

国外专题情报资料

7601总007

膨胀水泥混凝土的研究与应用之二

国家建材工业总局山东水泥制品科学研究所

1976年6月

地址：济南市白马山

目 录

一、概 况

日本的膨胀水泥混凝土概况·····	(1)
美国的膨胀水泥混凝土概况·····	(13)
苏联的膨胀水泥和自应力混凝土结构·····	(25)

二、水化机理和性能

纯组份K型膨胀水泥的性能·····	(45)
膨胀水泥早期膨胀性能的研究·····	(61)
膨胀水泥混凝土粘凝的研究·····	(65)
影响膨胀水泥混凝土膨胀的因素·····	(70)
膨胀混凝土的粘结性能·····	(74)
膨胀水泥混凝土·····	(80)
自应力混凝土中自应力的研究·····	(87)
自应力混凝土的抗硫酸盐性能·····	(99)
准高岭石膨胀水泥的水化·····	(102)
明矾石膨胀水泥和自应力水泥在侵蚀性介质中的稳定性·····	(108)
石灰石膨胀剂“埃克斯巴”及其在钢筋混凝土管上的应用·····	(110)

三、应 用

自应力混凝土管最佳限制量的研究·····	(119)
膨胀水泥钢筋混凝土管·····	(126)
膨胀混凝土在地下压力储罐罐壁上的应用·····	(135)
水电站压力输水隧道用膨胀混凝土的试验研究·····	(137)

日本的膨胀水泥混凝土概况

日本在五十年代初就开始研究膨胀水泥^[24]，但进展很慢。1960年以后才发展较快^[1]。1963年成立研究这类水泥的制造、性能和使用方法的“CSA研究会”^[2]。1960年开始工业生产。以后，随着用途的日益广泛，产量逐年增加，尤其是近几年更为显著。

与其他各国不同，日本不生产膨胀水泥，制造商出售的是膨胀剂，用户将它作为外加剂，在搅拌时掺入混凝土混合物中，从而制得膨胀混凝土。因此，可用掺入量的多寡来控制混凝土的膨胀值。因其使用方便，颇引起世界各国的注意。1971年膨胀剂产量为二万吨，1972年为三万吨^[3]，1973年为四万吨左右，基本上呈直线上升。

据日本资料报导，上述产量的一半作为自应力水泥，主要用于生产自应力钢筋混凝土管，30%作为收缩补偿水泥，主要用于现场浇灌混凝土，其余部份用于粉刷等^[24]。

膨 胀 剂

一、类别和机理

日本的膨胀剂共分四类：高硫酸盐系、石膏系、硫铝酸钙系和石灰系等。前三类是因生成钙矾石结晶而产生体积膨胀的膨胀剂。其中高硫酸盐系和石膏系，膨胀值小，且膨胀速度慢，称其为膨胀剂，倒不如称为“防裂剂”或“减缩剂”来得恰当，因此很少用作膨胀剂^[4]。硫铝酸钙系膨胀剂是目前日本使用最广泛的膨胀剂，按美国混凝土协会的分类，属K型水泥，其膨胀值大，膨胀

速度快，按其掺入量的不同，不仅可拌制膨胀值低的收缩补偿混凝土，也可拌制膨胀值高的自应力混凝土。

对硫铝酸钙系膨胀剂进行X射线分析的结果表明，它主要由下述矿物组成^[13]：

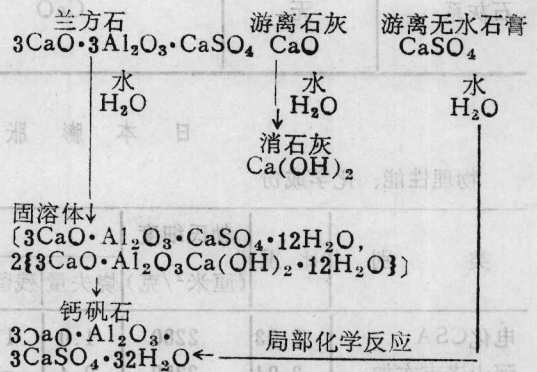
兰方石： $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$

游离石灰： CaO

游离无水石膏： CaSO_4

由上述三种成份按下列反应式反应生成钙矾石结晶。

钙矾石是一种尺寸仅几微米的小晶体，在水泥浆硬化过程中，它在胶体颗粒间以毛



粟状成长，使宏观体积不断膨胀。

目前，日本共有两家工厂生产这类膨胀剂。它们是电气化学工业公司所属的电化CSA公司，产品商标“电化CSA”（前译坦加CSA），和日本水泥工业公司，产品商标为“阿山诺吉布加”。前者在1966年已开始生产和销售，是日本最早生产膨胀剂的公司，产量也最高，约占日本全年总产量的

80%。

石灰系膨胀剂是一种由日本研制成功的膨胀剂，其膨胀分两个阶段^[26]：首先在水泥水化初期，在水泥颗粒骨架间隙中生成胶状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，产生第一期膨胀；接着，生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生重结晶，开始第二期膨胀。这一过程在石灰水化反应完毕后仍在继续，到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶全部转化为长大的异方型、六角板状结晶后才结束。从宏观上看，随着结晶的转化，体积不断膨胀。

这个反应原理很简单，也早为人所知，但

由于 CaO 活性大、体积膨胀值大和反应难以控制等原因，很少将它作为膨胀水泥的膨胀因子。日本的小野田水泥公司经长期研究后，于1972年正式生产并出售这类膨胀剂，其商标名为《小野田埃克斯巴》。这类膨胀剂的价格较低，膨胀值大，目前已用于拌制收缩补偿混凝土和自应力混凝土。由于出现较晚，产量和使用面都不大。

表1、表2分别为日本市售的硫铝酸钙系和石灰系膨胀剂的分类及其化学成份和矿物组成。

日本膨胀水泥的分类 表1

分 类		膨 胀 组 份	水 化 物	商标名和制造厂
系 类	ACI分类			
硫铝酸钙系	K型	$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (钙矾石)	电化CSA (电化CSA工业公司) 阿山诺吉布加 (日本水泥工业公司)
石灰系	无	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	小野田埃克斯巴 (小野田水泥工业公司)

日本膨胀剂的性能 表2

物理性能、化学成份

类 别	比 重	勃氏细度 (厘米 ² /克)	化 学 成 份 (%)								
			烧失量	残留量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	总计
电化CSA	2.93	2280	1.0	1.4	4.0	10.0	1.2	52.5	0.6	28.3	99.0
阿山诺吉布加	3.04	2250	0.4	—	1.5	6.2	0.5	60.8	0.6	29.9	99.9
小野田埃克斯巴	3.21	2050	0.4	—	13.1	2.9	2.0	76.9	1.1	3.0	99.4

矿物组成

类 别	矿 物 组 成 (计算值%)				克 分 子 比	
	$\text{C}_3\text{A}_3\text{CaSO}_4$	FCaO	FCaSO_4	C_2S	$\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
电化CSA	19.9	19.7	43.7	11.5	3.6	4.6
阿山诺吉布加	12.3	37.7	48.1	4.3	6.2	14.0

二、生产工艺

这两类膨胀剂的制备过程与普通波特兰水泥相似，用回转窑煅烧熟料。

硫铝酸钙系膨胀剂 原材料为几种分别或一种同时含有 CaO 、 Al_2O_3 和 SO_3 的材料。通常用石灰石来制备 CaO 、用矾土来制备 Al_2O_3 和用化工用无水石膏制备 CaSO_4 。原材料按 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaSO}_4=4:1:3$ 的克分子比混合粉磨后，进行煅烧，然后将烧成的熟料在球磨机内粉磨成细度为 $1500\sim 2800$ 厘米²/克的粉末，最后装袋作为成品[6]。

一个典型的工艺是把石膏:矾土:石灰石 = $51:15:34$ 的混合物（重量比）磨成浓度为 65% 的料浆，而后在 1300°C 下烧成熟料。[14]

石灰系膨胀剂 原材料为含钙、含铝的材料和石膏拌制的混合物。前者常用石灰石和白云石。混合物的 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比为 $1.0\sim 6.0$ ， $\text{CaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 克分子比为 $0.2\sim 0.5$ 。在 $1000\sim 1450^\circ\text{C}$ 下烧成熟料，粉磨成细度为 $1500\sim 3200$ 厘米²/克的粉末，再与经 $600\sim 1100^\circ\text{C}$ 煅烧的石膏（细度为 $4000\sim 8500$ 厘米²/克）按一定比例混合即成[8] [9] [10]。

三、掺入量

如前所述，日本市售的是膨胀剂，而不是膨胀水泥。他们认为这样作的优点是：可以按照水泥的质量、混凝土的配比、混凝土制品和构件的尺寸、环境温度、混凝土的暴露条件和其他因素，用改变膨胀剂掺入量的方法，制得具有要求膨胀值的混凝土，此外，膨胀剂较膨胀水泥易于贮存[3]。

在日本，有两种表示膨胀剂掺入量的方法，即以取代水泥的百分比

$$\left(\frac{\text{膨胀剂}}{\text{水泥} + \text{膨胀剂}} \text{重量}\% \right)$$

和以膨胀剂的单位用量（公斤/米³）表示。但他们认为后者与混凝土的各项性能有关，

使用不便[3]，因此多用前者。

一般拌制收缩补偿混凝土时，硫铝酸钙系膨胀剂的掺入量为 $7\sim 11$ 重量%。石灰系膨胀剂的掺入量为 $8\sim 9$ 重量%；拌制自应力混凝土时，则分别为 $13\sim 17$ 重量%和 $9\sim 11$ 重量% [3] [24] [30]。

掺入膨胀剂时，须严格控制称量和搅拌工序。实际经验表明[3]：通过搅拌是可以使膨胀剂在混凝土混合物中均匀分布的。

膨胀混凝土的性能

近年来，日本对掺有膨胀剂的混凝土的性能进行了大量的研究，现将研究结果综述如下[4] [7] [24]：

1. 掺入膨胀剂不影响普通波特兰水泥混凝土的和易性与凝结硬化速度。

各种外加剂（如加气剂、塑化剂、减水剂、缓凝剂、促凝剂等）都不影响膨胀剂在混凝土中的化学反应。但由于水泥水化速度对膨胀混凝土的强度和膨胀值的影响很大，因此，如一起使用缓凝剂，就会使膨胀值增大。结果，若没有适当的限制，也就会使混凝土的强度降低。

2. 为了使掺有膨胀剂的膨胀混凝土能充分膨胀，应注意供水养护。在通常的养护条

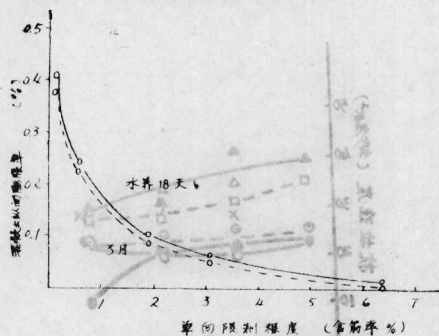


图1 限制程度对膨胀值的影响
(试件尺寸: $15\times 15\times 49$ 厘米, 取四个试件的平均值)

件下,若能满足这一条件,两星期后就可达全部膨胀的60~80%。

3.无限制时,膨胀值与膨胀剂的掺入量成正比,掺入量越高,膨胀值越大,但混凝土的强度值和弹性模量值却越低。

4.限制条件对膨胀值及强度的影响很大,在早期养护的膨胀过程中,受到的限制越大,膨胀值越小,从而强度与弹性模量的下降亦越少(图1、2、3、4)。

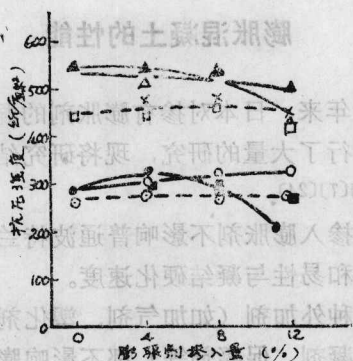


图2 膨胀剂掺入量和抗压强度的关系

图中: ● 膨胀剂c, 水灰比0.60
○ 膨胀剂A, 水灰比0.60
▲ 膨胀剂c, 水灰比0.40
△ 膨胀剂A, 水灰比0.40
⊙ 同一配比的试件(单向限制)
■ 同一配比的试件(单向限制)
□ 同一配比的试件(单向限制)
× 同一配比的试件(单向限制)

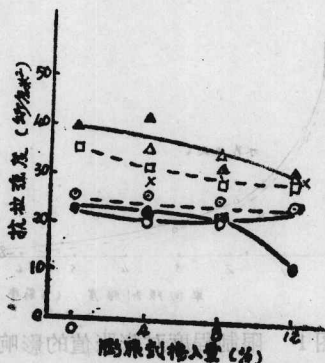


图3 膨胀剂掺入量和抗拉强度的关系

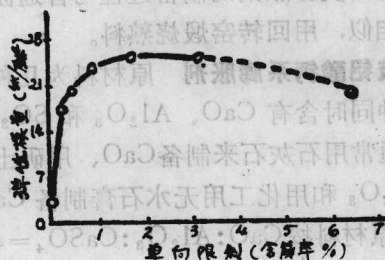


图4 限制程度对弹性模量的影响

(试件尺寸: 15×15×49厘米, 取四块试件的平均值)

5.膨胀水泥混凝土在全部膨胀过程结束后产生的干缩值与普通混凝土相同(图5)。

6.由限制膨胀而得到的自应力值,一般随限制的增大而增大,但增加限制并不会提高干燥后混凝土内残存的有效应力值(表3)。

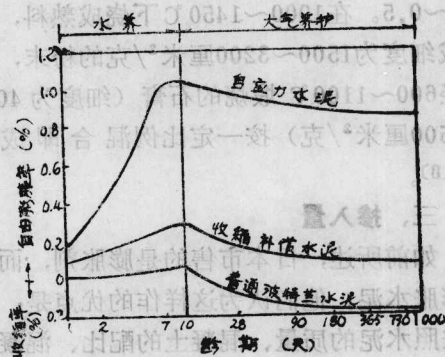


图5 膨胀水泥的自由膨胀—收缩曲线[28]

7.使用粉煤灰水泥,低热波特兰水泥等早期硬化速度慢的水泥时,在养护初期导致水泥浆强度下降的因素,如养护温度低、水灰比大等,都会提高自由膨胀值。反之,养护初期导致水泥浆强度增长的因素都会降低自由膨胀值。后者有利于导入自应力。

预应力值5公斤/厘米²) 表 3

限制钢筋的公称直径 (毫米)	12	18	22	27	33
限制钢筋的含筋率 (%)	0.44	1.12	1.53	2.51	3.92
自应力值 (公斤/厘米 ²)	8.6	11.3	12.0	13.5	14.2

(试件尺寸: 15×15×53厘米; 膨胀剂用电化CSA20号, 掺入量: 15%; 试验龄期545天)

8.材料分层,尤其是水份或膨胀剂分布不匀,都会引起混凝土内部各处的膨胀不一。因此,在使用膨胀剂时,一定要把好称量和搅拌这两道关。

9. 硫铝酸钙系膨胀剂的掺入量在15%以下时, 膨胀水泥混凝土的耐磨性高于普通混凝土, 至少不低于它。

10. 掺膨胀剂的混凝土, 用于收缩补偿时, 其粘结强度与普通混凝土相同; 用于自应力混凝土或接头、锚头时的粘结强度, 则随周围的限制程度和混凝土的膨胀值的提高而增大。

试验方法

膨胀水泥混凝土的最大问题是试验方法。日本至今还没有一个膨胀剂和膨胀混凝土的标准试验方法。因此只能沿用普通混凝土的标准试验方法或略加以修改后使用。

试验方法中最大的问题是确定限制膨胀试件的限制和测定方法。虽然由自由膨胀试件测得的结果,无疑地可用来作为混凝土的膨胀值和强度等物理力学性能的度量,但实际上,结构物中的混凝土和它完全不同,甚至在试验目的仅限于确定混凝土混合物的原材料配比时,仍有许多不符的地方。

1971年,日本土木学会膨胀混凝土小组委员会曾提出建议^[3],以单向限制的 $10 \times 10 \times 50$ 厘米梁型试件作为测定膨胀混凝土的限制膨胀值的标准试件。用引伸仪测定限制膨胀值。限制钢筋用直径为11毫米的螺纹钢,不用锚固板,而是用钢筋与混凝土之间的粘结力进行限制(限制含筋率为1%)。据说,这样作可消除过去因用螺帽固定时,因螺帽松动引起的人为误差。然而,因为该建议中还有许多不成熟的地方,因此,一直未被人们所接受。

目前,各生产膨胀剂的工厂都各自选定标准试件。图6为各厂用的限制膨胀试件^[11]。表4为各厂所用方法的优缺点比较^[1]。

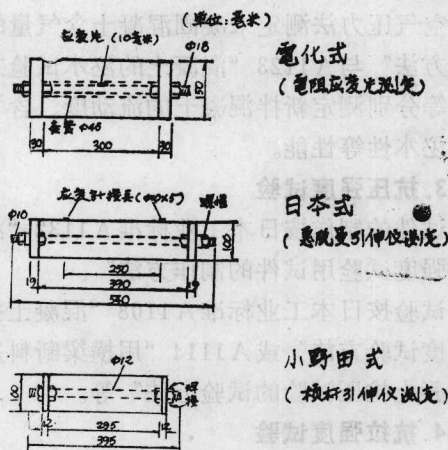


图6 日本生产膨胀剂的各家公司选用的限制膨胀试件

现就日本测定膨胀混凝土的各项性能所沿用的标准及经修改的方法简述如下:

1. 取样

按日本工业标准 A1115 “从未凝固的混凝土中取样的方法”。

2. 新拌混凝土的各项性能

按日本工业标准 A 1101 “塌落度试验方法”、A 1117 “用压力法测定未凝固混凝土

各公司的试验方法的优缺点 表4

方 式	优 点	缺 点
电 化 式	1. 试件浸在水中, 就能进行测定。 2. 测定应变值后, 拔出限制用钢筋, 就可进行抗压强度和弹性模量试验。	1. 使用时, 应小心不弄断配线。
日本(水)式	1. 用轻便的惠特曼应变计就可进行测定。	1. 应变计测点的孔很小, 定位困难。
小野田式	1. 试件轻, 使用方便。	1. 引伸仪的支架窄, 在试件上定位困难。 2. 由于和引伸仪接点处是平面, 因此试件定位困难。

含气量的试验方法”、A1118“用容积法测定未凝固混凝土含气量的试验方法”、A1128“用空气压力法测定未凝固混凝土含气量的试验方法”与A1123“混凝土的泌水试验方法”等分别测定新拌混凝土的流动度、含气量和泌水性等性能。

3. 抗压强度试验

试件的制作按日本工业标准A1132“混凝土强度试验用试件的制作方法”。

试验按日本工业标准A1108“混凝土抗压强度试验方法”或A1114“用横梁断料进行混凝土抗压试验的试验方法”等。

4. 抗拉强度试验

试件的制作按日本工业标准A1132“混凝土强度试验用试件的制作方法”。

试验按日本工业标准A1113“混凝土抗拉强度的试验方法”和A1106“混凝土的抗弯强度的试验方法”等分别测定抗拉、抗弯强度等性能。

5. 限制膨胀试件基长的测定

按日本工业标准A1124“砂浆和混凝土长度变化的试验方法(引伸仪法)”或A1125“砂浆和混凝土长度变化的试验方法(比长仪法)”等。

6. 养护

(1) 自由膨胀试件按日本工业标准A1132“混凝土强度试验用试件的制作方法”；

(2) 限制膨胀试件的养护则在经修改后的条件下进行, 即成型后24~48小时内放入 $21 \pm 3^\circ\text{C}$ 的水中养护, 此时在试件上应盖以玻璃板、钢板或湿布以防止蒸发。试件的成型温度和养护温度相同。

应 用

日本使用膨胀剂的目的之一是拌制收缩补偿混凝土, 主要用来防止开裂。使用范围有: (1) 建筑物的墙壁、楼板、屋面和地下室等; (2) 储仓; (3) 水槽和水池; (4) 喷射用砂浆和混凝土; (5) 各种土木构筑物(路面、水道、地下矿井等)等。

使用膨胀剂的另一个目的是拌制自应力混凝土。在日本, 这方面又可分为二类: 即设计时已考虑自应力的与设计时未加考虑的。考虑了自应力的, 一般都用钢筋来限制混凝土的膨胀, 由其反力在混凝土中导入应力。属于这一类的主要用于各种混凝土制品(离心钢筋混凝土管、桩, 混凝土板桩, 预应力钢筋混凝土板, 复合钢管等), 或水槽、隧道用混凝土、公路路面等现浇工程上。

未考虑自应力的, 一般系指在施工时将产生自应力或自压力, 或填充用砂浆、混凝土, 通过膨胀混凝土的膨胀提高两端或周边混凝土和钢材或岩基之间的粘结力。属于这一类的, 主要有后浇墙壁上段, 填补制品的开口处, 填充钢管桩, 各种锚头和桥梁板后浇混凝土等。

实例:

1. 建筑物主体工程: 东京某公共建筑系一轻混凝土建筑, 为防止混凝土开裂和屋面漏水, 自1971年10月~1972年7月, 用膨

胀水泥浇灌全部外壁和斜面外壁，该建筑物地下三层、地上二十一层。所用的膨胀混凝土量为12000米³〔5〕。使用后防水效果良好。

2. 水池：使用防裂混凝土的一种典型结构是水池，而用掺膨胀剂的方法所制备的混凝土又最适合于作水池。因此，日本在膨胀剂问世后不久，于1967年就用它浇灌了一个钢筋混凝土水池〔3〕，并通过测定混凝土的膨胀应变，对膨胀剂掺入量对膨胀性能的影响作了研究。该水池内径20米、高3.5米、壁厚0.15米。混凝土混合物的单位水泥用量为322公斤/米³，膨胀剂用电气化学工业公司产的硫铝酸钙系膨胀剂“电化CSA”。掺入量为11%。水池的竖向含筋率为0.35%，环向含筋率为0.8%。水池建成后，将它置于最恶劣的环境下养护，在成型后180天才开始贮水，以便使它在自然条件下干缩。观察表明，混凝土连续膨胀，甚至在干缩期也呈膨胀，140天龄期的最大应变值为0.12%。获得了很大的成功。

此后，这种膨胀剂就被广泛地作为混凝土的收缩补偿剂用于在各处兴修水池和游泳池，并取得了良好的结果。这些场合所用混凝土混合物的单位水泥用量为310~340公斤/米³，其掺入量多半为11%，少数为13%。

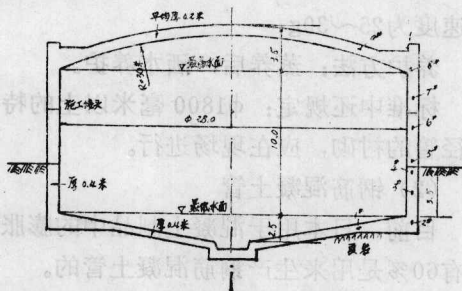


图7 自应力混凝土水池的尺寸和Garlson应变计埋设的位置(图内数字)。

左侧壁4*、5*之间有一特殊的建筑接头。该接头设计用来减少因其上的混凝土膨胀时，接头下混凝土的膨胀作用)

与此同时，又进一步对用膨胀剂制作自应力混凝土作了深入的研究。1971年8月在和歌山县上富田镇建造的大山供水池是日本第一个自应力混凝土水池〔12〕。该池外径为29.00米，内径为28.20米，有效水深为10.00米。(水池尺寸、形状见图7)。所用混凝土混合物的单位水泥用量为450公斤/米³，水灰比为0.41，膨胀剂用“电化CSA#20”，掺入量为15%，混凝土混合物的坍落度为15厘米，采用混凝土泵现浇。28天龄期时混凝土的抗压强度为418公斤/厘米²。该水池在成型后132天才开始贮水，至229天时，测定水池各处混凝土的应变值和该处的计算自应力值。测定结果列于表5。

水池不同部位处膨胀应变值(ϵ)
和浇灌混凝土后229天时的自应力
估算值(f_{cp}) 表5

构件	应变片位置 和方向	含筋率 (%)	膨胀应变 值 ϵ (%)	自应力值 $f_{cp} = E_c^1 (\epsilon - \epsilon^1)$ (公斤/厘米 ²)
底板	1	1.7	0.012	32
	2 环		0.013	32
侧板	4	1.7	0.016	31
	5		0.023	27
	8 向		0.015	31
面板	9	1.7	0.011	32
底板	1	1.1	0.012	32
	2 轴向		0.014	31
侧板	3 竖	1.1	0.022	27
	6		0.018	31
	7 向		0.015	31
面板	9 轴向	2.0	0.014	31

说明： ϵ^1 ：自由膨胀值：0.157%

E_c^1 ：混凝土的视弹性模量* 由配筋的数量，在22000公斤/厘米²~20000公斤/厘米²之间波动。

3. 地下工程: 掺有膨胀剂的膨胀混凝土, 在日本, 还用于地下铁道、建筑物基础、地下停车场和地下仓库等地下结构物上。这样作后, 除能保证不透水外, 还可密封地下结构物侧壁和顶板与地板之间的连接处, 从而使整个结构形成一个整体, 起一箱形框架的作用。

地下铁道用膨胀混凝土的单位水泥用量多半为320公斤/米³, “电化CSA*20”的掺入量为11%。

4. 桥梁: 干叶县君津市君津新桥系一预应力钢筋混凝土上拱桥, 全长68.1米, 宽18.2米, 拱高14.9米, 拱长75.9米, 拱圈两端宽1.2米, 高2.0米, 拱中部宽1.2米, 高1.2米。该桥的拱圈和步行道桥面板均用膨胀混凝土。一般, 由于拱的作用, 拱部混凝土始终受压, 因此没有产生开裂的危险, 但在混凝土拱上, 尤其在导入预应力前, 因养护不善或拱部锚头处产生拉应力会使混凝土开裂。因此, 在该桥施工时, 选用了膨胀混凝土以防止开裂。这一点是较为新颖的。

5. 板: 日本自膨胀剂问世后, 首先应用的场合就是用它拌制钢筋混凝土建筑物屋面用混凝土。这是因为它本身具有防止混凝土开裂的性能, 可省去作防水层的工序, 经济实惠, 施工方便。随后不久, 它就被大量用于成型铁路桥梁上的路面板, 特别是高架铁路桥上的路面板, 由于它具有优异的抗裂性, 因此就可防止因混凝土开裂渗水而引起钢筋的电腐蚀。膨胀剂的掺入量一般为11%。

此外, 还可用来拌制滑冰场地板用混凝土。这类混凝土板, 因为内埋冰冻管, 所以要承受突然的温度变化, 同时还要求不开裂和防渗。1972年冬季奥林匹克运动会(日本北海道札幌市)用滑冰跑道就是用掺有11%膨胀剂的膨胀混凝土修建的。其长度为60米, 宽度为30米, 厚度为12厘米, 中间无接缝。

日本的公路路面混凝土板大多是由直径6毫米钢筋组成的网片配筋的钢筋混凝土板, 目前, 以掺入膨胀的方法来补偿路面的收缩, 已进入了实用阶段。但自应力混凝土路面还未进入实用, 目前已铺设了一段试验路面, 正在进行试验研究。

6. 在混凝土制品中的应用: 日本于1966年开始在混凝土制品的制造中应用膨胀剂, 当年试制成功膨胀混凝土钢管衬砌。现在, 膨胀混凝土制品在日本的代表产品是高强离心混凝土管桩和自应力混凝土板桩等。

(1) 钢管衬砌

用水泥砂浆作钢管衬砌, 一直存在的问题是因砂浆收缩产生裂缝、最后衬砌层剥落。因此需同时采用高分子系粘结剂, 即使这样, 仍不能解决裂缝问题。采用膨胀砂浆后, 上、下水道就有可能使用完全不产生裂缝和剥离的水泥砂浆衬砌钢管。目前, 日本给水工程协会的标准已规定应用1:2(水泥:砂)的掺有膨胀剂的砂浆作钢管衬砌。并相应规定:

膨胀剂掺入量:

“电化CSA*20” 12%,

“阿山诺吉布加” 7%;

砂浆流动度: 150毫米;

用离心法制作衬砌: 最高转速时的离心加速度为25~30g;

养护方法: 蒸养后, 洒水养护。

标准中还规定: $\phi 1800$ 毫米以上的特大口径管的衬砌, 应在现场进行。

(2) 钢筋混凝土管

目前, 日本用于混凝土制品中的膨胀剂约有60%是用来生产钢筋混凝土管的。

1963年以后, 随着日本城市的畸形发展, 地上交通量急速增长, 车辆充塞街道, 这样对下水道强度的要求也越来越高, 为适应这一形势, 日本的电气化学工业公司在试制成功膨胀水泥砂浆钢管衬砌后, 又与一些

大型的离心混凝土管厂合作，试制自应力混凝土管。试验开始后不久，因连续失败而中止。

直至1968年，才在大阪市进行了直径2000和2400毫米的自应力混凝土管的试验。试验中，壁厚为普通混凝土管2/5的自应力管，其外压强度却分别为普通管的180与182%。

1969年，在关东地区也进行了一次试验，结果表明：该管完全能符合日本离心混凝土管协会提出的要求。与普通离心钢筋混凝土管相比：Ⅰ类管时为普通管的二倍或二倍以上；Ⅱ类管时为普通管的三倍或三倍以上〔注〕。

1969年以后，日本正式用离心法成批生产自应力混凝土管〔34〕。其技术指标如下：

单位水泥用量：500公斤/米³（普通波特兰水泥）。水灰比用0.40，但经离心成型后，混凝土中的实际水灰比为0.30。

膨胀剂掺入量：

电化 CSA*20 14%；

阿山诺吉布加 10%；

含筋率：纵向：0.08~0.10%（由钢筋直径不同而异），环向：1.0~1.5%；

养护：离心成型后，静停2~3小时，带模蒸养（60℃，6小时），冷却后脱模，然后向管内、外喷水养护二周或二周以上，目的使自应力值继续上升。

管体混凝土：七天龄期的抗压强度为500公斤/厘米²。

日本最初生产自应力管的是日本离心混凝土管公司。生产的管子分标准壁厚（符合日本工业标准5303规定壁厚）和特厚壁厚（符合日本下水道协会规定的推进用钢筋混凝土管壁厚）两种〔35〕。表6为该公司生产的自应

力混凝土管的外压强度。

（3）自应力混凝土板桩

目前，日本已广泛使用钢筋混凝土板桩代替钢板桩作为高层建筑、桥梁、堤岸和构筑物等的基础，建筑物的支柱和桥梁的支柱。随着膨胀剂用途的扩大，在这一领域内也得到了应用。

1972年，日本东京都港湾局已决定采用自应力混凝土板桩。

该批产品的技术指标为：

单位水泥用量：400~450公斤/米³；

自应力混凝土管的外压强度〔35〕 表6

直 径 (毫米)	壁厚(毫米)		外压强度(公斤/米)			
	标 准 壁 厚 (Ⅰ类)	特 厚	开 裂		破 坏	
			标 准 壁 厚 (Ⅰ类)	特 厚	标 准 壁 厚 (Ⅰ类)	特 厚
600	50	65	—	5600	—	8400
700	58	75	—	6700	—	10100
800	66	80	—	7900	—	11900
900	75	90	—	9000	—	13500
1000	82	100	7800	10400	11700	15600
1100	88	105	8100	10800	12200	16200
1200	95	115	8400	11200	12600	16800
1350	103	125	9000	12000	13500	18000
1500	112	140	9600	12800	14400	19200
1650	120	150	10200	13600	15300	20400
1800	127	160	10800	14400	16200	21600
2000	145	175	11600	15400	17400	23100
2200	160	190	12300	16400	18500	24600
2400	175	205	13100	17400	19700	26100
2600	190	220	13800	18400	20700	27600
2800	205	235	14600	19400	21900	29100
3000	220	250	15300	20400	23000	30600

注：开裂和破坏的定义分别符合日本工业标准 JISA5303 的规定

〔注〕 1968年日本离心混凝土管协会以初始裂缝强度定为管子的外压强度，制订了新的协会标准，规定超过日本工业标准 A5303所规定的抗裂强度一倍的为Ⅰ类管，超过它二倍的为Ⅱ类管，1973年修订的日本工业标准 A5303已接受这点，并已正式订入标准。

膨胀剂掺入量：13~15%

(电化CSA*20)；

含筋率：2.0~2.5%

(应注意对称分布)。

7. 其他：

在日本，掺有膨胀剂的膨胀混凝土还被广泛的用来填补、浇灌各种类型的构筑物。如用来堵塞混凝土坝的紧急泄洪口，回填闸门，浇灌水电站输水用压力隧道的混凝土衬砌和密实后张法用锚栓等，都取得了良好的结果。

从膨胀剂的使用现状看，在日本，其一半是用于补偿混凝土的收缩。日本的气候温和，甚至在冬季，建筑施工也很多。这样，由于环境的湿度、结构物中的湿度、用于结构物的混合物配比和钢筋的配置等的不同，在温度为 $36^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内掺入标准用量的膨胀剂后，混凝土的膨胀值自然也有一定程度的不同。然而，因为用于收缩补偿时，其膨胀值本身就很小，所以，上述不同对其强度亦就影响不大，这就是在各种情况下均能取得良好结果的原因。

对管子及其他容易施加限制的工厂制品，日本已大量使用了自应力混凝土。它们几乎无例外的都采用蒸汽养护，制品的质量良好，成本低。

然而，除了某些混凝土制品和各种填充用混凝土外，自应力混凝土的用途仍不广。其主要原因是对各类膨胀剂的膨胀机理及其对混合物性能的影响认识不清，这就限制了它的使用范围。

目前的研制水平和动向

目前，日本在膨胀剂和膨胀水泥混凝土制造工艺的研制内容和动向可大致归纳如下：

1. 膨胀剂制造工艺的改进

a. 以氟化物(如 CaCl_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 Na_3AlF_6 等)作矿化剂，缩短烧成时间，提高产量。其掺入量一般为0.2~10重量%，有时更高些^{[15][16][23]}。

据报导，氟化物除矿化作用外，在石灰系膨胀剂熟料中，它还能降低石灰的膨胀速度^[23]。

b. 在原材料中，加入过量的硫酸钙，从而延长回转窑的运转时间。可使它从原来的4~5天延至20天以上^[19]。

c. 用直接式电炉煅烧原材料时，使用的工艺参数为：电压：20~80伏，电流密度：0.2~8.0安/厘米²，熔融温度：1100~1450 $^{\circ}\text{C}$ ^{[15][18]}。

最近有人提出^[20]：先用重油或天然气喷管熔融原材料混合物，然后再将电炉电极插入熔融体内，以通常的电阻法加热熔制膨胀剂熟料。据说，这样作可防止无水石膏中 SO_3 的外逸，提高硫铝酸钙或硫酸钙的生成量。

还有人提出^[17]：先用电弧加热，熔融某些无机氯化物(如 KCl 、 CaCl_2 、 AgCl_2 和 NaCl 等)或氧化物(如 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 和 PbO 等)，要求它们的熔点在1400 $^{\circ}\text{C}$ 以下，分解温度在1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上。然后再往炉内投入膨胀剂用原材料，并且由电弧作业转至电阻作业，煅烧，制得熟料。据说，这样作可提高产量和质量。

d. 在原材料上，考虑用含矾土量较高的粘土代替矾土烧成熟料，但由于 SiO_2 含量过高的问题尚未解决，至今仍在研究中，而未予应用^[24]。

2. 新品种膨胀剂的研究

a. 研制可与各种特种水泥一起使用的膨胀剂。这方面，最近已试制成功快硬水泥用膨胀剂^[21]。

b. 在硫铝酸钙系膨胀剂中，除了目前已大量生产的以 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 为膨胀源的膨胀剂外，

各种K型水泥的化学成份 (%) 表 7

水 泥 类 别	化 学 成 份 (%)								
	烧失量	不熔物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	总 计
以C ₄ A ₃ S为主成份	1.0	1.4	4.0	10.0	1.2	52.5	0.6	28.3	99.0
以C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂ 为主成份	0.1	0.3	3.6	18.9	1.2	40.9	0.1	27.5	(CaF ₂ =6.4%)
以C ₁₁ A ₇ -C ₄ A ₃ S-CaSO ₄ 为主成份		0.1	2.1	11.1	0.7	49.2	—	35.1	

各种K型水泥的矿物组成 (% 计算值) 表 8

水 泥 类 别	矿 物 组 成 (% 计 算 值)									
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	CA	C ₁₁ A ₇ CaF ₂	C ₄ A ₃ S	CaSO ₄	fcaO	
以C ₄ A ₃ S为主成份	—	11.5	—	—	—	—	19.9	43.7	19.7	
以C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂ 为主成份	—	—	—	—	—	37	—	47	5	
以C ₁₁ A ₇ -C ₄ A ₃ S-CaSO ₄ 为主成份										

C₂A₇/C₄A₃S(组成比)=1

正在研制分别以 C₁₁A₇·CaF₂^[31] 和 C₁₁A₇-C₄A₃S-CaSO₄^[32] 为膨胀源的膨胀剂。它们的化学成份和矿物组成成分 见 表 7、8^[33]。

c. 以 Mg(OH)₂ 为膨胀源的MgO系膨胀剂的研制^[33]。

d. 膨胀值高的高硫酸盐型膨胀剂的研制，即以可熔性矾土含量高的粘土（如高岭土等）与无水石膏等为原材料，经烧成制得膨胀剂。用增加无水石膏用量的方法提高膨胀剂的膨胀值。从这一点看，这类膨胀剂与美国的S型水泥相象，因此，在日本也有人称它为变种S型水泥。目前还处于研究阶段，未进入生产^[24]。

3. 膨胀水泥膨胀机理的研究

六十年代以前，日本对膨胀水泥的膨胀机理曾作过一些工作，对膨胀水泥的发展作出了一定的贡献，如1961年，福田在他的研究中，最后确定膨胀水泥矿物组成中，存在的三组份化合物是 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄，并提出它是在 CaO-Al₂O₃-SO₃ 系统中唯一

稳定的化合物^[24]。为以后K型水泥的出现奠定了基础。

但自出现膨胀水泥后，其主要研究力量转而 对膨胀水泥混凝土物理—力学性能和它在各个领域内应用的研究，相应的忽视了对机理的研究，现在，随着膨胀水泥的使用量增加和使用面的扩大，“机理不明”就成了进一步发展膨胀水泥混凝土的障碍。引起了人们的注意^{[3][28]}。

从最近的日本杂志看：已有重新开始转向膨胀机理的研究的趋向。

4. 膨胀水泥混凝土基本性能的研究

这方面，虽已进行了一定的工作，但在膨胀水泥混凝土的长期性能上仍有不少空白点，如长期收缩与徐变性能的研究、长期耐久性（包括抗药品性、抗硫酸盐性等）等都还有许多工作要作。目前正在进行中。

5. 制订统一的试验方法

6. 扩大使用范围： 目前正在用膨胀水泥混凝土制作预制单元房屋构件的试验研究^[25]。

7. 制品工艺上, 蒸养后以涂养护剂的方法代替水养或洒水养护的试验研究。有人用氯乙烯—偏二氯乙烯乳液作养护剂, 将其涂在蒸养后的管子内、外表面上, 结果表明, 强度为水养时的 86%, 与洒水养护的相同 [29]。

参 考 文 献

1. 福田延卫 窑业协会志 69 [6]
187, 1961
2. 杉浦孝三 陶瓷 №6, 1971
3. 国分正胤 《Klein Symposium on Expansiv: Cement Concret s》ACI Sp-38 353~378
4. 长滝重义 米山玄一 土木学会论文报告集 №206 1972 147~160
5. 长滝重义 水泥混凝土 №320 1973
6. 《Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement》VOL IV Part IV 1968 434~437
7. 门司唱 水泥混凝土 №323 1974
8. 日本特许公报 昭49-042722
9. 日本特许公报 昭49-052217
10. 美国专利 US 3,081,3339
11. 膨胀材技术恳谈会 混凝土杂志 12(11)1974 44~48
12. 混凝土杂志 10(7)1972
13. 太田, 最所混凝土制品 №1 1973 19~24
14. 日本特许公报 昭47-25026
15. 日本特许公报 昭49-10525
16. 日本特许公报 昭48-23173
17. 日本特许公报 昭49-3822
18. 美国专利 US 3,801,345
19. 日本特许公报 昭48-25026
20. 日本特许公报 74-26053
21. 日本特许公报 昭48-28029
22. 日本特许公报 昭49-004717
23. 日本特许公报 昭49-9448
24. 宫泽清 《最近的水泥混凝土制品 1973》工业制品技术协会 1973 22~29
25. 松本俊夫 伊藤晔 建筑生产 13 [7] 1973 22~35
26. 一家, 森, 中野 建筑技术 №253 1972 229~246
27. 《Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement (Admixture and Special Cements)》Vol. IV Part IV, 1968
28. 六车熙 混凝土杂志 12 [11] 1974
29. 河野俊夫 《最近的水泥混凝土制品》工业制品技术协会 1973 88~95
30. 河野俊夫等水泥混凝土 №311 1973
31. 日本特许公报 昭48-9449
32. 日本特许公报 昭48-9563
33. 内川浩 陶瓷 №10 1974
34. 日本特许公报 昭46-11024
35. 日本 管株式会社 休漠 管要览 (技术资料)
昭和49年版

美国的膨胀水泥混凝土概况

一、前言

1970年,美国混凝土学会第223委员会曾发表了一篇题为“膨胀水泥混凝土的现状”^[1]的综述性文章(译文见本所编译的国外专题情报资料7302《膨胀水泥混凝土的研究与应用之一》),对1970年以前美国膨胀混凝土的状况提供了一个概貌。本文主要就发展概况、各种类型膨胀水泥的特点以及1970年以后的研究成果等作一简介;并对该综述中没有提及的部份作适当的补充。为避免重复,凡该文已谈到的,本文不再重述。

二、简史

1920年法国的拉法热公司生产的膨胀水泥首次问世,三十年后,美国才开始研制膨胀水泥。1958年,加利福尼亚大学的克莱因等人发表了他们的研究成果^[2],认为可以用无水硫酸钙来控制钙矾石的生成反应。1961年,克莱因取得有关膨胀水泥制造方法的专利,提出用石膏、石灰石和白矾土混合粉碎煅烧,再和波特兰水泥熟料共同粉磨制成膨胀值高的膨胀水泥,一般称其为K型水泥。

随后,由研究人员、制造商和用户三方面组成“自应力混凝土协会”(设在加洲的范纽斯),研究将该水泥用于建筑工程上的有关问题,并出售生产K型膨胀水泥的许可证。美国于1964年开始生产这种水泥。商标名“切姆康普”(Chemcomp)。

在试制K型水泥的同时,1964年蒙福雷发表文章介绍由波特兰水泥、高铝水泥和石膏等组成的膨胀水泥的试验室结果^[3]这类水

泥的成份和工艺与苏联米哈依洛夫试制的膨胀水泥(简称米氏水泥,下同)相似,尤其是其养护循环,但未进入工业生产。六十年代中业,美国钢铁公司的通用阿特拉斯试验室研制成功以高铝水泥为主要成份的膨胀水泥^[4]。其原材料组份和生产工艺与苏联的米氏水泥相似,但水化性能和物理性能却大不相同。1970年正式生产。制造商将其命名为M—X型膨胀水泥,亦称作M型水泥。

与此同时,1966年,美国波特兰水泥协会试验室的格林宁等人研制成功硫酸盐含量高的膨胀水泥^[5],除 C_3A 的含量和 SO_3 的含量较高外,其他成份均与普通波特兰水泥相同。因其 SO_3 含量高,所以一般称为S型水泥。1968年正式生产。

1963年,美国膨胀水泥的产量为2万吨,1973年已增至40万吨左右(图1)^[4]。几乎全部用来拌制收缩补偿混凝土,很少用

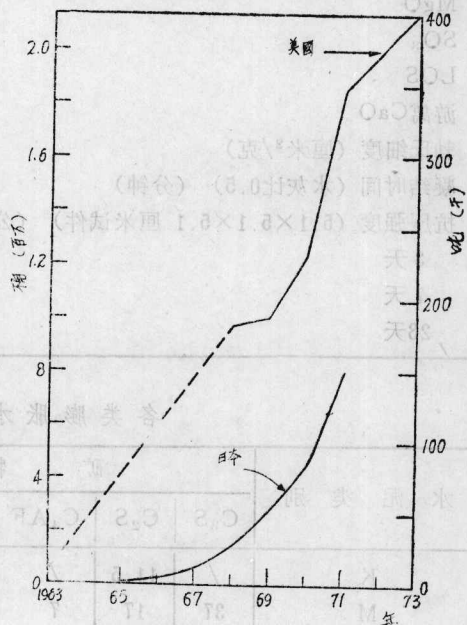


图1 美国膨胀水泥的历年产量

来拌制自应力混凝土。原因是其膨胀力较小，若用来制作自应力混凝土制品，就必须增加膨胀水泥的用量，这样，就会影响到其他性能，并且也不经济。

三、各类膨胀水泥的性能和制造方法

1. 物化性能

美国生产的K、M和S型膨胀水泥均属于硫铝酸钙型膨胀水泥，即都是由水化反应生成钙矾石 ($3\text{COa} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) 而产生体积膨胀的。从组份看，都含有波特兰水泥，含量自70~94%不等。

各类膨胀水泥的物化性能

表1

化学成份 (%)	K型	M型	S型
SiO ₂	18.8	19.1	18.7
Al ₂ O ₃	5.7	8.5	8.5
Fe ₂ O ₃	1.9	2.1	1.9
CaO	61.4	61.4	63.8
MgO	3.4	2.4	1.2
SO ₃	6.5	4.4	5.6
LOS	1.5	2.2	0.9
游离CaO	5.0	1.4	1.7
勃氏细度 (厘米 ² /克)	3800	3900	3875
凝结时间 (水灰比0.5) (分钟)	170	179	140
抗压强度 (5.1×5.1×5.1 厘米试件) (公斤/厘米 ²)			
3天	263	186	153
7天	333	256	266
28天	385	363	400

各类膨胀水泥的主要矿物组成

表2

水泥类别	矿物组成 (%计算值)								
	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ A	CA	C ₁₁ A ₇ CaF ₂	C ₄ A ₃ S	CaSO ₄	fCaO
K	/	11.5	/	/	/	19.9		43.7	19.7
M	37	17	7	6	10	石膏=16%		/	/
S	47	20	/	18		石膏=10%		/	/

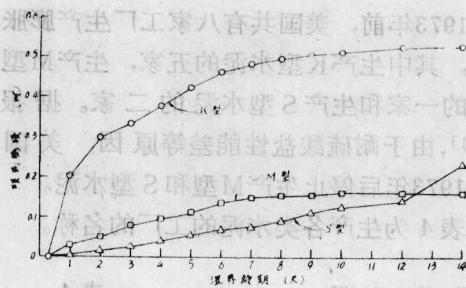


图2 各类膨胀水泥的相对膨胀速度
(用勒·夏特利埃膨胀仪测定)

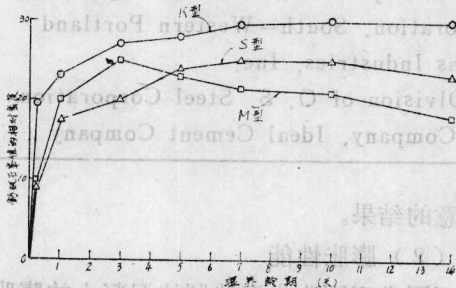


图3 各类膨胀水泥中生成钙矾石的相对速度

生在7~14天龄期内。

三类膨胀水泥的水化热(3、7、28天)和普通波特兰水泥相同,但比抗硫酸盐水泥高(表3)〔7〕。

膨胀水泥的水化热 表3

水泥类别	水化热 (卡/克)		
	3天	7天	28天
K	67	75	84
S	56	67	95
M	64	81	100
普通波特兰水泥	62	82	100
抗硫酸盐水泥	47	61	80

实际使用膨胀水泥的关键在于控制其膨胀能和钙矾石的生成速度。影响生成钙矾石的反应速度和反应量的因素很多,如水泥中含有气泡(aecation),掺入了减水剂,搅拌时间过长和搅拌温度过高等〔8〕。当以上

不利因素共同作用时,可在搅拌后三分钟内即生成80%的钙矾石。

3. 各类膨胀水泥的特点

K型膨胀水泥的特点是膨胀值较大,膨胀速度较易控制,且制造工艺简单。其缺点是需用纯度较高的白矾土作原材料,成本较高(每立方米膨胀混凝土比普通混凝土高3~5美元〔9〕)。

M型膨胀水泥和苏联的米氏水泥的区别在于〔4〕:(1)水化时不生成单硫酸盐。而米氏水泥水化时,以单硫酸盐为中间相,然后再缓慢地转化成钙矾石。两者相比,M型水泥比米氏水泥更接近于普通波特兰水泥;(2)可用普通方法浇灌成型,不用掺加缓凝剂。而米氏水泥的凝结速度很快,为了延长凝结时间,须掺加酒石酸和木质磺酸盐作缓凝剂;(3)可在室温下养护。而米氏水泥却需要固定的养护工艺:即室温下养护一天,然后在70~90℃中蒸养数小时,最后在室温下水养3~5天。高温养护的目的是为了稳定单硫酸盐,防止它进一步生成钙矾石。

S型膨胀水泥的特点是,可采用增加 SO_3 含量的方法提高其膨胀值。试验表明〔10〕:在S型水泥中掺入过量的石膏,经蒸气养护后,可显著提高其膨胀值。因此很适于拌制自应力混凝土。

M型和S型膨胀水泥的共同缺点是抗硫酸盐性能差。

4. 制造工艺和生产厂商

各类膨胀水泥的制造工艺如下〔1〕:

(1) K型水泥:大多数工厂都是以石膏、石灰石和白矾土为原材料,混合粉磨后,在回转窑内煅烧,再和波特兰水泥熟料共同粉磨至适当的细度。仅一家工厂采用预先配置相当于膨胀水泥全组份的混合物、煅烧成熟料,然后粉磨的工艺。

(2) M型水泥:一般所用的工艺是在