



许金余 赵德辉 罗鑫◎著





陕西出版资金精品项目

纤维增强地聚合物材料 及其动态力学性能

Fiber Reinforced Geopolymeric Material and
Its Dynamic Mechanical Properties

许金余 赵德辉 罗 鑫 著



国家自然科学基金(51378497)

陕西省科技发展工业攻关项目(2014K10-15)

爆炸冲击防灾减灾国家重点实验室开放课题资助(DPMEIKF 201406)

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书以矿渣粉煤灰基聚合物材料为代表,研究了纤维增强地聚合物材料及其动态力学性能。全书共分9章,主要包括基于响应曲面设计方法建立了矿渣粉煤灰基聚合物的强度体系,并进行了预测和对比验证;对矿渣粉煤灰基聚合物进行全面的效益评估;从生产工艺、配合比设计、制备工艺等方面阐述了纤维增强矿渣粉煤灰基聚合物混凝土的制备技术;对 $\Phi 100\text{mm}$ SHPB试验技术进行了数值模拟和频谱分析,提出了应力脉冲整形的目标,并基于此,开展了波形整形技术的试验研究,提高了 $\Phi 100\text{mm}$ SHPB试验精度,确保了试验的有效性;采用玄武岩纤维和碳纤维作为强韧化材料,测试了纤维增强矿渣粉煤灰基聚合物混凝土的静动力特性,建立了动态本构模型,并通过应用实例进行了对比验证。

本书可供从事建筑材料、防护工程等方向的科研设计人员参考使用,也可供土木工程等专业的高校教师、研究人员、研究生及工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纤维增强地聚合物材料及其动态力学性能/许金余,赵德辉,罗鑫著. —西安:西北工业大学出版社,2015.1

ISBN 978-7-5612-4200-1

I. ①纤… II. ①许… ②赵… ③罗… III. ①纤维增强复合材料—力学性能 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 276189 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:727 mm×960 mm 1/16

印 张:11.875

字 数:210 千字

版 次:2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定 价:40.00 元

前 言

水泥工业在推动国民经济发展的过程中起着举足轻重的作用,但同时带来了高资源消耗、高能源消耗、高污染物排放等问题,亟待研发新型胶凝材料,以有助于资源、能源的合理利用和环境保护。我国工业发展过程中产生了大量的固体废渣,目前固体废渣产生量有增无减,又缺乏对其进行综合治理,致使固体废渣的污染已成为我国的重要环境问题之一,急需探索提高固体废渣利用率的新途径,以变废为宝,促进废渣的循环利用以实现双赢。与此同时,在现代高科技条件下,构筑性能优越的国防工程是主动防御以保存有生力量的有效手段,其中,国防工程材料的应用是关键。因此,研发新型国防工程材料的课题迫在眉睫。

矿渣粉煤灰基地聚合物材料的出现给这一切带来了新的变革和希望。但作为一种新型胶凝材料体系,其既有普通硅酸盐水泥类材料无法比拟的优异性能,也存在一些问题。原材料、生产工艺、外部环境等的不确定性导致了与地聚合物材料相关研究结论的不一致性;高温、高湿等特殊养护条件下成型,强度体系建立得不够完备和系统;研究各组分含量变化对强度的影响主要采用“单因素变化法”或者“一维线性模型”。另外,纤维强韧化技术在矿渣粉煤灰基地聚合物材料中的研究尚不多见,尤其是动力学性能方面的研究更是少之又少。因此,相关方面的课题亟待开展。本书正是笔者深入研究这个课题并总结多年研究成果撰写而成的。

本书论述了纤维增强矿渣粉煤灰基地聚合物材料的制备体系和动力学性能。其主要内容包括基于响应曲面设计方法测试了静态力学性能,建立了矿渣粉煤灰基地聚合物材料的强度体系,并进行了预测和对比较验证;从基本情况、经济效益、社会效益、环境效益以及综合评价入手,对纤维增强矿渣粉煤灰基地聚合物进行了全面的效益评估;从地聚合物的生产工艺、地聚合物混凝土的配合比设计、纤维增强地聚合物混凝土的制备工艺三个方面阐述了纤维增强矿渣粉煤灰基地聚合物材料的制备技术;对 $\Phi 100\text{mm}$ SHPB 试验技术进行了理论研究,提出了应力脉冲整形的目标,并基于此,通过波形整形技术,得到了理想的应力脉冲,保证了试验

的有效性;采用玄武岩纤维和碳纤维作为强韧化材料,制备了碳纤维增强地聚合物混凝土和玄武岩纤维增强地聚合物混凝土,测试了其静动力特性并建立了本构模型,进行了对比试验研究。

本书由许金余、赵德辉、罗鑫撰写,由赵国藩院士审校。李为民、苏灏扬、任韦波、王志坤参与了试验研究、数据整理的部分工作,聂良学、朱靖塞等同志参与了部分图表的绘制。在此,谨向帮助完成本书的同志表示衷心的感谢!

由于水平有限,书中难免存在不妥之处,恳切希望专家、同行和读者予以批评指正。

著 者

2014年10月于西安

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 国内外研究现状	6
1.3 主要研究内容	23
第二章 矿渣粉煤灰基地聚合物的强度体系	25
2.1 引言	25
2.2 响应曲面分析法原理	25
2.3 基于响应曲面分析的强度试验	30
2.4 各因素对抗压强度的影响规律	36
2.5 强度体系的预测及验证	39
2.6 小结	40
第三章 矿渣粉煤灰基地聚合物的效益评估	42
3.1 引言	42
3.2 基本情况	42
3.3 经济效应评价	47
3.4 社会效应评价	47
3.5 环境效应评价	48
3.6 综合评价	48
3.7 小结	49
第四章 纤维增强矿渣粉煤灰基地聚合物混凝土的制备	50
4.1 引言	50
4.2 地聚合物的生产工艺	50
4.3 地聚合物混凝土的配合比设计	51
4.4 纤维增强地聚合物混凝土的制备工艺	55

4.5 小结	57
第五章 分离式 Hopkinson 压杆试验技术	58
5.1 引言	58
5.2 Hopkinson 压杆试验系统	58
5.3 数据测试及处理	60
5.4 理想加载波形	61
5.5 波形整形技术	67
5.6 试验有效性	68
5.7 小结	78
第六章 玄武岩纤维增强地聚合物混凝土的静动力特性	79
6.1 玄武岩纤维概述	79
6.2 玄武岩纤维增强地聚合物混凝土的准静态力学特性	84
6.3 玄武岩纤维增强地聚合物混凝土的动力特性	87
6.4 小结	112
第七章 碳纤维增强地聚合物混凝土的静动力特性	114
7.1 碳纤维概述	114
7.2 碳纤维增强地聚合物混凝土的准静态力学特性	117
7.3 碳纤维增强地聚合物混凝土的动力试验	118
7.4 碳纤维增强地聚合物混凝土的动力特性	122
7.5 玄武岩纤维与碳纤维对地聚合物混凝土强韧化效应的对比	132
7.6 小结	133
第八章 纤维增强地聚合物混凝土的动态本构模型	135
8.1 引言	135
8.2 率型非线性黏弹性本构模型	135
8.3 冲压损伤统计本构模型	140
8.4 动态本构模型的应用算例	151
8.5 小结	155

第九章 本书的主要结论及进一步研究的内容·····	157
9.1 主要结论 ·····	157
9.2 进一步研究的内容 ·····	160
参考文献·····	161

第一章 绪 论

1.1 研究背景

胶凝材料学科只有紧密结合时代发展形势才能更好地满足需求,从而促进自身的发展。因此,如何结合时代需求,利用自身的优势,在解决矛盾的同时促进该学科的大跨步发展是一个值得深入思考的课题。

据有关资料显示,目前在经济发展系统中胶凝材料的研究面临下述几方面的具体情况。

1.1.1 水泥工业现状

水泥是目前建材市场上最主要的水硬性胶凝材料。水泥工业^[1]在推动国民经济发展中起着举足轻重的作用。然而由此产生的高资源消耗、高能源消耗、高污染物排放,已经给我国资源、能源的合理利用和环境保护带来了巨大的压力^[2]。

(1)高资源消耗。据调研,生产1 t水泥熟料(约1.43 t水泥)约需0.2 t黏土、0.02 t铁、0.05 t石膏和1.5 t不可再生的石灰石资源。而目前我国已探明的可用于水泥生产的石灰石矿物储量约为 4.5×10^{10} t,可开采利用的量约为 2.5×10^{10} t。2009年,我国的水泥产量已经达到 1.5×10^9 t,假定以后每年水泥需求量约为 1.5×10^9 t(事实上,需求量是不断增加的),同时石灰石资源仅用于水泥生产,照此速度发展,若不采取必要的措施,十几年之后石灰石资源就要耗尽。

(2)高能源消耗。1 t水泥的生产需要约0.84 t煤炭,约800度电,那么每年将耗煤多达 1.26×10^9 t,耗电约 1.4×10^{12} 度。

(3)高污染物排放。水泥生产过程中,分解石灰石和燃烧煤炭均排放大量的粉尘和有害气体。具体关系见表1.1。

表 1.1 水泥产业消耗与大气负荷

水泥产量/t	粉尘/t	CO ₂ /t	NO _x /t	SO ₂ /t
1	0.08	5.25	0.015	0.007

以上问题在我国表现得尤为突出,主要有以下两方面的原因。

(1)我国的矿山开采利用率低下,与国外水平相比,同等储量的石灰石,中国只能用 10 年,而国外却可以用到 21 年以上。

(2)我国传统水泥企业较国外而言,存在两个问题:一是生产规模小、工艺落后、设备陈旧,因而生产效率、技术水平低下;二是生产集中度低。因此,造成了资源利用的浪费和更高的能源消耗。

由此分析,水泥工业的发展前景令人堪忧,其根源在于水泥作为传统的水硬性胶凝材料已慢慢度过其繁盛时期,开始走下坡路。这给我们一个启示:胶凝材料学科需要前进发展,必须进行本质上的变革,开发出新型的胶凝材料,以适应时代发展形势的需求。

1.1.2 工业废渣现状

长期以来,我国经济发展的模式是资源消耗型模式,从而导致产生大量的工业废渣(指工业生产过程中产生的固体废物,素有“放错地方的原料”之称)。随着国民经济的快速发展,工业废渣^[3]的产量逐年增加,1999 年约为 7.8×10^8 t,2004 年约为 1.2×10^9 t,而到 2009 年已达到 1.8×10^9 t,同时累计堆存量多达百亿吨,其主要出路是综合利用、贮存、处置,而大部分则排放至自然环境,目前综合利用率仅为 60%。我国固体废渣很少进行无害化处置,导致大量土地被占用,环境严重污染。目前,由于固体废渣产生量有增无减,又缺乏对其综合治理,因而固体废渣污染的控制已成为我国的重要环境问题之一。

在诸多工业固体废物中,粉煤灰和矿渣占据了绝大部分。

粉煤灰是燃煤电厂与各种燃煤设备排放的一种固体废弃物。据报道,2009 年中国粉煤灰产量已达到 3.75×10^8 t,对粉煤灰的处理,目前我国以灰场贮灰为主要堆存手段,至今累计堆存量已达 1.5×10^9 t,按每万吨粉煤灰需堆场^[4] 1.4 km^2 ,需堆场 $2.1 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。以灰场贮灰每吨粉煤灰需综合处理费 20~40 元,则每年的综合处理费就需 75~150 亿元。而且,煤炭中的有害重金属和放射性物质,在燃烧后以较高浓度留存于粉煤灰中。据 2010 年《煤炭的真实成本——粉煤灰调查报告》中指出,粉煤灰中共测出 20 多种对环境和人体健康有害的重金属、化合物等物质。虽然粉煤灰中重金属等物质的浓度低于某些工业污染,但由于粉煤灰排放量巨大,最终释放到环境中的有害物质总量仍然相当庞大,对地表水质、植被、人畜造成极坏的影响,故粉煤灰的后续管理也需要付出很大的经济代价。

以上问题将随着世界电力需求量不断攀升而变得更加严重,据报道,从 2002 年起整个世界的电力需求一直保持一个稳步上升的趋势,经济发展推动了世界电

力的需求。根据美国能源信息署 2006 年的展望,从 2004—2030 年预计全球发电量将增长一倍,从绝对数量来看,未来 20 年中国和美国是最主要的净电力消费增长国家,但在美国,新兴的风力发电和太阳能发电已经占据了一定的市场份额,而在中国,煤电在整个电力中的比例一直保持在 79% 以上的高位。这就导致作为火力发电的必然产物的粉煤灰今后将呈现出爆炸式的增长。

粒化高炉矿渣是将炼铁高炉的熔融矿渣急速冷却而成的松软颗粒。随着我国钢铁工业的发展,高炉矿渣排量日益增多,历年来已经堆积矿渣近 1.5×10^8 t,占地约 1 000 km²。为了处理这些废渣,国家每年花费巨额资金修筑排渣场和铁路线,浪费了大量人力物力。国外高炉矿渣的综合利用是在 20 世纪中期开始发展起来的。目前,欧美一些发达国家已做到当年排渣,当年用完,全部实现了资源化;而我国高炉矿渣的利用率在 85% 左右,但整体利用水平不高,剩余的仍然继续堆积,不仅占用了大量的农田,阻碍交通、河流,而且还污染毒化土壤、水体和大气,严重影响了生态环境,造成明显或潜在的经济损失和资源浪费。

由此可见,如果能提高工业废渣的利用率,变废为宝,将对多方面产生巨大的变革。一方面,减少了为处理这些工业废渣而引起的人力、财力、物力的耗费;另一方面,又开发了成为其他产品的原料,达到双向节约、互相利用的目的。因此,工业废渣循环利用以实现双赢的局面是值得研究的课题,而其中循环利用技术是问题的关键。

1.1.3 国际经济发展趋势

20 世纪 70 年代以来,全球发展思路与发展战略^[5-6]逐步出现了重大转折,即由单纯或片面追求经济增长的发展逐步转变为以人为本的、在环境上和社会上可持续的发展,并提出了一系列的发展期望。

1972 年,在瑞典斯德哥尔摩召开的联合国人类环境大会上,发布了《人类环境宣言》。该宣言强调环境与发展的密切关系,指出为了人民的利益,各国政府有责任将发展同环境的保护与改善协调起来。

1987 年,联合国环境与发展委员会提出了“既满足当代人的需要,又不对后代人满足其需要的能力构成危害的发展”的“可持续发展”的指导原则。

1992 年,在巴西里约热内卢召开的世界首脑会议上,“环境与发展”主题成为人类环境意识发展的一个里程碑,开辟了可持续发展的广阔前景,是人类生态环境意识的一大飞跃。

1997 年,在联合国制定的《发展议程》中提出,“发展是使所有人们过上更高质量生活的一项多维事业。经济发展、社会发展、环境保护,这些都是可持续发展的

各个相互依存和相互作用的成分。”

1997 年 12 月,由联合国气候变化框架公约的京都议定书旨在遏制全球气候变暖,并对如何缓解气候变化及如何应对气候变化等问题做出了详细的规定和具有法律强制力的 CO₂ 排放目标。

2010 年 11 月 4 日,国际能源署(IEA)、复旦大学能源经济与战略中心以及上海能源学会召开了最新版本《能源技术展望 2010(ETP2010)》的发布会。ETP2010 指出,在能源行业,气候变化的威胁是近年来关注的焦点,需要一场基于低碳技术广泛应用的能源革命来应对气候变化的挑战,并通过与基线(Baseline)情景对比,指出实施 Blue Map 情景的将拥有完全不一样的未来,但这需要世界范围内发电和工业、建筑、交通运输等方面的变革。

2012 年,联合国可持续发展大会集中讨论了两个主题:绿色经济在可持续发展和消除贫穷方面作用,可持续发展的体制框架。

2013 年,全球 CEO 发展大会指出,传统工业模式的负面影响越来越严重,造成了生态破坏和对自然资源的持续消耗,以后的发展必须着眼于可持续和绿色发展。

由此可见,国际上各方面组织均表达了这样一个期望:经济发展必须走可持续和低碳路线。

1.1.4 国内经济发展政策

我国在经济方面制定了一系列的政策和发展策略^[7]。1994 年,我国制定了《中国 21 世纪议程》,对社会和经济的可持续发展以及资源的合理利用与保护确定了总的指导思想、发展模式和具体行动纲领。

国家在国民经济和社会发展“十五”计划中指出,重点支持“低污染、节能、节土、利废的多功能新型建筑材料”及“工业废弃物、低品位资源、燃料等综合利用的新途径、新领域的研究开发”的项目研究,同时,在国家建材工业“十五”规划中也提到“从可持续发展和环境保护的高度出发,利用工业废料来生产和发展新型水泥。”

2002 年 6 月 29 日通过的《中华人民共和国清洁生产促进法》明确提出,“提高资源利用效率,减少和避免污染物的产生,保护和改善环境,保障人体健康,促进经济与社会可持续发展”。

2006 年开始实施的国家“十一五”规划提出了发展循环经济、建设资源节约型和环境友好型社会的任务,主要是针对我国在新世纪新阶段的发展中遇到的资源约束和环境污染的矛盾,要用发展的思路和途径来解决。

2007 年,党的十七大报告就提出“建设生态文明,基本形成节约能源资源和保

护生态环境的产业结构、增长方式、消费模式”的理念,为可持续发展指明了方向,也使人们更加关注低碳经济的崛起。

国家“十二五”生态文明和可持续发展的课题研究,涉及了绿色发展的内容,包括绿色经济、循环经济和低碳经济等议题,目的是追求我国经济社会发展的可持续性,或者说用尽可能少的资源消耗和尽可能小的环境污染实现我国的工业化和城市化。

《中国低碳经济发展报告 2012》蓝皮书中指出,发展低碳经济已经成为中国实现经济可持续发展、应对气候变化的战略选择。

2012 年,有关部委组织了“中国能源安全与低碳经济的政策和实践”研究,旨在促进国内与世界的交流与合作,为本国政府提供有效的政策建议,为世界的可持续发展作出贡献。

2012 年,党的十八大报告中提出以绿色、循环、低碳发展为核心的生态文明建设。2013 年,十八届三中全会进一步提出和深化了生态文明制度建设。

由此可见,我国对经济的循环发展以及与能源、资源、环境间的相互协调表示了迫切期望,并提出了具体要求。

1.1.5 系统解决问题的关键

通过以上分析可知,现如今经济发展的体系中,水泥工业以及电力和钢铁等行业的发展与宏观调控、政策指引下的经济整体发展趋势是相悖的,从哲学角度讲,矛盾的存在是发展、变革的条件,因此亟待提出系统解决问题的方法。

本书将经济发展作为一个系统,而存在的相关问题作为其中的子项,以此来统筹全局,进行系统分析,如图 1.1 所示。

图 1.1 中,碱激发胶凝材料(2006 年)^[8]是指由具有火山灰活性或潜在水硬性的原料与碱性激发剂制备而成的胶凝材料。该胶凝材料的出现表明,在一定的技术条件下,工业废渣可在碱性物质的激发下生成具有胶凝性质的产物。地聚合物材料是碱激发胶凝材料中的一类,是一种由碱激发硅铝质材料而形成的胶凝材料,为能有效地利用矿渣和粉煤灰,以其为主要原料,可制备得到新型胶凝材料——矿渣粉煤灰基地聚合物材料(Slag-Fly ash-based Geopolymeric Materials, SFGMs)。结合图中分析可知,SFGMs 的应用既能减少对环境产生的不利影响又能有效地利用工业废渣,同时符合国际经济发展趋势和国家的整体经济发展政策,给矛盾的解决和变革的发生带来了希望,具有广阔的发展前景,值得进行广泛而深入的系统性的研究。

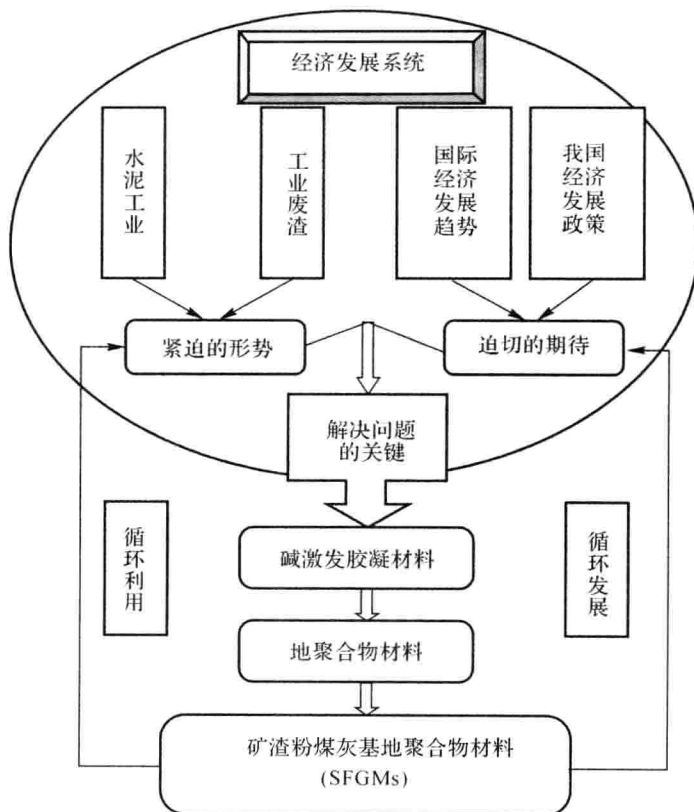


图 1.1 系统分析图

1.2 国内外研究现状

矿渣粉煤灰基地聚合物材料的制备、基本特性及其纤维增强技术,以及动态力学性能的研究均尚处于探索阶段。现在从下述三方面——碱激发胶凝材料、地聚合物材料的强韧化技术、混凝土类材料的动态力学性能研究——系统评述国内外研究现状。

1.2.1 碱激发胶凝材料

碱激发胶凝材料的产生最早可追溯到 1940 年。比利时科学家 Purdon(1940

年)^[9]通过试验研究发现,NaOH 在水泥硬化过程中可起到催化作用,于是首次对矿渣、碱及碱性盐组成的胶凝体系进行了广泛的实验室研究,并提出“碱激发”理论。20 世纪 50 年代,苏联^[10-12]对碱激发胶凝材料开展了大量的系统研究,成功开发了碱矿渣水泥,并于 60 年代就把这种胶凝材料应用于建筑业,并提出“碱液反应机理”。20 世纪 70 年代,法国 Joseph Davidovits 教授^[13]开发出了地聚合物,随后,又对材料的结构、合成工艺和性能(如机械性能、热性能、抗化学腐蚀性能等)进行了系统的研究。

碱激发胶凝材料由于其具备的优异性能和环保生态等独特之处而激发了全球研究者的极大热情,促进了胶凝材料科学的加速发展。现今,对碱激发胶凝材料的研究主要集中在碱矿渣水泥和地聚合物两大重要分支上。

1.2.1.1 碱矿渣水泥

碱矿渣水泥是以具有潜在活性的工业冶炼废渣为主体,掺加一定量的碱组分配制而成的一类新型胶凝体系的统称,主要原材料为冲天炉渣、镍铁废渣、电热磷酸废渣、铜矿渣、波特兰水泥熔渣、碱激发剂等。现在,从以下几方面阐述研究成果和现状。

(1) 活性激发及反应机理。碱矿渣水泥中,活性被激发^[14]的主要是 Ca 和 Si,激发主要通过两种方式完成。第一,物理激发^[15],即对冶炼废渣进行粉磨,从而使颗粒变细,提高了比表面积,增大了水化反应的界面。在粉磨过程中,强烈的机械冲击、剪切、磨削作用和颗粒间的相互挤压、碰撞作用,促使矿渣玻璃体发生部分解聚,使得颗粒表面和内部产生大量的微裂缝,这样化学激发物质更容易进入玻璃体结构的内部空穴中,促进矿渣的分解和溶解。第二,化学激发,即在冶炼废渣中掺加化学激发物质,促使矿渣中的化学键断裂,发生解聚反应。由此可见,物理激发是基础,为化学激发创造优越的条件。

碱矿渣水泥的化学激发剂^[16-17]包括两大类:碱激发和水解呈碱性的盐类激发,主要应用集中在液体水玻璃、NaOH 以及复合碱上。国内外学者^[18-21]对反应机理的研究表明,不同的激发剂可能会有不一样的反应机理,而且不同的学者对同一激发剂作用下的反应机理的看法也是不同的。

当采用液体水玻璃激发时,国内学者^[13,22-23]认为,水化反应首先从矿渣玻璃体表面开始,表面上的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 吸附碱介质中的 OH^- ,而 O^{2-} 则吸附质子形成氢氧化物和水,使表面结构被破坏,进而玻璃体解体、溶解,最后反应得到 C—S—H 凝胶。水化过程可划分为以下 3 个阶段。

1) 水化初期。从加水(碱液)后约 20 min 内,矿渣尚未参与水化反应,主要是水玻璃水解生成 NaOH 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

2)水化早期。水玻璃继续水解,生成更多的 OH^- , 它们与矿渣表面作用而使玻璃体解体溶解, C—S—H 凝胶开始形成。这时,从固液反应逐渐转为以扩散控制的固相反应阶段,水泥浆体的比表面积大大增加。

3)水化后期。这是反应的加速和稳定阶段。在此阶段,由于玻璃体表面结构已被完全破坏, OH^- 等离子由表面可以快速扩散到矿渣玻璃体内部,与活性阳离子发生激烈的反应,生成大量的 C—S—H 凝胶。

Zhou Huanhai 等(1993 年)^[24]认为,矿渣在水玻璃作用下的水化过程与硅酸盐水泥一样,可根据水泥水化放热曲线,把水化过程分为 5 个阶段:初始水化期、诱导期、加速期、衰退期和缓慢期,而且也可以用相同的假说解释各反应期。Shi Caijian and L. Robert Day(1995 年)^[25]在研究了不同碱组分的碱矿渣水泥水化过程中也提出了这个观点。

当采用 NaOH 激发时, P. V. Krivenko(1992 年)^[26]研究认为,根据 Na^+ 浓度在浆体溶液中随水化时间变化和水化进程,将其水化反应分为 3 个阶段。

第一阶段:玻璃体中, —Si—O—Si— , —Si—O—Al— 受 OH^- 作用而解体,生成过渡化合物 —Si—O— 。 Na^+ 和 OH^- 在这一阶段主要是对生成水化硅酸钙起催化作用。

第二阶段:已经解体的一 Si—O—Si— 将再度聚合,形成不稳定的五配位 Si 中心离子,根据液相碱度与 SiO_2 的比例形成不同 C/S 比和不同结构的水化物。在 NaOH 作用下,主要形成低碱度的 C—S—H 凝胶和类沸石类矿物,如钠沸石、变针硅钙石及混合碱-铝硅酸盐水化物,这一阶段就是碱金属离子参与反应。

第三阶段:水化形成的固相和胶体微粒形成晶体,同时导致水泥石结构的形成。

当为复合碱组分激发时,李立坤(1994 年)^[27]研究了以偏硅酸钠和水玻璃为碱组分的碱矿渣水泥的水化过程。他认为碱矿渣水泥的水化反应包括早期液相中沉淀钙质反应和随后的矿渣玻璃的碱催化水化反应,其可划分为 3 个阶段,过渡期、加速期和衰减期。在过渡期,水分通过初始水化产物层扩散到矿渣表面,只在表面水化,因而水化较缓和;随后反应区逐步向内扩展而增厚,由表面水化扩展为空间水化,参与水化的矿渣量增加,因而呈现“自动催化控制”的水化加速期;当在矿渣表面出现完全水化层时,矿渣水化进入减速期,并随着矿渣的大量水化,反应区便进入矿渣内部,导致水分扩散阻力的增长,逐渐控制了矿渣水化反应的速度,使其水化进入衰减期。

(2)反应产物。碱矿渣水泥反应产物的研究结果一直难有定论。

T. Kutti(1992 年)^[28]认为碱激发矿渣水化产物主要有两种,一种是类似于硅

酸盐水泥水化所形成的 C—S—H 凝胶,其 C/S 较低;另一种是富硅的凝胶体。

吴承宁等(1993 年)^[29]通过对碱激发矿渣胶凝材料的研究,认为其水化产物主要为隐晶质,如托勃莫来石型的低钙硅比水化硅酸钙,次要水化产物为黄长石或者沸石。

钟白茜和杨南如(1994 年)^[30]对水玻璃激发矿渣水化产物进行了 DTA 分析,他们认为其水化产物主要是 C—S—H 凝胶。

徐彬和蒲心诚等(1997 年)^[31]通过 XRD,DTA,IR 等测试手段对固态碱组分矿渣水泥的水化产物进行了大量研究。他们认为固态碱组分矿渣水泥的主要水化产物是沸石类矿物。其类型主要有四类,即板状自形的片沸石类矿物、杆状或柱状的钙沸石类矿物、立方体形的杆沸石类矿物以及无定形凝胶状的且化学组成上近似于片沸石的沸石类矿物。C—S—H 凝胶是次要水化产物,其形成主要在水化 24h 以前,在此之后数量不再增长。

Richardson 等(2000 年)^[32]认为矿渣玻璃体结构被碱破坏后再重新固化,水合硅酸钙是主要的最终产物,硅和钙是其主要组分,还生成水合铝硅酸钙凝胶、铝酸钙产物。

由上述可知,大多数研究者均认为,在液体碱组分的激发作用下,最终的水化产物与硅酸盐水泥有点相似,为 C/S 较低的低聚度的凝胶体,但水化产物中几乎没有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[33],而且水化过程与硅酸盐水泥存在本质的区别;在固态碱组分的激发作用下,主要为沸石类矿物。

(3) 理化性能。碱矿渣水泥具备一些优异的性能。例如,早强^[34],快凝快硬^[35],固化重金属离子^[36,37],但表现尤为突出的是耐久性^[38]方面。

1) 抗渗性高。水泥石的抗渗性主要取决于毛细孔的数量。毛细孔的数量低,水泥石的抗渗性就好,碱矿渣水泥的硬化浆体总隙率仅为 17.50%。研究表明^[39-40],碱矿渣混凝土的抗渗性标号在 B35~B40 以上,大大超过了普通硅酸盐水泥的抗渗标号 B2~B12。

2) 抗冻性好^[41]。碱矿渣水泥的抗渗性能高,水分及其他有害介质无法进入水泥石的内部,引起侵蚀,冰冻等破坏作用。研究发现,碱矿渣混凝土的抗冻指标可达 300~1 000 次冻融循环^[40],而普通水泥混凝土一般在 300 次以内。

3) 抗侵蚀性能优。碱矿渣水泥在海水中放置一年,强度仍然很高;在浓度为 2%的 MgSO_4 溶液中浸泡,强度保持不变;在稀酸溶液中,具有良好的稳定性^[39],强度不但没有降低,反而有所提高。

(4) 存在的问题。在生产和应用的过程中,发现碱矿渣水泥存在以下几方面的问题,制约其发展。