

高等学校教材

GAO DENG XUE XIAO JIAO CAI

HUNNINGTU CAILIAOXUE

蒋林华 主编

混凝土材料学

下册

● 河海大学出版社

混凝土材料学

(下册)

蒋林华 主编



河海大学出版社

目 录

上 册

第一章 绪论	1
第一节 混凝土的定义与分类.....	1
第二节 混凝土在工程建设中的重要性.....	3
第三节 混凝土的发展概况.....	5
第四节 混凝土的技术标准.....	8
第二章 胶凝材料	10
第一节 气硬性胶凝材料	10
第二节 通用水泥	22
第三节 特种水泥	46
第四节 新型水泥	56
第五节 沥青材料	61
第三章 集料	75
第一节 集料的形成与分类	75
第二节 细集料	80
第三节 粗集料	85
第四章 化学外加剂	91
第一节 外加剂的定义与分类	91
第二节 减水剂	92
第三节 引气剂	94
第四节 缓凝剂	97
第五节 早强剂.....	100
第六节 速凝剂.....	103
第七节 其他外加剂.....	104
第五章 矿物外加剂	111
第一节 粉煤灰.....	111
第二节 矿渣.....	123
第三节 硅灰.....	126
第四节 沸石粉.....	127
第五节 偏高岭土.....	128
第六章 混凝土配合比设计	129
第一节 普通混凝土配合比设计.....	130

第二节 摹减水剂混凝土配合比设计.....	144
第三节 粉煤灰混凝土配合比设计.....	146
第四节 有特殊要求的混凝土配合比设计.....	150
第七章 混凝土拌合物的性能.....	155
第一节 混凝土拌合物的和易性.....	155
第二节 混凝土拌合物的含气量.....	169
第三节 混凝土拌合物的凝结时间.....	171
第四节 混凝土拌合物的离析和泌水.....	173

下 册

第八章 混凝土的结构.....	175
第一节 混凝土的宏观及细观结构.....	175
第二节 硬化水泥浆体的结构.....	176
第三节 混凝土中的两相界面结构.....	182
第九章 混凝土强度.....	193
第一节 抗压强度.....	193
第二节 抗拉强度.....	202
第三节 复杂受力下的强度.....	206
第四节 混凝土的强度理论.....	209
第十章 混凝土的变形性能.....	222
第一节 混凝土的非荷载变形.....	222
第二节 混凝土的荷载变形.....	231
第十一章 混凝土的耐久性.....	253
第一节 概述.....	253
第二节 混凝土的抗渗性.....	256
第三节 混凝土的抗冻性.....	263
第四节 混凝土的抗侵蚀性.....	277
第五节 混凝土的碱-集料反应.....	287
第六节 混凝土的碳化.....	296
第七节 混凝土的抗氯离子侵蚀性.....	301
第八节 混凝土的抗高温性.....	305
第十二章 混凝土的其他性能.....	306
第一节 混凝土的热学性能.....	306
第二节 混凝土的电学性能.....	310
第三节 混凝土的声学性能.....	312
第十三章 专用混凝土.....	314
第一节 水工混凝土.....	314
第二节 道路混凝土.....	327

第十四章 新型混凝土	337
第一节 智能混凝土	337
第二节 高性能混凝土	342
第三节 轻混凝土	352
第四节 聚合物混凝土	372
第五节 膨胀混凝土	390
第六节 纤维混凝土	397
第七节 喷射混凝土	403
第八节 水下不分散混凝土	405
第九节 流态混凝土	410
第十节 碾压混凝土	416
第十一节 生态混凝土	424
第十二节 活性粉末混凝土	426
参考文献	428

第八章 混凝土的结构

材料的性能与其组织结构密切相关。混凝土材料是由水泥等无机胶凝材料和水或沥青等有机胶凝材料的胶状物与集料，必要时加入化学外添加剂和矿物外添加剂，按一定比例拌合、密实成型，并在一定条件下硬化而成的人造石材。水泥混凝土（以下简称混凝土）属水泥基复合材料，宏观组织呈堆聚状，它是由各种形状和大小的集料颗粒和硬化水泥浆体所组成，其内部至少包括粗集料、细集料、水泥凝胶、未水化水泥颗粒及各种孔、缝和水分等相。各相本身的结构、相互位置、数量比例以及相界面的特性等都将影响混凝土的内部结构。因此，混凝土的内部结构极为复杂。

可以从不同层次上研究混凝土的结构，如可以研究混凝土各组成相的原子、分子结构，也可以把混凝土视为由砂浆和粗集料组成的两相复合材料。不同层次的结构，在不同程度上决定着混凝土材料的性能。考虑到混凝土中结构的形成条件、研究结构的方法及在一定程度上独立研究的可能性，通常从以下几个方面来进行研究：①宏观结构—由粗集料与水泥砂浆组成的两相分散体系；②细观结构—混凝土中水泥砂浆的结构；③微观结构—硬化水泥浆体的结构；④混凝土中两相界面结构；⑤混凝土中的孔结构。

第一节 混凝土的宏观及细观结构

混凝土的宏观结构与细观结构有许多相似之处，都可以看成由分散相和基相所组成的两相复合材料。研究混凝土的宏观结构时，分散相为粗集料，基相为水泥砂浆；研究混凝土的细观结构时，分散相为细集料，基相为硬化水泥浆体。

按分散相与基相的比例，混凝土的宏观堆聚结构可分为“漂浮”集结型、“接触”集结型和“骨架”集结型三类，如图 8-1 所示。

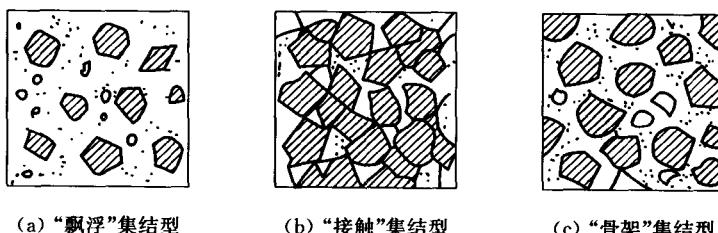


图 8-1 混凝土的宏观堆聚结构

“漂浮”集结型混凝土宏观堆聚结构中，水泥砂浆的数量远远超过粗集料颗粒之间的空隙体积，粗集料如同漂浮在水泥砂浆基体中一样。这种结构的混凝土性能主要取决于水泥砂浆的性质，粗集料的性质对混凝土性能影响不大。

“接触”集结型与“漂浮”集结型的情况刚好相反，混凝土中水泥砂浆的数量较少，以致不足以填充粗集料颗粒之间的空隙体积，粗集料颗粒之间彼此可以直接接触。在这种情

下,混凝土中有许多连通的大孔,形成大孔结构。

“骨架”集结型介于上述两者之间,混凝土中水泥砂浆含量适中,恰使粗集料颗粒彼此靠拢而尚未直接接触,其间被一薄层水泥砂浆隔开,粗集料构成结实的骨架。在这种情况下,粗集料对混凝土结构的形成有着重要影响,是决定混凝土性能的一个重要组分。

集料相对混凝土性能所起的作用主要是物理的,而不是化学的。集料的表观密度、强度、形状、粒径和本身结构等对混凝土的表观密度、弹性模量、体积稳定性等许多性能均有影响。

此外,由于混凝土各组成相的密度不同,且即使是同一组成相,其颗粒也有大有小,在混凝土拌合物浇筑成型过程中会产生不同程度的离析和沉降现象,较大颗粒沉积于底部,多余水分上升或积聚于较大粗集料的下方,形成图 8-2 所示的外分层。在粗集料颗粒间还会发生图 8-3 所示的内分层。内分层可分成三个区域。区域 I 位于粗集料的下方,若在砂浆中则位于粗砂粒的下方。该区域含水量最大,称为充水区。水分蒸发后,该区域变成孔穴,是混凝土的主要渗水通道和裂缝发源地,是混凝土中的最薄弱部位。区域 II 称为正常区,该区域的砂浆比较正常。区域 III 位于粗集料的上方,是混凝土中最密实的部位,称为密实区。上述分层现象的存在,使得混凝土表现出明显的宏观特性各向异性,并且存在许多连通的毛细管孔缝及导致混凝土受力破坏的裂缝引发源,表现为沿浇筑方向的抗拉强度较垂直该方向的低。

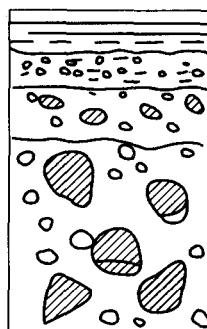
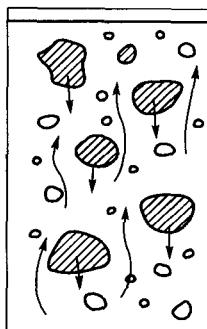


图 8-2 混凝土的外分层

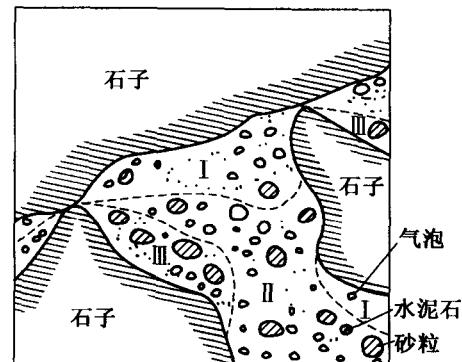


图 8-3 混凝土的内分层

第二节 硬化水泥浆体的结构

水泥加水拌合后,最初形成具有可塑性的浆体,然后逐渐变稠并失去塑性,转变为坚固的石状体,故有时将硬化的水泥浆体称为水泥石。

硬化水泥浆体是一个很复杂的体系。它包含了水泥凝胶(全部水泥水化产物的总称)、残余的未水化水泥颗粒等固相,以吸附水的形式存在的或凝聚于孔中的水而形成的液相,以及存在于孔中的气相。各状态相中的组成显然不是单一的。在水泥水化过程中,上述各组成相的数量和结构在不断地发生变化。随着水泥水化反应的进行,硬化水泥浆体中水泥凝胶的体积增加,而毛细孔的体积减少。硬化水泥浆体的结构与水泥凝胶的结构和硬化水泥浆体的孔结构有关。由于水化物的组成、结晶程度、颗粒大小、气孔大小和性质等许多方面

存在差别，硬化水泥浆体是不均匀的。此外，水泥浆体的结构还随水灰比、外界温度、湿度及所处的环境等许多条件而变化。因此，硬化水泥浆体的结构十分复杂。

研究硬化水泥浆体结构的方法很多，可根据所要研究的对象来选择。如扫描电镜可用来研究硬化水泥浆体的显微结构。图 8-4 表示的是硬化水泥浆体结构的形成过程。图中(a)表示刚开始加水时体系由水和水泥颗粒组成；(b)～(d)表示水化 7～90 d 时，水化产物不断增加，水泥颗粒逐渐减小，水泥凝胶不断扩展而填充颗粒之间的孔隙，使毛细孔越来越少，水化物逐步连成连续的基体，并将未水化的水泥颗粒粘结成为一个整体。

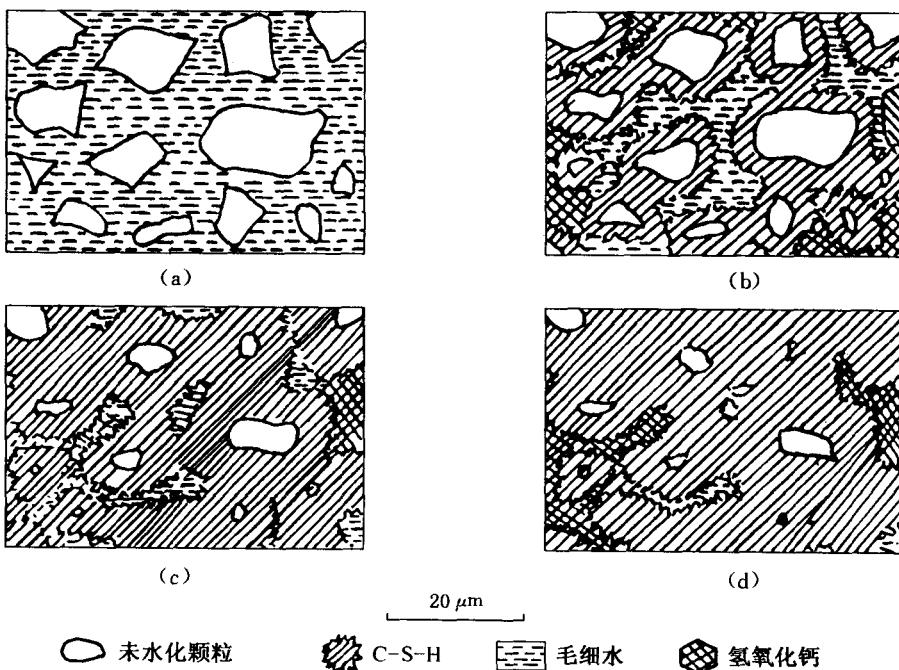


图 8-4 硬化水泥浆体显微结构发展示意图

(一) 水泥凝胶的结构

水泥凝胶系全部水泥水化产物的总称。Diamond 从三种不同的结构层次对水泥凝胶进行了研究，即：原子结构层次，它关系到单个原子的聚集、结晶物质的单胞等，其尺度大致在几 nm；单个粒子结构层次，其尺度大致在几 μm ；“微组构”结构层次，其尺度大致在几十或几百 μm 。水泥的水化产物主要有氢氧化钙、钙矾石、单硫型水化硫铝酸钙和 C-S-H 凝胶等。

1. C-S-H 凝胶

由于水化硅酸钙没有固定的组成，因此不能用化学计量的分子式来表达，而以 C-S-H 来表示。C-S-H 的颗粒细小，在 1 nm 至 1 μm 左右，属胶体尺寸范围，故称之为凝胶。浆体水化所形成的 C-S-H 凝胶基本上是无定形的。硬化水泥浆体中 C-S-H 的化学组成和形貌均随水化的时间和液相中的 Ca^{2+} 浓度而变化。C-S-H 凝胶在硬化水泥浆体中约占 50%～75%，对硬化水泥浆体的性质有重要影响。C-S-H 凝胶中，C/S 比实际上在 1.5～2.0 或更高，比值的高低主要取决于水泥液相中 Ca^{2+} 的浓度，若水泥中含有粉煤灰、硅粉等

混合材料，则水泥液相中 Ca^{2+} 的浓度会降低， C/S 比会低于 1.5。即使在同一硬化水泥浆体中， C-S-H 凝胶中的 C/S 比也会有所不同，如在各水泥颗粒之间的和在水泥颗粒周围的 C-S-H 凝胶的 C/S 比就有差别。 C-S-H 凝胶中的含水量变化范围更大，这是因为参与 C-S-H 结构的水，与微孔的水或多层吸附膜中的水之间没有明显的区别，因此它与环境湿度有关，这也说明 C-S-H 中的水不是结晶水或结构水，现常把它称为凝胶水。

C-S-H 凝胶的精确结构很难弄清楚，但可考虑原子和离子彼此联结的几种可能性，粗略地看作是分解的粘土结构，是以硅酸盐即 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体组成箔片，片与片之间由 Ca^{2+} 以静电引力相连结，水也填充其间，其箔片是不规则的，可任意排列的箔片间的空间存在毛细孔、微孔和层间孔。毛细孔内可填充水，干燥后则变成孔。图 8-5 为 Powers-Brunauer (a)、Feldmann-Sereda (b) 和 Wittmann (c) 等提出的三种模型。除了上述三种模型外，Taylor 也对 C-S-H 的结构提出过看法，Beaudoin 等提出了更为精细的 C-S-H 结构模型（图 8-6）。

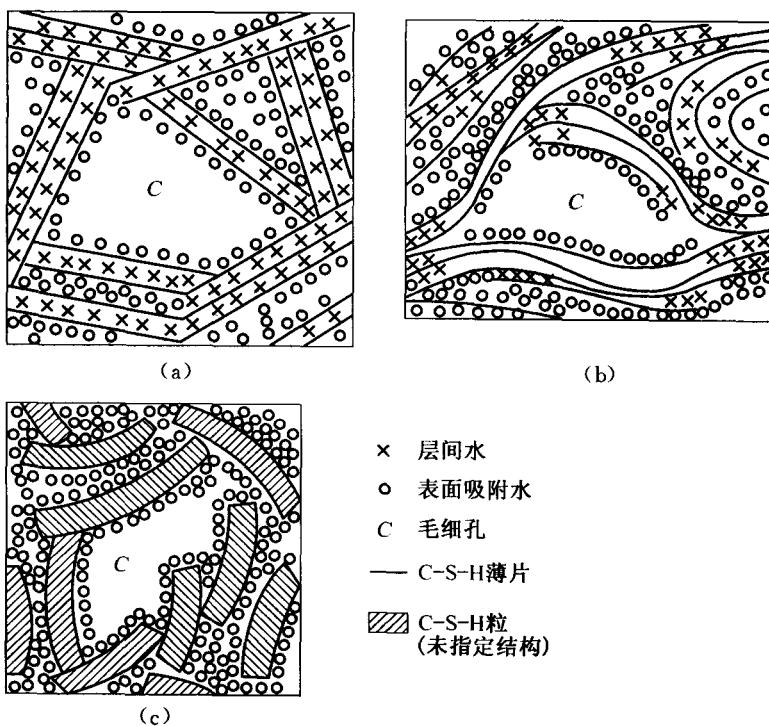


图 8-5 C-S-H 凝胶三种模型示意图

水泥浆体中的 C-S-H 有很多种形态，这些形态取决于所用的观察方法。Diamond 用扫描电子显微镜对不同水化龄期的水泥浆体观察后提出， C-S-H 在不同的水化龄期有 4 种形貌存在。I 型为纤维状（包括管状和针状）粒子，它在水泥水化早期就已出现，通常是从水泥粒子向外辐射出去的细长条物质，长约 $0.5\sim2 \mu\text{m}$ ，宽一般小于 $0.2 \mu\text{m}$ ，辐射条通常不是平行的，而是向外稍变细，且往往在尖端上分叉成两枝或多枝；II 型为由一些小的粒子咬合而成的网络状或蜂窝状的三维粒子，它与 I 型粒子同时或几乎同时出现，是硬化水泥浆体中最常见的；III 型为水化后期出现的小而不规则的等大或扁平粒子，大小约为 $0.1 \mu\text{m}$ ，在水泥

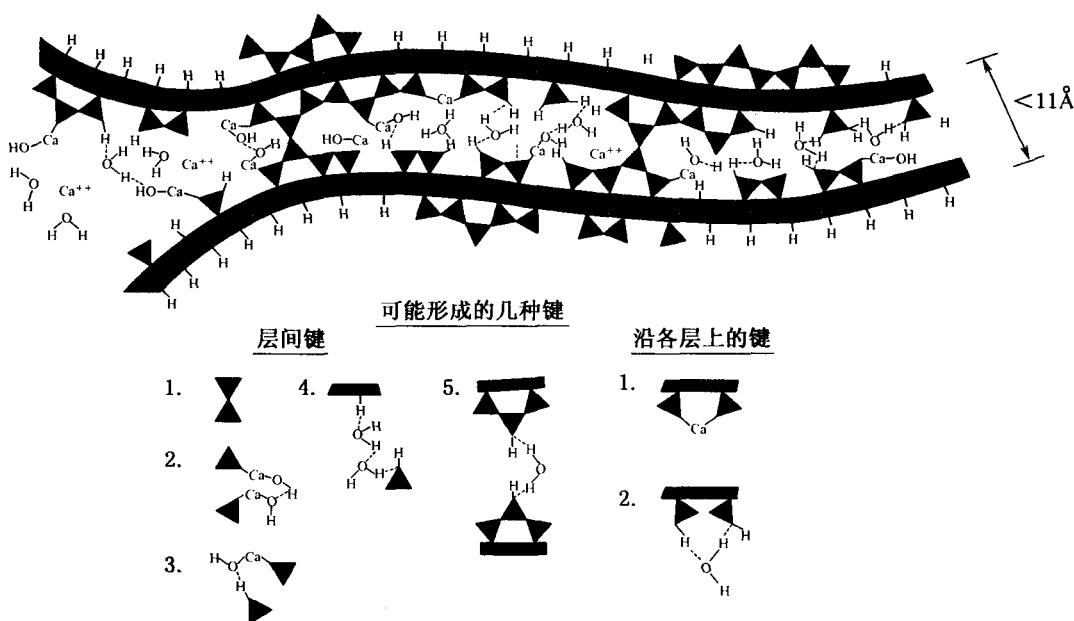


图 8-6 发射 TEM 观察到的 C-S-H 薄片示意图

凝胶中占有相当数量；IV型为内部水化产物，在原水泥颗粒处形成，与其它产物外缘保持紧密接触，呈多孔状，大小也在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

2. 氢氧化钙

氢氧化钙是 C_3S 和 C_2S 水化时析出的产物，大小约比 C-S-H 颗粒大 2~3 个数量级，结晶良好，一般呈六角棱柱结构。但若氢氧化钙在生长过程中遇到阻碍（如水泥颗粒），则它会在其周围生长，所以随周围环境的不同，氢氧化钙可以生成扁平六方大晶粒、细长薄晶粒、层状晶簇等形状。

氢氧化钙在硬化水泥浆体固相中约占 20%~25%，由于其结晶良好，有时在混凝土的内部孔洞中，肉眼也能看到氢氧化钙的晶体。

3. 水化硫铝酸钙

钙矾石为细棱柱形结晶体，其长径比可达到 10。水化初期在水泥颗粒的周围就能见到钙矾石，随它的生长，相互交叉的晶体形成水泥浆体的初次网络结构。生长环境对钙矾石晶体的形貌有很大影响，当溶液中 OH^- 和 Na^+ 离子浓度较大时，生成的钙矾石晶体短而粗。钙矾石的结构是以组成为 $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 的柱状物为基础的。外加的水分子和硫酸盐离子被固定在柱状物之间的通道中。 Fe^{3+} 或 Si^{4+} 部分取代 Al^{3+} ，而其它离子可能部分地或全部地取代 SO_4^{2-} （如 OH^- , CO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ）。因此钙矾石很难用精确的化学式表示，而常用 AFt 相来表示。高温下，钙矾石的结构水会脱去，使其结构遭到破坏，它会随液相中的 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 Al^{3+} 离子的浓度变化而转化。在液相中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子不足时，钙矾石会转变成单硫型硫铝酸钙，结晶形态也转化为六方片状。普通硅酸盐水泥中，所加的石膏往往不足以使铝酸盐和铁铝酸盐完全转化为钙矾石，因此，在成熟的硬化硅酸盐水泥浆体中很难见到针状的钙矾石，而代之以六方片状的 AFm 晶体。

(二) 硬化水泥浆体的孔结构

硬化水泥浆体属多孔材料,其内部存在各种大小和形状的孔。孔结构应包含总孔隙率、孔径分布、孔的大小和形状等许多方面。硬化水泥浆体中的孔结构对其物理力学性能有很大影响。

1. 孔的分类

硬化水泥浆体中的孔隙大小范围很广,根据孔的大小和性质,通常把孔分为胶孔、毛细管孔和粗孔三大类。

胶孔为水泥凝胶粒子间的孔隙,按水力半径计算所得到的胶孔尺寸为 $14\sim28\text{ \AA}$,平均约为 18 \AA 。胶孔约占凝胶体总体积的28%。

毛细管孔为水泥凝胶粒子组成的多孔密实体之间的空隙,即未被水泥浆体固体组分所填充的空间,其尺寸一般大于 0.1 nm ,而小于 $1\sim10\text{ nm}$ 。毛细管孔的尺寸和体积与初始水灰(胶)比和水泥水化程度有关。

粗孔为尺寸大于 1000 \AA 的孔。

2. 孔隙率

水泥水化过程中,不同水化阶段所形成的水泥凝胶具有孔隙率相同的结构,水泥进一步水化对原先形成的水泥凝胶的孔结构影响不大。同种水泥制得的硬化水泥浆体,在硬化条件、龄期及初始水灰比等都不同的情况下,孔结构的差别主要在于其毛细管孔的数量及结构不同。Powers计算了硬化水泥浆体中的孔隙率。

水泥凝胶内的孔隙率可按下式计算:

$$P_g = 1 - \frac{\gamma_g}{\rho_g} \quad (8-1)$$

式中: P_g ——水泥凝胶内的孔隙率;

γ_g ——干水泥凝胶的表观密度;

ρ_g ——干水泥凝胶的密度。

根据 Powers 的资料, $\gamma_g=1/0.567$, $\rho_g=1/0.411$, 因此 $P_g=1-0.411/0.567=0.28$, 即胶孔体积为水泥凝胶体积的28%。虽然水泥凝胶中胶孔所占体积为常数,但由于水灰比、水化程度等不同,硬化水泥浆体中胶孔孔隙率是不同的。

水泥水化时的化学结合水量为水泥质量的23%左右。

硬化水泥浆体中的胶孔孔隙率可按下式计算:

$$P_j = \frac{V_{gp}}{V_p} = \frac{\alpha(c + 0.23c)V_g \times 0.28}{\frac{c}{\rho_c} + c\left(\frac{w}{c}\right)} = \frac{0.19\alpha\rho_c}{1 + \rho_c\left(\frac{w}{c}\right)} \quad (8-2)$$

式中: P_j ——硬化水泥浆体中的胶孔孔隙率;

V_{gp} ——胶孔的体积;

V_p ——硬化水泥浆体的体积;

V_g ——1 g 水泥凝胶所占的体积,为 0.567 cm^3 ;

α ——水化程度;

c ——水泥的质量;

ρ_c ——水泥的密度;

w/c ——水灰比。

正常成型的硬化水泥浆体中,主要存在胶孔和毛细管孔。所以硬化水泥浆体中的毛细管孔隙率可按下式计算:

$$P_c = P_0 - P_j = \frac{c \left(\frac{w}{c} - 0.23\alpha \right)}{\frac{c}{\rho_c} + c \left(\frac{w}{c} \right)} - \frac{0.19\alpha\rho_c}{1 + \rho_c \left(\frac{w}{c} \right)} = \frac{\rho_c \left(\frac{w}{c} - 0.42\alpha \right)}{1 + \rho_c \left(\frac{w}{c} \right)} \quad (8-3)$$

式中: P_0 ——硬化水泥浆体的总孔隙率;

P_j ——毛细管孔孔隙率。

从(8-3)式中可看出初始水灰比和水泥水化程度对孔隙率的影响。

3. 孔径分布

硬化水泥浆体中存在的孔大小不一。研究表明,除总孔隙率影响强度等性能外,孔径分布对强度等性能也有影响。在总孔隙率相同的情况下,孔径分布不同,性能也会不同。因此,除了要了解硬化水泥浆体的总孔隙率外,还应知道它的孔径分布情况。

最常用的测定硬化水泥浆体孔径分布的方法是压汞法(MIP),此外,X射线小角散射法(SAXS)等也可用于测定硬化水泥浆体的孔径分布。

水泥浆体中掺入掺合料后,其孔结构会发生明显的变化。河海大学的研究结果表明,水泥浆体中掺入粉煤灰后,不但其总孔隙率发生了变化,而且其孔径分布也有了很大改变。图8-7为掺与不掺粉煤灰的水泥浆体孔径分布情况。从图8-7可以看出,掺与不掺粉煤灰的水泥浆体中的大尺寸孔均随龄期的增长而减少。粉煤灰水泥浆体中孔径 <20 nm的孔增加量明显多于不掺粉煤灰的水泥浆体。

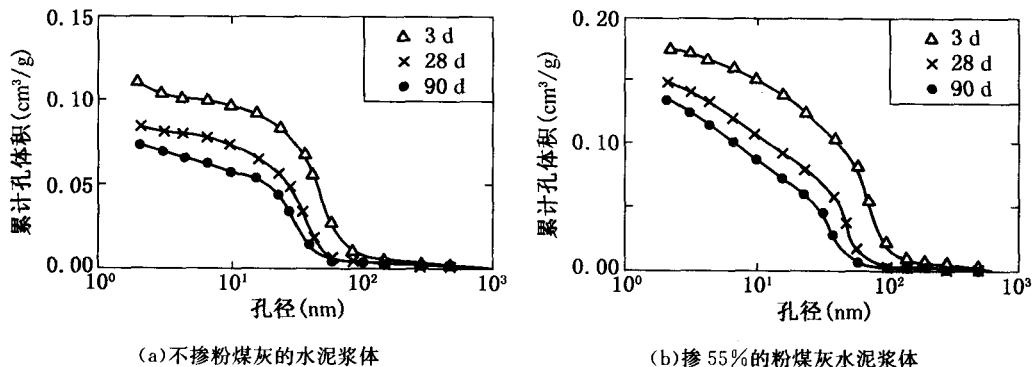


图 8-7 硬化水泥浆体的孔径分布情况

(三) 硬化水泥浆体中的液相

硬化的水泥浆体中仍然存在液相,如毛细水、层间水和凝胶水等,这些水脱去后就成为相应的孔。水泥石中的水并非纯水,而是一些离子的饱和液体,它们的浓度与水化过程和水化产物有关。

一般而言,水泥石中水的形态可分为可蒸发水和非蒸发水两大类。非蒸发水为化学结合水,它以原子形态参加晶格,改变物质的基本结构。水泥水化时的化学结合水量随水泥矿物成分不同而略有差异。可蒸发水包括凝胶水、毛细管水和游离水三种。

凝胶水是存在于水泥凝胶胶孔中的水,为水泥凝胶粒子所包围,属未起化学反应的吸附水,包括有序排列的层间水和无序排列的吸附水。凝胶水占水泥凝胶体积的28%,蒸发后留下的空间即为胶孔。

毛细管水是水泥石毛细管中的水,其数量与初始水灰比、水泥水化程度及周围环境有关。毛细管孔和毛细管水的变化反映了硬化水泥浆体内部结构的变化。因此,毛细管水与硬化水泥浆体及混凝土的一系列性能密切有关。

游离水对硬化水泥浆体的结构和性能均无益处,应尽量减少。

近年来,国内外对混凝土结构的研究十分重视,研究表明,孔(或缝)是水泥基复合材料的组分之一,它的发展与变化对硬化水泥浆体、砂浆及混凝土的性能有重要影响,尤其对强度、变形性能及耐久性能的影响极大。在孔对性能的影响方面,以往较多的着眼于不利的一面,如强度降低等。随着对孔研究的不断深入,发现硬化水泥浆体、砂浆或混凝土中的孔既有不利的一面,也有有利的一面,如孔(或缝)可为水泥的继续水化提供水源与供水通道;可为水化产物提供空间;尺寸小于一定数值的孔对硬化水泥浆体、砂浆及混凝土的一些性能无害;尺寸与分布恰当的孔对硬化水泥浆体、砂浆及混凝土的一些性能(如抗冻性)有益等。

孔对性能的影响并非仅仅体现在孔隙的数量即孔隙率上,还与孔径的分布以及孔的形貌与排列有关。河海大学的研究表明:①水泥基复合材料的抗压、抗折强度均随总孔隙率的增加而降低,强度和孔隙率之间存在较好的线性关系;②孔径分布和孔的形状对强度有影响,孔径越小,抗压强度越高,圆孔的强度高于方孔的强度;③孔径分布对抗折强度的影响与对抗压强度的影响有所不同,小于20 nm的孔对抗压强度的影响极微,大于100 nm的孔对抗压强度影响显著,对抗折强度,所有孔径的孔均会产生影响;④抗压强度与孔界面分形维数之间存在一定的关系,定量确切关系有待进一步研究。

第三节 混凝土中的两相界面结构

如前所述,混凝土中包括浆体、粗细集料、孔缝和水等。浆体中则包含水化产物、未水化产物和毛细孔等。水化产物中又含有晶体、凝胶、胶孔。所以,混凝土是一种具有不同孔隙的多孔材料,同时其内部的许多组分间还形成众多的界面。对混凝土的研究表明,普通混凝土的水泥浆体和集料之间有一过度区存在,其特点是多孔、疏松、晶体粗大且呈定向排列,是混凝土的薄弱环节,对混凝土的力学性能和耐久性有重要影响。

水泥浆体和集料间界面过度区形成的原因是在新成型的混凝土中沿粗集料周围包裹了一层水膜,使贴近粗集料表面区域的水灰比大于混凝土基体的水灰比。由于贴近粗集料表面区域的水灰比大于混凝土基体的水灰比,界面区形成的钙矾石和氢氧化钙等晶体的尺寸较大,界面区结构中的孔隙也比水泥浆体或砂浆基体的孔隙多。

水泥浆体与集料的界面结合有物理结合和化学结合两种。

物理结合是由于界面间的粘着和机械啮合作用所致,它与集料的形状、表面状态和刚度有关。

化学结合是由于集料与水泥浆体之间产生一定程度的化学反应的结果。化学反应与集料的化学成分有关。

(一) 界面过渡区性能

1. 力学性能

水泥浆体与集料界面过渡区的力学性能由物理结合和化学结合决定,是表面化学反应、范德华力(即分子间作用力)及机械作用共同作用的结果。水泥浆体与集料界面过渡区的力学性能可采用直接或间接方法测定,常用的有界面粘结强度、界面刚度和界面断裂韧性与断裂能等。

(1) 界面粘结强度

T. T. C. Hsu 等人研究表明,界面粘结抗拉强度与集料种类、表面粗糙程度及水灰比有关,砂浆与集料界面粘结抗拉强度只有砂浆抗拉强度的 33%~67%,水泥浆体与集料界面粘结抗拉强度是硬化水泥浆体抗拉强度的 41%~91%。此外,混凝土受压破坏时,裂缝首先沿着砂浆与集料的界面产生,在荷载达到一定数值后才延伸到砂浆内部。

除可测定界面粘结抗拉强度外,还可测定界面粘结抗剪、劈拉、抗弯、抗扭强度。图 8-8 为一些常用的水泥浆体与集料界面粘结强度试验方法。

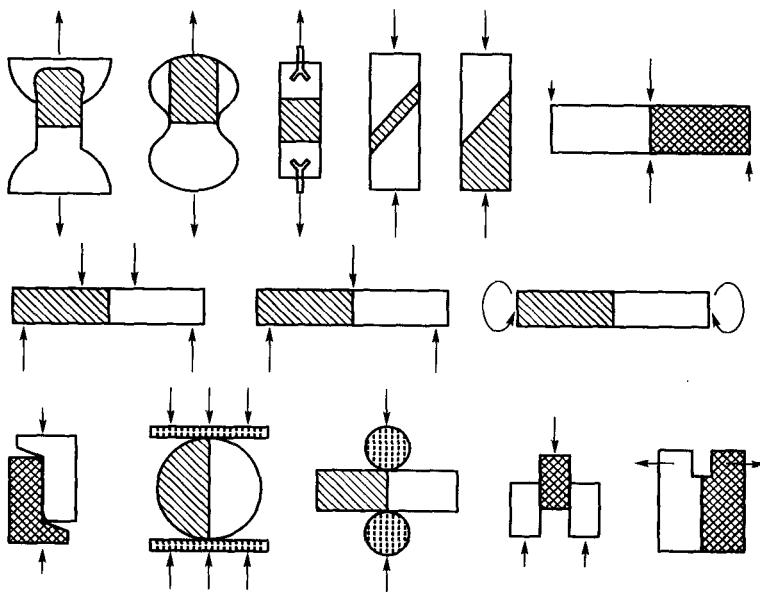


图 8-8 浆体与集料界面粘结强度试验方法

(2) 界面刚度

界面刚度可用间接刚度法或显微硬度法表征。显微硬度(Vickers Hardness)法可看作为一种直接方法,该法要求先将待测样品表面进行抛光,然后施加一定荷载,测试该荷载作用下的压痕尺寸,由压头形状根据公式计算受压区的平均应力,此应力即为显微硬度值。由于界面尺寸很小(在微米量级),压头的尺寸必需足够小,施加的荷载也不能太高。在微米量级的界面过渡区,微观结构并不均匀,因此很难建立显微硬度与宏观物理性能或微观结构之间的定量关系。最近,W. Zhu 等提出可用深度敏感微压痕技术测试界面过渡区的弹性模量,并获得了弹性模量沿界面过渡区的分布。

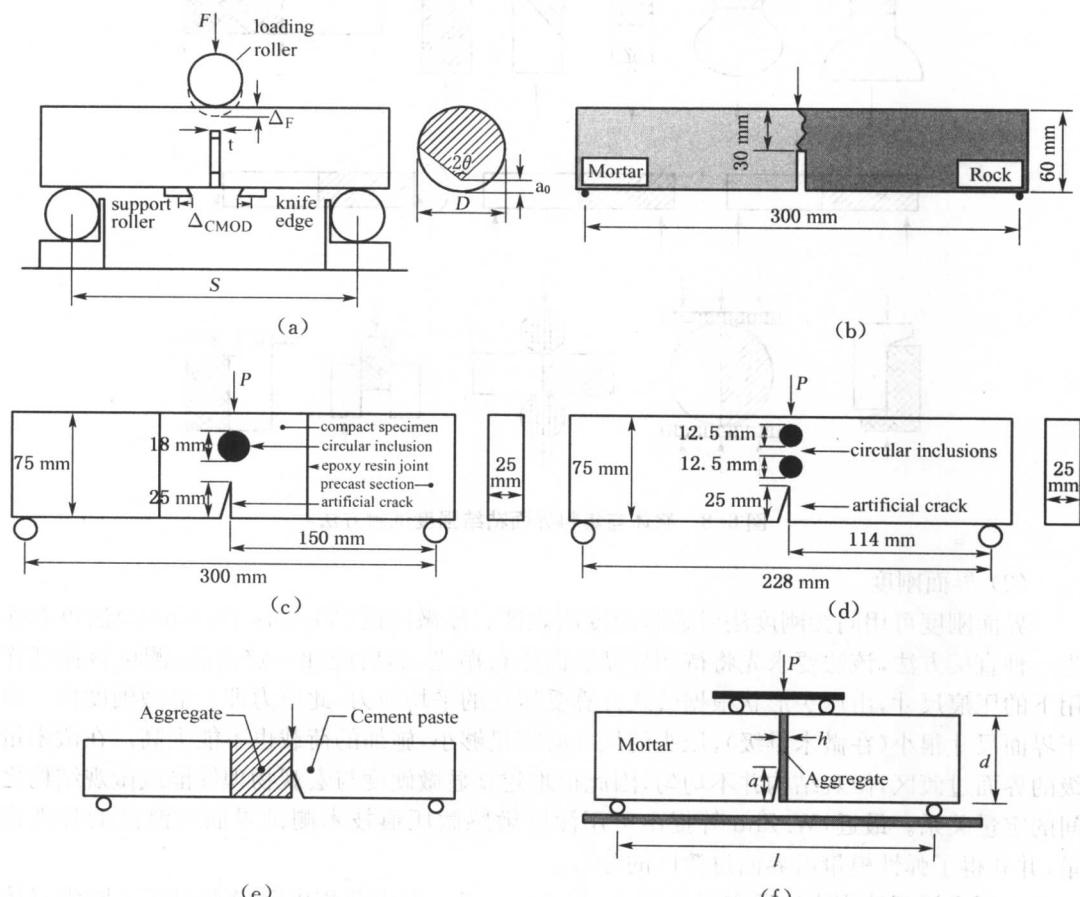
也可采用间接刚度法研究界面刚度,如 Alexander 采用两相串联模型研究不同集料体

积率下界面过渡区对复合材料弹性模量的影响; M. P. Lutz 等根据净浆、集料及复合材料的弹性模量和泊松比, 在假定一定界面厚度的前提下可以反算界面过渡区的弹性模量, 结果显示, 界面过渡区的弹性模量是基体弹性模量的 30%~50%。

(3) 界面断裂韧性与断裂能

B. Hillemeier 和 H. K. Hilsdorf 的研究表明, 水泥浆体与集料界面的断裂力学参数—临界应力强度应子 K_{IC} , 大大低于硬化水泥浆体或集料的数值。T. T. C. Hsu 的资料表明, 在水泥浆体中有 0.3% 的体积变化, 就足以使水泥浆体与集料界面上产生约 13 MPa 的拉应力。F. O. Slate 等人认为, 水泥浆体的体积变化可以大于 0.3%。因此, 混凝土在承受荷载之前产生内部裂缝是可能的, 大部分的裂缝发生在水泥凝结硬化时期。S. P. Shah 等人的实验指出, 干燥收缩会在集料界面上产生拉应力和剪应力, 拉应力和剪应力一般随集料粒径增大而增大, 当它们超过水泥浆体与集料界面的粘结强度时, 则产生细小裂缝。这些裂缝在砂浆内部也会产生, 但更主要地是在砂浆与粗集料的界面上出现。

常用的研究界面过渡区断裂韧性与断裂能的试验方法如图 8-9 所示。由于原材料组成、制备方法、集料类型及集料表面粗糙程度不同, 在进行界面断裂性能试验时, 破坏模式并不相同。对于采用轻集料或活性集料的混凝土, 破坏有可能出现在集料中, 也可能出现在基体一侧, 这取决于界面粘结性能与基体性能及集料性能的相对比值。



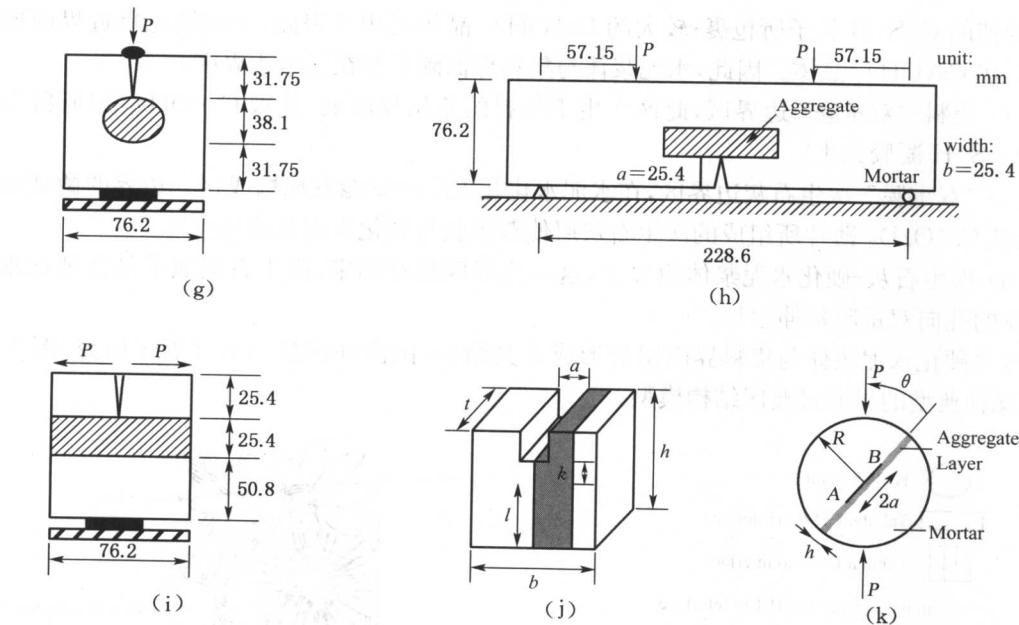


图 8-9 界面断裂性能测试方法简图

2. 传输性能

混凝土的耐久性与其传输性能密切相关。传输性能不仅是指离子的扩散性能,还包括流体和气体的渗透性能、在电场作用下的离子迁移及各种介质的吸附性能。

J. D. Shane 等人采用交流阻抗谱法研究了不同集料体积率下砂浆的扩散性能。界面过渡区对材料渗透性能的影响可通过不同集料体积率下材料渗透系数的变化进行研究,也可采用压汞法进行研究。除了从宏观角度研究界面过渡区对材料扩散渗透性能的影响外,也可用相对比较直接的方法研究界面过渡区的扩散性能和渗透性能,如 U. Costa 等采用中间为集料四周为净浆的圆柱型试件研究了界面过渡区对模型材料气体渗透性能的影响;D. Breton 等取一个圆柱型岩石样品,在岩石样品上钻取一定数量和一定直径的通孔,在孔中灌入一定水胶比的净浆,然后采用通常的慢速氯离子扩散试验方法或 ASTM C1202 等快速试验方法研究界面过渡区对模型材料氯离子扩散性能的影响,结果显示,在假定界面过渡区厚度为 $100 \mu\text{m}$ 时,界面过渡区离子扩散系数是基体的 6~12 倍。

3. 收缩性能

界面过渡区的收缩通常采用环境扫描电镜进行观测,然后结合图像分析技术进行定量分析。

K. Sujata 等采用环境扫描电镜研究了不同样品在不同湿度条件下的干燥收缩引起的界面微结构的变化。

(二) 界面过渡区的组分和结构

界面过渡区组分和结构的研究主要是为了解界面过渡区的组分和结构与基体区的差别,以便提出界面过渡区的微观结构模型,掌握界面过渡区微观结构的形成机理与影响因素。

1. 界面过渡区结构模型

B. D. Barnes 认为,界面层是按如下顺序形成的:在集料表面沉积一层 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 膜;此

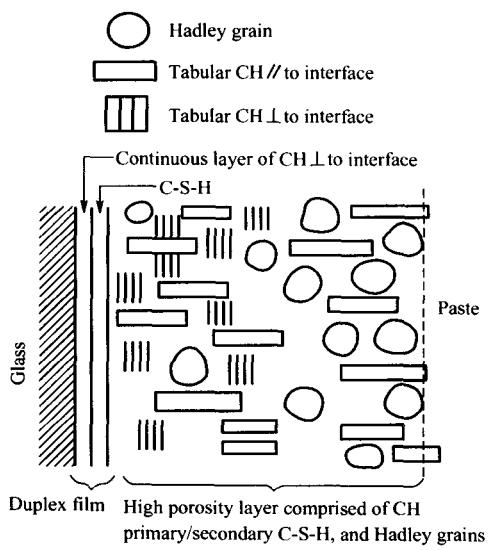
膜被延伸的 C-S-H 粒子所包裹；较大的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体沉积于表面；空间填充靠近界面形成的二次 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体。因此，水泥浆体与集料界面附近存在三个边界区：

(1) 集料-“双重膜”边界区，此区产生于集料的原始界面处，并被 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层所覆盖或和 C-S-H 凝胶共生。

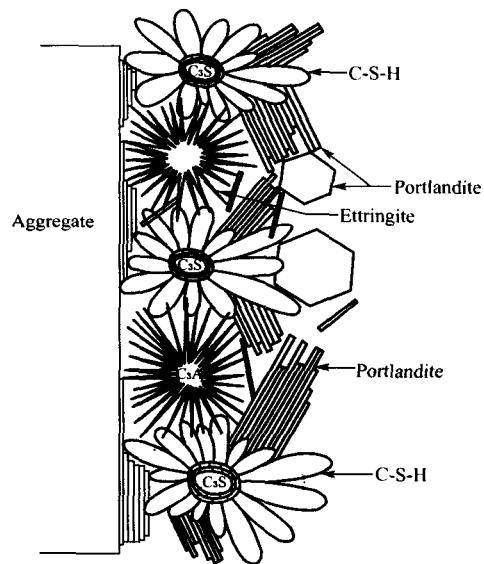
(2) “双重膜”-次生石灰边界区，在水泥水化几天之后就能发现构成这一边界的微观结构，由纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 薄片所组成的次生石灰层使双重膜与硬化水泥浆体相连接。

(3) 次生石灰-硬化水泥浆体边界区，这一边界区最难确定，次生石灰似乎是从硬化水泥浆体的孔向双重膜延伸生长。

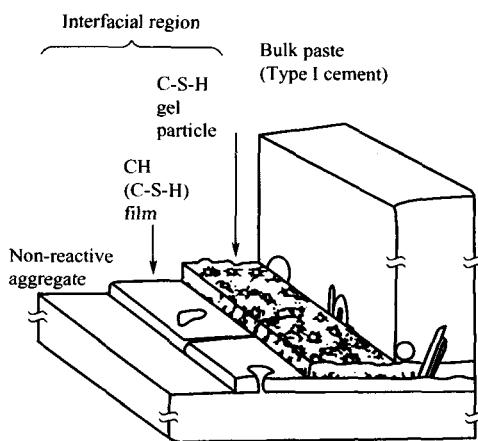
有关硬化水泥浆体与集料界面层的形成及其结构，国内外许多学者开展了研究，图 8-10 为几种典型的界面过渡区结构模型。



(a) Barnes *et al.* model (1980)



(b) Olliver-Grandet model (1982)



(c) Langton *et al.* models (1980)

