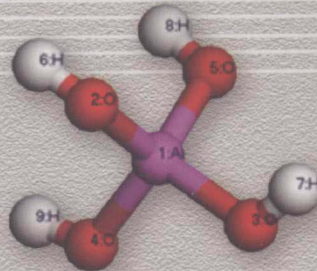
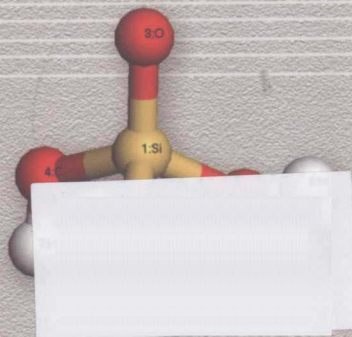
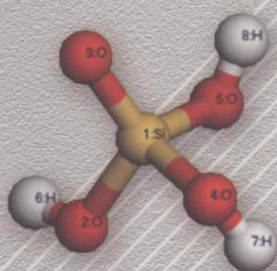


曹定国 翁履谦
吴永根 李建举

著

快凝早强无机聚合物混凝土 研究及应用



科学出版社

快凝早强无机聚合物混凝土 研究及应用

曹定国 翁履谦 吴永根 李建举 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍了无机聚合物材料的国内外理论研究与应用现状,涉及胶凝材料合成机理,胶凝材料性能,满足施工性、力学性能、耐久性能等指标的无机聚合物混凝土配制方法。本书还详细介绍了无机聚合物混凝土抢修、抢建工程的施工工艺与验收标准,并附有典型工程实例。

本书对相关领域研究人员、从事设计和施工的工程技术人员,以及大专院校师生都具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

快凝早强无机聚合物混凝土研究及应用/曹定国等著. —北京:科学出版社, 2015. 3

ISBN 978-7-03-039332-6

I. ①快… II. ①曹… III. ①聚合物混凝土 IV. ①TU528. 41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 303043 号

责任编辑:周 炜 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 3 月第一次印刷 印张:9 1/2

字数:176 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

科技创新已成为当今社会生产力解放及发展的重要基础与标志,它决定着一个国家、一个民族的发展历程。只有高度重视科技创新,才能在世界高科技领域占有一席之地,才能在国际竞争中立于不败之地。

为贯彻国家科技强国的战略,大力推进自主创新和科技进步,走绿色环保、可持续发展道路,实现企业成为科技创新主体,中国航空港建设第九工程总队联合高校、科研院所组成课题组,围绕国防工程建设急需,瞄准世界先进水平,历时七年,通过 300 余次试验、5000 多组试验数据分析和 15 个不同类型机场的实际应用研究,解决了无机聚合物胶凝材料合成理论、快凝早强机理和凝结时间调控等科学问题,成功研制了 4 小时即可保障飞机应急起降和 7 天即可交付使用的机场抢修抢建无机聚合物混凝土新型材料,形成了由快凝早强胶凝材料、高性能混凝土、一体化施工装备、抢修抢建标准等组成的系列技术成果。

所获得的成果在快凝早强材料理论研究、胶凝材料制备、高性能混凝土配制、抢修设备研制和抢修抢建施工工艺等方面,推动了我国快凝早强材料研究领域和国家重大工程抢修抢建行业的科技进步。所获得的技术成果不仅适用于机场道面的快速抢修抢建,而且还可广泛应用于国家交通、能源、水利、通信设施在战时遭敌攻击,以及受地震等自然灾害破坏和恐怖袭击后的应急抢建抢修,对保障国家重点工程安全和促进节能减排具有重大意义。

本书主要由曹定国、翁履谦、吴永根、李建举撰写。第 1 章、5.1~5.3 节、6.1~6.3 节由曹定国撰写,第 2 章、7.5 节、7.6 节由翁履谦撰写,第 3 章由曹海琳撰写,第 4 章由吴永根撰写,5.4~5.6 节、6.4~6.6 节由李建举撰写,5.7 节、7.1 节、7.2 节由张鲁渝撰写,6.7 节、6.8 节由张建霖撰写,7.3 节、7.4 节由彭自强撰写,全书由蔡良才统稿。

在本书撰写和校正过程中,清华大学安全与防护发展研究中心陈同柱研究员、冯波宇工程师,武汉理工大学卢哲安教授、范小春博士、陈伟博士,中国航空港建设第九工程总队郝伟博士、李晓燕硕士,深圳航天科技创新研究院张华教授、李国学硕士,空军工程大学王硕太副教授、付亚伟博士、李文哲博士等提供了帮助并给予了支持,在此向他们表示衷心感谢。

限于作者水平,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 无机聚合物胶凝材料定义与特性	1
1.1.1 无机聚合物胶凝材料定义	1
1.1.2 无机聚合物胶凝材料特性	1
1.2 国外研究与应用现状	2
1.3 国内研究与应用现状	5
1.4 发展趋势	7
第 2 章 无机聚合物胶凝材料合成机理	8
2.1 组成及原材料	8
2.1.1 矿粉的基本性能	8
2.1.2 粉煤灰性能分析	12
2.2 无机聚合物合成机理研究	14
2.2.1 无机聚合物铝硅溶解-缩聚理论	14
2.2.2 其他合成机理	25
2.3 微观结构	27
第 3 章 无机聚合物胶凝材料性能	35
3.1 流动性	35
3.1.1 胶凝组分对流动性能的影响	35
3.1.2 减水剂对胶凝材料流动性的影响	35
3.2 凝结特性	36
3.2.1 无机聚合物快凝特性	36
3.2.2 无机聚合物缓凝物质的选择	37
3.2.3 影响凝结时间的因素	38
3.3 强度	42
3.3.1 强度发展趋势	42
3.3.2 影响强度的因素	43
3.4 耐久性能	46
3.4.1 耐气候性能	46
3.4.2 耐酸腐蚀性能	48

3.4.3	高温稳定性	51
3.4.4	抗硫酸盐侵蚀	53
3.5	体积稳定性	54
第4章	快凝早强无机聚合物混凝土性能	56
4.1	混凝土配制	56
4.1.1	混凝土定义	56
4.1.2	设计指标	56
4.1.3	原材料	57
4.1.4	设计方法	57
4.2	混凝土工作性	58
4.2.1	矿粉用量对混凝土工作性的影响	59
4.2.2	溶胶比对混凝土工作性的影响	59
4.2.3	水胶比、胶凝材料用量和砂率对混凝土工作性的影响及其交互作用	60
4.2.4	其他因素对工作性的影响	61
4.3	混凝土力学性能	62
4.3.1	混凝土配合比	62
4.3.2	弯拉强度	64
4.3.3	立方体抗压强度	65
4.3.4	弹性模量	67
4.3.5	单轴抗压应力-应变关系	67
4.3.6	弯拉疲劳性能	69
4.3.7	室外道面板长期强度试验	74
4.4	耐久性能	77
4.4.1	抗冻性能	77
4.4.2	抗水渗透性能	79
4.4.3	抗氯离子渗透性能	79
4.4.4	抗硫酸盐侵蚀性能	80
4.4.5	抗碳化性能	82
4.4.6	耐磨性能	82
4.4.7	长期变形性能	83
4.5	开裂敏感性	85
4.6	混凝土微观分析	86
第5章	无机聚合物混凝土施工与验收	89
5.1	概述	89
5.2	施工工艺	89

5.3	抢修混凝土施工	90
5.3.1	施工准备	90
5.3.2	修补前的现场处理	92
5.3.3	一体化设备拌和、摊铺	93
5.3.4	混合料振捣、抹面、表面抗滑	93
5.3.5	养护	93
5.4	抢建混凝土施工	93
5.4.1	施工准备	93
5.4.2	模板制作、支设与拆除	95
5.4.3	混合料的配制和运输	95
5.4.4	混合料摊铺	96
5.4.5	振捣和整平	96
5.4.6	抹面和表面抗滑施工	96
5.4.7	切缝	97
5.4.8	养护	97
5.4.9	嵌缝	97
5.5	高温、低温、负温施工	97
5.5.1	高温施工	97
5.5.2	低温、负温施工	98
5.6	风天、雨期施工	99
5.7	质量控制和验收标准	99
5.7.1	质量控制	99
5.7.2	验收标准	101
第6章	典型工程实例	103
6.1	西藏邦达机场	103
6.1.1	工程概况及特点	103
6.1.2	应用情况	103
6.1.3	应用评价	104
6.2	西藏日喀则机场	105
6.2.1	工程概况及特点	105
6.2.2	应用情况	105
6.2.3	应用评价	105
6.3	新疆某直升机机场	106
6.3.1	工程概况及特点	106
6.3.2	应用情况	106

6.3.3 应用评价	107
6.4 乌鲁木齐地窝堡国际机场	107
6.4.1 工程概况及特点	107
6.4.2 应用情况	108
6.4.3 应用评价	108
6.5 新疆武警直升机机场	108
6.5.1 工程概况及特点	108
6.5.2 应用情况	109
6.5.3 应用评价	111
6.6 重庆大足某机场	111
6.6.1 工程概况及特点	111
6.6.2 应用情况	111
6.6.3 应用评价	112
6.7 邛崃机场工程	112
6.7.1 工程概况及特点	112
6.7.2 应用情况	113
6.7.3 应用评价	113
6.8 其他类型工程	114
6.8.1 桥梁工程	114
6.8.2 雅安芦山县抗震救灾工程	116
6.8.3 雅安芦山县道路震后重建	117
第7章 无机聚合物扩大应用试验	118
7.1 钢筋无机聚合物混凝土梁	118
7.1.1 钢筋无机聚合物混凝土梁的试验配置	118
7.1.2 试验结果及讨论	120
7.1.3 极限承载力与变形分析方法探讨	122
7.2 钢筋无机聚合物混凝土预应力梁	123
7.2.1 预应力无机聚合物混凝土梁试验配置	124
7.2.2 试验结果及讨论	125
7.2.3 梁的理论分析方法	126
7.3 无机聚合物混凝土桥台	127
7.3.1 桥台布置	128
7.3.2 桥台温度测量断面布置	129

7.3.3 温度检测结果与分析	129
7.4 海水拌和无机聚合物混凝土	131
7.4.1 无机聚合物玄武岩复合筋混凝土	132
7.4.2 主要性能指标	133
7.5 海洋工程快速建设混凝土	134
7.6 低放热、大体积浇筑混凝土	135
参考文献	137

第 1 章 绪 论

1.1 无机聚合物胶凝材料定义与特性

1.1.1 无机聚合物胶凝材料定义

以高炉矿粉、粉煤灰或煅烧黏土等为基础材料,通过碱性激发剂的作用而合成的无机胶凝材料称为碱激发胶凝材料,亦称为无机聚合物胶凝材料^[1]。根据原材料中钙含量的不同,无机聚合物胶凝材料微观结构可分为两大类:当原料中不含钙,或含钙量较少时,称为地质聚合物(geopolymer)胶凝材料^[2],其微观结构以三维网状的类沸石结构为主;而当原料中含钙量较高时,称为地质水泥(geocement)胶凝材料^[3],其微观结构以低钙的 C-S-H 微纤维结构为主。快凝早强无机聚合物胶凝材料为类沸石结构。

1.1.2 无机聚合物胶凝材料特性

无机聚合物胶凝材料固化反应与硅酸盐水泥的水化反应不同,其微观结构也有一定的差异。无机聚合物胶凝材料体系具有一系列独特的性能。近年的研究表明,无机聚合物胶凝材料具有固化速率快、早期强度高、耐腐蚀、耐高温等特性,如图 1.1 所示。更引人关注的是该材料体系还具有合成能耗低的特性,符合国家发展节能减排技术、倡导使用绿色建筑材料的要求。



图 1.1 无机聚合物胶凝材料的优异性能

1.2 国外研究与应用现状

无机聚合物胶凝材料的合成与制备起源于苏联科学家 Glukhovsky^[4] 20 世纪 50 年代的开创性研究,20 世纪七八十年代,法国科学家 Davidovits^[5] 对这类材料的结构、制备工艺和材料性能(如力学性能、热性能、抗化学腐蚀性能等)进行了系统研究,对这类材料的推广做出了重要贡献。随着无机聚合物胶凝材料性能及用途逐渐被人们所了解,这类材料的研究受到越来越多研究者的重视,以此为专题的国际会议已经举行了多届。其中澳大利亚墨尔本大学 Deventer 研究组^[6] 对无机聚合物胶凝材料的合成机理及作为有害元素固化处理进行了深入研究;西班牙的 Palomo 研究组^[7] 对以粉煤灰为主要原料合成的无机聚合物胶凝材料进行了系统研究,表明以粉煤灰为主要原料合成的无机聚合物胶凝材料成本与水泥相当,而性能在很多方面优于水泥。

目前,用于快速修建道路的材料以水泥混凝土为主。由于道路的快速修复和建设在经济发展中的作用越来越重要,美国联邦高速公路管理局特别提出了“早通行”(early opening to traffic, EOT)混凝土的概念,要求 EOT 混凝土在抢修后 6~24h 可以开放通行。典型的开放标准是抗折强度达到 2.1MPa,抗压强度为 13.8MPa,但美国各州标准并不相同。在日本也有类似的抢修要求和指标。然而,近年来快速修复用水泥混凝土的耐久性问题受到了美国联邦高速公路管理局的高度重视并进行了全面评估。因为所用水泥混凝土耐久性差必将导致在短期内需再次封闭道路进行修复,造成经济和通行时间上的严重浪费。根据美国联邦高速公路管理局的试验研究报告^[8],6~8h 开放和 20~24h 开放的两类 EOT 混凝土的耐久性有明显区别。在表面开裂和碱集料反应方面,6~8h 开放 EOT 混凝土明显比 20~24h 开放 EOT 混凝土严重;在抗冻融方面,由于 EOT 混凝土引气不足,会导致抗冻融性存在问题。评估专家在报告中指出,由于 6~8h 开放的 EOT 混凝土存在耐久性隐患,并且造价很高,因而建议仅在非常需要时才可使用。

相比较而言,使用无机聚合物胶凝材料作为快速修复材料具有显著优势。无机聚合物胶凝材料放热小,耐久性和抗冻融性好,抗腐蚀性能优异。在常温条件下,无机聚合物胶凝材料的固化速率远高于普通水泥(图 1.2)^[5];提高固化温度后,无机聚合物胶凝材料在 1~2h 抗压强度达到 30~50MPa(图 1.3)。

无机聚合物胶凝材料已用于美国洛杉矶机场和法国一些机场道面的修补,结果证明,1h 后人可以在上面行走,2h 后汽车可以行驶,6h 后飞机可以起降,如图 1.4 所示。在 1991 年的海湾战争中,美国正是使用这种材料在沙特快速修建了军用机场。美国军方的报告称,无机聚合物胶凝材料是迄今为止发现的最好的快凝材料。同时,早强无机聚合物胶凝材料具有优异的耐久性,美军采用这种材

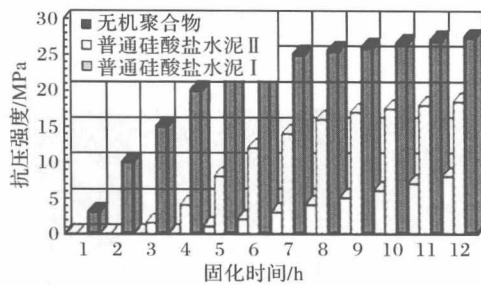


图 1.2 常温条件下无机聚合物与水泥固化速率比较

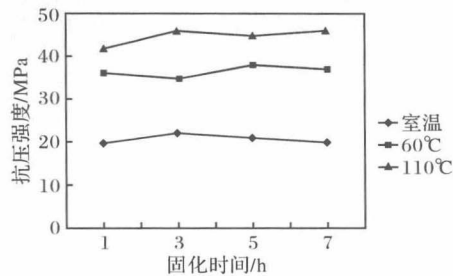


图 1.3 固化速率与温度的关系



图 1.4 美国洛杉矶机场采用无机聚合物胶凝材料快速修补的效果示意图

料建设的机场跑道,20年后仍能正常起降B52重型轰炸机。

国外研究与应用实例表明^[9],无机聚合物混凝土作为一种高强和耐久性建筑材料,完全满足建设长寿命基础设施的需要。苏联于1984年进行了数千米无机聚合物混凝土重载路的铺设。在使用15年后,科学家对道路状况进行了调研,结果显示,虽然苏联地处寒冷地区,但道面无可观察到的开裂和冻融损坏,钢筋无锈蚀或其他缺陷,而混凝土抗压强度已随时间增加至86MPa。对于无机聚合物混凝土和普通水泥混凝土建设道路的耐久性能对比,苏联研究人员进行了为期15年的研究。结果表明,相比硅酸盐水泥混凝土,无机聚合物混凝土显示出优异的耐

久性,图 1.5 为无机聚合物和硅酸盐水泥建造的路面比较效果(1984 年建于苏联 Ternopol 市)。

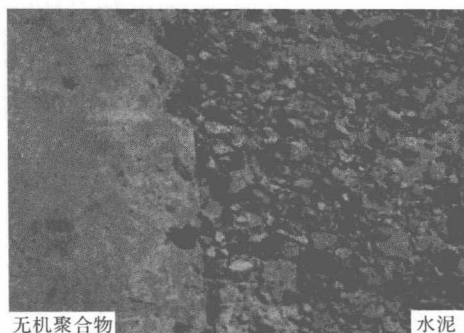
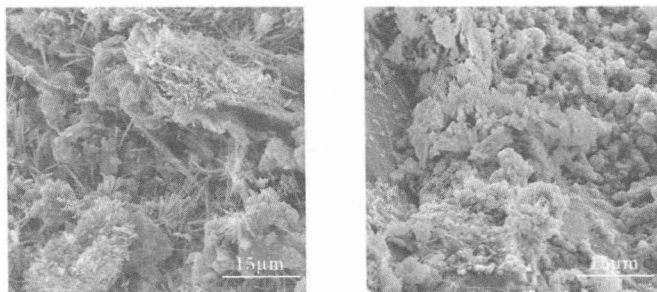
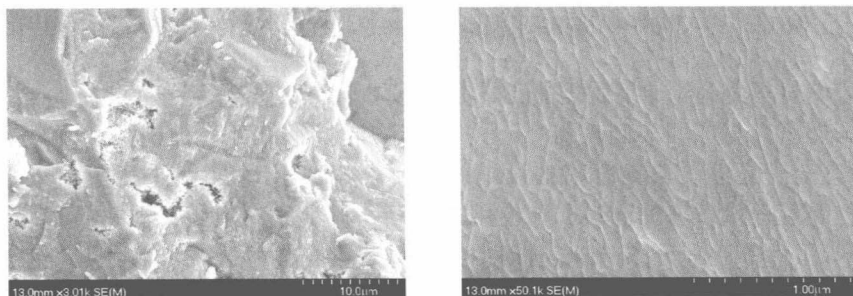


图 1.5 无机聚合物和硅酸盐水泥建造的路面比较

无机聚合物具有优异的抗渗性,因为与普通硅酸盐水泥相比,无机聚合物胶凝材料的最终结构更加均匀和致密(图 1.6)。特别是无机聚合物胶凝材料的致密度和抗渗性随着使用时间延长而成倍增加(图 1.7),这是普通水泥混凝土所无法比拟的。



(a) 硅酸盐水泥材料显微结构



(b) 无机聚合物胶凝材料显微结构

图 1.6 无机聚合物胶凝材料与硅酸盐水泥材料结构比较

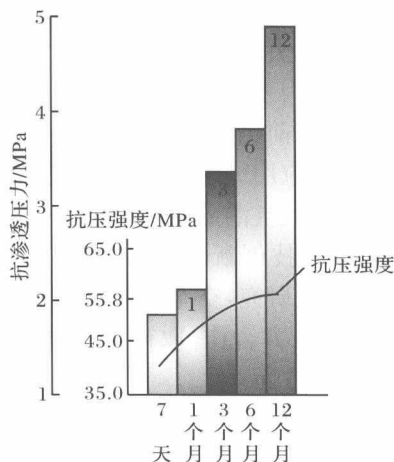


图 1.7 无机聚合物胶凝材料抗渗性与龄期关系

由于无机聚合物胶凝材料含水少,致密度高,苏联建于 1966 年的地下水管道的和建于 1962~1964 年的水渠,至今性能优良,仍在使用的。

然而,以往国外对于无机聚合物胶凝材料的合成机理研究多集中在试验方面,对试验结果的讨论偏重于运用熟知的化学原理进行定性的解释,缺乏精确而丰富的化学内涵与化学洞见;对于无机聚合物胶凝材料的快凝早强机理也缺乏系统研究和理论解释。另外,在抢修抢建无机聚合物混凝土的应用方面,除 Pyrament 复合水泥外,目前未见其他类似产品的成规模的工程应用。美国肯塔基州大学和弗吉尼亚州交通局^[9,10]对 Pyrament 复合水泥的工程应用情况进行了验证试验。结果表明,在环境温度为 25℃ 时,4h 抗压强度为 22MPa,27h 抗压强度为 36MPa。由于过快凝结,表面凹凸不平,质量不高,并观察到几处较大开裂和较多表面微裂纹,随着时间的延长,半年后观察裂纹明显扩展;同时在环境温度较低时,Pyrament 复合水泥的早期强度发展明显变慢。Pyrament 复合水泥中含有 65% 的 Portland 水泥,显然不利于长期储存。弗吉尼亚州交通局的验证试验报告^[10]中也提出大量的 Portland 水泥存在,有发生碱集料反应的风险。因此,对于快凝早强无机聚合物胶凝材料及混凝土无论在科学试验上还是在应用层面上均需进一步研究与改进。

1.3 国内研究与应用现状

我国的杨南如^[11]、蒲心诚^[12]等较早开展了无机聚合物胶凝材料及混凝土研

究。近年来,南京工业大学、东南大学、重庆大学、北京科技大学、中国矿业大学、清华大学、武汉理工大学等单位先后开展了相关材料性能和技术的研究,苏州混凝土水泥制品研究院等单位在应用技术方面进行了尝试。其中重庆大学研究团队在该领域的研究时间较长,较为系统,成果汇集在蒲心诚等的专著《碱矿渣水泥与混凝土》中。综观国内研究,目前仍以配方探索、性能检测和定性的结果解释为主,缺乏深入的理论研究和实际应用成果,与国际先进水平有较大的差距。

针对国内研究的不足,中国航空港第九工程总队进行了大量的无机聚合物混凝土工程应用研究,深圳航天科技创新研究院对无机聚合物合成化学、快凝早强机理及胶凝材料设计进行了深入研究,空军工程大学对无机聚合物混凝土配合比及性能进行了系统研究。通过三方合作,取得了一系列重大突破,获得了丰硕的研究成果,具体体现在以下几个方面:

(1) 在理论研究与合成机理方面。从原子、离子团、超离子团和三维网状结构多尺度、多层次的对无机聚合物材料溶出、水解、缩聚和固化等过程进行了全面分析和计算,首次完整地阐明了无机聚合物合成化学的核心内涵。揭示了氢氧化铝、一氧基氢氧化硅和二氧基氢氧化硅三种离子团是有效水解反应的主要产物,铝硅组元、硅硅组元之间的反应为主要的有效缩聚反应;首次确立了铝组元是影响无机聚合物胶凝体系快凝早强的关键因素;形成了以控制原料溶出条件、调整铝硅物质的量比、优化纳介观结构为特征的材料设计方法,为快凝早强无机聚合物材料研制奠定了理论基础。

(2) 在胶凝材料设计与制备方面。通过胶凝材料基材特性分析,配方优化设计,建立了快凝早强无机聚合物胶凝材料的基材特征指标体系,发明了碱性激活组分、含硅强化组分、纳米致密组分、结晶抗收缩组分复合配制的系列激发剂,成功研制了快凝早强系列胶凝材料,建立了快硬无机聚合物胶凝材料标准,建成了年产 50 万 t 无机聚合物胶凝材料生产线。

(3) 在混凝土性能设计和研制方面。通过无机聚合物混凝土配合比试验和微观结构分析,发现了其界面过渡区、胶凝产物密实的结构特征,揭示了形成无机聚合物混凝土高强度、高耐久性的结构机理;掌握了胶凝材料用量、水胶比、砂率和温度对无机聚合物混凝土性能的影响规律,提出了无机聚合物混凝土低温早强、高温缓凝、干燥防裂等技术手段,解决了干燥低温条件下混凝土表面干缩裂缝的问题;建立了快凝早强无机聚合物混凝土设计方法,配制出性能优异的无机聚合物混凝土。

(4) 在机场道面抢修抢建混凝土施工技术方面。系统研究了无机聚合物混凝土施工工艺和质量评价体系,研编了军用机场无机聚合物混凝土道面抢修抢建施工及验收国家军用标准,优化了机场道面抢建施工装备,研制了配料、拌和、运输、浇筑一体化抢修施工装备,实现了军用机场战时大面积抢修抢建。

1.4 发展趋势

综上所述,无机聚合物胶凝材料特色鲜明,是现有胶凝材料体系有益的补充,尤其适用于某些有特殊要求的工程领域,具有较好的发展前景。

目前,我国已成为建材工业第一大生产国和消费国。2013年水泥产量24.1亿t,占世界1/3左右。但我国建材工业技术落后,资源和能源消耗高,环境污染严重。建材工业消耗能源约占全国工业的1/7,仅水泥工业就排放 CO_2 约24.1亿t,传统建材向环境协调型建材转变已迫在眉睫。

无机聚合物混凝土是一种绿色高性能材料,其利用高炉矿渣和粉煤灰制备,实现了固体废弃物资源化,且生产过程无高温烧结,无温室气体排放,与水泥两磨一烧制备工艺相比,节约能源75%左右,减少各类大气污染物排放95%以上,研究推广该材料也是国家可持续发展战略的需要。

第2章 无机聚合物胶凝材料合成机理

2.1 组成及原材料

无机聚合物胶凝材料的主要原料为矿粉、粉煤灰和偏高岭土等。实践表明,原料性能对无机聚合物胶凝材料及混凝土性能有重要影响。

2.1.1 矿粉的基本性能

1. 矿粉的玻璃体结构

粒化高炉矿粉是炼铁时产生的废渣,经水淬急冷后研磨而成。矿粉是一个复杂多元体系,具有特殊的铝硅酸盐结构,不同的钢铁厂或同一厂家不同时期,所排出的矿粉其组成、结构都有很大的波动,对形成的无机聚合物胶凝材料性能有重要影响。

矿粉的水化活性与矿粉中玻璃体的含量和矿粉内部玻璃体的微观结构有关。杨南如^[11]采用三甲基硅烷气相色谱方法测定出矿粉中存在8种 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体聚合态结构,对矿粉玻璃体的组成和结构有了深入的认识,矿粉的水化是8种 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体之间的解聚和缩聚过程。

袁润章等^[13~15]将矿粉的结构分成三个层次:第一层次是将矿粉视为一个整体,表征其结构特征的参数为玻璃相与结晶相含量的比值(即玻晶比),玻璃相含量越高,矿粉的活性越高;第二层次是将矿粉中的玻璃相作为考察对象,与这一层次有关的结构参数用平均离子键程度来表征;矿粉结构的第三层次是把矿粉玻璃相中的网络形成体作为对象来考察,网络形成体的聚合度可以用平均桥氧数来表示:

$$Y=2Z-R \quad (2.1)$$

式中, Y 为硅氧多面体的平均桥氧数; Z 为包围一个网络形成体正离子的氧离子数目; R 为玻璃相中全部氧离子与全部网络形成离子之比。

一般来说, R 越大,玻璃相网络形成体的聚合度越高,其化学稳定性越好,矿粉的活性越低。袁润章对玻璃相结构三个层次的划分,剖析了矿粉的结构层,并分析了各结构层在矿粉中的作用。总之,矿粉的水化活性主要与矿粉玻璃体结构中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合度有关,一般认为无序程度越大,活性越高。