

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

※
※
※
※
※
※
※

高强新型特种混凝土

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

1983年2月

前 言

本教材是为“钢筋混凝土结构”专业硕士学位研究生编写的试用教材。在已修普通混凝土课程的基础上,进一步引导研究生逐步深入到亚微观或微观的深度,运用现代科学知识来加深认识水泥混凝土的组成、结构和构造与力学性质的关系。掌握混凝土高强化的基本原理和方法,以及为提高混凝土各种力学性能而发展起来的各类高强特种新型混凝土(高强混凝土、纤维混凝土、聚合物混凝土、补偿和自应力混凝土、轻骨料混凝土等)的形成机理、配制方法和主要力学性能。为从事钢筋混凝土结构理论或计算方法研究准备必要的理论基础。

由于高强特种新型混凝土的历史尚短,还处在研究阶段,资料既缺又不完善,更由于编者水平所限,时间仓促,错误与不当之处难免,敬请各位师生和读者批评指正。

本教材由蔡光汀编写;崔晓欣协助;徐积善审定。内容主要参考于书后所列参考资料,未作详细标注,若需要可查阅有关资料。

编 者

1982年12月

混凝土是由胶结材（无机的、有机的或无机有机复合的）颗粒状骨料以及必要时加入化学外加剂和矿物掺合料组成的混合料硬化后形成的一种复合材料。目前应用最广泛的仍然是以水泥胶结材制成的混凝土。这类混凝土的许多性能类似于某些天然岩石，故又称为人造石。

从1824年英国约瑟夫·阿斯普丁（Joseph Aspdin）发明波特兰水泥，从1827年制成水泥混凝土以来，已成为工程建设中用量最大的材料。目前，混凝土的世界年产量已达60~80亿吨，我国混凝土用量也有4亿吨之多，进入二十一世纪可望突破一百亿吨。

混凝土具有原料资源丰富、使用方便、抗压强度高，耐久性能好等优点。同时混凝土是能耗最少的建筑材料之一。所用的水泥胶结材能耗只有钢材的五分之一到六分之一，铝合金的二十五分之一，比红砖还低百分之三十五左右。据统计分析，对于一级桥梁和一千立方米的贮罐，用预应力混凝土代替钢结构，整个工程可节省能耗百分之五十左右。如果混凝土强度能稳定在 750公斤/厘米^2 ，则可以代替全部结构用钢材，包括一百层的高楼和特大跨度的桥梁，以及大型贮罐和一千米高的混凝土塔等。混凝土材料经过三次重大技术突破即配筋与预应力；膨胀水泥与自应力；无机与有机的复合和外加剂后，基本上可以满足各种工程结构的需要，不仅能够代替某些金属、陶瓷和耐火材料，而且可以解决材料或结构上的某些技术关键。所以混凝土的应用范围已从一般的工业与民用建筑，交通建筑，水工建设等领域扩

展到海上浮动建筑、海底建筑、地下城市建筑、高压贮罐、核电站容器、高温窑炉等领域。所以混凝土是具有强大的生命力的材料。

高强、特种性能是混凝土技术发展的重要方向。最近几十年，许多国家混凝土的平均标号和最高强度都在不断提高。混凝土标号大约以每十年提高50~100号的速度向前发展。

现在600号以上的高强混凝土已在一些国家采用；800~1000号的高强混凝土也开始用于特殊工程的某些制品中。美、苏的一些学者展望，进入二十一世纪1000号混凝土可望普遍采用；1500~2000号混凝土可在实际工程中应用。但高强混凝土的拉压比低，脆性大是一个弱点，目前各国的混凝土科学工作者都在研究解决这个问题。在混凝土中掺入各种增强纤维和有机高分子聚合物是解决这个问题较有效的方法之一。例如：掺聚醋酸乙烯的聚合物水泥混凝土就具有较大的延性，其极限变形率为不掺者的300%，拉压比有大幅度的提高。

随着现代科学的迅速发展以及新的测试技术的使用，人们对混凝土内部结构和性能之间的依存关系的研究和认识也日益深入。目前广泛应用流变学的原理来研究和描述混凝土混合物的性质以及混凝土在荷载作用下的行为；应用表面化学的理论来研究减水剂的减水机理；应用固体物理学方法，统计力学方法以及弹塑性理论来研究混凝土的强度；应用断裂力学的理论来研究混凝土在荷载作用下裂缝的引发、传播和断裂问题；应用热力学方法来研究大量的水化反应、水热合成反应、混凝土腐蚀反应在能量上的可能性以及水化产物的稳定性和转化问题等等。

但是对混凝土的许多性能和其内部结构之间的关系的研究、

在某些方面还只限于作一些定性的解释或经验的阐述，缺乏确切而简明的函数表达式，而对于某些方面的关系甚至还不清楚或者还不很清楚。这不仅与研究工作不够有关，而且与混凝土本身的结构复杂性（非均质和不连续性）有关。

为进一步改善混凝土的结构，提高混凝土的性能，必须把混凝土从其结构形成直至结构破坏视为一个统一的全过程。运用现代科学理论和测试方法将混凝土的研究工作从宏观研究逐步深入到亚微观和微观级的研究，找出材料的组分、结构和性能的基本关系，以期达到能按指定性能设计混凝土材料或按已有的结构状态预测混凝土性能这个目标。

目 录

绪 论

第一章：水泥石和减水剂的结构特性

第一节：水泥石的结构概要

第二节：混凝土的外加剂

一、概述

二、减水剂

第二章：材料的微观结构概要与混凝土实际力学性能

第一节：固体结构与强度

第二节：混凝土的裂缝扩展和强度

第三节：普通混凝土几种强度的测定和相互关系

第四节：在应力下混凝土的变形性能

第三章：高强混凝土

第一节：混凝土高强度化的原理和方法

第二节：高强混凝土的配制

第三节：高强混凝土的力学性能

第四章：纤维增强混凝土

第一节：纤维材料

第二节：钢纤维混凝土增强机理和影响因素

第三节：钢纤维混凝土的配制

第四节：钢纤维混凝土的力学性能

第五节：纤维混凝土的应用

第五章：聚合物混凝土

第一节：聚合物混凝土的种类

第二节：聚合物浸渍混凝土常用的有机单体

第三节：聚合物浸渍混凝土的增强机理

第四节：聚合物浸渍混凝土制作工艺

第五节：聚合物浸渍混凝土的物理力学性能

第六节：聚合物浸渍混凝土的应用

第六章：补偿收缩与自应力混凝土

第一节：普通混凝土的收缩与裂缝

第二节：膨胀水泥与膨胀剂

第三节：补偿收缩与自应力原理

第四节：补偿收缩和自应力混凝土设计问题

第五节：影响补偿收缩和自应力混凝土性能的主要因素

第七章：结构轻骨料混凝土

第一节：轻骨料混凝土的概况和分类

第二节：轻骨料混凝土的结构特征和破坏特点

第三节：轻骨料混凝土配合比设计

第四节：轻骨料混凝土的力学性能

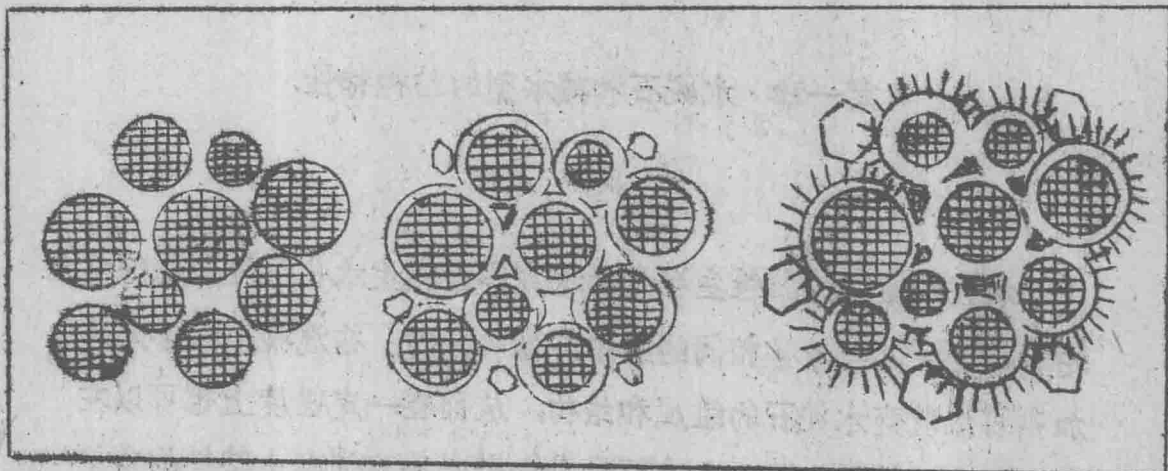
第一章 水泥石和减水剂的结构特性

水泥混凝土的特性主要是由水泥和水发生水化反应形成的水泥石特性及其与骨料相间的胶结特性决定的。在混凝土中掺入外加剂可以改变水泥石的组成和结构，从而在一定程度上也可以左右混凝土的性能。所以，水泥和外加剂是决定混凝土特性的主要原材料，因此本章主要介绍水泥石结构和减水剂的性能。

第一节 水泥石的结构

一九七七年D. D. 达贝尔 (Double) 和A. 海莱威尔 (He—llawell) 用高压电镜下观察在常压下隔离小室内水泥凝结和硬化的机构，得出图1—1所示的水化阶段示意图。

T. C. 帕尔斯 (Powers) 从四〇年开始首创了水泥石结构研究，并为以后的学者相继研究补充提高。T. C. 帕尔斯 (Powers) 概括地描述波特兰水泥 (即硅酸盐水泥) 石的结构为：水泥石主要由水泥凝胶所构成，水泥凝胶是一种刚性物质，它占有产生它



1、加水开始阶段 2、凝胶包复层出现阶段 3、管状原纤维发育阶段

图 1—1 波特兰水泥水化阶段示意图

的原始水泥空间的 2.2 倍。其中大约 55 % 生长在原始水泥颗粒边界的外部，大约 45 % 产长在原始边界的内部。凝胶孔隙率为 28 %。凝胶孔隙平均宽度约 $18 \text{ \AA}$ ，即约 5 倍于水分子的直径。凝胶颗粒可视作“当量圆球”，孔的平均直径约为 $140 \text{ \AA}$ 。其表面积约为 $430 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 或约 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 干水泥浆。概括如图 1—2 的模型。用“求形度因数”计算，每个凝胶粒子约含 40000 个分子 (C—S—H)。水泥石中的水分形态，存在不可蒸发水和可蒸发水两大类。其中不可蒸发水为化学结合水，可蒸发水为毛细管水。水泥凝胶的密度为 $2.44 / \text{cc}$ 。

凝胶水

毛细管水

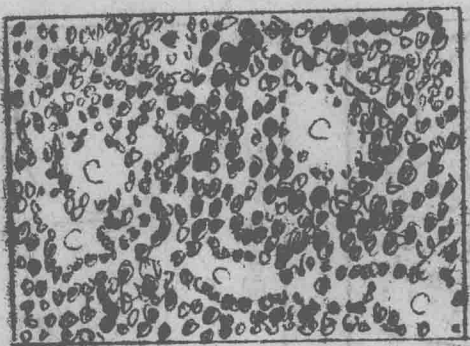


图 1—2 简化的凝胶体 (包括毛细孔) 示意
黑点为胶体粒子, 胶体粒子之间的
空间为胶孔, C 为毛细孔, 胶孔的
尺寸是加大的

现在电镜研究发现, 水泥凝胶主要由 C—S—H 组成。

C—S—H 的成分是不定的, 其 Ca/Si 比介于 2 (或 1.5) ~ 3 (或 2.3), 硅氧四面体的聚合度绝大部分是由二聚及四聚以上的多聚合度所构成。C—S—H 的形态则有: I 型的纤维状, II 型的网络状, III 型的不规则等大粒子状和 IV 型的内部产物。

T. C. 帕尔斯 (Powers) 认为: 水泥石凝胶粒子在许多点上彼此接触着。而有些点的接触存在化学键。水泥凝胶以外的空隙是不规则的粒子以任意分布着的开始点向任意方向生长的自然结果。在接触点结构上, 苏联列宁捷尔院士认为: 颗粒之间从凝聚结构接触点发展到结晶接触点的过程, 而水泥石强度的发展与发生是随结晶接触点—联锁的质和量所决定。日本的近藤连一和大门正机把这个微区部分模拟成图 1—3 的模型。很可能接触点微区中 C—S—H 有如图 1—1 模形相互穿插, 而凝胶水的比容 (比重的倒数) 为 0.90, 是一种高压压缩状态, 迫使相互穿插的 C—S—H 凝胶相互锁联, 产生胶结强度。

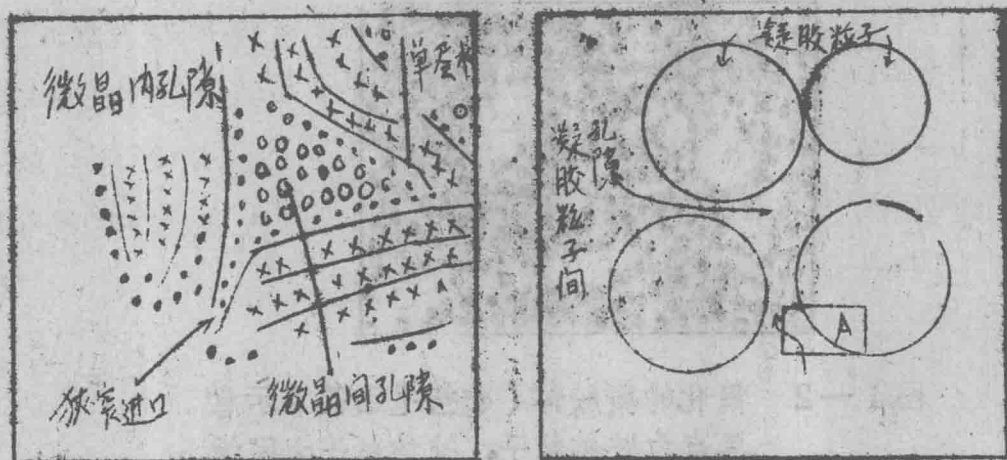


图 1—3 C—S—H 凝胶的简化孔隙模型
(经 Feldman and Sercdel 修正)

从图 1—1 到图 1—3 的模型，可以次亚微观地认为：每一个水泥凝胶颗粒是一个状如毬状粒子，相互聚集成图 1—2 的模势。当外界施加荷载时，毬状粒子的接触点上产生了应力，并构成水泥弹性变形的主要发源地。而毛细管孔穴内的水分，除产生若干中和应力外，它一般是高荷载点向低荷载点转移，并扮演看徐变的主要角色。在长期的高额荷载下图 1—3 中的卷屈型 C—S—H 凝胶可以产生定向伸张铺平的变形。

R. B. 威廉森 (Williamson) 概括水泥石中存在有六类界面，有些界面是水泥石结构的缺陷，并成为应力集中区，最显著的应力集中区还是水泥石结构中仍然未被填满的原始充水空间部分（高水灰比的结果），人工加入的气泡，假晶或水泥原始颗粒界面等等。它们成为水泥开裂的预兆。

目前研究水泥水硬化最活跃的领域，要算是研究各个阶段（几秒至几十年）和各种尺度（几个 $\text{\AA}$ 至几十 μ ）的熟料、水化

物颗粒之间以及骨料和水泥浆体之间界面层的本质、组分、形貌、结构以及影响它们形成的因素，研究界面层的变化对水泥浆体和混凝土的流变、凝结、强度、弹性模量，干缩、徐变等性能的影响，研究导致改变界面结构的工艺因素以求改善水泥浆体和混凝土的性能。

第二节 混凝土外加剂

一、概述

在混凝土中掺入少于水泥用量5%的有机或无机化合物从而能够显著地改善或赋予混凝土的某些性能，这些外掺物称为混凝土的外加剂。

混凝土中掺加各种外加剂是近年来混凝土材料技术的一项重大突破。外加剂已成为混凝土中除水泥、水、砂、石外的第五种组成部分。据不完全统计，半个世纪以来，全世界外加剂已发展到三百多种，有些国家60~80%的水泥混凝土均使用外加剂，如根据1975年统计，日本、澳大利亚、美国、西德和苏联已分别在80%、75%、60%、50%、和40%以上的混凝土中使用外加剂。实践证明，使用混凝土外加剂至少有三方面的效果：第一，节约水泥。掺入高效减水剂或超塑化剂后，在达到同样混凝土强度时水泥用量至少可节约10%；第二，提高强度。掺入减水剂后，混凝土强度一天可提高一、二倍，二十八天可提高20%到40%，这样不仅有可能消灭建筑中的肥梁胖柱，而

且能进一步节约能源；第三，混凝土改性。通过掺入各种外加剂，从预拌混凝土工厂可以生产出具有各种特性、各种使用范围的商品混凝土。例如掺入引气剂可以提高混凝土抗渗，抗冻和耐化学侵蚀的能力；掺入膨胀剂、灌浆剂等可改变为混凝土的密实性，提高抗渗性；掺入调凝剂可改变混凝土的凝结时间，以适应不同工程的需要等等。

根据外加剂的主要功能，按国际标准可分为六类

1、改善新拌混凝土流变性的外加剂：塑化剂、减水剂、引水剂、超塑化剂、保水剂。

2、调节混凝土凝结硬化的外加剂：促凝剂、早强剂、缓凝剂。

3、增加混凝土物理力学性能的外加剂：引气剂，疏水剂，灌浆剂、粘结剂。

4、调节混凝土空气含量的外加剂：引气剂、加气剂、发泡剂。

5、改进混凝土抗化学侵蚀的外加剂：引气剂、疏水剂。

6、为混凝土提供特殊性能的外加剂：加气剂、发泡剂、着色剂、喷射剂。

减水剂是配制高强混凝土常用的外加剂，因此本章重点在于介绍减水剂的作用机理和实用效果。

二、减水剂

减水剂是指掺入混凝土混合料中以后，能够在保持混凝土工

作性能相同的情况下，显著地降低混凝土水灰比的外加剂。由于水灰比的降低，混凝土硬化后的许多性能（如强度、抗渗、耐久性等）可以得到改善。普通型减水剂的减水率为10~20%，高效型减水剂的减水率为20~30%。

减水剂目前有几十种，都是有机表面活性物质。按对混凝土凝结时间的影响，可分为标准型、缓凝型和促凝型三类。按对混凝土含气量的影响，可分为加气型和非加气型两类。

（一）减水剂的作用机理

减水剂都是有机表面活性剂，其分子中具有亲水和憎水两个基团的物质。加入水溶液中就会在表面（水—气相）或界面（水—固相）上作定向排列。亲水基团指向极性液体（如水），憎水基团指向非极性液体（如油）、固体或气体，产生定向吸附，组成单分子吸附膜，使其表面的溶液浓度大于溶液本身的浓度。从而改变了液体、固体或气体的表面受力情况以及他们的表面能，使液体、固体或气体的表面张力或界面张力降低。非表面活性物质加入溶液后使表面溶液浓度小于溶液本身的浓度，使表面张力增加。

表面张力的变化和溶液表面层所吸附的溶质浓度有关。吉布斯用热力学理论得出溶质在溶液中的浓度 C 与表面张力 σ 之间的关系为：

$$\gamma = - \frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T$$

式中

γ ——在1厘米²界面上的吸附量

$(\frac{\partial \sigma}{\partial C})_T$ ——溶液表面张力随浓度的变化率，亦即两相界面上物质的表面活性；

C ——溶液浓度，%；

T ——绝对温度，°K；

R ——气体常数 (8.31×10^7 尔格/度·克分子)

加入表面活性物质 $(\partial \sigma / \partial C)_T < 0$ ， γ 为正值，即能降低溶液的表面张力；加入非表面活性物质 $(\partial \sigma / \partial C)_T > 0$ ， γ 为负值，即负吸附作用，使表面张力增加。降低水的表面张力就是减水剂起减水作用的主要原因。

溶液表面的吸附量具有一定的临界值，称为临界胶束浓度，如图1—4。

当到达临界胶束浓度以后，再加入表面活性剂也不能降低表面张力。过剩的表面活性剂分子在溶液中以胶束存在。

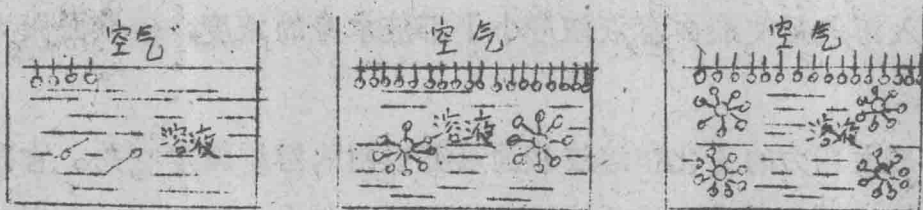


图1—4 溶液中各种胶束的浓度

在水泥加水以后，水泥颗粒被水湿润，湿润愈好，则在具有同样工作性能的情况下，所需的拌和水量也就愈少。液体在固体上的湿润程度以湿润角 θ 表示，如图1—5所示。水泥水化颗粒

表面受着位于三相界面上的三种界面张力作用

σ_L —— 气相与液相间的界面张力;

σ_l —— 液相与固相间的界面张力;

σ_s —— 气相与固相间的界面张力;

θ —— 湿润角; 即在固相、液相和气相的交点处, 沿液相表面的切线与液相与固相接触面所形成的夹角。

湿润角的临界值为

$$\cos \theta = \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\sigma_L}$$

当 σ_l , σ_L 减小, 则 $\cos \theta$ 增大, θ 变小, 湿润也就愈好。



图 1—5 湿润角与表面张力

水泥在加水拌合后, 由于颗粒间分子的各种作用, 如电性吸附, 缔合作用等, 而产生絮凝结构, 如图 1—6 所示。其内部包裹着很多拌合水, 使混凝土混合料的工作性降低。当加入减水剂以后, 如图 1—7 所示。减水剂的憎水基团定向吸附于水泥质点表面, 亲水基团指向水溶液, 组成单分子或多分子吸附膜, 可以产生四方面的作用, 首先降低了水的表面张力和水与水泥颗粒间的界面张力, 使水泥颗粒易被水湿润, 其次使水泥质点表面带上

相同的电荷，于是在

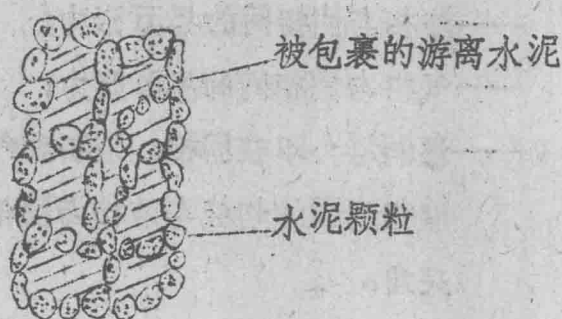


图 1—6 水泥浆体絮凝状结构

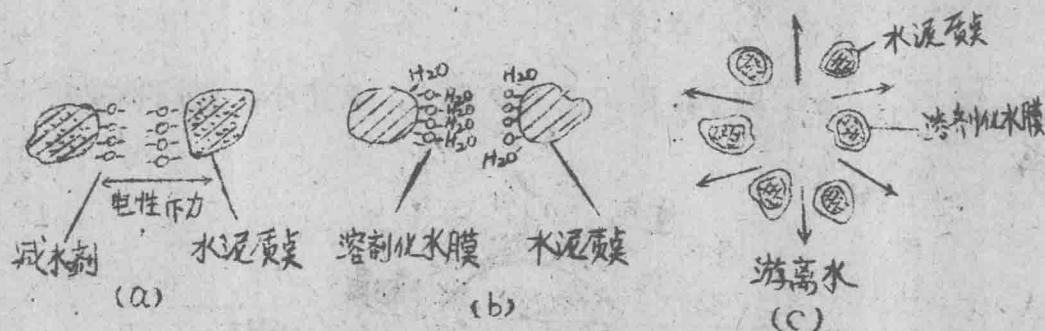


图 1—7 减水作用简图

电性斥力作用下，水泥质点易于分散；第三，由于极性水分子吸附在亲水基团表面，使水泥质点的溶剂化层显著增厚，从而增加了水泥质点间的滑动能力，而使质点更易于分散。最后，还能使水泥质点和水溶液的分散度增加，这是因为水泥质点和水溶液的分散度与表面张力有关

$$G = \lambda \cdot S$$

式中：G——体系自由能，尔格

λ ——表面张力，尔格/厘米²

S——表面积，厘米²
~10~