存在着明显性能缺陷,中建三局总承包公司在清华大学冯乃谦教授的指导下,并结合施工生产,开展了普通混凝土高性能化的研究和应用。其研究成果表明:通过对原材料的优选和质量控制、配合比优化、生产过程的有效控制,使用高效减水剂、掺入矿物超细粉料、尤其是复合矿物超细粉料改善混凝土的微观结构,可以提高普通混凝土的施工性能和耐久性,使普通混凝土高性能化。其研究成果在实际工程中得到了很好的验证,其混凝土质量和施工性能都达到优良,到期试件全部达到强度要求,并取得了很好的经济效益。

国内杨浦大桥、北京西客站、首都国际机场、杭州湾跨海大桥、青岛黄岛跨海大桥、上海环球金融中心、大连期货大厦等工程,均大量应用了高性能混凝土。

1.3 矿物掺和料在高性能混凝土中的应用

早在20世纪30年代,美国就已经开始对粉煤灰掺入混凝土和砂浆中的性能进行了比较完整、系统的研究,而较早地研究以矿渣作为水泥混凝土的掺和料的是德国学者R. Grun. 1948年, R. E. Davis成功地将粉煤灰大规模应用于美国蒙大拿州的俄马坝工程,为矿物掺和料的应用树立了典范。此后,矿物掺和料的研究进展一直相当缓慢。直到20世纪70年代,能源危机、环境污染以及资源枯竭问题的出现,才又强烈地激发人们对粉煤灰、矿渣等工业废渣进行再利用的研究,为工业废渣用作水泥混凝土的掺和料开辟了新篇章^[11]。

第七届国际水泥化学会议关于火山灰和粉煤灰的主题报告指出,粉煤灰可以成为一种优质的有特色的混凝土原材料。20世纪80年代,我国已有许多研究者认为1 t矿渣在水泥混凝土中的作用几乎等于1 t水泥的作用。此后,随着高效减水剂的普及应用和对混凝土高强性能的需求,混凝土水胶比不断降低和单方水泥用量不断提高,矿物掺和料仅具有潜在水化活性的弱点在低水胶比条件下被掩盖,而其降低混凝土水化温升等一系列优点却愈加明显,矿物掺和料的作用越来越得到重视。现在,经过一定的质量控制或制备技术获得的优质矿物掺和料,可明显改善硅酸盐水泥自身难以克服的组成和微结构等方面的缺陷,包括劣化的界面区、耐久性不良的晶相结构、高水化热造成的微裂纹等,赋予了混凝土优异的耐久性能和工作性,超越了传统的降低成本和环境保护的意义,已成为混凝土材料一个不可或缺的组分,所以有人称之为混凝土的第六组分。

矿物掺和料因具有较好的“掺和料效应”——填充效应、活性效应和微集料效应,其掺入可改善混凝土的微观结构,提高混凝土抗渗透性能及各项耐久性。另外,对矿物掺和料双掺、多掺复合超叠加效应的研究表明,不同种类的矿物掺和料以合适的比例及总掺量掺入混凝土,不仅可调节需水量,提高混凝土的抗压强度,而且还可以提高其抗折强度,减少收缩,改善混凝土的耐久性。

随着对混凝土耐久性的更加重视和高性能混凝土技术的迅速发展,对矿物掺和料颗粒群分布的研究更加深入和系统,并由颗粒群分布对强度影响的研究延伸到水泥浆体密实性、混凝土的流动性等方面。龙广成、龙湘敏等的研究结果均表明,颗粒相对粒径大小显著影响体系的堆积密实度,矿物掺和料颗粒粒径越小,其物理填充作用越好;矿物掺和料的物理填充作用不仅能有效改善新拌复合浆体的密实性、流动性,同时对硬化浆体的力学性能也有很大贡献。牛全林运用颗粒堆积理论分析水泥的粒径分布认为,实际的水泥粒子中因细颗粒含量太少而无法达到最紧密堆积,较细的矿物掺和料粒子掺入有利于促进胶凝材料体系的紧密堆积。

矿物掺和料研究的进一步深入和分析技术的进步,使人们已逐渐认识到矿物掺和料二次水化对改善水泥基材料微观结构的有益作用。

正是由于矿物细掺料和高效外加剂的掺入才使得高性能混凝土成为一种高技术产