

混凝土科学技术的发展趋势

海华新技术开发中心

清华大学 土木系

一九八七年七月一日

混凝土科学技术的发展趋势

吴 中 伟

一、引言

水泥基材料 (Cement-based Materials) 包括砂浆、混凝土、各种增强混凝土, 各种水泥与混凝土制品, 也包括硅酸制品, 所以是一种最大宗的建筑材料。

第二次世界大战以来, 材料科学迅速成长发展, 混凝土作为一种历史悠久的材料, 要满足时代的要求, 必须加强材料科学的研究。近年来水泥基材料科学虽也受到重视, 但发展速度与水平还远落后于金属与复合材料。

材料科学是一门重要的应用科学, 国内外应用科学的发展趋势, 十分重视联系实际, 解决生产、应用等实际问题, 以取得最多最大的经济效益。为主要目标因此更完善的命名, 应该是“材料科学与工程”。

“水泥基材料科学与工程”可分为二部分, 一是解决实际问题的技术, 一是为改进技术, 尤其为新技术的发展而进行的理论研究。

水泥基材料科学与工程的目的, 至少在近期内应以取得经济效益为主, 可概括为: (1) 提高性能, (2) 正确使用并扩大用途, (3) 经济、降低能耗与成本。三者互相关连, 而性能尤为关键, 因为性能好带来经济、耐久、多用途等利益。其他材料也有相同之处。水泥基材料的主要性能是强度、耐久性, 流动性、体积稳定性、表观质量等。1980年美国国家材料顾问委员会 (NAMB) 经过广泛调查各种用途对混凝土性能要求改进的情况, 也就是与当前使用要求差距最大的性能有: 抗拉(弯) 强度、耐久性、体积稳定性(变形与开裂) 与拌和物流动性。

近期混凝土科学技术发展的方向可归纳为七点:

1. 改善性能, 缩小应用中的差距
2. 提高某些特殊性能, 开阔新用途, 尤其代用贵缺材料
3. 降低总能耗, 从生产到使用
4. 利用工业废料扩大原料来源
5. 合理工艺提高工效
6. 测试技术与质量控制, 保证高质量与均匀性
7. 模型研究, 计算机专家系统

(以上参考附录)

本报告分二部分, 一是混凝土技术, 解决实用问题, 尤其我国迫切要求解决的; 二是应用理论。根据当前国内外水平, 提供较新的信息, 力求结合国情。由于时

间限制，力求不重复其他报告。

二、混凝土技术的现状与发展

为了解决实用问题，满足当前需要，取得技术经济效益，下列技术最值得重视，

1. 利用水泥特性（水泥品种）制作符合使用要求的混凝土，在性能、工艺、经济等方面取得显著效益。这种作法在我国（以及第三世界）最有效。美国、日本、苏联也开发新品种水泥，但由于水泥工业采用大生产方式，制作特种水泥，在经济上不合算，所以未能推广，本报告将多讨论我国经验，可供当前之需。

2. 外加剂 早在40年代已被称为混凝土第五种组分，在引气、减水、快硬方面功效已著。60年代混凝土进入发展高潮（世界水泥产量开始超过钢产量），外加剂也进入大发展，现仍在增长中。（有专门报告不重复）

3. 掺合料 以水硬性细填料为主 结合工业废渣，地方原料的利用。今后，除矿渣粉、煤灰与石灰石微集料外，硅铁工业粉尘—硅灰，地方资源—沸石岩、明矾石等，将大量使用于改善性能与节约能源资源的目的，另有专门报告。（明矾石硅灰略涉及）

4. 新工艺 泵送、流动混凝土与自流平砂浆、碾压、真空、挤压成型，以及拌和新工艺（水泥裹砂、裹石工艺，剪切拌和高强工艺）

其他如纤维增强、聚合物增强等在近期内也将进入实用阶段，有广阔发展前景。

本报告主要讲结合国情当前能见效的水泥品种的利用问题：

(1) 高标号水泥用于高强早强目的 国内外随着预应力混凝土的普及和加快施工的要求，高强与早强混凝土已成为重要的发展趋向。我国限于积习，不论设计、施工与供应均不重视这方面的改进，技术经济效益不能不落后于外国。

高标水泥同样有早强作用，我国已大批生产高标水泥，用得适当，经济效益远超过标号差价。因此必须改变过去习惯 400号水泥（#325）与#200混凝土，外国波特兰水泥不分标号，一般相当我国#525与#625，有些国家为了竞争，提高标号，但也有不利之处，如耐久性。早强可加快进度，比混凝土28天强度（标号）有更被重视之势，在经济（模板、养护、交工使用等）上是很诱人的，在现场质量控制作得好的前提下，例如欧美采用拔出试验（ASTMC900）来保证早期强度，我们也应努力利用高标号水泥的早强性能。我国现行生产的高标号水泥有：硅酸盐水泥525R、625，625R，还可定制725R、普通硅酸盐水泥525R，625，625R，还有硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥525和矿渣硅酸盐水泥 525R，这些水泥与美、英

日、西德、法国的波特兰水泥的强度相比，大多有过之。下表是实际取样试验的结果，并非标准的规定下限值。

水泥品种	3 天抗压	7 天抗压	28天抗压	备注
美国等波特兰水泥	32.1	44.3	58.0	14个样品
香港台湾波特兰水泥	27.7	38.8	54.9	10个样品
硅酸盐#525	33.6	47.6	64.2	4 个样品
普通硅酸盐#525	30.4	44.3	60.7	19个样品

配制 $30.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上的混凝土，应选用高标号水泥，为了加强施工，应选用快硬型（R）水泥，价格略高（10元左右），但总的还是经济。

要配制 $100.0\text{N}/\text{mm}^2$ 混凝土，用#625水泥 $500\text{kg}/\text{m}^3$ ，砂 $800\text{kg}/\text{m}^3$ ，石子 $1100\text{kg}/\text{m}^3$ ，超塑化剂（有时需酌加缓凝剂， $W/C=0.25$ 。）日本在制品工业多用压蒸混凝土，产品为1000号预应力混凝土桩。要制得较水泥标号高出 $10\text{N}/\text{mm}^2$ 左右的混凝土已无困难，对于集料，过去注重级配密度大，（孔隙率小），是为了节约水泥；对高标号混凝土的集料，要求需水量小的碎石，尺寸 $<25\text{mm}$ 。

除采用高标号水泥以外，还有下列方法得到早强高强混凝土：1. 外加剂包括早强剂与超塑化剂。2. 掺合料 掺硅灰可早强高强，掺优质粉煤灰与沸石也可提高后期强度，掺石灰石粉可提高早强，明矾石水泥可达到#1000混凝土，后期（3—5年）还可增加。所以我国目前制作早强高强混凝土，已属可行，关键还在认识问题上。

(2) 超快硬调凝水泥 这是20年前美国首先制成，但由于水泥工业规模等原因，未能推广。我国已生产应用了十多年，专为赶工抢修等特种需要，甚著成效。水泥标号以4小时强度为准，有150、250号二种，长期强度稳定，并能低温正常凝结硬化。当水泥用量 $350-380\text{公斤}/\text{米}^3$ ，水灰比 $0.44-0.46$ 时，混凝土强度如下：

龄期	抗压强度 (N/mm^2)	抗折强度 (N/mm^2)	低温抗压强度
4 小时	15.0—25.0	1.8—2.2	$-2^\circ\text{C}-+6^\circ\text{C}$
1 天	25—35.0	2.5—3.0	4小时 $15.0\text{N}/\text{mm}^2$
28天	35.0—45.0	4.0—4.6	

因凝结较快，宜小量快浇， $15-30^\circ\text{C}$ 下可加 $0.15-0.25\%$ 酒石酸盐等缓凝剂！在30分钟内浇捣完毕，浇水养护。应用实例，在江湾、临潼、广州等很多机场修补

工程，有些在飞行间歇中抢修。每立方米混凝土水泥量 350 ($30\text{N}/\text{mm}^2$) 到 450 ($45\text{N}/\text{mm}^2$) 公斤，水灰比 0.43—0.46，4 小时抗压 $>15.0\text{N}/\text{mm}^2$ ，抗折 $>2.0\text{N}/\text{mm}^2$ ，4 小时后即可升降飞机，6 小时抗压 $>20\text{N}/\text{mm}^2$ ，抗折 $>2.3\text{N}/\text{mm}^2$ ，28 天抗压 $>30.0\text{N}/\text{mm}^2$ ，抗折 $>4.0\text{N}/\text{mm}^2$ 。

此外还有双快浇注水泥，初凝终凝时间快（几分钟），强度以 1 小时计，用于堵缝防漏，1983—1985 年三次在大瑶山隧洞中用于接缝防水。

配合比	水灰比	凝结时间	抗压强度 N/mm^2			
			1 小时	4 小时	1 天	28 天
1:0	0.35	初 2 分 终 4 分	10.3		29.7	
1:1 (砂)	0.45	初 6 分 终 8 分 40	14.2	18.4		57.6
1:1.5	0.45	初 5 分 32, 终 7 分 10	13.8	22.0		56.0
普通水泥						
1:1:1	0.45	初 15 分 30, 终 24 分 30	10.2	24.9		56.8

此种水泥生产成本比普通水泥约高 100%，在特殊用途中应用，仍属合算。又有在铸工中采用的双快型砂水泥，也能利用小时强度，初凝大于 1 分钟，终凝小于 12 分终，也可用于堵漏和抢修工程，价格较廉。

其他制作特高强混凝土的办法如 1966 年美国提出的聚合物浸渍混凝土抗压强度可达 $200\text{N}/\text{mm}^2$ 以上，抗折、耐磨、抗冻等均可提高 4 倍以上，但由于工艺复杂，成本高，只可用于小规模抢修补强，我国未推广。80 年代英国研制的“无宏观缺陷”水泥，用高强水泥、超塑化剂（水溶性聚醋酸乙烯酯）极小水灰比（0.1）剪力拌和机并挤压或挤出成型，抗压强度 $100\sim300\text{N}/\text{mm}^2$ ，抗折强度 $40\sim150\text{N}/\text{mm}^2$ 还有 DSP，即所谓水泥弹簧，用高强水泥加超塑化剂，超细活性掺合料（硅灰），低水灰比（0.12—0.22）加入 6—8% 钢纤维或聚丙烯纤维（也可加配钢筋），抗压强度 $130\sim250\text{N}/\text{mm}^2$ ，“比强度”大于钢材，可作混凝土的抗冲耐磨、耐蚀覆面，并向代金属作为机器部件发展。这些特种材料是以某些理论为基础发展起来的，表明水泥基材料性能还有很大潜力（几倍或几十倍提高），但在解决成本问题和找到有利用途之前，还无推广可能。

(3) 膨胀水泥（膨胀剂）用于补偿收缩、自应力与其他多种目的

膨胀混凝土与膨胀水泥起源于法国，50 年代在苏联开始推广，我国学习苏联而有所发展，比美国日本要早。现在世界上用得更多的是日本，其次中国。而膨胀剂膨胀水泥的品种、用途和发展前景，我国有独到之处，居世界前列。

经过我国的大量实践，证明膨胀水泥是一种多功能水泥，除了因膨胀产生的补偿收缩功能与自应力功能以外，随组分的不同，还有早强、高强、低热、低温施工、抗硫酸盐等特点，并且还能降低生产能耗，利用工业废料与地方资源，所以是一种大有发展前途的水泥，可以代波特兰水泥，用于很多用途而具有更好的功能。现在世界各国已开始给予重视，但由于种种原因推广得还很慢，其中习惯问题起着明显阻滞作用（参阅参考资料）。我国现有膨胀水泥膨胀剂10多种，常用的有硅酸盐自应力水泥，明矾石水泥，明矾石膨胀剂，低热微膨胀水泥，铝酸盐自应力水泥，石灰型膨胀剂，EA复合膨胀剂与硫铝酸盐膨胀水泥系列与铁铝酸盐膨胀水泥系列。日本则有 CSA膨胀剂与石灰型膨胀剂，不供应膨胀水泥。苏联与美国只有膨胀水泥而无膨胀剂。美国现以 K型水泥为主。苏联以硅酸盐自应力水泥（M型）为主，分10，20，40三级，还准备推广明矾石（煅烧）膨胀水泥。

A、补偿收缩 混凝土开裂问题是长期未能解决的缺陷，膨胀混凝土的补偿收缩功能就是从根本上减轻或避免开裂。混凝土及任何水泥基材料开裂的最常见原因是收缩，用膨胀来补偿收缩，就可避免开裂。

混凝土是一种准脆性材料，抗拉强度低，极限延伸率小，因此容易开裂，带来过大的变形、渗漏、不耐久、不美观，以至裂缝发展到破坏。一般认为收缩是开裂的直接原因，最常见的是失水干缩与降温冷缩，仔细研究混凝土变形与开裂的因果关系，证明自由膨胀与限制收缩才引起开裂；限制膨胀与自由收缩却使质点挤密而不是拉开，因此不引起开裂。在结构或构件中的混凝土水化硬化过程中产生的膨胀，是限制膨胀。严格地讲，补偿收缩作用是用限制膨胀来补偿干燥或降温等引起的限制收缩，使之不开裂或减轻开裂。

①各种膨胀率与自应力值

膨胀混凝土除强度以外，必须测定自由膨胀率、限制膨胀率、并计算自应力值。

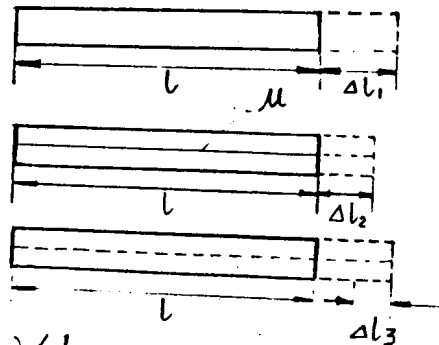
自由膨胀率 $\epsilon_1 = \Delta l_1 / l$

限制膨胀率 $\epsilon_2 = \Delta l_2 / l$

放松回伸率 $\epsilon_3 = \Delta l_3 / l$

有效膨胀率 $\epsilon_2 + \epsilon_3 = (\Delta l_2 + \Delta l_3) / l$

无效膨胀率 $\epsilon_1 - (\epsilon_2 + \epsilon_3) = (\Delta l_1 - \Delta l_2 - \Delta l_3) / l$



$$\text{自应力值} \quad \sigma_{\text{自}} = \varepsilon_s \cdot E_s \cdot A_s / A_c = \mu \cdot \varepsilon_s \cdot E_s$$

补偿收缩混凝土与自应力混凝土的分界:

补偿收缩混凝土

自应力混凝土 >2 , 希望更高, 现在可达 $6\text{N}/\text{mm}^2$

强度与膨胀的关系: 自由膨胀率大则强度低, 但限制适当, 强度不降反增。

补偿收缩的原理与设计

② 三种限制程度:

小限制 最常用, 包括一般的基础限制, 温度配筋 (0.15%) 以至少量配筋 (0.5% 以下)。混凝土内不出现拉应力, 故防渗很有效。

中限制 配筋率 $<2\%$, 用于防裂, 部分预应力, 减少预应力损失。

大限制或刚性限制 如岩石基础, 填坑, 接缝, 后浇缝。希望膨胀能较大, 利用弹性回伸 (约 $40-50 \times 10^{-6}$) 与受拉徐变率 (约 50×10^{-6}), 对防止开裂有很大作用, 刚性限制增加本身密实度与强度, 并有利于接缝面的致密。大量的实践证明效果良好。

③ 设计最大限制膨胀率, 以试验为主

式中 S 为各种收缩率以干缩为主

K 为极限延伸率, $2-3 \times 10^{-4}$ (慢速)

此外还有干缩冷缩联合补偿, 适用于大体积混凝土。

④ 补偿收缩混凝土的应用:

苏联最早, 防水、跑道、路面, $20,000\text{M}^2$ 薄壳, 冰场, 匣子建筑等。

日本用得最多, 地下室、水池, 路面、隧洞、护坡, 仓库 (1处用 65000m^3), 水柜 (一处用 $20,800\text{M}^3$)

美国 曾进行大规模试验工程, 路面、车库、水池、冰场、大厦、污水处理, 达拉斯市政厅用 64300M^3 , 公路桥面减少裂缝延长寿命等。

我国 地下工程, 后浇缝、防水层面, 粮仓防水、护坡衬砌, 联合补偿等。

B、自应力混凝土 又名化学预应力混凝土, 以别于机械张拉的预应力混凝土, 混凝土另一缺点是抗拉/抗压 (抗压比) 太低, 预应力混凝土利用混凝土的高抗压强度。自应力混凝土在不断增加膨胀能, 改进限制效率以后, 逐步提高自应力 (自压应力), 就有可能逐渐取代一部分预应力混凝土, 当前因自应力值低主要

用于自应力混凝土管（我国内压管，日本外压管），到1986年底已生产自应力管25,000公里，代替大量铸铁管钢管，数量冠于世界。此外还适用于双向板等预应力不大干缩率不大的用途，将来可用作局部预应力与后张法预应力构件。

C、特种用途 有早强混凝土，用硫铝酸盐与铁铝酸盐早强水泥，也可用于低温施工， -10°C 以下掺加 NaNO_3 ，可用于 -25°C ；有低热混凝土，用低热微膨胀硫酸盐矿渣水泥，可减免降温措施，不分块快速连续浇注，大大缩短工期，降低投资；有高强度混凝土如明矾石水泥，混凝土抗压强度可达 $100\text{N}/\text{mm}^2$ ；有耐硫酸盐与海水工程，如铁铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、明矾石水泥等。上述各种膨胀水泥有些利用了50%左右的地方资源，有些生产能耗低于波特兰水泥，具有节能的优点。可见膨胀水泥与膨胀剂的采用，将大大增加混凝土的功能，我国工程量大，要求功能多，条件与美日等国不同，最有利于发展膨胀混凝土，满足我国实际需要，并为广大第三世界创造范例。现在发达国家的水泥工业走下坡路，水泥厂开工率不到50%，水泥基材料的大量发展将由第三世界来进行。混凝土科学技术的发展趋势，将由第三世界的需要与问题来决定。

关于膨胀剂与膨胀水泥的对比，根据日、美与我国的经验，将来以发展膨胀剂更为便利，其优点是：根据需要，适量掺用；包装运输，贮存均较经济；提高粉磨效率，减少能耗。缺点是均匀性不如用膨胀水泥，用一般拌和机要求加长拌和时间1—2分钟，但在强制式拌和机中不必加长。

膨胀混凝土的发展速率将决定于：认识与信任，成本与价格，供应有保证，以及技术进步等。

三、混凝土科学的几个应用理论

水泥基材料是一种复合材料，非匀质性十分突出，以最基本的水泥石来讲，已是一种多孔的聚集体，许多学者命之为微混凝土。当加入集料、配筋、用聚合物或纤维增强后，又增加了许多界面和非匀质性。所以，混凝土科学的相对落后于其他材料科学原因，除了起步较迟以外，复杂程度更为主要。迄今有许多学者提出许多水泥混凝土的应用理论问题，涉及到组成、结构、性能等各方面，有些问题难度很大，例如耐久性方面的一些问题等，必须由几个学科联合起来从理论上进行探索，寻找解决方法。

就近期国内外的努力方向来看，在提高混凝土几个主要性能方面，孔结构与界面结构二个课题最受到重视；因为孔结构决定着强度、抗渗性、耐久性等最重要性能，而界面区又是孔结构特殊的部位，是混凝土中的薄弱环节所在。因此从近

期发展趋势来看，要较多地改进混凝土性能，扩大其用途。孔结构与界面结构应该是混凝土理论研究的热点。至于混凝土耐久性问题，近年因混凝土不耐久带来的损失太惊人，因此理论研究受到重视。以下讲的以国外的新近研究成果，尤其是1980与1986年两次国际水泥化学会议的论文为主要依据。

1、孔结构的研究 孔缝不仅对强度不作贡献，而且常是断裂的发源处；又是渗透、扩散以及破坏因素进入体内的通道，过去对孔的体积含量（孔隙率）对强度的影响，进行了大量研究，现在则已将研究范围扩大为孔结构，包含孔隙率、孔径分布与孔几何特征等内容。

(1)孔隙率 从19世纪末法国Ferret开始，到1918年美国Abrams水灰比定律以至Power的胶空比公式，直到近年的孔隙率对数公式与指数公式，均以孔隙率为决定混凝土强度的最主要因素，也可说是唯一参数。

十多年来大量研究证明，孔隙率只是影响强度的一个重要因素，孔径大小有时影响更为重要。

(2)孔径分布 孔的分类，多以孔径为准，1986年提出的分类法及各种孔对性能的关系如下表：

分类	孔直径	孔中水的性质	对水泥石性能的影响
大孔	1000—15 μm	重力水	强度，渗透性
毛细孔	15—0.05 μm (大毛细孔)	重力水	强度，渗透性
	50—10nm (中毛细孔)	产生较大表面张力	强度，渗透性，收缩（湿度变化大时）
凝胶孔	10—2.5nm (小毛细孔)	产生强表面张力	收缩（RH50%时）
	2.5—0.5nm (微孔，凝胶孔或微晶间孔)	强吸附力	收缩，徐变
	<0.5nm (微晶内孔)	结构水	收缩，徐变

这一新的孔分类法，也反映了对性能的关系。

孔径分布就是各种孔的多少或不同孔级的孔所占百分率，便于反映出各种孔对强度、渗透性等的不同影响。研究结果证明：

- a、孔隙率相同时，平均孔径小的强度较高；
- b、各种尺度的孔，降低强度的作用不同；
- c、一定尺度以下的孔对抗渗透性与强度影响很小；
- d、一定尺度的孔对某些性能（如抗冻性）有利。

1973年我提出通过孔径级配来提高强度与其他性能。根据各方面资料，初步划分

无害孔级 $<200 \text{ \AA}$

少害控级 $200 \sim 500 \text{ \AA}$

有害孔级 $500 (1000) \sim 2000 \text{ \AA}$

多害孔级 $>2000 \text{ \AA}$

并提出分孔隙率—各级孔的孔隙率，影响系数—各级孔对强度影响（降低）系数。

据此可以调整孔级配，对强度进行设计。在找各级孔对抗渗性或其他性能的影响系数后，也有可能对其他性能进行设计，达到材料设计的目的。

1980年美国Mehta教授也提出类似的分级思想：他根据各级孔对强度与抗渗性（以后又提出抗硫酸性）的影响，分为 $<45 \text{ \AA}$, $45 \sim 500 \text{ \AA}$, $500 \sim 1000 \text{ \AA}$, $>1000 \text{ \AA}$ 四级，并指只有 >1000 的孔对强度与抗渗性有害。

他的研究结果还表明不同水灰比对不同龄期孔的孔径的影响，因此对强度的影响：

a、 $W/C = 0.3 \sim 0.9$ ，龄期28天，随着 W/C 增加，各孔径的孔体积及最大孔径增加很快。

b、增加 W/C 超过0.6，只使大孔（ >1320 ）增加，小于 $1320 \text{ \AA}$ 的孔体积不增，也就是 W/C 超过0.6后，出现大量的大孔（有害孔）。

c、养护龄期的影响 28天到90天、1年，随着养护龄期增加，各孔径的体积与最大孔径均减小；但减少的幅度不同，早期减少的幅度大，大孔减少的幅度大，这是按照最小阻力法则，水化产物先在大孔中生成，填充 $>1320 \text{ \AA}$ 的孔。

d、当大孔填充后，再增加养护龄期（90天到1年）各孔径的孔同时减少。

Mehta充分而巧妙地利用试验数据，说明 W/C 与养护对孔的关系、孔的变化和水泥水化的作用，理论与实际结合得很好。

80年代初英国牛津大学Alford等研究得高抗折强度的水泥基材料，抗折强度达

70—100N/mm²，抗压强度也高达200—300N/mm²。他们认为>10 μm 尺寸的A类缺陷是低强度的主要原因，而B类缺陷（1μm—10μm）对强度无显著影响。他们据此制成上述“无宏观缺陷”（MDF）水泥基材料，这个“宏观缺陷”尺度比前述影响强度的有害孔径要高出10倍左右。

(3) 孔几何特征

有害孔径的差异，必须从孔几何特征来解决，因此最近的研究趋势是深入到孔的几何形状、空间分布，排列等。

今年（1987）美国标准局gennings等发表“可能影响强度的微结构特征”论文，提出如果孔间距小于孔直径，则同一直线上相邻的孔表现为一条长缝，引起断裂。根据Griffith公式 $K_I = \sigma \sqrt{\pi C}$ ， K_I 为缝尖端应力强度， σ 为远处施加的垂直缝方向的拉应力。

如同线的孔缝尺度为2C，中心距为2d，则

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi C} \cdot \sqrt{(2d/\pi C) \cdot \tan(\frac{\pi C}{2d})} = \sigma \sqrt{\pi C} \cdot F, F \text{ 为加强系数，其值为：}$$

d/c	1	1.5	2	5	100
F	∞	1.654	1.273	1.034	~1.00

可见，如d/c<2，应力强度值就增加，在较低的拉应力作用下引起连通，使C值增加， K_I 值更大，裂缝发展失稳而断裂，这种孔簇的研究，还应深入下去。随着孔的形状不同，可以成为阻止裂缝发展（如圆孔）的因素，也可以成为加剧裂缝发展（如孔缝尖端）的因素。

(4) 孔结构的改进

孔结构对混凝土性能影响如此密切，改进孔结构能够提高性能，是当前水泥基材料设计的一个重要方面，除上述W/C，养护等改进孔结构以外，还可采用：

a、活性细粒填料（掺料） 如硅粉、沸石岩粉、粉煤灰等，以高细度与高活性为主要条件，在孔中生成水化产物（CSH为主），分割并填充裂缝，改进孔结构（减少孔隙率、减小孔径、增加孔间距，改变孔形状等）。现国外已较多掺加硅灰（价格比水泥贵3—5倍），我国也已进行较多研究，掺加10%以内，抗强度提高30%以上，对抗渗抗冻、抗硫酸盐，碱—集料反应以至钢筋锈蚀等耐久性，改进也十分显著。

b、高效减水剂

c、聚合物浸渍 以甲基丙烯酸甲酯浸渍的试件，用水银压入法测得，1000以上孔全被除去，50—200Å的孔由7.5%增加到57%，原来最可及孔径为500 Å，浸后

为50Å,总孔隙率减少了85%,从0.1203cc/g减少到0.0143cc/g,使抗压强度从67N/mm²提高到124N/mm²,抗拉强度从4.8→10.3N/mm²,抗折强度5.4→12.3N/mm²,其他还有真空吸水以及改善界面孔结构的方法。

2、界面结构的研究 混凝土是多相多孔聚集体,不同的接触面就是界面,因此混凝土中存在无数界面,决定着混凝土的性能,是最近开始研究的新问题。现在主要研究水泥石—集料的界面,因为这是薄弱环节所在;

- ①界面存在水膜层,常留下孔缝气泡。
- ②外力作用下,界面最先开裂剥落。
- ③变形常带来界面缝的发展。
- ④界面常是渗透、扩散的路径,侵蚀因素由此进入内部。
- ⑤冻融、侵融等破坏,常先剥落暴露集料。

混凝土强度决定于组分(水泥石、集料)本身强度与界面粘结强度,而粘结强度总小于水泥石与集料的强度,据多数测试结果

集料—水泥石粘结(张拉强度) = 0.4~0.9水泥石抗拉强度

石子—砂浆粘结(张拉)强度 = 0.35~0.65砂浆抗拉强度

因此,除非集料强度很小,混凝土强度决定于界面粘结强度。

(1)界面过渡层 研究证明,界面区存在一个过渡层,其组成、结构、性能不同于层外的水泥石本体,过去只看成一个接触面,研究如何改进面的粘结性能,必须将面扩大到层(有厚度),对这个层进行研究与提出改进方法。

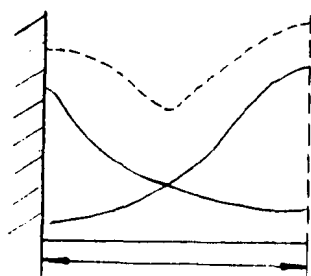
各研究者提出过渡结构模型图,建材院解松善提出4层模型

- ①接触层 厚2~3μm 以化学反应生成物为主
- ②富集层 5~10μm CH, Aft等晶体富集此层, CSH较少, 孔隙率较大
- ③弱效应层 5~10μm 是上一层的延续
- ④集料内刻蚀, 渗透、扩散层 0~很大, 根据集料性质而定。

过渡层厚从几个μm到100μm不等。

界面过渡层的形成机理, 法国Maso教授在1980年提出假说如下:

当加水拌和时,集料表面首先形成几个μm厚的水膜层,熟料与集料的某些组分(离子)从二边进入水膜层,按离子性次序Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Al³⁺, 其后Ca²⁺, 最后Si⁴⁺进入,水膜层中离子的浓度曲线为



①来自水泥的离子

②来自集料的离子

③ ①+②

在水膜层中最先生成的是AFI与CH的结晶，因此时无约束，晶体生长快，尺寸大，形成疏松的网络；在孔眼中 Si^{4+} 、 Al^{3+} 进入第二代水化物CSH和较小的AFI、CH等。第一代结晶不贴着集料表面，其中间隙由集料与熟料来的离子化合成的水化物填充，图中③的凹谷是离子浓度最小，也就是疏松多孔的部位。

国外对过渡层内部结构作了很多观测，随着界面距的增加，组分结构与性能发生变化，说明过渡层有很大不均匀性，比水泥石本体尤甚。例如：

①晶体取向 CH晶体择优取向性随界面距而减小。CH晶体结构中有劈开面，因取向性而减低材料强度，当掺加硅灰10%后，取向性可消除。

②晶体平均尺寸 近界面最大，随界面距减小，建材院王嘉测得：

AFI平均尺寸随 W/C 增加而加大，

CH 平均尺寸随 W/C 增加而加大，加入硅灰后减小。

③显微硬度 变化从界面处最高，到 $10-20\mu\text{m}$ 左右最低，再上升；加入硅灰，硬度增加，变化幅度减少。

④电子显微镜观测到密致程度与水化物形貌在过渡层中的变化。

加入20%硅灰 使CH基本消失，CSH结构致密。

⑤集料表面状态的影响，粗糙度减少CH取向性，

(2)界面结构改进 现已证明有效的方法有：

①掺加硅粉及其他活性填料（掺合料） 改善界面结构，也改善孔结构，

②减水剂 法国研究 $W/C < 0.3$ ，CH取向性减小，美、印合研制的木质磺酸钙 + 碳酸碱复合减水剂，减水20—30%，提高强度50%，认为是由于减薄水膜层，晶体不取向，尺寸也小，以及减少过渡层中的多孔部位所致。

③加入磨细生石灰，打乱过渡中CH取向性，法国研究可提高强度11%，

④膨胀混凝土受到限制，因此提高强度与密实性。

⑤裹砂、裹石工艺， 1981年日本发表水泥裹砂新工艺，可提高混凝土强度30%左右，1985年清华大学赵若鹏等提出 裹石，建研院等也提出几种裹砂石方法

50年代以来发表不同加料顺序，达到增加强度节约水泥的目的，也是相类似的原理。

(3)对界面问题的几点新认识

①过渡层的重要性 由于过渡层中孔结构的特点以及晶体取向性等对强度与耐

久性的不利影响，十多年来界面问题被过分强调了，认为要大幅度改进混凝土性能，必须大大改善界面结构与性质。直至1986年八届水泥化学会议上，美Skalny等提出增强界面粘结会导致脆性问题，值得注意应根据强度和韧性要求，以及组分材料的强度来有限度地改善界面结构。

②过渡层的普遍性 根据Diamond最近的观测，砂粒之间平均间距为 $100\mu\text{m}$ 的数量级，呈狭长形。在一般情况下，过渡层厚度约在 $50\mu\text{m}$ 左右，二粒之间，过渡层占了 $100\mu\text{m}$ ，在外水灰比大或其他不利条件下，过渡层可达 $100\mu\text{m}$ ，可见在混凝土中水泥石本体与过渡层范围相比，并不占多大优势，这就将低了混凝土的性能，尤其是均匀性。在掺加混合材和微集料的情况下，过渡层所占比重更大。

③中心质效应问题 在混凝土中集料、配筋材料对周围水泥石有影响，此种影响以钢丝或纤维对周围水泥石的变形性（抗裂性）最为明显，60年代我们研究钢丝网水泥，测得钢纤维的效应半径约为 $6.5d$ ，据此定出钢丝水泥的最小保护层 $>3\text{mm}$ ，在此范围内水泥（砂浆）因受钢丝的变形效应，抗裂性较好，不致开裂引起锈蚀。效应范围比过渡层厚度大得多。效应是通过界面的，界面结构对效应大小与远近有影响，值得进一步探讨。

三、耐久性的研究

由于近年来混凝土结构破坏造成各国大量损失，耐久性问题受到的重视日益增加，因为建筑物安全使用期的长短，决定着节约与经济的最大效益。愈来愈多的建筑物对混凝土的耐久性要求高于强度。

混凝土耐久性问题的分类，常以破坏因素或破坏作用为根据。最常见的也是最重要的有：抗冻性（冻融循环作用），钢筋锈蚀，干湿循环作用，碳酸化（ CO_2 作用），碱—硅酸反应，以及环境溶液侵蚀（海水、化冻盐、硫酸盐、氟盐、镁盐、淡水以至硫碱溶液的作用），有些将抗冲、耐磨、气蚀以至耐低温、高温，对有害气体与物质如核废料的密封性能也包括在内。

由于耐久性问题内容复杂，在此只就近期的一些见解与进展介绍如下：

(1) 10年来耐久性工作的努力方向在于研究材料功能的变化（变坏），以及采用数学分析等方法进行安全使用期的预测。美国发展了混凝土耐久性的专家系统（DURCON）来帮助耐久混凝土的设计并预测。

(2) 过去改善耐久性的注意力集中于降低孔隙率，近来转到水泥石与混凝土的渗透性与扩散率的测试方面。对耐久性来说，扩散率比渗透性更为重要，但后者易于测定。现在Lawrence等找出二者的相关性，可供应用。

C1 在水泥石中的扩散系数随阳离子价而增加。

$\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$

所以 CaCl_2 的破坏作用 NaCl 大得多, 化冻盐用 NaCl 比 CaCl_2 为安全, SO_4^{2-} 比 Cl^- 在水泥石中的扩散系数小10—100倍。

(3)在耐久性问题上, 混凝土工程师应看到近代水泥性与混凝土工艺的不利变化。以美国为例1916年以来, 水泥细度(比表面积)提高约3倍, $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$ 值大大增加, 经过用Parrot预测模型来研究, 认为这些变化带来的缺点超过优点, 必须规定最高水灰比与最低水泥量, 不能按强度设计, 否则渗透率大耐久性差。所以不顾耐久性来节约水泥是不利的。

(4)海水中混凝土要求 水泥量 $>320-360\text{kg}/\text{m}^3$, $W/C < 0.4-0.45$, 抗压强度 $>40\text{N}/\text{mm}^2$, 钢筋保护层 $\geq 60\text{mm}$, 掺加活性混合材料, 尤其是硅灰, 粉煤灰, 矿渣等加长养护期。

(5)抗冻性是最常遇到的耐久性问题, 苏联常用抗冻性来代表耐久性, 混凝土抗冻性决定于渗透性, 水饱和程度, 可冻结水量, 冰冻速度以及水泥石中各点与易冻结的自由表面的平均最大间距, 至少用2%的含气量来保证气泡间距 $>0.2\text{mm}$ 以及气泡直径在 $0.05-1.25\text{mm}$ 之间, $50-1250\mu\text{m}$ 可用引气剂已能达到上述要求。但每1%气泡降低强度约5%。最近加拿大Litvan提出 $0.3-2\mu\text{m}$ 的孔也对抗冻性有利, 掺加高效减水剂就能生成这类孔, 比起引气剂带入的大孔, 对强度肯定有利值得重视。

(6)破坏作用的重叠会引起更不利后果, 化冻盐严重破坏美国公路桥面, 实系盐类侵蚀与机械作用, 冻融循环的综合效应, 要具体问题具体分析。

(7)大量的破坏是由于混凝土组分的增加(膨胀)与减少(多孔、降低强度与抗渗性)的结果, 要重视循环反复作用引起的疲劳破坏。

(8)在8届国际水泥化学会议上, Oberholster在主题报告中的评价是:现在混凝土的耐久性已能够用孔隙率(应该是孔结构)或有关渗透性或扩散率参数中的一个来加表达;现在也已具备在大部分环境与暴露条件下对混凝土耐久性进行设计的知识。应将这些知识传授给建设部门, 使他们能够制造适合于各种环境条件下的耐久混凝土。

我认为这是水泥化学的认识与希望。但是问题并非如此简单, 除利用他们的成果以外, 还要作很大努力, 才能较正确地设计耐久混凝土并预测安全使用期。

