

“十三五”国家重点图书出版规划项目

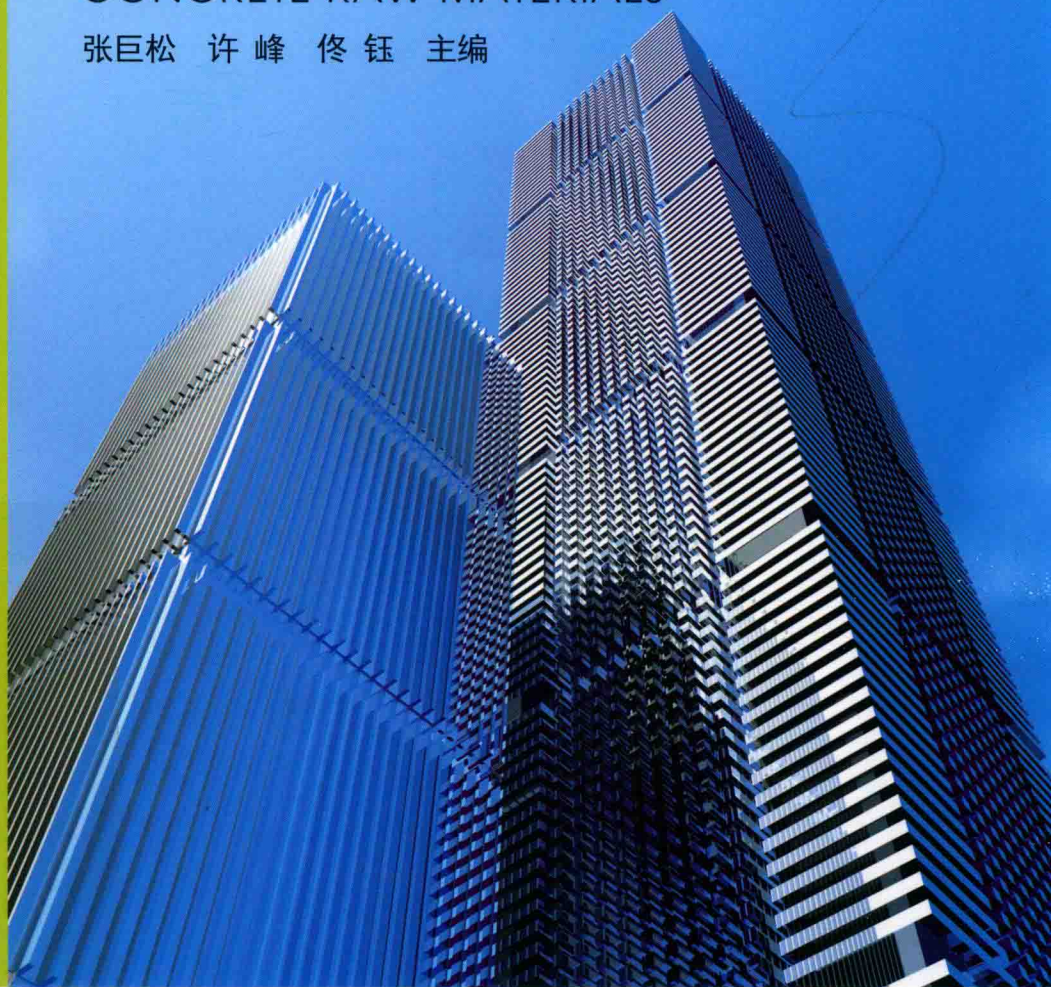
材料科学研究与工程技术/预拌混凝土系列

《预拌混凝土系列》总主编 张巨松

混凝土原材料

CONCRETE RAW MATERIALS

张巨松 许峰 佟钰 主编



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

本书系统地介绍水泥及水、骨料、化学外加剂、矿物掺合材料及矿物外加剂、混凝土用纤维各种原材料的来源、特性与应用,并着重介绍近些年来在混凝土中发挥巨大作用的双掺原料,即化学外加剂、矿物掺合材料及矿物外加剂。附录中列举了与混凝土原材料相关的标准规范。

本书适合作为混凝土从业者的入门指导书,也可用作无机非金属材料工程专业本、专科学生的教学参考书。

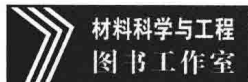
图书在版编目(CIP)数据

混凝土原材料 / 张巨松,许峰,佟钰主编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2019.1

ISBN 978—7—5603—7252—5

I. ①混… II. ①张…②许…③佟… III. ①混凝土—
原材料—高等学校—教材 IV. ①TU528.04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 023627 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 张 瑞

责任编辑 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451—86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 8.5 字数 148 千字

版 次 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978—7—5603—7252—5

定 价 38.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

丛书序

混凝土从近代水泥的第一个专利(1824 年)算起,发展到今天已经近两个世纪了,关于混凝土的发展历史专家们有着相近的看法。吴中伟院士在其所著的《膨胀混凝土》一书中总结:水泥混凝土科学历史上曾有过 3 次大突破:

- (1)19 世纪中叶至 20 世纪初,钢筋和预应力钢筋混凝土的诞生。
- (2)膨胀和自应力水泥混凝土的诞生。
- (3)外加剂的广泛应用。

黄大能教授在其著作中提出,水泥混凝土科学历史上曾有过 3 次大突破:

- (1)19 世纪中叶,法国首先出现钢筋混凝土。
- (2)1928 年,法国 E. Freyssinet 提出了混凝土收缩徐变理论,采用了高强钢丝,发明了预应力锚具,成为预应力混凝土的鼻祖、奠基人。
- (3)20 世纪 60 年代以来,外加剂新技术层出不穷。

材料科学在水泥混凝土科学中的表现可以理解为:

- (1)金属材料、无机非金属材料、高分子材料分别出现。
- (2)19 世纪中叶至 20 世纪初无机非金属材料 and 金属材料的复合。
- (3)20 世纪中叶金属材料、无机非金属材料和高分子材料的复合。

由此可见,人造三大材料即金属材料、无机非金属材料和高分子材料在水泥基材料中,于 20 世纪 60 年代完美复合。

1907 年,德国人最先取得混凝土输送泵的专利权;1927 年,德国的 Fritz Hell 设计制造了第一台得到成功应用的混凝土输送泵;荷兰人 J. C. Kooyman 在前人的基础上进行改进,于 1932 年成功地设计并制造出采用卧式缸的 Kooyman 混凝土输送泵;到 20 世纪 50 年代中叶,西德的 Torkret 公司首先设计出用水作为工作介质的混凝土输送泵,标志着混凝土输送泵的发展进入了一个新的阶段;1959 年西德的 Schwing 公司生产出第一台全液压混

凝土输送泵,混凝土输送泵的不断 development 也标志着泵送混凝土的快速发展。

1935 年,美国的 E. W. Scripture 首先研制成功了以木质素磺酸盐为主要成分的减水剂(商品名“Pozzolith”),于 1937 年获得专利,标志着普通减水剂的诞生;1954 年,制定了第一批混凝土外加剂检验标准;1962 年,日本花王石碱公司服部健一等人研制成功 β -萘磺酸甲醛缩合物钠盐(商品名“麦蒂”),即萘系高效减水剂;1964 年,联邦德国的 Aignesberger 等人研制成功三聚氰胺减水剂(商品名“Melment”),即树脂系高效减水剂,标志着高效减水剂的诞生。

20 世纪 60 年代,混凝土外加剂技术与混凝土泵技术结合诞生了混凝土的新时代——预拌混凝土。经过半个世纪的发展,预拌混凝土已基本成熟,为此,我们组织编写了《预拌混凝土系列》丛书,希望系统总结预拌混凝土的发展成果,为行业后来者的迅速成长铺路搭桥。

本系列丛书内容宽泛,加之作者水平有限,不当之处敬请读者指正!

总主编 张巨松
2017 年 12 月

前 言

材料科学发展到今天,公认的一个基本规律是:组成、结构和工艺决定着材料的性能。混凝土材料的发展毫无疑问地符合上述基本规律,但与金属、陶瓷和高分子材料相比,混凝土材料由于其组成庞杂,因此有其自身的很多特点,通过工艺手段改变混凝土结构的效果相对较差,主要手段就是通过改变组成,从而改变混凝土结构,最终达到改性的目的,可见混凝土的原材料对混凝土的结构及性能起着决定性的作用。

基于上述的认识,本书系统地介绍水泥及水、骨料、化学外加剂、矿物掺合材料及矿物外加剂、混凝土用纤维各种原材料的来源、特性与应用,着重介绍近些年来在混凝土中发挥巨大作用的双掺原料,即化学外加剂、矿物掺合材料及矿物外加剂。附录中列举了与混凝土原材料相关的标准规范。

本书编写人员及分工如下:沈阳建筑大学张巨松编写绪论,第1、2、5章,附录;沈阳建筑大学许峰编写第3章;沈阳建筑大学佟钰编写第4章。全书由张巨松统稿。

由于时间仓促,加之编写人员缺乏经验以及水平所限,书中难免有疏漏和不妥之处,恳请读者及同行专家给予指正并提出宝贵意见。

作 者
2018 年 12 月

目 录

绪 论	1
第 1 章 水泥及水	3
1.1 水泥的生产和组成	3
1.2 水泥的水化和凝结硬化	6
1.3 水泥石的侵蚀与防治	11
1.4 硅酸盐水泥的技术性能	14
1.5 通用水泥	17
1.6 特种水泥	24
1.7 水	31
第 2 章 骨 料	33
2.1 来 源	33
2.2 分 类	34
2.3 技术性能	35
2.4 轻 骨 料	45
第 3 章 化学外加剂	49
3.1 概 述	49
3.2 减 水 剂	54
3.3 引 气 剂	67
3.4 发 泡 剂	70
3.5 调 凝 剂	73
3.6 早 强 剂	77
3.7 膨 胀 剂	79
3.8 减 缩 剂	81
3.9 防 水 剂	84

目 录

3.10 其他外加剂	87
3.11 复合外加剂	88
第4章 矿物掺合料及矿物外加剂	91
4.1 作用与通性	91
4.2 粒化高炉矿渣粉	95
4.3 火山灰质材料	97
4.4 粉 煤 灰	100
4.5 硅 灰	103
4.6 其他品种的掺合料	105
4.7 复合矿物掺合料	111
4.8 矿物外加剂	112
第5章 混凝土用纤维	114
5.1 概 述	114
5.2 常用纤维增强材料	115
附录 混凝土原材料涉及的常用技术标准(规范)	122
参考文献	125

绪 论

自 1824 年波特兰水泥问世以来的近两百年时间里,水泥混凝土的生产技术和研究水平迅速发展。20 世纪初由于坍落度筒的应用和水灰比定则的提出,混凝土逐渐由工厂生产小型制品发展到施工现场生产更大的构筑物,尤其是 20 世纪 60 年代泵送混凝土的推广与普及,使混凝土的用量急速增加,应用范围日益扩大。至此,混凝土已成为世界上用量最大的人造材料之一。

目前,人类对一般水泥混凝土宏观堆聚结构的基本认识为:混凝土可以看作由水泥石、骨料和界面过渡区三部分构成的宏观堆聚结构复合材料。粗骨料在混凝土中杂乱、随机取向分布,并构成了混凝土的骨架结构,细骨料填充于粗骨料骨架的空隙中,水泥颗粒再进一步填充于粗、细骨料堆聚体的空隙中,随着矿物外加剂的应用,超细矿物外加剂又进一步填充了水泥颗粒的间隙,进一步增加了水泥石的密度,并通过界面过渡区将骨料黏结在一起,从而构成宏观上的混凝土块体。

上述这种结构能够稳定存在的最核心组分当然是水泥,水泥将粗骨料、细骨料、矿物外加剂超细粉牢牢地黏结在一起,形成了具有非凡的工作性、强度和耐久性的混凝土。水泥在当代超高强混凝土中除上述“胶”的功能外,同时也起到一级骨料的功能。当然,水泥离开了水是无法形成“胶”的,严格地讲上述除骨料外水泥的所有功能都是和水共同完成的,水的质和量对水泥混凝土的性能同样是十分重要的。

顾名思义,“骨料”在混凝土中起到骨架的重要作用,从技术角度看,惰性、高强骨料的存在使混凝土比单纯的水泥石具有更高的体积稳定性和更好的耐久性,当然良好的骨料级配可获得好的混凝土拌合物的工作性;从经济角度看,骨料比水泥便宜得多,作为水泥石的廉价填充材料,使混凝土获得了经济上的优势。

外加剂对混凝土的作用是十分巨大的,正如著名混凝土专家黄蕴元教授所说:“小小的外加剂改变了混凝土的整个世界,最具代表性的是减水剂,它很好地解决了工作性与强度的矛盾,因此全世界公认减水剂是混凝土的第五组分,也成为当代混凝土双掺技术之一。”

掺合料对混凝土的巨大作用应该是排在外加剂之后,作为细骨料的替

代物其作用发挥较早,其更大的作用是改变混凝土的性能,这种作用是在高效减水剂发挥作用后才能发挥,为此,其也成为当代混凝土双掺技术之一,被公认为混凝土的第六组分。

混凝土几乎与生俱来的缺点之一是脆性,为克服该问题,纤维早已成为混凝土在某些条件下的重要组分。

本书根据混凝土材料科学的最新研究进展,系统分析讨论了混凝土六大原材料及纤维的来源、特性与应用。

第 1 章 水泥及水

水泥(Cement):一种细磨材料,与水混合形成塑性浆体后,既能在空气中凝结硬化也能在水中凝结硬化,并保持强度和尺寸稳定性的无机水硬性胶凝材料。水泥是混凝土的最重要组成材料之一,也是决定混凝土性能的最重要部分。

水泥的种类很多,按《水泥的命名原则和术语》(GB/T 4131)规定,水泥根据用途和性能可分为通用水泥和特种水泥。通用水泥是指一般土木建筑工程通常采用的水泥,包括硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥六大硅酸盐系水泥。特种水泥是指具有特殊性能或用途的水泥,主要用于特殊或专门的建筑工程,例如,快硬硅酸盐水泥、中热/低热硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、白色/彩色硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥、油井水泥、砌筑水泥、道路水泥等。水泥也可按其组成为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥等类型。不同品种的水泥具有不同的特性,在选用时应予以注意。

1.1 水泥的生产和组成

硅酸盐水泥是硅酸盐系列水泥品种中最重要的一种,由水泥熟料和适量石膏共同粉磨制成,其生产工艺流程如图 1.1 所示。

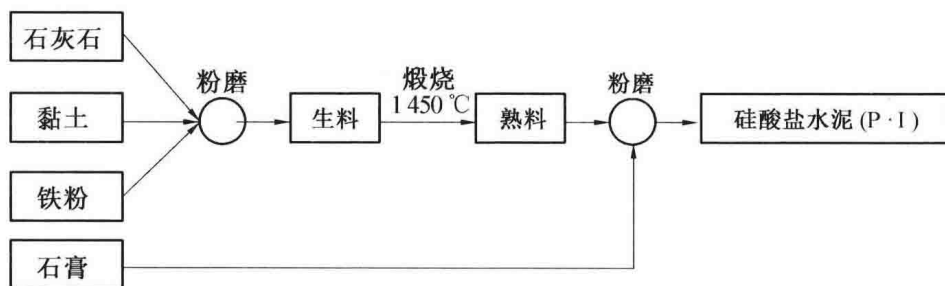


图 1.1 硅酸盐水泥生产工艺流程

1.1.1 硅酸盐水泥熟料

1. 硅酸盐水泥熟料的生产

硅酸盐水泥熟料的生产是以适当比例的石灰质原料(如石灰岩)、黏土质原料(如黏土、黏土质页岩)和少量校正原料(如铁矿粉)共同磨制成生料,将生料送入水泥窑(立窑或回转窑)中进行高温煅烧(约 1 450 ℃),生料经烧结成为熟料。硅酸盐水泥熟料化学成分及各成分的质量分数见表 1.1。

表 1.1 硅酸盐水泥熟料化学成分及各成分的质量分数

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
质量分数/%	20~24	4~7	2.5~6.5	62~68	<5

2. 硅酸盐水泥熟料的矿物组成及特性

硅酸盐水泥熟料主要矿物成分是:硅酸三钙(3CaO · SiO₂, 简式 C₃S)、硅酸二钙(2CaO · SiO₂, 简式 C₂S)、铝酸三钙(3CaO · Al₂O₃, 简式 C₃A)、铁铝酸四钙(4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃, 简式 C₄AF)。硅酸盐水泥熟料矿物的特性见表 1.2。

表 1.2 硅酸盐水泥熟料矿物的特性

矿物成分	质量分数/%	密度 /(g · cm ⁻³)	水化反应速率	水化放热量	强度
C ₃ S	37~60	3.25	快	大	高
C ₂ S	15~37	3.28	慢	小	早期低, 后期高
C ₃ A	7~15	3.04	最快	最大	低
C ₄ AF	10~18	3.77	快	中	低

硅酸盐水泥熟料是由上述各矿物组成的,由于各矿物特性不同,因此可通过调整配料比例和生产工艺,改变熟料矿物所占比例,制得性能不同的水泥。如提高 C₃S 质量分数,可制成高强水泥;提高 C₃S 和 C₃A 质量分数,可制得快硬水泥;降低 C₃A 和 C₃S 质量分数,提高 C₂S 质量分数,可制得中、低热水泥;提高 C₄AF 质量分数,降低 C₃A 质量分数,可制得道路水泥。上述通过较大幅度调整矿物成分比例所得的水泥属硅酸盐类特性水泥或专用水泥品种。

1.1.2 石膏缓凝剂

为调节水泥的凝结时间,在水泥生产过程中,将适量石膏与熟料共同粉磨。石膏的加入可以使水泥凝结速度减缓,使之便于施工操作。作为缓凝剂的石膏采用天然二水石膏、半水石膏、硬石膏或工业副产品石膏(磷石膏、盐石膏)。石膏掺加量一般为水泥质量的 3%~5%。

1.1.3 水泥混合材料

在硅酸盐类水泥中除硅酸盐水泥不掺任何混合材料外,其他几种水泥都掺入一定量的混合材料。混合材料按其性能和作用分为活性混合材料和非活性混合材料两大类。

1. 活性混合材料

具有火山灰性或潜在水硬性的矿物材料称为活性混合材料。火山灰性是指磨成细粉与消石灰和水拌和后,在湿空气中能够凝结硬化,并在水中继续硬化的性能;潜在水硬性是指磨成细粉与石膏粉和水拌和后,在湿空气中能够凝结硬化,并在水中继续硬化的性能。活性混合材料一般含有活性氧化硅、活性氧化铝等。常用的活性混合材料多为工业废渣或天然矿物材料,如粒化高炉矿渣、火山灰质混合材料、粉煤灰等。

(1)粒化高炉矿渣。高炉冶炼生铁时,浮在铁水表面的熔融物经急冷处理后得到的疏松颗粒状材料称为粒化高炉矿渣。如采用水淬急冷处理时,所得粒化高炉矿渣常称为水淬矿渣。粒化高炉矿渣的主要成分是 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 ,质量分数可达 90% 以上。由于经急冷处理,粒化高炉矿渣呈玻璃体,储有大量化学潜能。玻璃体结构中的活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3 ,在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用下,能与水生成新的水化产物(水化硅酸钙、水化铝酸钙)而产生胶凝作用。作为水泥的活性混合材料就是利用这种胶凝作用,使炼铁厂的废渣变成有用的材料。用作活性混合材料的粒化高炉矿渣和矿渣粉应符合国家标准《用于水泥中的粒化高炉矿渣》(GB/T 203)和《用于水泥和混凝土中的粒化高炉矿渣粉》(GB/T 18046)的有关规定。

(2)火山灰质混合材料。火山灰质混合材料的品种很多,天然矿物材料有:火山灰、凝灰岩、浮石、沸石、硅藻土等;工业废渣和人工制造的矿物材料有:自燃煤矸石、煅烧煤矸石、煤渣、烧页岩、烧黏土、硅灰等。此类材料的活性成分也是活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3 。国家标准《用于水泥中的火山灰质混合材料》(GB/T 2847)规定,掺 30% 火山灰质混合材料的水泥胶砂 28 d 抗压强度与硅酸盐水泥胶砂 28 d 抗压强度之比不得小于 0.65,作

为判断火山灰质混合材料火山灰性的主要依据。

(3)粉煤灰。由煤粉燃烧炉烟道气体中收集的粉末称为粉煤灰。粉煤灰的主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 和少量 CaO ,具有火山灰性。粉煤灰中含碳量越低,细小球形玻璃体越多,45 μm 以下细小颗粒越多则活性越高。粉煤灰化学成分与火山灰相近,与天然火山灰相比具有结构致密、比表面积小的特点,具体要求参见《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T 1596)。

此外还有一些活性混合材料,应符合国家标准《用于水泥和混凝土中的钢渣粉》(GB/T 20491)、《用于水泥和混凝土中的粒化电炉磷渣粉》(GB/T 26751)、《用于水泥和混凝土中的硅锰渣粉》(YB/T 4229)、《用于水泥和混凝土中的锂渣粉》(YB/T 4230)等的有关规定。

2. 非活性混合材料

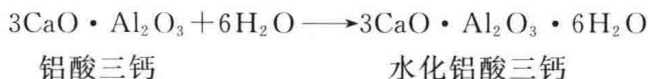
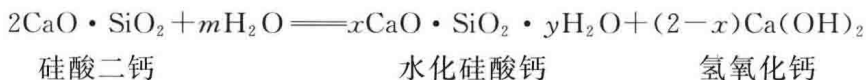
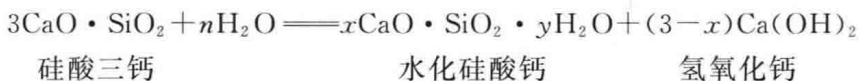
掺入水泥中主要起填充作用而又不损害水泥性能的矿物材料称为非活性混合材料,又称惰性混合材料、填充性混合材料。常用的有:石灰石、石英岩、黏土、慢冷矿渣以及不符合质量要求的活性混合材料,具体要求参见《用于水泥和混凝土中的铁尾矿粉》(YB/T 4561)等。

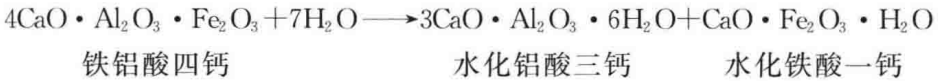
1.2 水泥的水化和凝结硬化

水泥加水拌和后成为可塑性水泥浆,水泥颗粒表面的矿物开始在水中溶解并与水发生水化反应,随着水化反应的进行,水泥浆体逐渐变稠失去可塑性,这一过程称为水泥的凝结。随着水泥水化的进一步进行,凝结了的水泥浆开始产生强度并逐渐发展成为坚硬的水泥石,这一过程称为硬化。水泥浆的凝结、硬化是水泥水化的外在反映,它是一个连续的、复杂的物理化学变化过程。

1.2.1 熟料矿物的水化反应

硅酸盐水泥熟料粉末与水接触,熟料矿物随即开始与水反应,生成水化产物并放出热量。其反应式如下:





上述4种主要矿物的水化反应中,硅酸三钙水化反应速度快、水化放热量大,所生成的水化硅酸钙几乎不溶于水,呈胶体微粒析出,逐渐成为具有较高强度的凝胶。生成的氢氧化钙初始阶段溶于水,很快达到饱和并结晶析出,以后的水化反应是在氢氧化钙的饱和溶液中进行的。

硅酸二钙与水的反应和硅酸三钙相似,只是反应速率较低、水化放热量小,生成物中氢氧化钙较少。

铝酸三钙与水反应速度极快,水化放热量很大,所生成水化铝酸三钙溶于水,其中一部分会与石膏发生反应,生成不溶于水的水化硫铝酸钙晶体,其余部分会吸收溶液中的氢氧化钙最终成为水化铝酸四钙晶体,强度很低。

铁铝酸四钙与水反应,水化速度较高,水化热和强度较低,除生成水化铝酸三钙外,还生成水化铁酸一钙,它也将在溶液中吸收氢氧化钙而提高碱度。水化铁酸一钙溶解度很小,呈现胶体微粒析出,最后形成凝胶。

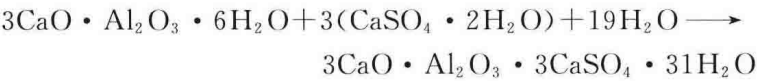
综上所述,忽略一些次要、少量成分,则硅酸盐水泥熟料矿物与水反应后,生成的主要水化产物为:水化硅酸钙和水化铁酸钙凝胶、氢氧化钙、水化铝酸钙和水化硫铝酸钙晶体。在完全水化的水泥石中,凝胶体约占70%,氢氧化钙约占20%。几种水化产物的微观形貌如图1.2所示。



图 1.2 几种水化产物的微观形貌

1.2.2 石膏的缓凝作用

石膏在水泥水化过程初期参与水化反应,与最初生成的水化铝酸钙反应,反应式如下:



上述反应生成的三硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, 又称高硫型水化硫铝酸钙、钙矾石, 简称 AFt)不溶于水, 呈针状晶体沉积在水泥颗粒表面, 抑制了水化速度极快的铝酸三钙与水的反应, 使水泥凝结速度减慢, 起可靠的缓凝作用。水化硫铝酸钙晶体也称为钙矾石晶体, 水泥完全硬化后, 钙矾石晶体约占 7%, 它不仅在水泥水化初期起缓凝作用, 而且会提高水泥的早期强度, 待水化过程中硫消耗后, 高硫型水化硫铝酸钙将转化为单硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 又称低硫型水化硫铝酸钙, 简称 AFm)。

1.2.3 硅酸盐水泥的凝结硬化

水泥的水化凝结硬化是个非常复杂的过程。1882 年, 雷·查德里(法国)提出的结晶理论认为, 水泥水化过程是由于水泥在水中的溶解和水化物在溶液中的结晶沉淀, 这一理论也称为液相反应理论。1892 年, 米哈艾利斯(德国)提出的胶体理论认为, 水泥的水化反应是由于水直接进入熟料矿物内形成新的水化物, 引起晶格重排, 这一理论又称为固相反应理论。100 多年来, 水泥凝结硬化理论不断发展完善, 但至今仍有许多问题有待进一步研究。下面仅将当前的一般看法做简要介绍。

硅酸盐水泥的凝结硬化过程一般按水化反应速率和水泥浆体结构特征分为: 初始反应期、潜伏期、凝结期和硬化期四个阶段, 见表 1.3。

表 1.3 水泥凝结硬化的几个划分阶段

凝结硬化过程	一般放热反应速度	一般持续时间	主要的物理化学变化
初始反应期	168 J/(g·h)	5~10 min	初始溶解和水化
潜伏期	4.2 J/(g·h)	1 h	凝胶体膜层围绕水泥颗粒成长
凝结期	在 6 h 内逐渐增加到 21 J/(g·h)	6 h	膜层破裂, 水泥颗粒进一步水化
硬化期	在 24 h 内逐渐降低到 4.2 J/(g·h)	6 h 至若干年	凝胶体填充毛细孔

1. 初始反应期

水泥与水接触立即发生水化反应, C_3S 水化生成的氢氧化钙溶于水

中,溶液 pH 迅速增大至 13,当溶液达到过饱和后,氢氧化钙开始结晶析出。同时暴露在颗粒表面的 C_3A 溶于水,并与溶于水的石膏反应,生成钙矾石结晶析出,附着在水泥颗粒表面。

2. 潜伏期

在初始反应期之后,由于水泥颗粒表面形成水化硅酸钙溶胶和钙矾石晶体构成的膜层,阻止了与水的接触使水化反应速度很慢,这一阶段水化放热量小,水化产物增加不多,水泥浆体仍保持塑性。

3. 凝结期

在潜伏期中,由于水缓慢穿透水泥颗粒表面的包裹膜,与矿物成分发生水化反应,而水化生成物穿透膜层的速度小于水分渗入膜层的速度,形成渗透压,导致水泥颗粒表面膜层破裂,使暴露出来的矿物进一步水化,结束了潜伏期。水泥水化产物体积约为水泥体积的 2.2 倍,生成的大量的水化产物填充在水泥颗粒之间的空间,水的消耗与水化产物的填充使水泥浆体逐渐变稠失去可塑性而凝结,水泥水化不同时期的微观形貌如图 1.3 所示。

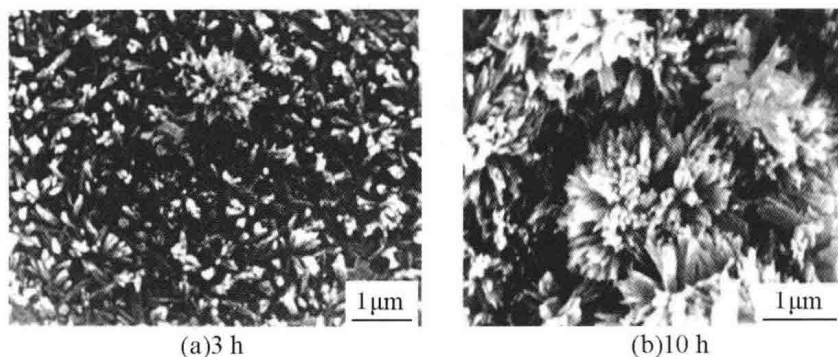


图 1.3 水泥水化不同时期的微观形貌

4. 硬化期

在凝结期以后,进入硬化期,水泥水化反应继续进行使结构更加密实,但放热速度逐渐下降,水泥水化反应越来越困难,一般认为以后的水化反应是以固相反应的形式进行的。在适当的温度、湿度条件下,水泥的硬化过程可持续若干年。水泥浆体硬化后形成坚硬的水泥石,水泥石是由凝胶体、晶体、未水化完的水泥颗粒以及固体颗粒间的毛细孔所组成的不匀质结构体。

水泥硬化过程中,最初 3 d 强度增长幅度大,3~7 d 强度增长率有所下降,7~28 d 强度增长率进一步下降,28 d 强度已达到较高水平,28 d 以

后强度虽然还会继续发展,但强度增长率却越来越小。水泥的凝结硬化过程示意图如图 1.4 所示。

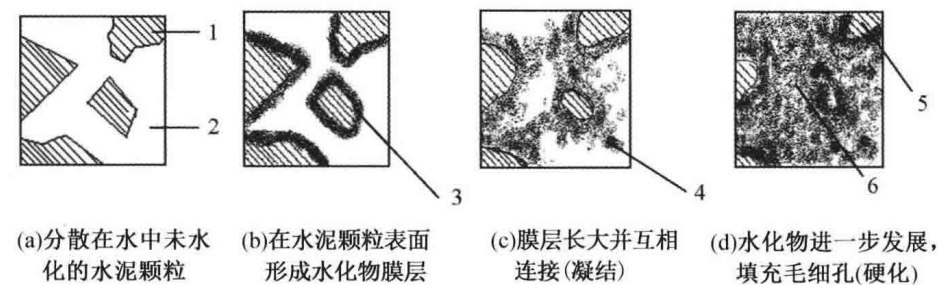


图 1.4 水泥的凝结硬化过程示意图

1—水泥颗粒;2—水分;3—凝胶;4—晶体;5—水泥颗粒的未水化内核;6—毛细孔

1.2.4 掺混合材料的硅酸盐水泥的凝结硬化

1. 活性混合材料在水泥水化中的作用

活性混合材料与水混合后,本身不会硬化,不起胶凝作用,即使个别品种能硬化,其硬化速度也极缓慢,强度很低。但在氢氧化钙溶液中活性混合材料会发生水化反应,在氢氧化钙饱和溶液中水化速度进行较快。

活性混合材料如粒化高炉矿渣、火山灰质混合材、粉煤灰,主要含有活性 SiO_2 和活性 Al_2O_3 。在遇到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2O 的情况下,其水化反应如下:



上述反应生成的水化产物能在空气中凝结硬化,并能在水中继续硬化,产生较高强度。

当液相中有石膏存在时,石膏还会与水化铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙。

氢氧化钙、石膏分别作为碱性激发剂、硫酸盐激发剂使活性混合材料的火山灰性、潜在水硬性得以发挥。

掺混合材料的硅酸盐类水泥的水化,首先是熟料矿物的水化,熟料矿物水化生成的氢氧化钙再与活性混合材料发生反应,生成水化硅酸钙和水化铝酸钙;当有石膏存在时,还会进一步反应生成水化硫铝酸钙。通常将活性混合材料参与的水化反应称为二次反应。

2. 活性混合材料对水泥性质的影响

掺入大量活性混合材料的水泥,由于熟料数量的相对减少,水泥中水