

低碳 · 节约 · 环保 · 品质

建筑材料行业发展 及工程应用

中国建筑学会建筑材料分会 主编

JIANZHU CAILIAO
HANGYE FAZHAN
JI GONGCHENG YINGYONG

中国建材工业出版社

低碳 节约 环保 品质

建筑材料行业发展及工程应用

中国建筑学会建筑材料分会 主编



中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

建筑材料行业发展及工程应用: 低碳、节约、环保、品质 / 中国建筑学会建筑材料分会主编. —北京: 中国建材工业出版社, 2011. 11

ISBN 978-7-5160-0063-2

I. ①建… II. ①中… III. ①建筑材料工业—文集
IV. ①TU5-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 223990 号

低碳 节约 环保 品质

建筑材料行业发展及工程应用

中国建筑学会建筑材料分会 主编

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: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 889mm × 1194mm 1/16

印 张: 21.5

字 数: 686 千字

版 次: 2011 年 11 月第 1 版

印 次: 2011 年 11 月第 1 次

定 价: 60.00 元

本社网址: www.jccbs.com.cn

广告经营许可证号: 京西工商广字 8052 号 (1—1)

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：张仁瑜

副主编：崔 琪 李晨光 王肇嘉 肖 慧 蒋 洋 杨正宏 徐 强
缪昌文 赵霄龙

编 委：（以拼音字母为序）

曹征富	陈旭峰	丁 威	丁建彤	杜 雷	傅 智	高连玉
关淑君	郭京育	郝挺宇	黄 靖	黄政宇	蒋正武	康玉范
冷发光	李 荣	李克非	李清海	李寿德	李昕成	李应权
刘加平	卢忠飞	罗 晖	毛海勇	朋改非	钱春香	钱觉时
钱晓倩	任 俊	尚建丽	施钟毅	宋淑敏	苏 军	孙诗兵
檀春丽	田冠飞	童明德	王 玲	王 莹	王 元	王 政
王慧明	王培铭	王新祥	王勇强	王子明	乌力吉	肖汉光
阎培渝	杨全兵	杨思忠	伊 立	游劲秋	张 勇	张永明
郑敏升	周永祥	朱广祥	朱家逵			

主办单位

中国建筑学会建筑材料分会

承办单位

中国建筑学会建筑材料分会墙体保温材料及应用技术专业委员会

协办单位

常州市科学技术局 常州市生产力促进中心

黑牡丹（集团）股份有限公司

江苏地标建筑节能科技有限公司

支持单位

甘肃三远硅材料有限公司

常州市建筑科学研究院

唐山北极熊建材有限公司

无锡泛亚环保科技有限公司

江苏长海复合材料股份有限公司

前 言

建筑材料是人类建筑活动的物质基础，是人类社会消耗量最大的大宗物品。社会文明的发展痕迹深刻的烙印在由建筑材料构成的建筑上。在古代，人们只能从自然界中简单地获取土、石、木等天然材料，注定了古代建筑结构最成熟的形式难以超越以榫卯为关键的传统木框架结构、以拱形结构为主的砖、石建筑。天然建筑材料限制了建筑结构的形式，限制了人们的生活与活动空间。1824年，波特兰水泥（硅酸盐水泥）问世，随后不久出现了钢筋混凝土和预应力混凝土，混凝土结构成为建筑的主要结构形式，为建筑技术的发展和建筑艺术的发挥提供了广阔的空间。另外，钢结构、组合结构的出现，为高耸、大跨等结构形式提供了更多的选择性方案。可以看到，建筑结构材料的发展，直接决定着建筑结构形式，从而深刻地影响着人类社会的建筑行为和文明程度。同样地，墙体材料、装饰装修材料等，对于提高建筑物的舒适性和宜居性具有十分重要的作用。

另一方面，建筑材料是最大的资源和能源消耗行业，在全球面临严峻的可持续发展问题的形势下，如何最大程度地减少从自然界攫取资源，减小能耗，同时产生最小的环境负荷，还要保证建筑材料对人体健康和环境的安全无害，成为建筑材料领域的重要任务，也是建材行业义不容辞的责任和使命。我国“十一五”期间，在科学发展观的指引下，建材行业取得了突出的成绩，技术进步明显，新材料、新产品和工程应用新技术不断出现。为了总结建材领域各个行业的发展情况，鉴往知来，中国建筑学会建筑材料分会组织下设的9个专业委员会，完成了9份“十一五”行业发展报告，涉及混凝土及其应用技术、外加剂、粉煤灰综合利用、建筑砌块与墙板、墙体保温材料、轻骨料及轻骨料混凝土、建筑防水技术与产品、建筑装饰装修材料、建筑材料测试技术共9个行业。这些报告立足近年来各行业的现状，从不同的侧面展现了行业的发展现状，并力图指出发展前沿和方向，对于促进行业内的交流和讨论，大有裨益。

同时，中国建筑学会建筑材料分会于2011年11月在江苏省常州市举行学术交流会暨第八届理事会换届会议。本届学术会议的主题是“低碳 节约 环保 品质——建筑材料的使命与前景”。会议向社会广泛征集论文，在各个专业委员会的支持下，征集并优选了论文四十余篇，与上述的9份行业发展报告一起，由中国建材工业出版社编辑出版。

在本论文集编辑出版过程中，得到了下属9个专业委员会的大力支持，他们是：混凝土基本理论及应用专业委员会、轻集料及轻集料混凝土专业委员会、墙体保温材料及应用技术专业委员会、建筑砌块与墙板专业委员会、建筑防水技术专业委员会、粉煤灰综合利用专业委员会、混凝土外加剂应用技术专业委员会、建筑装修专业委员会、建筑材料测试技术专业委员会。在此对他们表示感谢！

由于时间和编者水平有限，本书肯定有不少错漏之处，恳请读者批评指正。

中国建筑学会建筑材料分会

理事长：张仁瑜

二〇一一年十月三十日

目 录

第一部分 行业发展报告

混凝土技术及其工程应用“十一五”行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会混凝土基本理论及其应用专业委员会 (3)

粉煤灰综合利用“十一五”行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会粉煤灰专业委员会 (25)

建筑砌块与墙板行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会建筑砌块与墙板专业委员会 (46)

混凝土外加剂行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会混凝土外加剂应用技术专业委员会 (54)

轻骨料及轻骨料混凝土“十一五”行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会轻骨料及轻骨料混凝土专业委员会 (73)

墙体保温材料及应用技术行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会墙体保温材料及应用技术专业委员会 (90)

建筑防水行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会建筑防水专业委员会 (107)

建筑装饰装修材料行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会建筑装修专业委员会 (116)

建筑材料测试技术行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会建筑材料测试技术专业委员会 (123)

第二部分 学术论文

我国建材碳排放现状及其研究进展概述 邵高峰 赵霄龙 高延继 张孟霞 (131)

采用安全环保保温材料 促进节能建筑持续发展 李嘉华 左 辉 (135)

建筑外墙材料绿色度的评价技术研究 邵高峰 赵霄龙 周 庆 张文会 霍胜旭 (139)

专用砂浆是推广新型墙体材料、确保工程质量的关键 高连玉 王 炎 (144)

外墙外保温系统概述及其防火安全性研究进展 艾明星 曹力强 郭向勇 (154)

多孔锰系合金渣保温砖的性能研究 陈 平 郭一锋 明 阳 马清清 刘荣进 (158)

胶粉聚苯颗粒贴砌浆料制备与应用 王 川 鲍俊玲 (162)

ZL 胶粉聚苯颗粒复合岩棉外墙保温系统的研究及应用 续俊峰 黄振利 付海明 (166)

膨胀玻化微珠填充聚氨酯硬泡复合保温材料的性能研究 曹力强 艾明星 郭向勇 (170)

当今发展小砌块建筑的思考 刘声惠 (173)

麦秸增强脱硫石膏砌块的研究 王裕银 朱 江 李国忠 (177)

磷建筑石膏墙体灌浆料的研究 邓茂廷 解 田 徐 化 赵 拉 (179)

钛石膏墙体砌块的研制 郝建璋 黎建明 张金阳 洪俊辉 (184)

无甲醛石膏内墙腻子的研制 叶蓓红 谈晓青 钱耀丽 (188)

自制纳米 TiO₂ 复合负离子涂料的性能研究 程 波 张绍原 薛朝芹 付兴权 (191)

天然火山灰质材料及其在混凝土中的应用研究 王永海 周永祥 (194)

高活化粉煤灰特性的试验研究 於林锋 王 琼 杨利香 (200)

烧结脱硫灰改性矿粉及其混凝土性能研究	施钟毅	杨利香	顾文飞	(203)
脱硫石膏作为水泥调凝剂及其混凝土性能研究	韩云婷	王玉兰	李 阳	(208)
干法、半干法脱硫灰的研究与应用进展	李东旭	黄 斌	张菁燕	张 毅
副产亚硫酸钠结晶水生产脂肪族混凝土减水剂的研究	王文军	杨江金	佟小强	吴 益
资源节约型混凝土技术的研究与应用				李 阳
上海地区“十一五”期间固体废弃物安全处置和资源化利用	杨利香	李 阳	贺鸿珠	(224)
不同温度下乳胶粉对水泥砂浆早期水化程度的影响	桂苗苗	王培铭	刘斯凤	方云辉
国内外混凝土自动愈合的研究进展评述	蒋正武	黄青云	潘 峰	(230)
箱梁高性能混凝土收缩性能研究		李司晨	张云升	(235)
混凝土中硅灰石膏的生成和防治		徐玲琳	王培铭	(240)
混凝土早龄期收缩变形全程曲线及其工程意义解读	周岳年	冷发光	田冠飞	周永祥
早龄期混凝土收缩变形测量系统的研制	诸华丰	冷发光	田冠飞	周岳年
氯离子含量测定仪的研发	田 凯	朱简书	鲍克蒙	(260)
公路防护新趋势——植生袋		孙建诚	贾 梓	(263)
聚羧酸高性能减水剂检验数据统计分析	孙 璐	李文秀	陈晓东	王军伟
聚羧酸高性能减水剂在配制机制砂抗扰动自密实混凝土中的应用技术	蒋正武	吴建林	任启欣	张长贵
K_2SO_4 对聚羧酸减水剂作用效果的影响机理研究	韩 松	J. Plank		(276)
聚羧酸减水剂的温度依赖性	周栋梁	冉千平	乔 敏	刘加平
葡萄糖接枝改性聚丙烯酸高效减水剂的研制	刘 明	雷家珩	黄 波	杜小弟
再生燃料烧制陶粒的前景看好				仇心金
陶粒生产中资源化处置污泥前途光明				林鑫城
轻骨料混凝土抗压强度浅析	刘巽伯	杨正宏	计亦奇	(296)
预湿陶砂对混凝土自收缩的影响研究	葛 勇	董淑慧	张宝生	袁 杰
超轻陶粒泡沫混凝土性能影响因素研究		黄文君	李章建	(306)
普通混凝土和轻质混凝土高墩桥抗震性能及经济性比较		沈永林	马芸仙	(311)
污泥陶粒的生产及在节能建筑中的应用		陈烈芳	仇心金	(316)
地下工程渗漏治理的特点及措施概述	张 勇	冷发光	赵霄龙	张仁瑜
池体防水设计、施工与管理		叶林标	曹征富	(325)
客运专线喷涂聚脲防水涂料的配方设计及其施工性能研究	赖振峰	朱 宁	袁 振	曹春莉
高速公路路面水损毁机理分析以及防水治理方案探讨	郭文雄	伍盛江	李富斌	(336)

第一部分

行业发展报告

混凝土技术及其工程应用“十一五”行业发展报告

中国建筑学会建筑材料分会混凝土基本理论及其应用专业委员会

1 前言

混凝土是目前人类使用最广泛的人造建筑材料。“十一五”期间,我国的基础设施建设已进入高速发展阶段,重大基础工程规模空前,城镇化高速推进。我国是混凝土的生产消耗大国,每年生产与消耗混凝土约 40 亿 m^3 , 占世界总量的 1/2 左右。高速公路在 2011 年要达到 9.5 万 km,水电工程建设到 2049 年要达到 24 个三峡工程的装机总量。跨越大江、大河、深谷、海峡的大跨与超大跨桥梁工程建设正遍及全国各省。我国在建桥梁总量已达世界的 50%。这些超大型工程的发展无一不与混凝土材料息息相关,并对混凝土提出了高强度、高韧性、高流动性、高耐久性等新的、更高的要求。目前我国的基建工程在整个国民经济中不仅占有极大的比例而且起着火车头的牵动作用。由于混凝土是基建工程的主体,在国家总财富中混凝土占有相当大的部分。因此,怎样把现代混凝土从应用技术提高到科学的境地,从而提高现代混凝土安全服役年限,是国家急需解决的重大理论课题,也是实现可持续发展的关键和重大工程建设的中中之重。

与我国混凝土生产及应用的快速发展相适应的是我国混凝土基本理论的研究,加强混凝土基础研究对我国基础建设起到至关重要的指导作用与战略意义。总结“十一五”期间我国混凝土基本理论及其应用现状及发展,对“十二五”我国混凝土行业的可持续发展具有重要的指导意义。

2 我国混凝土行业发展现状

改革开放近 30 年来,尤其“十一五”期间,我国混凝土行业为我国经济和建筑业的高速发展做出了重大贡献,行业发展规模及技术管理水平也取得了长足进展,但整体发展水平与世界先进水平和中央提出的建设资源节约型社会的要求相比,在节能、环保、高性能等方面还存在一定差距,需要在混凝土行业的技术、政策、管理、市场等各个方面不断提高、规范和协调,以实现我国混凝土行业的和谐、科学发展^[1]。

2.1 混凝土行业发展现状

“十一五”期间随着我国经济建设的发展,巨大的工程量促进和推动了混凝土及相关技术的飞跃发展,混凝土行业也在飞速发展。

2.1.1 预拌混凝土

近些年,混凝土和水泥制品产业的发展速度超过全行业的平均水平。2000~2004 年预拌混凝土年复合增长率为 38.38%,2004~2008 年复合增长率为 19.28%,八年复合增长率为 28.48%。未来几年行业仍处于高速增长期。行业产品结构调整势在必行,现场搅拌混凝土将逐步被预拌混凝土所取代。

中国混凝土发展至今取得了很大的进步,但是预拌混凝土占整个混凝土产量还较低,和世界各国相比,还存在着很大的差距。美国预拌混凝土占所使用混凝土产量的 84%,瑞典的比例也与此接近,为 83%。紧随其后的为日本、澳大利亚,而中国目前预拌混凝土所占比例只有 20%~30%。随着国家对环境和能源的关注,中国预拌混凝土占混凝土总量的比例将有迅猛的提高。2010 年预计将达到 40%,实际产量将增长一倍以上。

现拌混凝土仍然是我们现浇混凝土的主要生产方式,约占 60%,这样预示着我们预拌混凝土市场还有很大的发展空间。随着现浇混凝土产业结构的调整和建筑水平的提高,预计传统现拌混凝土的比例逐步缩小为 10%~20%,而预拌混凝土将占据市场主导地位。

但是,就全国平均水平来讲,和发达国家相比还存在一定的差距,主要表现为:(1)预拌混凝土还

没有普遍应用,发达国家预拌混凝土的用量一般占现浇混凝土总量的80%以上,而我们现阶段这一比例为20%~30%;(2)混凝土强度等级偏低,发达国家混凝土平均强度等级已经达到了40~50MPa,还大量应用了C60、C80混凝土,而我国混凝土平均强度仍然以C30为主;(3)高性能混凝土应用较少;(4)相关技术没有同步发展,如外加剂、掺合料等关键材料相对落后,制约了混凝土技术的发展;(5)生产工艺和管理技术相对落后;(6)混凝土泵送技术落后。

总体上来讲,我们混凝土行业发展迅猛,但是和发达国家相比存在巨大差距,预拌混凝土存在很大的市场空间。

2.1.2 预制混凝土

2011年上半年混凝土与水泥制品行业规模以上企业4518家,完成工业总产值2611.5亿元,同比增长46.74%。混凝土与水泥制品行业完成工业增加值比去年同期增加50.54%,同比增幅为13.64%。

水泥混凝土预制构件四大类主要产品产量较快增长。2011年上半年,混凝土排水管累计产量14688km,比去年同期增长37.4%;混凝土压力管累计产量1713km,比去年同期增长24.6%;混凝土电杆累计产量329.59万根,比去年同期增长4.4%;混凝土桩累计产量13987.1万m,比去年同期增长21.0%,同比减缓6.9%^[28]。

产品的销售状况好于2010年,出厂价格运行平稳,同比上涨。收入与利润总额保持较快增长,盈利能力逐步提高。

2.2 未来的发展思路和重点发展方向

混凝土是目前用量最大的建筑材料之一。混凝土搅拌站、混凝土制品和构件及混凝土现场施工等方式将每年近30亿m³的混凝土用于基础设施建设和国家重点工程。混凝土年产量和相关企业数量不断增加。行业发展的同时也造成了大量有限资源的浪费。目前很多地方已经出现混凝土原材料资源紧缺的现象,砂石、粉煤灰、矿渣粉等用量较大的材料运输半径越来越大,在一些经济发达的城市,甚至出现材料运费高于材料本身价格的现象。同时出现的另外一个让人担忧的现象是一些混凝土结构的耐久性变差,建筑寿命缩短。这些都不利于国民经济的发展。低碳经济的提出,低碳排放技术的应用,不仅对我国混凝土原材料资源浪费是一种整合,对材料和结构性能的提高是一种促进,还可能为混凝土企业创造出一个优胜劣汰的局势,而这个局势将通过以技术带动经济发展来实现。

因此,水泥混凝土行业发展低碳经济,必须进一步贯彻落实科学发展观,坚持资源开发与节约并重,大力推进节能减排,实现经济增长的根本性转变,促使水泥混凝土行业成为与经济、社会、环境协调发展的资源节约型和生态友好型产业。其中,水泥和混凝土行业未来发展的重要方向^[5]:

(1) 研究减少混凝土中水泥用量的应用技术

采用系统论研究方法,深入开展新材料研究,以新材料带动新工艺、新装备,系统解决混凝土中减排节材的关键问题。开展低掺量水泥熟料混凝土在不同环境下的结构稳定性研究,大量使用各类工业废弃物,在混凝土生产和应用中安全、有效地降低水泥熟料用量,实现节能减排、发展低碳经济的目标。

(2) 开发建筑垃圾减量化控制技术、建筑垃圾再生材料在建筑工程中应用的成套技术

发展再生骨料,特别是利用工业固体废弃物粉煤灰、煤矸石生产制造细骨料;积极利用城市固体废弃物,特别是拆除的旧建筑物和构筑物的废弃物混凝土、砖、瓦及废物,以其代替天然砂石料,形成城市废弃物在建筑材料工业中资源化利用的成套技术和系列产品。

(3) 水泥混凝土长寿命、高耐久研究和应用

我国每年有近30亿m³混凝土用于基础设施和重大工程建设,延长工程的使用寿命,就是最好的低碳经济的措施。以具有重大工程应用背景的建筑材料为重点,采用现代科技手段,致力于延长材料的使用寿命,通过研究耐久性机理和试验方法的创新,研究材料组成、结构与耐久性之间的变化规律,促进绿色建材的学科进步,并开发新型材料和制品,解决长寿命、高耐久性等关键技术问题。如在提高水泥基材料耐久性方面研究多因素协同作用下混凝土的破坏过程和失效机制,以及在评估混凝土寿命的基础上进行混凝土耐久性设计。

分析延长混凝土工程寿命情况可以看出,使用传统的混凝土,由于各种原因,混凝土寿命一般只有30年,即在100年的时间里,至少需要大修或重建2次。而高性能混凝土的寿命可以达到100年,即在

100 年的时间里,不需要大修。这样,高性能混凝土通过大幅度提高混凝土耐久性,延长结构物的使用寿命,进一步节约维修和重建费用。另外,普通混凝土要用约 12% 水泥、8% 拌合水和 80% 的骨料,这意味着全国的混凝土除了每年要用 16 亿 t 水泥以外,还要消耗近 100 亿 t 的砂石和 10 亿 t 水,即每年消耗 126 亿 t 原材料。即除了每年用于生产水泥的原材料以外,还有巨大数量的混凝土骨料的开采、加工和运输消耗,这些都会消耗相当可观的能源,并对地球的生态产生负面影响。在 100 年里不大修的混凝土工程将对减少地球的环境负荷做出显著的贡献。由此可见,混凝土节能减排的根本在于提高混凝土的耐久性。

应对气候变化问题是全人类必须共同面对的严峻挑战,只有认识到才能更好地应对挑战,并把挑战转化为发展的机遇。面对国家经济建设的重大需求,水泥混凝土产业走低碳经济发展之路,是解决资源、能源、环境和污染物排放问题,提高整体竞争力的必然选择,而加快科技创新则是推动低碳经济发展的关键。因此针对水泥混凝土产业自身特点,应明确科技创新的方向、目标和重点,依靠科技创新,支撑水泥混凝土产业从高碳走向低碳,实现可持续发展,为国民经济建设和低碳经济的发展做出应有的贡献。

总体上来讲,混凝土行业面临的发展机遇大于挑战,我们要把握好机遇,使得混凝土行业呈现高速增长的态势,从而提高整个行业的竞争力水平。

3 我国混凝土基本理论研究进展与趋势

混凝土基本理论研究是支持我国基础建设的根本,随着混凝土技术的发展,混凝土的理论研究方向与重点也在不断变化。目前,众多高校、科研院所、企业等单位在积极开展混凝土基本理论方面的研究工作,并取得了丰硕的成果,也促进了我国混凝土行业的健康、可持续发展和进步。

混凝土基本理论主要涉及新理论、新方法与新技术。从不同的角度,混凝土基本理论可进行不同分类。从混凝土材料及性能来看,混凝土基本理论主要包括:胶凝材料体系、混凝土配合比设计、混凝土性能及耐久性等方面。下面从这几个方面综合论述我国“十一五”期间混凝土基本理论的研究进展。

3.1 复合胶凝材料体系的理论研究进展

复合胶凝材料体系一直都是混凝土基本理论界研究的重点,近年来也出现了众多的成果,主要可以分为下面几个方面:有机-无机复合胶凝材料体系、水泥-火山灰复合胶凝材料体系、碱矿渣胶凝体系以及其他胶凝体系。

3.1.1 有机-无机复合胶凝材料体系

混凝土聚合物复合材料是利用水泥混凝土的制造方法和施工技术与高分子材料有效结合而产生的一种新型材料。用于水泥混凝土改性的聚合物种类很多,对水泥混凝土进行改性的具体工艺也多种多样,最终获得的改性水泥混凝土主要有三种:(1) 聚合物混凝土或树脂混凝土(PC);(2) 聚合物浸渍混凝土(PIC);(3) 聚合物改性水泥混凝土(PMC)。混凝土聚合物复合材料具有优良的工程性能,有着良好的应用前景。

3.1.2 水泥-火山灰质复合胶凝材料体系

该胶凝体系研究的较为充分和广泛,越来越多的火山灰质材料被运用在水泥混凝土中。在水泥中掺入火山灰能改善拌合物的和易性,降低水化热,增加抗硫酸盐侵蚀性能,抑制碱骨料反应等。火山灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用生成稳定的水化产物可以增强混凝土密实性。K. Takemoto 和 H. Uchikawa 研究指出,火山灰水泥硬化体早期总孔隙率较波特兰水泥高,但随着养护时间延长,它的毛细孔空间减小,这些变化与火山灰种类有关。在火山灰水泥中孔的形状随时间延长有微小变化,在波特兰水泥中却没有。火山灰水泥石的总孔隙率与其强度有良好的相关关系,特别是掺火山灰水泥石的毛细孔隙率与其强度有良好的相关关系。

水泥-火山灰质复合胶凝材料体系理论研究主要集中在三个方面:(1) 传统粉煤灰、矿渣粉等火山灰质材料与水泥复掺时的性能改善;(2) 新型矿渣或者其他废弃物作为火山灰质材料用于该复合胶凝材料体系的性能研究;(3) 矿物掺合料在水泥混凝土及制品中的水化特征及机理研究。

(1) 传统粉煤灰等火山灰质材料与水泥复掺时的性能改善;其中包括复合体系性能优化、矿物掺合料表面性能改善;

郭建和孙启华^[6]研究了矿粉与水泥复合胶凝材料体系的新拌砂浆的性能、力学性能以及抗裂性能,试验结果表明,与纯水泥砂浆相比,复合胶凝材料体系的标准稠度用水量和凝结时间有所上升,硬化砂

浆的早期强度偏低,但后期强度与前者持平。掺加矿粉后,试样的抗裂性能明显提高。在保证体系力学强度指标满足 42.5 水泥性能的前提下,矿渣粉的掺量范围最大达 70%。其机理是矿渣化学成分是以 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 为主,在二次水化反应中吸收大量的 CH 晶体,使混凝土尤其是界面区的 CH 晶粒变小、变少,改善界面粘结度,从而促使 C_3S 、 C_2S 水化反应速度,使掺磨细矿粉的混凝土在早期强度偏低的情况下,后期强度不断增长。可以看出,就力学强度而言,水泥-矿渣粉体系是较理想的胶凝体系,配比可在较大范围内调整。此外,该胶凝体系由于二次水化反应中消耗了大量的 CH ,生成了对强度和结构有利的 C-S-H 凝胶,大幅度提高水泥混凝土的致密度,从而改善孔结构,减少孔隙率并减少最大孔径的尺寸,使混凝土形成了密实充填结构,从而提高了混凝土的抗渗性能。此外,裂缝减少对混凝土的抗碳化能力、防阻锈能力等耐久性能均有很大提高。叶群山等^[7]人研究了一种高掺量矿渣粉煤灰复合胶凝材料体系,该复合胶凝材料体系强度可以达到复合水泥 42.5R 标准,水化热较低并且具有良好的抗硫酸盐侵蚀和干缩性能,此外其配制的混凝土具有良好的抗渗性能。

矿物掺合料的各种效应的产生与掺合料的表面性能有着密切的关系,如玻璃态表面的微粒能在混凝土中起到塑化减水的效应,微粒表面吸附性能的不同会影响其水化活性及其填充效应等,因此,这方面的研究还集中在矿物掺合料表面性能的改善,进而改善该体系综合性能。要增强掺合料微粒的某些效应就必须对其表面进行有目的地改性,如一般碱性物质的加入可与掺合料微粒表面作用而提高其活性,而有机表面活性剂的加入则可与掺合料表面发生作用改善掺合料的形态及分布。

尽管水泥颗粒分布对其性能影响的研究至少已有 70 余年的历史,但关于矿物掺合料颗粒群特性对胶凝材料体系影响的研究还是近 20 年的事。随着粉体工程技术的发展,人们提出了许多粉末颗粒堆积密实度的模型,矿物掺合料处理、粒径分布分析技术也取得较大进步,许多研究者开始研究矿物掺合料粒径分布对胶凝材料体系性能的影响。Mehta 的研究结果表明,低钙粉煤灰的粒度分布是影响其活性最重要的因素之一,其活性正比于小于 $10\mu\text{m}$ 颗粒含量,反比于大于 $45\mu\text{m}$ 颗粒含量。蒋永惠等利用灰色系统方法研究了粉煤灰颗粒分布对水泥强度的影响,结果表明,粉煤灰中 $10\sim 20\mu\text{m}$ 颗粒含量与水泥强度的关联度最大, $30\mu\text{m}$ 以下颗粒与水泥强度有较大的关联度 (>0.9),而大于 $30\mu\text{m}$ 的颗粒与水泥强度负相关。要提高粉煤灰水泥的强度,应增加粉煤灰中小于 $30\mu\text{m}$ 颗粒含量,限制 $30\sim 45\mu\text{m}$ 颗粒含量,减少大于 $45\mu\text{m}$ 颗粒含量。Dhir P. K 等也指出,粉煤灰化学成分变异较小,对混凝土质量的影响也较小,但粉煤灰的物理性能变异很大,显著影响混凝土的质量。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,对矿物掺合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,矿物掺合料颗粒粒径越小,其物理填充作用越好;矿物掺合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。张永娟等对矿渣微粉颗粒分布与其水泥胶砂流动度关系的研究表明:当水泥颗粒较细时,粒径小于 $40\mu\text{m}$ 的矿渣颗粒的体积分数的增加对胶砂流动度起积极作用,其中以 $20\sim 40\mu\text{m}$ 的关联度为最大;当水泥颗粒较粗时,粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的矿渣颗粒的体积分数的增加对胶砂流动度起积极作用,其中以 $10\sim 20\mu\text{m}$ 的关联度为最大。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,较细矿物掺合料粒子掺入有利于促进胶凝材料体系的紧密堆积。

(2) 新型矿渣或者其他废弃物作为火山灰质材料用于该复合胶凝材料体系的性能研究

谢莎莎等^[8]对我国云南省某地区的浮石和玄武岩进行了化学成分和岩相成分的研究,发现浮石、玄武岩的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 总含量分别占到了 86.11% 和 83.62%;将浮石和玄武岩磨细粉末作为水泥-火山灰质复合胶凝材料体系的部分进行研究。研究发现,各单掺活性掺合料胶凝体系的胶砂强度均低于纯水泥胶凝体系,但复合胶凝材料体系各龄期的强度增长率均高于相应龄期的纯水泥胶凝体系。这是由于粉煤灰颗粒紧密堆积和填充的物理效应及较好的火山灰反应活性。在水泥水化的早期,由于火山灰效应很弱,浮石微粉、玄武岩微粉主要起物理填充作用,其细化孔径、改善孔结构效应弱于粉煤灰。但随着龄期的增长,火山灰效应得到较好发挥,水泥-浮石胶凝体系孔结构的致密度明显优于水泥-玄武岩体系。

我国西南地区钒钛矿产资源丰富。随着冶金工业的发展,作为工业副产品的高钛矿渣排放量急剧增

加,不仅占用大量土地资源,而且一旦其中含有的有害物质渗入地下,会对土壤、地下水、地表水及地表生物造成严重的危害因此,寻找利用高钛矿渣的途径意义重大。杨华美等^[9]主要研究了高钛矿渣的化学成分、矿物组成等并研究了高钛矿渣-水泥复合胶凝材料体系的特性,研究结果表明,高钛矿渣中 CaO 、 SiO_2 含量较少,仅为 50% 左右,而 TiO_2 含量高,大于 20%,属低钙高钛矿渣。高钛矿渣-水泥复合胶凝材料体系随着高钛矿渣掺量的增加,掺高钛矿渣的水泥净浆用水量减少,凝结时间稍延长。可以通过机械粉磨和掺入 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 、 CaSO_4 、 Na_2SO_4 以及掺石膏等方式来激发高钛矿渣的活性。试验结果表明,高钛矿渣粉磨细度在 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 左右时,水化活性最高;继续增加粉磨细度,对强度贡献不大。掺入化学激发剂,对于提高高钛矿渣的水化活性整体效果不明显。

(3) 矿物掺合料在水泥混凝土及制品中的水化特征及机理研究

矿物掺合料因具有较好的填充效应、活性效应和微骨料效应,其掺入可改善混凝土微结构,提高混凝土抗渗透性能及各项耐久性。但是由于矿物掺合料研究的深入与发展,掺合料的品种、应用范围在扩大,其性能也发生了相应的改变,传统的掺合料的水化特性及机理已也需要作进一步的研究与探讨^[10]。

① 矿物掺合料的掺合料效应

关于掺合料效应的概念,早在 1981 年沈旦申就通过对粉煤灰在混凝土中的行为、作用及混凝土性质的研究,提出了“粉煤灰效应”的假说,其内容包括“形态效应”、“活性效应”和“微骨料效应”。随着混凝土技术的进步,其内容已得到进一步充实,掺合料效应已成为解释矿物掺合料在混凝土内所起作用的基本概念。其中包括形态效应、活性效应和微骨料效应。

所谓形态效应是指应用于混凝土中的各种矿物掺合料,由其颗粒的外观形貌、表面性质、颗粒级配等物理性状所产生的效应,形态效应主要体现在减水作用,使胶凝材料体系形成紧密堆积,水泥石结构致密化和均匀化。

活性效应是指矿物掺合料中活性成分在熟料水化产物 CH 作用下发生二次水化反应,生成 C-S-H 凝胶,能提高矿物掺合料粒子在水泥石体系内的粘结,同时减少混凝土内不利于耐久性的晶相含量,改善混凝土的孔结构和界面过渡区,提高混凝土的综合耐久性。

微骨料效应是指矿物掺合料颗粒均匀分布于水泥浆体的基相之中,就像微细的骨料一样,具有增强硬化浆体的作用。许多研究指出,矿物掺合料仅具有潜在水化活性,生成 C-S-H 凝胶量少,稀释了水泥石中水化产物的“浓度”,因此掺有矿物掺合料的水泥混凝土强度,尤其是早期强度总是随掺量的增加有较大的下降。然而,许多研究者通过对矿物掺合料的优选或处理,利用其减水作用降低水胶比和填充效应,使胶凝材料粒子形成更高层次的紧密堆积,以提高混凝土的强度尤其是早期强度。一些研究者甚至利用致密原理来制备掺有矿物掺合料的超高强水泥基材料。随着超塑化剂的发明及推广应用,混凝土的水胶比有一个较大的下降,水泥因缺水而不能充分水化,引入矿物掺合料的优势更加明显。在这种低水胶比的混凝土中,要填充的原始充水空间减少,混凝土密实性较高。此时,掺入一定量较细的矿物掺合料,不仅不影响胶凝材料颗粒间界面粘结,还能改善颗粒间的堆积,提高混凝土的致密性。更为重要的是,矿物掺合料的二次水化反应速率较低,而且主要发生在水泥水化的中后期,其掺入有利于降低混凝土的水化温升,减少混凝土中因内外温差引起的温度应力,这对避免大体积、单方胶凝材料用量高的混凝土由温度应力导致的收缩开裂具有极为重要的意义。对微骨料效应的研究表明,矿物掺合料微粒本身都具有较高的强度,小颗粒的矿物掺合料在水泥石中可作骨架,随着水化时间的推移,矿物掺合料发生二次水化反应,界面粘结得到改善,能明显提高水泥石的结构强度。另外,对矿物掺合料双掺、多掺复合超叠加效应的研究表明,不同种类的矿物掺合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,而且还可提高其抗折强度,减少收缩,改善耐久性。

② 矿物掺合料的二次水化

矿物掺合料研究的深入和分析技术的进步,使人们已逐渐认识到矿物掺合料二次水化对改善水泥基材料微结构的有益作用。文献对掺矿渣(磷渣)超细粉水泥石进行了 XRD、SEM、MIP 等分析。发现超细粉二次水化反应可大量消耗水泥浆体中的 CH ,生成更多的硅酸钙凝胶,显著改善硬化浆体的孔结构,使大孔减少,小孔增多,有利于强度及耐久性的提高。J. A. Larbi 等对掺有粉煤灰、矿渣等矿物掺合料界面区的特性进行了研究。结果表明,掺 20% 矿物掺合料的试件其界面区 CH 的取向指数随龄期的增加而减

小,表明界面区 CH 含量随龄期而下降;界面区的厚度也随龄期而变薄,这说明界面区随龄期变得致密和均匀。夏佩芬等对矿物掺合料与水泥颗粒间界面的研究表明,在水泥水化初期,矿物掺合料颗粒表面至少呈三种状态:①C-S-H 单层膜;②CH-C-S-H 双层膜;③块状 CH 包裹体。在水泥水化后期,矿物掺合料颗粒界面有两种明显的状态:CH 壳和凝胶壳,两者在靠近矿物掺合料颗粒一面,有一层矿物掺合料和水泥浆体的反应物,其厚度因矿物掺合料活性大小而异,这说明矿物掺合料在水化后期已被水化产物包裹粘结,与水泥颗粒间界面得到改善,有利于其微骨料效应的发挥。

③化学活性与矿物掺合料效应评价

自从矿物掺合料引入水泥混凝土后,矿物掺合料对水泥基材料性能尤其是力学性能贡献的评价成为研究者的经常性课题。研究者们先后提出了维卡法、强度法、酸碱溶出度法和结构分析等方法。

维卡法是较早测定火山灰活性的方法。该法系测量火山灰质材料在氢氧化钙溶液中吸收石灰的速率,无论是最初的或是后来改进的,对迅速区别活性和惰性材料有一定效果,但还不能充分评定火山灰质材料的使用价值。

强度法是把矿物掺合料以一定量取代水泥或同其他胶凝材料结合所呈现的强度作为指标来评价矿物掺合料活性的一种方法。还有学者在强度法的基础上,经过一定的数学处理,提出了比强度的概念来评价矿物掺合料的活性。强度法作为评定某些指定条件下火山灰质材料的使用价值是有益的,但强度法是掺合料效应的综合体现,受实验所用胶凝材料的影响较大。

酸碱溶出度法是以火山灰质材料在酸或碱溶液中或者在先酸后碱溶液中可溶物的组分和含量作为评定火山灰活性的指标。选择合适的溶出条件(酸或碱的种类和浓度、溶出温度和时间等),可在某种程度上将火山灰质材料中的一部分比较活泼的组分与惰性组分分离开来。但是,过去一些企图找出可溶组分及含量与火山灰质材料在石灰或水泥砂浆中的强度发展间的任何关系的努力均没有成功。

类似地,针对粉煤灰的火山灰活性能反映其内部结构和表面特征的属性,袁润章还提出用单位比表面积上可溶硅含量作为评价粉煤灰火山灰活性的指标。基于矿渣微观结构与其水硬活性内在联系的特点,袁润章等提出了矿渣活性的结构分析法,将矿渣结构分为 3 个层次,即玻晶比、玻璃相平均离子键程度和玻璃相中网络形成体的聚合度,并确定了各层次中与活性相关的表征参数。该方法从本质上描述了矿渣的潜在胶凝性能,但用结构分析很难确定 3 个结构参数对活性影响的定量关系。

针对矿物掺合料组成能在一定条件下反映其结构,一些研究者还采用化学分析法,根据矿渣中主要氧化物的含量计算出各种系数来评定矿渣的活性,如质量系数 $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{MnO}_2 + \text{TiO}_2)$,水硬性系数 $[\text{CaO} + \text{MgO} + (\text{Al}_2\text{O}_3)/3]/[\text{SiO}_2 + (\text{Al}_2\text{O}_3) \times 2/3]$ 等。尽管化学分析法在特定条件下(如:矿渣的热历史差别不大等)可用来粗略评价矿渣的潜在水硬性,但已有许多研究表明,这些系数与矿渣潜在水硬性间没有良好的相关性。

3.1.3 碱激发胶凝体系

碱激发水泥(AAC)是指具有火山灰活性或潜在水硬性原料与碱性激发剂反应而成的一类胶凝材料。自碱激发胶凝材料产生以来,许多学者已从理论和实践上证明了其优良的物理力学性能和其他性能,如耐久性、碳化性、耐硫酸盐腐蚀性、耐酸碱腐蚀性、长期强度、冻融性及热稳定性等。

碱矿渣水泥混凝土首先由前苏联乌克兰共和国基辅建筑工学院格鲁荷夫斯基教授于 1957 年研制成功,1958 年由基辅城建总局试生产了第一批 JK 混凝土构件,1964 年开始了 JK 水泥的工业性生产。生产的品种很多,应用范围极广。1964~1982 年,前苏联累计生产了 150 万 m^3 JK 混凝土。1984 年前苏联颁布了一整套有关 JK 胶结材、JK 混凝土及其结构的全苏标准,生产、设计和应用进入了正规化阶段。此后产量剧增,仅 1985 年一年就生产了 70 万 m^3 JK 混凝土。

目前,前苏联、波兰、德国、英国、日本、法国、美国、加拿大等国都进行了 JK 水泥的研究、生产和应用。在我国,JK 水泥的优越性能还未被人们广泛认识,发展还比较缓慢,但也有一些单位和学者进行了深入的研究,取得了不少进展。例如,重庆建筑大学、南京化工学院、同济大学、苏州混凝土制品研究院、上海建材学院等单位都进行了这方面的研究。重庆建筑大学研制成功了强度高、硬化快的 JK 水泥混凝土,制成了批量的预应力和非预应力圆孔楼板,并已将其应用于工厂、学校、道路等实际工程;1990 年又成功地解决了三十年来一直困扰 JK 水泥混凝土实际生产应用的关键问题——缓凝问题,使 JK

水泥能像普通水泥一样方便地应用于实际工程,为 JK 水泥的实际应用扫除了一大技术障碍,使 JK 水泥的广泛推广和应用成为可能。

另外,以粉煤灰和矿渣作为主要材料,用一价金属化合物作为激发剂组成的胶凝体系的研究也取得了一定的进展。这种胶结材实际上是以潜在活性较低的粉煤灰部分取代了碱矿渣胶结材中的矿渣,因而其强度和耐久性等性能比碱矿渣水泥混凝土低。碱激发矿渣-粉煤灰胶凝材料的研究工作起步较晚,从文献看应该始于 1977 年^[11]。迄今为止发表的文献总数共有 20 多篇,多数集中在强度发展和水化产物的研究方面。卢森堡专利 LU-A-31148 公开了一种粉煤灰和磨细矿渣制造水泥的方法,矿渣与粉煤灰的质量比为 65:35,可加入 5%~10% 的外加剂,如硫酸钙、氯化钙、碱金属盐类,具有良好的强度发展性能;另据文献介绍,一种由矿渣、粉煤灰组成的水泥,矿渣与粉煤灰质量比为 20:80~36:64,至少有 2% 的硅酸盐水泥熟料,以及 2%~12% 的硅酸钠。该水泥的 1d 抗压强度达到 10.7MPa,28d 达到 41.5MPa。在 5% 的硫酸溶液中,28d 的质量损失相当于矿渣硅酸盐水泥的 1/20;Shi C, Day R. L 研究了两种类型的粉煤灰和石灰对碱激发粉煤灰-矿渣体系强度的影响。结果表明,加入少量的石灰可以显著提高体系的早期强度,而后期强度则略有降低。近年来, F. Puertas 等对碱(NaOH)激发矿渣-粉煤灰胶凝材料进行了深入系统研究,证明粉煤灰-矿渣的质量比和激发剂的浓度对体系的性能具有重要影响。体系中的矿渣几乎完全反应,而粉煤灰则部分反应。此外,对碱矿渣-粉煤灰胶凝材料在不同温度下物理性能、矿物构成和微观结构进行了描述。结果显示,在水硬化浆体中存在两种不同的反应产物。一种是富铝的水化硅酸钙,结构中含有钠离子。其原子比为:Ca/Si~0.8, Al/Ca~0.6, Si/Al~2~3;另一种反应产物是具有三维结构的碱性硅铝酸盐水化物。我国在碱激发矿渣粉煤灰胶凝材料方面的研究开发起步比较早。20 世纪 80 年代后期就有相关文献发表,迄今为止公开发表文献 10 余篇。研究多集中在高等学校,如重庆大学、武汉大学、盐城工学院等。廖欣对碱矿渣-粉煤灰胶凝材料的强度影响因素进行了探讨。认为,就水玻璃-矿渣-粉煤灰体系强度而言,高钙粉煤灰优于一般磨细灰,外加剂的品种和养护制度对强度有重要影响;马保国等开发了固体碱激发矿渣-高钙粉煤灰胶凝材料,制备出了 325#~525# 产品。赵凤清根据不同的激发剂体系对粉煤灰、矿渣复合胶凝材料进行了分类,并对 3 种不同体系的强度发展规律、水硬化机理和耐久性能进行了系统研究。李玉香等在碱-矿渣体系中加入酸性粉煤灰,构成碱-矿渣-粉煤灰系统。在实验室条件下,研究了水玻璃模数和掺量,硅酸盐水泥熟料、沸石、减水剂对酸性粉煤灰掺量为 50% 的碱-矿渣-粉煤灰胶凝材料强度的影响规律。同时在试验参数下,对系统的凝结时间进行了测定。结果表明,上述各加入物料对碱-矿渣-粉煤灰胶凝材料均有较大影响。从这些文献看,研究的重点主要放在强度方面,对于水硬化产物、机理和耐久性等则很少提及。

总体上来看,碱激发胶凝材料经历了四个发展阶段(四代):第一代,古代碱激发胶凝材料。用碱性材料激发潜在火山灰质材料活性的历史悠久,可以追溯到尼布加尼撒(公元前 562 年)时代,巴比伦人用氧化钙和灰的混合物制砖。罗马人(公元前 100 年~200 年)的火山灰水泥中也含有大量的碱性物质;第二代是始于 20 世纪 40 年代的碱矿渣水泥,乌克兰共和国基辅建筑工学院格鲁荷夫斯基教授在碱矿渣水泥的研究开发和应用方面做出了重要贡献;第三代,地质聚合物水泥。20 世纪 70 年代末,法国 Davidovits 教授发明了地质聚合物胶凝材料;第四代,多组分复合高性能胶凝材料。

进入 20 世纪 90 年代以来,人们在碱矿渣胶凝材料和地质聚合物的基础上,利用固体废弃物开发了一系列旨在改善生态环境、用于专门用途的胶凝材料。这种材料一般有两种以上活性或火山灰质材料,在中等碱度至高碱度环境下形成。水化产物比较复杂,一般由不同含量的地质聚合物、C-S-H 凝胶、类沸石和不同种类的难溶性复盐组成。由于多种水化产物之间以及和骨料的协同作用,形成强度高、耐久性好的人造石^[12]。

但是目前来讲,还存在以下问题亟待解决^[13]:

(1) 目前研究多采用粒化高炉矿渣和碱金属氧化物、碱金属硅酸盐来制备碱矿渣胶凝材料。一方面,我国粒化高炉矿渣已多作为水泥混合材,所以应注重其他具有潜在活性的混合材如粉煤灰、火山灰、煤渣、钢渣、铜渣等制备碱矿渣胶凝材料的研究。另一方面,碱金属氢氧化物、碱金属硅酸盐价格相对较贵,应进一步研究利用具有碱组分的工业废料、天然矿物作碱性激发剂,进一步研究用无机、有机复合激发剂制备新型的、成本低的碱矿渣胶凝材料。

(2) 当用碱性矿渣和碱金属氢氧化物、特别是和碱金属硅酸盐制作高等级水泥时, 凝结时间很短, 碱组分用量越多凝结时间越短, 初凝时间一般只有 5 ~ 15min, 而且初凝与终凝的间隔也很短, 一般只有 2 ~ 7min, 极难控制与调整。所以高强碱矿渣胶凝材料及混凝土的凝结问题是一个重要研究课题。尽管国内已有学者提出了解决方案, 但是针对不同原材料、不同体系的适用性有待进一步研究和优化。

(3) 碱矿渣胶凝材料的碱含量高, 大大超过了普通硅酸盐水泥中碱含量, 以 (NaO 计) 不大于 0.6% 的规定, 当混凝土中存在活性骨料时, 它是否会引起碱骨料反应, 要看碱矿渣胶凝材料水化后, Na^+ 的存在形式, 如果 Na^+ 进入难溶的氟石类矿物, 则碱骨料反应就不会发生, 反之, 如果 Na^+ 不参与反应, 遗留于液相中或以 NaOH 存在时, 有可能发生碱骨料反应。所以, 碱矿渣胶凝材料及其混凝土的碱-骨料反应问题尚需进一步深入研究。

3.1.4 其他复合胶凝材料体系

除了上述的几大类胶凝体系外, 不少学者也对其他胶凝体系进行了大量的研究, 下面进行简单的举例。

超细掺合料与水泥复合胶凝材料体系。该复合胶凝材料体系是活性粉末混凝土 (PRC) 的主要胶凝体系, 其中彭艳周^[14]在此基础上, 利用钢渣粉来配制 PRC 混凝土, 并重点研究了改性复合胶凝材料体系的水化过程。

钢渣粉 RPC 的水化硬化与结构形成过程如下: (1) 水泥水化反应迅速生成大量 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物, 硅灰与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰反应, 形成浆体的初始结构, 结构中存在较多的含 Ca^{2+} 的碱性孔溶液。硅灰的火山灰反应消耗了大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 同时生成大量凝胶产物, 改善了水泥石的微观结构, 增加了界面过渡区的致密性; (2) 钢渣粉中 C_3S 、 C_2S 等熟料矿物成分也逐渐发生水化反应, 生成 C-S-H 凝胶等, 同时, 在孔溶液中碱的激发作用下, 超细粉煤灰发生 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{AlO}_4]$ 四面体的解聚-缩聚-聚合反应, 生成具有较低钙硅比的凝胶产物 (可能主要是水化硅酸钙凝胶和水化铝酸钙凝胶等), 进一步改善微观结构, 增加水泥石密实度。热养护能进一步激发硅灰、钢渣粉和粉煤灰的活性。提高恒温温度或延长恒温养护时间, 能促进体系中生成更多的凝胶产物, 提高微观结构的致密性, 而且所生成水化产物具有较低的 Ca/Si 比, 这些凝胶产物填充在初始结构的空隙中, 提高了结构密实度和强度。由于钢渣粉 RPC 复合体系动态的二次水化反应, 体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断被消耗, 其数量很少, 同时, 生成的凝胶产物改善了水泥石中界面过渡区的微细观结构, 界面区厚度减小, 密实度得到提高, 不存在明显的界面薄弱区, 界面显微硬度与水泥石浆体基本相当; (3) 体系中未水化颗粒与骨料等相互填充, 并处于水化产物的紧密包裹之中, 与水泥石紧密粘结, 增强了浆体相结构, 使浆体相与骨料相的性能相匹配, 从而保证了 RPC 内部结构的匀质性和密实性。随着龄期的延长, 钢渣粉中 f-CaO 等开始水化并产生一定量的体积膨胀, 补偿了 RPC 的固有体积收缩, 而且使浆体结构的密实度继续提高, 后期强度进一步增长, 耐久性得到提高。

钢渣粉 RPC 具有以下微观结构特征: 其硬化体系中包含有大量结构致密的水化凝胶产物, 复合体系的二次水化消耗了大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 因而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量很少; 未水化水泥颗粒和活性粉末颗粒 (粉煤灰、钢渣粉、硅灰) 处于致密的凝胶产物紧密包裹之中, 凝胶产物、未水化胶凝材料颗粒及微孔构成了钢渣粉 PRC 的基体相, 砂粒和钢纤维作为骨料镶嵌于基体相中, 钢纤维呈三维乱向状态较均匀地分布于水泥石基体中, 对水泥石起到增强增韧作用; 钢渣粉复合体系颗粒群动态的水化填充和静态的密实堆积, 提高了水泥石密实度, 改善了水泥石界面区的结构, 使基体相与骨料相性能相匹配, 保证了钢渣粉 RPC 内部结构的匀质性和密实性; 骨料 (砂粒) 与基体相、钢纤维与基体相的界面结合良好, 骨料与基体相、钢渣颗粒与基体相界面区的显微硬度都比基体略高 (基体相 7d 龄期 550MPa 左右), 且钢渣颗粒与基体相界面的显微硬度 (580MPa) 高于骨料与基体相界面硬度 (556MPa), 界面区结构得到加强; 钢渣粉 RPC 的孔隙率很低, 孔径集中分布在 10nm 以下。

3.1.5 小结

(1) 胶凝材料复合化是一个发展趋势, 复合胶凝材料体系一方面可以克服单一水泥胶凝体系的众多不足, 另外还可以提升胶凝材料的综合性能, 满足某些特征工程的要求, 此外复合胶凝材料体系在废弃物综合利用方面也有着显著的意义。