

摘 要

矿渣微粉以及粉煤灰等现在已成为水泥混凝土中必不可少的组分之一。人们通过向混凝土中掺加矿渣微粉或者粉煤灰中的一种来改善混凝土的某些性能,并取得了较好的效果,获得了良好的社会效益。虽然矿渣微粉和粉煤灰均能提高混凝土的许多性能,但二者掺加到混凝土中也会对混凝土的其他性能产生不利的影响。本课题考虑通过把矿渣微粉和粉煤灰复合掺加形成所谓的矿渣微粉-粉煤灰复合灰,研究矿渣微粉-粉煤灰复合灰对水泥胶砂、混凝土的性能影响,以期综合利用二者对混凝土不同性能的改善效果,获得性能优良的矿物掺合料。

本课题所用主要原材料包括:海豹牌 42.5# P.O.水泥、宝田生产的 S95 矿渣微粉,粉煤灰为两种,分别是华能电厂生产的高钙粉煤灰和宝钢电厂生产的普通粉煤灰等。矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺量分别为 20%、30%、40%和 50% (均为水泥的质量百分比),两种复合灰中粉煤灰含量变化为 0~80%。

本课题主要研究了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰两种复合灰掺合料对水泥胶砂以及混凝土的一系列物理力学性能的影响。物理力学性能包括水泥水化热的多少、水化热放热速率、水泥标准稠度需水量、水泥胶砂抗折强度、水泥胶砂抗压强度、混凝土的坍落度以及坍落度损失、混凝土抗压强度等。还讨论了这两种复合灰掺合料对混凝土的耐久性能的影响,主要包括混凝土抗碳化性能、抗氯离子侵蚀性能、抗气体渗透性能和抗冻融循环性能等。并通过分析混凝土孔结构的变化以及微观形貌分析探讨了这两种复合灰掺合料对水泥混凝土物理力学性能以及耐久性能的影响机理。

实验结果表明,矿渣微粉-粉煤灰复合灰能够明显延缓水泥水化速率,降低水化热值,显著增大了水泥标准稠度需水量,降低了混凝土坍落度,明显改善了混凝土坍落度经时损失的问题。矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均不利于水泥胶砂早期抗折强度和抗压强度的发展,但对水泥胶砂中后期抗折强度和抗压强度的发展影响很小,甚至有利于水泥胶砂中后期抗折强度和抗压强度的发展。矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰也均不利于混凝土早期和中后期抗压强度的发展,尤其是混凝土早期强度降低的

幅度更大。矿渣微粉-粉煤灰复合灰的掺加使得混凝土抗碳化性能有所降低，但仍具有良好的抗碳化性能。一定掺量和适当配比的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均能明显改善混凝土的抗氯离子侵蚀性能、抗气体渗透性能以及抗冻融循环性能。矿渣微粉-粉煤灰复合灰对混凝土性能的影响与复合灰中粉煤灰含量的多少以及复合灰掺量的大小密切相关。

而混凝土气体渗透系数随着复合灰中粉煤灰含量的增大则呈现出先逐渐降低而后又增大的趋势，复合灰中粉煤灰含量为 40%~50%时，混凝土气体渗透系数较小，抗气体渗透性能较好。一定掺量和适当配比的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均能够提高。混凝土冻融循环后的相对动弹性模量也均是随着复合灰中粉煤灰含量的增大而逐渐降低。复合灰掺量为 40%以上，粉煤灰含量为 60%时，混凝土抗冻融循环能力已经低于基准混凝土，不利于混凝土抗冻融性能的提高。

复合灰中粉煤灰含量的变化对混凝土性能也有着重要的影响。随着复合灰中粉煤灰含量的增大，水泥水化热及水化速率减小，水泥标准稠度需水量和混凝土坍落度呈现出逐渐增大的趋势，但混凝土坍落度经时损失值变化较小；而水泥胶砂抗折强度以及抗压强度则呈现出先增大而后又减小的趋势；混凝土抗压强度则呈现出逐渐减小的趋势。但高钙粉煤灰含量的变化影响相对较小。随着复合灰中粉煤灰含量的增大，混凝土抗碳化性能、抗氯离子侵蚀性能、抗气体渗透性能以及抗冻融循环性能均有所降低，但变化幅度很小。

由混凝土压汞孔结构以及断面微观形貌分析可知，矿渣微粉-粉煤灰复合灰中的矿渣微粉和粉煤灰参与水泥水化反应，生成了一定量水化产物，并且由于矿渣微粉和粉煤灰具有的微集料作用以及反应活性等效应，改善了混凝土孔结构和内部微观结构，使混凝土孔径细化，50nm 以下的孔增多，保证混凝土具有较高强度的同时，同时保证了混凝土具有良好的耐久性能。相比较而言，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰综合性能略优于矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰。通过综合分析矿渣微粉-粉煤灰复合灰对水泥胶砂、混凝土一系列性能的影响，认为复合灰掺量小于 40%，且粉煤灰含量在 60%以下的复合灰配比具有较好的实际应用价值。

关键词：复合灰；矿渣微粉；高钙粉煤灰；普通粉煤灰；物理力学性能；耐久性

Abstract

The paper mainly studies the influences of compound admixture with slag and fly ash on the properties of cement mortar and concrete, and hopes to get compound admixture with good properties through their different improvements on the different properties of concrete.

The main materials included Haibao 42.5# P.O. cement, S95 slag by Baotian Company, two kinds of fly ash, i.e. high calcium fly ash and ordinary fly ash. The mixture ratio of slag-ordinary fly ash compound admixture and slag-high calcium fly ash compound admixture to cement is 20%, 30%, 40%, 50%, respectively. The content of fly ash in these two kinds of compound admixtures is from 0 to 80%.

The influences of these two kinds of compound admixtures on physical properties, mechanical properties and durability of cement mortar and concrete were investigated in this paper. The physical and mechanical properties included hydration heat of cement, heat velocity, water consistency, flexural strength of mortar, compressive strength of mortar and concrete, and fluidity of concrete. The durability properties included carbonation resistance, chloride permeability, gas permeability and frost resistance. The microstructure of hardened paste was investigated by SEM and MIP, also the mechanism of compound admixture with slag and fly ash on properties of concrete was studied.

The results show that slag-fly ash compound admixtures greatly retard heat velocity of cement, reduce hydration heat and fluidity of cement, improve fluidity loss resistance, but increase water ratio for water consistency. These two kinds of compound admixtures are both against the development of flexural strength and compressive strength of cement mortar, and against the development of compressive strength of concrete. Especially the early-aged strength remarkably decreased. Carbonation resistance of concrete with slag-fly ash compound admixtures depressed to a certain extent, but remained higher. These two kinds of compound admixtures with proper adulteration both remarkably improve chloride permeability, gas

permeability and frost resistance of concrete. The influences of slag-fly ash compound admixture on the properties of concrete are nearly relative to the content of fly ash in compound admixture and the adulteration of slag-fly ash compound admixture.

The micro-morphology and the pore structure of concrete show that slag-fly ash compound admixture improves the microstructure of concrete, minishes the pore diameter, and the pore with diameter less than 50nm increases. Concrete mixed with slag-fly ash compound admixture can have higher strength and good durability. The reasons are that slag and fly ash can reduce porosity with their utility of physical compacting and react with cement to form some hydration product. Slag-high fly ash compound admixture is a bit better than slag-ordinary fly ash compound admixture.

In a sum, Compound admixture with its adulteration being not more than 40% and the proportion of fly ash in it being not more than 60% can keep concrete have a series of better performance and has good practical value.

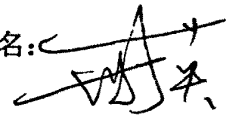
Key words: Compound admixture; Slag; High calcium fly ash; ordinary fly ash;
Physical and mechanical properties; Durability.

声 明

本人郑重声明：本论文是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，撰写成硕士学位论文《矿渣微粉-粉煤灰复合灰的研究开发》。除论文中已注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表或未公开发表的成果。

本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：



2004年3月4日

第一章 前言

混凝土的应用已有一百多年的历史,现在混凝土已从传统的三组分四组分混凝土发展为五组分六组分混凝土。尤其是目前,混凝土材料科学和工程界都在进行高性能混凝土的研究工作,使用活性矿物掺合料可以配制出高强、大流动度、高耐久性的混凝土,而且这些矿物掺合料大都取材于工业废料,因此利用这些矿物掺合料不但可以配制满足技术要求的混凝土而且可以产生良好的经济效益和社会效益。在高性能混凝土的配制通常参加的活性矿物掺合料即是所谓的混凝土第六组分。第六组分通常为超细矿渣微粉、硅灰以及粉煤灰等矿物掺合料。现在矿物掺合料已成为混凝土中不可缺少的组分之一,其中粉煤灰和矿渣由于价格低廉且产量很大,是最为常用的矿物掺合料。

随着我国工业的不断腾飞,粉煤灰、矿渣等工业废渣的排放量逐年递增,如何合理利用工业废渣成为混凝土研究的主要领域。我国较早就对粉煤灰自身性能进行了研究,但由于人们总是担心粉煤灰的火山灰效应会消耗水化产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,使混凝土碱性降低,因此国内对粉煤灰混凝土的大规模应用争议颇多,影响了粉煤灰的实际应用。迄今为止,在工程中对粉煤灰的利用率依然很低,粉煤灰的掺量一般都在15%左右。实际上,粉煤灰的二次反应产物会填充在大的孔隙中,使混凝土趋向密实,所以适量的粉煤灰会使混凝土性能在满足使用要求的同时,降低混凝土的生产成本。

随着国际环保要求的提高,国内越来越重视环保产业的发展,加强工业废弃物的综合利用也是钢铁企业的重大难题。宝钢作为国内最大的钢铁企业,每年排放高炉矿渣250万吨,粉煤灰30万吨。由于宝钢对工业废弃物资源的归拢合并,资源综合利用的研究成为宝钢的重要研究方向。近年来,人们对矿渣混凝土的研究和应用已取得了显著的成就。但如何进一步提高工业废渣的利用率和利用效果仍是建筑材料行业研究的重点之一。

目前,国内外对于粉煤灰、矿渣微粉应用于混凝土,对混凝土的性能影响进行了很多理论和应用研究,并且获得了许多研究成果。但对于矿渣微粉、粉煤灰复合加入混凝土,对混凝土性能的复合影响以及影响机理方面的研究还较少,而且研究的还不够成熟。此外,由于高炉矿渣微粉的生产成本相对较高,在矿渣微

粉中加入一定量的粉煤灰，通过对二者混合改性之后，再作为混凝土第六组分掺入混凝土中，达到与掺加纯矿渣微粉相同的效果，这样混凝土既能满足使用要求，又能降低生产成本，获得一定的经济效益。

本研究力图通过研究宝钢矿渣微粉、粉煤灰复掺对水泥胶砂、混凝土物理力学性能、耐久性能方面的影响，以及探讨对性能影响的机理分析。在确保水泥胶砂、混凝土性能满足工程需要的情况下，找出矿渣微粉、粉煤灰复合掺加的最佳比例，力图最大限度的利用矿渣微粉和粉煤灰，变废为宝，以期获得更大的经济效益。

第二章 文献综述

第一节 概述

21 世纪将是高性能混凝土(HPC),特别是绿色高性能混凝土(GHPC)兴起和发展的时代。1994 年我国发布的《中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书》指出:“必须寻求一条人口、经济、社会、环境和资源相互协调,既能满足当代人的需求,而又不满足后代人需求的能力构成危害的可持续发展的道路。”发展绿色高性能混凝土正是充分利用各种工业废弃物,大力发展复合胶凝材料,最大可能地降低硅酸盐水泥用量,使混凝土工程技术走上可持续发展道路的必由之路。混凝土材料今后的研究和发展方向之一,即是将粉煤灰等工业废渣治理与生态环境治理和保护结合起来,发展生态环境友好型混凝土^[1]。

尤其是进入 90 年代,混凝土工程技术跨出了一大步。C60 混凝土已在一大批有影响的标志性工程中获得应用;C80 泵送混凝土也开始用于工程实践;混凝土外加剂进入了第三代水平,利用外加剂对混凝土进行改性,以适应各种特殊施工的技术要求,已被广大从事混凝土工程的技术人员掌握;大体积混凝土的施工技术水平达到国际先进水平;混凝土的一次泵送高程达到 382.5m,更是世界领先水平;粉煤灰的利用率达到 104%(即用于水泥和混凝土中的粉煤灰量已大于本市全年排放的粉煤灰量,从周边省、市调入部分粉煤灰),在世界上是罕见的;高钙粉煤灰应用技术已达到国际水平;矿渣微粉作为混凝土的掺合料,不但已用于工程实践,且多项技术指标已达到国际先进水平;“香格里拉大酒店”、“高登金融大厦”的预制外墙板及大型预制混凝土地下连续墙等产品各项技术参数和制作精度,代表了上海市预制混凝土构件的生产水平也已达到了国际先进水平。

混凝土掺合料技术的进步,实际上是混凝土材料科学技术进步的重要标志。混凝土掺合料应用技术的日趋成熟,复合胶凝材料的概念逐步被从事混凝土工程技术研究、开发、应用的科技人员接受。混凝土工业要走可持续发展的道路,胶凝材料的变革是必然的趋势。高效活性掺合料和硅酸盐水泥复合组成高效复合水泥基胶凝材料,是混凝土工业走“绿色道路”的必由之径。在混凝土中大量使用矿物细掺料,既提高了混凝土性能,又减少对水泥熟料产量的需求,减少石灰石天然资源的消耗;既减少烧熟料时 CO₂ 的排放,又因使用工业废料而保护环境,属于“绿色混凝土”;同时能降低混凝土成本,提高企业的经济效益。

第二节 粉煤灰在混凝土中的作用

随着我国电力工业的发展,粉煤灰的排放量和堆存量不断增加,目前我国每年排放粉煤灰 1 亿吨左右。由于我国粉煤灰利用率低,至 1998 年累计堆存量已达 11.5 亿吨,这给我国的生态环境造成了严重危害。我国近年来大力开展了对粉煤灰建筑材料的开发与应用,粉煤灰综合利用量由 1995 年的 5188 万吨增加到 2000 年的 7000 万吨,利用率由 43% 上升到 58%。我国“十五”规划在能源节约与资源综合利用中明确要求:到 2005 年,工业废渣综合利用率达到 60%,其中,粉煤灰综合利用率提高到 65%。粉煤灰在建筑材料上应用方面很多,如利用粉煤灰生产粉煤灰砖、粉煤灰砌块、粉煤灰加气混凝土砌块等,但粉煤灰最直接的用途还是用作水泥混合材和混凝土的矿物掺合料。

2.1 粉煤灰的产生、加工、成分、结构与性能

2.1.1 粉煤灰的产生和加工

粉煤灰是火力发电厂燃煤产生的一种工业废料,在以煤为燃料的火力发电厂中,煤炭在锅炉中燃烧后有两种固态残留物—灰和渣。随烟气从锅炉尾部排出的,主要经除尘器收集下来的固体颗粒即为粉煤灰,简称灰或飞灰;颗粒较大或成块状的,从炉膛底部收集出来的称为炉底渣,简称为渣或大渣。从综合利用角度讲的粉煤灰,一般也包括渣,即灰渣的统称^[2]。通过对收集下来的灰渣进行粉磨等工艺,形成具有一定细度的固体颗粒,则成为水泥混凝土用掺合料。

2.1.2 粉煤灰的成分

粉煤灰在未经加工分选之前称之为原状灰,根据其氧化钙含量不同,可分为低钙粉煤灰和高钙粉煤灰。其主要化学成分为活性 SiO_2 、 Al_2O_3 以及 Fe_2O_3 , 其次为 CaO 、 MgO 、 SO_3 及未燃烧的碳等。各种成分含量受到煤的来源、粉磨、燃烧条件以及灰的排放和存储条件的影响而有波动。我国 36 种低钙灰化学组列于表 2-1^[2]。

表 2-1 粉煤灰的化学组成 (%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	烧失量
平均值	50.6	27.2	7.0	2.8	1.2	0.3	0.5	1.3	8.2
波动范围	33.9~59.7	16.5~35.4	1.5~15.4	0.8~10.4	0.7~1.9	0~1.1	0.2~1.1	0.7~2.9	1.2~23.5

粉煤灰是煤粉中的粘土矿物（主要有高岭石、方解石等）随煤粉在锅炉中燃烧，经分解、烧结、熔融及冷却等过程形成的。当冷却速度快时，粉煤灰中玻璃体含量较大；相反，当冷却速度较慢时，晶体含量较大^[1]。粉煤灰的矿相组成主要是铝硅玻璃体，一般占 70%左右，除此之外，还有少量的莫来石（3 Al₂O₃·2SiO₂）、石英（α-SiO₂）、磁铁矿、赤铁矿等结晶矿物和未燃烧的碳粒。我国 32 个电厂的 68 种典型粉煤灰的矿物组成列于表 2-2^[2]。

表 2-2 粉煤灰的矿物组成 (%)

矿物名称	石英	莫来石	赤铁矿	磁铁矿	玻璃体
范围	0.9~18.5	2.7~34.1	0~4.7	0.4~13.8	50.2~79.0
均值	8.1	21.2	1.1	2.8	60.4

2.1.3 粉煤灰的性能

粉煤灰性能包括物理性能和工艺性能。其物理性能包括密度、堆积密度、细度及色泽。粉煤灰的密度主要与其化学成分及玻璃体的形貌特征有关。凡铁氧化物含量多，密实玻璃珠含量高的粉煤灰，其密度也大。粉煤灰的堆积密度同样也与颗粒组成及其含量有关。凡碳粒，特别是多孔碳和多孔玻璃体的含量高，则堆积密度值较低。另外，颗粒级配好，空隙率低的粉煤灰具有较高的堆积密度。粉煤灰的颜色可在乳白到灰黑色之间变化，主要与碳分的含量有关。我国 68 种典型粉煤灰的物理性能列于表 2-3^[2]。

表 2-3 粉煤灰的物理性能

项目	密度 (g/cm ³)	堆积密度 (kg/m ³)	密实度 (%)	筛余量 (%)		比表面积 (m ² /kg)	
				80 μm	45 μm	氮吸附法	透气法
范围	1.9~2.9	531~1261	25.6~47	0.6~77.8	13.4~97.3	800~19500	118~653
均值	2.1	780	36.5	22.2	59.8	3400	330

粉煤灰的工艺性能包括需水性、活性、细度等。粉煤灰需水性常用需水量比来表示，指在一定的流动度下，掺 30%粉煤灰胶砂混合料的需水量与基准胶砂需

水量的比值，以%表示。粉煤灰用作水泥混合材或混凝土掺合料时，其需水性直接影响拌和物的流动性和稳定性，而这种影响又与粉煤灰自身的品质有密切关系。粉煤灰的需水性主要取决于粉煤灰的颗粒结构特征，即其颗粒粒径、颗粒孔貌与孔结构特征^[4]。

粉煤灰的活性是指粉煤灰在常温和有水的条件下与氢氧化钙发生化学反应的能力。这种能力通常是当粉煤灰用作胶凝材料时评价其品质的重要指标。

低钙粉煤灰的活性组分为玻璃体，高钙粉煤灰中则是富钙玻璃体和一些有胶凝性的矿物。粉煤灰的活性不仅受到这些活性成分的支配，而且还受到各种颗粒的形貌和结构的影响。低钙粉煤灰中的玻璃体与结晶体之比越高，45 μm 以下的玻璃微珠越多，海绵状玻璃体颗粒碾碎和玻璃微珠表面碾破程度越高，粉煤灰内的碱性激发物质和硫酸盐激发物质的成分越多，粉煤灰的活性越高。粉煤灰玻璃微珠外层有致密的玻璃质表层，阻碍了粉煤灰与水的作用，如果能够碾破表层，就能够加速粉煤灰微珠与水的作用，因此磨细粉煤灰颗粒表面反应能力较大。对于高钙粉煤灰来说，当其加水后，粉煤灰中的活性矿物就开始反应，而其中的玻璃成分则可依靠粉煤灰自己提供的石灰进行火山灰反应，反应的速度也较快些。

粉煤灰在水泥浆体中的反应速度通常可以用两个指标来衡量：一是粉煤灰的反应程度；二是硬化浆体中氢氧化钙的含量。

材料的细度是表示材料磨细的程度或材料分散度的指标。细度对材料的水化硬化速度、需水量、和易性、放热速度及强度等均有影响，是重要的物理特性之一。一般来说，细度越细强度越高，但过细时，虽然会使强度增长较快，后期强度却有下降趋势，且带来需水量大、收缩大、混凝土耐久性降低等不利影响，而且会使得生产率降低、能耗大、成本高。一般而言，比表面积不超过 500-600m²/kg，否则既不经济，且得不偿失^[5]。

粉煤灰的性能取决于其玻璃化程度（玻璃体含量）、化学成分、矿物组成、细度和激活方式等。在混凝土中，主要应用的是粉煤灰的活性和细度。其中，铝硅玻璃体是粉煤灰活性的主要来源，含量越高，粉煤灰对混凝土的增强效果就越好^[6]。还有人认为粉煤灰的活性主要取决于其颗粒特征和矿物组成，并不需要考虑材料的化学成分和来源^[7]。

2.1.4 粉煤灰的颗粒组成和结构

粉煤灰属于火山灰质活性材料，其颗粒呈球形，粒径大多小于 $45\mu\text{m}$ 。粉煤灰的颗粒基本上是由低铁玻璃珠、高铁玻璃体、多孔玻璃体及碳粒组成。燃烧程度完全的粉煤灰基本上都是由玻璃珠组成的，燃烧程度不完全时，粉煤灰中的多孔玻璃体、多孔碳粒及焦碳含量则较高。低铁玻璃珠的颜色为乳白，其特点为高钙低铁。高铁玻璃珠以富集氧化铁而得名，其氧化铁含量达 $50\% \sim 60\%$ ，颜色为黑色。由于高铁玻璃珠有磁性，故又可称其为磁珠。多孔玻璃体的形貌特点是多孔而不规则，其化学成分的特点是低硅铝、低铁钙。碳粒在粉煤灰中大致有三种，即多孔碳、碎屑碳和碎片碳。

粉煤灰颗粒内部有一个核心，由实心的或空心的晶体和玻璃体构成。外部则由一层因初始晶化而形成的不均质体。表层则为由于相析出而形成的不均质体。M.J.Dudas 和 C.J.Warren 根据粉煤灰选择性溶解的研究结果，提出了粉煤灰玻璃体结构的模型^[8]。在该模型中，粉煤灰玻璃体颗粒最外层为一玻璃体组成的壳，在壳体表面或次表面有一些盐的沉积；在接近表面处，交错排列着晶相，主要是莫来石；内部则为玻璃质基体，并含有一些小的气泡。颗粒表面较内部富钙，与水容易质子化；而内部玻璃体则富硅，在参与火山灰反应的过程中作用不大。

2.2 粉煤灰效应及与水泥作用机理

2.2.1 粉煤灰效应

粉煤灰掺加到混凝土中，由于其物理作用和物理化学作用，粉煤灰对混凝土各种性能均有影响，可以减少用水量、泌水和离析，改善混凝土的和易性、稳定性以及均质性等。在水泥水化过程中，粉煤灰为水泥的水化进行提供更多反应场所，有利于硅酸盐相的水化，同时与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应发挥其胶凝作用^[9-10]。一般来说，粉煤灰效应可以分为三种基本效应：形态效应、活性效应和微集料效应^[11]。可以用此三种效应来解释为什么粉煤灰能够担当混凝土的基本材料。但是这三种效应并非是单独孤立的，而是形成了能够相互联系的系统，这三种粉煤灰基本效应实际上是同时共存的。

粉煤灰形态效应是泛指粉煤灰颗粒形貌、粗细、表面粗糙度、级配、内外结构等几何特征以及色度、密度等特征在混凝土中产生的效应。一般地说，粉煤灰形态效应就是物理效应，或者说是粉煤灰物理性状的作用对混凝土质量发生影响

的效应。粉煤灰形态效应的主要影响在于改变新拌混凝土的需水量和流变性质。粉煤灰形态效应综合了粉煤灰在混凝土中从结构到功能的转换,可以引起粉煤灰的减水、润滑、堵孔等一系列的正效应。

粉煤灰形态效应中,首要的是粉煤灰玻璃微珠颗粒所特有的物理性状,能使水泥颗粒的絮凝结构解絮和颗粒扩散,同时使混凝土内部结构降低粘度和降低颗粒之间的摩擦力。形态效应还能改善新拌混凝土的均匀性和稳定性,这对奠定硬化混凝土的初始结构有重要意义。此外,用粉煤灰取代部分水泥,水泥用量减少,水化热降低,这是形态效应和微集料效应的伴生效应。

粉煤灰的活性效应一般是指粉煤灰的火山灰活性反应和高钙粉煤灰的自硬的胶凝性质。此外,活性效应中包括碱性激发和硫酸盐激发以及自硬性矿物成分的作用。粉煤灰火山灰效应是一个十分复杂的过程,对于粉煤灰的活性成分、数量、反应速率、反应生成物也没有必要进行准确的定量,因为用活性效应的观点来看,火山灰反应主要取决于粉煤灰颗粒表面化学的和物理的特性,在很大程度上受到形态效应的支配,也包括微集料反应的影响,粉煤灰中起活性作用的玻璃微珠,在混凝土硬化初期,其表面吸附一层水膜,直接影响粉煤灰的火山灰反应以及粉煤灰混凝土的强度。此外,粉煤灰中的游离氧化钙、有效碱(氧化钾、氧化钠)、硫酸盐等化学成分对活性效应有较大的影响。

粉煤灰微集料效应是指粉煤灰的微细颗粒均匀分布于水泥浆体的基相之中,就像微细的集料。粉煤灰的微集料效应概念来自“微混凝土”,即将浆体中尚未水化的水泥颗粒视为“微集料”。粉煤灰微集料掺入混凝土中产生微集料效应的作用,似乎比未水化水泥颗粒的微集料作用更胜一筹。粉煤灰的微集料效应构成部分水泥颗粒和粉煤灰颗粒的连续微级配。最初的“微集料”只是硬化的水泥浆体中水泥颗粒尚未水化的粒芯。研究发现,未水化的水泥粒芯,不但其强度比水泥水化产物 CSH 凝胶的强度要高,而且它与凝胶的结合也好,所以认为微集料的存在有利于增加混凝土的强度。

2.2.2 粉煤灰与水泥作用机理

粉煤灰具有潜在的水化硬化作用,因为晶体发育不完整,存在大量的玻璃相,在硫酸盐、碱等激发剂的作用下,能具有较好的胶凝效应。水化过程是一个化学反应、成核结晶、扩散等微观层次的综合效应。水泥熟料水化反应发生之后,迅

速生成 CSH 凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体等新物相。水泥石中，粉煤灰的玻璃相从粉煤灰颗粒中被溶解出来，与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应。这种反应在粉煤灰颗粒的孔洞内部或缺陷中进行。有人认为是含钙高的孔隙溶液中，通过薄弱环节或粉煤灰玻璃体中的细小孔缝扩散，在玻璃体的内壁反应。当粉煤灰表面的玻璃体被 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 腐蚀溶解后，反应速度加快^[12]。

虽然粉煤灰的反应程度可以从水泥浆体中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的减少进行推算^[13]，国内外也均有人通过不同方法测定了粉煤灰的反应率^[14-15]，但是准确测试粉煤灰在粉煤灰-水泥-水相中的反应程度是很困难的。

2.3 粉煤灰对混凝土性能的影响

2.3.1 粉煤灰对物理力学性能的影响

磨细粉煤灰用于混凝土，由于粉煤灰的低水化热作用和水泥用量的减少，能够延缓水泥水化热峰值出现时间，降低水泥水化热值，改善混凝土和易性和施工操作性能，有利于减少混凝土收缩与裂缝，增加后期强度^[16-17]。很多研究表明，水泥水化反应引起的化学收缩会引起砂浆及混凝土的体积变化，可能会导致收缩裂缝的产生。粉煤灰的掺加则有利于改善混凝土的收缩，能够明显降低砂浆和混凝土的收缩以及高强混凝土的早期收缩开裂趋势^[18-19]。有研究认为粉煤灰的掺入在一定程度上可减少化学收缩，随粉煤灰掺量的增多，化学收缩随之减小，而随着粉煤灰细度增加，水泥浆体化学收缩则随之略有增大^[20]。也有研究认为粉煤灰掺量对混凝土早期和后期干缩的影响都较大^[21]。人们研究表明，粉煤灰降低了砂浆和混凝土的强度，且随粉煤灰掺量的增大，强度逐渐降低。但不同品质粉煤灰活性上的差异在宏观上对水泥砂浆强度影响甚微^[22]。

2.3.2 粉煤灰对耐久性能的影响

许多研究表明^[23-25]，虽然粉煤灰不能提高混凝土抗碳化性能，但具有相同等级强度时，即使混凝土养护较差，粉煤灰掺量为 15~30% 时，其碳化深度却相当于或略高于普通混凝土。对于强度等级相同的混凝土，粉煤灰掺量为 50% 时，其碳化速度远大于掺量为 0~30% 的混凝土^[23]。然而当混凝土中粉煤灰掺量较高时，可以通过适当的养护来减小碳化增大的可能性^[26]。Malami^[26]认为，掺加 4% 或 15% 的粉煤灰对碳化和孔隙率的影响极小，当掺量增加至 30% 以上时，影响很大。如果混凝土强度较低^[27]或所处的 CO_2 浓度较高^[28]，粉煤灰混凝土的碳化

深度会大于普通混凝土。粉煤灰混凝土采用超量取代水泥的方法对耐久性有很好的效果, 试验证明^[29], 超量取代对提高粉煤灰混凝土抗碳化能力的效果相当显著。需水量比较小的粉煤灰在一定的掺量和取代量范围内; 超量取代不但有减水作用, 而且能更好地发挥活性效应和微集料效应, 从而提高混凝土的耐久性^[30]。实验研究表明虽然混凝土的抗碳化性能随着粉煤灰掺量的上升而下降; 但如果掺量控制在一定范围内, 混凝土的抗碳化性能仍能满足工程要求; 粉煤灰和矿渣粉的复掺能较大程度地改善粉煤灰混凝土的抗碳化性能^[31]。

虽然粉煤灰的掺入对混凝土抗碳化性能不利, 但粉煤灰可以改善混凝土内的孔使其细化, 从而降低混凝土渗透性^[32-34]。Thomas 和 Matthews^[35]对粉煤灰混凝土的氧气渗透性进行了研究, 与不加粉煤灰的混凝土相比, 粉煤灰的取代量为 15%、30% 和 50% 时, 其渗透性分别降低了 50%、60% 和 80%。有研究结果表明^[36-37], 粉煤灰水泥浆体渗透性与养护龄期和养护温度有密切关系。随着养护龄期的延长, 粉煤灰水泥浆体渗透性剧烈降低, 其原因主要是因为粉煤灰的火山灰反应改善了混凝土的结构。但渗透性发生变化的龄期与养护温度有密切关系。而且混凝土的渗透性与抗压强度并不具有很好的相关性, 尤其是在养护龄期较长时, 相关性更差。

国内外有关资料表明^[38-40], 粉煤灰混凝土的抗冻融能力随粉煤灰掺量的增加而降低。但也有研究认为^[41], 水胶比在 0.25-0.27 范围内, 不掺引气剂, 随粉煤灰掺量的增大, 混凝土抗冻融耐久性能提高; 掺入引气剂后, 随粉煤灰掺量增大, 混凝土抗冻融耐久性能有先升后降的趋势。

2.3.3 粉煤灰对混凝土微结构的影响

混凝土的性质, 如强度、渗透性与耐久性, 受水泥石与骨料的界面的影响很大。普通混凝土界面过渡层是多孔的, 水泥基材料的集料与浆体之间的界面区域生长的晶体存在取向性, 界面区域的水化产物晶体尺寸较大, 水化产物有向界面富集的趋势, 且定向排列着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, 有大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在骨料的表面上^[42]。但掺入粉煤灰后, 有效地降低了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在骨料表面上的生长及结晶成核作用, 使得晶体富集现象下降, 界面处的水化层致密度增加, 界面结构得到改善, 使砂浆和混凝土明显地密实。而且由于火山灰反应, 在粉煤灰颗粒表面及周围, 生成许多 C-S-H 和 C-A-H 及其它相, 消耗了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。但是在界面过渡层, 如果粉

煤灰掺量过大,粉煤灰颗粒直接与骨料接触,这些粉煤灰颗粒未参与水化之前,也会降低水泥浆与骨料的粘结,而且粉煤灰表面吸水,使过渡层多孔疏松,成为薄弱区域^[43]。

2.4 粉煤灰在混凝土中的应用现状

粉煤灰属于火山灰质活性材料,粉煤灰颗粒呈球形,粒径大多小于 $45\mu\text{m}$,作为细粉掺合料用于混凝土中,不仅具有一定的活性效应,而且具有改善和易性、增加混凝土密实度的作用,同时有利于保护环境,因此粉煤灰在混凝土中的应用近年来受到普遍重视。国外对于粉煤灰的利用已取得了辉煌的成果。英国的很多重大工程中粉煤灰用量占胶结材料总量的50%左右,美国等先进国家已将粉煤灰混凝土商业化,粉煤灰取代水泥量为20%~30%左右。在80年代,灰渣销售率美国为20%左右,英国为45%,法国为50%。粉煤灰已成为混凝土中不可缺少的组分。

中国是世界上最大的煤资源国家之一,利用煤来发电是我国的主要能源政策。随着中国经济的巨大发展,粉煤灰排放量也迅速增加,目前粉煤灰年排量达到1.8亿吨。灰渣的堆放面积也达到了30万亩。由于我国的耕地、水和矿产资源的人均占有量都比较低,加上保护自然环境的建设要求的不断提高,在粉煤灰利用上必须加大力度,进一步扩大利用面,提高粉煤灰的利用率,最大限度的减少灰渣堆存占用土地面积,实现粉煤灰的资源回收的目的,达到保护环境的要求。迄今为止,粉煤灰已经在建材、建工、筑路、回填、农业以及废水处理等方面得到了较好的利用,而粉煤灰用作混凝土和砂浆的掺合料是利用粉煤灰的一个尤为重要途径,具有显著的社会经济效益。

粉煤灰用作水泥的活性混合材料,以及作为细粉填充材料直接掺入混凝土中的应用技术在我国已经有几十年的历史^[44]。研究粉煤灰在混凝土中的利用技术最早是在20世纪50年代初,但粉煤灰仅限于应用于水坝混凝土中。60年代,湿排粉煤灰在水工混凝土和大坝混凝土中得到大量推广和应用。20世纪80年代,科技工作者借助扫描电镜等先进设备,开展了粉煤灰形貌的研究,揭示了粉煤灰的“二次反应”及其对水泥水化过程贡献的机理,奠定了我国现代粉煤灰技术研究的基础^[45]。现在我国主要将粉煤灰应用在泵送(高强)混凝土、大体积混凝土、抗渗混凝土、碾压混凝土、三渣路面等方面。另外,粉煤灰在其它方面也得到了

大量的利用，例如，利用粉煤灰修筑高等级公路路堤，用作土木工程结构填筑，生产粉煤灰建筑材料(包括粉煤灰水泥、烧结粉煤灰砖、粉煤灰饰面砖、粉煤灰陶粒等)等等。

五十年来，我国粉煤灰综合利用科研成果并在实际生产中应用的主要有：(1) 作为胶凝材料用于生产粉煤灰水泥、替代黏土原料生产水泥、水泥混合材料、复合胶凝材料等；(2) 作为原材料用于生产各种粉煤灰砌块、粉煤灰烧结砖、复合板材等；(3) 在砂浆和混凝土方面，主要用于生产配制低标号混凝土、水工混凝土、道路混凝土、双灰混凝土、泵送混凝土、取代砂子配制砂浆、粉煤灰砂浆(无石灰膏)、高强混凝土、高性能混凝土等；(4) 在筑路与回填方面，用于路堤回填、矿井回填、建筑深基础回填等。此外，还可以利用粉煤灰生产轻质陶粒、轻质保温材料、粉煤灰微晶玻璃、粉煤灰泡沫陶瓷等。近年来，有关利用粉煤灰配制高强高性能混凝土的研究工作逐步增多^[12-17]。

在上海真正普及粉煤灰应用技术，直接把粉煤灰用于建筑工程用的混凝土中是 1978 年的事。然而，通过 20 余年的工程实践，尤其是粉煤灰在一批标志性建筑用混凝土中的应用，上海的粉煤灰应用技术在国内外已远远领先，在国际上也跨入了先进行列。经过几年的研究和开发，上海的高钙粉煤灰应用技术已在国内处于领先地位，《高钙粉煤灰混凝土应用技术规程》上海市地方标准的发布实施，代表了上海市粉煤灰在混凝土工程中应用的技术水平。现在上海市的粉煤灰利用率已经超过 100%，甚至需要从外省市购进粉煤灰。但就全国而言，粉煤灰的利用还远远不够，还有很大潜力待于挖掘。

第三节 矿渣微粉在混凝土中的作用

随着我国对环保的重视及对工业的开发利用,钢铁冶炼中副产品—粒化水淬高炉矿渣的高效利用逐渐为人们所重视,高层建筑的出现,对高强、高性能混凝土的需求日益增加,配制高强、早强、轻质、流态高性能混凝土的材料低成本开发是混凝土今后发展的一个重要方向,因此如何充分利用高炉矿渣微粉也成为摆在我们建材行业工作者面前的一个重要课题。

3.1 矿渣微粉的产生、加工、成分、结构与性能

3.1.1 矿渣微粉的产生和加工

矿渣微粉是将炼铁工业的副产品,即在高炉炼铁过程中,铁矿杂质中所含的 SiO_2 、 Al_2O_3 和石灰等熔剂在高温熔融状态下,化合生成的以铝硅酸钙和硅酸钙为主要组成的废渣加入少量助磨剂经超细粉磨后而得到的一种粉末状产品。

3.1.2 矿渣微粉的成分

矿渣微粉的主要化学成分与其原料矿渣基本相同,主要是 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO 、 Fe_2O_3 等氧化物。具有超高活性,将其作为掺合料掺入水泥混凝土中,这些活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 即可与水泥中 C_3S 和 C_2S 水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,进一步形成水化硅酸钙产物,填充于水泥混凝土的孔隙中,大幅度提高水泥混凝土的致密度,同时将强度较低的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体转化成了强度较高的水化硅酸钙凝胶,从而使水泥混凝土的一系列性能得到显著改善。

3.1.3 矿渣微粉的活性

高炉矿渣经水淬急冷,阻止矿物结晶,来不及形成稳定的矿物,而形成大量无定形玻璃体结构,这种玻璃体存储了一定化学能,具有较高的潜在活性,在激发剂的作用下与水化合产生胶凝性^[46]。被粉磨后的高炉矿渣微粉的活性与化学成分有关,而且与其颗粒群分布特征密切相关^[47-48]。 Al_2O_3 是矿渣微粉具有活性的主要组分,它除了以硅铝酸二钙的形式存在以外,还以不规则状的铝酸根出现在玻璃体内,在水与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的激发作用下能与 CaO 和 MgO 化合,矿渣微粉的活性通常随着 Al_2O_3 含量增多而提高。 CaO 、 MgO 含量高对矿渣微粉活性有利, SiO_2 在矿渣中能促进玻璃体的形成,但如果其含量过高,则降低矿渣微粉的活性。

矿渣微粉的活性不仅取决于它的化学成分，还取决于原料——矿渣的冷却条件：如果慢慢冷却，则其活性较小。若急剧冷却，则就可制取活性大的粒状矿渣。这是因为矿渣经过急速冷却，热熔矿渣的内部热量来不及散出，来不及形成结晶体而保持无定形的玻璃体，能贮存较多的化学能，表现出较大的活性^[49-50]。另据报道^[51]，水淬矿渣中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体主要以低的聚合态存在。一般低聚合度的组成越多，矿渣的活性越高。也有人将矿渣超细粉的活性分为固有活性和诱增活性。前者是由矿渣的化学组成和结构决定的，后者则随细度的变化而变化，比表面积越大，则诱增活性越大^[52]。

3.2 矿渣微粉与水泥的作用机理

3.2.1 矿渣微粉在混凝土中的效应

矿渣微粉在混凝土中具有微集料效应和微晶核效应^[53]。

矿渣微粉的微集料效应可以理解为，混凝土可视为连续级配的颗粒堆积体系，粗集料的间隙由细集料填充，细集料的间隙由水泥颗粒填充，而水泥颗粒之间的间隙则需要更细的颗粒来填充。矿渣微粉的细度比水泥颗粒细，在混凝土中起到了更细颗粒的作用，因而改善了混凝土的孔结构，降低了孔隙率并减少了孔径的尺寸，使混凝土形成了密实充填结构和细观层次的自紧密堆积体系。从而有效地改善并提高了混凝土的综合性能，使混凝土不仅具有较好的物理力学性能还提高了耐久性的某些性能。

矿渣微粉的胶凝性虽然与硅酸盐水泥相比是较弱的，但它能为水泥水化体系起到微晶核效应的作用，能加速水泥水化反应的进程并为水化产物提供了充裕的空间，改善了水泥水化产物分布的均匀性，使水泥石结构比较致密，从而使混凝土具有较好的力学性能^[54]。

矿渣微粉可以改善混凝土中水泥浆体与集料间的界面结构。混凝土中水泥浆体与集料间的界面区由于富集了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体而成为混凝土性能的薄弱环节。矿渣微粉掺入混凝土中能吸收 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 产生二次水化反应，从而改善了界面区 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的取向度，降低了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量，还减小了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的尺寸。不仅有利于混凝土力学性能的提高，对某些混凝土耐久性也能得到改善。

矿渣微粉还可以减少了水泥初期水化产物的相互搭接^[54]。在水泥水化初期，矿渣微粉分布并包裹在水泥颗粒的表面，起到了延缓和减少水泥初期水化产物相

互搭接的隔离作用。因此也具有一些减水作用而增大混凝土的坍落度，并且使坍落度经时损失有所改善。矿渣微粉还具有一定的保水性，能改善混凝土的粘聚性和泌水性。因此，矿渣微粉混凝土具有良好的和易性。

3.2.2 矿渣微粉与水泥作用机理

矿渣水泥硬化时，将发生一系列的物理化学反应过程。矿渣水泥熟料部分内的一些矿物发生水化和水解作用，其反应与普通水泥相同。另外，矿渣玻璃质部分活性 Al_2O_3 和 SiO_2 在熟料水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用下生成水化铝酸盐和水化硅酸盐。除此之外，新的水化生成物还将发生胶凝和结晶的物理过程^[50]。磨细的矿渣微粉单独和水的反应是非常缓慢的，但在加入到硅酸盐水泥熟料中后，水泥熟料矿物 C_3S 很快与水反应，生成水化硅酸盐的同时析出氢氧化钙， Ca^{2+} 可以对高炉矿渣微粉中的玻璃体起激发的作用，使玻璃体中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的聚合体，主要是聚合的 Si-O-Si 键解离，生成聚合度小的硅酸盐阴离子，它们和 C_3S 水化析出的 Ca^{2+} 反应，生成新的水化硅酸钙。原来存在于矿渣微粉中的一些离子，如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 等也同时进入溶液，生成相应的水化硅酸钙、水化铝酸钙以及钙矾石等^[51]。

3.3 矿渣微粉对混凝土性能的影响

矿渣微粉作为混凝土的掺合料，不仅能等量取代水泥，具有较好的经济效益，而且还能显著地改善、提高混凝土的综合性能。矿渣微粉混凝土的初凝时间与终凝时间比普通混凝土有所延缓，但幅度不大。矿渣微粉能改善混凝土的流动性、泌水性。可显著降低水泥混凝土的水化热，水化放热速度慢，有利于防止大体积混凝土内部温升引起的裂缝，适用于配制大体积混凝土。矿渣微粉混凝土的早期强度比普通混凝土略低，但后期强度增长明显高于普通混凝土。矿渣微粉（超细）还可以改善混凝土对不同养护的敏感性。但矿渣微粉增大了高性能混凝土 3 天前的自收缩值^[18]。矿渣微粉混凝土的抗渗性明显好于普通混凝土，而且抗氯离子、硫酸盐的侵蚀能力也大大强于普通混凝土，另外矿渣微粉混凝土的抗冻性、抗碳化性能也较优良，对碱集料反应也有一定的抑制作用^[55-56]。

人们研究认为，混凝土中加入矿渣后，可以改善水泥基材料的集料与浆体之间的界面结构，且随着矿渣微粉掺量的增大，界面效应减弱；随着矿渣微粉细度

的提高,改善界面结构的能力增强,粉煤灰或矿渣微粉的加入,均可促使材料孔结构向小孔方向发展^[43,57]。

3.4 矿渣微粉在混凝土中的应用现状

矿渣微粉作为掺合料在混凝土中的应用,起始于 20 世纪 50 年代末期,南非的工程技术人员将矿渣磨细(即成为矿渣微粉)后作为一个组分材料掺入到混凝土中^[53]。之后,南非、英国、美国、加拿大、日本等先后单独用细磨的粒化高炉矿渣粉取代一定量的水泥作为混凝土掺合料用于混凝土中^[58]。到了 60 年代,随着粉磨工艺的发展及商品混凝土的兴起,矿渣微粉作为水泥混合材和高性能混凝土掺合料得到更广泛地利用。80 年代以来,美、日、英、法、加拿大、奥地利等国家相继制订了国家标准,使得矿渣微粉混凝土技术得到了极大的发展^[6-7,59-60]。

粒化高炉矿渣作水泥混合材生产矿渣水泥在我国也已有近五十年历史,并早已被我国广大生产及施工技术人员所熟知。但由于水淬矿渣比水泥熟料难磨,所以在水泥中矿渣粒度较粗。除了较细的颗粒活性得到发挥外,较粗颗粒矿渣活性没有得到发挥,仅起到微集料的作用。因此,矿渣的应用受到一定的限制。近几年,随着先进粉磨设备的引进和粉磨技术的提高,矿渣微粉作为活性掺合料的应用技术逐渐受到重视。随着我国经济的发展,商品混凝土的需求量越来越大。磨细矿渣微粉可用于各种类型的结构混凝土的配制。矿渣微粉是在粉磨厂单独制备,其细度可根据要求加以改变。它与水泥的配合比例可按工程的要求和特点在拌制过程中加以调整,故在混凝土的制备过程中有很大的灵活性。矿渣微粉作为掺合料,不但能降低混凝土的成本(每方约降低 10~20 元),经济效益可观,而且能有效利用矿渣资源,解决环保问题,完全符合可持续发展的思想和战略。由于它具有配制高强度混凝土、产品体积稳定性好、有抗硫酸盐和抗海水腐蚀性、制造致密、低溶出、抗污水性和降低混凝土水灰比或提高施工性能、降低和延缓水化热等众多优点,矿渣微粉适用于配制普通混凝土、大体积混凝土、高性能混凝土、硫酸盐侵蚀严重的一些海洋工程、码头、水库、隧道工程用混凝土等等。矿渣微粉作为掺合料在混凝土中的应用会有良好的情景^[61]。

从 90 年代开始,冶金部建筑研究总院工业渣处理利用研究室等科研单位研究工业渣粉作高性能混凝土掺合料取得成功,尔后,冶金总院试验厂生产了近万

吨掺合料，用于首都机场扩建工程和北京的其它工程^[62]。现在，由于这项技术的巨大潜力，其发展速度和在技术水平、经济效益两个方面取得的成绩特别可观。自 1997 年上海市建委成立“高炉矿渣微粉生产技术开发应用研究”项目课题组后，采取了产、学、研结合的道路，通过短短二年的研究开发，取得一大批可喜的成果。特别是“矿渣微粉 C80 泵送混凝土”、“大体积混凝土工程用矿渣微粉混凝土应用技术”、“矿渣微粉混凝土耐久性研究”、“宝钢高炉矿渣微粉混凝土应用研究”、“双掺磨细矿渣及高钙粉煤灰混凝土的最优配比及性能”等一批矿渣微粉的应用技术和材性研究课题的完成，把上海市矿渣微粉应用技术提高到了较高的水平。上海市为了加强对矿渣微粉产品的质量监督管理，保证建设工程材料质量，规范建材市场行为，还于 1999 年专门颁布实施了上海市矿渣微粉产品准用管理实施细则。

上海基础建设需用大量水泥，而本地生产的水泥只能满足 50%左右。从环保、节能、减少二氧化碳引起的温室效应的角度看，以及从烧水泥需浪费大量的矿石、粘土来看，在水泥中大量掺入矿渣微粉和粉煤灰等矿物掺合料，已是水泥行业的发展趋势和技改方向。为了在上海尽快形成矿渣微粉的生产及应用体系，宝钢率先走出了第一步，首先从日本引进了日本川崎的 CK-310 立磨生产线进行矿渣微粉的生产。接着在生产线的少量基础混凝土中掺入了大量的矿渣微粉进行实例应用。已被用于上海教育电视台综合楼、浦东国际金融大厦等设施建设以及上海市各重大市政工程。其中，高性能海洋工程混凝土掺合料被大小洋山深水港工程定为指定产品，首批 3000 吨高性能海洋工程混凝土掺合料已发往大小洋山深水港施工现场^[63]。

第四节 粉煤灰和矿渣微粉的应用前景

近年来,我国建筑业迅猛发展,基础设施和民用住宅建设的数量大大超过以往。因此,建筑施工企业对混凝土技术性能、技术指标提出了更新更高的要求。现在利用粉煤灰和矿渣微粉来替代混凝土中部分水泥已成为水泥混凝土行业的首选。大量研究表明,在混凝土中掺加粉煤灰或矿渣微粉,不仅具有较好的经济效益和社会效益,而且有很好的技术效益,如粉煤灰对混凝土的密实度、抗渗性、耐化学侵蚀以及后期强度均有提高和改善作用,而在混凝土中掺入矿渣微粉则对混凝土的多项物理力学性能以及耐久性能有利。到目前为止,人们对粉煤灰混凝土和矿渣微粉混凝土已有比较清楚的了解和认识,并取得了大量的研究和应用成果。但对于混凝土中掺加矿渣微粉与粉煤灰复合形成的掺合料后,其性能的变化还无系统的研究和深入的探索。

吴中伟院士^[64]曾提出中心质假说,按照中心质假说,由粉煤灰、水泥熟料、矿渣微粉等组成的各级中心质增多(即 H/L 粒子比增大),各中心质间距离缩短,有利的中心质效应增多,中心质网络骨架得到强化。同时由于次中心质多级配,相对于普通混凝土其孔隙率要低、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数量减少,水泥水化生成纤维状 CSH (低钙)使水泥界面的取向程度下降,对混凝土的抗渗、抗侵蚀、抗冻性和耐久性有好的改善;又由于大量使用掺合料,使单方混凝土水泥用量下降对混凝土碱集料反应起到抑制作用并降低混凝土水化热宜于炎热季节和大体积混凝土的施工。掺和料叠加使用技术可使混凝土次中心质形成多级配,叠加效应使矿物细掺料的优势充分发挥,缺陷相互弥补,可使混凝土达到增强、耐久、易于施工、节约水泥、减少自然资源、能源的浪费等效果,是材料发展的又一新领域。而且全国还有大量粉煤灰亟待使用。因此对矿渣微粉和粉煤灰等矿物掺合料复合使用于混凝土中,对混凝土水胶比、强度、施工性、耐久性能、经济性等进行综合分析,以充分利用我国工业废料,走可持续发展的“绿色混凝土”道路,是今后混凝土发展的一个新方向,具有显著的社会经济效益。

第三章 本论文研究目的、内容及其意义

随着人们对混凝土技术进步及水泥应用技术的重视,已在高性能混凝土中掺加大量矿渣微粉掺合料来替代水泥,并且矿渣微粉可替代混凝土中 30%~70% 的水泥用量,并能改变混凝土的多种性能。据初步调查,目前北京、上海矿渣微粉已供不应求,并且随着矿渣资源的短缺,矿渣微粉市场销售价格已逼近水泥的价格,利用矿渣微粉取代水泥所带来的经济效益已较低。另一方面,很多粉煤灰资源由于没有得到合理科学的利用,使粉煤灰的应用效应未能得到最大的发挥。因此,研究在矿渣微粉中加入一定量的粉煤灰,探讨二者形成的矿渣微粉-粉煤灰复合灰掺合料对水泥、混凝土性能的影响具有重要意义。

本研究的目的是从经济角度以及混凝土性能方面,找出既能满足使用要求,又较为经济的矿渣微粉-粉煤灰复合灰掺合料配合比,为宝钢两种原料的高附加值应用找到出路,获得较好的社会效益和经济效益。本论文主要研究了上海宝田新型建材有限公司生产的 S95 矿渣微粉与普通粉煤灰复合掺加组成的掺合料以及 S95 矿渣微粉与高钙粉煤灰复合掺加组成的掺合料对水泥砂浆、混凝土的一系列物理力学性能以及耐久性能的影响。并利用扫描电镜和压汞仪进行分析矿渣微粉-粉煤灰复合灰掺合料对水泥砂浆、混凝土的微观形貌和孔结构。

主要研究内容包括:研究不同掺量、不同配比的复合灰对水泥水化热、稠度、砂浆抗折强度、抗压强度、对混凝土流动性、坍落度、强度的影响,研究不同掺量、不同配比的复合灰对混凝土耐久性能的影响(包括混凝土抗碳化性能、抗氯离子侵蚀性能、抗气体渗透性能、抗冻融性能等等),同时通过压汞孔分析以及扫描电镜研究分析不同掺量、不同配比的复合灰对混凝土的孔结构和微观形貌的影响。

通过本论文的研究,选择出性能达到 S95 矿渣微粉的矿渣微粉-粉煤灰复合灰掺合料,将其应用于混凝土中,既能保证混凝土的品质和性能,又可更多地利用粉煤灰,降低成本,获得更好的经济效益和社会效益。

第四章 试 验

第一节 原材料

1.1 水泥

宝山水泥厂生产的海豹牌 42.5# P.O.水泥, 其品质指标达到 GB175-1999 的规定, 其物理性能如表 4-1 所示, 化学组成如表 4-2 所示, 其颗粒度分布如表 4-3 和图 4-1 所示。

表 4-1 水泥的物理性能

凝结时间 (h:min)		密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /kg)	80μm 筛余 (%)	抗折强度 (MPa)		抗压强度 (MPa)		安定性
初凝	终凝				3d	28d	3d	28d	
1:50	3:10	3.11	332	0.2	5.6	7.7	31.6	51.1	合格

表 4-2 化学组成

名 称	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SrO (%)	BaO (%)	MnO (%)
水泥	21.5	5.80	63.0	2.70	2.09	0.40	0.56	3.55	--	0.13	0.09	--	0.16
矿渣微粉	34.4	14.9	41.6	1.00	7.80	0.70	0.30	2.40	--	--	--	--	0.30
普通粉煤灰	52.7	30.5	6.38	4.32	1.46	1.26	0.96	0.72	0.56	0.30	0.16	0.13	0.06
高钙粉煤灰	52.0	23.1	9.68	8.58	1.63	0.88	1.36	1.27	0.58	0.28	0.14	0.20	0.17

表 4-3 颗粒度分布 (v%)

名 称	<1μm	<10μm	<100μm	≤1000μm
水 泥	5.72	62.9	99.97	100
矿渣微粉	4.79	50.3	100	100
普通粉煤灰	3.08	31.6	96.0	100
高钙粉煤灰	4.65	53.4	98.0	100

1.2 粉煤灰

1. 华能电厂生产的高钙粉煤灰;
2. 宝钢电厂生产的普通粉煤灰;

两种粉煤灰化学成分见表 4-2, 颗粒度分布见表 4-3 及图 4-2 和图 4-3 所示。

1.3 矿渣微粉

上海宝田新型建材有限公司生产的 S95 矿渣微粉，其化学成分见表 4-2，颗粒度分布见表 4-3 和图 4-4。

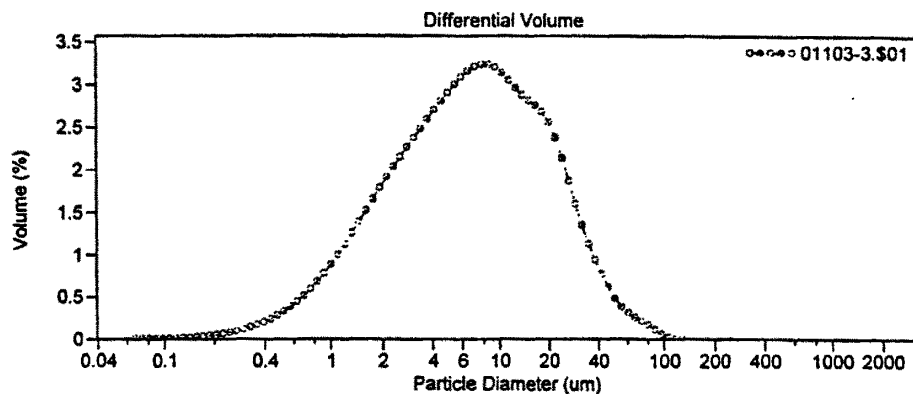


图 4-1 水泥的粒度分布

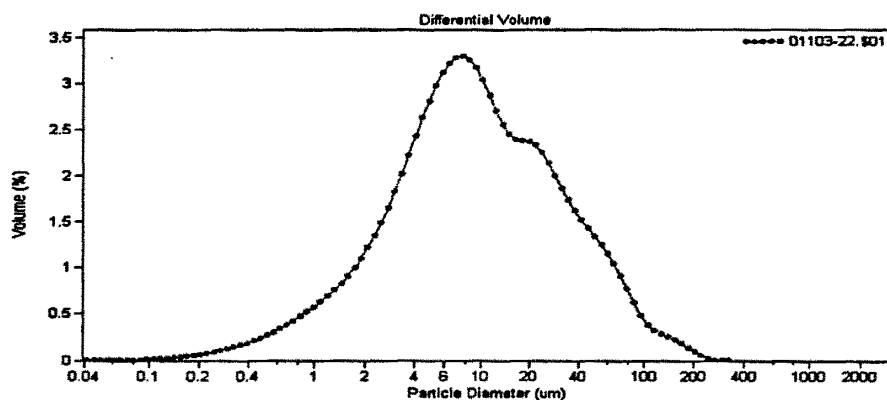


图 4-2 高钙粉煤灰的粒度分布

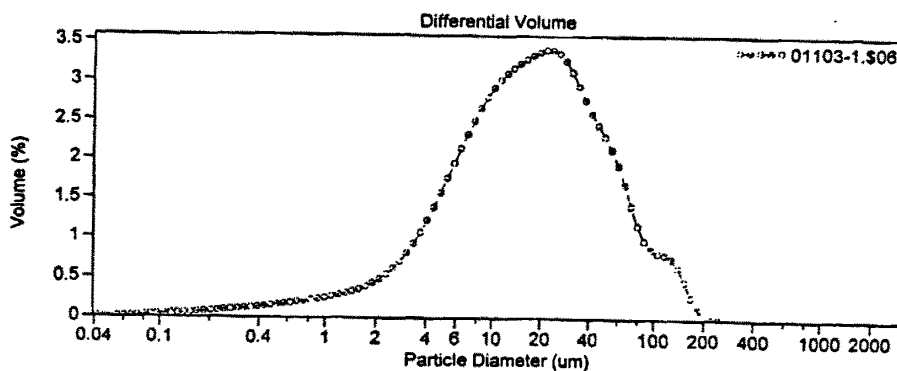


图 4-3 普通粉煤灰的粒度分布

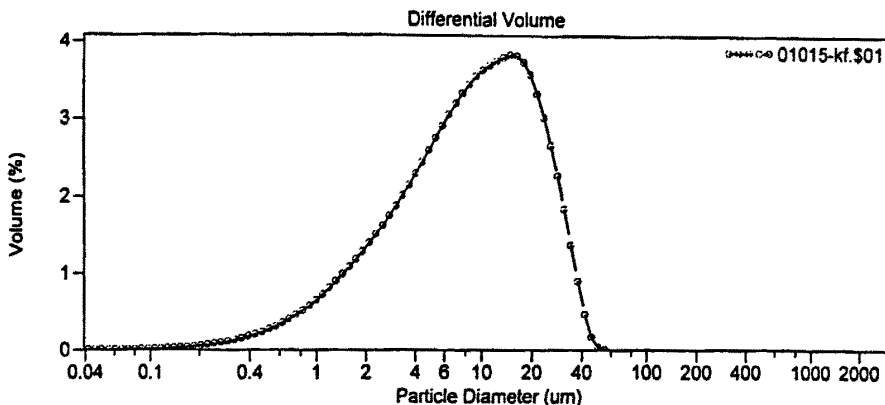


图 4-4 矿渣微粉的粒度分布

1.4 集料

混凝土用集料包括碎石和砂。其中，碎石粒径为 5~20mm，表观密度为 2650kg/m³；砂为 II 区中砂，细度模数为 2.6，表观密度为 2200 kg/m³。

胶砂所用集料为标准砂，符合 GB17671-1999 的规定。

混凝土用碎石和砂集料的筛分析分别列于表 4-4 和表 4-5 中。

表 4-4 碎石的筛分析(累计筛余(%))

筛孔尺寸(mm)	2.5	5.0	10.0	20.0	25.0
实测值	100	100	55	7	0
JGJ53-92	95~100	90~100	40~70	0~10	0

表 4-5 砂的筛分析(累计筛余(%))

筛孔尺寸(mm)	10	5.00	2.5	1.25	0.63	0.315	0.160	细度模数
实测值	0	0.10	6.79	17.5	55.44	83.75	96.46	2.6
JGJ52-92	0	10~0	25~0	50~10	70~41	92~70	100~90	2.3~3.0

1.5 混凝土外加剂

上海 Master 公司生产的 Master100 外加剂。

1.6 拌合水

自来水。

第二节 试验方案

2.1 试验配合比

2.1.1 水泥胶砂配合比

灰砂比为 1: 3, 水灰比为 0.5, 复合灰等量取代水泥。复合灰具体掺量如表 4-6 所示。

2.1.2 混凝土配合比

混凝土的坍落度控制在 220mm~240mm 之间, 外加剂掺量为 1.5%。其中, 基准混凝土为 C60 混凝土, 其他配比混凝土在此基础上掺入复合灰掺合料, 等量取代水泥。复合灰具体掺量如表 4-6 所示。

表 4-6 砂浆和混凝土中复合灰掺量

编号	复合灰掺量 (%)	复合灰中矿渣微粉含量 (%)	复合灰中普通灰含量 (%)	编号	复合灰掺量 (%)	复合灰中矿渣微粉含量 (%)	复合灰中高钙灰含量 (%)
C0	0	0	-	SG20-0	20	100	-
SF20-0	20	100	-	SG30-0	30	100	-
SF30-0	30	100	-	SG40-0	40	100	-
SF40-0	40	100	-	SG50-0	50	100	-
SF50-0	50	100	-	SG20-1	20	80	20
SF20-1	20	80	20	SG20-2	20	60	40
SF20-2	20	60	40	SG20-3	20	50	50
SF20-3	20	50	50	SG20-4	20	40	60
SF20-4	20	40	60	SG20-5	20	20	80
SF20-5	20	20	80	SG30-1	30	80	20
SF30-1	30	80	20	SG30-2	30	60	40
SF30-2	30	60	40	SG30-3	30	50	50
SF30-3	30	50	50	SG30-4	30	40	60
SF30-4	30	40	60	SG30-5	30	20	80
SF30-5	30	20	80	SG40-1	40	80	20
SF40-1	40	80	20	SG40-2	40	60	40

SF40-2	40	60	40	SG40-3	40	50	50
SF40-3	40	50	50	SG40-4	40	40	60
SF40-4	40	40	60	SG40-5	40	20	80
SF40-5	40	20	80	SG50-1	50	80	20
SF50-1	50	80	20	SG50-2	50	60	40
SF50-2	50	60	40	SG50-3	50	50	50
SF50-3	50	50	50	SG50-4	50	40	60
SF50-4	50	40	60	SG50-5	50	20	80
SF50-5	50	20	80				

注： 1. 复合灰掺量为水泥的质量百分比，其中的矿渣微粉和粉煤灰含量为复合灰的质量百分比。 2. SF 表示矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰； SG 为矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰。

2.2 制备和养护

2.2.1 水泥胶砂制备和养护

先将准确称量的复合灰掺合料与水泥混合均匀，之后按照 GB/T17671-1999 的规定进行搅拌、成型。成型后，在温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $95 \pm 5\%$ 条件下养护 24h 后脱模，在温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水中养护至预定龄期。

2.2.2 混凝土制备和养护

按照国家标准 GBJ80-85 和 GBJ81-85 的规定进行搅拌、成型，并养护至预定龄期。

2.3 试验项目

- (1) 测定不同掺量、不同配比的复合灰对水泥水化热的影响；
- (2) 测定不同砂浆配比的抗折强度和抗压强度；
- (3) 测定混凝土配比的坍落度以及强度等；
- (4) 测定部分混凝土配比的耐久性能（包括抗碳化性能、抗氯离子侵蚀性能、抗气体渗透性能、抗冻融性能等）；
- (5) 对部分配比试样进行压汞孔分析测定、扫描电镜形貌分析。

2.4 试验方法

(1) 水泥水化热测定：参照 GB2022-80 进行，仪器为 TAM AIR-336 型多通道等温量热仪。

(2) 砂浆抗折、抗压强度测定：按 GB/T17671-1999 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法) 进行。

(3) 混凝土坍落度试验：按照 GBJ 80-85 进行。

(4) 混凝土抗压强度试验：按照 GBJ 81-85 进行。

(5) 混凝土抗碳化性能试验：按照 GBJ 82-85 普通混凝土长期性能和耐久性试验方法中快速碳化试验进行。

(6) 混凝土抗氯离子侵蚀性能试验：参照 ASTM C1202-94 进行。

(7) 混凝土抗气体渗透性能试验：参照混凝土气体渗透实验 RILEM TC 116-PCD 步骤进行。其中，试块采用直径 150mm, 高度为 50mm 的圆柱体；采用氮气作为渗透气体，渗透压力分别为 1.5bar、2.0bar、3.0bar (绝对压力)。

(8) 混凝土抗冻融性能试验：参照 GBJ 82-85 普通混凝土长期性能和耐久性试验方法中快速冻融试验进行。

(9) 孔分析：采用 AUTOSCAN-60 型压汞仪进行孔分析。

(10) 形貌分析：采用日立 S-2360N 型扫描电子显微镜进行形貌观察。

第五章 结果与讨论

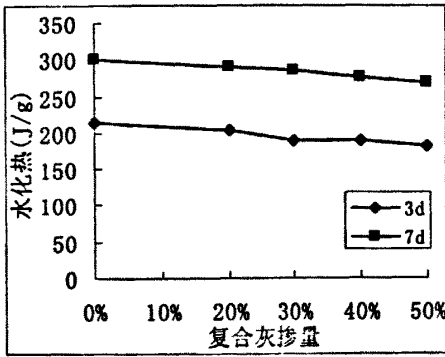
第一节 水泥胶砂物理力学性能分析

1.1 矿渣微粉-粉煤灰复合灰对水泥水化热的影响

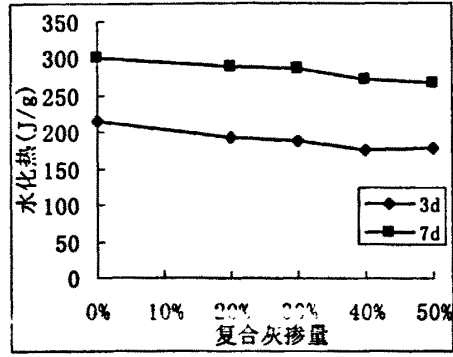
对于大体积混凝土而言,要求混凝土的水化热低,希望推迟水化热峰值出现的时间,以协调温度应力与混凝土的初始结构强度,不至于出现温差产生的裂纹。矿渣微粉混凝土中水泥用量比普通混凝土降低了许多,因此,混凝土硬化过程的热学性能得到了显著的改善。具体探讨矿渣微粉-粉煤灰复合灰掺量对水泥水化热以及水化速率的影响具有现实的应用意义。本实验主要研究了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量变化对水泥水化热的影响。试验结果如表 5-1 和图 5-1 所示。表 5-1 反映了水泥掺加不同的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后 3 天和 7 天的水化热值以及水化速率最大峰值出现的时间。图 5-1 和图 5-2 分别显示了掺加不同的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的水泥水化速率和水化热峰值随水化时间的变化关系。

表 5-1 掺加矿渣微粉-高钙灰复合灰掺合料的水泥水化热

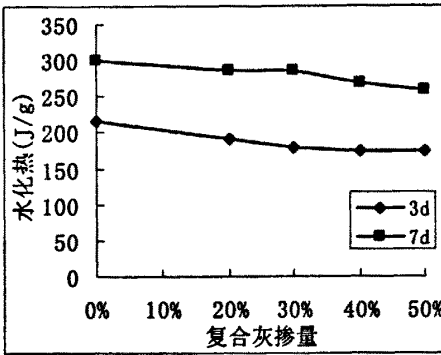
编 号	3 天 (J/g)	7 天 (J/g)	水化峰值出 现时间 (h)	编 号	3 天 (J/g)	7 天 (J/g)	水化峰值出现 时间 (h)
C0	215.4	301	11.85	SG40-0	188.8	276	11.1
SG20-0	203.9	291	12.25	SG40-1	176.3	271.5	12.1
SG20-1	193.4	288	13.75	SG40-2	175	267	10.1
SG20-2	190.7	285.3	14.65	SG40-3	168.7	267.3	13.2
SG20-3	180.1	276.3	11.45	SG40-4	167.6	262.7	14.4
SG20-4	181.2	269	13.35	SG40-5	152.8	228.1	15.65
SG20-5	174.5	257.5	14.15	SG50-0	182.5	268.8	12.1
SG30-0	190.2	286.7	10.15	SG50-1	178.2	266.2	12.85
SG30-1	188.1	285.5	11.65	SG50-2	174.9	257.6	8.4
SG30-2	177.9	285.6	13.25	SG50-3	174.4	255.8	13.1
SG30-3	175.8	276.6	13.55	SG50-4	170.5	252.5	14.4
SG30-4	176.9	256.2	12.65	SG50-5	137.6	205.2	15.6
SG30-5	162	241.5	15.5				



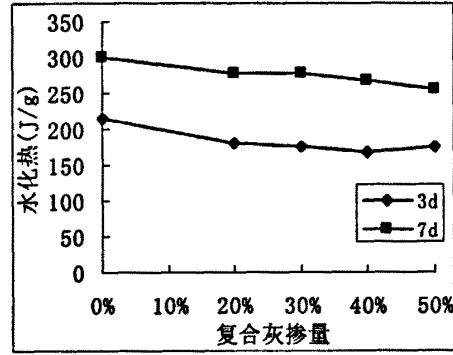
(a) 复合灰中粉煤灰含量为 0%



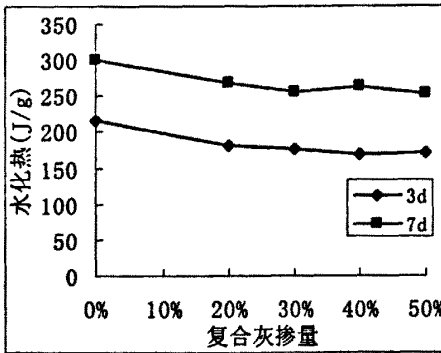
(b) 复合灰中粉煤灰含量为 20%



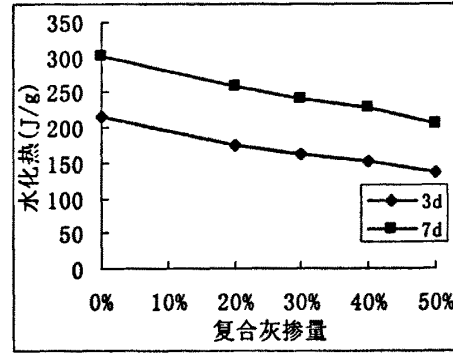
(c) 复合灰中粉煤灰含量为 40%



(d) 复合灰中粉煤灰含量为 50%



(e) 复合灰中粉煤灰含量为 60%



(f) 复合灰中粉煤灰含量为 80%

图 5-1 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺合料掺量对水泥水化热的影响

从表 5-1 以及图 5-1 可以看出,复合灰掺加到水泥中明显降低了水泥水化热,且随着复合灰掺量的增大,水泥 3 天水化热和 7 天水化热均呈逐渐减小的趋势。尤其是复合灰中粉煤灰含量为 80% 时,水化热随复合灰掺量增大而显著降低。在复合灰中粉煤灰含量为 60% 以下时,复合灰掺量在 20%~30% 之间时,水泥水化热值变化的很小;复合灰掺量在 40%~50% 之间时,水泥水化热值虽然小于复合灰掺量 30% 以下时的水泥水化热,但却非常相近。当掺加 40% 的纯矿渣微粉

(SG40-0)时,水泥水化热降低了10%左右,而掺加50%的复合灰(如SG50-5)时,水泥水化热最多已降低了三分之一左右。说明,复合灰能够明显降低水泥水化热。由此,笔者认为当工程上对水泥混凝土水化热有一定要求时,用户可以根据工程的不同需要选择不同配比的复合灰。

图5-2(a)和(b)分别显示了水泥3天和7天的水化热随复合灰中粉煤灰含量变化的趋势。从中可以看出,水泥中掺加了复合灰后,其3天和7天水化热均小于纯水泥相应水化龄期的水化热值。说明,复合灰的掺加降低了水泥水化热。在复合灰掺量一定的情况下,无论其掺量为多少,水泥水化热总是随着复合灰中粉煤灰含量的增大而逐渐减小;但在粉煤灰含量40%以下时,粉煤灰含量变化对水泥水化热变化的影响不大,而当粉煤灰含量在50%以上时,随粉煤灰含量的增大,水泥水化热却显著降低。说明,粉煤灰对水泥水化热有着较为明显的影响,能够显著降低水泥水化热。这与其他学者研究的结果类似。

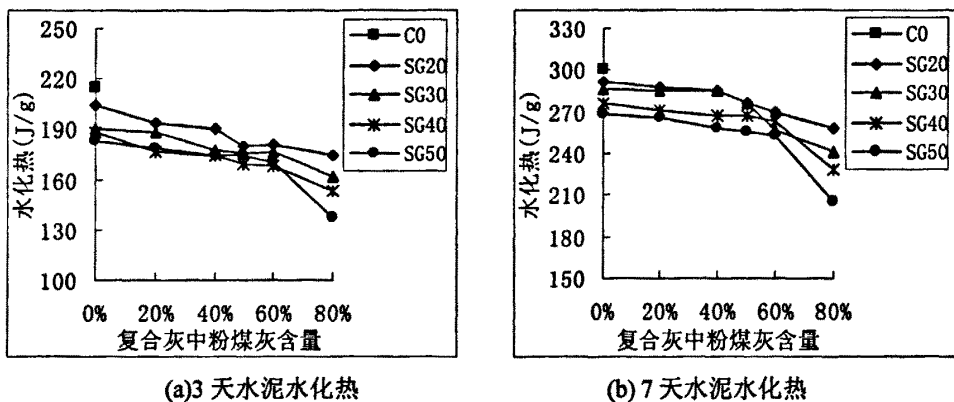
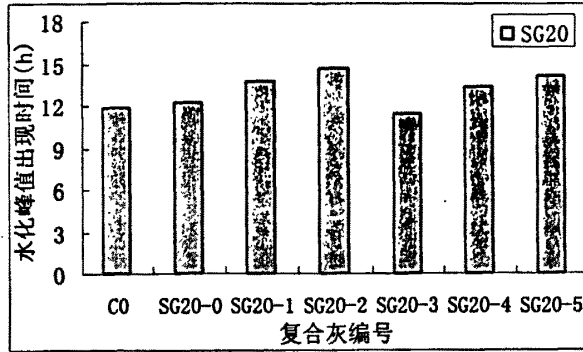


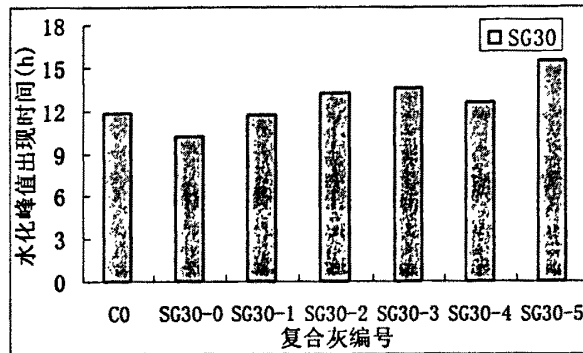
图 5-2 复合灰中粉煤灰含量对水泥水化热的影响

图5-3显示了掺加不同掺量不同配比的复合灰时,水泥速率最大峰值出现的时间。由此可见,除个别配比的复合灰外,大多数配比复合灰掺加到水泥中,使得水泥水化速率最大值出现的时间有所延缓,晚于纯水泥水化速率最大值出现的时间,最大延缓时间在4小时左右。在复合灰掺量为20%时,虽然复合灰中矿渣微粉与粉煤灰比例不同,但此时水泥水化速率最大值出现的时间基本上大于纯水泥水化速率最大值出现的时间;且复合灰中粉煤灰含量为40%左右时,延缓的效果最好。当复合灰掺量在30%以上时,除个别配比的复合灰以外,水泥水化速率最大值出现的时间基本上是随着复合灰中粉煤灰含量的增大而逐渐变大;尤其是粉煤灰含量在50%以上时,水泥水化速率最大值出现的时间均大大晚于纯水泥

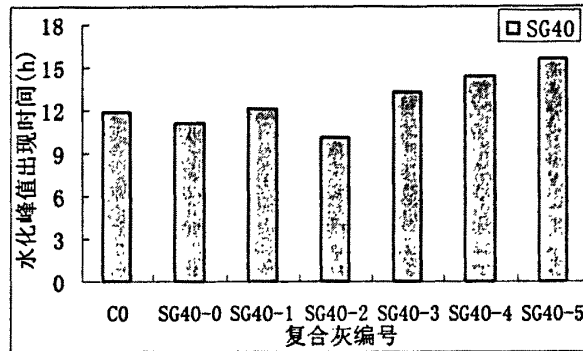
的水化速率最大值出现时间。分析表明，复合灰能够明显延缓水泥水化速度，降低水化热值，复合灰中粉煤灰含量为 50%以上时效果尤为明显。



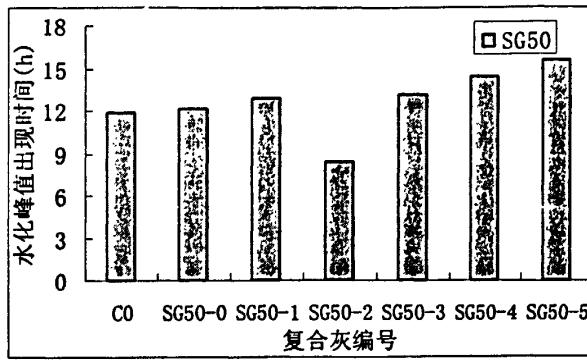
(a)复合灰掺量为 20%



(b)复合灰掺量为 30%



(c)复合灰掺量为 40%



(d)复合灰掺量为 50%

图 5-3 水泥中掺加不同复合灰时水化速率最大值出现的时间

1.2 矿渣微粉-粉煤灰复合灰对水泥标准稠度需水量的影响

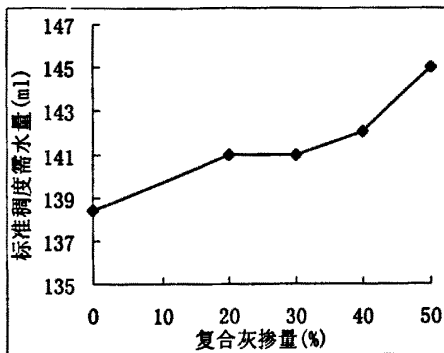
1.2.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对水泥标准稠度需水量的影响

表 5-2 显示了水泥中掺加不同配比和掺量的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，其标准稠度的变化。图 5-5 反映了在复合灰中普通粉煤灰含量一定的情况下，水泥标准稠度需水量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。从表 5-2 和图 5-5 可以看出，无论复合灰成分全部是矿渣微粉还是矿渣微粉与普通粉煤灰的复合，水泥标准稠度需水量总是随着复合灰掺量的增大而呈现出逐渐增大的趋势，且均大于纯水泥的标准稠度需水量。复合灰掺量为 20%时，水泥标准稠度需水量已经远大于纯水泥，但复合灰掺量增大到 40%时，水泥标准稠度需水量仅略有提高，复合灰掺量增大到 50%时，水泥标准稠度需水量则又有明显提高。分析表明，无论是纯矿渣微粉还是矿渣微粉与普通粉煤灰复合而成的复合灰均显著提高了水泥的标准稠度需水量，在一定掺量范围内，矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的变化对水泥标准稠度需水量的影响很小。

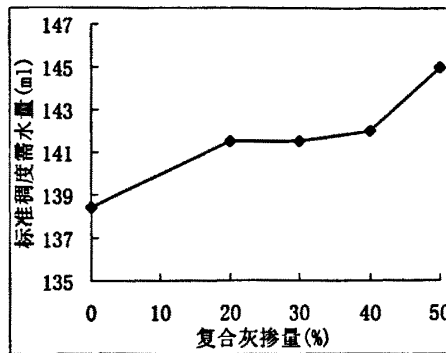
表 5-2 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰标准稠度需水量

编 号	标准稠度需水量 (ml)	编 号	标准稠度需水量 (ml)
C0	138.4	SF40-0	142.0
SF20-0	141	SF40-1	142
SF20-1	141.5	SF40-2	142.5
SF20-2	142	SF40-3	143
SF20-3	142.5	SF40-4	143.5
SF20-4	143	SF40-5	143.5
SF20-5	143.5	SF50-0	145

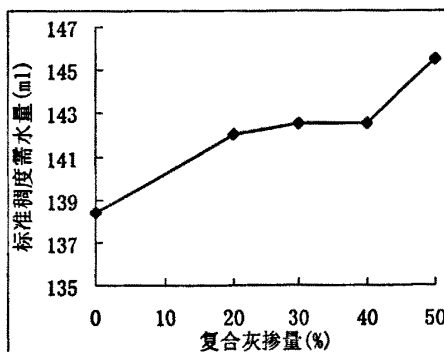
SF30-0	141	SF50-1	145
SF30-1	141.5	SF50-2	145.5
SF30-2	142.5	SF50-3	145.5
SF30-3	143	SF50-4	146
SF30-4	143.5	SF50-5	146.5
SF30-5	143.5		



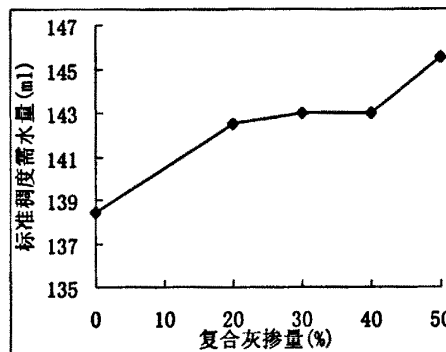
(a)复合灰中不含粉煤灰



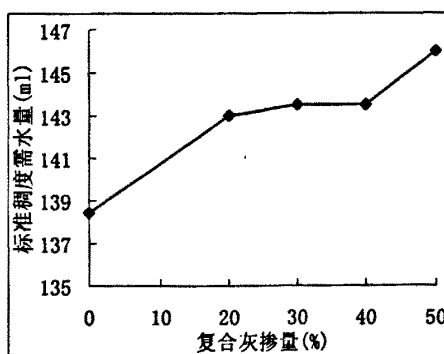
(b)复合灰中含 20%普通粉煤灰



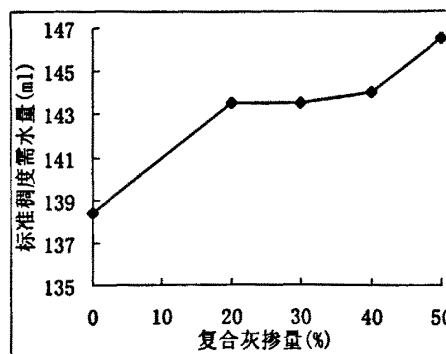
(c)复合灰中含 40%普通粉煤灰



(d)复合灰中含 50%普通粉煤灰



(e)复合灰中含 60%普通粉煤灰

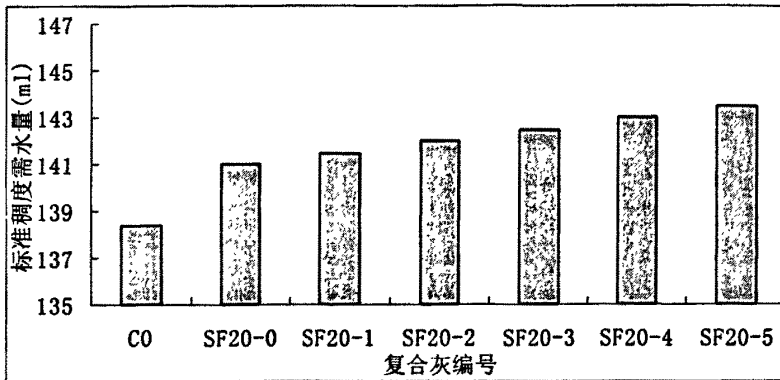


(f)复合灰中含 80%普通粉煤灰

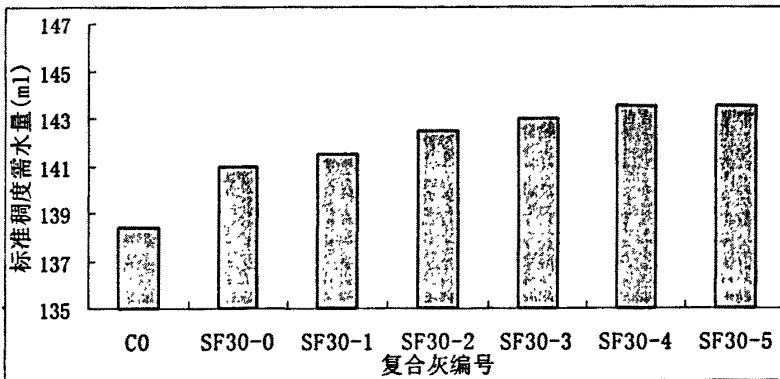
图 5-5 水泥标准稠度需水量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-6(a)~(d)分别反映了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量在 20%~50%的情况下, 水泥标准稠度需水量与复合灰中普通粉煤灰含量的关系。由表 5-2 以及图

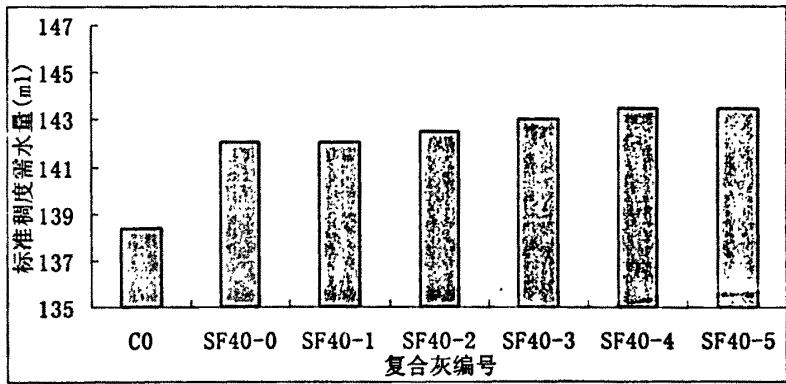
5-6 可以看出，在复合灰掺量一定的情况下，水泥中掺加含有普通粉煤灰的复合灰后，其标准稠度需水量均明显大于纯水泥标准稠度需水量，且大于水泥中掺加纯矿渣微粉后的标准稠度需水量。随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大，水泥标准稠度需水量也呈现出逐渐增大的趋势；但当矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 50% 时，复合灰中普通粉煤灰含量的变化对水泥标准稠度需水量的影响相对较小。这说明，普通粉煤灰以及其在复合灰中的含量对水泥标准稠度需水量有着重要的影响。



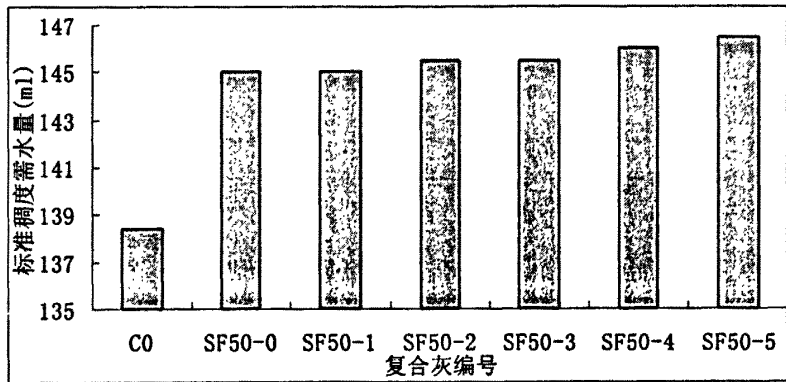
(a) 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 20% 的系列



(b) 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 30% 的系列



(c) 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 40% 的系列



(d) 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 50% 的系列

图 5-6 水泥标准稠度需水量与复合灰中普通粉煤灰含量的关系

1.2.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对水泥标准稠度需水量的影响

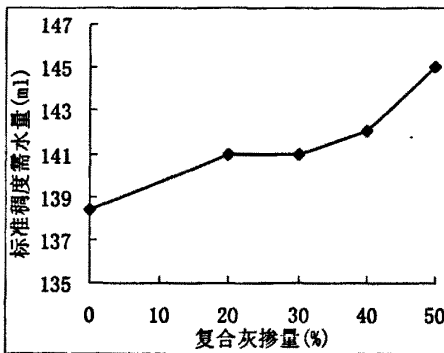
表 5-3 显示了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺加到水泥中，其标准稠度需水量的变化。图 5-7 反映了复合灰中高钙粉煤灰掺量一定的情况下，水泥标准稠度需水量随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的变化。从表 5-3 和图 5-7 可以看出，水泥中掺加了不同重量的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，相对于纯水泥，其标准稠度需水量均有所增大。

图 5-7(a)是水泥中掺加纯矿渣微粉后，水泥标准稠度需水量随纯矿渣微粉掺量变化而变化的趋势，从中可以看出，随水泥中纯矿渣微粉掺量的增大，水泥标准稠度需水量呈现出逐渐增大的趋势；但在矿渣微粉掺量为 20%~30%时，水泥标准稠度需水量变化很小，在矿渣微粉掺量大于 40%时，水泥标准稠度需水量却有较大幅度的上升，尤其是在矿渣微粉掺量为 50%时，水泥需水量明显增大。图 5-1(b)~(f)分别显示了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中粉煤灰含量不同时，水泥标

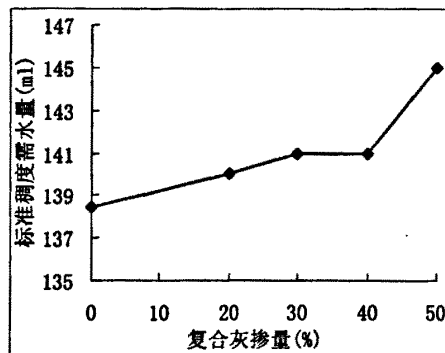
准稠度需水量随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量变化而变化的趋势。从中可以看出，不论矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中粉煤灰含量为多少，水泥标准稠度需水量均是随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大而逐渐增大。由以上分析表明，水泥中不管是掺加纯矿渣微粉还是掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰，均会使得水泥标准稠度需水量增大，且其掺量越大，水泥的标准稠度需水量也越大。

表 5-3 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰标准稠度需水量

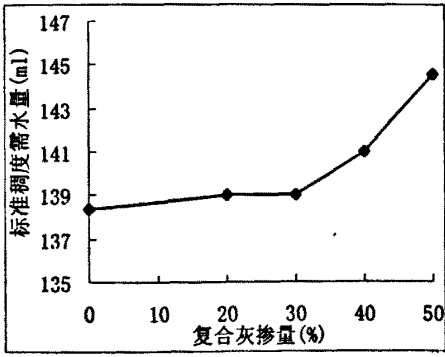
编 号	标准稠度需水量 (ml)	编 号	标准稠度需水量 (ml)
C0	138.4	SG40-0	142.0
SG20-0	141.0	SG40-1	141.0
SG20-1	140.0	SG40-2	141.0
SG20-2	139.0	SG40-3	142.0
SG20-3	139.0	SG40-4	142.0
SG20-4	139.0	SG40-5	141.0
SG20-5	139.0	SG50-0	145.0
SG30-0	141.0	SG50-1	145.0
SG30-1	141.0	SG50-2	144.5
SG30-2	139.0	SG50-3	145.0
SG30-3	140.0	SG50-4	145.0
SG30-4	140.0	SG50-5	145.5
SG30-5	141.0		



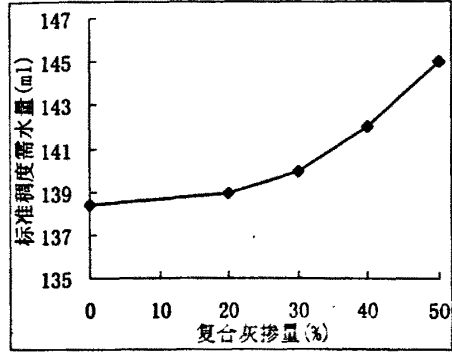
(a)复合灰中不含粉煤灰



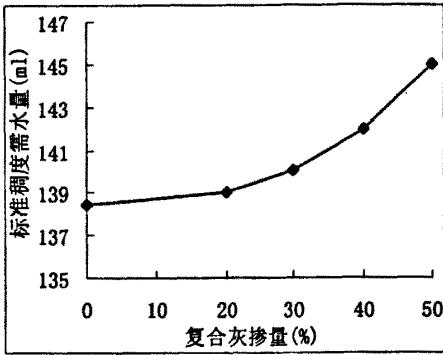
(b)复合灰中含 20%高钙粉煤灰



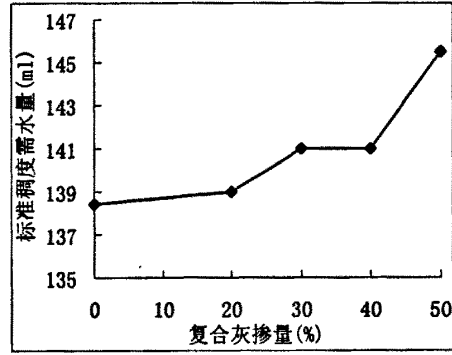
(c)复合灰中含 40%高钙粉煤灰



(d)复合灰中含 50%高钙粉煤灰



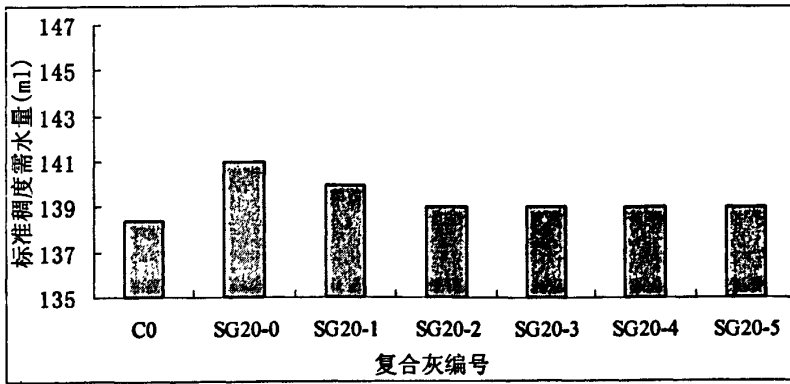
(e)复合灰中含 60%高钙粉煤灰



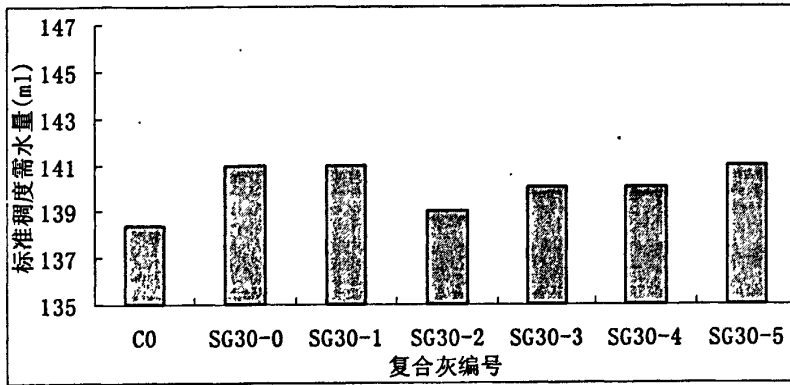
(f)复合灰中含 80%高钙粉煤灰

图 5-7 水泥标准稠度需水量与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系

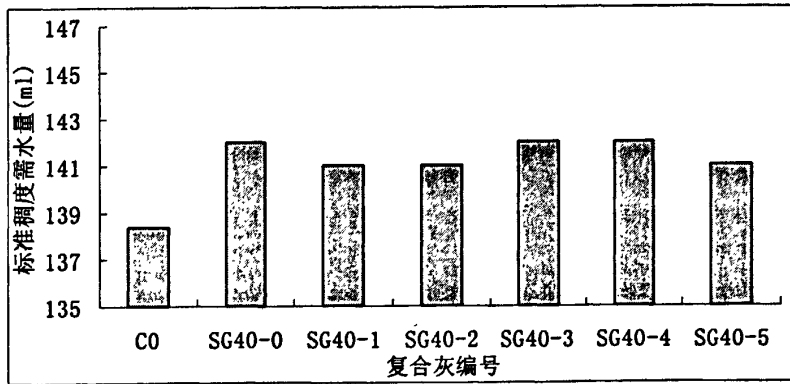
图 5-8 分别显示了水泥中掺加 20%~50%的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，其标准稠度需水量的变化规律。由此可见，在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，随着复合灰中粉煤灰含量的变化，水泥标准稠度需水量变化的很小，均不大于掺加纯矿渣微粉时的水泥标准稠度需水量，某些配比时甚至还有所降低，但仍然均大于纯水泥的标准稠度需水量。分析表明，复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对水泥标准稠度需水量的影响较小，且一定程度上会降低水泥的标准稠度需水量；矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中矿渣微粉对水泥标准稠度需水量起着主要的作用。



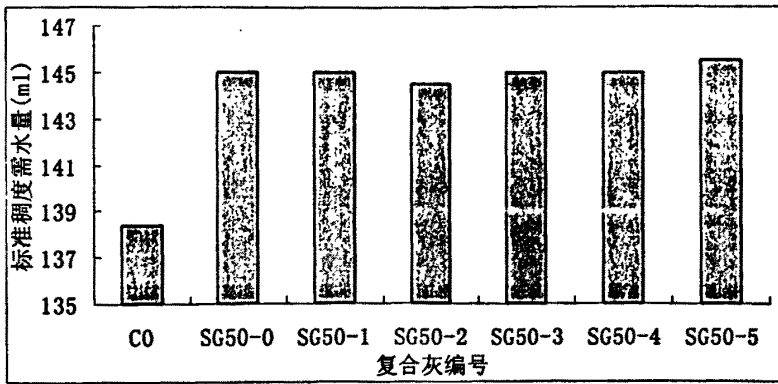
(a) 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量为 20% 的系列



(b) 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量为 30% 的系列



(c) 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量为 40% 的系列



(d) 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量为 50% 的系列

图 5-8 水泥标准稠度需水量与复合灰中高钙粉煤灰含量的关系

由以上分析可知，无论是矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰还是矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均对水泥标准稠度需水量有着重要影响，均提高了水泥标准稠度需水量；普通粉煤灰增大了水泥标准稠度需水量，而高钙粉煤灰降低了水泥水泥标准稠度需水量，其原因在于普通粉煤灰的需水量比较大，而高钙粉煤灰需水量比则相对较小，需水量比的大小直接影响着水泥浆体的流变性能。而粉煤灰颗粒群特征（包括细度、颗粒级配、形状因子、表面结构等等）与粉煤灰需水量比则有着密切关系^[4]，从而影响着水泥的标准稠度需水量。

1.3 水泥胶砂抗折强度

1.3.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对水泥胶砂抗折强度的影响

表 5-4 显示了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰水泥胶砂 3 天及 28 天的抗折强度、抗压强度以及相对于基准水泥胶砂 C0 的强度百分比值。

表 5-4 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰水泥胶砂强度

编 号	抗折强度				抗压强度			
	3 天		28 天		3 天		28 天	
	实测值 (MPa)	相对值 (%)	实测值 (MPa)	相对值 (%)	实测值 (MPa)	相对值 (%)	实测值 (MPa)	相对值 (%)
C0	5.96	100	8.48	100	28.5	100	58.9	100
SF20-0	5.38	90.3	8.89	104.8	23.5	82.5	59.9	101.7
SF20-1	5.61	94.1	8.68	102.4	24.6	86.3	58.5	99.3
SF20-2	5.25	88.1	8.64	101.9	23.8	83.5	54.9	93.2
SF20-3	5.27	88.4	8.86	104.5	23.6	82.8	55.7	94.6
SF20-4	5.06	84.9	8.39	98.9	23	80.7	55.3	93.9
SF20-5	4.95	83.1	8.81	103.9	22.7	79.6	53.0	90.0

SF30-0	4.74	79.5	8.56	100.9	19.9	69.8	53.4	90.7
SF30-1	4.98	83.6	9.28	109.4	22.3	78.2	59.1	100.3
SF30-2	4.63	77.7	9.22	108.7	20.9	73.3	55.9	94.9
SF30-3	4.50	75.5	8.99	106.0	20.9	73.3	54.2	92.1
SF30-4	4.72	79.2	8.85	104.4	21.2	74.4	54.3	92.2
SF30-5	4.50	75.5	8.21	96.8	19.6	68.8	49.0	83.2
SF40-0	4.05	68.0	8.23	97.1	15.7	55.1	50.4	85.6
SF40-1	4.70	78.9	8.87	104.6	20.8	73.0	57.1	96.9
SF40-2	4.15	69.6	8.69	102.5	18.8	66	53.4	90.7
SF40-3	4.13	69.3	8.54	100.7	18.2	63.9	50.8	86.3
SF40-4	4.08	68.5	8.45	99.7	18.7	65.6	47.8	81.2
SF40-5	3.87	64.9	8.47	99.9	17.3	60.7	43.9	74.5
SF50-0	3.42	57.4	7.96	93.9	13.4	47.1	51.0	86.6
SF50-1	3.67	61.6	8.45	99.7	16.4	57.5	50.8	86.3
SF50-2	3.55	59.6	8.48	100.0	15.3	53.7	50.1	85.1
SF50-3	3.43	57.6	8.40	99.1	14.9	52.3	47.3	80.3
SF50-4	3.47	58.2	8.22	96.9	14.9	52.3	45.5	77.2
SF50-5	2.97	49.8	7.36	86.8	12.7	44.6	35.2	59.8

注：实测值是指试验测试得到的水泥胶砂强度值，相对值是指复合灰水泥胶砂的强度值与同龄期的基准水泥胶砂强度值的百分比值。

图 5-9(a)和(b)分别反映了复合灰中普通粉煤灰含量一定的情况下，水泥胶砂 3 天以及 28 天抗折强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-4 和图 5-9(a)可以看出，掺加了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，水泥胶砂的 3 天抗折强度均明显小于基准水泥胶砂的 3 天抗折强度；且随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大，水泥胶砂 3 天抗折强度逐渐减小；当复合灰掺量为 40%时，水泥胶砂 3 天抗折强度已经仅为基准水泥胶砂的 70%左右；当复合灰掺量为 50%时，水泥胶砂 3 天抗折强度更是仅为基准水泥胶砂的 60%左右，甚至更低。

由表 5-4 和图 5-9(b)可以看出，掺加了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，除复合灰编号为 SF50-5 外，水泥胶砂 28 天抗折强度与基准水泥胶砂的比值均在 90%以上，而且一半以上的配比水泥胶砂 28 天抗折强度大于基准水泥胶砂的 28 天抗折强度，最大提高幅度在 10%左右。当复合灰中普通粉煤灰含量为 0%，即复合灰为纯矿渣微粉时，随复合灰掺量的增大，水泥胶砂 28 天抗折强度呈现出先增大而后又逐渐减小的趋势；复合灰掺量在 30%以下时，水泥胶砂 28 天抗折强度大于基准水泥胶砂的强度，复合灰掺量在 40%~50%时，水泥胶砂 28 天抗折强度则小于基准水泥胶砂的强度，但与基准水泥胶砂的比值仍在 90%以上。当复合灰

中普通粉煤灰含量在 20%~60%时,随着复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗折强度呈现出先增大而后又逐渐减小的趋势;在复合灰掺量为 30%时,水泥胶砂 28 天抗折强度达到最大值,均大于基准水泥胶砂的 28 天抗折强度值;之后随复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗折强度逐渐减小,但均在基准水泥胶砂的 96%以上。当复合灰中普通粉煤灰含量为 80%时,随复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗折强度也呈现出先增大而后又减小的趋势,在复合灰掺量为 50%时,水泥胶砂抗折强度已经在基准水泥胶砂的 90%以下。

由以上分析表明,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰不利于水泥胶砂早期抗折强度的发展,但对水泥胶砂的中后期抗折强度发展影响很小,甚至有利于水泥胶砂中后期抗折强度的发展;在复合灰掺量小于 50%、且其中普通粉煤灰含量小于 60%的情况下,水泥胶砂 28 天抗折强度均接近或超过基准水泥胶砂的抗折强度。原因在于,复合灰中的矿渣微粉和普通粉煤灰均是具有潜在活性的矿物掺和料,水泥水化早期其活性没有得到发挥,随着时间的延长,到了中后期,其活性成分与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应,生成具有胶凝特性的产物,从而提高水泥胶砂的抗折强度。

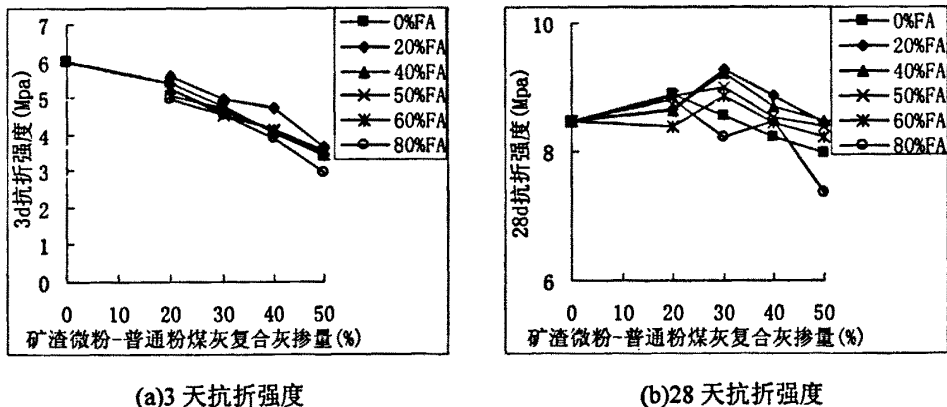


图 5-9 水泥胶砂抗折强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-10(a)和(b)分别反映了在矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量一定的情况下,复合灰中普通粉煤灰含量的变化对水泥胶砂 3 天和 28 天抗折强度的影响。从表 5-4 和图 5-10(a)也可以看出,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的掺加降低了水泥胶砂的 3 天抗折强度,均低于基准水泥胶砂的 3 天抗折强度;且随着复合灰掺量从 20%增大到 50%,水泥胶砂 3 天抗折强度逐渐减小。在复合灰掺量一定情况下,水泥胶砂 3 天抗折强度随复合灰中普通粉煤灰含量的变化呈现出先增大而

后又逐渐减小的趋势。当复合灰中普通粉煤灰替代 20%矿渣微粉时，水泥胶砂 3 天抗折强度比纯矿渣微粉水泥胶砂的抗折强度有所提高；普通粉煤灰替代量逐渐增大，水泥胶砂 3 天抗折强度又逐渐降低，但复合灰中普通粉煤灰含量在 40%~60%之间变化时，水泥胶砂 3 天抗折强度变化幅度很小。

由表 5-4 和图 5-10(b)可以看出，复合灰掺量一定情况下，水泥胶砂 28 天抗折强度随复合灰中粉煤灰含量的增大也呈现出先增大而后又逐渐减小的趋势。可以看出，当复合灰中 20%粉煤灰替代矿渣微粉时，水泥胶砂 28 天抗折强度比纯矿渣微粉水泥胶砂的抗折强度有所提高；当粉煤灰替代量逐渐增大，水泥胶砂 28 天抗折强度又逐渐降低；但普通粉煤灰含量在 40%~60%之间变化时，水泥胶砂 28 天抗折强度变化幅度也较小。

由以上分析表明，复合灰中普通粉煤灰的含量对水泥胶砂抗折强度有着重要的影响，随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大，水泥胶砂抗折强度先减小后增大，说明普通粉煤灰含量较小时，有利于提高水泥胶砂抗折强度；复合灰中普通粉煤灰含量与矿渣微粉含量差不多时，水泥胶砂抗折强度变化不大；复合灰中普通粉煤灰含量较大时，则水泥胶砂抗折强度较小。这说明普通粉煤灰的活性要小于矿渣微粉。

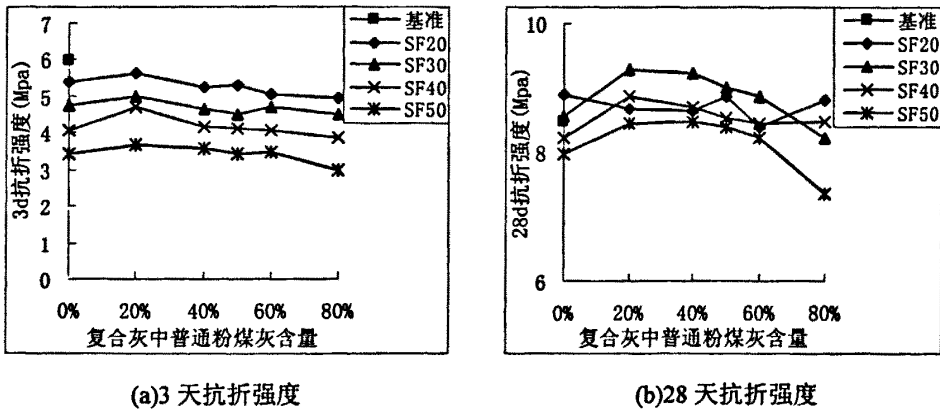


图 5-10 水泥胶砂抗折强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰中粉煤灰含量的关系

1.3.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对水泥胶砂抗折强度的影响

表 5-5 显示了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰水泥胶砂 3 天及 28 天的抗折强度、抗压强度以及相对于基准水泥胶砂的强度百分比值。

表 5-5 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰水泥胶砂强度

编号	抗折强度	抗压强度
----	------	------

	3 天		28 天		3 天		28 天	
	实测值 (Mpa)	相对值 (%)	实测值 (Mpa)	相对值 (%)	实测值 (Mpa)	相对值 (%)	实测值 (Mpa)	相对值 (%)
C0	5.96	100	8.48	100	28.5	100	58.9	100
SG20-0	5.38	90.3	8.89	104.8	23.5	82.5	59.9	101.7
SG20-1	5.43	91.1	8.7	102.6	24.4	85.6	58.9	100.0
SG20-2	5.14	86.3	8.77	103.4	23.8	83.5	56.6	96.1
SG20-3	5.05	84.7	8.67	100.2	23.3	81.8	56.4	95.8
SG20-4	4.90	82.2	8.68	100.2	22.4	78.6	54.8	93.0
SG20-5	4.80	80.5	8.90	104.9	22.9	79.6	53.7	91.2
SG30-0	4.74	79.5	8.56	100.9	19.9	69.8	53.4	90.7
SG30-1	5.24	87.9	8.59	101.3	23.1	81.1	58.4	99.2
SG30-2	5.29	88.8	9.10	107.3	25.6	89.8	59.9	101.7
SG30-3	5.19	87.1	9.07	106.9	24.1	84.6	59.1	100.3
SG30-4	4.84	81.2	8.60	101.4	22.3	78.2	52.3	88.8
SG30-5	4.60	77.2	8.07	95.2	20.8	73.0	48.6	82.5
SG40-0	4.05	68.0	8.23	97.1	15.7	55.1	50.4	85.6
SG40-1	4.82	80.9	8.20	96.7	19.1	67.0	56.7	96.3
SG40-2	4.11	69.0	7.98	94.1	19.1	67.0	50.7	86.1
SG40-3	4.18	70.1	9.04	106.6	17.7	62.1	53.9	91.5
SG40-4	4.03	67.6	8.65	102.0	16.6	58.2	52.9	89.8
SG40-5	3.61	60.6	7.66	90.3	15.9	55.8	46.0	78.1
SG50-0	3.42	57.4	7.96	93.9	13.4	47.1	51.0	86.6
SG50-1	3.23	54.2	8.17	102.2	15.6	54.7	52.9	89.8
SG50-2	3.44	57.7	7.38	87.1	15.1	53.0	50.4	85.6
SG50-3	3.08	51.7	8.07	95.2	14.3	50.2	47.2	80.1
SG50-4	3.32	55.7	8.04	94.8	14.6	51.2	48.0	81.5
SG50-5	1.97	33.1	6.64	78.3	12.8	44.9	40.3	68.4

注：实测值是指试验测试得到的水泥胶砂强度值，相对值是指复合灰水泥胶砂的强度值与同龄期的基准水泥胶砂强度值的百分比值。

图 5-11(a)和(b)分别反映了复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下，水泥胶砂 3 天和 28 天抗折强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-5 和图 5-11(a)可以看出，掺加了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，水泥胶砂 3 天抗折强度也均小于基准水泥胶砂的 3 天抗折强度；且随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大，水泥胶砂 3 天抗折强度呈现出逐渐减小的趋势。当复合灰掺量为 50%时，水泥胶砂 3 天抗折强度已经降低到仅为基准水泥胶砂的 55%左右。

由表 5-5 和图 5-11(b)可以看出，掺加了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，除个别掺量和配比外，水泥胶砂 28 天抗折强度与基准水泥胶砂的比值也均保持在

90%以上，而且复合灰掺量在 30%以下的配比水泥胶砂，其 28 天抗折强度均大于基准水泥胶砂的 28 天抗折强度，最大提高幅度在 7%以上。随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大，水泥胶砂 28 天抗折强度呈现出先增大而后又逐渐减小的趋势；当复合灰掺量在 30%以下时，水泥胶砂 28 天抗折强度大于基准水泥胶砂的强度。当复合灰中高钙粉煤灰含量在 50%~60%时，随着复合灰掺量从 20%增大到 40%，水泥胶砂 28 天抗折强度变化幅度很小，且均大于基准水泥胶砂 28 天抗折强度；当复合灰掺量增大到 50%时，水泥胶砂 28 天抗折强度明显降低，为基准水泥胶砂的 95%左右，但仍高于复合灰掺量为 50%、其中高钙粉煤灰含量在其他范围时的水泥胶砂抗折强度。

由以上分析表明，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰同样不利于水泥胶砂早期抗折强度的发展，在其掺量较大时，水泥胶砂 3 天抗折强度甚至更低。而矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰水泥胶砂 28 天抗折强度则接近基准水泥胶砂抗折强度，其掺量在 30%以下时，甚至还超过基准水泥胶砂的强度。

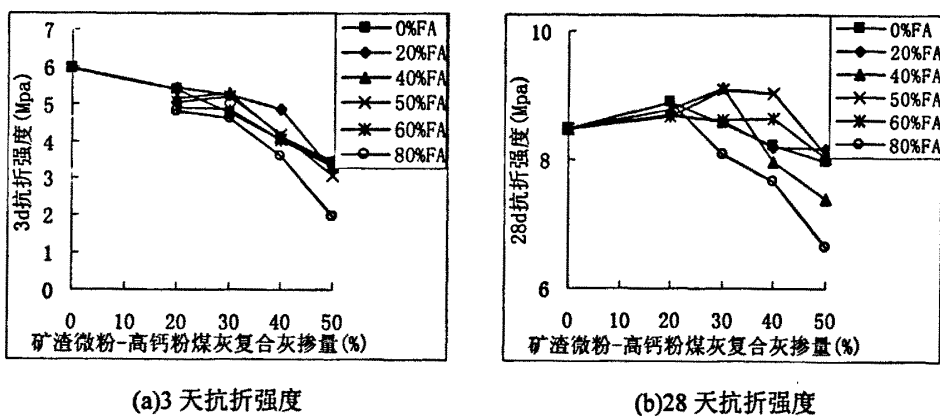


图 5-11 水泥胶砂抗折强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-12 (a)和(b)分别反映了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对水泥胶砂 3 天和 28 天抗折强度的影响。由表 5-5 和图 5-12(a)可以看出，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的加入降低了水泥胶砂的 3 天抗折强度，均低于基准水泥胶砂的 3 天抗折强度。随着复合灰掺量从 20%增大到 50%，水泥胶砂 3 天抗折强度逐渐减小。分析复合灰掺量一定情况下，水泥胶砂 3 天抗折强度随复合灰中粉煤灰含量的变化趋势，可以看出，当复合灰掺量在 40%以下，复合灰中高钙粉煤灰替代 20%矿渣微粉时，水泥胶砂 3 天抗折强度比纯矿渣微粉水泥胶砂 3 天抗折强度有所提高；但当复合灰中高钙粉煤灰替

代矿渣微粉的量逐渐增大,水泥胶砂 3 天抗折强度则又逐渐降低。在复合灰掺量为 50%时,随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 3 天抗折强度呈现出逐渐降低的趋势;但高钙粉煤灰含量在 60%以下时,水泥胶砂 3 天抗折强度变化幅度很小,当高钙粉煤灰含量为 80%时,水泥胶砂 3 天抗折强度则明显降低,仅为基准水泥胶砂的三分之一左右。

图 5-12(b)反映了复合灰中高钙粉煤灰含量对水泥胶砂 28 天抗折强度的影响。由表 5-5 和图 5-12(b)可以看出,当矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量在 30%以下时,复合灰的加入使得水泥胶砂 28 天抗折强度有所增大,高于基准水泥胶砂 28 天抗折强度(复合灰掺量 30%、粉煤灰含量 80%的除外)。复合灰掺量为 20%时,水泥胶砂 28 天抗折强度随复合灰中高钙粉煤灰含量的增大而变化的幅度很小,甚至还有所增大。复合灰掺量为 30%的情况下,高钙粉煤灰含量在 50%以下时,随着高钙粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 28 天抗折强度逐渐增大,含量为 50%时达到最大值,之后随着高钙粉煤灰含量的增大又逐渐降低。复合灰掺量在 40%以上时,复合灰的加入使得水泥胶砂 28 天抗折强度有所降低,低于基准水泥胶砂 28 天抗折强度。且随高钙粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 28 天抗折强度呈现出逐渐降低的趋势;复合灰中高钙粉煤灰含量为 80%时,水泥胶砂 28 天抗折强度降低得尤为显著。

由以上分析同样表明,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺量以及复合灰中矿渣微粉和高钙粉煤灰含量变化均对水泥胶砂抗折强度有明显的影 响。在应用时,应根据水泥胶砂的早期和中后期强度要求,选择合适配比和掺量的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰。

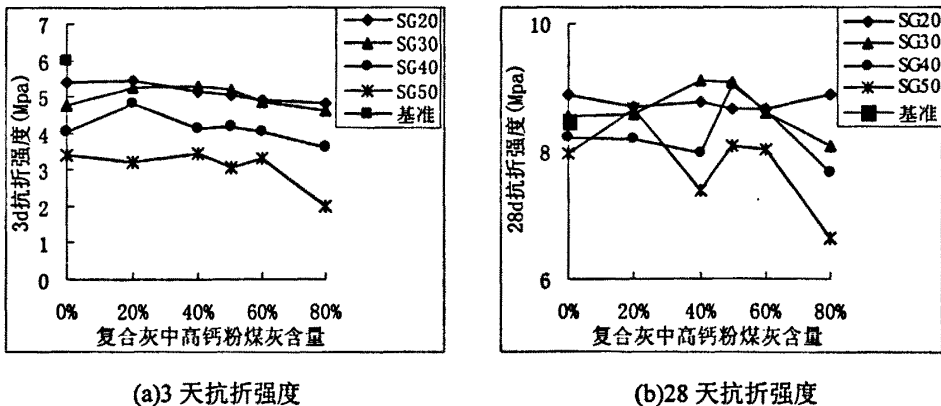


图 5-12 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量对水泥胶砂抗折强度的影响

1.4 水泥胶砂抗压强度

1.4.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对水泥胶砂抗压强度的影响

图 5-13(a)和(b)分别反映了复合灰中普通粉煤灰含量一定的情况下,水泥胶砂 3 天和 28 天抗压强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-4 和图 5-13(a)可以看出,与水泥胶砂 3 天抗折强度变化规律类似,随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度也呈现出逐渐降低的趋势,且均低于基准水泥胶砂 3 天抗压强度。当矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 20% 时,水泥胶砂 3 天抗压强度仅为基准水泥胶砂的 82% 左右,复合灰掺量为 30% 时,水泥胶砂 3 天抗压强度为基准水泥胶砂的 72% 左右;复合灰掺量为 40% 时,为基准水泥胶砂的 65% 左右,复合灰掺量为 50% 时,水泥胶砂 3 天抗压强度更是仅为基准水泥胶砂的 50% 左右,甚至更低。

由表 5-4 和图 5-13(b)可以看出,随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗压强度也呈现出逐渐降低的趋势,仅有个别配比和掺量的复合灰水泥胶砂抗压强度超过基准水泥胶砂。但水泥胶砂 28 天抗压强度与基准水泥胶砂抗压强度的比值明显升高,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 20%~30% 时,水泥胶砂 28 天抗压强度均在基准水泥胶砂强度的 90% 以上,甚至更高;复合灰掺量为 40%~50% 时,除个别配比外,水泥胶砂 28 天抗压强度值已经达到基准水泥胶砂的 85% 左右。

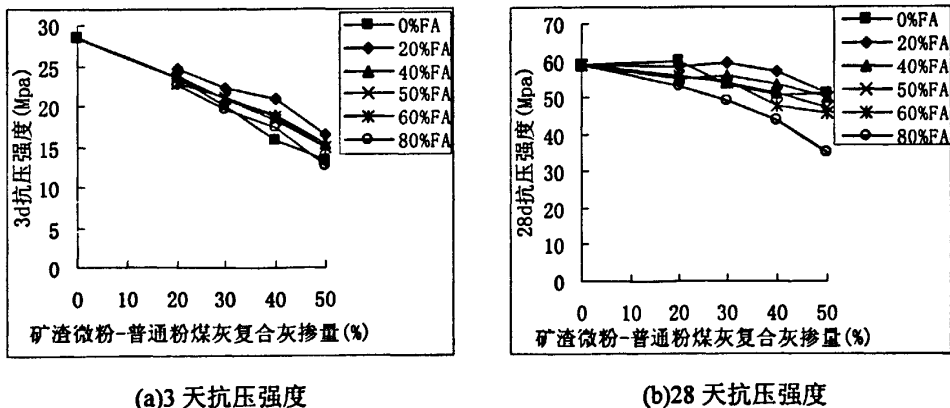


图 5-13 水泥胶砂抗压强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

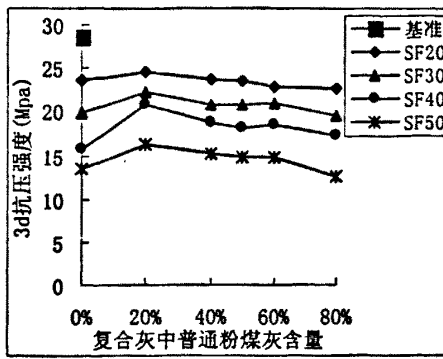
由以上分析表明,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的掺加并不利于水泥胶砂抗压强度的发展,尤其对于水泥胶砂的早期抗压强度,但水泥胶砂中后期抗压强度

仍能够保持在较高的水平。因此,应根据强度不同的需要,选择合适掺量和配比的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料。

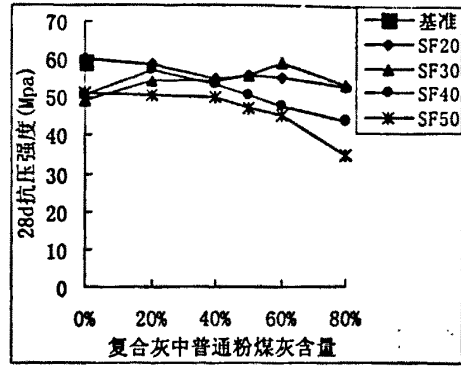
图 5-14(a)和(b)分别反映了在矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量一定的情况下,复合灰中普通粉煤灰含量的变化对水泥胶砂 3 天和 28 天抗压强度的影响。由表 5-4 和图 5-14(a)可以看出,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的加入均使得水泥胶砂 3 天抗压强度降低,低于基准水泥胶砂 3 天抗压强度;且随复合灰掺量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度逐渐减小,复合灰掺量为 50%时,水泥胶砂 3 天抗压强度仅为基准水泥胶砂的 50%左右。随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度呈现出先增大而后又逐渐降低的趋势。当复合灰中普通粉煤灰含量为 20%时,水泥胶砂 3 天抗压强度比纯矿渣微粉水泥胶砂 3 天抗压强度有所提高;之后随复合灰中普通粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度逐渐降低,但粉煤灰含量在 40%-60%范围内,水泥胶砂 3 天抗压强度变化幅度很小。结果表明,复合灰中含有一定量的普通粉煤灰比纯矿渣微粉更有利于水泥胶砂早期抗压强度的发展,但粉煤灰含量超过一定的范围则不利于水泥胶砂早期抗压强度的发展。

由表 5-4 和图 5-14 (b)也可以看出,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的加入使得水泥胶砂 28 天抗压强度有所降低,低于基准水泥胶砂 28 天抗压强度。且随复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗压强度逐渐降低。当复合灰掺量在 30%以下时,水泥胶砂 28 天抗压强度变化的不大,仅略有降低;且水泥胶砂 28 天抗压强度随复合灰中普通粉煤灰含量的变化而变化的幅度很小。当复合灰掺量在 30%以上的情况下,复合灰中普通粉煤灰替代 20%矿渣微粉时,水泥胶砂 28 天抗压强度比纯矿渣微粉水泥胶砂 28 天抗压强度有所提高,但之后随复合灰中普通粉煤灰含量的增大,水泥胶砂 28 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。

由以上分析表明,复合灰中普通粉煤灰含量的变化对水泥胶砂抗压强度有一定的影响,但含量小于 60%时,其影响并不很大;其含量在 60%以上时,才对水泥胶砂抗压强度的发展有明显不利的影响。



(a)3天抗压强度



(b)28天抗压强度

图 5-14 水泥胶砂不同龄期抗压强度与复合灰中普通粉煤灰含量的关系

1.4.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对水泥胶砂抗压强度的影响

图 5-15(a)和(b)分别反映了复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下,水泥胶砂 3 天和 28 天抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-5 和图 5-15(a)可以看出,掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后,水泥胶砂的 3 天抗压强度也均小于基准水泥胶砂 3 天抗压强度值。总体而言,随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。但在复合灰中高钙粉煤灰含量为 40%~60%时,随着复合灰掺量由 20%增大到 30%,水泥胶砂 3 天抗压强度有所增大;之后随复合灰掺量的增大,水泥胶砂 3 天抗压强度则又逐渐降低。当复合灰掺量为 50%时,水泥胶砂 3 天抗压强度仅为基准水泥胶砂的 50%左右,甚至更低。

由表 5-5 和图 5-15(b)可以看出,总体而言,随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大,水泥胶砂 28 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。但当复合灰掺量在 30%以下时,水泥胶砂 28 天抗压强度与基准水泥胶砂强度的比值在 90%以上 (SG30-4 和 SG30-5 除外),部分配比水泥胶砂强度比值甚至超过 100%;复合灰掺量在 40%以上、复合灰中高钙粉煤灰 60%以下时,水泥胶砂 28 天抗压强度与基准水泥胶砂强度的比值均在 85%左右,甚至更高。

由以上分析可知,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺量和配比同样对水泥胶砂抗压强度有明显影响,复合灰掺量在 30%以下时,水泥胶砂的早期抗压强度和中后期抗压强度仍能保持在较高的水平;但复合灰掺量在 50%以上时,水泥胶砂

的早期抗压强度较低，而水泥胶砂中后期抗压强度则仍能较高。因此，根据对强度的不同需要，应选择不同掺量和配比的矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺合料。

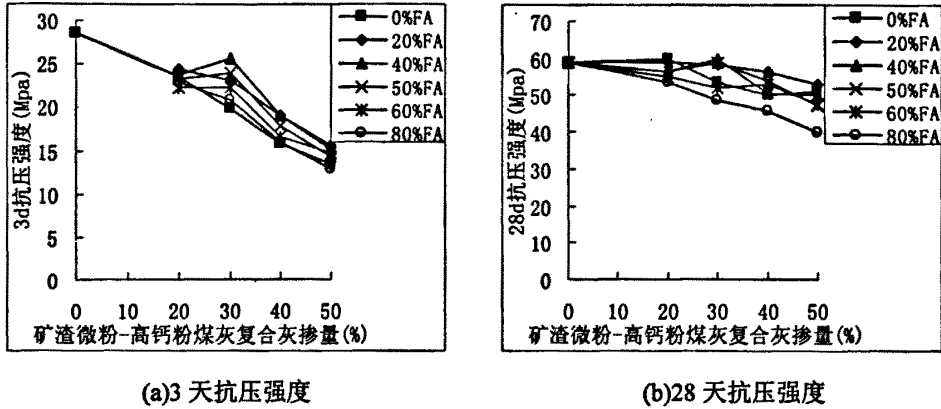


图 5-15 水泥胶砂不同龄期抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-16(a)和(b)分别显示了在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对水泥胶砂 3 天和 28 天抗压强度的影响。从表 5-5 和图 5-16(a)可以看出，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺入使得水泥胶砂 3 天抗压强度降低，低于基准水泥胶砂的抗压强度，且随复合灰掺量的增大，水泥胶砂 3 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。在复合灰掺量一定情况下，随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大，水泥胶砂 3 天抗压强度呈现出先增大而后又逐渐降低的趋势。当复合灰中高钙粉煤灰替代 20%矿渣微粉时，水泥胶砂 3 天抗压强度比纯矿渣微粉水泥胶砂 3 天抗压强度略有增大，之后随高钙粉煤灰替代量的增大，水泥胶砂 3 天抗压强度逐渐减小。但在复合灰掺量为 30%，复合灰中高钙粉煤灰替代量在 40%和 50%时，水泥胶砂 3 天抗压强度反而有所增大。

由表 5-5 和图 5-16(b)可以看出，水泥胶砂 28 天抗压强度随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中高钙粉煤灰含量变化而变化的趋势类似水泥胶砂 3 天抗压强度变化趋势。在复合灰掺量一定情况下，当复合灰中高钙粉煤灰替代 20%矿渣微粉时，水泥胶砂 28 天抗压强度比纯矿渣微粉水泥胶砂 28 天抗压强度略有增大，之后随高钙粉煤灰替代量的增大，水泥胶砂 28 天抗压强度逐渐减小。且在复合灰掺量为 30%，复合灰中高钙粉煤灰替代量在 40%和 50%时，水泥胶砂 28 天抗压强度也反而有所增大。

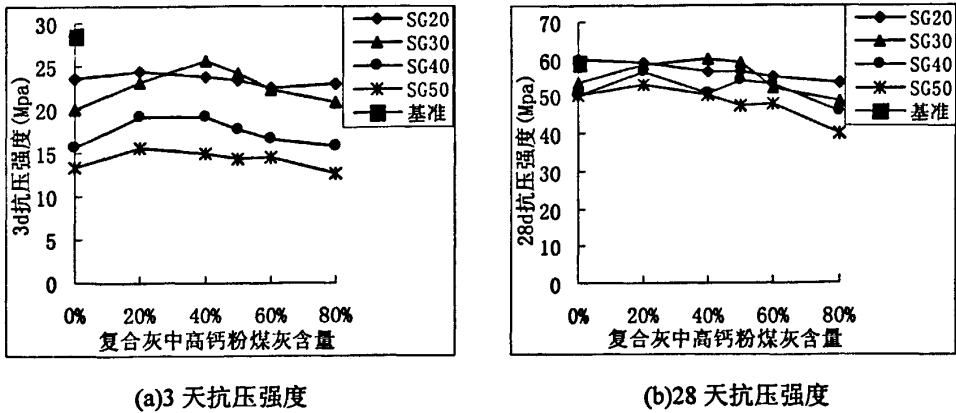


图 5-16 水泥胶砂不同龄期抗压强度与复合灰中高钙粉煤灰含量的关系

通过对水泥胶砂抗折强度和抗压强度随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰及矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰这两种掺合料的掺量和配比变化而变化的分析，两种复合灰的掺加均对水泥胶砂早期和中后期强度产生不同的影响。复合灰中无论是普通粉煤灰还是高钙粉煤灰，其含量的增大，均使得水泥胶砂抗折强度和抗压强度降低，低于复合灰为纯矿渣微粉时的强度，说明两种粉煤灰的活性均小于矿渣微粉；但相比较而言，高钙粉煤灰的活性略比普通粉煤灰的高一些。具体应用时，应根据复合灰对水泥胶砂早期和中后期强度的影响规律，选择合适掺量和配比的复合灰。

第二节 混凝土物理力学性能分析

2.1 混凝土坍落度

混凝土工作性是表征新拌混凝土性能的重要指标,而混凝土的流动性以及混凝土坍落度经时损失则直接影响着混凝土的工作性,对于泵送混凝土则尤为重要。对于商品混凝土而言,混凝土坍落度损失是其生产的重要控制指标,也是目前困扰商品混凝土施工的一个难题。影响流态混凝土坍落度损失的因素有很多,例如减水剂成分,水泥品种以及矿物掺合料的种类、掺量等等。优化掺合料细度和选择适当的掺量不但可以节约水泥、而且还可以显著改善新拌混凝土的流动性和减少坍落度损失。本研究则通过向 C60 混凝土中加入一定量的矿渣微粉-粉煤灰复合灰,探讨矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量以及复合灰中粉煤灰含量变化对高强度混凝土的坍落度以及坍落度经时损失的影响规律。

2.1.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对混凝土流动性的影响

表 5-6 反映了混凝土中掺加不同配比和不同掺量的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后,新拌混凝土的坍落度以及坍落度经时损失值。

表 5-6 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰新拌混凝土坍落度以及坍落度经时损失值

编 号	坍落度(mm)			
	0h	0.5h	1.0h	1.5h
SF20-0	50	50	40	40
SF30-0	45	45	45	40
SF40-0	45	45	40	40
SF50-0	40	40	40	30
SF20-1	55	55	55	50
SF30-1	50	50	45	45
SF40-1	40	40	40	35
SF50-1	30	30	20	10
SF20-2	70	70	70	65
SF30-2	65	65	60	60
SF40-2	65	65	65	60
SF50-2	45	45	40	40

SF20-4	100	100	95	90
SF30-4	80	80	75	75
SF40-4	70	70	65	65
SF50-4	55	55	55	45
SF20-5	120	120	115	110
SF30-5	100	100	90	90
SF40-5	85	85	80	80
SF50-5	60	60	60	60

2.1.1.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度及坍落度损失的影响

图 5-17 反映了复合灰中普通粉煤灰含量一定的情况下，矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料掺量对混凝土坍落度的影响。由表 5-6 以及图 5-17 可知，当复合灰中粉煤灰含量为 0% 时，随复合灰（此时为纯矿渣微粉）掺量的增大，混凝土坍落度呈现出逐渐减小的趋势，但变化的幅度较小，变化曲线较为平缓。当复合灰中粉煤灰含量增大时，混凝土坍落度随复合灰掺量的增大仍呈现出逐渐减小的趋势，但此时混凝土坍落度变化幅度较大，且复合灰中普通粉煤灰含量越大，坍落度变化趋势曲线越陡峭。总体而言，随着混凝土中复合灰掺量的增大，混凝土坍落度呈现出逐渐减小的趋势。从图 5-17 中还可以看出，当复合灰掺量在 30%~40% 时，混凝土坍落度总体变化不是很大，说明复合灰掺量在 30% 到 40% 之间变化时，对混凝土坍落度的影响较小。

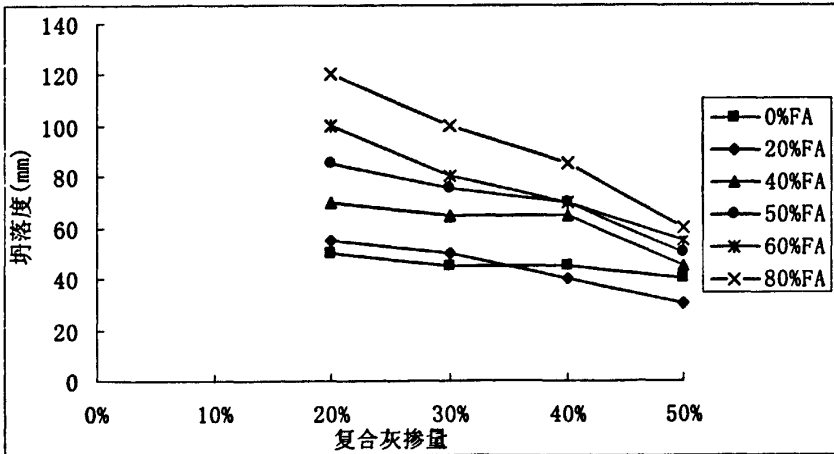
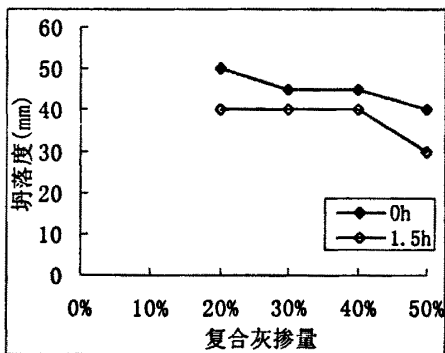


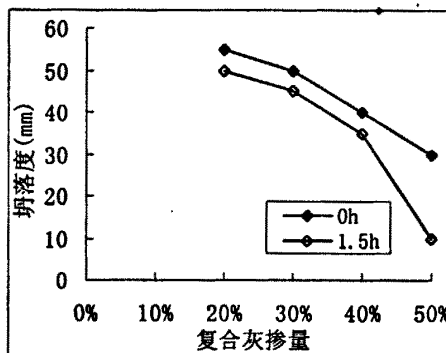
图 5-17 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度的影响

图 5-18(a)~(f) 分别反映了复合灰中普通粉煤灰含量从 0% 变化到 80% 时，矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度经时损失的影响。由表 5-6 以及图 5-18(a) 可以看出，当复合灰中普通粉煤灰含量为 0%（即复合灰全部为矿渣微

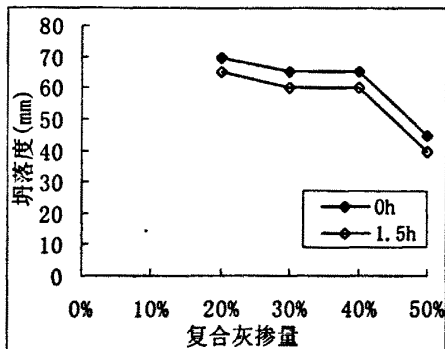
粉), 复合灰掺量在 30%~40%时, 混凝土坍落度经时损失小于复合灰掺量为 20% 和 50%时的混凝土坍落度经时损失。说明, 当纯矿渣微粉掺量在 30%和 40%时, 更有利于改善混凝土的坍落度经时损失问题。由表 5-6 以及图 5-18(b)可以看出, 当复合灰中普通粉煤灰含量为 20%时, 复合灰掺量在 40%以下时, 混凝土坍落度经时损失较小, 远小于复合灰掺量为 50%时的混凝土坍落度经时损失。说明, 复合灰中普通粉煤灰含量为 20%的情况下, 掺加 40%以下的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰能明显改善混凝土的坍落度经时损失问题。由表 5-6 以及图 5-18(c)~(f) 可以看出, 复合灰中普通粉煤灰含量在 40%以上时, 复合灰掺量的变化对混凝土坍落度经时损失值的变化几乎没有影响; 但掺加复合灰后, 混凝土坍落度经时损失值较小。由以上分析可知, 总体而言, 复合灰的掺加改善了混凝土坍落度经时损失的问题; 当复合灰中普通粉煤灰含量较大时, 复合灰对混凝土坍落度经时损失问题的改善效果与复合灰掺量的变化关系不大; 如果不考虑普通粉煤灰的含量, 则总的来讲, 复合灰掺量为 30%~40%时, 对混凝土坍落度经时损失问题的改善效果更为明显。



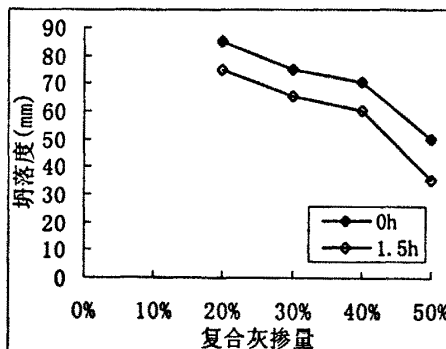
(a)复合灰中普通粉煤灰含量为 0%



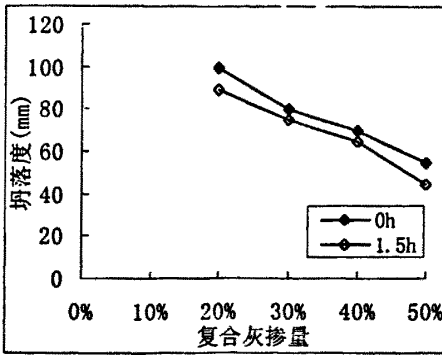
(b)复合灰中普通粉煤灰含量为 20%



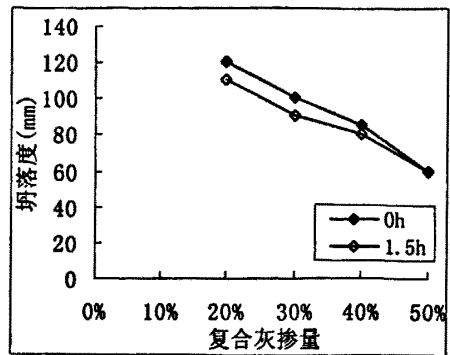
(c)复合灰中普通粉煤灰含量为 40%



(d)复合灰中普通粉煤灰含量为 40%



(e)复合灰中普通粉煤灰含量为 60%



(f)复合灰中普通粉煤灰含量为 80%

图 5-18 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度经时损失的影响

2. 1. 1. 2 复合灰中普通粉煤灰含量对混凝土坍落度及坍落度损失的影响

图 5-19 反映了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中普通粉煤灰含量变化对混凝土坍落度的影响。从表 5-6 以及图 5-19 可以看出，总体而言，在混凝土中参加固定量的复合灰时，随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大，混凝土坍落度呈现出逐渐增大的趋势。但当混凝土中复合灰掺量在 40%以上、复合灰中普通粉煤灰含量为 20%时，相对于参加等质量不含粉煤灰的复合灰的混凝土，其坍落度反而有所减小。当混凝土中复合灰掺量在 40%以上、复合灰中普通粉煤灰含量在 40%到 60%之间变化时，混凝土坍落度虽略有增大，但变化曲线较为平缓。说明，复合灰配比掺量在这一范围内时，可以保证混凝土坍落度在一定范围内。而当复合灰掺量在 30%以下时，随复合灰中普通粉煤灰含量的增大，混凝土坍落度逐渐增大；尤其是在普通粉煤灰含量在 40%以上时，随复合灰中粉煤灰含量的增大，混凝土坍落度与普通粉煤灰含量近似于线形增大的关系。

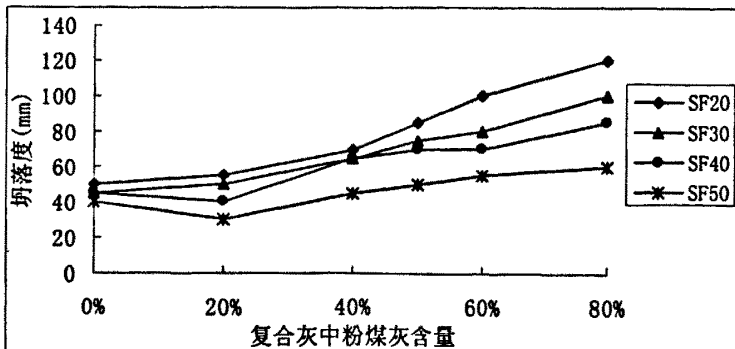


图 5-19 复合灰中普通粉煤灰含量变化对混凝土坍落度的影响

图 5-20 反映了混凝土中掺入固定量的复合灰后，复合灰中普通粉煤灰含量的变化对混凝土坍落度经时损失的影响效果。由表 5-6 以及图 5-20 可知，复合灰掺量小于 40% 的情况下，当复合灰中普通粉煤灰含量在 40% 以下时，混凝土坍落度经时损失值较小，但普通粉煤灰含量变化几乎对其没有影响；复合灰中普通粉煤灰含量在 50% 以上时，混凝土坍落度经时损失值较大，但普通粉煤灰含量的变化对坍落度经时损失值仍然是影响很小。当复合灰掺量在 50% 时，混凝土的坍落度经时损失值较大，且随普通粉煤灰含量的变化而变化的规律不明显；只有普通粉煤灰含量为某些值时（如 SF50-2 和 SF50-5），混凝土的坍落度经时损失值才较小。分析表明，复合灰中普通粉煤灰含量存在临界值，在临界值以下时，混凝土坍落度经时损失值较小，但普通粉煤灰含量的变化对其影响很小；在临界值以上时，混凝土坍落度经时损失值较大，但普通粉煤灰含量的变化对其影响仍很小。

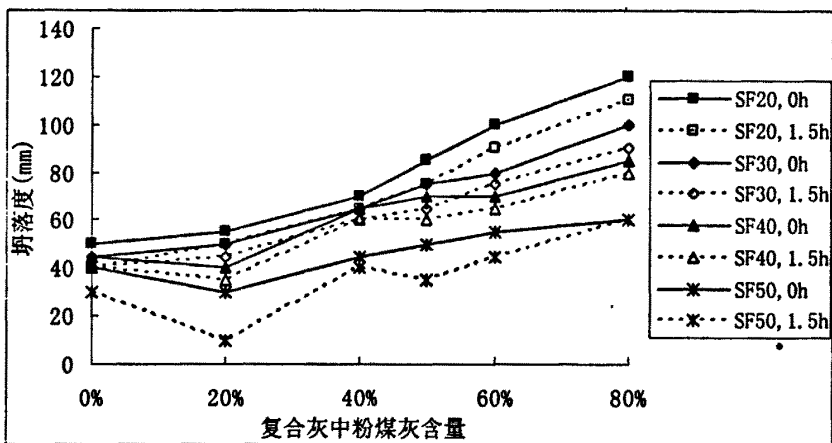


图 5-20 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰中粉煤灰含量对混凝土坍落度经时损失影响

2.1.1.3 置放时间对混凝土坍落度的影响

图 5-21 反映了置放时间不同对混凝土坍落度的影响规律。由表 5-6 以及图 5-21 可以看出，无论向混凝土中掺加的矿物掺合料是纯矿渣微粉（图 5-21(a)）还是矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料（图 5-11(b)），混凝土坍落度均是随着置放时间的延长而逐渐变小。但当置放时间在 0.5 小时以下时，混凝土坍落度的损失较小，甚至没有损失；当置放时间在 1 小时以上时，混凝土坍落度较初始时的坍落度值有较大的降低，坍落度明显变小。结果表明，置放时间越长，新拌混凝土坍落度损失越大，新拌混凝土工作性则明显降低。

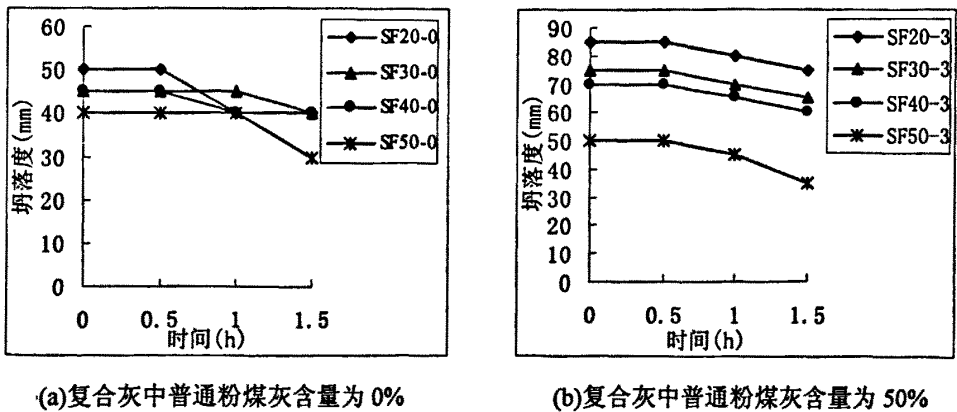


图 5-21 置放时间对不同配比混凝土坍落度的影响

2. 1. 2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土流动性的影响

2. 1. 2. 1 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土坍落度及坍落度损失的影响

图 5-22 反映了复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度的影响。由图 5-22 可以看出，随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土坍落度呈现出逐渐减小的趋势。当复合灰中高钙粉煤灰含量在 40%以下时，随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量从 20%增大到 40%，混凝土坍落度变化幅度很小，复合灰掺量增大到 50%时，混凝土坍落度才有明显的下降。当复合灰中高钙粉煤灰含量在 50%以上时，随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土坍落度逐渐减小。分析可知，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加降低了混凝土坍落度，且复合灰中高钙粉煤灰含量越大、复合灰掺量越大，混凝土坍落度就越小。

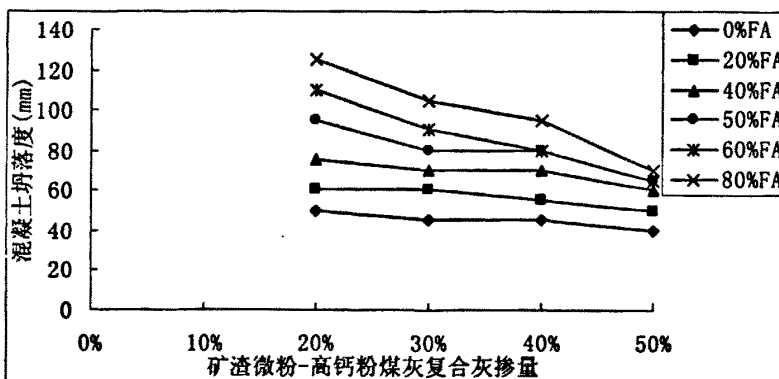
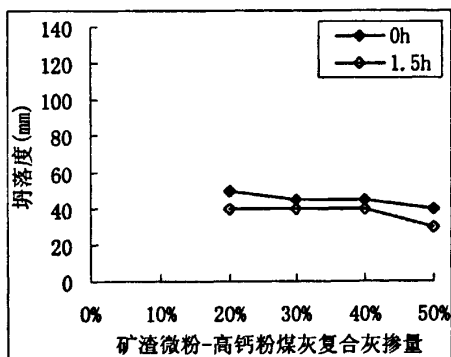


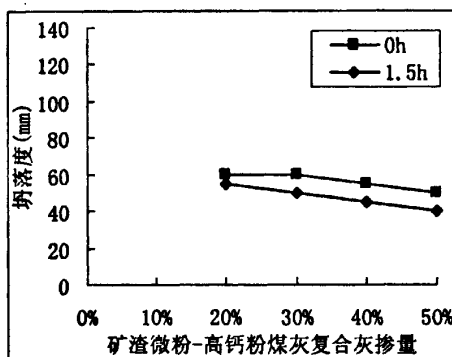
图 5-22 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度的影响

图 5-23(a)~(f) 分别反映了复合灰中高钙粉煤灰含量为 0%~80%时，矿渣微粉

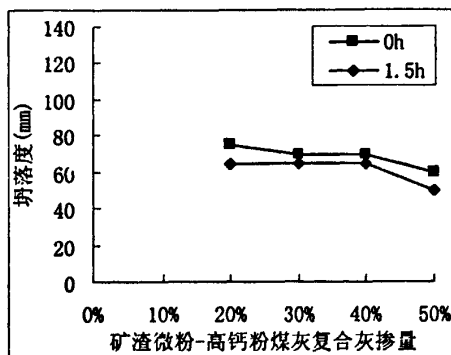
高钙粉煤灰复合灰掺量变化对混凝土的初试坍落度以及静放 1.5 小时后坍落度变化的影响。由图 5-23(a)和(c)可以看出,复合灰中高钙粉煤灰含量为 0%和 40%的情况下,复合灰掺量为 30%~40%时,混凝土坍落度损失较小。由图 5-23(d)和(e)可以看出,当复合灰中高钙粉煤灰含量为 50%~60%的情况下,复合灰掺量为 20%~30%时,混凝土坍落度经时损失较小,远小于复合灰掺量在 40%以上时的混凝土坍落度经时损失。由图 5-23(b)和(f)可以看出,当复合灰中高钙粉煤灰含量为 20%和 80%时,复合灰掺量的变化对混凝土坍落度经时损失值的变化几乎没有影响。由以上分析可知,总体而言,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加改善了混凝土坍落度经时损失的问题;当复合灰中高钙粉煤灰含量较大时,复合灰对混凝土坍落度经时损失问题的改善效果与复合灰掺量的变化关系不大;如果考虑到高钙粉煤灰的含量,则总的来讲,复合灰中高钙粉煤灰含量为 40%~60%,且复合灰掺量在 40%以下时,对混凝土坍落度经时损失问题的改善效果较为明显。



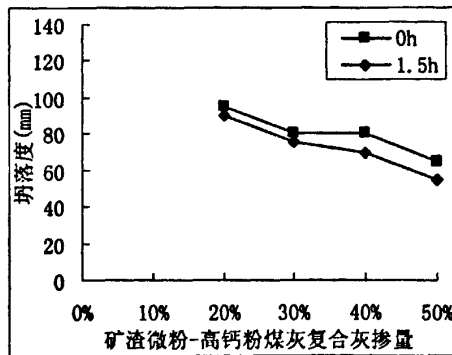
(a)复合灰中高钙粉煤灰含量为 0%



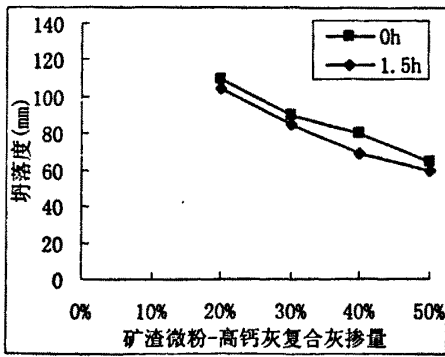
(b)复合灰中高钙粉煤灰含量为 20%



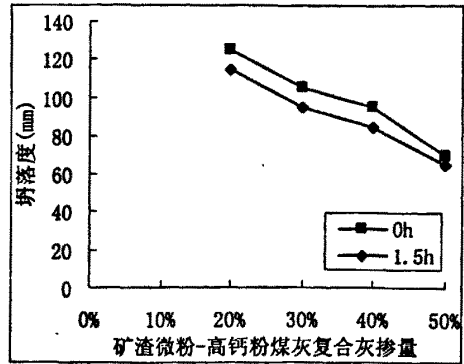
(c)复合灰中高钙粉煤灰含量为 40%



(d)复合灰中高钙粉煤灰含量为 50%



(e)复合灰中高钙粉煤灰含量为 60%



(f)复合灰中高钙粉煤灰含量为 80%

图 5-23 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量对混凝土坍落度经时损失的影响

2.1.2.2 复合灰中普通粉煤灰含量对混凝土坍落度及坍落度损失的影响

图 5-24 反映了在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中高钙粉煤灰含量对混凝土坍落度的影响。由图 5-24 可以看出，在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定情况下，随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大，混凝土坍落度呈现出逐渐增大的趋势。但当复合灰掺量在 40% 以上的情况下，复合灰中高钙粉煤灰含量从 40% 增大到 60% 时，混凝土坍落度的变化幅度很小。分析表明，除矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量外，复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对混凝土坍落度也有着重要的影响。复合灰中高钙粉煤灰含量增大，混凝土坍落度也增大，其原因与高钙粉煤灰和矿渣微粉的颗粒形状、颗粒粒径分布以及活性等有关。

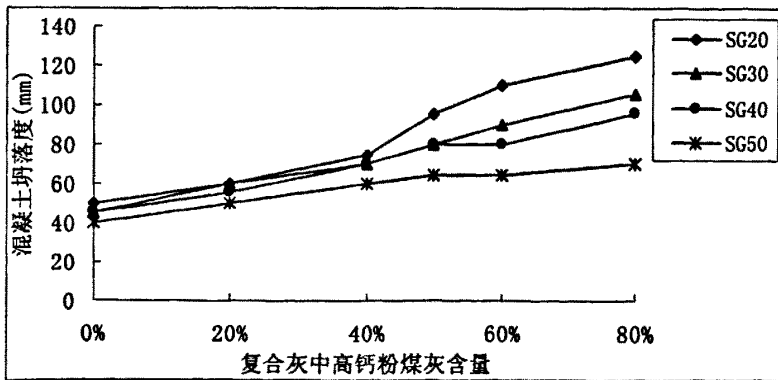


图 5-24 复合灰中高钙粉煤灰含量对混凝土坍落度的影响

图 5-25 反映了在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中高钙粉煤灰含量对混凝土静置 1.5 小时后坍落度变化的影响。由图 5-25 可以看出，在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定情况下，随着复合灰中高钙粉煤灰含量

的增大,新拌混凝土坍落度以及混凝土静置 1.5 小时后的坍落度均呈现出逐渐增大的趋势。在复合灰掺量小于 40%的情况下,复合灰中高钙粉煤灰含量小于 60%时,混凝土坍落度损失相对较小;但复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对混凝土坍落度损失的几乎没有影响。复合灰掺量为 50%的情况下,复合灰中高钙粉煤灰含量小于 60%时,混凝土坍落度损失则相对较大;且复合灰中高钙粉煤灰含量变化对混凝土坍落度损失的也几乎没有影响。分析表明,适当的复合灰掺量以及适当的复合灰中高钙粉煤灰含量有利于改善混凝土坍落度经时损失问题,提高混凝土的工作性和施工性等。

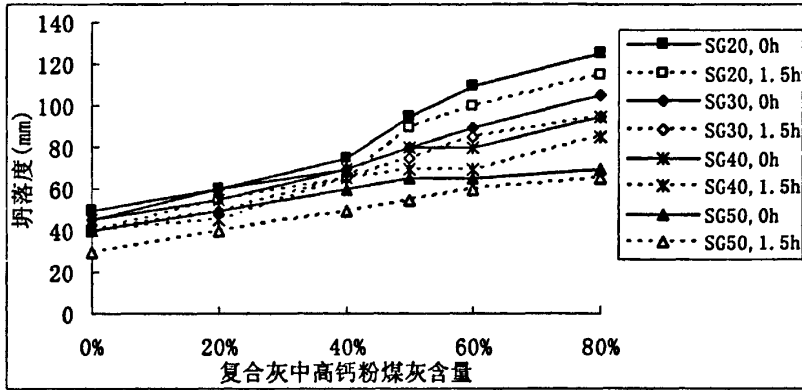


图 5-25 复合灰中高钙粉煤灰含量对混凝土经时损失的影响

2.2 混凝土抗压强度

2.2.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对混凝土抗压强度的影响

表 5-7 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土以及矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰混凝土的 3 天和 28 天抗压强度

编号	3 天抗压强度(Mpa)	28 天抗压强度(Mpa)	编号	3 天抗压强度(Mpa)	28 天抗压强度(Mpa)
C0	45.5	76	SG20-0	46.7	74.3
SF20-0	46.7	74.3	SG20-1	43.4	72
SF20-1	16.8	73.2	SG20-2	40.5	72.2
SF20-2	19.8	66.5	SG20-3	42.1	74.7
SF20-3	19.8	68.4	SG20-4	40.1	69.2
SF20-4	17.9	67.8	SG20-5	42.1	69.5
SF20-5	19.2	62.2	SG30-0	44.6	75.5
SF30-0	44.6	75.5	SG30-1	44.5	70.9
SF30-1	16.2	61.3	SG30-2	37.4	65.2

SF30-2	7.3	53.5	SG30-3	42	72.8
SF30-3	19.3	70.1	SG30-4	40.4	75.5
SF30-4	17.7	56	SG30-5	40.4	67
SF30-5	16.9	59.7	SG40-0	39.7	70.8
SF40-0	39.7	70.6	SG40-1	39.3	70.5
SF40-1	20.4	59.9	SG40-2	37.4	64.9
SF40-2	15.2	54.5	SG40-3	34.4	67.9
SF40-3	11.7	57.5	SG40-4	36.6	66.8
SF40-4	5.2	46.7	SG40-5	34.2	59.2
SF40-5	12.4	54.5	SG50-0	27.2	73.2
SF50-0	27.2	73.2	SG50-1	25.3	69.8
SF50-1	17.1	71.9	SG50-2	24.7	64.4
SF50-2	14.1	66.2	SG50-3	25	63.2
SF50-3	10.6	57.8	SG50-4	30.7	67.8
SF50-4	12	54.2	SG50-5	28.7	60.8
SF50-5	13.3	50.5			

表 5-7 显示了掺加矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，混凝土的 3 天和 28 天抗压强度。图 5-26(a)和(b)分别反映了在复合灰中普通粉煤灰含量一定的情况下，混凝土 3 天和 28 天抗压强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-7 和图 5-26(a)可以看出，混凝土中掺加矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，混凝土 3 天抗压强度均小于基准混凝土 3 天抗压强度；总体而言，随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土 3 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。当复合灰中普通粉煤灰含量为 0%（即复合灰为纯矿渣微粉）时，随着复合灰掺量的增大，混凝土 3 天抗压强度逐渐下降；但复合灰掺量为 40%时，其强度仍为基准混凝土的 90%以上，即使复合灰掺量为 50%时，混凝土强度与基准混凝土强度比值也仍保持在 60%左右。当复合灰中掺加普通粉煤灰后，混凝土 3 天抗压强度则明显降低，最大值也不到基准混凝土 3 天强度的一半。在复合灰中普通粉煤灰为 20%的情况下，随矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土 3 天抗压强度呈现出先减小而后又增大的趋势。复合灰中普通粉煤灰在 40%以上的情况下，随矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土 3 天抗压强度呈现出逐渐减小的趋势。

由表 5-7 和图 5-26(b)可以看出，混凝土中掺加矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，其 28 天抗压强度也均不超过基准混凝土的强度；总体而言，随着矿渣微粉-

普通粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土 28 天抗压强度呈现出先逐渐降低而后又有所增大的趋势。当复合灰中普通粉煤灰含量为 0%（即复合灰为纯矿渣微粉）时，虽然复合灰的掺入使得混凝土 28 天强度有所减小，但变化幅度很小，混凝土 28 天抗压强度与基准混凝土强度比值仍都保持在 93%以上。当复合灰中含有普通粉煤灰后，混凝土 28 天抗压强度也明显降低，均低于基准混凝土和掺加纯矿渣微粉混凝土的 28 天抗压强度；且随着矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的增大，混凝土 28 天抗压强度呈现出先降低而后又增大的趋势，复合灰掺量为 40% 时，混凝土 28 天抗压强度最小，最小值仅为基准混凝土强度的 60%左右。

由以上分析可知，矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰不利于混凝土早期和中后期抗压强度的发展，尤其是混凝土早期强度降低的更多。复合灰中含有一定量的普通粉煤灰后，混凝土强度降低的幅度更大；但掺加矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，混凝土 28 天抗压强度仍能保持在 50MPa 以上。

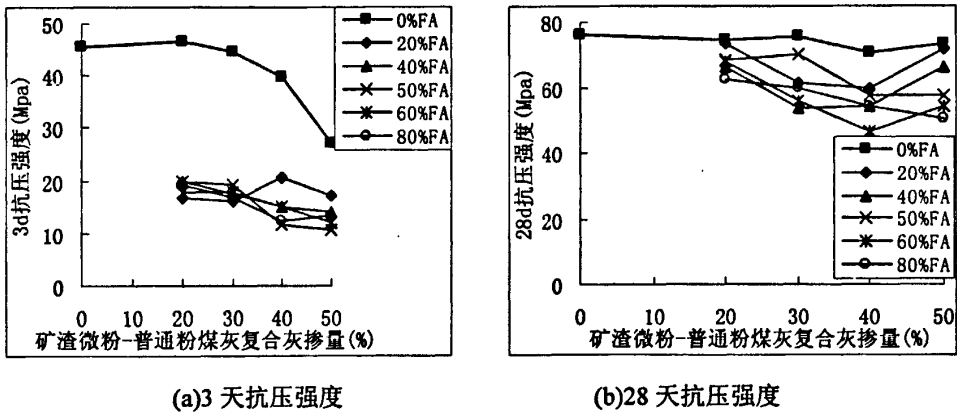


图 5-26 混凝土抗压强度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-27(a)和(b)分别反映了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，混凝土 3 天和 28 天抗压强度与复合灰中普通粉煤灰含量的关系。从表 5-7 和图 5-27(a)可以看出，当复合灰中含有一定量的普通粉煤灰后，混凝土 3 天抗压强度明显降低，远远小于基准混凝土 3 天抗压强度。随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大，混凝土 3 天抗压强度呈现出先降低而后又逐渐有所增大的趋势。但在复合灰掺量为 20%~30%的情况下，复合灰中普通粉煤灰含量在 40%~80%之间时，混凝土 3 天强度变化幅度很小。复合灰掺量为 40%~50%的情况下，复合灰中普通粉煤灰含量为 50%时，混凝土 3 天抗压强度最小，之后又逐渐有所增大。由表

5-7 和图 5-27(b)可以看出, 总体而言, 随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大, 混凝土 28 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势。但相对而言, 混凝土 28 天强度降低的幅度远小于混凝土 3 天强度降低幅度。复合灰掺量为 20% 的情况下, 复合灰中普通粉煤灰含量在 40%~60% 之间时, 混凝土 28 天强度变化较小。结果表明, 复合灰中掺加普通粉煤灰后对混凝土强度的发展有较大不利影响, 尤其是对混凝土的早期强度; 但复合灰中普通粉煤灰含量变化对混凝土强度的影响相对较小。

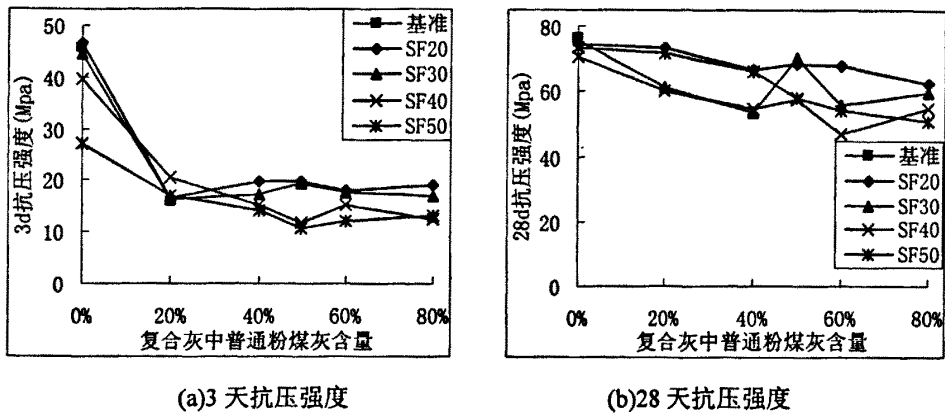


图 5-27 混凝土抗压强度与复合灰中普通粉煤灰含量的关系

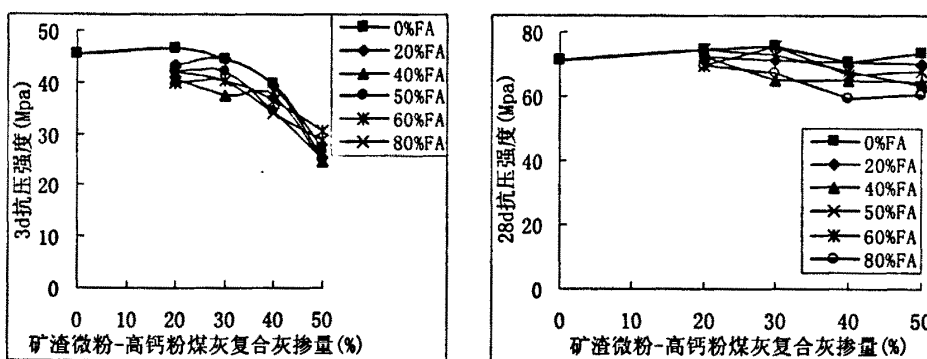
2.2.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土抗压强度的影响

图 5-28(a)和(b)分别反映了复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下, 混凝土 3 天和 28 天抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-7 和图 5-28(a)可以看出, 混凝土中掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后, 其 3 天抗压强度也均不超过基准混凝土 3 天抗压强度; 但却远大于矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土 3 天强度。总体而言, 随着矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大, 混凝土 3 天抗压强度呈现出逐渐降低的趋势, 但当复合灰掺量为 40% 时, 混凝土 3 天抗压强度仍是基准混凝土强度的 75% 以上; 复合灰掺量增大 50% 时, 混凝土 3 天强度与基准混凝土强度的比值仍在 55% 左右。

由表 5-7 和图 5-28(b)可以看出, 混凝土中掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后, 其 28 天抗压强度也均不超过基准混凝土 28 天抗压强度; 但却远大于掺量相同的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土 28 天强度。总体而言, 随着矿渣微粉

-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大,混凝土 28 天抗压强度也呈现出逐渐降低的趋势;但在复合灰掺量较大时,混凝土抗压强度仍均保持在 60MPa 以上。复合灰中高钙粉煤灰含量在 40% 以下的情况下,复合灰掺量从 30% 增大到 50% 时,混凝土 28 天强度变化幅度很小;复合灰中高钙粉煤灰含量在 50% 以上的情况下,复合灰掺量为 20%~30% 的混凝土 28 天抗压强度相近,复合灰掺量为 40%~50% 的混凝土 28 天抗压强度也相近。

由以上分析表明,虽然矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加均降低了混凝土早期和中后期强度,但其降低的幅度远远小于矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰;且混凝土 28 天强度仍能保持在 60MPa 以上,甚至更高,接近基准混凝土的 28 天强度值。结果表明,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰比矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰更有利于混凝土强度的发展,其原因在于高钙粉煤灰的活性要高于普通粉煤灰,与水泥水化产物反应的更充分。



(a)3 天抗压强度

(b)28 天抗压强度

图 5-28 混凝土抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-29 显示了混凝土 3 天和 28 天抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量以及复合灰中高钙粉煤灰含量之间的关系。从表 5-7 和图 5-29 可以看出,不管是 3 天龄期还是 28 天,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺入也均使得混凝土抗压强度有所降低。随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的增大,混凝土抗压强度呈现出逐渐减小的趋势。当复合灰掺量一定情况下,随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大,混凝土抗压强度呈现出先逐渐降低而后又有所增大的趋势。对于混凝土 3 天抗压强度,随着复合灰中高钙粉煤灰含量从 0% 增大到 40%,混凝土 3

天强度虽有所降低，但降低的幅度很小；复合灰中高钙粉煤灰含量为 50%~60% 时，混凝土抗压强度甚至还有所增大。总体而言，复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对混凝土 3 天抗压强度的影响较小。混凝土 28 天抗压强度随复合灰中高钙粉煤灰含量变化而变化的趋势类似混凝土 3 天强度的变化趋势，也是随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大，呈现出先逐渐降低而后又有所增大的趋势。但总体而言，混凝土 28 天强度变化幅度很小，复合灰中高钙粉煤灰含量为 50%~60% 时，混凝土抗压强度甚至还有所增大。矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量在 40% 以下，且复合灰中高钙粉煤灰含量不大于 60% 的情况下，混凝土 28 天抗压强度仍能满足 C60 混凝土的强度要求。分析表明，矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中的高钙粉煤灰以及其含量的变化对混凝土抗压强度的影响相对较小，且在一定的掺量范围内，混凝土强度仍能达到甚至超过 C60 混凝土的强度要求。

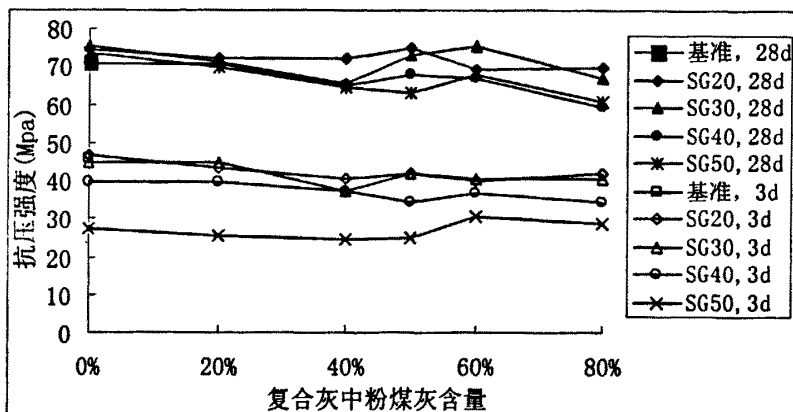


图 5-29 混凝土抗压强度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量以及龄期的关系

第三节 混凝土耐久性能分析

混凝土的耐久性是指混凝土结构在使用环境及材料内部因素作用下保持其工作能力的性能。常见的破坏因素可归为 9 类：冻融循环、碳酸化、钢筋锈蚀、化学腐蚀、海水侵蚀、淡水溶蚀、应力破坏、碱—集料反应和多因素综合作用；最常见的劣化过程有大气中 CO₂ 的侵蚀、冻融循环作用、各种盐的侵蚀等等。混凝土耐久性与国民经济、社会安定、环境保护、可持续发展等密切相关，是混凝土材料科学的重大研究课题，是工程界关注的重大科技问题。混凝土用于工程建设已经有近 160 年的历史，国外从上世纪 30 年代开始重视和研究混凝土的耐久性，认为混凝土耐久性和其强度同等重要。我国则是从 20 世纪 80 年代开始对混凝土耐久性进行系统研究。本研究则主要探讨了矿渣微粉-粉煤灰复合灰的掺量以及对比对混凝土的抗碳化性能、抗冻融循环能力、抗氯离子侵蚀能力、抗气体渗透性能等方面耐久性的研究。

3.1 混凝土抗碳化性能

表 5-8 掺入矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料混凝土碳化实验结果

编号	碳化深度 (mm)		
	3 天	7 天	28 天
基准	0.0	0.2	0.4
SF20-0	0.0	0.2	0.4
SF20-2	0.0	0.3	0.6
SF20-4	0.0	0.5	0.8
SF30-0	0.0	0.3	0.6
SF30-2	0.0	0.4	0.7
SF30-4	0.0	0.9	1.0
SF40-0	0.0	0.3	0.5
SF40-2	0.0	0.5	0.7
SF40-4	0.5	1.2	1.5
SF50-0	0.0	0.4	0.6

SF50-2	0.0	0.6	0.8
SF50-4	0.0	1.0	1.2

3.1.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料对混凝土碳化性能的影响

表 5-8 为不同矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺入混凝土后，不同碳化时间下混凝土的碳化深度值。图 5-30 显示了混凝土碳化深度与复合灰掺量和矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰中普通粉煤灰含量以及碳化龄期之间的关系。从表 5-8 和图 5-30 可以看出，无论混凝土中是否掺加了复合灰，其碳化深度总是随着碳化时间的延长而逐渐增大；但碳化速度则随碳化时间的延长而逐渐减小，在碳化初期(大约 0~7 天左右)，碳化深度显著增大，碳化 7 天以后，混凝土碳化深度增加不大，碳化 28 天后，混凝土碳化深度基本保持不变。当混凝土中掺加纯矿渣微粉时，随矿渣微粉掺量的增大，混凝土 7 天碳化深度逐渐增大；但矿渣微粉掺量为 20% 时，混凝土 7 天碳化深度不大于基准混凝土的碳化深度；而矿渣微粉掺量在 40% 以下时，相对于基准混凝土，混凝土 7 天碳化深度增大的幅度很小。混凝土 28 天的碳化深度随着矿渣微粉掺量的增大也呈现出增大的趋势，但增大的幅度较小。说明，虽然矿渣微粉的掺加使得混凝土碳化深度略有增大，但其掺量在 40% 以下时，混凝土仍能保持良好的抗碳化性能。当复合灰中普通粉煤灰含量增大为 40% 时，混凝土碳化深度随复合灰掺量的增大呈现出逐渐增大的趋势，但总体来讲，混凝土 28 天碳化深度增大的幅度较小。而当复合灰中普通粉煤灰含量为 60% 时，随着复合灰掺量的增大，混凝土 7 天和 28 天碳化深度呈现出先增大而后又减小的趋势；在复合灰掺量为 40% 时，混凝土碳化深度达到最大值，复合灰掺量为 50% 时，混凝土碳化深度又有所降低。由以上分析可知，虽然矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的掺加使得混凝土碳化深度有所提高，但混凝土仍具有良好的抗碳化性能。

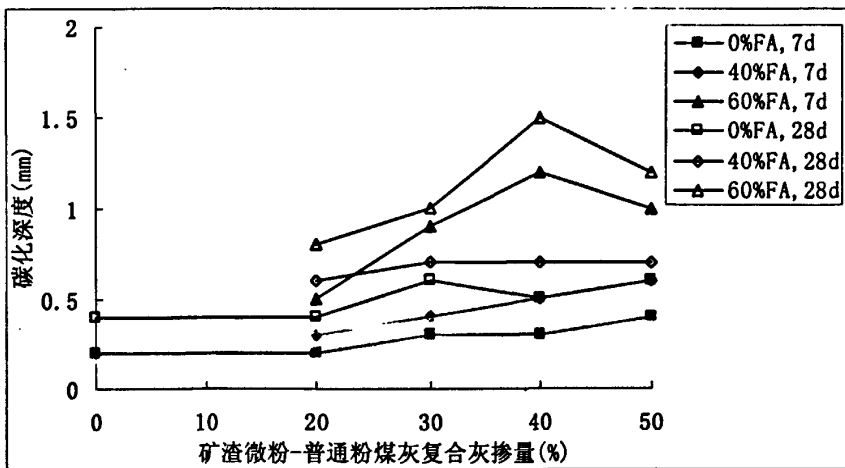


图 5-30 混凝土碳化深度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量以及碳化龄期关系

图 5-31 反映了混凝土碳化深度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰中粉煤灰含量的关系。由图 5-30 和图 5-31(a)和(b)可以看出，无论碳化龄期是 7 天还是 28 天，在矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，随复合灰中普通粉煤灰含量的增大，混凝土碳化深度总是呈现出逐渐增大的趋势。这说明，普通粉煤灰并不利于混凝土抗碳化性能的改善。其原因在于，混凝土中的孔隙率随着粉煤灰含量的增大而逐渐增大，而且粉煤灰掺加到混凝土中，使得混凝土的碱度有所降低，造成混凝土吸收 CO_2 的能力下降^[65]。

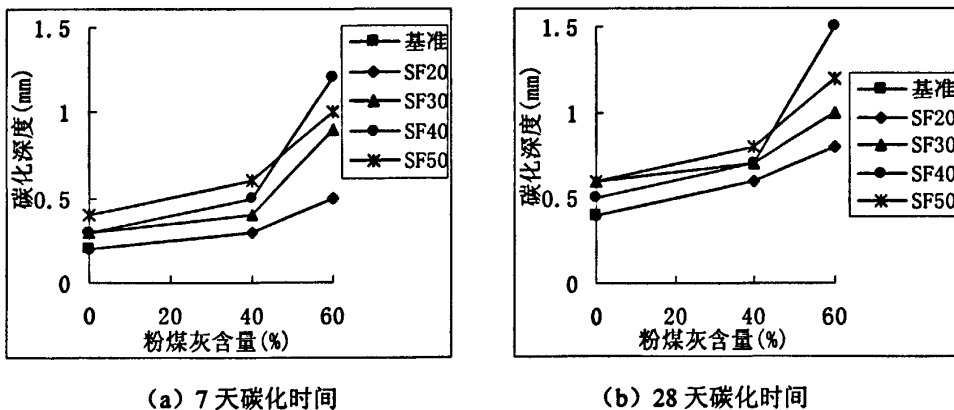


图 5-31 混凝土碳化深度与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰中粉煤灰含量的关系

3.1.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺合料对混凝土碳化性能的影响

表 5-9 掺入矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺合料混凝土碳化实验结果

编 号	碳化深度 (mm)		
	3 天	7 天	28 天
基准	0.0	0.2	0.4
SG20-0	0.0	0.2	0.5
SG20-2	0	0.3	0.7
SG20-4	0.0	0.2	0.3
SG30-0	0	0.3	0.6
SG30-2	0.3	0.5	0.9
SG30-4	0.0	0.2	0.3
SG40-0	0.3	0.8	0.8
SG40-2	0.0	0.6	1.2
SG40-4	0.4	0.6	0.7
SG50-0	0.2	0.4	0.8
SG50-2	0.3	0.5	1.0
SG50-4	0.2	0.4	0.6

表 5-9 反映了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土不同碳化时间下的碳化深度的影响。图 5-32 显示了混凝土碳化 7 天和 28 天后, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量与碳化深度的关系。从表 5-9 和图 5-32 可以看出, 在两种碳化时间下, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加均使得混凝土碳化深度增大, 且随着复合灰掺量的增大, 混凝土碳化深度逐渐增大, 在复合灰掺量为 40% 时达到最大, 但复合灰掺量为 50% 时又有所减小; 但总体来讲, 混凝土碳化深度并不大。说明, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰虽然一定程度上降低了混凝土抗碳化能力, 但其影响较小。无论是否掺加了矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰, 混凝土碳化深度总是随着碳化时间的延长而增大, 混凝土 28 天碳化深度均大于其 7 天的碳化深度。

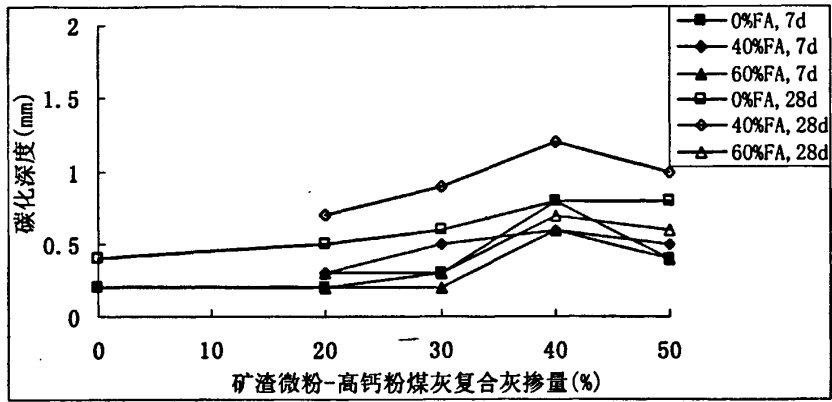


图 5-32 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量与混凝土碳化深度的关系

图 5-33(a)和(b)分别反映了混凝土碳化深度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中高钙粉煤灰含量的关系。由图 5-33(a)可以看出，在复合灰掺量一定情况下（掺量为 40%时例外），7 天碳化时间后，随复合灰中高钙灰含量增大，混凝土碳化深度呈现出先增大而后又减小的趋势；复合灰掺量为 40%时，随着复合灰中高钙灰含量增大，混凝土碳化深度呈现出逐渐略有减小的趋势，总体看来，在矿渣微粉高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下，复合灰中高钙灰含量对混凝土 7 天碳化深度影响很小。由图 5-33(b)可以看出，在复合灰掺量一定情况下，28 天碳化时间后，随复合灰中高钙灰含量增大，混凝土碳化深度均呈现出先增大而后又减小的趋势。这种现象可能是由于复合灰中矿渣微粉和高钙粉煤灰的比例决定的，当二者比例适当时，由于在混凝土中的反应程度不同，从而使得混凝土抗碳化能力不同。

随碳化时间的延长，混凝土碳化深度逐渐变大，但其碳化速度却逐渐降低。其原因在于碳化初期，碳化速度取决于 CO_2 在混凝土内部的渗透能力，碳化反应剧烈。随着碳化反应的不进行，与 CO_2 发生反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不断减少，化学反应速度降低。有研究认为^[66]，混凝土内部可分为完全碳化区、部分碳化区和未碳化区，当混凝土发生碳化反应后，生成的 CaCO_3 填充于混凝土孔隙内，使得完全碳化区内孔隙率减小， CO_2 扩散能力减小，也促使碳化反应速度降低。另外，随着时间延长，混凝土内部水化不断进行，混凝土内部结构逐渐完善，也在一定程度上制约了碳化反应的进行。

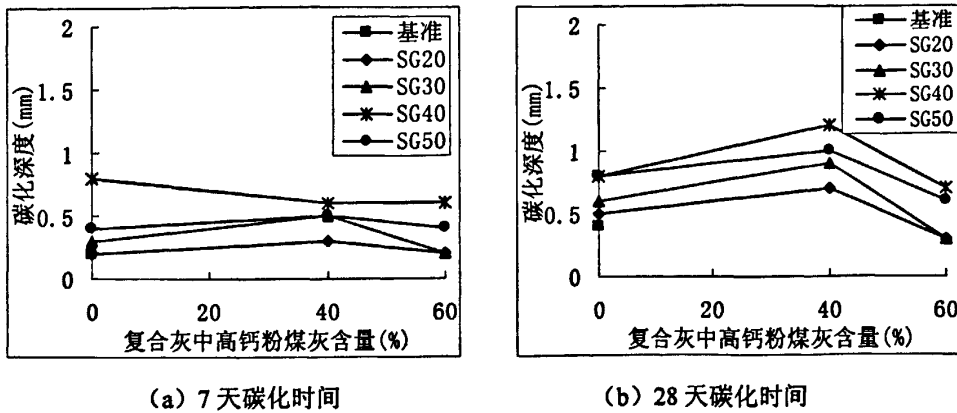


图 5-33 混凝土碳化深度与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中高钙粉煤灰含量关系

3.2 混凝土抗氯离子侵蚀性能

氯离子渗透性能反映了混凝土的密实程度以及混凝土抵抗外部介质向其内部侵入的能力，是混凝土耐久性的重要性能指标之一。本实验利用美国 ASTM C1202、AASHTO-227 氯离子渗透快速方法研究了混凝土中掺加复合灰后的抗氯离子侵蚀性能。以电通量的大小来反映混凝土抗氯离子侵蚀性能的好坏。通过混凝土试块的电流越大，总电量越大，则混凝土抗氯离子侵蚀性能越差。具体指标如下^[67]：总电通量为 4000 库仑以上时，混凝土抗氯离子侵蚀性能差；总电通量为 2000~4000 库仑时，混凝土抗氯离子侵蚀性能中等；总电通量为 1000~2000 库仑时，混凝土抗氯离子侵蚀性能较好；总电通量为 100~1000 库仑时，混凝土抗氯离子侵蚀性能好；总电通量为 100 库仑以下时，混凝土抗氯离子侵蚀性能极好。

3.2.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响

表 5-10 混凝土试件 6 小时后的总电通量

编 号	总电通量 (库仑)	编 号	总电通量 (库仑)
SF20-0	700	SF40-0	1004
SF20-1	819	SF40-1	1052
SF20-2	1036	SF40-2	1215
SF20-3	1110	SF40-3	1264
SF20-4	797	SF40-4	1233

SF20-5	927	SF40-5	1874
SF30-0	852	SF50-0	785
SF30-1	520	SF50-1	503
SF30-2	948	SF50-2	1032
SF30-3	886	SF50-3	1171
SF30-4	1073	SF50-4	1065
SF30-5	1120	SF50-5	2372
基准	1632		

表 5-10 显示了混凝土掺加了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后的总电通量。图 5-34 显示了掺加纯矿渣微粉的混凝土总电通量与矿渣微粉掺量的关系。从表 5-10 和图 5-34 可以看出，矿渣微粉掺入使得混凝土总电通量明显降低；在矿渣微粉掺量为 20% 时，砂浆的总电通量最低，之后随矿渣微粉掺量的增大。砂浆总电通量又逐渐有所增大，在矿渣微粉掺量为 40% 时达到最大，在矿渣微粉掺量为 50% 时又略有降低。结果表明，矿渣微粉的加入能够明显降低混凝土的总电通量，改善混凝土的抗氯离子侵蚀性能，且矿渣微粉掺量很大时，混凝土抗氯离子侵蚀性能也能保持较高水平。其原因在于，矿渣微粉的加入使得混凝土的孔径细化，无害孔数量居多，中间孔径少，改善了孔结构，使混凝土固液界面的双电层发挥更大作用，既有效阻止了氯离子的扩散，又能增强混凝土对氯离子的物理吸附作用^[68-69]。而且由于矿渣微粉的 C₃A 含量比水泥要高，且其水化产物碱性低于水泥水化产物，故其结合氯离子的能力好于水泥。因此，矿渣微粉能够明显改善混凝土的抗氯离子侵蚀性能。

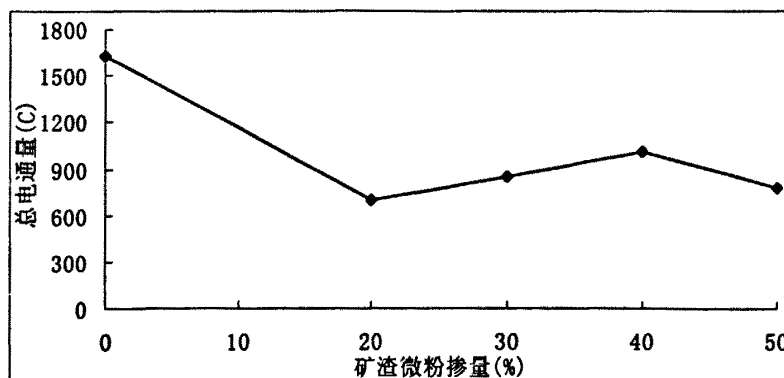


图 5-34 混凝土总电通量与纯矿渣微粉掺量的关系

图 5-35 反映了混凝土总电通量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。从表 5-10 和图 5-35 可以看出,在复合灰中普通粉煤灰含量小于 60%情况下,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量在 30%时,混凝土的电通量较小;复合灰掺量为 40%时,混凝土电通量有所增大;复合灰掺量增大到 50%时,混凝土电通量又有所降低,但此时的电通量仍高于复合灰掺量 30%以下时混凝土的电通量。但在复合灰中普通粉煤灰含量小于 60%时,复合灰掺量在 20%~50%的混凝土电通量均小于基准混凝土。当复合灰中普通粉煤灰含量为 80%时,随着复合灰掺量的增大,混凝土电通量呈现出逐渐增大的趋势;且复合灰掺量为 40%时,混凝土电通量已远大于基准混凝土的电通量。分析表明,在复合灰中普通粉煤灰含量不超过 60%且复合灰掺量低于 50%的情况下,复合灰的掺加能够降低混凝土的电通量,明显提高混凝土的抗氯离子侵蚀能力。

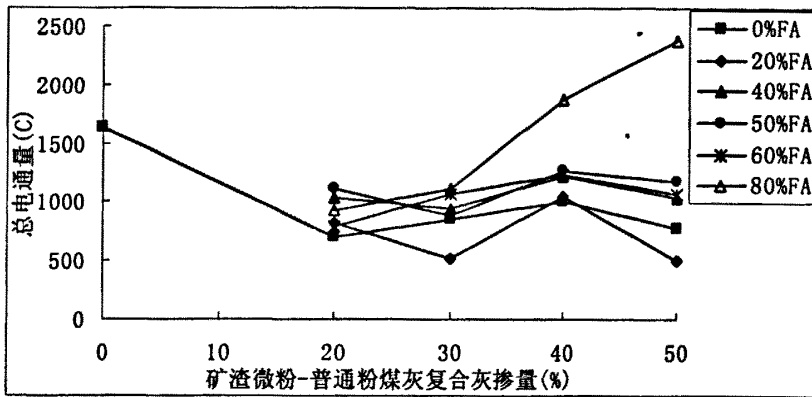


图 5-35 混凝土总电通量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-36 反映了混凝土总电通量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量以及复合灰中粉煤灰含量的关系。从表 5-10 和图 5-36 可以看出,矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰的加入能够明显降低混凝土的总电通量,改善混凝土抗氯离子侵蚀性能。总体而言,复合灰掺量越大,混凝土总电通量越小。当复合灰掺量一定的情况下,随复合灰中普通粉煤灰含量的逐渐增大,混凝土总电通量呈现出逐渐增大的趋势,但复合灰掺量在 30%以下时,复合灰中粉煤灰含量的变化对混凝土总电通量的变化影响较小;复合灰掺量在 40%以上、且复合灰中粉煤灰含量小于 60%时,复合灰中粉煤灰含量的变化对混凝土总电通量的变化影响也较小,但复合灰中普通粉煤灰含量增大到 80%时,混凝土的总电通量却明显升高,并且远远超过基准混凝土的总电通量。通过结果分析可知,在复合灰掺量一定、且复合灰中普通粉煤灰含量小于 60%的情况下,复合灰的加入能够明显改善混凝土的抗氯离子侵蚀

性能。

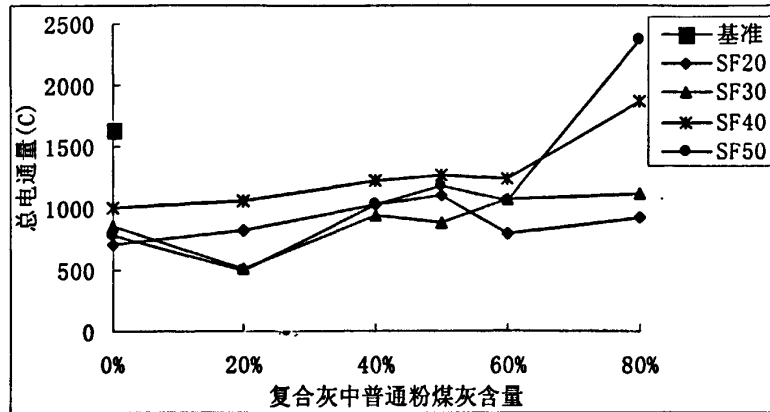


图 5-36 混凝土总电通量与复合灰中普通粉煤灰含量的关系

3.2.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响

表 5-11 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰混凝土的电通量

编号	电量 (C)	编号	电量 (C)
SG20	700	SG40	1004
SG20-1	825	SG40-1	1030
SG20-2	1045	SG40-2	1206
SG20-3	1121	SG40-3	1278
SG20-4	1140	SG40-4	1312
SG20-5	1240	SG40-5	1500
SG30	852	SG50	785
SG30-1	890	SG50-1	820
SG30-2	980	SG50-2	1065
SG30-3	960	SG50-3	1185
SG30-4	1043	SG50-4	1190
SG30-5	1086	SG50-5	2140
基准	1632		

表 5-11 显示了掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，混凝土的总电通量。图 5-37 反映了在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下，混凝土电通量与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系。由表 5-11 和图 5-37 可以看出，混凝土中掺加矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰后，除 SG50-5 外，其他混凝土电通量均明显低于基准混凝土，说明矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰在一定掺量和配比的范围内，能够改善混凝土的抗氯离子侵蚀能力。复合灰中高钙粉煤灰含量

在 20%以下时,随着复合灰掺量的增大,混凝土电通量呈现出先逐渐增大而后又有所降低的趋势,但变化幅度很小,且电通量均不超过 1000 库仑。当复合灰中高钙粉煤灰含量在 40%以上时,随着复合灰掺量的增大,混凝土电通量变化的趋势不明显,在复合灰掺量为 30%和 50%时,混凝土电通量相对较小(SG50-5 例外)。分析表明,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量在 50%以下,复合灰中高钙粉煤灰含量不超过 80%的情况,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰同样能够明显降低混凝土电通量,改善混凝土抗氯离子侵蚀性能。

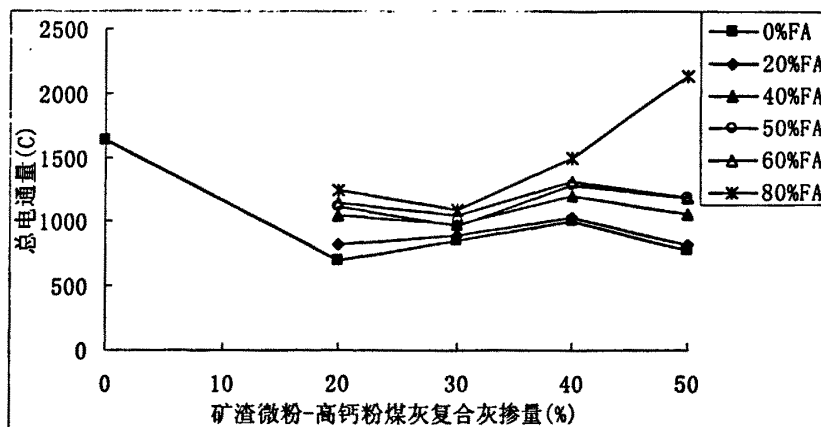


图 5-37 混凝土总电通量与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的关系

图 5-38 反映了在矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量一定的情况下,混凝土电通量与复合灰中高钙粉煤灰含量的关系。由表 5-11 和图 5-38 可以看出,随着复合灰中高钙粉煤灰含量的增大,混凝土电通量呈现出逐渐增大的趋势;但增大的趋势比较平缓,增大的幅度较小。分析表明,虽然复合灰中掺加高钙粉煤灰一定程度上增大了混凝土电通量,降低了混凝土抗氯离子侵蚀能力,但高钙粉煤灰及其含量变化对混凝土抗氯离子侵蚀性能影响较小,复合灰中的矿渣微粉起着重要作用。

通过以上分析可以看出,矿渣微粉的掺加能够明显改善混凝土抗氯离子侵蚀性能,而复合灰中掺加粉煤灰却一定程度上降低了混凝土的抗氯离子侵蚀性能,但粉煤灰含量变化对混凝土抗氯离子侵蚀性能影响较小,复合灰中粉煤灰含量在 80%以上时,才明显降低混凝土抗氯离子侵蚀性能。且一定掺量的复合灰仍然能够使得混凝土抗氯离子侵蚀性能保持在较高水平,高于基准混凝土的抗氯离子侵蚀性能。

矿渣微粉混凝土的浆体结构较为致密,而且矿渣微粉能吸收水泥水化生成的Ca(OH)₂晶体而改善了混凝土的界面结构。因此矿渣微粉混凝土的抗渗性显著优于普通混凝土,对一系列混凝土耐久性带来有利的影响。由于矿渣微粉混凝土优良的抗渗性,而且矿渣微粉还具有较强的吸收Cl⁻能力,因此能有效阻止Cl⁻渗透或扩散进入混凝土,显著提高混凝土抗Cl⁻侵蚀能力。由于粉煤灰掺加到混凝土中具有三种效应,其能够使得混凝土孔细化,改善孔结构,因此一定程度上也能改善混凝土抗氯离子侵蚀性能。

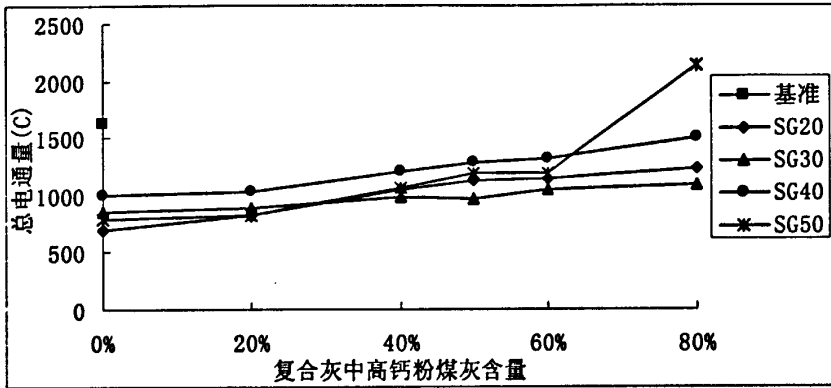


图 5-38 混凝土总电通量与复合灰中高钙粉煤灰含量的关系

3.3 混凝土抗气体渗透性能

混凝土气体渗透性能是在混凝土一个表面上施加一定压力和流量的气体,通过测试混凝土相对应的另一个表面上的气体流量,来反映混凝土内部阻隔气体渗透能力的高低。用气体渗透系数来衡量混凝土抗气体渗透性能的好坏,混凝土气体渗透系数越小,其抗气体渗透性能越好,则混凝土内部密实性越好,从而其可以被用来评估和验证混凝土抵抗其他各种介质侵蚀的能力。

3.3.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对混凝土抗气体渗透性能的影响

表 5-12 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土的抗气体渗透系数

编 号	气体渗透系数 (10 ⁻¹⁶ m/s)	编 号	气体渗透系数(10 ⁻¹⁶ m/s)
C0	14.85	SF40-0	12.70
SF20-0	13.75	SF40-1	11.24
SF20-1	13.4	SF40-2	10.24

料表面,一部分填充在水泥水化生成物如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粗晶体与 C-S-H 凝胶间的大孔内,使浆体的孔隙细化^[13],从而使混凝土气体渗透系数降低。抗渗性提高在于“粉煤灰效应”的二次水化作用、减水作用和微集料作用使混凝土的密实度大大提高,改善了混凝土的孔结构,降低了混凝土的孔隙率,提高了混凝土的抗渗性能,使环境水或化学物质不易侵入。但如果大掺量矿渣微粉与粉煤灰的复合叠加掺入混凝土,混凝土中水泥用量大幅降低,会使得混凝土结构中产生较多界面,从而一定程度上影响到混凝土的抗气体渗透性能。

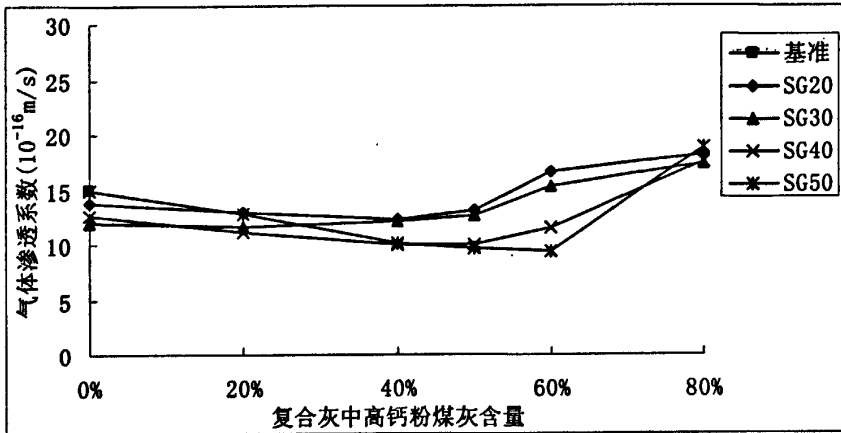


图 5-42 混凝土气体渗透系数与复合灰中高钙粉煤灰含量的关系

3.4 混凝土抗冻融循环性能

混凝土试块经过冻融循环作用后其重量的损失率、强度损失率或者相对动弹性模量是评价混凝土抗冻融循环性能好坏的主要指标。相对动弹性模量是指混凝土经过若干次冻融循环作用后,混凝土动弹性模量逐渐减小,混凝土此时的动弹性模量与混凝土试块冻融前的动弹性模量的比值。

3.4.1 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对混凝土抗冻融性能的影响

表 5-14 掺入矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺合料混凝土冻融实验结果

编号	0 次循环	100 次循环	150 次循环	200 次循环	250 次循环	300 次循环
基准	100%	99.07	92.66	87.54%	79.60%	72.45%
SF20-0	100%	98.82	98.52	96.30%	93.46%	89.56%
SF20-2	100%	102.23	99.86	95.80%	91.46%	84.21%
SF20-4	100%	103.14	99.16	95.16%	89.40%	77.46%

SF30-0	100%	103.12	100.44	96.12%	93.42%	88.15%
SF30-2	100%	102.50%	100.24%	95.24%	91.03%	82.90%
SF30-4	100%	102.19	100.19	94.87%	89.10%	76.10%
SF40-0	100%	102.57	99.54	95.45%	92.30%	87.60%
SF40-2	100%	99.12	97.57	94.30%	88.80%	78.90%
SF40-4	100%	100.78	99.19	94.21%	80.12%	71.10%
SF50-0	100%	97.92	97.18	92.50%	89.21%	81.25%
SF50-2	100%	102.8	90.7	87.52%	80.44%	75.30%
SF50-4	100%	100.06	88.41	83.40%	77.55%	68.78%

表 5-14 显示了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土在 300 次冻融循环内的相对动弹模量。图 5-43 反映了纯矿渣微粉掺入混凝土后，矿渣微粉掺量与混凝土冻融循环后相对动弹模量的关系。从表 5-14 和图 5-43 可以看出，无论是否掺加了矿渣微粉，混凝土相对动弹性模量均是随着冻融循环次数的增多而逐渐降低。随着冻融循环次数的增多，基准混凝土的相对动弹模量逐渐降低；100 次冻融循环后，基准混凝土相对动弹模量仅有稍微下降；但 150 次冻融循环后，基准混凝土相对动弹模量却明显下降，且呈现出几乎是线形的降低趋势。掺加 20%矿渣微粉的混凝土相对动弹模量也是随着冻融循环次数的增多而逐渐降低，100 次冻融循环后的相对动弹模量与基准混凝土 100 次冻融循环后相对动弹模量相同，但 150 次—300 次冻融循环后的相对动弹模量却明显高于基准混凝土的相对动弹模量。混凝土中掺加了 30%-40%矿渣微粉，100 次冻融循环后，混凝土的相对动弹模量比冻融前混凝土相对动弹模量反而又有所提高，150 次冻融循环后，混凝土相对动弹模量虽有所降低，但仍高于基准混凝土 100 次冻融循环后的相对动弹模量；且混凝土相对动弹模量随冻融循环次数的增多而降低的幅度远远小于基准混凝土。矿渣微粉掺量 50%的混凝土，其相对动弹模量随冻融循环次数增多而变化的趋势类似矿渣微粉掺量为 20%的混凝土，但其相对动弹模量低于矿渣微粉掺量为 20%—40%的混凝土相对动弹模量，高于基准混凝土的相对动弹模量。通过以上结果分析可以看出，矿渣微粉的掺加有利于提高混凝土的抗冻融循环能力，表现为混凝土相对动弹性模量下降趋势和缓，且矿渣微粉掺量为 30%-40%时，混凝土的抗冻融循环性能最好。

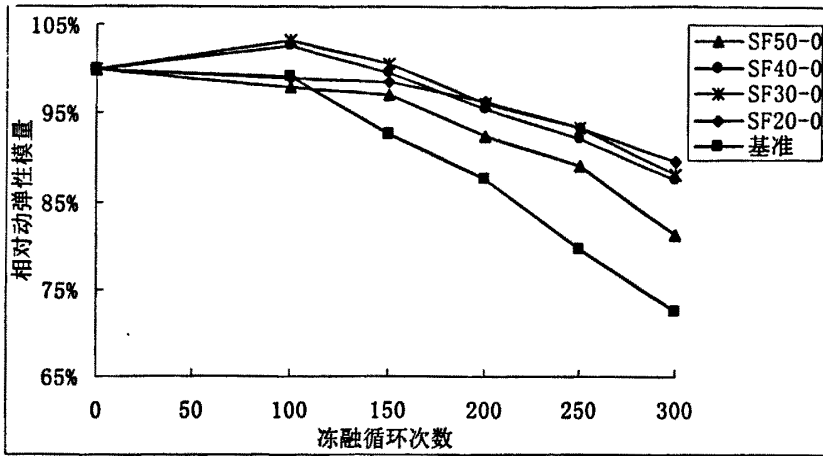
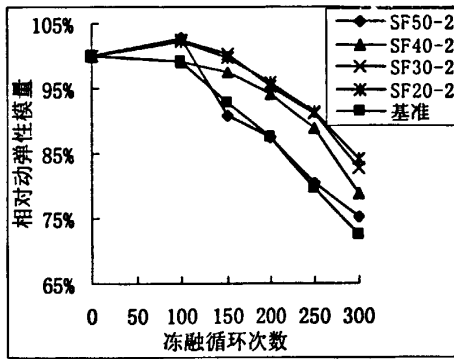
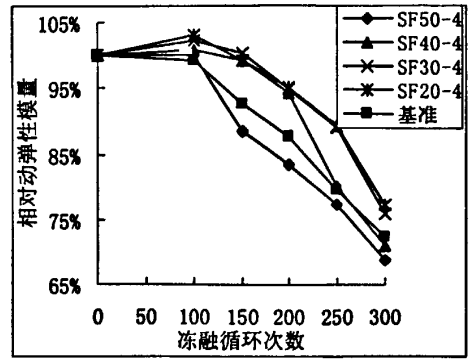


图 5-43 矿渣微粉掺量对混凝土冻融循环后动弹模量的影响

图 5-44(a)和(b)分别反映了复合灰中普通粉煤灰含量为 40%和 60%时，混凝土相对动弹性模量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系。由图 5-44 以及表 5-14 可以看出，混凝土中掺加了矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰后，其相对动弹性模量也是随着冻融循环次数的增多而逐渐降低。由图 5-44(a)可以看出，在复合灰中普通粉煤灰含量为 40%的情况下，复合灰掺量从 20%增大到 50%，混凝土冻融循环后的相对动弹性模量逐渐降低，但仍都大于基准混凝土的相对动弹性模量；复合灰掺量为 20%和 30%时，混凝土相对动弹性模量非常接近。分析表明，在复合灰中普通粉煤灰含量为 40%时，复合灰的掺加有利于提高混凝土的抗冻融能力。由图 5-44(b)可以看出，在复合灰中普通粉煤灰含量为 60%时，复合灰掺量从 20%增大到 50%，混凝土冻融循环后的相对动弹性模量也逐渐降低。复合灰掺量为 20%和 30%的混凝土相对动弹性模量非常接近，且均大于基准混凝土。当复合灰掺量为 40%时，在 200 次冻融循环之前，混凝土相对动弹性模量高于基准混凝土；但 250 次冻融循环之后，混凝土相对动弹性模量已经近似于基准混凝土。当复合灰掺量为 50%时，混凝土冻融循环后的相对动弹性模量低于基准混凝土。分析表明，当复合灰中普通粉煤灰含量为 60%时，掺加 30%以下的复合灰仍有利于提高混凝土抗冻融性能；而掺加 50%以上的复合灰则不利于改善混凝土的抗冻融循环性能。



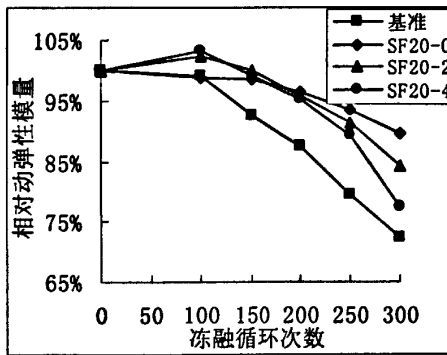
(a) 普通粉煤灰含量为 40%



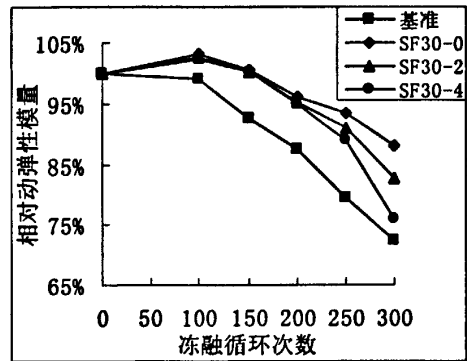
(b) 普通粉煤灰含量为 60%

图 5-44 混凝土相对动弹性模量与矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的关系

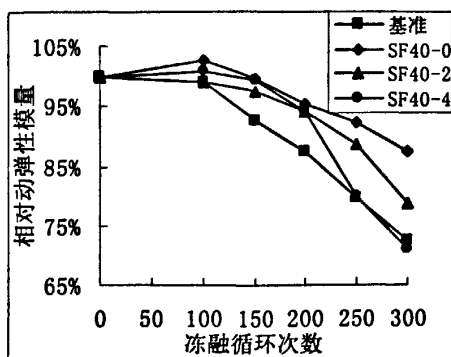
图 5-45(a)~(d)分别反映了在矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量为 20%~50% 时,混凝土相对动弹性模量随冻融循环次数以及复合灰中普通粉煤灰含量的变化关系。由图 5-45 可以看出,在复合灰掺量一定的情况下,混凝土相对动弹性模量均是随着冻融循环次数的增多而逐渐降低;且混凝土冻融循环后的相对动弹性模量也均是随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大而逐渐降低。在复合灰掺量为 40% 以上,普通粉煤灰含量为 60% (图 5-45(c)和(d)) 时,混凝土相对动弹性模量已经低于基准混凝土。综合分析表明,普通粉煤灰不利于提高混凝土的抗冻融性能,但复合灰中矿渣微粉和普通粉煤灰在一定合适的比例时,仍能明显改善混凝土抗冻融循环性能。



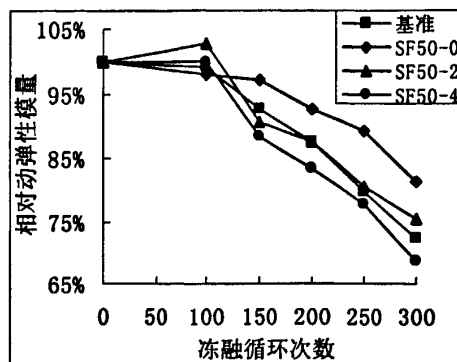
(a) 复合灰掺量 20% 系列



(b) 复合灰掺量 30% 系列



(c)复合灰掺量 40%系列



(d)复合灰掺量 50%系列

图 5-45 混凝土相对动弹性模量随冻融循环次数以及复合灰中普通粉煤灰含量的变化

3.4.2 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土抗冻融性能的影响

表 5-15 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰混凝土冻融循环后的相对动弹性模量

编号	0 次循环	100 次循环	150 次循环	200 次循环	250 次循环	300 次循环
基准	100%	99.38%	96.12%	93.65%	79.60%	72.45%
SG20-0	100%	96.53%	93.83%	84.67%	82.76%	75.68%
SG20-4	100%	96.15%	93.85%	87.45%	82.91%	73.67%
SG30-0	100%	99.20%	98.23%	93.70%	84.56%	76.48%
SG30-2	100%	98.44%	97.62%	93.68%	83.78%	74.66%
SG30-4	100%	98.21%	96.71%	87.43%	79.16%	70.44%
SG40-0	100%	97.15%	95.61%	86.9%	80.56%	77.49%
SG40-4	100%	98.74%	93.82%	88.51%	81.12%	74.38%
SG50-0	100%	98.46%	99.03%	98.27%	87.21%	80.25%
SG50-2	100%	100.28%	98.9%	97.07%	79.44%	77.30%
SG50-4	100%	97.1%	95.17%	87.21%	77.55%	67.28%

图 5-46 反映了复合灰中高钙粉煤灰含量一定的情况下，混凝土冻融循环后相对动弹模量随矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量的变化趋势。由表 5-15 和图 5-46 可以看出，随着冻融循环次数的增多，混凝土相对动弹模量呈现出逐渐降低

的趋势。冻融循环次数在 150 次以下时，混凝土相对动弹模量降低的幅度很小；冻融循环次数为 200 次时，掺加复合灰的混凝土相对动弹模量已经均小于基准混凝土相对动弹模量；且冻融循环次数在 200 次以上后，混凝土相对动弹模量呈现出急剧下降的趋势。冻融循环次数为 300 次时，复合灰掺量为 30% 和 50% 的混凝土相对动弹模量已经小于基准混凝土的相对动弹模量。但复合灰掺量为 20%~50% 的混凝土 300 次冻融循环后的相对动弹模量仍均在 60% 以上，均能满足混凝土冻融性能的使用要求。分析表明，当复合灰中普通粉煤灰含量为 60% 时，掺加 40% 以下的复合灰仍有利于提高混凝土抗冻融性能；而掺加 50% 以上的复合灰则不利于改善混凝土的抗冻融循环性能。

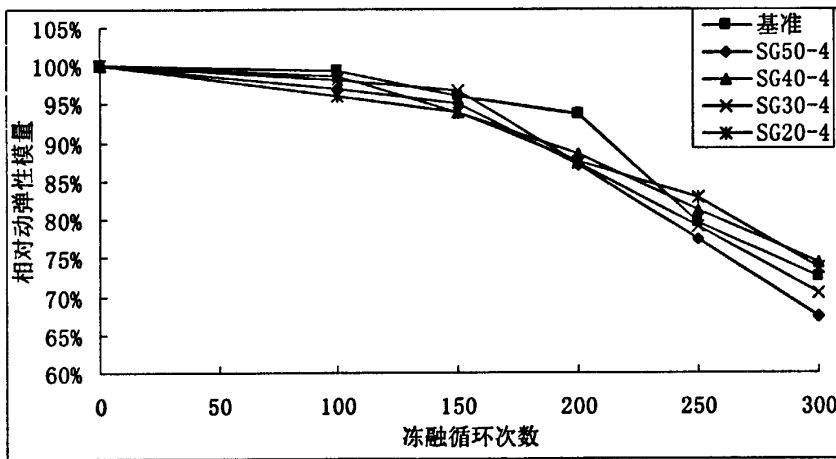
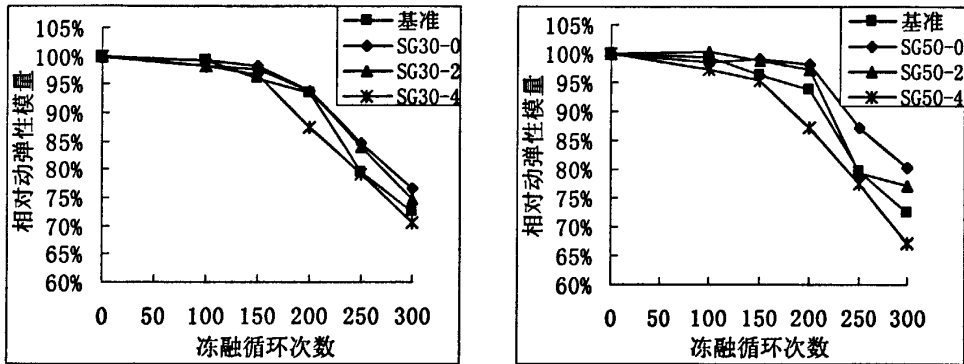


图 5-46 混凝土冻融循环后相对动弹模量与矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量关系

图 5-47(a)和(b)分别反映了混凝土中复合灰掺量为 30% 和 50% 时，混凝土相对动弹模量与冻融循环次数以及复合灰中粉煤灰含量的关系。从表 5-15 和图 5-47 可以看出，随着冻融循环次数的增多，混凝土相对动弹模量均逐渐减小，但混凝土中复合灰配比不同，混凝土相对动弹模量随冻融循环次数增多而减小的幅度不同。由图 5-47(a)可以看出，复合灰掺量在 30% 情况下，100 次冻融循环后，掺加复合灰的混凝土相对动弹模量降低的幅度大于基准混凝土降低的幅度；但当 150 次冻融循环后，掺加复合灰的混凝土相对动弹模量降低的幅度则小于基准混凝土降低的幅度；在复合灰中粉煤灰含量为 40% 以下时，混凝土相对动弹模量随冻融循环次数增大而降低的幅度小于基准混凝土，但当复合灰中粉煤灰含量为 60% 以上时，混凝土相对动弹模量在冻融循环 150 次后明显降低，其幅度远大于基准混凝土。由图 5-47(b)可以看出，复合灰掺量在 50% 情况下，当复合灰中粉煤灰

含量在 40%以下时,混凝土相对动弹模量随着冻融循环次数增大而降低的幅度要小于基准混凝土;但当复合灰中粉煤灰含量在 60%以上时,混凝土相对动弹模量随着冻融循环次数增大而降低的幅度则远大于基准混凝土。由以上分析表明,复合灰中粉煤灰含量对混凝土抗冻融性能有明显的影响,当复合灰中粉煤灰含量在 40%以下时,有利于提高混凝土的抗冻融性能;但当复合灰中粉煤灰含量在 60%以上时,则不利于混凝土抗冻融性能的提高。



(a)复合灰掺量为 30%

(b)复合灰掺量为 50%

图 5-47 混凝土相对动弹模量与冻融循环次数以及复合灰中高钙粉煤灰含量关系

第四节 微观结构分析

4.1 孔结构分析

水泥混凝土是一种多孔材料,不同尺寸的孔和充满或部分充填在这些孔中的水是结构重要的组成部分。混凝土中孔结构的变化直接影响着混凝土的各种性能,尤其是对混凝土力学性能和耐久性能有很大的影响^[70-71]。而孔结构的变化又与混凝土中的各项组分有密切关系。通常,孔结构的范畴至少包括孔隙率、孔分布以及孔的形状。人们^[71-74]研究发现,水泥混凝土的力学行为不仅与孔隙率,而且与孔径分布有很大关系。孔径大小不同的孔隙,例如大孔和微孔对混凝土力学性能影响是完全不同的。一般认为,大孔主要影响强度,而微孔则主要对浆体的抗渗性能起作用,对强度无不利影响,甚至微孔的增加作为凝胶相增加的一种标志反而有利于强度的发展。本文则试图通过利用压汞测孔方法(MIP)分析掺加复合灰后混凝土孔结构的变化,探讨复合灰对混凝土孔结构的影响以及混凝土孔结构变化对其性能的影响。

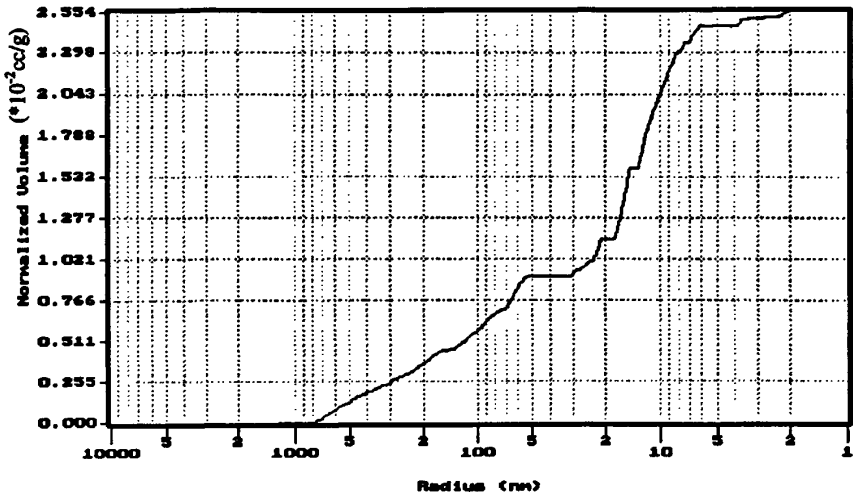
图 5-48 反映了不同配比混凝土的累计孔体积与孔半径之间的变化曲线。其中,图 5-48(a)为基准混凝土,图 5-48(b)为复合灰掺量 20%的混凝土(复合灰中粉煤灰含量为 0,即复合灰为纯矿渣微粉),图 5-48 (c)~(e)则是复合灰掺量为 50%的混凝土(复合灰中粉煤灰含量分别为 0%、40%、60%)。表 5-16 是以上几个配比混凝土的孔结构分布情况。由表 5-16 和图 5-48 可以看出,当混凝土中掺加 20%的纯矿渣微粉时,混凝土孔隙率、孔的平均半径以及体积中值半径均大于基准混凝土,但孔比表面积却有所减小,而且混凝土 $>100\text{nm}$ 的孔所占体积百分比也增大。说明,掺加 20%的纯矿渣微粉使得混凝土中的大孔有所增多,但对混凝土孔结构影响很小。当纯矿渣微粉掺量增大为 50%时(SF50-0),混凝土的孔隙率以及孔比表面积均增大,但孔的平均半径以及体积中值半径却减小,100nm 以上的大孔以及 100nm 以下的小孔所占比例却与基准混凝土的孔分布情况类似。说明,掺加 50%的纯矿渣微粉使得混凝土孔隙率增大,孔数量增多,但对大小不同的孔的体积分布几乎没有影响。

由图 5-48 (c)~(e)以及表 5-15 可以看出,混凝土中复合灰掺量一定的情况下,随着复合灰中粉煤灰含量逐渐增大,混凝土的孔隙率、孔平均半径以及孔体积中

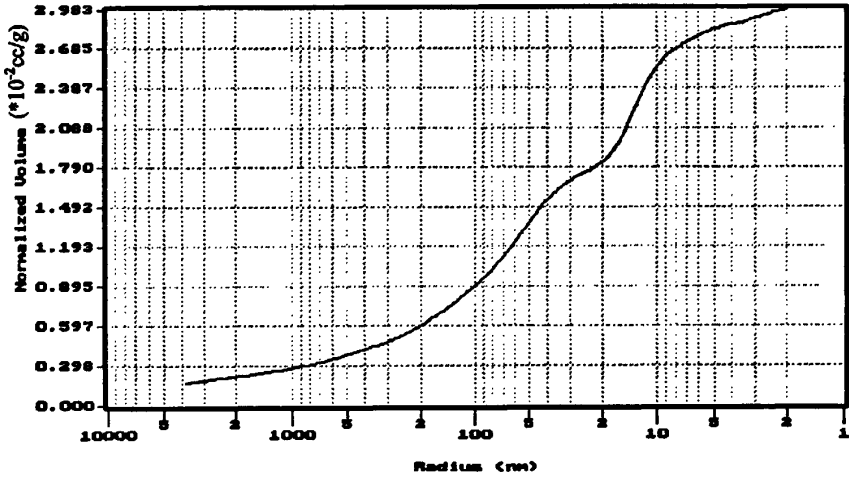
值半径均逐渐减小, 100nm 以上的大孔所占体积百分比也逐渐减小; 但 100nm 以上的大孔以及 100nm 以下的小孔所占比例却均与基准混凝土的孔分布情况类似, 而 50-100nm 之间的孔体积百分比明显减小, 50nm 以下的孔体积百分比明显增大。复合灰中粉煤灰含量为 40% 时, 混凝土孔比表面积最大, 复合灰中粉煤灰含量为 60% 时, 混凝土孔比表面积则又有所减小。分析表明, 复合灰掺量一定情况下, 复合灰中粉煤灰含量的增大, 使得混凝土孔径细化, 无害孔增多, 尤其是更细小的孔, 有利于提高混凝土耐久性。

由以上分析可以看出, 纯矿渣微粉掺量较小时, 虽会使得混凝土大孔有所增多, 但其影响非常小, 混凝土孔结构几乎没有变化; 纯矿渣微粉掺量较大时, 则会使得混凝土孔隙率和比表面积增大, 但孔径细化, 小孔增多。复合灰中粉煤灰取代部分矿渣微粉则使得混凝土孔进一步细化, 孔隙率降低, 比表面积增大。但总体而言, 复合灰的掺加对混凝土中不同尺寸的孔所占比例影响很小, C60 混凝土孔大多数为 100nm 以下的凝胶孔, 而且总的孔隙率也较小, 100nm 以上的大孔含量变化很小, 其中 >100nm 的孔约占 25%, <100nm 的孔占 75% 左右。正是复合灰混凝土中大孔体积百分比含量增大, 使得混凝土强度降低, 低于基准混凝土; 而复合灰混凝土中小孔增多又使得混凝土耐久性有所改善。综合作用的结果使得混凝土保持较高强度的同时, 还具有良好的耐久性能。

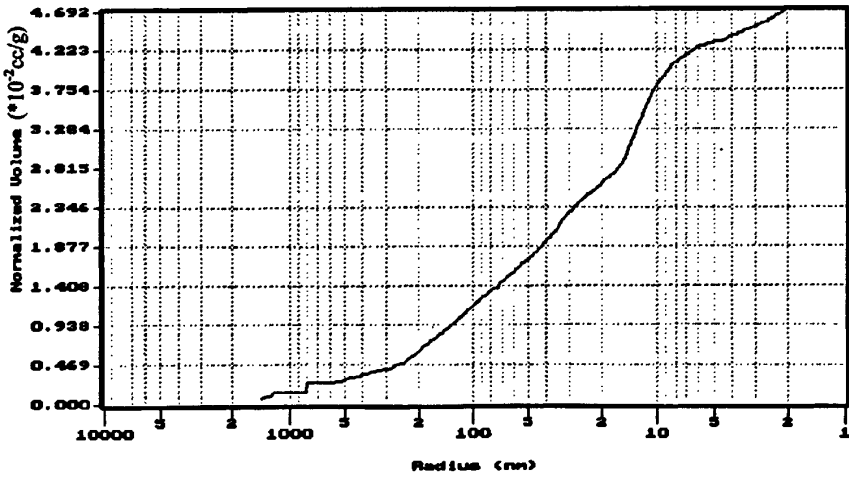
复合灰的掺加能够一定程度上改善混凝土孔结构, 使混凝土孔径细化, 其原因在于矿渣微粉、粉煤灰等材料具有很细的细度, 提高了化学反应活性; 而且二次水化生成了性能较好的低碱性水化硅酸钙, 消耗了强度和稳定性都很差的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。再则, 均匀分散的超细粉在水泥水化过程中起到了类似晶核的作用, 增加了胶凝体形成的数量, 并使水化产物在浆体中分布均匀, 加速了水化进程。上述效应的结果强化了过渡区, 减小了过渡区的厚度, 增加了水泥石的密实度。正是由于混凝土具有优异的孔结构, 因此具有良好的耐久性。



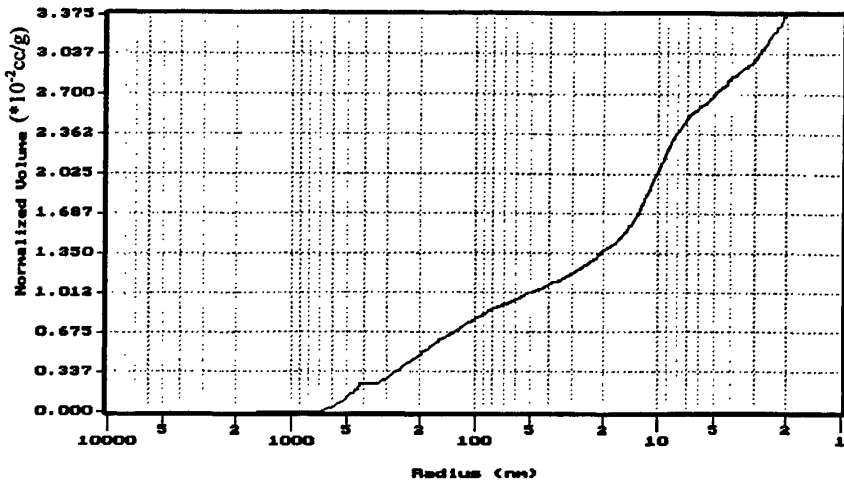
(a) C0



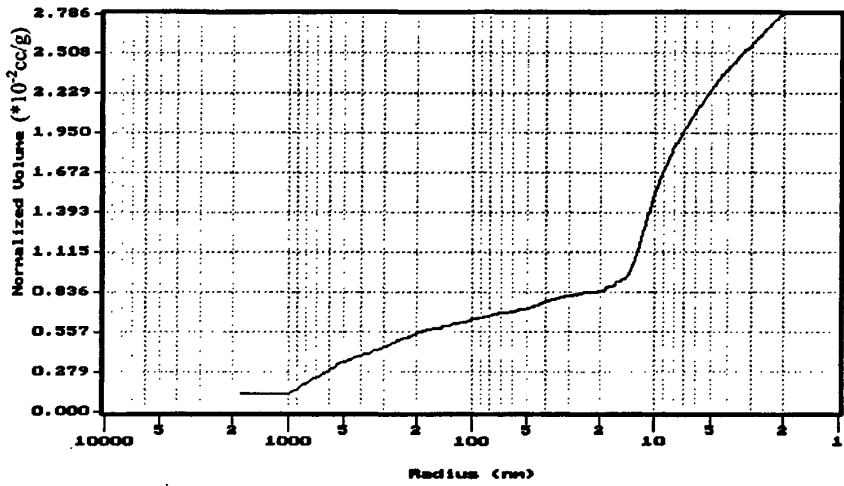
(b) SF20-0



(c) SF50-0



(d)SF50-2



(e)SF50-4

图 5-48 不同配比混凝土的累计孔体积——孔径曲线

表 5-16 混凝土的孔分布

编号	C0	SF20-0	SF50-0	SF50-2	SF50-4
孔隙率(vol.%)	6.12	7.15	11.26	8.09	6.70
孔比表面积(m ² /g)	3.3242	3.3084	6.5108	7.8500	6.6581
孔平均半径(nm)	15.36	17.04	14.21	8.598	7.995
孔最可几半径(nm)	2.046	2.009	2.253	2.048	2.020
孔中值半径(体积)(nm)	16.58	37.69	26.85	12.66	10.43
孔中值半径(面积)(nm)	10.07	9.318	7.692	3.774	4.839
>100nm 孔(vol.%)	1.41	2.15	2.77	1.93	1.60
50-100nm 孔(vol.%)	0.85	1.15	1.39	0.50	0.16
10-50nm 孔(vol.%)	2.64	2.86	4.94	2.49	1.91
<10nm 孔(vol.%)	1.22	0.99	2.16	3.17	3.04
>100nm 孔(v/v%)	23.06	30.0	24.62	23.85	23.83

50-100nm 孔(v/v%)	13.86	16.12	12.32	6.13	2.33
10-50nm 孔(v/v%)	43.07	40.03	43.84	30.79	28.46
<10nm 孔(v/v%)	20.01	13.85	19.22	39.23	45.37

4.2 微观形貌分析

为了更好地理解水泥胶砂、混凝土的宏观性能与内部微观结构的关系,利用扫描电镜对混凝土样品进行了微观形貌分析。所选样品包括基准混凝土(C0)、复合灰掺量为 20%和 50%的混凝土(SF20-0、SF50-0、SF50-2、SF50-4)等。

图 5-49 反映了不同配比混凝土的扫描电镜微观形貌。其中,图 5-49(a)为基准混凝土,图 5-49(b)为纯矿渣微粉掺量为 20%的混凝土(即复合灰中粉煤灰含量为 0),图 5-49(c)~(e)则是复合灰掺量为 50%的混凝土(复合灰中粉煤灰含量分别为 0%、40%、60%)。基准混凝土中水泥生成了水化硅酸钙、水化铝酸钙、水化铁酸钙、水化硫铝酸钙以及氢氧化钙等水化产物,并且水化产物之间比较疏松,孔隙较多。混凝土中加入 20%纯矿渣微粉时,矿渣微粉颗粒已与水泥水化产物氢氧化钙产生反应,生成了水化硅酸钙等产物,并且由于矿渣微粉的物理填充作用,使得混凝土体系内部也较密实。混凝土中纯矿渣微粉掺量为 50%时,矿渣微粉颗粒与水泥水化生成的氢氧化钙反应,生成了更多的水化硅酸钙、水化铝酸钙等产物,但由于水泥胶凝材料量的减少,使得水化产物之间孔隙有所增多。当复合灰中粉煤灰替代部分矿渣微粉后,矿渣微粉颗粒以及粉煤灰球形玻璃体与水泥水化生成的氢氧化钙反应,并生成了水化硅酸钙和水化铝酸钙等产物。并且水化产物之间结构致密。由图 5-49(d)还可以看出,浆体中还有未完全水化的粉煤灰球形颗粒,但其表面由于氢氧化钙的吸附和侵蚀,已经发生反应生成了一层水化产物。复合灰中粉煤灰含量进一步增大,复合灰中粉煤灰和矿渣微粉与水泥水化产物之间的反应更完全,生成更多的水化产物,而且产物之间结构较基准混凝土更加致密。

由以上分析可知,混凝土中掺加一定量的复合灰对混凝土断面形貌有着重要的影响,复合灰中的矿渣微粉和粉煤灰参与水泥水化反应,并生成一定量的水化产物,由于矿渣微粉和粉煤灰具有的微集料作用以及反应活性等效应,能够改善水化产物之间的结构,从而改善混凝土的力学性能以及耐久性能等。

土微观结构的分析,可以看出,混凝土的宏观性能与其内部微观结构有着直接的关系,混凝土内部越致密,生成的水泥水化产物越多,孔越少,则宏观性能上表现为混凝土的强度越高,抵抗介质侵蚀的能力越好,耐久性能越好。在复合灰掺量增大而水泥用量减少时,水泥胶砂和混凝土仍然具有较高的强度和良好的耐久性能,其原因在于,复合灰中的矿渣微粉和粉煤灰的物理填充作用,使得混凝土体系更加密实,也即体系孔隙率降低,只需要相对较少的水泥水化产物即可填充集料间的孔隙,将集料胶结为一个整体。但复合灰掺量太大而水泥较少时,由于胶结集料的水泥水化产物少,则水泥胶砂和混凝土的性能下降。由于粉煤灰的活性低于矿渣微粉,所以复合灰中粉煤灰含量过多时,混凝土的性能较低。

第六章 结 论

通过以上分析, 本实验得到以下结论:

1. 矿渣微粉-粉煤灰复合灰能够明显延缓水泥水化速率, 降低水化热值, 且复合灰掺量越大效果越明显。水泥水化速率最大值出现的时间基本上随着复合灰中粉煤灰含量的增大而逐渐延长; 复合灰中粉煤灰含量在 50% 以上时, 延迟效果尤为明显。

2. 无论是纯矿渣微粉还是矿渣微粉与粉煤灰复合而成的复合灰均显著提高了水泥的标准稠度需水量, 且水泥标准稠度需水量随着复合灰掺量的增大而逐渐增大。但矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量在 30%~40% 时, 水泥标准稠度需水量的变化很小。复合灰中的粉煤灰以及其含量对水泥标准稠度需水量有着重要的影响; 相对而言, 普通粉煤灰对水泥标准稠度需水量提高的幅度更大; 而复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对水泥标准稠度需水量的影响则较小, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中矿渣微粉对水泥标准稠度需水量起着主要的作用。其原因在于普通粉煤灰的需水量比较大, 而高钙粉煤灰需水量比则相对较小, 需水量比的大小直接影响着水泥浆体的流变性能。

3. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均不利于水泥胶砂早期抗折强度的发展, 但对水泥胶砂的中后期抗折强度发展影响很小, 甚至有利于水泥胶砂中后期抗折强度的发展; 复合灰水泥胶砂 28 天抗折强度均接近或超过基准水泥胶砂的抗折强度。原因在于, 复合灰中的矿渣微粉和粉煤灰均是具有潜在活性的矿物掺和料, 水泥水化早期其活性没有得到发挥, 随着时间的延长, 到了中后期, 其活性成分与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 生成具有胶凝特性的产物, 从而提高水泥胶砂的抗折强度。两种复合灰中的粉煤灰含量对水泥胶砂抗折强度有着重要的影响, 随着复合灰中粉煤灰含量的增大, 水泥胶砂抗折强度先减小后增大; 当复合灰中粉煤灰含量与矿渣微粉含量差不多时, 水泥胶砂抗折强度变化不大; 而复合灰中粉煤灰含量较大时, 则水泥胶砂抗折强度较小。在实际工程应用时, 应根据水泥胶砂的早期和中后期强度要求, 选择合适配比和掺量的矿渣微粉-粉煤灰复合灰。

4. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加并不利于水泥胶砂抗压强度的发展, 尤其对于水泥胶砂的早期抗压强度, 但水泥胶砂

中后期抗压强度仍能够保持在较高的水平。复合灰中无论是普通粉煤灰还是高钙粉煤灰,其含量的增大,均使得水泥胶砂抗压强度呈现出先增大而后再降低的趋势;复合灰中粉煤灰含量小于 50%时,水泥胶砂 28 天抗压强度大于复合灰为纯矿渣微粉的水泥胶砂 28 天强度。相比较而言,高钙粉煤灰的活性略高于普通粉煤灰。具体工程应用时,应根据对强度不同的需要以及复合灰对水泥胶砂早期和中后期强度的影响规律,选择合适掺量和配比的复合灰。

5. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰的掺加均影响着混凝土的流动性能。且混凝土中复合灰掺量越大,混凝土坍落度呈现出越来越小的趋势。但复合灰掺量在 30%~40%之间时,复合灰掺量的变化对混凝土坍落度的影响较小。这两种复合灰均能明显改善混凝土的混凝土坍落度经时损失问题。当复合灰中普通粉煤灰含量在 40%以上时,混凝土坍落度经时损失值较小,但矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰掺量的变化对混凝土坍落度经时损失值的变化几乎没有影响。而矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量在 40%以下,且复合灰中高钙粉煤灰含量为 40%~60%,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土坍落度经时损失问题的改善效果较为明显。

复合灰中粉煤灰的含量也对混凝土的坍落度以及坍落度损失有着重要影响。混凝土中复合灰掺量一定的情况下,随着复合灰中粉煤灰含量的增大,混凝土坍落度呈现出逐渐增大的趋势。但混凝土中复合灰掺量在 40%以上的情况下,复合灰中粉煤灰含量在 40%到 60%之间变化时,混凝土坍落度却仅略有增大。复合灰中普通粉煤灰含量在 50%以上时,混凝土坍落度经时损失值较大,但普通粉煤灰含量的变化对坍落度经时损失值影响较小。复合灰中高钙粉煤灰含量的变化对混凝土坍落度的损失几乎没有影响;但在复合灰掺量小于 40%的情况下,复合灰中高钙粉煤灰含量小于 60%时,混凝土坍落度经时损失相对较小。分析表明,适当的复合灰掺量以及复合灰中适当的高钙粉煤灰含量有利于改善混凝土坍落度经时损失问题,提高混凝土的工作性和施工性等。

6. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均不利于混凝土早期和中后期抗压强度的发展,尤其是混凝土早期强度降低的幅度更大。相比较而言,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰降低的幅度远远小于矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰;且矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰混凝土 28 天强度仍能保持在 60MPa

以上,甚至更高,接近基准混凝土的28天强度值。复合灰中含有一定量的普通粉煤灰后,混凝土3天强度降低的幅度更大,且其含量越大,混凝土强度越低;但矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土28天抗压强度仍能保持在50MPa以上。矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰中的高钙粉煤灰以及其含量的变化则对混凝土抗压强度的影响相对较小,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰掺量在40%以下,且复合灰中高钙粉煤灰含量不大于60%的情况下,混凝土28天抗压强度仍能满足C60混凝土的强度要求。矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰比矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰更有利于混凝土强度的发展,其原因在于高钙粉煤灰的活性要高于普通粉煤灰,与水泥水化产物反应的更充分。

7. 无论是否掺加了矿渣微粉-粉煤灰复合灰,混凝土碳化深度总是随着碳化时间的延长而增大。总体来讲,混凝土碳化深度随着复合灰掺量的增大呈现出逐渐增大的趋势,但混凝土28天碳化深度增大的幅度较小。虽然矿渣微粉-粉煤灰复合灰的掺加使得混凝土碳化深度有所提高,但混凝土仍具有良好的抗碳化性能。相比较而言,矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰混凝土抗碳化性能略优于矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰混凝土。

复合灰掺量一定的情况下,随着复合灰中普通粉煤灰含量的增大,混凝土碳化深度总是呈现出逐渐增大的趋势。而复合灰中高钙灰含量对混凝土7天碳化深度影响很小;且随着复合灰中高钙粉煤灰含量增大,混凝土28天碳化深度呈现出先增大而后又减小的趋势。这种现象可能是由复合灰中矿渣微粉和高钙粉煤灰的比例决定的,当二者比例适当时,由于在混凝土中的反应程度不同,从而使得混凝土抗碳化能力不同。

8. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均能改善混凝土抗氯离子侵蚀性能。在复合灰中粉煤灰含量不超过60%、且复合灰掺量低于50%的情况下,复合灰的掺加能够降低混凝土的电通量,明显提高混凝土的抗氯离子侵蚀能力。复合灰掺加到混凝土中,使得混凝土电通量大幅度降低至1000库仑左右,但复合灰掺量的变化对混凝土电通量的影响不很明显。复合灰掺量一定的情况下,随复合灰中粉煤灰含量的逐渐增大,混凝土总电通量呈现出逐渐增大的趋势。复合灰掺量在40%以下、且复合灰中粉煤灰含量小于60%的情况下,复合灰中粉煤灰含量的变化对混凝土总电通量的变化影响却较小;但复合灰中粉

煤灰含量增大为 80% 时, 混凝土电通量却明显升高, 并且远远超过基准混凝土的总电通量。相比较而言, 复合灰中的高钙粉煤灰以及其含量变化对混凝土抗氯离子侵蚀性能影响较小, 复合灰中的矿渣微粉起着重要作用。通过结果分析可知, 在复合灰掺量一定、且复合灰中普通粉煤灰含量小于 60% 的情况下, 复合灰的加入能够明显改善混凝土的抗氯离子侵蚀性能。

矿渣微粉能够明显改善混凝土抗氯离子侵蚀性能, 而粉煤灰却一定程度上降低了混凝土的抗氯离子侵蚀性能, 但粉煤灰含量变化对混凝土抗氯离子侵蚀性能影响较小, 二者适当比例复合形成矿渣微粉-粉煤灰复合灰仍然能够使得混凝土抗氯离子侵蚀性能保持在较高水平, 高于基准混凝土的抗氯离子侵蚀性能。

9. 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰对混凝土气体渗透性能的影响与复合灰中粉煤灰含量的多少以及复合灰掺量的大小密切相关。当复合灰中粉煤灰含量为 50% 以下时, 混凝土气体渗透系数随着复合灰掺量的变化呈现出逐渐减小的趋势, 但变化幅度较小, 且均小于基准混凝土的气体渗透系数。复合灰掺量为 40%~50%、复合灰中粉煤灰含量为 60% 时, 混凝土气体渗透系数仍小于基准混凝土, 此时复合灰仍有利于提高混凝土抗气体渗透性能。复合灰中粉煤灰含量为 80% 时, 随着复合灰掺量的增大, 混凝土气体渗透系数呈现出逐渐增大的趋势, 且均大于基准混凝土的气体渗透系数, 此时的复合灰配比已经不利于提高混凝土抗气体渗透性能。相比较而言, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰比矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰更有利于提高混凝土抗气体渗透性能。

复合灰掺量一定的情况下, 混凝土气体渗透系数随着复合灰中粉煤灰含量的增大呈现出先逐渐降低而后又增大的趋势, 在复合灰中粉煤灰含量为 40%~50% 时, 混凝土气体渗透系数较小, 抗气体渗透性能较好。复合灰掺量为 50% 以下的情况下, 复合灰中粉煤灰含量小于 60% 时, 复合灰均能降低混凝土气体渗透系数, 提高混凝土抗气体渗透性能。

10. 一定掺量和适当配比的矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰和矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰均能够提高混凝土抗冻融性能。复合灰中粉煤灰含量为 50% 以下时, 复合灰的掺加有利于提高混凝土的抗冻融能力。复合灰中粉煤灰含量为 60% 时, 掺加 40% 以下的复合灰混凝土抗冻融性能仍不低于基准混凝土; 而掺加 50% 的复合灰则已不利于改善混凝土的抗冻融循环性能。就提高混凝土抗冻融性能而

言, 矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰比矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰略微好一些。

复合灰中粉煤灰含量对混凝土抗冻融性能有明显的影响, 复合灰掺量一定的情况下, 混凝土冻融循环后的相对动弹性模量也均是随着复合灰中粉煤灰含量的增大而逐渐降低。复合灰掺量为 40%以上, 粉煤灰含量为 60%时, 混凝土抗冻融循环能力已经低于基准混凝土, 不利于混凝土抗冻融性能的提高。

11. 通过对混凝土压汞孔结构分析可知, 矿渣微粉掺量较小时, 虽使得混凝土大孔略有增多, 但对混凝土孔结构影响较小; 矿渣微粉掺量较大时, 改善混凝土孔结构, 使混凝土孔径细化; 复合灰掺量一定的情况下, 复合灰中的粉煤灰进一步改善了混凝土孔结构, 孔径进一步细化, 小孔增多。C60 混凝土中无论是否掺加了复合灰, 其孔隙率均比较小, 且混凝土中 100nm 以上大孔所占比例几乎没有变化, 而掺加了复合灰后, 混凝土中 50nm 以下的孔有所增多, 使得掺加了复合灰的混凝土在保持较高强度的同时, 并具有良好的耐久性能。

12. 通过对混凝土断面微观形貌分析可知, 复合灰对混凝土断面形貌及其内部水化产物之间的结构有着重要影响。复合灰中的矿渣微粉和粉煤灰参与水泥水化反应, 生成了一定量的水化产物, 并且由于矿渣微粉和粉煤灰具有微集料作用以及反应活性等效应, 改善水化产物之间的结构, 从而改善了混凝土的宏观性能。

13. 通过对水泥胶砂和混凝土物理力学性能、耐久性能等宏观性能以及混凝土微观结构的分析, 可以看出, 混凝土的宏观性能与其内部微观结构有着直接的关系, 混凝土内部越致密, 生成的水泥水化产物越多, 孔越少, 则宏观性能上表现为混凝土的强度越高, 抵抗介质侵蚀的能力越好, 耐久性能越好。

13. 通过复合灰对水泥砂浆以及混凝土的力学性能的影响分析, 可知复合灰掺量在 40%以下、且复合灰中粉煤灰含量小于 60%的情况下, 水泥胶砂和混凝土具有较高的强度。分析复合灰对混凝土耐久性能的影响, 可知复合灰掺量在 50%以下、且复合灰中粉煤灰含量小于 60%的情况下, 混凝土仍具有良好的耐久性能。综合分析考虑矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰和矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰对水泥胶砂、混凝土物理力学耐久等系列性能的影响, 在复合灰掺量小于 40%, 且复合灰中粉煤灰含量在 60%以下时, 水泥胶砂、混凝土均能保持较好的物理力学性能以及耐久性能, 具有较好的应用价值。相比较而言, 矿渣微粉-高钙粉煤灰复合灰性能比矿渣微粉-普通粉煤灰复合灰性能略好一些, 但总体差别很小。

参考文献

- [1] 奚新国,许仲梓,陈建华.生态环境友好型混凝土的研究现状与展望.混凝土.2002年08期.
- [2] 王福元,吴正严.粉煤灰利用手册.北京:中国电力出版社,1997.
- [3] 李庆繁,李光复.高掺量粉煤灰烧结砖有关技术的商榷.新型建筑材料,2002,(10),57~60.
- [4] 瞿秋云.减水型粉煤灰需水量比的数学模型,第二届固体废渣资源再循环科学技术研讨会论文集,中国城乡建设粉煤灰利用技术开发中心编,1997,147-152.
- [5] 吴学礼,高钙灰细度与水泥安定性的关系,第二届固体废渣资源再循环科学技术研讨会学术论文集,1997.11.
- [6] 徐家保,建筑材料学,华南理工大学出版社,1995.4.
- [7] P. K. Metha. Pozzolanic and Cementitious By-products in Concrete----Another Look, Fly ash, silica fume, slag, and natural pozzolans in concrete, Vol. 1 1989.
- [8] 刘巽伯.上海市粉煤灰应用技术手册.上海:同济大学出版社,1995.
- [9] 沈旦申,廖欣.粉煤灰混凝土的势能化,硅酸盐学报,1999.27(2):121.
- [10] Alfert, R. J., Bureau of Reclamation experiments with fly ash and their pozzolans in concrete. Proc.3rd Int. Ash Utilisation Symp. Pittsburg March, 1973, pp80-93.
- [11] 沈旦申.粉煤灰混凝土.中国铁道出版社.1989.
- [12] 冯乃谦.粉煤灰高性能混凝土及其微结构.混凝土.1992(6),18-22.
- [13] 黄土元,蒋家畜等.近代混凝土技术.陕西科学技术出版社.190-193.
- [14] 黄土元,程吉平.Evaluation of pozzolanic peactivity of fly ashes. 8th International symposium on cement chemistry. Vol. 4, Rio de Janeiro. 1986.
- [15] Li S Q, Roy D M, Kumar A. C.C.R. 1985(15), 6.
- [16] 付智琴,柳志萍,张来文.粉煤灰在混凝土施工与防水工程中的应用.黑龙江水利科技.2002年03期.
- [17] 迟培云,梁永峰,卢世宽.大掺量粉煤灰高性能绿色混凝土的试验研究.粉煤灰.2002年03期.

- [18] 李家和, 欧进萍, 孙文博. 掺合料对高性能混凝土早期自收缩的影响. 混凝土. 2002年05期.
- [19] 马丽媛, 姚燕, 王玲. 粉煤灰高强混凝土收缩开裂趋势的研究. 混凝土. 2002年06期.
- [20] 高英力, 周士琼. 粉煤灰对水泥浆体化学收缩的影响. 混凝土. 2002年06期.
- [21] 肖瑞敏, 张雄, 乐嘉麟. 胶凝材料对混凝土干缩影响的研究. 混凝土与水泥制品. 2002年05期.
- [22] 朱蓓蓉, 杨全兵, 吴学礼. I级粉煤灰火山灰反应性研究. 混凝土与水泥制品. 2002年01期.
- [23] M.D.A.Thomas, J.D.Matthews. Carbonation of fly ash concrete. M.C.R., 1992, 44, No.160, Sep. 217-228.
- [24] Nagataki S.et al. Effect of curing conditions on the carbonation of concrete with fly ash and the corrosion of reinforcement in long-term tests. Fly ash, silica fume, slay and natural pozzolans in concrete. ACI-SP91. Vol.1, American Concrete Institute, Detroit, 1986. 521-540.
- [25] Matthews J.D.. Carbonation of ten-year old concretes with and without PFA. Proc. 2nd int. conf. on ash technology and marketing. London, 1984, Ash Marketing, CEEGB. 398A.
- [26] Ch.Malami, V.Kaloidas. Carbonation and porosity of mortar specimens with pozzolanic and hydraulic cement admixtures. C.C.R., 1994, Vol.24, No.8, 1444-1454.
- [27] Gebauer J.. Some observations on the carbonation of fly ash concrete. Silicates Industries. 1982, No.6. 155-159.
- [28] Ho D.W.S. and Lewis R.K.. Carbonation of concrete and its prediction. C.C.R.. 1987, 17, No.3, 489-504.
- [29] 沈旦申等. 普通混凝土和粉煤灰混凝土的耐久性. 上海市建筑学会等, 1985.
- [30] 沈旦申, 张荫济. 粉煤灰效应的探讨. 硅酸盐学报. 1989, Vol. 9(1).
- [31] 朱艳芳, 王培铭. 大掺量粉煤灰混凝土的抗碳化性能研究. 建筑材料学

报 . 1999 年 04 期

- [32] P.K.Mehta. Pozzolan and cementitious by-products in concrete. Another Los Angeles proceedings of the third international conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and other natural pozzolans in concrete. Trondheim, Norway. V.M. Malhotra, Ed., ACI publication SP-114, 1-43(1989).
- [33] Rodway, L.E., and Fedirko, W.M.. Superlasticized high volume fly ash structure concrete. proceedings of the third international conference on the use of fly ash, silica fume, slag, and other natural pozzolans in concrete. Trondheim, Norway. Supplementary papers, 98-112 (1989).
- [34] W.E. Eliss, Jr., E.h.Riggs and W.B. Butler. Comparative results of utilization of Fly ash, silica and GGBFS in reducing the chloride permeability of concrete. Proceedings of the second CANMET/ACI international conference on durability of concrete. Montreal, Canada. V.M. Malhotra, Ed., ACI publication SP-126, 1, 443(1991).
- [35] M.D.A.Thomas and J.D.Matthews. The permeability of fly ash concrete. M.S.. 1992, Vol.25, 388-396.
- [36] B.K.Marsh, R.L.Day and D.G.Bonner. Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash. C.C.R.. Vol.15, 1985, 1027-1038.
- [37] Tarun R.Naik, Shiw S.Singh, and Mohammad M.Hossain. Permeability of concrete containing large amounts of fly ash. C.C.R.. 1994, Vol.24, No.5, 913-922.
- [38] PK Metha. Advaced Cements in Concrete Technology. Concrete International. June, 1999.
- [39] Powers T.C.. Void Spacing as Basis for Producing Aired-entained Concrete[J]. ACI. Journal Proceedings. 1954, 50(9):741-760.
- [40] Powers T.C.. Freezing effect in concrete[J]. ACI, Publication SP-47, Durability of concrete 1975, Sp:47-1:1-10.
- [41] 游有鯤等. 粉煤灰高性能混凝土的研究. 混凝土与水泥制

- 品. 2000, 10(5):14-15.
- [42] 重庆建筑工程学院, 南京工学院编著. 混凝土学. 中国建筑工业出版社.
- [43] 林震, 陈益民, 苏姣华, 郭随华, 张文生, 张洪滔. 外掺磨细矿渣与粉煤灰的水泥基材料的亚微结构研究. 硅酸盐学报. 2000 年第 1 期.
- [44] 刘巽伯. 上海市粉煤灰应用技术手册. 同济大学出版社, 1995, 1-3.
- [45] 沈旦申. 粉煤灰混凝土. 中国铁道出版社. 1989, pp. 149-175.
- [46] 娄性义. 固体废物处理与利用. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [47] 张永娟, 张雄. 矿渣微粉颗粒群分布与水泥性能的关系研究. 水泥. 2002, 2, 1-4.
- [48] 牛全林, 冯乃谦, 杨静. 矿渣超细粉作用机理的探讨. 建筑材料学报. Vol.5(1), 2003, 3, 84-89.
- [49] 甘智和. 工业废渣建筑材料. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [50] 冶金工业部建筑研究院. 高炉矿渣在建筑中的应用. 中国工业出版社, 1964.
- [51] 黄士元, 蒋家奋, 杨南如, 周兆桐等. 近代混凝土技术. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998.
- [52] 牛全林, 冯乃谦, 杨静. 矿渣超细粉作用机理的探讨. 建筑材料学报, 2002, (3), 84~89.
- [53] 蒋家奋. 矿渣微粉在水泥混凝土中应用的概述. 混凝土与水泥制品, 2002, (3), 3~6.
- [54] 同济大学混凝土材料研究国家重点实验室与湖南韶峰水泥集团有限公司. 高性能混凝土矿渣复合混合材(鉴定资料). 1996.
- [55] Jan Deja. Freezing and de-icing salt resistance of blast furnace slag concretes. Cement and concrete composites. 2003, Vol.25, 357-361.
- [56] Jan Deja. Chloride resistance of the pastes and mortars containing mineral additives. In: 10th International Congress on the Chemistry of Cement. vol. IV.4iv015, Gothenburg, 1997.
- [57] S.J. Barnett, M.A. Halliwell, N.J. Crammond, C.D. Adam, A.R.W. Jackson. Study of thaumasite and ettringite phases formed in sulfate/blast furnace slag slurries using XRD full pattern fitting. Cement and concrete composites.

- 2002, Vol.24, 339-346.
- [58] 王纪曾. 掺粒化高炉矿渣微粉混凝土的性能. 粉煤灰. 2001年02期.
- [59] 严吴南, 计丽珠. 建筑材料性能学(内部材料). 1992, 7.
- [60] D.诺菲尔(西德)著, 陆建业译. 建筑材料腐蚀. 中国建筑工业出版社. 1983.
- [61] 林贤熊. 矿渣微粉及其混凝土的基本性能. 粉煤灰. 2001年03期.
- [62] 朱桂林, 孙树杉, 王建华. 高炉矿渣粉作高性能混凝土掺合料的研究和应用. 粉煤灰. 2001年02期.
- [63] 沈燕华. 矿渣微粉在宝田12000t矿渣微粉筒库混凝土中的应用. 粉煤灰. 2002年03期.
- [64] 吴中伟, 廉惠珍. 高性能混凝土. 北京:中国铁道出版社. 1999.
- [65] 刘斯风. 生态混凝土的抗碳化效应及其机理研究. 三峡大学学报(自然科学版). 2003, Vol.25(1):18-21.
- [66] 张誉, 蒋利学. 基于碳化机理的混凝土碳化深度实用数学模型. 工业建筑. 1998, Vol.28(1). 16-19.
- [67] 美国标准-氯离子渗透快速方法 AASHTO-277
- [68] 罗睿. 磨细矿渣高性能混凝土抗氯离子扩散的机理研究(D). 南京:河海大学, 2000.
- [69] 罗睿, 蔡跃波, 王昌义, 黄晓明. 磨细矿渣抗氯离子侵蚀性能的机理研究. 土木工程学报. 2002年06期.
- [70] T.C.Powers,J..Americal Ceramic Society. 41(1),1958,1-6
- [71] Jambor,J.. Influence of phase composition of hardened binder pastes on its pore structure and strength. Proceedings of a conference on Pore Structure and Properties of Materials. Prague, Vol.II, 1973, 75-96.
- [72] 陆平. 水泥材料科学导论. 上海:同济大学出版社. 1991.
- [73] Zaitsev,Y.. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, Vol.III, 1980, 176-180.
- [74] Sereda,P.J., Feldman,R.F.and Ramachandran,V.S.. 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris, Vol.I, 1980, 1-3.

致 谢

本论文是在导师王培铭教授和刘建生高级工程师的悉心指导下完成的。王老师严谨的治学态度、勤勉的工作作风以及对年轻人的爱护和培养都给我留下了深刻的印象。王老师无私忘我的工作态度、对科学孜孜不倦的追求使我终身难忘。刘老师严谨求实的作风和丰富的工程实践和理论知识使我受益非浅。在此，向两位导师表达我无以言尽的感激之情。

特别感谢吴建国老师和康明工程师一直来的关心和热情帮助。感谢感谢混凝土材料国家重点实验室赵红、杨玉颖、李平江等老师在实验过程中给予的帮助。

感谢所有指导和帮助过我的领导、老师、朋友和同事。

最后，我要特别感谢我的家人，感谢他们对我学习、工作上的理解、支持和鼓励！