



**HUNNINGTU
JI JIANZHU
GOUJIAN**

混凝土及建筑构件

合订本

1980



向您提供最新型的

NC混凝土早强剂

NC混凝土早强剂

净重50公斤

天津市同生化工厂

我厂根据山东省建筑科学研究所最新科研成果生产的NC混凝土早强剂，是目前国内最新型的非氯盐粉状外加剂。它适用于国防与工业、民用建筑的预制、现浇混凝土和钢筋混凝土构件、预应力钢筋混凝土构件及其它不允许掺氯盐的钢筋混凝土构件。

NC混凝土早强剂对各种水泥都有较好的适应性。对矿渣水泥的增强和改性作用更为显著。

NC剂的主要技术指标均超过国外水泥外加剂规程中对早强剂、早强型减水剂的要求。

售价：

260元/吨

在混凝土中掺入水泥重量的2~4% NC剂后便能达到以下几种技术经济效益：

1. 可缩短养护时间 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{4}$ （达到国内先进水平）；
2. 提高混凝土强度20%以上；
3. 节约水泥10~20%（降低工程造价）；
4. 增大塌落度，改善和易性；
5. 提高混凝土的抗冻性、抗渗性、耐久性及其它物理力学性能。

质量优良

备有现货

来人来电

均可订购

代办托运

及时可靠

技术资料

函索即寄

天津市同生化工厂

厂址：天津市北郊区引河桥西

电话：总机69局 395、396

电报挂号：2227

目 录

混凝土材料学——各种混凝土的组成与结构·····	吴中伟 (1)
装配式大板建筑现场预制生产的技术经济分析·····	姚嘉春 (7)
外掺粉煤灰混凝土设计的研究(二)·····	沈旦申 张荫济 (10)
特细砂在预应力钢筋混凝土结构中的应用·····	甘宇平 (15)
蒸汽远红外线养护混凝土试验·····	彭冠群 (17)
双向预应力混凝土大板热模干热养护工艺·····	许寿南 (20)
采用真空吸水工艺生产肋形楼板·····	王述誉 (23)
一个因地制宜的搅拌站·····	陈仲思 (27)
应用普通材料及工艺配制高强混凝土的初步试验·····	晏文钊 (28)
关于混凝土强度公式中水泥超标号系数的商讨·····	郭志福 (32)
聚合物浸渍混凝土的增强与韧化·····	谈慕华 (34)
萘系减水剂对水泥水化的影响·····	卢 璋、熊大玉、顾德珍 (39)
NC混凝土早强剂·····	山东省建筑科学研究所外加剂组 (45)
混凝土复合外加剂在低温下的效果·····	王玉璞 (49)
在混凝土中掺用硫酸钠小议·····	温钰泉 (51)

混凝土及建筑构件

(双 月 刊)

1980年第4期(总第6期)

1980年8月25日出版

编 辑:《混凝土及建筑构件》编辑部
出 版:全国混凝土建筑构件预制技术情报网
东北建筑设计院(辽宁省沈阳市南湖)
印 刷:辽宁日报社印刷厂
发 行:沈 阳 市 邮 局
订 阅:全 国 各 地 邮 局
刊 号:8—110
定 价:0.4

混凝土材料学

——各种混凝土的组成与结构

建筑材料科学研究院 吴中伟

我国著名水泥混凝土专家吴中伟总工程师的这篇重要文章，全文共分：一、引言；二、混凝土组成的分级与命名；三、混凝土组成的变化、结构的形成与发展；四、混凝土组分之间的作用——中心质效应；五、工作与展望等五部分。本刊从本期起，分期连续发表。

——编者

一、引言

（一）研究混凝土材料学的意义

水泥混凝土是当代最大宗的人造材料。根据美国学者在七十年代初所作的估计⁽¹⁾，全世界混凝土年产量超过40亿吨，约合每人1吨之多。由于混凝土具有原料易得、成本较低、防火耐久、节约能耗以及有利于环境保护和发展复合材料等特点，预计在一二百年内，仍将继续作为一种最主要的建筑材料。而节约能耗这一特点，在今后能源日益紧张的世界，将愈来愈成为选用材料的首要考虑因素。根据瑞典学者的初步统计分析⁽²⁾，用混凝土和钢材作比较，具有相同荷载能力的混凝土构件的总耗能值（包括原料采运、冶炼铸造、拌和浇捣、直到使用前的总耗能值折算成石油消耗量）比用钢材的节省达三分之二左右。其他分析资料也表明水泥混凝土比砖瓦、玻璃等建筑材料耗能值低。这些统计还是以现有技术水平为依据的。通过从原料到应用技术的研究改进，水泥

混凝土在节约能耗方面还有很大潜力。以钢管混凝土为例，据汤关祚等的研究，混凝土断面荷载能力为30吨，钢管荷载能力为31吨，组合成钢管柱，其荷载能力为88吨，比二种组分材料（质量数量全同）荷载能力之和61吨增加45%，因此可以节约更多能源。当前，建筑工程与构件制品正在向超大型、超高压、高速度、特殊环境和严格使用条件等方向发展，因此研究混凝土材料，提高其性能，并节约能耗，已成为当务之急。

材料科学*作为一门新兴的应用科学，正受到极大的重视。作者认为，材料科学的主要任务应该包括以下四个方面：

（1）材料的组成与结构；

（2）材料的性质，包括微观的、宏观的以及各种抗性等；

（3）材料的组成、结构与其性质之间的内在联系；

（4）材料的制作和应用，以及制作与应用过程中的变化与行为。

*有人称作材料科学与工程学，其涵义与研究范围还在形成发展过程中。

通过上述四个方面的研究，就有可能设计和制造出预定性质的高效能材料。因此，混凝土材料科学应该对混凝土的组成、结构与性质（习惯称作性能），以及它们之间的联系进行研究，这一部分工作属于混凝土材料学的范围，而混凝土材料的制作与应用（在结构物、构件、制品之中）则属于混凝土工学的范围。混凝土材料学与混凝土工学是混凝土材料科学的组成部分。

本文所讨论的混凝土的组成与结构只是混凝土材料学的一部分，混凝土材料学还必须研究混凝土的性能，而更重要和更艰巨的则是组成结构与材性的关系的研究。在研究组成结构时必须紧密联系所要求的性能，并应从经济节能等角度考虑到可能的工艺途径。兹用图解形式说明其间的联系（图1）。

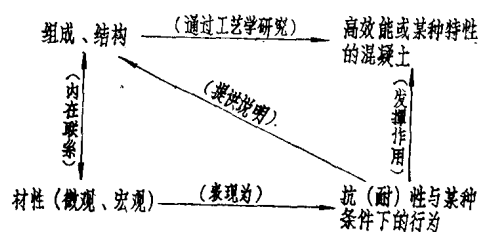


图1

过去的习惯作法（图2）虽然已能满足工程的要求，但必须予以改变，才能促进混凝土材料科学的发展。

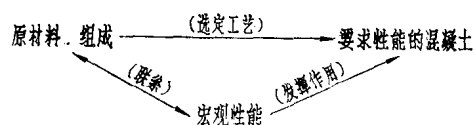


图2

研究混凝土组成、结构的直接目的是得到良好的性能指标，包括：

（1）某一种或几种主要性能指标，达到或超过设计要求；

（2）全面性能指标，例如高强、轻质、多功能；

（3）突出的一二种特殊性能，例如防辐射、耐高温或低温、耐腐蚀等。

其中（1）是必须满足的，（2）是为了扩大材料使用范围和提高材料价值，

（3）是满足特殊用途，今后更显得重要。必须权衡可能、经济和节能等条件来选定混凝土的组成结构，达到和改善上述性能指标。

混凝土的组成、结构对于性能是有决定性影响的。以组成而论，举混凝土中的孔缝（下面称为负中心质）为例，它在混凝土中既是“必有”的也是“必需”的一个组分，它的数量、形状、大小、级配、分布等对于混凝土的各种主要性能有着极其显著的影响。混凝土中各个组分的各自性能对混凝土整体的相应性能，影响也是十分明显的。概括组成对性能的影响，有四个方面：

（1）各组分的性能对于混凝土相应性能与其他性能的影响；

（2）各组分数量（体积率）对于混凝土性能的影响〔复合材料的混合定律反映了（1）、（2）的部分规律〕；

（3）各组分之间的相互作用对于混凝土性能的影响；

（4）组分本身的配合对于混凝土性能的影响。

如果组成相同但结构不同，混凝土的性能也就不同，组分的不同排列、分布以及各相的不同组合都显著地影响着性能。在本文中提出各级中心质的网络结构的重要影响和混凝土的最终结构模型。

（二）研究范围

包括用水泥作为胶结材料的各种混凝土。不论有无集料或轻、重集料，掺加有

机或无机掺合料或填料, 配入金属或非金属、有机或无机的增强材料。因此, 各种混凝土包括加气混凝土、引气混凝土、砂浆、轻重集料混凝土、外加剂混凝土、混合材或硅酸盐混凝土、钢筋混凝土、钢丝网水泥、石棉水泥、各种纤维混凝土、聚合物混凝土、聚合物浸渍混凝土等。压蒸水泥混凝土(加石英砂)、工业废渣压蒸硅酸盐、石灰——砂压蒸硅酸盐等是节约能源利用工业废料和具有某些特性的混凝土, 也属于本研究范围。

(三) 问题的提出

近百年来在混凝土的科学实验与生产实践中有下列六个问题一直未能解决好, 妨碍着混凝土科学技术的发展。

(1) 最大量的组分——集料一直被当作“惰性”材料来看待;

(2) 各组分常被看作为孤立的与静止的, 而不是不断发展的和相互联系的;

(3) 各组分的数量与性能对于混凝土结构的形成与发展, 对于混凝土性能的各自影响与综合影响缺少研究;

(4) 在结构形成和发展的各个阶段中各组分的变化以及最终的理想结构缺少研究;

(5) 各级分散相与连续相之间的关系——中心质效应与介质效应极少研究;

(6) 孔、缝(负中心质)及其影响缺少较深入的研究。

要解决上述六个问题, 必须建立新的观点和采用新的方法, 主要有:

(1) 用整体观点与各种组分之间有连系的观点代替过去局部、分散和孤立的观点, 利用组分间的相互效应来挖掘混凝土材料的潜力;

(2) 用发展变化的观点来研究各组分的变化与结构的发展过程, 进一步掌握

其规律, 并加以控制, 使之向有利的方向发展变化;

(3) 从定性的研究到定量的研究。过去混凝土研究试验工作中缺少精确的定量测试方法, 有些重要性能至今还缺少量测办法, 必须加强定量的研究;

(4) 采用亚微观和微观的方法, 在粒子尺度上研究混凝土的组成结构, 研究组成结构与性能之间的内在联系, 据以解释并大幅度提高其性能。

作者在40年代末就注意集料除填充以外的作用, 曾分别用干燥的级配集料与级配熟料(代替集料)配制得高强度混凝土; 1956年在国家十二年科学规划中提出研究集料与胶凝材料之间的物理化学作用来得到高效能混凝土; 1958年提出混凝土中心质假说⁽³⁾; 1960年起在钢丝网水泥工作机理的研究中进行探索⁽⁴⁾。有关这方面的研究工作到1966年中断。从40年代起, 美国、西德、苏联、英国、日本的学者都进行着从水泥石结构到混凝土结构与性能的研究, 较著名的有美国的 T. C. Powers、苏联的 П. Л. Ребиндер 与 Н. В. Михайлов、西德的 A. Hummel 等。尤其从60年代开始, 由于各种新的测试工具的采用, 对于混凝土的组成、结构与性能等的深入研究, 已逐渐成为混凝土科学研究的一个主要方向, 对于混凝土科学技术的发展, 将起巨大的推动作用。

二、混凝土组成的分级与命名

作者提出中心质假说就是用来说明混凝土的组成的。混凝土作为一种复合材料, 它是各级分散相分散在各级连续相中所得到的集合体。中心质假说将分散相命名为中心质, 将连续相命名为介质; 又将中心质与介质各分为大、次、微三个等级。因此分散相有大中心质、次中心质、

微中心质, 加上孔、缝这个特殊的分散相(暂名之为负中心质); 而介质也有大介质、次介质、微介质。兹将混凝土的组成也就是各级中心质与介质分述如下:

1. 大中心质 包括各种粗、细集料(尺度分别在5 mm与150 μ 以上*), 各种掺合料、微集料、填料(尺度在10 μ 以上), 各种增强纤维与钢筋(尺度分别在10 μ 与1 mm以上)。在混凝土中长时间存在的未水化熟料粒子(尺度一般在10~20 μ 以上)也属于大中心质。

2. 次中心质 专指尺度小于10~20 μ 的分散后的熟料粒子, 在生成水化物凝胶与晶体之前称为次中心质。因为次中心质不断地并较快地向微中心质与微介质变化, 所以次中心质是一种过渡性物质, 在混凝土早期有大量存在; 但在养护很久甚至接近全水化的水泥石中, 仍有约3%的大中心质熟料与次中心质熟料(后者系指较细的仍在继续进行极缓慢水化作用的少数微粒)。

3. 微中心质 水泥(以及其他活性大的中心质如掺合料)的水化产物中的各种晶体, 例如早期大量生成的Ca(OH)₂结晶, 硫铝酸盐水化物结晶(AF_t与AF_m以及在某些外加剂影响下生成的类质同晶)、C₃S与 β -C₂S矿物水化生成的一部分C-S-H呈纤维状与网络状(蜂窝状)的结晶亦即I型与II型C-S-H, 均属微中心质, 是分散相, 其尺度一般在 μ /10级以上。至于大量的III型与IV型C-S-H(粒子尺度较小, 更接近于无定形状)有无向微中心质转化的问题, 不同学者有不同认识, 作为一个问题, 留待进一步探索。

4. 负中心质 专指混凝土中的孔、缝。因为它是分散相, 所以也属于中心质。由于它对混凝土的强度、抗渗等主要性能起负作用, 暂名为负中心质。混凝土

土中孔的尺度范围很广, 从 μ /10级到mm级; 缝的宽度在50~100 μ 以上的叫做可见缝。非蒸发水所占的孔, 因其中的水(例如微晶内孔中的水、微晶间孔中的吸附水)在大气环境中不会失去, 因此, 作为微介质, 这些微孔不属于负中心质。缝与孔是同一范畴, 从Ca(OH)₂板状结晶的层间孔(实际是缝)直到集料与水泥石界面的界面缝, 均属于负中心质。

混凝土中的孔缝, 一般按尺度来分类, 但有多种分法, 较常见的分为粗孔与细孔两大类:

(1) 粗孔 又分为大孔(气孔)与毛细孔二类。大孔指直径大于10⁴ $\text{\AA}$ 的孔, 例如加气剂引入的气泡直径在50~200 μ 范围内; 毛细孔指直径在10³~10⁴ $\text{\AA}$ 的孔。

(2) 细孔 又分为过渡孔与凝胶孔二类。过渡孔指直径为10²~10³ $\text{\AA}$ 的孔; 凝胶孔指直径小于10² $\text{\AA}$ 的孔。

另一种分法比较细致, 是以日本近藤连一等的建议为依据的:

(1) 毛细孔 $d \approx 2000\text{\AA} \sim 2\mu$,

(2) 凝胶粒子间孔(或称过渡孔) $d \approx 32 \sim 3000\text{\AA}$ (苏联所谓晶体连生体中的孔 $d \approx 50 \sim 1500\text{\AA}$), 以上属于负中心质;

(3) 凝胶微晶间孔(或称凝胶孔) $d \approx 12 \sim 32\text{\AA}$,

(4) 凝胶微晶内孔 $d < 12\text{\AA}$,

以上二类微孔归入微介质。

5. 微介质 微中心质所在分散的连续相叫做微介质。在水化产物中占大多

• 本文所用尺度: 米(m), 毫米(mm)
= 10⁻³米,
微米(μ) = 10⁻⁶毫米 = 10⁻⁹米,
埃($\text{\AA}$) = 10⁻⁴微米 = 10⁻⁷毫米
= 10⁻¹⁰米。

数的Ⅰ型、Ⅱ型C-S-H粒子(较小的等大粒子)和化学结合水、吸附水都是微介质。硫铝酸盐类水泥水化生成的铝胶(Al_3)也属于微介质。随着研究工作向更细的尺度发展,微介质和微中心质的界限还将有所改变。现在暂按胶体晶体来划分,这本来是不完全合理的。

6. 次介质 次中心质所在分散的连续相叫做次介质。因此,次介质包括所

有的微中心质与微介质。

7. 大介质 大中心质所在分散的连续相叫做大介质。因此,大介质包括所有的次中心质、负中心质与次介质,而后者又包括微中心质与微介质。在混凝土中除大中心质以外,均是大介质。

兹用混凝土各级中心质、介质名称图(图3)来进一步表述各级中心质、介质的相互关系,又用图4来表示各级中心质与介质的分布情况,图中结构膜层表示大中心质效应的有效范围,水化层是次中心质效应的有效范围。

8. 混凝土组成的宇宙模型以及在混凝土科研中采用模型这一科学方法的建议

为了便于对各级中心质、介质的理解,可用恒星系来作为比喻:将混凝土整体比作宇宙中的若干恒星系,大中心质相当于恒星(例如太阳),周围太阳系便相当于大介质;在大介质中次中心质相当于行星(例如地球),其周围便是次介质;在次介质中微中心质相当于卫星(例如月亮),其周围便是微介质。恒星系包括着所有的行星,行星系又包括着所有的卫星。在各级介质范围内,中心质的分布也不是均匀的,在大介质中靠近大中心质周围有较多的次中心质,形成结构膜层;而在次介质中靠近次中心质周围有较多的微中心质,叫做水化层。因此,大介质中有很多结构膜层,在次介质中有很多水化层。在结构膜层和水化层中分别存在着较显著的大中心质效应与次中心质效应。研究加强这些效应,有

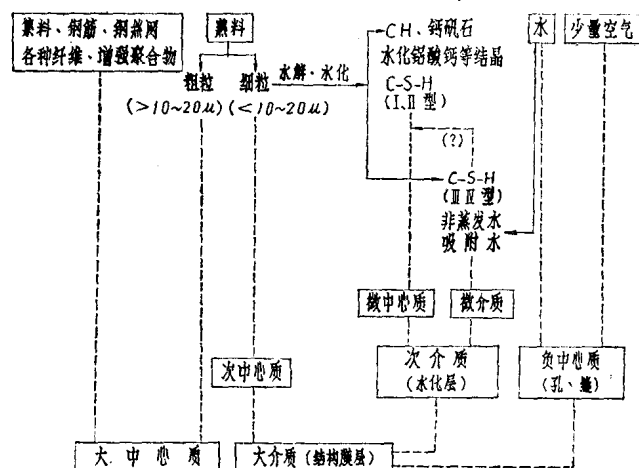


图3

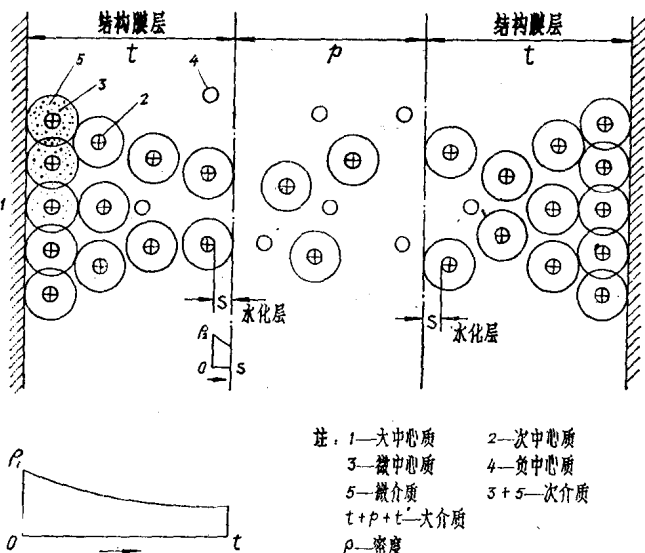


图4

可能使整个体系得到改进。

在此附带提出在混凝土科研工作中自觉运用模型方法的建议。在科学发展史中,很多科学家成功地运用模型这一科学方法取得很好的效果。模型是一种实验方法,也是一种抽象方法。模型作为实验方法,用得已较普遍,即所谓模拟方法,通过模型来研究和找出原型的规律性。例如水工模型,船、飞机模型,窑炉的冷、热模型等,都能够发挥实验的缩小与简化作用。相似理论的建立为模型实验提供了理论基础,可以根据原型来设计模型尺寸,将模型实验的结果准确地用到原型上。在混凝土变形的研究中,不同学者采用过并联、串联、分数、Hirsh、Counto、Hashin等六种不同的相分布模型;作者等在1960年曾用一种相分布模型研究混凝土的弹性模量(E),王邦敏提出了混凝土 E 与各组分的体积率和 E 之间的关系式。

采用模型方法有利于简化复杂关系、排除次要影响、抓住主要因素、帮助直观,因此有利于形成新的概念;以此为基础进行判断推理,提出更新的概念。这就是模型方法在抽象中的应用,比在实验中应用更值得注意。因为抽象的方法比实验的方法更高一级。抽象是透过现象抽取本质。科学的抽象方法是在实验(实践)的

基础上对事物的本质、内在联系进行探索。正如列宁说过的“一切科学的(正确的、郑重的、不是荒唐的)抽象,都是更深刻、更正确,更完全地反映着自然。”

抽象的基本形式有三:概念、判断、推理。因此,它不同于一般实验的方法,有人称之为“思想上的实验”。由于抽象是在思想中进行的,因此它比实验方法在简化、模拟、深化等作用方面能够发挥得更充分。模型作为抽象方法是极其有利于概念、判断、推理的。科学史上有很多辉煌的成功先例,如卢瑟福的原子结构行星模型,近代基本粒子研究也有各种模型提出。在水泥水化的研究中也提出多种模型。混凝土中心质假说就是试图在混凝土最终结构模型的基础上提出的。

在运用模型这一科学方法时,必须注意二点。一是不宜作过分的简化,例如用一个等体积率的大孔来代表混凝土中分散的大量不同尺寸的小孔;二是对于简化了的结论(规律)要有正确态度,防止墨守简化的规律妨碍科学技术的前进和理论的发展。水灰比定律在混凝土科技发展史上占据突出的地位,在混凝土技术普及和质量保证等方面,有着巨大功勋,但也由于很多人过多地信赖了这一过于简化了的定律,长期妨碍着混凝土科学技术的发展。(待续)

(上接19页)

(2) 构件的外观质量比蒸汽养护的为好。这可能是由于红外线加热是直达混凝土内部,使混凝土内部的水份汽化后向外逸出,从而保持混凝土外层有一定的湿度,避免过早脱水的缘故,而蒸养构件则难免因冷凝滴水造成构件表面酥松、起皮和掉灰等现象。不过象大楼板这类构件,因面积较大,应注意做到板面平整,如果板面局部有低洼,则也会因积水而引起局

部起砂。

(3) 经红外线辐射加热后,试件的28天后期强度比出窑时强度要高,并超过原来的设计标号,但与标准养护试件相比较,则后期强度的增长要低10~15%左右。

(4) 由于我们的测试手段不足,时间又短,因此有些技术数据(如混凝土内部的实际温度、构件表面的最佳温度、窑内湿度以及蒸汽耗用量等)还需要继续进行试验和测定。

混凝土材料学

——各种混凝土的组成与结构(续)

建筑材料科学研究院 吴中伟

三、混凝土组成的变化、结构的形成与发展

集料、钢筋等大中心质是通过中心质效应,亦即生成结构膜层来对混凝土结构的发展起作用,将在下节讨论。本节主要讨论二种变化:(1)次中心质向微中心质与微介质的变化(附带讨论微介质向微中心质的变化问题);(2)负中心质的变化。

组成的变化与中心质效应的发展引起了混凝土结构的形成与发展。在混凝土最终结构中存在着各级中心质的网络结构以及各级中心质周围的效应圈——结构膜层与水化层,它们对于混凝土的最终性能有着极其重要的影响。

(一)混凝土的最终结构模型

充分发展了的混凝土最终结构应该是:

1. 由充分发挥中心质效应的各级中心质分散在同级介质之中,形成中心质网络结构,成为整个混凝土结构的骨架。例如钢丝网和各种纤维配筋形成的网络结构,浸渍混凝土中聚合物填充了负中心质原来的网络也形成大中心质网络结构。

其它粒状的大中心质是由大中心质效应造成的结构膜层相互连结成为网络结构。当效应范围布满全部大介质时,叫做大介质结构膜层化,这种混凝土结构表现

出良好的整体性和最优良的性能。

次中心质也通过水化层互相连成网络结构。当水化层布满全部次介质时,也表现出良好的整体性和最优良的性能。

微中心质也由于晶体连生和各种纤维状结晶的交织而形成网络状的结晶骨架,对混凝土强度等性能有显著作用。

负中心质是由原生孔缝发展生成次生孔缝,也形成网络。这种网络对混凝土某些主要性能一般起负作用,但有些孔缝却是无害、少害甚至有利的。为了提高混凝土的某些性能,应对负中心质进行研究和改造,使负中心质网络发挥积极作用,减免消极作用。

2. 被各级中心质网络布满的介质对中心质也有效应,叫做介质效应。例如有些集料表面层的强度和硬度因受到大介质的影响而与内层不同,增强纤维的变形性在混凝土中与单独作用时不同。介质效应对混凝土的最终性能也有重要作用,但过去未被注意。

3. 在中心质与介质之间存在着渐变的过渡层,也就是介质中的中心质效应范围和中心质中的介质效应范围。通过过渡层的渐变(而不是突然变化),混凝土结构整体得到了较好的性能。因此对过渡层(有人提作界面层)的研究必须重视。次中心质的过渡层,因为C-S-H外部水化物和内部水化物的逐渐变化(例如C/S的

比值等)，已为大家所公认。水膜层的存在对过渡层的形成是不利的，因此必须减少大中心质、次中心质周围的水膜层。如果不形成过渡层，界面上必定留下缺陷，成为混凝土结构中的薄弱环节。过渡层的削弱将引起混凝土性能的下降。

综上所述，混凝土最终结构的概念是：网络化的各级中心质（分散相）分布在各级介质（连续相）之中，在中心质与介质的接触部位（界面）存在着过渡层的非匀质（渐变）结构。中心质网络构成整个结构的骨架，而过渡层则增加了结构的整体性。中心质的网络作用发挥愈充分，过渡层在介质中的体积率愈高，则混凝土的性能愈好。因此研究中心质网络与过渡层是改进混凝土最终结构和大幅度提高主要性能的关键。

混凝土最终结构的构想，也是一种抽象模型，是在实验资料的基础上提出的。它能够帮助我们找到较理想的结构，并为材料与工艺方面如何制得高效能混凝土指引途径。

（二）负中心质的变化

很久以来，负中心质（孔、缝）就受到了重视。如，Feret、Abrams及Powers等，均认为孔缝与混凝土的强度、刚度及变形性能等力学行为密切相关，对于抗渗、抗冻、耐蚀等耐久性，以及保温隔热等性能也有重大的影响。现已公认，混凝土是一种布满孔缝的复合材料。因此，必须足够重视负中心质的研究。

必须看到，负中心质既是混凝土的结构缺陷，又是其结构的必然组分；某些负中心质对混凝土性能起负作用，有些则具有正作用；必须力求减少其负作用，而维护其有益影响。例如，水泥浆体中的毛细孔是使水泥继续水化的重要供水渠道，是

使其强度及性能不断增进的必要条件。因而，研究负中心质时，不仅应着眼于防止混凝土强度等性能的降低，还应看到其积极作用。

（1）负中心质既为水泥的继续水化提供水源及供水通道，又可成为水化产物生长的场所，因而为混凝土结构及性能的发展创造条件；

（2）由于混凝土中形成了各种中心质的网络骨架，所以荷载、干湿、温度等外界因素的作用，并非完全反映为外形尺寸的变化，可能更多地反映在负中心质的变化上；

（3）尺寸较小的负中心质，不但对某些性能（如，强度、一定水压下的抗渗性等）无害，甚至对于轻质、隔热及抗冻性还有一定益处；

（4）利用负中心质网络来改善混凝土结构，如用聚合物浸渍后，形成的聚合物大中心质网络能够大幅度提高混凝土的性能；

（5）负中心质效应。

可见，混凝土结构的形成、发展、直至破坏，均与负中心质有着极为密切的关系。混凝土结构的形成与发展带来了负中心质的形成与发展，而负中心质发展超过一定限度，最终将导致结构的破坏，直至崩溃。

在外界各种化学、物理及物理化学因素，如荷载、干湿、冷热及各种侵蚀因素的作用下，混凝土将发生收缩或膨胀体积变形。其中，大中心质变化甚微，大介质中的次中心质与微中心质甚至微介质，变化也不显著。这些部分均可视为混凝土的实体部分。而混凝土的总体积的变化，由于中心质网络的骨架作用而受到了限制。此时，变化最大的则是负中心质。引起收缩、膨胀的各种因素均导致负中心质的发生

与变化。因此,研究负中心质是研究变形问题的重要方面。混凝土性能的变化,如强度与膨胀的波动,主要是由于负中心质的发生与变化,应该从负中心质的变化找出其定量关系。可见,负中心质的变化是混凝土材料学(从组成结构到性能)的重要领域。对此,至今尚处于初步探索阶段。

1. 负中心质变化的原因

负中心质就其形成及发展的过程而言,可分为原生孔缝和次生孔缝二种。前者系指混凝土养护结束时已经存在的在制作过程中形成的孔缝;后者则是在养护结束后的使用过程中,由于荷载、温湿度变化、化学侵蚀等外界因素,以及内部化学及物理化学变化的继续,在已硬化的混凝土中引起的新孔缝。

负中心质变化的原因,即形成原生孔缝及次生孔缝的原因主要有下列九种:

(1) 由原材料带入和生产过程中混入的气泡(原生,大孔);

(2) 由外加剂(如加气剂、减水剂、塑化剂等)引入的气泡(原生,大孔);

(3) 多余的拌合水留下的孔(原生,大孔或毛细孔);

(4) 大中心质周围的水膜(原生,大孔或毛细孔);

(5) 次中心质周围的水膜(原生,大孔或毛细孔);

(6) 水泥水化过程中的减缩(又称化学收缩)引起的孔:a.由于结合水比容的变化形成的孔(原生、次生,毛细孔或过渡孔);b.由于水化吸收水分(又称自干作用)形成的孔(原生、次生,毛细孔或过渡孔);

(7) 水化产物结晶转变留下的孔,如三硫型水化硫铝酸钙(A₃T),在石膏消耗完毕后转变为单硫型(A₁F₃)。这

时,由于单硫型体积变小而形成孔(原生、次生,毛细孔);

(8) 次中心质水化后留下的Hadley孔,这可能是熟料颗粒水化并干缩后所余留的孔,由Hadley发现而命名(次生,毛细孔);

(9) 外界条件(如,荷载、干缩、冷缩)引起的孔缝,这是负中心质变化的最主要原因(次生,大孔及毛细孔)。

相反,在负中心质的变化中,还包括使孔缝减少的变化,如:

(1) 中心质效应发挥得比较充分时,其周围水膜被逐渐消除;

(2) 水化新生物堵塞了部分孔缝,尤其是当含有膨胀组分时,在孔缝中生成的新水化物(如,钙矾石结晶)膨胀填充部分孔缝;

(3) 用浸渍法在孔缝中填充增强组分。

2. 负中心质的网络分布

混凝土内部分布着大量的原生孔缝。次生孔缝则由原生孔缝发展而成。例如,多余水分在集料及其他大中心质周围形成水膜层,失水后留下的缝,即为负中心质。在荷载等外界条件作用下,次生缝总是由这些原生缝引发延伸而成的。

美籍学者Hsu等^[6]用显微镜及X射线照相等方法研究了压力荷载下混凝土裂缝的发展过程。他发现,未受外力作用时,混凝土内部即存在着大量微裂缝。这些微裂缝绝大多数均位于石子与砂浆的界面处,极少数位于砂浆中间。此外,还有大小不等的孔,其数量随着外部压力的增大而增多。石子界面缝及砂浆内部缝的数量、长度和宽度,也随着外部压力的增大而增加。

当压力小于极限抗压强度30%或压应

变小于 6×10^{-4} 时, 微裂缝增加极少, 几乎可以略而不计。此时, 应力—应变曲线呈直线线段。压力继续增大, 应力—应变曲线弯向水平轴, 石子界面缝与砂浆内部缝逐渐延长, 数量渐增。当压力荷载达到极限抗压强度的约 70~90% 或压应变达到 $12 \sim 18 \times 10^{-4}$ 时, 应力—应变曲线弯度更大。此时, 不仅石子界面缝迅速增加, 而且砂浆内部缝也显著增加。在应力—应变曲线接近顶峰之前, 砂浆内部缝有贯穿邻近两颗石子界面缝的趋势。然而, 砂浆内部缝的长度和数量仍比石子界

面缝要小得多。砂浆中贯穿缝显著增多时, 混凝土结构开始破坏。此时, 泊桑比迅速增大, 即横向变形增长速度大于纵向变形, 出现试件体积在压力荷载下增大的现象。当压力荷载超过极限抗压强度以后, 应力—应变曲线开始下降, 石子界面缝与砂浆内部缝大量发展形成很多贯穿全截面的交叉缝, 最终使混凝土结构完全破坏。

混凝土加压前后, 在不同压应变下的石子界面缝与砂浆内部缝的变化见表 1。由表可知, 加荷前即已存在于混凝土内部

表 1

压 应 变 (10^{-4})	0	12	18	24	30
石子周界长度 (厘米)	381	383.5	367.5	331	342
石子界面缝总长 (厘米)	45.1	55.5	75.3	55.7	100
石子界面缝占周长的百分率 (%)	11.9	14.3	20.4	16.6	29.2
砂浆内部裂缝总长 (厘米)	0.28	2.03	3.46	5.59	15.6

的石子界面缝约占石子周界总长度的 11.9%, 接近受压破坏时, 石子界面缝增长到 20.4%, 增加近 1 倍。这些新的界面缝 (次生) 大多是原生界面缝的延伸和扩大。Hsu 等认为, 受压时混凝土中产生的新缝, 是由石子界面缝开始向砂浆中延伸发展的。砂浆内部缝常常是从一颗石子的界面缝向邻近的另一颗石子的界面缝贯穿。而且, 砂浆缝最易于从石子的棱角处开始引发, 并串通砂浆中的原生孔隙。

作者与戚正华在 1960 年即开始对混凝土内部的微裂缝进行了试验研究, 并于 1964 年写入“混凝土与钢筋混凝土裂缝问题”书稿。我们认为, 在受拉荷载下研究混凝土的裂缝演变过程更为妥当。我们发现, 拉应变达 0.3×10^{-4} 以前, 石子界面缝变化不大, 其长度与宽度增加极少。当拉应变达 1.2×10^{-4} 时, 石子界面缝有明

显扩展, 砂浆内部也开始出现裂缝。当拉应变达 2.4×10^{-4} 时, 石子界面缝与砂浆内部缝贯穿, “8”字形试件断裂。戚正华发现砂浆内部缝也是由砂粒界面缝引发, 并向附近水泥石中延伸。由于砂的界面缝小于石子界面缝, 故应细心观测, 否则易被忽略, 故被笼统称作砂浆内部缝。

上述用 X 射线照相或显微镜直接观测的石子界面缝与砂浆内部缝, 宽度均在 $10 \sim 20 \mu$ 以上。

王开明、张方友在研究钢丝网水泥在荷载作用下表面裂缝的发展过程时, 用丙酮显示微裂缝后立即用 100 倍显微镜观测, 同样发现了砂浆内部缝主要存在于砂粒与水泥石的界面处, 并在荷载作用下逐渐延伸加宽。当砂粒界面缝宽达 8μ 左右时, 即贯穿水泥石, 与邻近砂粒的界面缝连通。可见, 砂浆内部缝发展过程的顺

序，也是由大中心质(砂)界面引发并向大介质(水泥石)中延伸。加荷前，大介质内部缝是很少的。加荷至一定程度后，才由大中心质界面缝引发延伸向大介质，并与邻近砂粒界面缝连通。在外界因素(荷载、湿度、温度)作用下，负中心质的发展变化有二个趋势：第一发展趋势，是裂缝从大中心质向大介质延伸发展；由于水泥水化的减缩作用，在次中心质(熟料碎屑)周围也可能留下孔缝。在荷载等外界因素影响下，微裂缝由次中心质界面周围开始，并向次介质中延伸发展——第二发展趋势。

瑞典 A. Grudemo 认为^[6]，裂缝由熟料颗粒周围的界面缝通过凝胶壳呈放射状地延伸出去，经过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 板状结晶的层间，止于几个结构单元的结合处。Grudemo 指出，水泥石(次介质)中裂缝易于扩展的几个薄弱环节是：① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 板状结晶的层间缝；② 穿过内部及外部 C-S-H 凝胶壳的放射形缝；③ 长期失水时，水泥未水化核心外围的球形缝；④ 相邻胶粒外壳接触处的缝。

水泥石也可看作是一种复合材料，其内部结构的不同部位对裂缝扩展的抵抗力不同。遇到抵抗力大的部位，裂缝的扩展就受到暂时的抑制。而中心质效应显著的部位，也正是对裂缝的扩展有较大抵抗力的部位。因此，增强各级中心质效应，扩大其作用范围，即可以增强抗裂能力，从而就能提高混凝土的强度及耐久性。

为了便于理解裂缝的第二发展趋势，有必要进一步阐明“减缩”的概念。水泥——水系统，在水化反应后，其总绝对体积的减少，称为减缩或化学收缩。

引起水泥——水系统体积减缩的原因之一在于：当自由水进入水化物的晶格转变为结晶水后，水的比容减小。T. C.

Powers 提出水泥——水系统中全部水的平均比容 V_t 的计算式：

$$V_t = 1 - 0.279 \frac{W_n}{W_t}$$

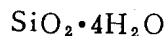
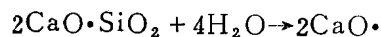
式中 V_t ——水泥——水系统中全部水的平均比容 (厘米³/克)；

W_n ——非蒸发水的重量 (克)；

W_t ——全部水的重量 (克)。

W_n/W_t 表示水泥的水化程度。由上式可见，水化程度越高，整个系统全部水的平均比容越小于 1 厘米³/克，因而产生更多的减缩现象。

其次，还可根据水化反应前后水泥——水系统体积的变化来计算减缩率(%)，以 $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 为例：



克分子量	172.3	72	244.3
密度(克/厘米 ³)	3.28	1.00	2.13
克分子体积	52.5	72	114.7
体系的体积变化	124.5 → 114.7		

$$\text{减缩率} = 1 - \frac{114.7}{124.5} = 7.9\%$$

$$\text{固相体积增加率} = \frac{114.7 - 52.5}{52.5}$$

$$= 118\%$$

各种“水泥矿物——水”系统体积减缩率与固相体积增加率见表 2。

水化产物固相体积增大，以及减缩引起的“水泥——水”系统总绝对体积的减少，对于研究混凝土结构的形成和负中心质的作用具有很重要的意义。一方面因为减缩发展了内部孔缝，另一方面，在原来充水的以及因减缩产生的孔缝中被增大的固相体积所补充，这是混凝土结构发展的一个特点。混凝土的强度波动、膨胀波动等现象均可由此得到一些解释。

由于水泥的未水化核心和水化产物的骨架作用，而且一大部分减缩是在水化早

表 2

水 化 反 应 方 程 式	系统的体积 减缩率(%)	固 相 体 积 增加率(%)
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	5.08	95.59
$\text{C}_3\text{A} + 3(\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 25\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	6.41	120.90
$\text{C}_3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	5.26	90.12
$\text{C}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}^*$	3.50	95.85
$\text{C}_3\text{A} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24.25	66.63

* 因计算时所用反应式不同, 系统的体积减缩率及固相体积增加率也有差别。

期(约 1 小时内)的塑性状态时发生, 因此上述由理论计算所得的减缩率, 在混凝土表观体积收缩上的反映甚微。相当一部分减缩, 在中心质网络骨架已经形成以后的混凝土中, 将引起内部孔缝。

N. Setter, D. M. Roy 的研究表明, 水灰比为 0.3~0.375 时, 水泥浆体的体积减缩一般不大于 1%。在混凝土中, 由于集料的冲淡作用, 其体积减缩更微乎其微。

化学减缩在水化后期仍有一些微小的进展。在大体积混凝土中, 外部水分较难传输到内部, 内部原有的水分又消耗于水化反应, 因而发生“自生收缩”现象。3 年龄期时测得的长度变化为 40×10^{-6} 厘米/厘米(水泥用量 178 公斤/米³)。若掺有火山灰时, 其长度变化则为 127×10^{-6} 厘米/厘米。

由 30 天龄期的扫描电镜照片可以看出^[7], 无论水泥净浆或掺塑化剂的试件, 或粉煤灰混合材及砂浆试件, 均有内部裂缝发现。水泥净浆试件中可明显看出, 次中心质周界存在裂缝并向次介质中延伸, 砂浆试件中存在大中心质界面缝并向大介质中延伸, 还发现放射形裂缝。

上述由减缩形成的内部裂缝, 均属于负中心质, 它们对中心质效应和混凝土的某些性能起负作用, 并由此产生次生孔缝。另一方面, 这些负中心质也有好的作

用, 它可为固相体积的增长及生成的水化产物提供生长的场所。在养护充分的条件下, 在孔缝中生长的钙矾石及 C-S-H 微晶都具有较长的纤维状结晶, 对混凝土的最终结构起有益作用。

除此之外, 1978 年 S. Diamond 又提出了一种由其研究生 Hadley 发现的新的负中心质^[8]。这就是在水泥未水化核心原来所处的部位演变成一个空洞, 洞周形成一硬壳, 最初称为 Hadley 壳, 现称为 Hadley 粒子。有时, 余留的部分未水化水泥残粒, 占据了空洞的局部, 有时则看到部分壳崩塌下来, 碎屑堆集在空洞中。他们未对其起因提出正式解释, 但这种壳内的空洞对混凝土强度等性能无影响。看来也不是次生孔缝的引发起点。

在孔缝的发展过程中, 大中心质与大介质的界面, 次中心质与次介质的界面, 是非常重要的, 因此越来越受到重视。最近, S. Diamond 等^[9]用带 X 射线能散分析 (EDXA) 的扫描电镜对大中心质与大介质界面进行了研究。试件用渥太华标准砂及高碱性水泥制作, 还用玻璃(代替标准砂)与水泥制作了模拟试件。研究发现在界面生成“双重膜”, 即在靠近玻璃一侧是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 层, 在水泥石一侧则为 C-S-H, 厚度达 1 微米以上。

我们认为, 近玻璃(标准砂)一侧的

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 膜层, 由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 板状结晶存在着层间缝, 可以成为在外力作用下由大中心质界面缝引发次生裂缝的起因。

在干燥环境中, 水分的蒸发引起混凝土的干缩, 这是导致负中心质变化的最常见原因, 业已受到应有的重视。毛细水的蒸发, 尤其是当介质相对湿度大于30%时, 由于毛细孔中的弯月面曲率增大, 使系统中的应力状态发生变化, 产生压缩变形。这时, 若系统中存在限制条件, 阻止其收缩变形, 才可能引起裂缝的引发和扩展。在自由收缩的条件下, 将使裂缝闭合, 发生自密实现象(图5 a)。混凝土中, 由于大中心质和次中心质的骨架作用, 对次介质干燥收缩时的压缩变形产生了限制, 因而造成了中心质界面缝的发展(图5 b)。现在流传甚广的“收缩有利于粘结力的增强”、“收缩可使界面缝闭合”的观点, 系由习用的试验方法(如钢筋或纤维的拔出试验)所造成的误解。在实体混凝土中, 必须考虑到中心质网络骨架的限制作用。因而, 必须纠正这种误解。

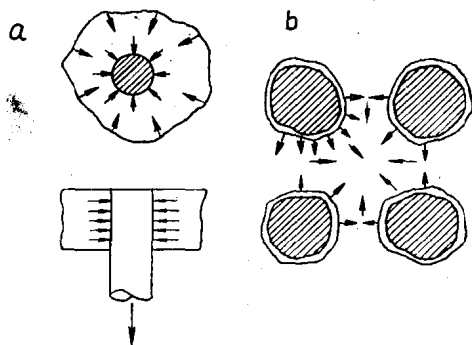


图5 自由收缩及限制收缩示意

a——自由收缩

b——中心质骨架限制收缩

综上所述, 负中心质的网络分布, 可概括为下述三方面:

(1) 从原生孔缝引发扩展为次生孔缝, 所有孔缝贯穿分布在整个系统中, 形

成负中心质网络;

(2) 从大中心质界面缝引发延伸向大介质并贯穿于大介质中的孔缝, 与邻近的大中心质界面缝连通, 组成了这一部分的负中心质网络;

(3) 次中心质界面缝引发延伸向次介质并贯穿于次介质中的孔缝, 与邻近次中心质界面缝连通, 组成了另一部分的负中心质网络。

负中心质的网络分布表明, 混凝土中存在一定的缺陷。随着负中心质的变化和网络分布的发展, 混凝土的强度等性能将逐渐降低。但是, 在一定程度以内, 混凝土的强度等性能不受负中心质变化的影响, 或者降低甚微。其原因在于:

①各级中心质网络结构的骨架作用, 各级介质在骨架中的填充作用, 以及中心质效应的加强作用, 是混凝土强度及其他性能的主要保证;

②一定尺度以下的负中心质对混凝土的某些性能不起或很少起负作用;

③某些负中心质对混凝土的某些性能起有益作用。例如, 在混凝土中引入大量均匀分布的50~200微米的气泡, 可改善其抗冻性及拌和物的和易性, 因此可以减少用水量, 以补偿引气造成的强度损失(引气1%, 强度降低约5%, 适量引气对强度有利)。

现在, 对负中心质问题虽然已有所重视, 但尚缺乏深入研究。如各种孔缝对混凝土性能的影响, 负中心质在水化、荷载、干湿等变化过程中的演变, 均有待深入剖析研究。上述所提出的“负中心质网络分布”理论, 系属于一种模型, 以助于解释一些现象和深入研究。

3. 减少负中心质的方法

减少负中心质的数量及其尺寸是提高

混凝土强度及几项主要性能的有效措施。前述表明,负中心质的发展多起源于大中心质和次中心质的界面缝,也即水膜层所占据的空间。水饱和时,绝大多数负中心质原处于充水状态,少数则以气泡形式存在。水膜层失水后留下的大中心质界面缝,既削弱了大中心质效应,又成为引发次生裂缝的起源。

大中心质周围水膜层的来源有:①大中心质带来的表面水分;②大中心质吸附或吸收的过量拌合水;③多余拌合水在大中心质界面上,尤其是底面与粗糙多孔部位的聚集;④混凝土混合料的搅拌和浇灌成型时带进的空气泡在界面上积聚。

减少水膜层的来源是减少负中心质的主要方法,其中最主要的是减少用水量。使用高效减水剂是一项重要措施。低水灰比干硬性混凝土,由于增加能耗、劳动强度大,不是最经济合理的措施。真空、挤压等机械脱水工艺也有助于减少水膜层。采用干集料、轻集料及面干集料,以及吸附性强的掺合料(如,沸石)也可减少水膜层。

水膜层的存在削弱了结构膜层与水化层的作用,因此必须尽量减少水膜层的数量并限制其厚度。在一定厚度以下的水膜层,对混凝土的某些性能影响甚微,甚至这种极细的界面缝不致成为引发次生缝的起点。例如,美国Hsu的观测结果表明,未加荷时的石子界面缝占其周长的11.9%。加压至内部结构破坏以前,界面缝也仅占周长的20.4%(表1)。可见,远非全部界面达到开裂程度。然而,在扫描电镜下却可以看到石子全周界均存在极细的界面缝。在高强度碎石混凝土,尤其是在多孔硬质集料混凝土的破坏试件中,可以发现混凝土的破裂面不是紧贴集料周界发生的,而是绕过集料开裂。这就证明,水膜层的减薄和减少增强了大中心质效应,结

构膜层的存在阻碍了裂缝的开展。

提高次中心质的分散程度和水化程度也是减少负中心质的重要方法之一。T. C. Powers提出,1厘米³的水泥熟料完全水化后生成的凝胶体积占有2.2厘米³的空间。多余水分余留的孔缝,部分地将被水化产物填充,孔隙率随着水化程度的提高而逐渐减少,这就是所谓裂缝的自愈现象。若混凝土中掺有膨胀剂,或在膨胀混凝土中(自应力混凝土或补偿收缩混凝土),由于孔缝中有钙矾石生成,减少负中心质的效果更为显著,这可从孔分布的数据、扫描电镜照片以及强度和抗渗等宏观性能的改善得到证实。下面是负中心质减少的几个实例。从中可以看出,负中心质的减少对混凝土的最终结构和性能有明显的影响。

我们知道,水泥压力管水压检验发现渗漏后,再置于水中继续养护,可提高其抗渗性。如系膨胀水泥压力管,在打压开裂后,如恢复水养,甚至仍能达到10公斤/厘米²水压不渗漏。这是由于水化产物在裂缝中的填充作用所致,它可使裂缝宽度从100微米级降至10微米级。

黄成毅等用水银压入法测得不同水化龄期的铝酸盐自应力水泥砂浆的孔分布变化如表3,明矾石膨胀水泥砂浆的测定结果如表4。由表可见,随着水养护时间的延续,孔的总体积渐趋减少,最可几孔径也减小,这都表明了以钙矾石结晶为主的水化产物对减少负中心质的显著效果。

用甲基丙烯酸甲酯单体(MMA,或其他单体,或苯乙烯及丙烯酸甲酯混合单体)浸渍混凝土,由于浸入孔缝的单体在孔缝中的聚合,而填充了孔缝(MMA单体能浸入<35Å的孔)。黄成毅等用高压水银测孔法测得的结果表明,浸渍聚合后,大孔基本上被填充成小孔。50~200Å