

东北大学

硕士学位论文

宁夏地区混凝土腐蚀机理与治理研究

姓名：尹正风

申请学位级别：硕士

专业：结构工程

指导教师：刘斌

20051201

宁夏地区混凝土腐蚀机理与治理研究

摘 要

根据宁夏地区环境水对混凝土腐蚀破坏模式及原因分析,本文研究了混凝土的腐蚀机理,提出了防腐蚀混凝土的配合比,依据宁夏交通研究所“环境水对公路桥涵侵蚀的初步调查”提供的“宁夏各水文站多年平均水矿化度表”主要离子 SO_4^{2-} 含量资料及“各河水化学分析结果”,在沈阳模拟现场化学水环境,做了抗腐蚀参数试验。试验研究表明:混凝土抗侵蚀性能与其中的水泥水化、水化产物组成与数量、混凝土的微观结构以及所处环境有关。混凝土胶凝材料中的水泥遇水后即发生水化,随着水化龄期的延长生成大量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C_3AH ,这是造成混凝土抗侵蚀性能降低的重要原因。为解决宁夏地区混凝土的腐蚀破坏而在混凝土中掺入优质粉煤灰和高效减水剂,并且合理的设计“双掺”混凝土的配合比,大大改善其抗硫酸盐侵蚀性能,既满足了工程需要,又合理利用了工业废料,节省了工程造价。

本文研究了I级粉煤灰与高效减水剂“双掺”混凝土的性能,采用实验室试验的方法,利用粉煤灰和减水剂“双掺”技术进行实验室抗腐蚀混凝土配合比设计,设计了一种基准混凝土和五种不同粉煤灰掺量的“双掺”混凝土共六种配合比混凝土,并对各种“双掺”混凝土与基准混凝土材料费用进行了简单的比较分析,测试了设计的各种配合比混凝土的工作性和其不同龄期的抗压强度。并按照实际工程环境中腐蚀介质的浓度配制硫酸盐侵蚀溶液,在配制好的不同浓度侵蚀溶液的水槽中进行混凝土腐蚀试验,通过各种配合比混凝土在不同腐蚀条件下的表面腐蚀状况以及抗压强度的变化情况,考察各种配比混凝土抗硫酸盐腐蚀能力。根据不同配比混凝土工作性能,各龄期的抗压强度以及对不同浓度硫酸盐溶液的抗腐蚀能力,综合考虑提出了比较适合工程实际应用的混凝土配合比方案。

为了丰富和完善混凝土无损检测技术,本文采用超声仪和回弹仪对“双掺”混凝土进行了无损检测,并根据混凝土超声波传播速度检测值、回弹检测值和抗压强度测试值进行回归分析,得出回归方程式,为宁夏三十里铺公路隧道构建地下混凝土耐久性健康监测系统提供参考。

关键词: 腐蚀机理;“双掺”技术;优质粉煤灰;高效减水剂;抗硫酸盐侵蚀性;抗蚀系数;无损检测

Research of Concrete Corrosion Mechanism and Treatment in Ningxia Area

Abstract

According to actual condition of concrete corrosion in Ningxia area, concrete corrosion mechanism is studied, the mix proportions of the anticorrosion concrete are proposed, and anticorrosion parameter experiments of concrete are done. Through the experiment, the corrosion resistance of concrete is associated with its hydration of cement, the components and quantities of hydration products, its micro-structure and its lying environment, The cement exposed to water hydrates immediately in the cementitious materials of concrete, and produces Ca(OH)_2 and C_3AH with the prolonging of hydration time, which is the important cause to reduction of corrosion resistance of concrete. In order to solve the concrete corrosion destructive problem of Ningxia area, concrete is mixed with high-quality fly ash and high-range water reducer, and its mix proportions are designed rationally. The corrosion resistance of "bi-adding" concrete is greatly improved. Since the project needs are met, also local industry waste is used reasonably, and the project construction cost was economized.

Performance of "bi-adding" concrete with I level of fly ash and high-range water reducer is studied. Through the laboratory experiment method, making use of fly ash and water reducer "bi-adding" technology, the laboratory concrete mix proportion design is carried on, six kinds of mix proportion concrete containing the datum concrete and five kinds of fly ash mix quantity "bi-adding" concrete is designed, and each kind "bi-adding" concrete direct economic efficiency which brought regarding the datum concrete is analyzed simply, the designed each kind of mix proportion concrete operating performance and not-same-age compressive strength is tested. According to the concentration of solution in the actual corrosion environment, the sulfate corrosion solution is blent, the concrete corrosion tests are carried on. According to the superficial corrosion status and the compressive strength changing situation of the concrete samples under different corrosion condition, anti-sulfate corrosion ability of each kind of mix proportion concrete is inspected. According to the operating performance, the not-same-age compressive strength and the corrosion resistance ability to the different


concentration sulfate solution of the different mix proportion concrete, the mix proportion concrete plans which synthetically comparatively suit the actual project application will be put forward.

In order to be rich and perfect concrete non-destructive testing technology, the ultrasonic testing instrument and the rebound testing instrument which produced in Switzerland are adopted, non-destructive test to “bi-adding” concrete is carried on, and according to the velocity of sound, the rebound and the compressive strength, their regression equations are established, which will be used for later health monitor of Sanshilipu road tunnel in Ningxia as refers.

Key words: corrosion mechanism; “bi-adding” technology; high-quality fly ash; high-range water reducer; sulphate-corrosion resistance; coefficient of corrosion resistance; non-destructive test

独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名 

日期：2006.1.8

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人同意东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

（如作者和导师不同意网上交流，请在下方签名；否则视为同意。）

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：

第一章 绪 论

1.1 引言

自 19 世纪 20 年代波特兰水泥问世以来,混凝土材料及其应用技术得到不断发展。混凝土由于成型容易、经济、节能、耐久等优点而成为现代土木工程中用量最大、用途最广的建筑材料。许多专家学者预言 21 世纪混凝土仍为主要的建筑材料。

长期以来,混凝土一直以其抗压强度作为最基本特征,科研工作者主要把精力集中在提高混凝土的强度上,并以混凝土的强度作为设计和估算建筑物使用寿命的依据。但是,大量工程实践表明,许多混凝土结构的过早破坏不是由于强度而是由于耐久性的不足^[1]。国内外出现了相对多的混凝土结构物尤其是各种基础设施工程,因环境因素作用,而没有达到预期的使用年限而过早破坏的实例,造成的经济损失不容忽视。

国内外统计资料表明,由于混凝土结构的耐久性病害而导致的损失是巨大的,并且耐久性问题会越来越严重。据调查,美国 1975 年由于腐蚀引起的损失达 700 亿美元,1985 年则达 1680 亿美元。英国英格兰岛中部环形快车道上 11 座混凝土高架桥,当初建造费 2800 万英镑,到 1989 年因为维修而耗资 4500 万英镑,是造价的 1.6 倍,估计以后 15 年还要耗资 1.2 亿英镑,累计接近当初造价的 6 倍,这反映了结构耐久性造成的损失大大超过了人们的估计。在我国,混凝土结构耐久性的问题也十分严重,据 1986 年国家统计局和建设部对全国城乡 28 个省、市、自治区的 323 个城市和 5000 个镇进行普查的结果,目前我国已有城镇房屋建筑面积 46.76 亿 m^2 ,覆盖的国有固定资产超过 5000 亿元,这些建筑物中约有 23 亿 m^2 需要分期分批进行评估与加固,而其中半数以上急需维修加固之后才能正常使用。国外学者曾用“五倍定律”形象地描述了混凝土结构耐久性设计的重要性,即设计阶段对钢筋防护方面节省 1 美元,那么就意味着:发现钢筋锈蚀时采取措施将追加维修费 5 美元;混凝土表面顺筋开裂时采取措施将追加维修费 25 美元;严重破坏时采取措施将追加维修费 125 美元。

1998 年美国土木学会的一份材料估计,他们需要有 1.3 万亿美元来处理国内基础设施存在的问题。我国建设部于 80 年代的一项调查表明,国内大多数工业建筑物在使用 25~30 年后即需大修,桥梁、港工、隧道等基础设施工程的耐久性问题更为严重。有专家估计,由于忽视耐久性,我国将迎来“大修”的高潮,这个高潮可

能不久就将到来，其耗费将倍增于当初这些工程施工建设时的投资。

种种工程事故及其惊人的维修费用，使人们意识到，在结构设计时，对使用材料的耐久性应像力学性质一样予以仔细的考虑。甚至从建(构)筑物的“百年大计”来讲，混凝土的耐久性比强度更为重要^[2]。因此，耐久性也是进行混凝土结构设计时应当考虑的一项重要指标^[3,4,5]。

1.2 混凝土耐久性

所谓混凝土结构耐久性，是指混凝土结构在自然环境、使用环境及材料内部因素的作用下，在设计要求的目标使用期内，不需要花费大量资金加固处理而保持其安全、使用功能和外观要求的能力^[6]。混凝土技术与环境的协调性关系中，耐久性好是重要的一个方面。也成为整个社会强烈关心的问题。

影响混凝土耐久性的原因很多，主要可以分为内部因素和外部因素两个方面，内部因素包括混凝土强度、渗透性、保护层厚度、水泥品种、标号和用量、外加剂用量等；外界因素对混凝土的损伤一般可分为两类：化学侵蚀和物理损害^[7]。

(1) 化学侵蚀

酸、盐、强碱的侵蚀：当酸、盐、强碱接触混凝土表面，并通过孔隙渗入，在混凝土内与混凝土成份发生化学反应，破坏混凝土的组成成分和微观结构，造成混凝土物理力学性能的损伤。

碱—骨料反应：碱—骨料反应使混凝土原材料中水泥、外加剂或水中的碱与骨料活性物质反应生成膨胀性或吸水膨胀性产物，使混凝土构件产生内部应力。

(2) 物理损害

磨蚀：在某些环境下混凝土结构受到外界条件如车辆、行人、水流等的磨损，使混凝土表面骨料突出，这种情况称为磨蚀。

温度应力：在混凝土结构中，由于各部分温度存在差异导致不均匀膨胀而产生温度压力，由此引起混凝土开裂。

结晶膨胀：在干湿交替或温差变化较大的环境中，混凝土孔隙中的盐类结晶或水凝结成冰而产生膨胀内应力，导致混凝土开裂。冻融循环对混凝土损害的机理主要就是这种原因。

目前，耐久性研究可分为材料学科和结构工程学科的研究。从材料学科的角度，耐久性表现为材料性能随时间的退化，主要包括钢筋锈蚀、冻融循环、碱—骨料反应、化学作用等的机理及物理、化学和生化过程及环境侵蚀分析。从结构工程的角度，结构耐久性表现为材料性能的退化对抗力、刚度等方面的影响以及结构可靠性、

安全性和适用性等随时间的变化。耐久性研究是对结构生命周期的考虑，时间是耐久性研究中最重要因素，与一般力学研究相比，它有以下几个方面的特点：一是耐久性研究是对将来可能发生的事进行预测，包含了大量不确定性和不确知性因素，各因素之间相互影响、相互制约，只要预测的精度在工程允许的范围内就是可行的；二是耐久性涉及几十年甚至上百年的时间跨越，试验模拟和测试方法具有很大的难度，快速试验是目前普遍的试验方法；三是耐久性涉及材料性质随时间推移而发生的一系列复杂的物理、化学变化，要求完全定量分析是不现实的。

1.3 混凝土的腐蚀

混凝土的腐蚀是混凝土由于环境作用而引起的破坏和变质。在以往，混凝土材料被认为具有良好的耐腐蚀性，但因其化学成分、结晶状态、结构以及腐蚀介质等原因，混凝土的腐蚀现象十分普遍。从热力学的观点出发，混凝土发生腐蚀是一个自发的过程，它与电解质接触时不像金属材料那样形成原电池，由于电化学过程引起腐蚀，而是由于化学作用或物理作用所引起。混凝土的腐蚀是复杂的物理、化学和物理化学的过程，引起腐蚀的原因可能是单一的，也可能是多种影响综合交替进行的。

混凝土腐蚀过程复杂，种类繁多。分类标准有多种，按侵蚀介质种类分为两大类^[8]：

第一种为无机物侵蚀，包括酸、盐、强碱与混凝土的组成成分发生化学反应，生成无凝胶作用或膨胀性物质，改变混凝土结构成分，因而导致混凝土腐蚀。

第二种为有机物与微生物侵蚀，在适当的环境中，微生物分解消化有机物，释放有机酸、二氧化碳、硫化氢等腐蚀性介质，使混凝土劣化。

按一般腐蚀特征，B.M.莫斯科文分析了大量的实验性材料和有关各种腐蚀性介质引起结构物腐蚀的研究成果，将混凝土的腐蚀分为三大类，这是国际上通用的分类方法^[9]：

第一类为溶出性腐蚀，指能够溶解水泥石组成成分的液体介质在混凝土内发生的全部腐蚀过程。

第二类为分解性腐蚀，指水泥成分和溶液间发生化学反应的生成物丧失胶凝性而引起的腐蚀。

第三类为膨胀性腐蚀，指侵蚀介质在混凝土内部发生化学作用或物理作用导致结晶膨胀，在混凝土内部产生内应力引起的破坏过程。

混凝土耐久性方面的问题日益增多，混凝土的腐蚀破坏是研究混凝土结构工程

耐久性的重要问题之一。在 1991 年召开的第二届混凝土耐久性国际会议上, Metha 教授在题为“混凝土耐久性——五十年进展”的报告中指出^[10], “当今世界, 混凝土结构破坏的主要原因按重要性递减排列的顺序是: 钢筋锈蚀、冻融循环、侵蚀环境的物理化学作用”。也就是说, 影响混凝土耐久性的原因很多, 但就环境而言, “腐蚀”是主要因素之一, 特别是随着社会的不断发展, 冬季除冰盐的大量使用, 水、土、大气环境等不断被污染, 使得当今混凝土承受外界环境的腐蚀作用越来越大, 造成混凝土结构的各种事故、病害、破坏频繁发生, 造成严重的社会问题及经济浪费^[11]。

1.4 国内外的研究现状

1.4.1 国内外混凝土耐久性研究现状

1.4.1.1 国外混凝土耐久性研究现状

从 20 世纪 60 年代开始, 随着混凝土结构的广泛使用, 混凝土结构的耐久性研究进入了高潮, 并开始向系统化、国际化方向发展, 出现了各种结构耐久性学术机构, 开展多种学术活动, 出版大量研究论著^[12]。美国混凝土学会(ACI)于 1957 年成立了 ACI201 委员会, 负责并指导混凝土耐久性方面的研究。国际材料与结构研究联合会, 于 1960 年成立了“混凝土中钢筋腐蚀”技术委员会(12.CRC), 并于 1961 年、1969 年分别召开了国际混凝土结构耐久性学术会议; 1985 年, 美国投资 2000 万美元, 在其西北大学成立了美国水泥基材料研究中心(ACBM), 期限为 11 年, 重点研究混凝土的耐久性, 目前已在混凝土断裂、冻融、硫酸盐侵蚀、碱-骨料反应等方面取得了很多研究成果; 1987 年, 国际桥梁与结构协会(IABSE)在巴黎召开了“混凝土的未来”国际学术会议; 1988 年在丹麦召开了“混凝土结构的重新评估”国际会议; 1991 年美国 and 加拿大联合举行了第二届混凝土结构耐久性国际学术会议; 1993 年在日本召开了第六届建筑材料与构件的耐久性国际会议, IABSE 在丹麦召开了结构残余能力国际学术会议; 2001 年 3 月 IABSE 代表 CIB、ECCE、FIB、RILEM 等组织在马尔他岛召开了“安全性、风险性与可靠性——工程趋势”的国际学术会议。

学术活动的开展, 大大加强了各国学术界之间的交流与合作, 并取得了显著的成果, 形成了一系列混凝土结构耐久性问题的技术标准: 1986 年日本土木学会混凝土委员会提出了《建筑物设计、施工、维护耐久性指南》, 并于 1989 年制定了《混凝土结构耐久性设计准则(试行)》; 1989 年欧洲混凝土委员会(CEB)发表了《耐久性

混凝土结构设计指南》，并于 1991 年进行了修订；1992 年美国 ACI201 委员会编制了《耐久性混凝土指南》、ISO2394《结构可靠性总原则》；2001 年亚洲混凝土模式规范委员会公布了《亚洲混凝土模式规范》(ACMC2001)，提出了基于混凝土性能的设计方法^[12,13]。

1.4.1.2 国内混凝土耐久性研究现状

20 世纪 60 年代初，南京水利科学研究院进行了水泥混凝土中的钢筋锈蚀研究，80 年代初，我国对混凝土结构的耐久性特别是腐蚀方面进行广泛而深入的研究，取得了不少成果，中国土木工程学会于 1982 年、1983 年连续召开两次全国耐久性学术会议，为混凝土结构规范的科学修订奠定了基础，推动了混凝土耐久性研究工作的进一步开展，铁道部、交通部、中国土木工程学会等有关单位，结合工程需要，对混凝土结构的腐蚀进行了大量的调研和试验。1991 年 12 月在天津成立了全国钢筋混凝土标准技术委员会混凝土结构耐久性学组，1992 年 11 月在济南成立了中国土木工程学会混凝土与预应力混凝土学会混凝土耐久性专业委员会，着手制定混凝土结构耐久性设计规范，标志着我国在混凝土结构耐久性研究方面向系统化、规范化方向迈进了一步。1995 年中国土木工程学会桥梁及结构工程学会及结构可靠度委员会在南京召开了工程结构可靠性全国第三届学术交流会。1998 年在济南召开了第三届高强与高性能混凝土及其应用学术讨论会。2000 年 5 月中国土木工程学会第九届年会的主题为“工程安全度及耐久性”，会议认为必须重视工程结构耐久性的研究。2001 年 11 月在清华大学举行了“土建结构工程的安全性及耐久性”科技论坛，与会专家对此进行了热烈讨论，混凝土的耐久性问题得到了前所未有的重视。

目前我国政府已十分重视混凝土的耐久性问题，组织了大量的人力物力开展这方面的研究。有关混凝土耐久性问题的一些重大科研立项，主要有：“九五”国家科技攻关项目“大气条件下钢筋混凝土结构耐久性及其使用年限”；“九五”国家科技攻关项目“重点工程混凝土安全性的研究”；“十五”国家科技攻关项目“新型高性能混凝土及其耐久性的研究”。国家自然科学基金委对于混凝土结构耐久性也开展了系列资助研究。如 1992 年启动了题为“我国自然环境材料腐蚀数据积累及其基础研究”的重大项目，1994 年启动了题为“城市与工程减灾基础研究”的重大项目。国家科委于 1995 年启动了国家基础性研究重大项目(攀登计划 B)“重大土木与水利工程安全性与耐久性的基础研究^[12]”。

1.4.2 国内外混凝土腐蚀研究现状

1.4.2.1 国外混凝土腐蚀研究现状

本世纪 20 年代初,随着混凝土结构开始被大规模采用,应用的领域也越来越广阔,混凝土的腐蚀现象逐渐出现,直接促使人们必须有针对性进行研究。1925 年,在 Miller 领导下美国开始在硫酸盐含量极高的土壤内进行长期实验,其目的是为了获取 25 年、50 年以至更长时间的混凝土腐蚀数据;联邦德国钢筋混凝土协会利用混凝土构筑物遭受沼泽水腐蚀而损坏的事例,也对混凝土在自然条件下的腐蚀情况进行了一次长期试验;1934~1964 年间,卡皮斯和戈拉夫对混凝土在海水中的耐久性进行了实验研究,并提供了许多有关混凝土结构在自然条件下使用情况的可靠数据以及有关水泥种类、混凝土配合比和某些生产因素对混凝土抗蚀性影响的见解。1945 年, Powers 等人从混凝土亚微观入手,分析了孔隙水对孔壁的作用,提出了静水压假说和渗透压假说,开始了混凝土中钢筋锈蚀问题的研究,其目的是为了解决混凝土保护层最小的薄壁结构的防腐问题和使用高强度钢制作钢筋混凝土构件的问题,其成果反映在 B.M.莫斯克文的专著《混凝土的腐蚀》和《混凝土和钢筋混凝土的腐蚀及其防护方法》,同时,在大规模研究工作的基础上制定了防腐标准规范,如 CH262-63、CH26-67 建筑结构防腐设计标准,为建筑具有足够耐久性的混凝土结构奠定了基础。1982 年美国在沿海地区埋设了各种钢筋混凝土桩,开始进行综合性实验,并研究钢筋混凝土中钢筋锈蚀及防护措施。英国于 1920 年成立了“水泥混凝土腐蚀与防护委员会”,研究混凝土和钢筋混凝土腐蚀与防护,同时进行长期埋设实验和快速模拟实验,研究各种水泥在不同浓度的硫酸盐溶液的腐蚀机理和规律;1990 年英国水泥协会对英国 400 多个钢筋混凝土结构的碳化情况进行了现场测试,得出了一些有价值的结果^[13]。

1.4.2.2 国内混凝土腐蚀研究现状

我国对混凝土腐蚀方面的研究起步较晚,在 20 世纪 50 年代初才开始这方面的研究,主要进行了抗硫酸盐侵蚀的试验方法和破坏机理的初步探索,以及提高水泥混凝土抗硫酸盐侵蚀性的初步研究。这些研究大都是结合工程进行的短期探索或验证试验,缺乏系统深入的研究。特别是已有的调查表明,在我国青海、山东、河北、天津和辽宁等省市部分地区的土及河水中都含有大量的 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子,尤其是在高浓度的盐卤水中, Cl^- 离子的浓度可达 1000mg/L 以上,超过环境水对普通混凝土腐蚀的最高值近十倍,对混凝土的腐蚀非常严重。

中国建筑科学研究院依据全国土质及环境特点,从 1958 年开始,选择西安、

济南、南充、沈阳、成都等地的中碱性土，深圳、广州、鹰潭等地的酸性土，敦煌、张掖、阜康、伊宁、泽普、哈密等地的内陆盐土、天津大港的滨海盐土为代表，分别建立了几十个混凝土腐蚀的试验观测站。通过分别开挖取样和分析研究，取得了二万多个极其宝贵的腐蚀数据，总结出混凝土在土中的腐蚀规律。研究结果表明：

(1) 中碱性土对混凝土的腐蚀属于弱腐蚀。对于选材合理、设计施工正确的混凝土结构物，在中碱性土中可安全使用 50 年以上；

(2) 酸性土对混凝土的腐蚀属于中等腐蚀。酸性土中的 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2S 含量高，加之雨水充沛，是混凝土溶蚀中性化破坏的主因。处于酸性土中的永久性地下混凝土结构物，必须对地下部位采取防腐技术措施；

(3) 内陆盐土对混凝土的腐蚀属强腐蚀，主要为各种盐类析晶及钙矾石生长的膨胀性破坏。对处于内陆盐土中的永久性地下混凝土结构物，必须对地下部分采取防腐技术措施；

(4) 滨海盐土对混凝土的腐蚀属气候与土的综合性腐蚀。混凝土的腐蚀破坏程度与结构物和地面之间的相对高差密切相关：吸附区(地面上 0~40cm)的腐蚀极其严重、大气区(地面上 40cm 以上)的腐蚀破坏次之、土区(地面以下)的腐蚀破坏相对较弱。对处于滨海盐土中的混凝土结构物必须区分不同部位，采取相应的防腐技术措施。

由于受腐蚀混凝土结构的耐久性问题十分复杂，迄今所取得的成果无论从理论还是实际应用方面，都很不完善，也不能满足工程建设特别是公路、桥梁等生存环境比较严酷的混凝土结构的要求。鉴于此，目前国内外许多研究机构和学者仍在继续广泛的进行该方面的研究。

1.5 问题的提出和工程背景

1.5.1 宁夏回族自治区概况

1.5.1.1 基本概况

宁夏回族自治区简称宁，位于中国西北部(东经 $104^{\circ}17' \sim 107^{\circ}38'$ 和北纬 $35^{\circ}14' \sim 39^{\circ}23'$)，地处黄河中上游，是中国五个少数民族自治区之一。东邻陕西，北接内蒙古，南与甘肃相连。总面积为 6.64 万平方公里，占国土总面积的 0.7%。其中引黄灌区占 41%，南部山区占 59%。2004 年末总人口 587.71 万人，共有 35 个民族，主要有汉、回、满、东乡、蒙古族，其中回族人口占全区总人口的 1/3 以上，约占全国回族人口的 1/6。

宁夏回族自治区下辖银川、石嘴山、吴忠 3 个地级市；1 个地区：固原地区；17 个县市：青铜峡市、灵武市、永宁县、贺兰县、陶乐县、平罗县、惠农县、中卫县、中宁县、盐池县、同心县、泾原县、隆德县、西吉县、海原县、彭阳县、固原县；7 个市辖区：银川地区、银川新城区、银川郊区、石嘴山区、大武区、石炭井区、利通区。银川市是宁夏回族自治区的首府，全区政治、经济、文化、科研和教育的中心，是有 1000 年历史的塞上名城。银川、石嘴山、吴忠、青铜峡为区内主要城市。

1.5.1.2 水文地质简介

宁夏地处黄河中上游，地势南高北低，地貌类型多样。南部西海固地区是典型的黄土高原区，海拔 1600~2200 米；中部盐池、同心地区为黄土丘陵区，海拔 1300~1900 米；北部黄河灌溉区为河套平原，海拔 1100~1300 米。境内有贺兰山(主峰海拔 3556 米)、六盘山(主峰海拔 2942 米)、西华山、南华山、月亮山、罗山、香山、云雾山、牛首山等山脉，河流有黄河、清水河、葫芦河、泾河、红柳沟、苦水河等 15 条。黄河自宁夏西部的中卫县入境，流经中北部 12 个市、县，流程 397 公里。年平均气温 5℃~9℃。平均年降雨量在 200~700 毫米之间。宁夏气候为典型大陆性气候(大陆度为 52~68)，宁夏气候的基本特点：冬寒长、夏热短、春暖快、秋凉早；干旱少雨、蒸发强烈；日照充足、昼夜温差大；气象灾害较多。年降水量从北到南 200~500 毫米，60%集中在夏季。无霜期 5 个半月左右。

按自然地理特点，自南向北大体分为南部山丘区、中部干旱风沙区和北部引黄灌区。地势南高北低。海拔 1000m 以上。除少量内陆河系，均属黄河流域，黄河由自治区中北部流过，流程 379km。全区跨暖温带半湿润区至温带干旱区三个气候区，其中 3/4 属干旱、半干旱区域。总体特征是干旱少雨，蒸发强烈，年均降水量 305mm，蒸发量达 1800mm。综合水资源仅 10.5 亿 m³，是全国水资源最少的省区。随气候变化，自然植被自南而北为森林草原、干旱草原、荒漠草原和荒漠四类，土壤以草原和荒漠土壤为主，相继分布有黑垆土、灰钙土和灰漠土。引黄灌区因地下水位高和灌溉耕作，形成潮土、灌淤土等土类，山地部分有草甸土和灰褐土分布。

宁夏地势南高北低，呈梯状下降，境地迭起，平原错落，丘陵连绵，沙丘、沙地散布。全境由北向南分为贺兰山山地，银川平原、灵盐台地、山地与山间平原、黄土丘陵和六盘山山地等六个地貌区。

贺兰山位于自治区西北部，山体东北—南西走向，中段为国家级自然保护区，北段是自治区重要煤炭基地。山体绵延近 200 公里，最高峰敖包疙瘩海拔 3556 米，面积约 2000 平方公里。

银川平原包括黄河冲积平原和贺兰山山前洪积倾斜平原，面积约 8000 平方公里。冲积平原地形平坦，地势由西南向东北倾斜，坡降约 1/4000，土地肥沃，沟渠纵横，有“塞上江南”之美称，是自治区农业精华地段。

灵盐台地为鄂尔多斯高原一部分，包括灵武市东部和盐池县中、北部。面积约 9000 平方公里。

宁中山地与山间平原，山地与平原相间分布，平原海拔 1300~1500 米，山地海拔 1500~2600 米，面积约 90000 平方公里。

宁南黄土丘陵大部分地区海拔在 2000 米左右，黄土覆盖深厚，气候为半干旱区，降水集中且年际变化大，沟壑十分发育，面积约 20000 平方公里。

六盘山位于自治区南端，一般海拔 2100~2900 米，最高峰马万山海拔 2954 米，气候阴湿，降水较丰，植被状况较好，是自治区三大天然林区之一，又是国家级自然保护区。面积约 2200 平方公里。

卫县甘塘、盐池县东部为内流区外，其余地区属黄河流域。黄河多年平均入境流量 325 亿立方米。在黄河及其各级支流中，流域面积大于 100 平方公里的 102 条、大于 500 平方公里的 27 条、大于 1000 平方公里的 14 条、大于 10000 平方公里的只有黄河和清水河 2 条。向北流入黄河的清水河、祖厉河和苦水河，具有水量小、矿化度高、泥沙多、径流量变化大等特点。向南流入渭河的泾河和葫芦河，具有水量较大、矿化度较低、泥沙较少、径流量变化小等特点。黄河黑山峡—青铜峡河段，落差大，水力资源丰富；在黄河支流中，只有泾河水量较大，水力资源相对较多。

1.5.1.3 资源情况

(1) 气候资源

光能资源：宁夏太阳辐射强，日照时间长，光能资源丰富，高于同纬度的华北地区，仅次于青藏高原。年太阳辐射总量为每平方米 4936~6119 兆焦耳，由南向北递增，夏季最多，冬季最少。年日照时数为 2194.9~3082.2 小时，日照百分率为 50%~69%，其时空变化规律，与太阳辐射类同。

热量资源：宁夏年平均气温在 5~9℃之间，除贺兰山、六盘山因海拔高形成两个低温区外，全区呈现逆纬向变化，由南向北递增。气温的年、日较差大，年较差在 22~33.5℃之间，日较差为 9~16℃。大于、等于 0℃的积温 2568.8~4041.1℃，大于、等于 5℃的积温 2388.7~3902.3℃，大于、等于 10℃的积温 1883.9~3564.9℃。日最低气温大于 2℃的无霜期为 113~116d，日最低气温大于 0℃的无霜期为 139~177d。

(2) 水资源

宁夏水资源十分贫乏, 全区地表水资源 8.89 亿立方米, 地下水资源 25.3 亿立方米, 扣除地表水与地下水的重复计算量 23.7 亿立方米, 综合水资源总量为 10.5% 亿立方米。

地表水资源: 宁夏地表水资源多年平均为 8.89 亿立方米(未计黄河干流过境水量), 平均年径流深为 17.2 毫米, 年径流深大于 5 毫米的地表水资源只有 8.45 亿立方米。宁夏河川径流量主要分布于泾河、清水河、葫芦河, 占全区径流总量的 81%。径流的年内分配, 70%~80%的径流集中在 6~9 月, 形成汛期, 而 11 月至翌年 3 月径流量仅占总量的 20%左右, 则为枯水期, 许多小河断流。黄河在宁夏多年平均过境径流量为 325 亿立方米。按照黄河水利委员会的规划方案, 分配宁夏年用黄河水量为 40 亿立方米, 现已实现利用 34 亿立方米左右。

地下水资源: 宁夏地下水资源量为 25.3 亿立方米, 主要补给来源为农田灌溉渗漏, 若扣除地表水与地下水的重复计算量, 实际地下水资源量只有 1.6 亿立方米, 地下水资源集中分布于宁夏平原, 年内丰枯期变化规律与地表水一致。

(3) 土地资源

据自治区土地管理局土地利用现状调查变更汇总数据, 全区耕地 1267860 公顷, 垦植率为 24.47%, 园地 27952 公顷, 占全区土地总面积的 0.54%, 林地 267211 公顷, 占 5.16%, 牧草地 2466800 公顷, 占 47.62%, 未利用地 806976 公顷, 占 15.58%。耕地中旱耕地占 70%以上, 旱耕地中基本农田不到 30%。宁夏的土地资源质量不高, 天然草场退化严重, 土地沙化问题突出, 有林地中次生林面积比重大, 老灌区耕地盐渍化仍然存在。同时, 宁夏土地资源较为丰富, 人均占有量较多, 开发潜力较大; 宁夏中、北部土水热组合较佳, 有利于农林牧渔业综合发展。

(4) 矿产资源

宁夏的矿产资源主要有能源矿产和非金属矿产两大类。

煤炭: 宁夏煤炭资源不仅储量丰富, 煤种齐全, 煤质优良, 而且埋藏较浅, 赋存稳定, 水文地质条件简单, 开采条件好。全区累计探明储量 313 亿吨, 保有储量 310 亿吨, 埋深 2000 米以上的预测储量 1721 亿吨。全区含煤地层面积 11689 平方公里, 含煤面积 8955.5 平方公里。宁夏所产煤质地优良, 尤以贺兰山汝箕沟矿区的优质无烟煤为佳, 具有“低灰、低硫、低磷、发热量高、比电阻率高、精煤回收率高、煤块煤率高、机械强度高、化学活性高”的特点, 是宁夏重要的出口创汇资源。全区已建成矿区 50 个, 年生产能力 1600 万吨左右。

石油: 宁夏东部灵盐台地有含油气面积 64.8 平方公里, 是长庆油田的组成部分,

探明储量 3823 万吨。现已开采的有六处，均为小型，年采油能力 100 万吨左右。

天然气：宁夏天然气有四种类型，即油型气、煤层气、混合气和沼气，主要分布于灵盐台地，其中煤层气有广阔前景，正准备立项做前期工作。

石膏：宁夏石膏资源十分丰富，探明储量 12.78 亿吨。目前仅有小规模开采。

石灰岩：全区水泥用石灰岩矿探明储量 36214 万吨，主要分布于银川市干沟、套门沟，青铜峡市野猫子山，固原县三关口等地。全区化工用石灰岩探明储量 11150 万吨，主要分布于银川市驴驹沟、中卫县天景山、同心县青龙山，盐池县萌城等地。

石英砂岩：全区玻璃用石英砂岩探明储量 811 万吨，主要分布在石嘴山市正义关和红果子。除此以外，宁夏还有硅石矿，探明储量 1661 万吨，主要分布银川市大口子和石嘴山市柳条沟。

粘土：探明储量 1617 万吨，具有广阔的开发前景。

(5) 其他资源

除了以上所述各种资源之外，宁夏地区还拥有丰富的野生动植物资源、草场资源、林木资源和旅游资源等。

1.5.2 宁夏地区混凝土工程结构破坏模式

宁夏地区环境水对公路桥涵的侵蚀相当严重，已引起各方的足够重视，并做了调查。例如泾河流域的泾源河桥，钢筋混凝土板，浆砌料石桥台，葫芦河支流桃山桥的混凝土都完好如初，其损坏水样矿化度 49~484mg/L，清水河支流冬至河桥，钢筋混凝土工字梁，灌注桩、桥墩立柱近水面出现麻坑，经常处于水中的桥桩，桩顶与立柱接触处发生严重的脱落。碱沟桥侵蚀严重，地下水侵蚀严重；苦水河山水沟桥桥柱混凝土剥落、露石，经多次修补，苦水沟漫水桥，桥面混凝土剥蚀、露石、麻坑，河水侵蚀严重，这些桥地下水矿化度均在 30012~50884mg/L。

通过调查发现，公路桥涵破坏主要形式有：混凝土剥落，构件棱角变圆、露石、露筋、混凝土强度降低。只有经常修补才能保证桥梁的正常使用。现有混凝土建筑物耐久性不良主要表现在：

- (1) 混凝土碳化和裂缝问题普遍存在；
- (2) 沿海地区钢筋混凝土结构受氯离子侵蚀引起的钢筋锈蚀严重；
- (3) 临水混凝土表面冻融松散剥落破坏；
- (4) 混凝土表面冲磨破坏、机械磨损、磨蚀破坏以及化学侵蚀；
- (5) 碱-骨料反应破坏等。

1.5.3 问题的提出

我们知道混凝土的剥落、掉块做为混凝土常见的一类病害，严重影响混凝土建筑物的寿命和外观，甚至危及混凝土建筑物的正常运行和安全。为了提高混凝土建筑物的耐久性，延长建筑物的使用寿命，针对不同的使用环境，采取相应措施提高混凝土路桥材料的耐久性，是一个很重要的问题。

混凝土的剥落、掉块，产生的原因主要有机械性损坏和环境腐蚀损坏^[41]。但在混凝土产生了剥落、掉块后，我们应认真分析是哪一种因素所引起的。不分析混凝土剥落的深层次原因，仅把破损混凝土结构恢复到原有水平是不够的，这会使混凝土结构再次发生类似的损坏。

根据宁夏回族自治区水文总站提供资料，全区水质矿化度在 500~7000mg/L 之间，在地理分布上，北部贺兰山区最好，南部山区为地表水矿化度最复杂地区。见表 1.1。

表 1.1 全区河流矿化度分布
Table 1.1 The mineralization degree distributing of the whole area rivers

位置	河流名称	平均矿化度(mg/L)	备注
泾源县内	泾河支流	500	
西吉县内	葫芦河	2263	其中东测支流 600~2000mg/L; 干流及西测支流 3000~4000 mg/L
固原县	清水河	4219	局部达 7000mg/L
盐池同心	苦水河	4500	

表 1.2 各河流水化学分析结果(mg/L)
Table 1.2 Chemical analysis of the water of the rivers (mg/L)

桥名	PH 值	总硬度	总碱度	含盐量	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
泾源河桥	7.0	2.61	3.67	492	10.5	12	0.00	223.55
桃山河桥	7.0	4.41	5.50	484	21.0	24	0.00	3353.25
哨口涵洞	7.0	2.51	2.96	1016	56.0	60	0.00	180.81
哨口涵洞	8.0	13.28	6.04	17807	2780.8	2880	19.73	190.68
冬至河桥	8.0	10.02	4.85	3012	371.0	480	26.30	243.28
中河桥	7.0	18.14	2.05	3260	420.0	600	0.00	124.93
碱沟桥	8.0	163.58	5.55	5088	2464.0	2650	32.88	338.61
山水沟桥	7.0	30.06	4.10	4218	1057.0	996	0.00	216.98
苦水沟	7.0	30.06	2.48	8504	1757.0	1160	0.00	151.23

根据资料的初步分析可知，宁夏地区河流中主要的有害成分是硫酸盐和氯盐。硫酸盐会破坏水泥水化产物的稳定性，导致混凝土剥落和溃散；氯盐的渗透会破坏钢筋的钝化膜，导致钢筋锈蚀和混凝土结构的破坏；同时盐碱地中碱金属离子的渗透会提高混凝土的可溶碱含量，加剧混凝土中的碱—骨料反应，等等。清水河、苦水河等属于硫酸盐型及少数氯化物型，南部山区水质较好，为重碳酸盐水，黄河水质为重碳酸盐型。对其中典型河流流水进行化学分析，分析结果见表 1.2。

《岩土工程勘察规范》(GB50021-2001)中按环境类型水和土对混凝土结构的腐蚀性评价见表 1.3。

表 1.3 混凝土结构的腐蚀性评价
Table 1.3 Corrosion evaluate of concrete structure

腐蚀介质	腐蚀等级	环境类型		
		I	II	III
硫酸盐含量 SO ₄ ²⁻ 离子 (mg/L)	弱	250~500	500~1500	1500~3000
		(200~400)	(400~1200)	(1200~2400)
	中	500~1500	1500~3000	3000~6000
		(400~1200)	(1200~2400)	(2400~4800)
	强	>1500	>3000	>6000
		(>1200)	(>2400)	(>4800)

注：按 GB50021-2001 规定在严重冰冻地区(段)或冰冻地区(段)，其评价标准数据应乘以系数 0.8。

按《岩土工程勘察规范》(GB50021-2001)中的“受气候影响的水、土介质评价”分析，该地区属 II 类环境地区，且存在冰冻问题，故表中数据应乘以系数 0.8，即表 1.3 中带括号且加粗的数据。

根据表 1.3 的数据可知，哨口涵洞(2880>2400)和碱水沟地区(2650>2400)属于硫酸盐强腐蚀地区；冬至河桥(400<480<1200)、中河桥(400<600<1200)、山水沟桥(400<996<1200)和苦水沟(400<1160<1200)属于硫酸盐弱腐蚀地区。从调查资料看，混凝土的侵蚀现象严重，分布复杂，尚须继续加强调研、取样、室内试验，并结合有关侵蚀标准，科学的制定侵蚀界限，为科学治理地表地下水对混凝土构筑物的腐蚀破坏，确保桥梁运行安全，是可行的，也是必须的。

通过本文上一节对当地资源情况的介绍我们可以知道：宁夏地区抗硫酸盐水泥资源匮乏，需从外地进口，而当地煤矿资源丰富，拥有火力发电厂较多，粉煤灰资源丰富。由于我国抗硫酸盐水泥的产量很小，成本与价格远高于普通水泥，难以满足宁夏地区建设中大量混凝土工程的需要。为改善混凝土的工作性、强度、耐久性，

高效减水剂、粉煤灰等外加剂与矿物掺合料近年来在我国常用于混凝土中。本文为解决宁夏地区混凝土的腐蚀破坏问题进行了“双掺”混凝土(即在普通混凝土中掺加粉煤灰和减水剂)的抗硫酸盐侵蚀性能实验研究。尽管国内外已有一些相关研究与文献报道,但这些外加剂与矿物掺和料对抵抗混凝土硫酸盐侵蚀作用的有效性仍值得进一步深入研究。

1.6 本文研究的主要内容与意义

本文主要做了以下几方面的工作:

(1) 收集国内外相关资料,了解最新的研究动态,根据当地地质水文资料和当地资源状况研究解决方案。

(2) 通过研究混凝土的腐蚀机理,采用实验室试验的方法,利用粉煤灰和减水剂“双掺”技术进行实验室混凝土配合比设计,选择 I 级粉煤灰和 HFDN 高效减水剂配置各种粉煤灰掺量的“双掺”混凝土,同时配制纯水泥混凝土作为对比,共六种配合比混凝土。并按照设计配合比制作混凝土试验试块。

(3) 按照实际腐蚀环境最高浓度的 1、3、5、7、10 倍浓度配制硫酸盐侵蚀溶液,连同作为对比的清水,共六种腐蚀介质。将六种配合比混凝土标养 28d 后,置于六种不同浓度溶液中浸泡 2 个月,进行混凝土腐蚀试验,测试其宏观力学强度,并根据各种配比混凝土在腐蚀条件下的抗压强度的变化情况,考察各种配比混凝土抗硫酸盐腐蚀能力。

(4) 根据不同配比混凝土工作性,抗压强度以及对不同浓度硫酸盐溶液的抗腐蚀能力,综合考虑得出比较适合宁夏地区工程实际的混凝土配合比方案。

(5) 采用瑞士生产的 TICO 超声波混凝土检测仪和 DIGI-SCHMIDT 2000 数显回弹仪,对不同养护条件与养护龄期(包括标准养护和侵蚀溶液中浸泡)情况下的各相应龄期混凝土进行无损检测,并根据混凝土超声波传播速度检测值、回弹检测值和抗压强度测试值进行回归分析,得出它们的回归方程式,并对回归结果进行了分析。

随着工业高度发展,工程结构受蚀现象日益严重,已成为一种灾害。为了减轻和避免这种灾害的发生,就必须充分认识工程结构材料的腐蚀机理,深入了解受蚀材料、构件的损伤规律及其破坏形态。虽然混凝土耐久性研究方面人们已取得大量成果,其中许多已应用于实际工程中,但由于混凝土结构耐久性涉及的各种因素复杂繁多,至今各种试验数据还很不系统很不完善,基础理论方面仍需做很多的工作。混凝土腐蚀研究作为耐久性研究领域的一个重要方面尤其如此。因此,混凝土抗腐蚀试验研究具有重要的实际意义。

第二章 混凝土硫酸盐腐蚀机理分析

2.1 引言

混凝土腐蚀是一个很复杂的物理的、化学的和物理化学的过程。其腐蚀的原因可能是单一的，也可能是多种原因综合交替进行的。一般地，混凝土的腐蚀可分为以下三种类型^[13]：

第Ⅰ类腐蚀：淡水腐蚀(溶蚀型的腐蚀)。主要是由于水的浸析作用，将已硬化了的水泥石中的固相组分逐渐溶解带走，因而使水泥石结构遭到破坏。在流水及压力水作用下，氢氧化钙会不断溶解流失，而且由于石灰浓度的降低，会促使其它水泥水化产物(比如水化硅酸三钙和水化硅酸二钙的多碱性化合物等)的分解溶蚀，使水泥石结构遭受进一步的破坏，这种现象称为溶析。

第Ⅱ类腐蚀：离子交换腐蚀。即水泥石的组分与水介质发生离子交换反应，由于反应生成物或者是容易溶解的物质为水所带走，或者是生成一些没有胶结能力的无定形物质，破坏了原有水泥石结构，如某些酸盐、镁盐等腐蚀属于这一类。

第Ⅲ类腐蚀：结晶膨胀型腐蚀。当侵蚀介质与水泥石相互作用并在混凝土的内部气孔和毛细管内形成难溶的盐类时，如果这些盐类结晶逐渐积聚长大，体积增加，使混凝土内部产生有害应力，可以导致水泥石与混凝土结构的破坏，硫酸盐的腐蚀属于这一类。

硫酸盐侵蚀是影响混凝土耐久性的重要因素之一，也是影响因素最复杂、危害性最大的一种侵蚀。当硫酸盐溶液与水泥水化生成物解除后会发生化学反应而使混凝土受到侵蚀，甚至破坏。已有研究表明，当土中含有大量硫酸盐及碱等对混凝土产生腐蚀的介质时，其地下水实际就是硫酸盐溶液，如其浓度高于一定值，就会对混凝土产生侵蚀作用。1892年，米哈爱利斯首先发现硫酸盐对混凝土的化学腐蚀。他在被侵蚀的混凝土中发现一些针状晶体，并称之为水泥杆菌。经分析，为硫铝酸三钙，即钙矾石，来自水泥中 C_3A 水化产物与硫酸盐反应生成^[14]。

因此，要想研究硫酸盐对混凝土的腐蚀首先要了解水泥水化的过程及其产物。

2.2 水泥的水化

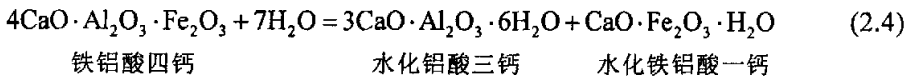
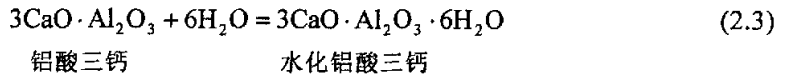
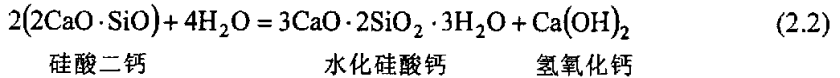
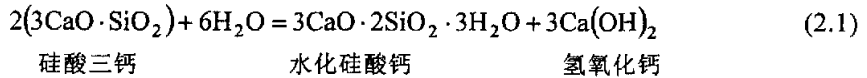
水泥加水拌和均匀后可成为具有可塑性与流动性的水泥浆，其中部分熟料矿物成分很快与水产生水化反应，随着水化反应的进行，逐渐失去流动能力而到达“初

凝”状态；随着时间的延长，就会逐渐失去可塑性，直至开始产生结构强度，从而表现为“终凝”状态。随着水化过程的不断进行，浆体逐渐转变为具有一定强度的坚硬固体水泥石，这一过程称为水泥的硬化。因此，水泥浆凝结硬化过程中的水泥水化是其产生凝结硬化的前提，而其凝结硬化则是水泥水化的结果^[14]。

2.2.1 水泥的水化过程

水泥和水拌和后，其颗粒表面的熟料矿物会立即与水发生化学反应，各组分开始溶解，形成水化物，并放出一定热量，之后随着水泥水化产物的结晶与沉淀，也使固相体积逐渐增加。水泥的凝结硬化是以水化为前提的，所以研究水泥的水化过程、水化产物以及水化机理，对于认识水泥、合理改善水泥性能都有重要意义。由于水泥是多矿物聚集体，水化作用比较复杂，不仅各种水化产物互相干扰不易分辨，而且各种熟料矿物又会相互影响。所以，通常先研究水泥单矿物的水化反应，在此基础上再研究硅酸盐水泥的水化^[15]。

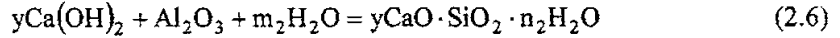
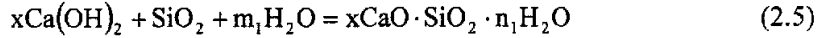
水泥熟料单矿物的水化反应如下：



在上述四种熟料矿物中，C₃A 水化速度最快，C₃S 和 C₄AF 水化也很快，而 C₂S 水化则最慢。其中，硅酸三钙水化后所生成的水化硅酸钙(C-S-H)不溶于水，且很快以胶体微粒析出，并逐渐凝聚成为 C-S-H 凝胶团。生成的氢氧化钙(CH)在溶液中的浓度很快达到过饱和，并形成六方板状晶体析出。其中生成的水化铝酸钙可形成六方晶体的水化铝酸四钙。因为水泥中掺有少量石膏，故生成的水化铝酸钙会与石膏反应，生成高硫型水化硫铝酸钙(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O)针状结晶，也称钙矾石。当所掺入的石膏被消耗后，一部分将转变为单硫型水化硫铝酸钙晶体(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O)。

当水泥中掺入大量的活性材料(如矿渣、火山灰及粉煤灰等)时，其水化过程中

除了水泥熟料矿物成分的水化之外，活性混合材料还会在饱和的氢氧化钠溶液中发生显著的二次水化作用，其水化反应一般认为是：



上两式中， x ， y 值一般为 ≥ 1 的整数，它取决于混合材料的种类、石灰与活性氧化硅、活性氧化铝的比例、环境温度以及反应所延续的时间等因素； n 值一般为1~2.5。其中， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SiO_2 相互作用的过程是无定形的硅酸吸收钙离子，起初为不定成分的吸附系统，然后形成无定形的水化硅酸钙、水化铝酸钙，在经过较长一段时间后慢慢的转变成微晶体或结晶不完善的凝胶体结构。

硅酸盐水泥和水的反应可以进行多年，生成紧密、相互交结的体系而后硬化并产生强度。硅酸盐水泥的水化产物随时间发展、随环境变化，因此，它是一种处在不断变化中的材料。由于水泥是一个多矿物聚集体，水化时，在同一体系中同时发生几个反应，它们彼此之间不仅相互影响和干扰，而且经常相互结合而生成不纯产物。

2.2.2 水泥的主要水化产物

通过上述对水泥水化的讨论可知，硅酸盐水泥水化后主要水化产物见表 2.1 所示。

表 2.1 硅酸盐水泥的主要水化产物

Table 2.1 Primary hydration production of sodium silicate cement

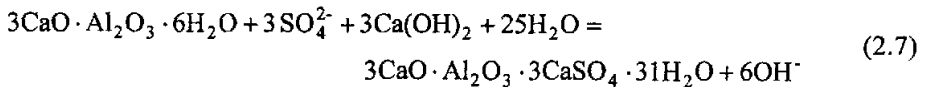
水化产物名称	化学组成	常用缩写	所占比例
水化硅酸钙	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	70%
氢氧化钙	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	20%
三硫型水化硫铝酸钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}3\text{SH}_{32}$ 或 AFt	7%
单硫型水化硫铝酸钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}SH_{12}$ 或 AFm	
三硫型水化硫铁铝酸钙	$3\text{CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3(\text{A}, \text{F})3\text{SH}_{12}$	
单硫型水化硫铁铝酸钙	$3\text{CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{SH}_{12}$	

从表 2.1 可以看出，如果忽略一些次要的成分，则硅酸盐水泥与水作用后生成的主要水化产物为：水化硅酸钙和水化铁酸钙凝胶，氢氧化钙、水化铝酸钙和水化

硫铝酸钙晶体。其中，胶体的不断生成会逐渐填充晶体骨架的空隙，从而凝结硬化为密实的水泥石结构。在完全水化的水泥石构成成分中，水化硅酸钙约占 70%，氢氧化钙约占 20%，钙矾石和单硫型水化硫铝酸钙约占 7%。若混合材料较多时，还可能有相当数量的其他硅酸盐凝胶。

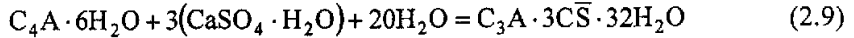
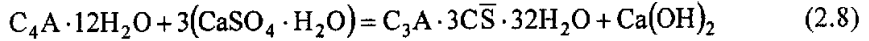
2.3 SO₄²⁻ 离子对混凝土的侵蚀机理

SO₄²⁻对混凝土的侵蚀属于混凝土的Ⅲ类腐蚀，即结晶膨胀型腐蚀。混凝土与外界硫酸盐离子相接触时，很容易受到腐蚀。这是由于混凝土中的微孔、敞开孔的存在对混凝土Ⅲ型的发展过程有很大作用。当水中含有硫酸盐时，会提高水泥石中某些组分的溶解度，从而加速腐蚀的发展。而且水化作用产物，如 C₃AH、Ca(OH)₂ 和 C-S-H 凝胶，与硫酸盐反应以后，生成膨胀性盐，引起膨胀，使表层开裂或软化。裂缝又助长了含有硫酸盐和其他离子的侵蚀性水的渗透，进一步加速了混凝土的毁坏。而且也影响到水泥水化物的粘结性能，最终要影响到其强度。水泥水化物中的 Ca(OH)₂ 和 C₃AH 是最容易受硫酸盐离子腐蚀的^[16]。硅酸盐水泥水化时，C₃A 和石膏反应，生成单硫型水化物(C₃A·CS̄·H₁₈)。但当 C₃A 含量超过 8%时，也生成 C₃A·CH·H₁₈；在 Ca(OH)₂ 和石膏存在的条件下，转变成高硫酸盐型的钙矾石(C₃A·CS̄·H₃₂)。反应式如下：

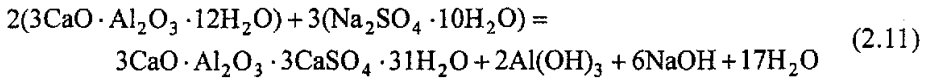
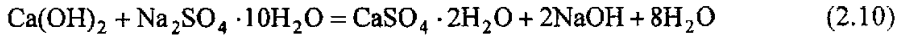


这就是大家一致公认的混凝土与硫酸盐溶液接触时，产生钙矾石，造成混凝土膨胀。除此以外，硫酸盐与 Ca(OH)₂ 和 C-S-H 反应，形成结晶石膏，也会引起混凝土的膨胀和开裂。因此，硫酸盐引起混凝土的化学膨胀性腐蚀主要包括水化硫铝酸钙型腐蚀和石膏析晶型腐蚀^[8,13,16]。

当 SO₄²⁻ 离子浓度较低时(250mg/L~1000mg/L)时，由于水化硫铝酸钙的溶解度比石膏小的多，生成的石膏不结晶、不析出，而与水泥中的高碱水化硫铝酸钙反应生成水化硫铝酸钙(又称钙矾石)，因此属于单一的水化硫铝酸钙腐蚀。反应式见式(2.8)，式(2.9)。钙矾石是溶解度极小的盐类矿物，在化学结构上结合了大量的结晶水(实际上的结晶水为 30~32)，其体积约为原水化铝酸钙的 2.5 倍。使固体体积显著增大，而且它是针状晶体，在原水化铝酸钙的固相表面放射状向四方生长，互相挤压产生极大的内应力，导致混凝土开裂。钙矾石膨胀破坏的特点是混凝土试件表面出现少量较粗大的裂缝。



当 SO_4^{2-} 离子浓度大于 1000mg/L 并小于 5000mg/L 时, 石膏将沉淀出来, 水与混凝土接触, 可以生成二水石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; 同时石膏可能以溶液形式存在, 当它与水化硫铝酸盐起作用时, 则形成钙矾石。因此, 这种情况属于水化硫铝酸钙与石膏析晶的混合腐蚀。其反应式为式(2.10), 式(2.11)。从氢氧化钙转变为石膏, 体积增加为原来的 2 倍, 使混凝土内应力过大而导致混凝土破坏。石膏膨胀破坏特点是试件没有粗大裂缝但遍体松散。



当 SO_4^{2-} 离子浓度提高到 5000mg/L~10000mg/L 时, 由于以上反应中生成的 OH^- 较多, 可与水化铝酸钙反应生成可溶性铝酸钠, 使形成硫铝酸钙所必须的水化铝酸钙被破坏, 水化硫铝酸盐腐蚀停止, 变为单一的石膏析晶型腐蚀。

此外, 硫酸盐侵蚀还可能有另一产物钙硅石, 它是由氢氧化钙、碳酸钙和二氧化碳及石膏在低温下形成的, 其化学式为 $CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaSiO_2 \cdot 15H_2O$ 。钙硅石使混凝土表面鼓泡、涨裂和凸起等现象, 使混凝土松散, 强度降低。

由于硫酸盐在混凝土孔隙内逐渐积聚需要一个过程, 当这种过程发展很缓慢时, 在腐蚀初始结晶物很少, 混凝土的孔隙和空洞被这些结晶物填充而变得密实, 此时, 混凝土的强度甚至比未受侵蚀的混凝土强度有所增加, 而在持续的结晶作用下, 混凝土的孔隙和毛细孔壁产生很大张力之后, 混凝土水泥石结构组分破坏, 其强度将迅速下降。

大家一致公认的混凝土与硫酸盐溶液接触时, 产生钙矾石, 造成混凝土膨胀。但是目前关于水化硫铝酸钙引起混凝土水泥石膨胀的机理仍是一个有争议的问题, 国内外主要有两种观点^[4]。一种观点认为膨胀是由所形成的钙矾石晶体长大造成的压力作用引起的; 另一种则认为这种膨胀是由结晶不良的钙矾石在碱性环境下吸水性肿胀造成的, 而不是钙矾石本身的原因。但有资料表明, 水泥水化产物中的水化铝酸钙与硫酸盐反应生成溶解度更小的水化硫铝酸钙, 且其体积膨胀率较大, 具体见表 2.2。可以发现, 混凝土发生膨胀性化学破坏的主要原因是水泥水化产物氢氧化钙和铝酸盐同硫酸根离子相互反应, 转变成二水石膏和水化硫铝酸钙后, 固体体

积增大的结果，此时膨胀产生很大的内部应力，这种应力在水泥石中形成局部应力，集中在混凝土结构的微裂缝上。内部应力集中造成混凝土中微裂缝开裂，并随着不规则裂缝的出现和不断扩大，侵蚀性介质更易进一步渗透，直到混凝土完全剥落崩溃。而影响膨胀的主要因素包括：暴露条件，即侵蚀程度(侵蚀物数量)；克杰进度，即混凝土的渗透性(迁移的速度)；混凝土的活性程度，即水泥类型(活性物质数量)；有效水的质量等。

表 2.2 反应生成物的理论膨胀/收缩率

Table 2.2 Academic bulge/contract ratio of reactive resultant

混凝土中的组分	与硫酸盐反应的生成物	膨胀率(%)
C ₄ AH ₁₃	单硫型水化硫铝酸钙	1.1
C ₄ AH ₁₃	三硫型水化硫铝酸钙	2.6
C ₄ AH ₁₉	单硫型水化硫铝酸钙	0.8
C ₄ AH ₁₉	三硫型水化硫铝酸钙	1.9
C ₄ AH ₆	单硫型水化硫铝酸钙	2.1
C ₄ AH ₆	三硫型水化硫铝酸钙	4.8

2.4 混凝土抗硫酸盐腐蚀技术路线

为了改善和提高普通水泥混凝土的抗侵蚀性，应首先了解水泥被侵蚀的原因。水泥被侵蚀有内外因，外因是外部环境有侵蚀介质(如硫酸盐或镁盐)和侵蚀介质的载体——环境水共同存在，环境水是指水泥混凝土建筑物所处工作环境中的地面水和地下水；内因是水泥水化形成的水泥石内有抗腐蚀性差的组分和水泥石不密实，抗腐蚀性差组分是指水泥石中水化产物 Ca(OH)₂ 和 CAH，水泥石不密实有孔隙存在，特别是与外部相通的开口孔隙的存在。当外部侵蚀介质随环境水从开口孔隙入侵水泥石时，Ca(OH)₂ 和 CAH 与侵蚀介质中的 SO₄²⁻ 反应生成膨胀性较大的石膏、钙矾石，久之，造成水泥石破坏。

普通水泥抗侵蚀性差的主要原因是内因，由于普通水泥中硅酸盐水泥熟料多，水化生成 Ca(OH)₂ 和 CAH 的矿物成分 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF 含量相对就高。因此普通水泥水化形成的水泥石中抗腐蚀性差组分也就多，遇到侵蚀介质，既易被侵蚀，又会发生较严重的侵蚀破坏。

显然，要改善和提高普通水泥混凝土抗侵蚀性，其着眼点，一是减少水泥石中

抗腐蚀性差的组分，二是增加水泥石或混凝土的密实性，防止侵蚀介质随环境水的入侵。减少抗腐蚀性差组分的有效方法是在配制普通水泥混凝土时，掺加活性混合材——矿物掺合料，替代部分普通水泥，相对降低胶凝材料中水泥熟料和减少产生抗腐蚀性差组分的矿物成分。另外当混凝土中普通水泥水化、凝结硬化时，掺入的掺和料又会吸收水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为激发剂反应生成较为稳定的水硬性物质，使抗腐蚀性差组分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步减少，从而提高水泥或混凝土的抗侵蚀性。在以工业废渣为主的诸多矿物掺合料中，粉煤灰来源广，价格低、数量大、优点多，同时，它的利用还有重要的环境保护意义。

现今，增加水泥石或混凝土密实性的通常方法是掺加减水剂，即在满足混凝土拌合物工作性要求的条件下，用减水剂降低水灰比来提高密实性。虽然，减水剂没有直接抗侵蚀能力，但是其掺入能提高混凝土密实性，防止或减轻侵蚀介质随环境水的入侵，对提高混凝土抗侵蚀性做出了间接贡献。对于掺加粉煤灰的混凝土，同时掺加减水剂后，可利用减水降低水灰比的技术效果，抑制粉煤灰降低混凝土早期强度的负面效应，使粉煤灰改善混凝土性能的优势得以充分发挥。

综上所述，掺加粉煤灰和减水剂(简称“双掺”)是改善和提高普通水泥混凝土抗侵蚀性的一种可行的措施和途径。

第三章 粉煤灰和减水剂对混凝土性能的影响

3.1 引言

改革开放以来,我国电力工业发展很快,至2004年底发电装机总容量已达87968.4万KW,其中火电为68487.6万KW,占总装机容量的77.85%。每年发电及热电联产耗原煤15.8574亿吨。排放的粉煤灰渣高达4.5亿吨,不仅污染了环境,而且占用了大量的土地。

对粉煤灰的处理,目前我国以灰场贮灰为主要手段。据统计,每万吨灰渣需要堆场0.3公顷左右,至2004年底我国粉煤灰的堆存量已高达37.5亿吨。需堆场约12万公顷,以灰场贮灰每吨灰渣需综合处理费20~40元计,则每年的综合处理费就需要90~180亿元。同时,我国除电站锅炉以外还有工业锅炉及采暖锅炉近150万台,每年耗煤量和排渣量与电站相当。如果再考虑钢渣,铸造渣和其他工业废渣,我国每年的固体排放物数量惊人,对生态环境的污染非常严重。因此,粉煤灰渣及其他废渣的大规模综合利用已经迫在眉睫了,不然将严重制约我国经济的发展^[19]。

考虑到今后新建和扩建燃料发电、城市集中供热工程增多,粉煤灰的产生量也必将会随之快速增多,因此,加大对粉煤灰的妥善处理和综合利用的研究和开发显得日益重要。发达国家已将它作为一种新的资源来利用,粉煤灰利用率已高达70%~80%,而我国目前的利用率仅为30%左右,因此,国家已将粉煤灰的综合利用技术列为重点推广应用的十项新技术之一。

多年以来,国家制订了一些鼓励资源综合利用的政策,并把粉煤灰综合利用作为资源综合利用的突破口。电力部门在确定了“贮用结合,积极利用”的粉煤灰处置和综合利用方针的同时,提出了“因地制宜,多种途径,讲求实效,直接、大量地利用为主,努力扩大利用面,增加利用量,提高利用率”的原则要求及承包经营等具体措施。在各级政府和有关部门的支持和协助下,经共同努力,目前粉煤灰已广泛地应用在建材、建工、筑路、回填、农业及提取有用物质等领域,2003年综合利用量21000万吨。

目前,国内粉煤灰综合利用已逐步走上快速发展的轨道,利用领域已扩展到冶金、建材、交通、化工、矿山、水利、农业等10多个行业,综合利用技术形成高、中、低三个层次,正在实现“以储为主”向“以用为主”的方式过渡,以大用灰量项目的推广应用和高新技术开发应用相结合逐步实现工程化、产业化发展格局。

3.2 粉煤灰的特性

3.2.1 物理特性

(1) 粉煤灰的密度、堆积密度

粉煤灰中各种颗粒密度差异非常大,在 $0.4\sim 4\text{g/cm}^3$ 范围内变化,通常用密度瓶测定的只是这些颗粒混合后的平均密度。显然密实的颗粒比例越高,粉煤灰的密度越大。我国粉煤灰的密度范围在 $1.77\sim 2.43\text{g/cm}^3$,平均值为 2.08g/cm^3 。

通常影响粉煤灰密度最主要的因素为 CaO 的含量。研究结果显示,低钙粉煤灰密度通常比较低,且变化范围也比较大,高钙粉煤灰的密度平均要比低钙粉煤灰的密度高 19%左右。

(2) 粉煤灰的细度

粉煤灰的颗粒粒径主要在分布在 $0.5\sim 300\mu\text{m}$ 的范围内,其中玻璃微珠的粒径范围在 $0.5\sim 100\mu\text{m}$,但大部分在 $45\mu\text{m}$ 以下,平均粒径在 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。细度与粉煤灰的氧化钙含量关系比较大,高钙粉煤灰通常比较细,这是因为 Ca、Na、K、Mg 和 Fe 作为网架的改性剂将降低铝硅酸盐的聚合度,而低聚合度的铝硅酸盐有较低的粘性,因此在粉煤灰的形成过程中更容易形成小的液滴。这些小的液滴形成的粉煤灰颗粒将更细。大部分较粗的粉煤灰石英含量比较高。

(3) 粉煤灰的颗粒形貌

通过电镜可以观察到,小颗粒粉煤灰为表面光滑的球形颗粒,较大粒径的粉煤灰 ($>250\mu\text{m}$) 形状不规则,有些含有未完全燃烧的物质,有些为内含很多细小粉煤灰颗粒的开口球状颗粒,有些细小粉煤灰颗粒附着在大的粉煤灰颗粒表面,相当多的非球形粉煤灰颗粒可能都是未燃碳粉颗粒。根据颗粒形貌将粉煤灰分为五类:珠状颗粒、渣状颗粒、钝角颗粒、碎屑、粘聚颗粒。

(4) 需水量

需水量对于粉煤灰的很多工程应用是非常重要的物理性能指标。粉煤灰的需水量可以定义为粉煤灰和水的混合物达到某一流动度的情况下所需的用水量,粉煤灰的需水量越小,粉煤灰的工程利用价值就越高。

影响粉煤灰需水量的主要因素为粉煤灰的细度、颗粒形貌、颗粒级配,此外还与粉煤灰的密度、烧失量高低有很大关系。

3.2.2 粉煤灰的化学组成

根据粉煤灰中各种元素含量的差异可将粉煤灰中的元素分为主要元素和微量元素，此外粉煤灰中另一很重要的化学组成为未燃碳粉，这些未燃碳粉对粉煤灰的应用影响非常大。粉煤灰中的微量元素确定对于认识粉煤灰的环境特性也非常重要，如粉煤灰中的有毒物质含量是否在容许范围内，特别是粉煤灰中放射性元素的含量情况更是粉煤灰利用中首先要考虑的。粉煤灰化学组成的主要特点：通常粉煤灰的化学组成多采用CaO-SiO₂-Al₂O₃三元系统来分析。粉煤灰与同属于此三元系统的高炉矿渣、天然和人工火山灰、硅灰等都比较类似。

氧化硅：粉煤灰中的氧化硅分析值一般在40%左右。烟煤和亚烟煤粉煤灰的SiO₂含量通常在50%以上，褐煤粉煤灰中的SiO₂一般不超过40%。粉煤灰中SiO₂含量随煤种变化的顺序为：无烟煤>烟煤>亚烟煤>褐煤。

氧化铝：褐煤粉煤灰Al₂O₃含量通常在16%以下，而亚烟煤粉煤灰在18%~24%之间，烟煤粉煤灰通常大于24%。

氧化钙：粉煤灰中的钙通常来自与煤中有机物共生的硫酸钙、石膏等，因此低级别煤粉煤灰中CaO含量比较高。大多数亚烟煤粉煤灰的CaO稍高于褐煤粉煤灰，亚烟煤、褐煤粉煤灰的CaO含量通常高于17%，而烟煤粉煤灰通常不超过8%，无烟煤粉煤灰的含量更低，通常在3%以下。

3.2.3 粉煤灰的矿物组成

由于煤粉各颗粒间的化学成分并不完全一致，因此燃烧过程中形成的粉煤灰在排出的冷却过程中，形成了不同的物相。比如：氧化硅及氧化铝含量较高的玻璃珠在高温冷却的过程中逐步析出石英及莫来石晶体，氧化铁含量较高的玻璃珠则析出赤铁矿和磁铁矿。另外，粉煤灰中晶体矿物的含量与粉煤灰冷却速度有关。一般来说，冷却速度较快时，玻璃体含量较多；反之，玻璃体容易析出。

可见，从物相上讲，粉煤灰是晶体矿物和非晶体矿物的混合物。其矿物组成的波动范围较大，一般晶体矿物为石英、莫来石、磁铁矿、氧化镁、生石灰及无水石膏等，如表3.1所示；非晶体矿物为玻璃体、元定型碳和次生褐铁矿，其中玻璃体含量占50%以上。

表3.1 粉煤灰中的晶体矿物
Table 3.1 Crystal minerals of fly ash

矿物	组成
低钙粉煤灰	
莫来石	$3Al_2O_3 \cdot SiO_2$
石英	SiO_2
磁铁矿—铁酸盐	$Fe_3O_4 \cdot (Mg, Fe)(Fe, Mg)_2O_4$
赤铁矿	Fe_2O_3
无水石膏	$CaSO_4$
高钙粉煤灰	
钙、铝、镁黄长石	$Ca, Mg, Al (Si_2O_7)$
铁酸盐—尖晶石	$(Mg, Fe)(Fe, Mg)_2O_4$
黝硅镁钙石	$Ca_3Mg(SiO_4)_2$
白、斜硅钙石	Ca_2SiO_4
石灰	CaO
方镁石	O
霞石	$NaAlSiO_4$
长石	$(Na, Ca, Al,)$ 硅酸盐
辉石	(Mg, Fe, Ca, Al) 硅酸盐
方石英/石英	SiO_2
硅酸三钙	Ca_3SiO_5
铝酸三钙	Ca_3AlO_6
无水石膏	$CaSO_4$
铝蓝方石	C_6A_3S

3.3 粉煤灰在混凝土中的效应

3.3.1 形态效应

所谓形态效应，从定义上讲，是泛指各种应用于混凝土中的矿物质粉料，由其颗粒的外观形貌、内部结构、表面性质、颗粒级配等物理性状所产生的效应。由于

粉煤灰具有独特的颗粒特征，因而将使得它具有不同于其他矿物质粉料的形态效应。从对水泥基材料性能的影响来说，粉煤灰的形态效应主要表现为三个作用，即：填充作用、润滑作用和均化作用。

粉煤灰中含有大量空心或实心的玻璃珠，形状不规则的颗粒以及多孔的粗粒。那些粒形圆整、表面光滑、粒度较细、质地致密的颗粒可以促使水泥浆体的需水量降低，减水率可达10%以上。同时，比水泥熟料粒度更细的、级配连续的粉煤灰微粒均匀地分布在浆体中，会增强保水性和匀质性，改善浆体的初始结构。而一些多孔的粗粒粉煤灰，含碳过高的粉煤灰，或组成中含大量石灰和石膏的粉煤灰，往往丧失了形态学上的优越性，使需水量增大。可见并非所有的粉煤灰都具有较好的形态效应。若要具有较好的形态效应，粉煤灰颗粒必须具备两个基本条件：其一是粒形需圆整，表面需光滑；其二是粒度应较细。

3.3.2 活性效应

对于粉煤灰的活性效应，是研究最多的一个方面。目前普遍承认粉煤灰中的活性 SiO_2 、活性 Al_2O_3 等活性组分可以与水泥水化时放出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，形成水化产物。川田尚哉等描绘了粉煤灰的火山灰反应过程，即当粉煤灰颗粒表面被蒙上一层水泥水化时所生成的氢氧化钙薄膜时也就开始了火山灰反应，但在氢氧化钙和粉煤灰颗粒表面之间存在着 $0.5\sim 11\mu\text{m}$ 厚的水膜层，钙离子通过扩散作用透过水膜层渐渐侵蚀颗粒表面，并在表面沉析出火山灰反应产物，此后水膜层继续被填实，粉煤灰颗粒与水泥水化产物之间的联接不断加强。因此这种火山灰反应产物与水泥水化产物的联接，对促进强度增长，尤其是抗拉强度的增长，起了重要作用。另一方面，玻璃相本身的化学组成对其活性影响也是很显著的。

3.3.3 粉煤灰的微骨料效应

粉煤灰的微骨料效应是粉煤灰效应中不可忽视的一个重要组成部分，它对混凝土许多性能的改善起着积极的作用。由于粉煤灰颗粒比水泥颗粒细，使其能填充在水泥颗粒之间，使混凝土具有更高的密实性。粉煤灰颗粒优越的微骨料性能主要体现在三个方面：第一，粉煤灰玻璃微珠本身强度很高，厚壁空心微珠的抗压强度可达700MPa以上；第二，具有较好的界面性能，对于一般的微混凝土来说，硬化水泥浆体结构中最薄弱的联结部分是微骨料与浆体之间的界面，但对粉煤灰和水泥浆体界面处显微硬度的研究表明，粉煤灰界面层的显微硬度大于水泥凝胶的显微硬度。大量研究表明，破坏往往不在粉煤灰颗粒界面发生，而是在水泥凝胶部分发生：第

三, 粉煤灰微粒在水泥浆体中分散状态良好, 它有助于新拌混凝土和硬化混凝土均匀性的改善, 也有助于混凝土中孔隙和毛细孔的充填和“细化”^[20-25]。

3.3.4 粉煤灰混凝土抗硫酸盐侵蚀性能

混凝土抗硫酸盐侵蚀的能力, 很大程度上与所用的水泥的 C_3A 含量有关。当所用水泥的 C_3A 含量少于 5% 时, 在通常石膏用量的情况下, 都能生成钙矾石 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), 钙矾石在硫酸盐环境下是稳定的, 但是如果 C_3A 含量在 5%~8% 之间, 大部分 C_3A 生成单硫型水化产物 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$), 如果 C_3A 含量超过 8%, 则可能生产水化铝酸钙 ($C_3A \cdot CH \cdot H_{18}$)。当硫酸盐离子侵入混凝土内部时, 在有 $Ca(OH)_2$ 存在的情况下, 单硫型水化铝酸钙和水化铝酸钙将反应生产钙矾石。

因硫酸盐侵蚀引起混凝土酥化是比较严重的破坏, 通常的表现则是引起体积膨胀而使混凝土开裂、强度大幅度降低。

已有的研究结果均表明: 粉煤灰混凝土相对普通混凝土有非常好的抗硫酸盐侵蚀的能力。一般认为, 粉煤灰混凝土优异的抗硫酸盐侵蚀的能力, 既是其物理性质的表现也是化学性质的表现:

(1) 由于粉煤灰的火山灰化学反应, 减少了混凝土中的 $Ca(OH)_2$ 以及游离氧化钙的量。

(2) 由于粉煤灰通常降低混凝土的需水量, 改善混凝土的工作性能, 同时二次水化产物填充混凝土中粗大毛细孔而提高混凝土的抗渗性。

Mehta(1983)认为, 粉煤灰的 Al_2O_3 含量对粉煤灰混凝土抗硫酸盐侵蚀能力影响非常大, 他通过硫酸盐侵蚀的加速试验发现, 当低氧化铝粉煤灰(Al_2O_3 为 15%)掺量 20% 时, 硬化水泥浆体强度增长 8%, 而采用高氧化铝(30%左右)的粉煤灰则强度降低 23%。

Davm 等(1937)研究结果也显示, 低氧化铝(16.4%)粉煤灰混凝土在浸泡在硫酸盐溶液中 5 个月后强度有所提高。

Freeman 等(1995)也发现, 高钙粉煤灰抗硫酸盐侵蚀能力非常差, 当采用 ASTM II 型水泥。对于所有的五种高钙粉煤灰, 取代 35% 的水泥后, 720 天混凝土的膨胀率大于 0.15%, 明显高于普通混凝土的 0.086% 膨胀率^[26]。

粉煤灰混凝土可以很大程度降低硫酸盐侵蚀的作用, 这主要因为混凝土中掺加粉煤灰后提高了混凝土的抗渗性, 减少了混凝土中 $Ca(OH)_2$ 的含量, 且减少了胶结料中 C_3A 的含量。

总结前人的经验，作者认为混凝土中掺加粉煤灰后，要提高抗硫酸盐侵蚀性能不仅要采用低氧化钙含量的粉煤灰，同时还应考虑掺加减水剂，用以改善粉煤灰混凝土的工作性能、提高其早期强度以及提高硬化粉煤灰混凝土的密实性从而提高其抗硫酸腐蚀性能。

3.4 减水剂对混凝土性能的影响

3.4.1 减水剂对新拌混凝土的作用

进入20世纪60年代，减水剂的发展到了一个新的时代；这就是化学合成高效减水剂的问世。高效减水剂又称超塑化剂。高效减水剂是一种减水率高，既不缓凝也不引气的一类减水剂。在不改变混凝土工作度情况下，能大幅度的减少混凝土拌合水用量，并且显著地提高混凝土强度。在不改变混凝土拌合物用水量时，又能显著地改善混凝土的工作性。由于高效减水剂的出现才使高强度、大流动度混凝土得以实现，才保证了混凝土施工新工艺的发展。进而大大扩展了混凝土的使用范围，同时大大提高了混凝土的使用寿命。从而带来了巨大的技术经济效益，推动了混凝土技术的发展。总体来说，减水剂对新拌混凝土的作用表现在以下两个方面：

(1) 减水作用

混凝土中掺入高效减水剂后，可在保持流动性的条件下显著地降低水灰比。高效减水剂的减水率可达15%~30%，而普通减水剂的减水率为5%~15%，高效减水剂亦因此而得名。产生减水作用的原因主要是由于混凝土对减水剂的吸附和分散作用。

(2) 塑化作用

混凝土中掺入减水剂后，可在保持水灰比不变的情况下增加流动性。一般的减水剂在保持水泥用量不变情况下，使新拌混凝土坍落度增大10cm以上，高效能减水剂可配制出坍落度达到25cm的混凝土^[27]。

3.4.2 减水剂对水泥水化动力学的影响

水泥的水化反应和水泥—水体系的状况及反应条件有关。水化反应速度决定着水泥的凝结和硬化，因此水泥的水化反应和反应过程对水泥石的形成发展过程非常重要。目前对于水泥水化硬化反应机理的研究已经把结晶学说和胶体学说统一起来，相互补充而更接近实际了，认为溶液反应和固相反应是同时进行的。水化产物可分为水泥颗粒内部产物与水泥颗粒间的外部产物两个部分，内部水化产物以溶液

反应为主；而外部水化产物以固相反应为主。

Taylor 等人曾根据水化放热速率与时间的关系把水泥水化反应分为 5 个阶段，第一阶段为初始快速水化期，(诱导前期、准备期。这个期间伴随着水化反应进行，钙离子浓度迅速增加。第二阶段为诱导期(或潜伏期)，这个期间放热率较低，即 C_3S 与水的反应速率很低，但此时 Ca^{2+} 浓度继续增加。第三阶段为水化作用加速期，在这个期间，固相 $Ca(OH)_2$ 开始从溶液里结晶出来，并同时发生 C_3S 水化作用(放热反应)的加速。第四阶段为中间期， C_3S 的水化作用逐渐趋向由受水化反应速度控制到受扩散速率的控制。第五阶段为 C_3S 的水化作用完全受扩散控制的时期。

减水剂对水泥不同的反应阶段其影响是不一样的。通过测定，可认为与上述的 5 个反应阶段相比，有一定相似之处。加高效减水剂后水泥水化可大致划分为水化初期、早期和中后期 3 个不同阶段。

- (1) 水化反应初期，减水剂加速水化速度；
- (2) 水化反应早期，减水剂减慢水化速度；
- (3) 水化反应中、后期，减水剂减慢水化速度。

分析了水化不同阶段的情况，说明在水化的不同阶段，水化反应的速度是不一样的。每一个阶段都有一个控制反应速度的主要因素，而减水剂在不同的反应阶段，对控制因素的影响也不相同。初期是加速，而早期、中后期又表现为减慢。这种影响表现在宏观上就使新拌混凝土和水泥石结构产生一系列的变化^[27]。

3.4.3 减水剂对硬化水泥石结构的影响

硬化水泥石的强度，主要取决于水泥石的结构密实度与水泥石中孔隙分布。

硬化水泥石的结构是由各种粒子及它们中间的孔隙和水分所组成的多孔体。水泥终凝后具有一定的几何形状。在最初阶段形成的主要是发育得不够好的微晶凝聚体，或称水化物凝胶，这些尺寸很小的微晶，无规则地沉积于水泥熟料颗粒表面上。继续水化使这些微晶呈辐射状向外生长，形成纤维状晶体，末端尖细而有岔，这些纤维状晶体在水泥粒子周围生长形成了许多大小不等的孔隙，中间包裹水分；再继续水化使纤维状晶体再向外伸长，使水泥粒子相互搭接而形成三度空间网络结构；进一步水化使网络结构逐渐密实而增加了强度。

减水剂对胶凝体向晶体的转变过程有些延续，这是由于减水剂使溶解度加大，溶解速度加快。使初期加有减水剂后有更多处于亚稳状态的微晶凝聚体，而表面的一层减水剂膜阻碍并延续了微晶向结晶态的转化过程。从热力学稳定性看，小颗粒表面积大，表面自由能 Z 值高，热力学状态是不稳定的，微晶凝聚体会自动溶

解而重新沉积于晶体表面上使其长大。加入减水剂，它降低了固液界面的界面能，使此变化过程的自由能变化($-\Delta Z$)要小些，这就使凝胶体转化过程的趋势减弱。

结晶过程的延续，有利于晶体长大。减水剂抑制了结晶速度，对生成更大更完整的结晶有利。减水剂的加入使晶体长的大些，互相搭接更好，网络结构更为密实，这可提高水泥石强度及密实性。

水泥石是非均质的多孔材料。研究其微观结构可进一步了解其性能及影响因素。研究发现，当水泥石内总孔隙和大毛细孔减少时能改善水泥石结构，大幅度提高强度。

从孔结构看，减水剂主要目的之一是减少用水量，这使硬化水泥石中毛细孔径变小，孔隙体积减少。而在不减少用水量时，由于分散作用及抑制结晶作用，虽然总孔隙体积改变不大，但使毛细孔径变小，这对水泥石强度的提高将产生明显的影响^[27]。

3.5 “双掺”的作用和意义

“双掺”即为在混凝土中同时掺入粉煤灰和高效减水剂。首先，在水泥砂浆中掺入粉煤灰能有效提高水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能，这主要基于粉煤灰的改性作用^[28]：

(1) 降低 C_3A 含量

从混凝土硫酸盐侵蚀机理可知，要生成钙矾石，必须有水化铝酸钙，而水化铝酸钙是铝酸三钙(C_3A)的水化产物。用粉煤灰取代部分水泥，对混凝土中总的 C_3A 含量有一定的稀释作用，这就减少了钙矾石等膨胀性物质的生成，增强了混凝土抗硫酸盐侵蚀的能力。

(2) 降低 $Ca(OH)_2$ 含量

由混凝土硫酸盐侵蚀机理可知，掺入粉煤灰，相对降低了水泥在混凝土中的含量，粉煤灰又与相当多的 $Ca(OH)_2$ 发生二次反应，消耗大量的 $Ca(OH)_2$ ， $Ca(OH)_2$ 含量进一步降低，导致水泥混凝土中的碱度跟着降低，生成钙矾石和钙矾石稳定存在的难度增加，混凝土抗硫酸盐侵蚀性能大大增加。

(3) 细化孔结构提高抗渗性

将粉煤灰加入混凝土中，一方面粒子本身填充孔隙，堵塞连通孔通道，提高混凝土的密实性；另一方面，粉煤灰水化产生的 C-S-H 凝胶填充毛细孔，进一步密实了混凝土的结构。

(4) 改善过渡带结构

混凝土拌和以后，由于离析、泌水和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在骨料表面定向结晶长大，使骨料和水泥浆体界面区裂缝增大增多，成为混凝土结构中易受蚀的薄弱区，即过渡带。粉煤灰加入以后，堵塞了混凝土中的孔隙；而分散细小的粉煤灰颗粒为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的成核提供了大量无序排列的晶种，使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结晶分散而细小，改善了过渡带结构。另外，粉煤灰的加入还能降低过渡带厚度。

(5) 减缓混凝土水化放热，减少温度裂缝

由于粉煤灰水化速度慢，混凝土水化过程中释放出的热量容易散发出去，从而减少温度裂缝，改善了混凝土抗硫酸盐侵蚀性能，这对大体积工程尤其重要。

其次，由于在粉煤灰混凝土中同时掺入高效减水剂，即“双掺”混凝土，就会进一步改善混凝土性能。

高效减水剂是一种减水率高，既不缓凝也不引气的一类减水剂。在不改变混凝土工作度情况下，能大幅度的减少混凝土拌合水用量，并且显著地提高混凝土强度。在不改变混凝土拌合物用水量时，又能显著地改善混凝土的工作性。对新拌混凝土而言，可改善其工作性，包括流动性、粘聚性、保水性，使拌合物的塑性、粘性、流动性、抗材料分离性得到协调统一。对硬化混凝土而言，则可使混凝土内部孔隙减少，具有致密的微观和细观结构，表现在提高混凝土强度，提高混凝土的抗渗性、抗侵蚀性、抗冻性、抗碳化性、耐磨性等耐久性。

“双掺”混凝土与普通硅酸盐水泥混凝土相比(强度等级相同)，其性能从拌制、施工到硬化整个过程都发生了很大变化，表现为明显降低混凝土硬化阶段的水化热，减少干缩，改善和易性，增加后期强度和抗渗抗硫酸盐性能。由于高效减水剂的出现使高强度、大流动性混凝土得以实现，保证了混凝土施工新工艺的发展。进而大大扩展了混凝土的使用范围，同时大大提高了混凝土的使用寿命。因此，以“双掺”法配制混凝土应用于施工中，具有重大而深远的意义。

第四章 混凝土试验研究

4.1 混凝土的配合比设计

4.1.1 试验用原材料及其参数的测定

4.1.1.1 试验用原材料

(1) 水泥

盾石牌普通硅酸盐水泥，42.5R，密度为 3.0g/cm^3 。产地：辽宁省沈阳市苏家屯区。水泥熟料的矿物成分和水泥的化学成分、主要技术指标分别见表 4.1、表 4.2 和表 4.3。

表 4.1 水泥熟料的矿物组成

Table 4.1 Mineral components of cement

熟料矿物成分	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
含量(%)	56.3	22.4	6.5	11.5

表 4.2 水泥的化学成分

Table 4.2 Chemical compositions of cement

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	烧失量
含量(%)	21.36	5.1	3.34	63.76	3.01	0.91	1.69

表 4.3 水泥的主要技术指标

Table 4.3 Primary technical index of cement

凝结时间(min)		安定性	抗压强度(MPa)		抗折强度(MPa)	
初凝时间	终凝时间	雷氏检验	3d	28d	3d	28d
219	259	合格	27.6	50.1	5.8	8.5

(2) 粉煤灰

采用沈海热电厂生产的优质 I 级粉煤灰，密度为 2059kg/m^3 。化学成份和物理力学指标见表 4.4，表 4.5。

力学指标见表 4.4，表 4.5。

表 4.4 粉煤灰主要化学成份

Table 4.4 Primary chemical compositions of fly ash

化学成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO
含量(%)	60.02	24.55	4.70	1.93	0.55	0.80

表 4.5 粉煤灰主要物理力学指标

Table 4.5 Primary physical and mechanics index of fly ash

密度 kg/m ³	细度(%)	需水量比	烧失量(%)	90d 强度比
2059	4.4	0.88	1.66	合格

(3) 细骨料

细骨料采用河砂，细度模数 $M_x = 2.54$ ，属中砂(2区砂)，密度为 2591kg/m^3 ，含水率为 5.14%。

(4) 粗骨料

粗骨料采用粒径为 10~20mm 的碎石，密度为 2761kg/m^3 ，含水率为 2.0%。

(5) 减水剂

减水剂采用平泉产 HFDN 混凝土高效减水剂。该产品经国家建筑监督检验测试中心检测符合国家一等品标准，是混凝土工程中综合性能很好的非引气型高效减水剂。它对水泥料具有强烈的分散作用，减少率高，可节省工程水泥用量，能大幅度提高砂浆及混凝土的流动性，早强和增强效果显著。对各种水泥适应性好，适用范围很广，特别适用于流态混凝土，抗水混凝土，防水混凝土，高强度混凝土及超高强度混凝土。减水率 $\omega \geq 12\%$ ，抗压强度比(28d) $\geq 120\%$ 。

(6) 水：生活用水。

4.1.1.2 粉煤灰细度试验(气流筛法)

(1) 试验目的及适用范围

测定粉煤灰的细度，作为评定粉煤灰质量的重要指标之一。

(2) 主要仪器设备

气流筛(包括控制仪与气流筛座)、工业吸尘器(包括收尘器与真空泵)、旋风分离器、金属标准筛(筛网孔径 $45\mu\text{m}$)、筛余物收集瓶、软管、毛刷、木锤。

(3) 试验步骤

(a) 将吸尘软管一头插入工业吸尘器的吸口，另一头通过调压接头插入气流筛的抽气口。

- (b) 将工业吸尘器的电源插头插入气流筛后面的座内。
- (c) 将气流筛的电源插入 220V 交流电源内。
- (d) 称取试样 50g, 精度 0.1g。倒入 45 μ m 方孔筛子筛子网上, 将筛子置于气流筛筛座上, 盖上有有机玻璃盖。
- (e) 将定时开关开到 3min, 气流筛开始筛析。
- (f) 气流筛开始工作后, 观察负压表, 负压大于 2000Pa 时表示工作正常, 若负压小于 2000Pa, 则应停机, 清理吸尘器的积灰后再进行筛析。
- (g) 在筛析过程中, 用木锤轻轻敲打筛盖, 使吸附在筛盖的灰落下。
- (h) 3min 后气流筛自动停止工作, 停机后将筛网内的筛余物收集并称重, 准确至 0.1g, 称取筛余物重量 G 为 2.2g。

(4) 试验结果处理

粉煤灰的细度, 应按下式进行计算:

$$\text{细度}(\%)=G \times 2=4.4\% \quad (4.1)$$

4.1.1.3 粉煤灰需水量比试验

(1) 仪器设备

胶砂搅拌机、跳桌、试模(上口内径 70 \pm 0.5mm, 下口内径 100 \pm 0.5mm, 高 60 \pm 0.5mm, 截锥圆模上有套模, 套模下口须与圆模上口配合)、捣棒(直径 20mm, 长约 200mm 的金属棒)、卡尺(量程 200~300mm)。

(2) 试验步骤

(a) 称取试验样品粉煤灰 90g, 硅酸盐水泥 210g, 标准砂 750g, 另外称取对比样品硅酸盐水泥 300g, 标准砂 750g。将称取的 2 份样品加入适当用水量, 分别进行拌合。

(b) 将拌合好的胶砂分两次装入预先放置在跳桌中心用湿布擦过的截锥形圆模内, 第一次先装至模高的 2/3, 用圆柱捣棒自边缘至中心均匀插捣 15 次, 第二次装至高出圆模约 20mm, 再插捣 10 次, 每次插捣至下层表面, 然后将多余胶砂刮去抹平, 并清除落在跳桌上的砂浆。

(c) 将圆模垂直向上轻轻提起, 以每秒 1 次的速度摇跳桌手轮 30 次, 然后用卡尺量测胶砂底部扩散直径, 以相互垂直的两直径平均值为测定值, 如测定值在 125~135mm 范围内, 则所加入的用水量, 即为胶砂用水量, 测定结果如不符合规定的胶砂流动度, 应重新调整用水量, 直至胶砂流动度符合要求为止。试验原始数据见表 4.6。

表 4.6 粉煤灰需水量原始数据
Table 4.6 Original data of fly ash's water demand

加入水(g)	120	110	105	100
测定值(mm)	无	148	137	122
	无	139	131	115
平均值(mm)	无	144	134	118

(3) 试验结果处理:

粉煤灰需水量比, 应按下式计算:

$$P_w = \frac{G_2}{G_1} = \frac{105}{120} = 0.875 \quad (4.2)$$

式中: P_w ——需水量比;

G_1 ——水泥胶砂需水量(ml);

G_2 ——粉煤灰胶砂需水量(ml)。

4.1.1.4 粉煤灰密度试验(李氏比重瓶法)

(1) 主要仪器设备

李氏比重瓶、筛子(孔径 0.25mm)、烘箱、干燥器、天平(感量 0.001g)、温度计、恒温水槽、粉磨设备等。

(2) 试验步骤

(a) 将粉煤灰放入烘箱中, 以 $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的温度烘干至恒重, 烘后的粉料储放在干燥器中冷却至室温, 以待取用。

(b) 在李氏瓶中注入水至突颈下部的零刻度线以上, 将李氏比重瓶放在温度为 $(19 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ 的恒温水槽内(水温必须控制在李氏比重瓶标定刻度时的温度), 使刻度部分浸入水中, 恒温 0.5 小时。记下李氏瓶第一次读数 V_1 (准确到 0.1ml, 下同)。

(c) 从恒温水槽中取出李氏瓶, 用滤纸将李氏瓶内零点起始读数以上的没有水的部分仔细擦净。

(d) 取 100g 左右试样, 用感量为 0.1g 的天平(下同)准确称取瓷皿和试样总质量 m_1 。用牛角匙小心将试样通过漏斗渐渐送入李氏瓶内, 使液面上升接至 20ml 刻度处(或略高于 20ml 刻度处), 勿使粉煤灰粘附于液面以上的瓶颈内壁上。摇动李氏瓶, 排出其中空气, 至液体不再发生气泡为止。再放入恒温水槽, 在相同温度下恒温 0.5 小时, 记下李氏瓶第二次读数 V_2 , 实验原始数据见如下表格 4.7 所示。

(e) 准确称取瓷皿加剩下的试样总质量 m_2 。

(3) 试验结果分析

(a) 石料近视密度按下式计算(精确至 0.01g/cm):

$$\rho_t = \frac{m_1 - m_2}{V_2 - V_1} (\text{g/cm}^3) \quad (4.3)$$

式中: ρ_t ——石料密度,

m_1 ——试验前试样加瓷皿总质量(g),

m_2 ——试验后剩余试样加瓷皿总质量(g),

V_1 ——李氏瓶第一次读数, ml(cm^3),

V_2 ——李氏瓶第二次读数, ml(cm^3).

(b) 以两次试验结果的算术平均值作为测定值, 两次试验结果相差小于 0.02g/cm^3 时, 合乎标准。

表 4.7 粉煤灰密度实验数据
Table 4.7 Experimental data of fly ash's density

参数	V1	V2	m1	m2	ρ	ρ 平均
第一组	-0.41	19.9	291.1	249.2	2.064	2.059
第二组	0.3	20.1	291.2	249.3	2.054	

注: V 单位为 ml, m 单位为 g, ρ 的单位为 g/cm^3 。

4.1.1.5 细骨料筛分试验

骨料筛分试验所需筛的规格可根据需要选用相应筛孔尺寸的圆孔或方孔筛。本次砂筛分析试验使用是用一套方孔孔径为 9.50mm, 4.75mm, 2.36mm, 1.18mm, 0.60mm, 0.30mm 和 0.15mm 的七个标准筛。

(1) 主要仪器设备

细骨料试验套筛以及筛的底盘和盖各一个、托盘天平(称量 1kg, 感量 1g)、烘箱(能控制温度在 $105\pm 5^\circ\text{C}$)、浅盘、毛刷等。

(2) 试样准备

用于筛分析的试样应先筛除大于 10mm 颗粒, 并记录筛余百分率。用四分法缩入至每份不少于 550g 的试样两份, 在 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重, 冷却至室温后备用。

(3) 试验步骤

(a) 准确称取烘干试样 500g, 置于按筛孔大小顺序排列的套筛最上面, 将套筛装入筛机摇筛约 10min(无摇筛机可采用手摇)。然后取下套筛, 按孔径大小顺序逐个

在清洁的浅盘上进行手筛，直至每分钟的筛出量不超过试样总量的 0.1% 时为止，通过的颗粒并入下一号中一起过筛，按此顺序进行，至各号筛全部筛完为止。

(b) 称量各号筛筛余试样的质量，精确至 1g，所有各号筛的筛余试样质量和底盘中的剩余试样质量的总和与筛余前的试样总质量相比，其差值不得超过 1%。试验数据见表 4.8、表 4.9。

(4) 试验结果计算

表 4.8 细骨料筛分试验数据 1

Table 4.8 Griddle analysis experimental data 1 of thin aggregate

孔径(mm)	筛余(g)	分计筛余百分率(%)	累计筛余百分率(%)
4.75	0	0	0
2.36	47.0	9.4	9.4
1.18	51.1	10.2	19.6
0.60	101.6	20.3	39.9
0.30	235.0	47.0	86.9
0.15	53.8	10.8	97.7

根据细骨料筛分试验数据 1(表 4.8)，计算细度模数 μ_f (精确至 0.01)如下：

$$\mu_f = \frac{(A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6) - 5A_1}{100 - A_1} = \frac{(9.4 + 19.6 + 39.9 + 86.9 + 97.7) - 5 \times 0}{100 - 0} = 2.54 \quad (4.4)$$

式中：A₁~A₆ 依次为筛孔直径 5.00~0.160mm 筛上累计筛余百分率。

表 4.9 细骨料筛分试验数据 2

Table 4.9 Griddle analysis experimental data 2 of thin aggregate

孔径(mm)	筛余(g)	分计筛余百分率(%)	累计筛余百分率(%)
4.75	0	0	0
2.36	45.9	9.2	9.2
1.18	47.1	9.4	18.6
0.60	112.4	22.5	41.1
0.30	230.9	46.2	87.3
0.15	53.4	10.7	98.0

根据细骨料筛分试验数据 2(表 4.9), 计算细度模数(精确至 0.01)如下:

$$\mu_f = \frac{(A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6) - 5A_1}{100 - A_1} = \frac{(9.2 + 18.6 + 41.1 + 87.3 + 98.0) - 5 \times 0}{100 - 0} = 2.54 \quad (4.5)$$

式中: $A_1 \sim A_6$ 依次为筛孔直径 5.00~0.160mm 筛上累计筛余百分率。

根据两次试验数据取细度模数平均值可得:

$$\mu_f = (2.54 + 2.54) / 2 = 2.54 \quad (4.6)$$

根据各筛的累计筛余百分率和筛分曲线图, 确定为 2 区砂。

4.1.1.6 粗骨料筛分试验

粗骨料选标准方孔筛系列孔边长分别为: 2.36mm, 4.75mm, 9.50mm, 16.0mm, 19.0mm, 26.5mm, 31.5mm, 37.5mm, 53.0mm, 63.0mm, 75.0mm 及 90.0mm 共 12 格筛孔级别。

(1) 主要仪器设备

试验筛(带筛底的圆孔或方孔筛一套)、托盘天平或台秤(称量随试样质量而定, 感量为试样质量的 0.1%左右)、烘箱、浅盘等。

(2) 试样制备

试验所需的试样量按最大粒径应不少于表 4.10 的规定。用四分法把试样缩分到略重于试验所需的量, 烘干或风干后备用。

表 4.10 粗骨料筛分析试验所需试样最少量

Table 4.10 Least mass of thick aggregate's griddle analysis Experiment

最大粒径(mm)	10.0	16.0	20.0	25.0	31.5	40.0	63.0	80.0
筛分析试样质量(kg)	2.0	3.2	4.0	5.0	6.3	8.0	12.6	16.0

(3) 试验步骤

(a) 称量并记录烘干或风干试样质量 4.0kg。

(b) 按要求选用所需筛孔直径的一套筛, 并按孔径大小将试样顺序过筛, 直至每分钟的通过量不超过试样总量的 0.1%。在筛分过程中, 每号筛上的筛余分成两份, 分别再进行筛分, 并以其筛余量之和作为该号筛的余量。试验数据见表 4.11。

(c) 称取各筛筛余的质量, 精确至试样总质量的 0.1%。分计筛余量和筛底剩余的总和与筛分前试样总量相比, 其相差不超过 1%。

(4) 试验结果计算

表 4.11 粗骨料筛分试验数据

Table 4.11 Griddle analysis experimental data of thick aggregate

孔径(mm)	筛余(g)	分计筛余百分率(%)	累计筛余百分率(%)
19	0	0	0
16	761.2	19.0	19.0
13.2	1393.7	34.8	53.8
9.5	1419.6	35.5	89.3
4.75	416.9	10.4	99.7

筛底剩余量为 8.1g，分计筛余量和筛底剩余的总和为 3999.5g。

$(4000-3999.5)/4000=0.0125%<1%$ ，满足要求。

计算分计筛余百分率和累计筛余百分率(精确至 0.1%)。计算方法同细骨料的筛分析试验，根据各筛的累计筛余百分率，评定试样的颗粒级配符合 10~20 单粒级配。

4.1.1.7 细骨料近似密度试验

(1) 主要仪器

托盘天平(称量 1kg，感量 0.1kg)、500ml 容量瓶、烘箱、干燥器、温度计、料勺等。

(2) 试样制备

将缩分至约 650g 的试样在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘至恒重，并在干燥器中冷却至室温后分成两份试样备用。

(3) 试验步骤

(a) 称取烘干试样 300g(m_0)，装入盛有半瓶冷开水的容量瓶中，摇动容量瓶，使试样充分搅动以排除气泡，塞紧瓶塞。

(b) 静置 24h 后打开瓶塞，用滴管添水使水面与瓶颈刻线平齐。塞紧瓶塞，擦干瓶外水分，称其重量 m_1 。

(c) 倒出容量瓶中的水和试样，清洗瓶内外，再注入与上项水温相差不多的冷开水至瓶颈刻线。塞紧瓶颈，擦干瓶外水分，称其质量 m_2 。

(d) 试验过程中测量并控制水温。称量在 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内进行。从试样加水静置后的最后 2h 起直至试验结束，其温差不超过 2°C 。水温修正见表 4.12。

(4) 试验结果计算

实验数据见表 4.13。近似密度(视密度) ρ_{as} 应按下式计算(精确至 10kg/m^3)：

$$\rho_{as} = \left(\frac{m_0}{m_0 + m_2 - m_1} - a_t \right) \times 1000 (\text{kg/m}^3) \quad (4.7)$$

式中： m_1 ——瓶+试样+水总质量(g)，

m_2 ——瓶+水总质量(g)，

m_3 ——烘干试样质量(g)，

a_t ——水对水温相对密度修正系数。

表 4.12 水温修正系数 a_t

Table 4.12 Modification coefficient of water temperature

水温(℃)	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
a_t	0.002	0.003	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006	0.006	0.007	0.008

表 4.13 细骨料近似密度实验数据

Table 4.13 Data of thin aggregate's approximate density experiment

数据	$m_0(\text{g})$	$m_1(\text{g})$	$m_2(\text{g})$	a_t
第一次	300	1408.8	1224.6	0.004
第二次	300	1408.9	1224.5	0.004

根据试验结果和式(4.7)计算细骨料近似密度 ρ_{as} 如下：

$$\rho_{as1} = 2587 \text{ kg/m}^3 \quad \rho_{as2} = 2595 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{as} = (\rho_{as1} + \rho_{as2}) / 2 = (2587 + 2595) / 2 = 2591 \text{ kg/m}^3$$

4.1.1.8 粗骨料近似密度试验

(1) 主要仪器设备

天平(称量 5kg, 感量 5g)、广口瓶 1000ml(磨口并带玻璃片)、筛(孔径 5mm)、烘箱、金属丝刷、浅盘、带盖容器, 毛巾等。

(2) 试样制备

将试样筛去 5mm 以下的颗粒, 用四分法缩分至不少于 2kg, 洗刷干净后, 分成两份备用。

(3) 试验步骤

(a) 取试样一份浸水饱和后, 装入广口瓶中。装试样时, 广口瓶应倾斜一个相当角度。用摇晃的办法排除气泡。

(b) 气泡排尽后，再向瓶中添加饮用水至水面凸出瓶口边缘，然后用玻璃片沿瓶口迅速滑行，使其紧贴瓶口水面。擦干瓶外水分，称出试样、水、瓶和玻璃片的总质量 m_1 。

(c) 将瓶中的试样倒入浅盘中，置于温度为 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干至恒重，然后取出置于带盖的容器中冷却至室温后称出试样的质量 m_0 ，实验数据见表 4.14 所示。

(d) 将瓶洗净，重新注入饮用水，用玻璃片紧贴瓶口水面，擦干瓶外水分后称出质量 m_2 。

(4) 试验结果计算

试样的近似密度 ρ_{ag} 按下式计算(精确至 10kg/m^3)

$$\rho_{ag} = \left(\frac{m_0}{m_0 + m_2 - m_1} - a_t \right) \times 1000 (\text{kg/m}^3) \quad (4.8)$$

式中： m_0 ——烘干后试样质量(g)；

m_1 ——试样，水、瓶和玻璃片的总质量(g)；

m_2 ——水，瓶和玻璃片总质量(g)；

a_t ——考虑称量时的水温对近似密度影响的修正系数。

表 4.14 粗骨料近似密度实验数据

Table 4.14 Data of thick aggregate's approximate density experiment

数 据	$m_0(\text{g})$	$m_1(\text{g})$	$m_2(\text{g})$	a_t	$\rho (\text{kg/m}^3)$
第一次	500	1242.3	923.1	0.004	2764
第二次	500	1243.3	933.4	0.004	2757

所得平均值为： $\rho_{ag} = (2764 + 2757) / 2 = 2761 \text{kg/m}^3$ 。

4.1.1.9 骨料含水率试验

(1) 主要仪器设备

天平(称量 2kg，感量 2g，用于细骨料)或台秤(称量 5kg，感量 5g)、烘箱和容器(如浅盘等)。

(2) 试验步骤

(a) 若为细骨料，由样品中取质量约 500g 的试样两份备用；若为粗骨料，按表 4.16 所要求的数量抽取试样，分为两份备用。

(b) 将试样分别放入已知质量 m_1 的干燥容器中称量，记下每盘试样与容器的总质量 m_2 将容器连同试样放入温度为 $105\pm 5^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干至恒重。

(c) 烘干试样冷却后称量试样与容器的总质量 m_3 ，细骨料实验数据见表 4.15 所示，粗骨料实验数据见表 4.17 所示。

(3) 试验结果计算

骨料的含水率 W_s 按下式计算(精确至 0.1%)

$$W_s = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \times 100\% \quad (4.9)$$

式中： m_1 ——容器质量(g)；

m_2 ——未烘干的试样与容器的总质量(g)；

m_3 ——烘干后的试样与容器的总质量(g)。

含水率以两次测定结果的算术平均值作为测定值。

表 4.15 细骨料含水率实验数据

Table 4.15 Date of thin aggregate's containing water ratio experiment

数据	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	W_s
第一次	545.7	1050	1027.5	5.06%
第二次	545.7	1050	1025	5.22%

平均值： $W_s = (5.06 + 5.22)\% / 2 = 5.14\%$

表 4.16 粗骨料含水率试验取样量

Table 4.16 Experimental sampling quantity of thick aggregate's containing water ratio

最大粒径(mm)	10	16	20	25	31.5	40	63	80
取样数量(kg)	2	2	2	2	3	3	3	4

表 4.17 粗骨料含水率实验数据

Table 4.17 Experimental date of thick aggregate's containing water ratio

数据	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	W_s
第一次	536.6	3536.6	3476.6	2.04%
第二次	536.6	3536.6	3479.0	1.96%

平均值： $W_s = (2.04 + 1.96)\% / 2 = 2.0\%$

4.1.2 高效减水剂对水泥的适应性检测方法

4.1.2.1 检测所用仪器

水泥净浆搅拌机、截锥形圆模(上口内径 36mm, 下口内径 60mm, 高度 60mm, 内壁光滑无缝的金属制品)、玻璃板(400×400×5mm, 300mm)、钢直尺、刮刀、秒表、时钟、药物天平(称量 100g, 感量 0.1g)。

4.1.2.2 水泥适应性检测步骤

(1) 将玻璃板放置在水平位置, 用湿布将玻璃板, 截锥圆模, 搅拌器及搅拌锅均匀擦过, 使其表面湿而不带水滴。

(2) 将截锥圆模放在玻璃板中央, 并用湿布覆盖待用。

(3) 称取水泥 600g, 倒入搅拌锅内。

(4) 用天平分别称取 36g、42g、48g、54g、60g 减水剂。

(5) 加入水 210g, 搅拌 4min。

(6) 将拌好的净浆迅速注入截锥圆模内, 用刮刀刮平, 将截锥圆模按垂直方向提起, 开启秒表计时至 30s, 用直尺量取流淌水泥净浆互相垂直的两个方向的最大直径, 取平均值作为水泥净浆初始流动度。此水泥净浆不再倒入搅拌锅内。

(7) 已测定过流动度的水泥浆弃去, 不再装入搅拌锅中。水泥净浆停放时, 用湿布覆盖搅拌锅。

(8) 剩留在搅拌锅内的水泥净浆, 至加水后 30min、60min, 开启搅拌机, 搅拌 4min。按上述方法分别测定相应时间的水泥净浆流动度, 并记录测试结果。

4.1.2.3 测试结果及分析

表 4.18 水泥流动度数据
Table 4.18 Date of cement flowing degree

时间	掺量									
	0.60%		0.70%		0.80%		0.90%		1.00%	
30s	14.30	14.20	16.43	16.50	18.25	18.38	18.47	18.52	18.77	18.59
	14.10		16.57		18.51		18.56		18.41	
30min	14.00	14.00	16.12	16.16	17.64	17.93	17.88	17.91	17.96	17.87
	13.90		16.20		18.21		17.94		17.88	
60min	13.80	13.70	15.95	15.94	17.38	17.79	17.81	17.72	17.68	17.69
	13.70		15.97		18.19		17.68		17.69	

注: 流动度单位为mm。

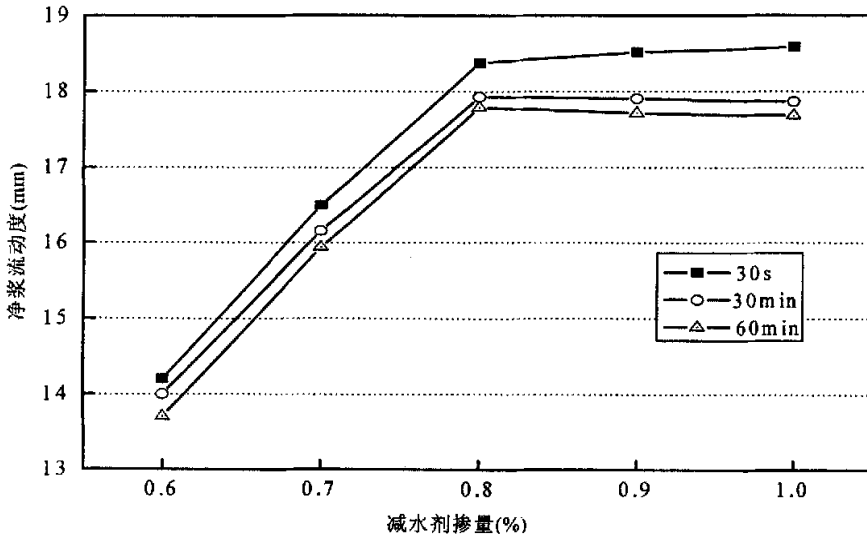


图 4.1 掺量与流动度图

Fig 4.1 Mixed quantity and flowing degree chart

水泥流动度数据见表 4.18。根据流动度数据所绘曲线图如图 4.1 所示。

从图 4.1 中可以看出该减水剂的饱和点低、流动度大，经时损失小，表明该减水剂对水泥的适应性好；净浆流动度随外加剂掺量增加而增大，当掺量到某一值(0.8%)时，再增加掺量流动度基本不再增加，此掺量为饱和点。

基于上述试验，为了充分发挥减水剂的作用，确定高效减水剂掺量为 0.8%。

4.1.3 试验混凝土配合比

为了研究“双掺”以及“双掺”中不同的粉煤灰掺量混凝土的性能，作者选择细度为 4.4%(45 μ m 筛余)的 I 级粉煤灰和 HFDN 高效减水剂配置各种粉煤灰掺量的“双掺”混凝土，其中减水剂掺量根据高效减水剂对水泥的适应性检测试验确定为 0.8%(试验数据见表 4.18 和图 4.1)，从利用粉煤灰经济实用方面综合考虑，确定采用粉煤灰等量取代水泥法，粉煤灰掺量(粉煤灰质量占胶凝材料总量的百分比)分别为 20%、30%、40%、50%和 60%五种(系列号分别为 BC1、BC2、BC3、BC4、BC5)；同时配制纯水泥混凝土(系列号为 CC1)作为对比，共六种配合比混凝土。

基准混凝土(CC1 系列)为纯水泥混凝土，依据《普通混凝土配比设计规程》(JGJ55-2000)计算配制。“双掺”混凝土(BC1、BC2、BC3、BC4、BC5 系列)的配合比依据《粉煤灰混凝土应用技术规范》(GBJ146-90)计算确定。具体混凝土配比见表 4.19。

表 4.19 混凝土配合比

Table 4.19 Mix proportion of concrete

系列号	1 立方米混凝土材料用量(kg)						混凝土配合比的主要参数			
	水泥	粉煤灰	水	砂	石子	外加剂	水灰比	砂率(%)	粉煤灰 掺量 (%)	减水剂 掺量 (%)
CC1	435.22	0.00	215	605.70	1076.80	0	0.494	36	0	0
BC1	348.18	87.04	150.5	575.20	1067.18	3.48	0.346	36	20	0.8
BC2	304.65	130.57	150.5	569.02	1055.70	3.48	0.346	36	30	0.8
BC3	261.13	174.09	150.5	562.83	1044.23	3.48	0.346	36	40	0.8
BC4	217.61	217.61	150.5	556.65	1032.76	3.48	0.346	36	50	0.8
BC5	174.09	261.13	150.5	550.46	1021.28	3.48	0.346	36	60	0.8

4.1.4 各种混凝土材料费的简单比较

为了比较各种配比混凝土所需的材料费用，现将试验所用各种原材料的价格列于表 4.20 中，各种配比混凝土的原材料用量列于表 4.21 中。

表 4.20 试验用混凝土的原材料单价(元/吨)

Table 4.20 Price list of concrete raw materials in the experiment(yuan/ton)

材料	水泥	I 级 粉煤灰	中砂	碎石	HFDN 高效减水剂
价格	360	80	25	15	8600

表 4.21 1 立方米混凝土材料用量(kg)

Table 4.21 Material mass used in 1 cubic meter concrete (kg)

系列号	水泥	粉煤灰	砂	石子	外加剂
CC1	435.22	0.00	605.70	1076.80	0
BC1	348.18	87.04	575.20	1067.18	3.48
BC2	304.65	130.57	569.02	1055.70	3.48
BC3	261.13	174.09	562.83	1044.23	3.48
BC4	217.61	217.61	556.65	1032.76	3.48
BC5	174.09	261.13	550.46	1021.28	3.48

根据表 4.20、表 4.21 的数据，按照公式 4.10 计算各种配合比混凝土每立方米的材料的实际价格，见表 4.22。

$$\begin{aligned} & \text{原材料单价(元/吨)} \times \text{每立方米混凝土材料用量(kg)} / 1000 \\ & = \text{每立方米混凝土材料实际价格} \end{aligned} \quad (4.10)$$

表 4.22 1 立方米混凝土材料实际价格(元)

Table 4.22 Actual material amount used in 1 cubic meter concrete (yuan)

系列号	水泥	粉煤灰	砂	石子	外加剂	总计
CC1	156.68	0.00	15.14	16.15	0.00	187.97
BC1	125.34	6.96	14.38	16.01	29.93	192.62
BC2	109.67	10.45	14.23	15.84	29.93	180.11
BC3	94.01	13.93	14.07	15.66	29.93	167.60
BC4	78.34	17.41	13.92	15.49	29.93	155.08
BC5	62.67	20.89	13.76	15.32	29.93	142.57

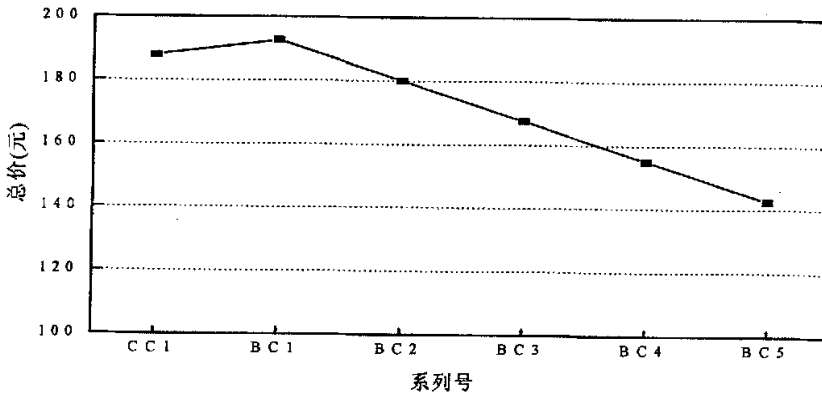


图 4.2 每立方米试验混凝土原材料总价比较图

Fig 4.2 Comparison chart of raw material price per cubic meter concrete

从表 4.22 和图 4.2，我们可以看出：“双掺”混凝土在粉煤灰掺量为 20%时(BC1 系列)略高于基准混凝土，其余各系列的“双掺”混凝土(BC2、BC3、BC4、BC5)系列的单价都低于基准混凝土，而且随着粉煤灰掺量的增加，“双掺”混凝土的单价呈降低趋势。

因此，在实际的工程中采用“双掺”混凝土，就混凝土本身的单价来看，是完全可以接受的。

4.2 新拌混凝土的工作性

混凝土坍落度是表征新拌混凝土性能的重要指标，它的大小直接影响混凝土的工作性。对于泵送混凝土，混凝土的坍落度经时损失更加重要。对新拌制的混凝土进行坍落度与经时损失测定，试验方法按照《普通混凝土拌合物性能试验方法》(GBJ80-85)进行。本方法适用于骨料最大粒径不大于 40mm、坍落度值不小于 10mm 的混凝土拌合物稠度测定。

4.2.1 主要仪器设备

(1) 坍落度筒：坍落度筒由 1.5mm 厚的钢板或其他金属制成的圆台形筒底面和顶面应互相平行并与锥体的轴线垂直。在筒外 2/3 高度处安有两个手把，下端焊有脚踏板。筒的内部尺寸为：底部直径 $200\pm 2\text{mm}$ ，顶部直径 $100\pm 2\text{mm}$ ，高度 $300\pm 2\text{mm}$ 。

(2) 捣棒：直径 16mm，长 600mm 的钢棒，端部应磨圆。

(3) 小铲、直尺、拌板、镩刀等。

4.2.2 试验步骤

(1) 湿润坍落度筒及其他用具，并把筒放在不吸水的刚性水平底板上，然后用脚踩住两边的脚踏板，使坍落度在装料时保持位置固定。

(2) 把按要求取得的混凝土试样用小铲分三层均匀地装入筒内，使捣实后每层高度为筒高的 1/3 左右。每层用捣棒插捣 25 次。插捣应沿螺旋方向由外向中心进行，各次插捣应在截面上均匀分布。插捣筒边混凝土时，捣棒可以稍稍倾斜。插捣底层时，捣棒应贯穿整个深度。插捣第二层和顶层时，捣棒应插透本层至下一层的表面。浇灌顶层时，混凝土灌到高出筒口。顶层插捣完后，刮去多余的混凝土并用镩刀抹平。

(3) 清除筒边底板上的混凝土后，垂直平稳地提起坍落度筒。坍落度筒的提起过程应在 5~10s 内完成。从开始装料到提起坍落度筒的整个过程应不间断地进行，并应在 150s 内完成。

(4) 提起坍落度筒后，量测筒高与坍落后混凝土试体最高点之间的高度差，即为该混凝土拌合物的坍落度值(以 mm 为单位)。

(5) 然后分别间隔 30min、60min、120min 后再重新测一次，记下读数。

(6) 观察坍落后混凝土拌合物试体的粘聚性和保水性。

粘聚性的检查方法是用捣棒在已坍落的混凝土拌合物锥体侧面轻轻敲打，此时，如果锥体逐渐下沉，表示粘聚性良好；如果锥体倒塌、部分崩裂或出现离析现象，即表示粘聚性不好。

保水性以混凝土拌和物中稀浆析出的程度来评定，提起坍落度筒后如有较多的稀浆从底部析出，锥体部分的混凝土拌合物也因失浆而骨料外露，则表明此拌合物保水性能不好；如无这种现象，则表明保水性良好。

4.2.3 试验数据、现象及其分析

对各系列配合比混凝土进行坍落度的测定，数据见表 4.23。

表 4.23 坍落度测量值
Table 4.23 Measure date of slump

系列号 坍落度	CC1	BC1	BC2	BC3	BC4	BC5
初测(mm)	83.6	103.2	109.6	123.0	121.6	113.4
30min(mm)	59.4	78.3	87.3	98.3	93.5	82.7
60min(mm)	44.6	60.2	83.8	80.2	74.4	66.5
120min(mm)	5.2	25.8	32.3	59.3	51.0	43.6

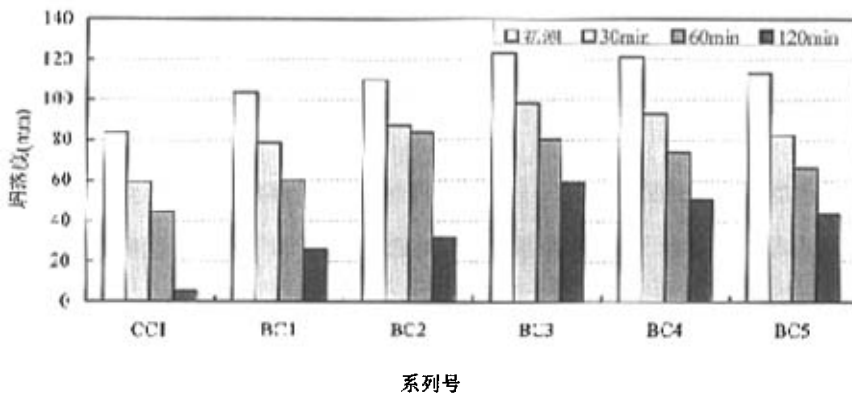


图 4.3 混凝土坍落度经时损失

Fig 4.3 Concrete slumps along with time

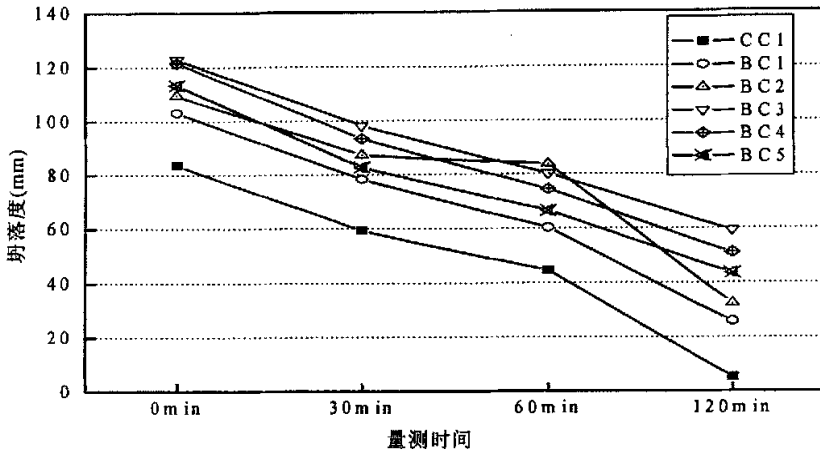


图 4.4 混凝土坍落度随粉煤灰掺量的变化曲线

Fig 4.4 Variational curves of concrete slumps along with fly ash

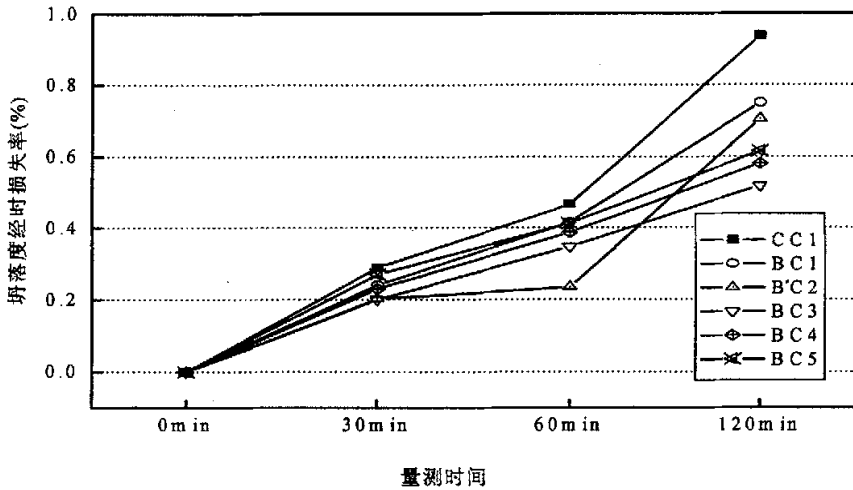


图 4.5 混凝土坍落度经时损失率

Fig 4.5 Losing ratio of concrete slumps along with time

从表 4.23、图 4.3、图 4.4 和图 4.5 可以看出：

(1) “双掺”混凝土的坍落度明显高于基准混凝土。究其原因主要是粉煤灰的加入，粉煤灰的需水量比水泥少，这就增加了混凝土中自由水的数量。并且粉煤灰的形态效应也就是其球状颗粒对混凝土的流动度贡献很大。

(2) “双掺”混凝土的坍落度随着粉煤灰掺量的增加先升高后降低。这主要是

由于粉煤灰的形态效应, 需水量比与粉煤灰的微骨料效应的相互作用的结果。在粉煤灰掺入量较少的情况下, 粉煤灰的形态效应和需水量比占主导地位, 使得混凝土的坍落度有所提高。在粉煤灰掺入量较多时, 粉煤灰的微骨料效应占主导。粉煤灰的填充作用使得坍落度有所回升。

(3) “双掺”混凝土的坍落度经时损失比基准混凝土的要小。这是因为粉煤灰的活性没有水泥高, 主要进行的是二次水化反应。并且粉煤灰的微骨料效应具有一定的填充作用, 一定程度上影响了混凝土坍落度的经时损失。

(4) 用捣棒在已坍落的拌合物锥体面轻轻敲打, 锥体逐渐下沉, 表示粘聚性良好, 提起坍落度筒后有很少的浆体从底部析出, 锥体部分的拌合物骨料没有因失浆而外露的现象, 表明此拌合物保水性良好。

试验表明所配制混凝土工作性良好, 尤其是“双掺”混凝土。

4.3 试件的尺寸、成型和养护

4.3.1 试件的尺寸

混凝土抗硫酸盐试验没有标准方法, 而水泥抗硫酸盐试验有标准方法。因而混凝土抗硫酸盐试验往往沿用水泥抗硫酸盐试验的方法。我国目前采用以下两种方法进行抗硫酸盐试验, 一种是 GB749-65 “水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法”, 另一种是 GB2420-80 “水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法(快速法)”。GB749-65 采用 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的小砂浆试件(灰砂比为 1:3.5), GB2420-80 采用 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的小砂浆试件(灰砂比为 1:3.5)。实践证明, 此类小试件只能进行水泥净浆试件的试验, 并且试验结果的离散性较大^[29]。另外, 水泥胶砂试件在尺寸、组成、浆体结构以至强度等方面难于模拟实际的混凝土构件, 不符合工程应用中的实际情况, 因而本次试验未采用这些标准方法。

以往一些相近研究也做过些改进, 如中国水科院的李金玉等人研究时采用 $25\text{mm}\times 25\text{mm}\times 140\text{mm}$ 的试件; 东南大学的慕儒、孙伟等人, 德国的 Schneider U. 等人采用 $40\text{mm}\times 40\text{mm}\times 160\text{mm}$ 的试件; 河海大学的林毓梅等人则采用 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 400\text{mm}$ 的试件^[30]。本研究一方面考虑尽量减少与应用情况的差异, 另一方面考虑腐蚀的时间较短, 应尽量减小试件尺寸, 因此采用混凝土试件尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 。这样, 试验结果与以往研究结果具有可比性, 且符合无损检测的要求。虽不符合规范标准的要求, 但研究结果却更为可靠。

4.3.2 试件的成型与养护

由于本试验采用的混凝土配合比有六种(CC1、BC1、BC2、BC3、BC4、BC5)，因此混凝土试件成型分六次进行，根据实验需要每次成型同编号混凝土试块 10 组，30 块。共 60 组，180 块。

试件成型后用塑料布覆盖表面，以防止水分蒸发，并在温度为 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 情况下静置 24 小时，然后编号拆模，其中双掺混凝土试块比基准混凝土试块稍延长几小时再脱模。脱模后的试件立即放在温度为 $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，湿度为 90% 以上的标准养护室中养护。在标准养护室内试件应放在架上，彼此间隔为 10~20mm，并避免用水直接冲淋试件。

4.4 混凝土的抗压强度实验

4.4.1 主要仪器设备

压力试验机：采用甘肃天水产 200t 压力机，精度为 $\pm 0.5\%$ 。如图 4.6 所示。

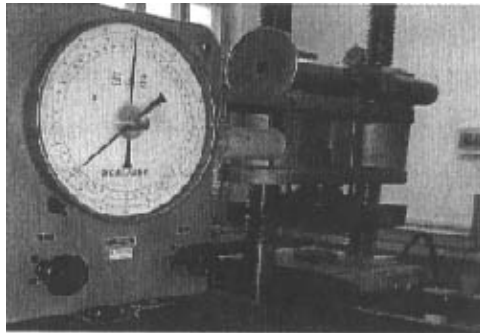


图 4.6 试验用压力机

Fig 4.6 Stress testing maching in experiment

4.4.2 抗压强度试验方法

本试验采用立方体试件，试件尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 。每个系列取试块四组，分别做 3d 标准养护、7d 标准养护、28d 标准养护和 90d 标准养护抗压强度试验；每组为三个同时制作并同样条件下养护的混凝土试块，共 24 组，72 块。分别在试块成型标养 3d、7d、28d、90d 后，在每系列中各选一组试块做抗压强度试验。试件自养护室取出后，尽快进行试验。将试件表面擦拭干净并量出其尺寸(精确至 1mm)，据以计算试件的受压面积 $A(\text{mm}^2)$ 。

(1) 将试件安放在下承压板上，使试件的承压面与成型时的顶面垂直，试件的中心与试验机下压板中心对准。开动试验机，当上压板与试件接近时，调整球座，使接触均衡。

(2) 加压时，连续而均匀地加荷，加荷速度为：取每秒钟 0.3~0.5MPa；当试件接近破坏而开始迅速变形时，停止调整试验机油门，直至试件破坏，记录破坏荷载 P(KN)。

4.4.3 试验数据的处理与分析

实验原始数据按如下方式处理：

(1) 混凝土立方体试件的抗压强度按下式计算(计算至 0.1MPa)：

$$f_{cu} = k \times \frac{P}{A} \quad (4.11)$$

式中： f_{cu} ——混凝土立方体试件抗压强度(MPa)，

P——破坏荷载(N)，

A——试件承压面积，

k——抗压强度修正系数，本实验中取 $k=0.95$ 。

(2) 以三个试件测值的算术平均值作为该组试件的抗压强度值(精确至 0.1MPa)。如果三个测定值中的最小值或最大值中有一个与中间值的差异超过中间值的 15%时，则把最大及最小一并舍除，取中间值作为该组试件的抗压强度值。如最大和最小值与中间值相差均超过 15%，则该组试件试验结果无效。

按照上述方法处理试验中记录的数据，可得到各系列混凝土试块的 3d、7d、28d、90d 强度值，见表 4.24。

表 4.24 混凝土抗压强度

Table 4.24 Compressive strength of concrete

系列号	粉煤灰掺量(%)	3d 强度	7d 强度	28d 强度	90d 强度
CC1	0	24.44	28.50	39.26	41.90
BC1	20	40.15	40.07	65.93	68.52
BC2	30	36.80	37.80	65.20	67.83
BC3	40	27.67	36.45	58.68	62.13
BC4	50	28.30	35.84	53.13	57.26
BC5	60	27.32	32.13	46.62	51.65

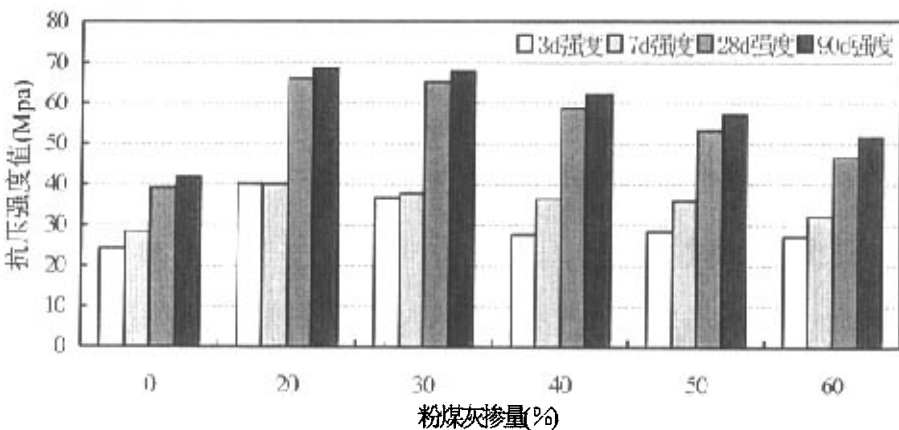


图 4.7 混凝土强度随粉煤灰掺量变化图

Fig 4.7 Variation of concrete compressive strength with fly ash

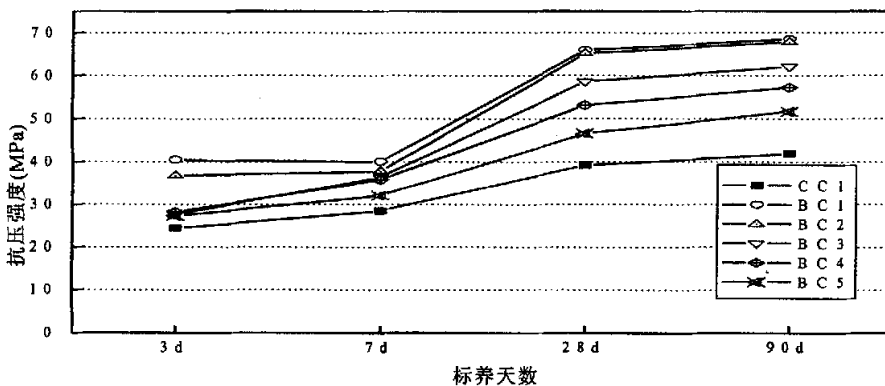


图 4.8 混凝土强度随时间变化图

Fig 4.8 Variation of concrete compressive strength with days

从表 4.24、图 4.7 和图 4.8 中，我们可以看出：

(1) “双掺”混凝土(BC1、BC2、BC3、BC4、BC5 系列)试块的抗压强度值均高于相应龄期的基准混凝土(CC1 系列)试块的抗压强度，这主要是由于“双掺”中掺入了高效减水剂，高效减水剂可在保持新拌混凝土的工作性能的情况下，使水胶比下降，提高硬化混凝土的强度。

(2) 在双掺的五组混凝土试块之间比较，在相同龄期内的抗压强度大体上表现为随粉煤灰掺量的增加而下降，这是由于粉煤灰的活性没有水泥活性大，所以产生的胶凝材料没有水泥多，从而使混凝土抗压强度有所下降，但是强度降低的不是很多，说明本试验采用的 I 粉煤灰的活性还是相当好的，而且其抗压强度仍然高于基

准混凝土相应龄期的抗压强度，说明高效减水剂对混凝土强度的提高作用足以弥补因掺入粉煤灰而造成的强度降低。

(3) “双掺”混凝土，不论是混凝土早期强度 3d,7d 还是 28d 强度都满足施工要求，而且双掺混凝土后期强度的增长潜力也比较大。

4.5 混凝土腐蚀试验

4.5.1 腐蚀溶液的配制

按照实际腐蚀环境最高浓度的 1、3、5、7、10 倍浓度配制侵蚀溶液， SO_4^{2-} 离子浓度分别为 3000mg/L，9000mg/L，15000mg/L，21000mg/L，30000mg/L；连同作为对比的清水，共六种腐蚀介质。本试验采用沈阳力成试剂厂生产的无水 Na_2SO_4 (见图 4.9) 来配制相应浓度的腐蚀溶液，将 SO_4^{2-} 浓度(mg/L)转换成相应 Na_2SO_4 溶液浓度(%)，见表 4.25。

表 4.25 腐蚀介质浓度转换表

Table 4.25 Conversion list of corrosion medium concentration

腐蚀介质编号	腐蚀介质浓度	
	SO_4^{2-} 浓度(mg/L)	相应 Na_2SO_4 溶液浓度(%)
I	0	0
II	3000	0.45
III	9000	1.35
IV	15000	2.25
V	21000	3.15
VI	30000	4.5



图 4.9 试验采用的无水硫酸钠

Fig 4.79 Na_2SO_4 in experimentation



图 4.10 试验采用的腐蚀容器

Fig 4.10 Corrosion container in experimentation

4.5.2 试验步骤及方法

本试验采用立方体试件,试件尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 。以同一混凝土配合比为一系列,共六大系列(CC1、BC1、BC2、BC3、BC4、BC5);每个系列取六组做腐蚀试验(分别对应六种浓度的腐蚀介质),每组为三个同时制作并同样条件下养护的混凝土试块,共36组,108块。

按照4.3.2节中的方法标养28d后在每系列中选六组试块分别放入4.5.1节中所述的配置好的六种浓度的侵蚀溶液中浸泡,进行腐蚀试验。试块浸泡两个月后,取出试块进行抗压强度试验并记录试验数据,最后对所得的各种试验数据进行分析,并得出结论。

4.5.3 腐蚀试验现象及分析

由于本次试验中混凝土试块仅在硫酸钠腐蚀溶液中浸泡两个月,所以混凝土试块并未达到完全破坏的程度,但是仍然能从一些混凝土试块中看到硫酸盐对混凝土试块的腐蚀现象,尤其是纯水泥混凝土试块(即基准混凝土试块)在高浓度硫酸钠溶液中的腐蚀现象尤为显著。

由于论文篇幅等原因,在此仅列举具有代表性的个别试块的表现照片,用以说明问题。

从试验的试块中可以看出在清水中浸泡的试块表面无明显裂缝,边角基本无破损现象,表面较光滑。见图4.11。

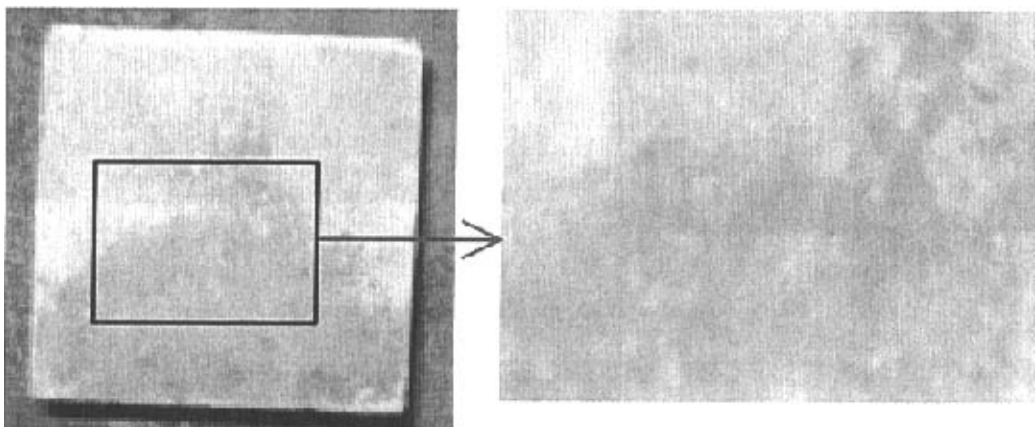


图 4.11 浸泡在清水中的试块
Fig 4.11 Sample in the eau douce

在侵蚀溶液中浸泡的试块表面大多有明显裂缝，边角有不同程度的破损，个别试块出现少量较粗大裂缝，表面鼓泡、胀裂和凸起等现象。见图 4.12~图 4.23，其中 II 腐蚀条件为在 SO_4^{2-} 离子浓度为 3000mg/L 的硫酸钠侵蚀溶液中浸泡两个月，VI 腐蚀条件为在 SO_4^{2-} 离子浓度为 30000mg/L 的硫酸钠侵蚀溶液中浸泡两个月。

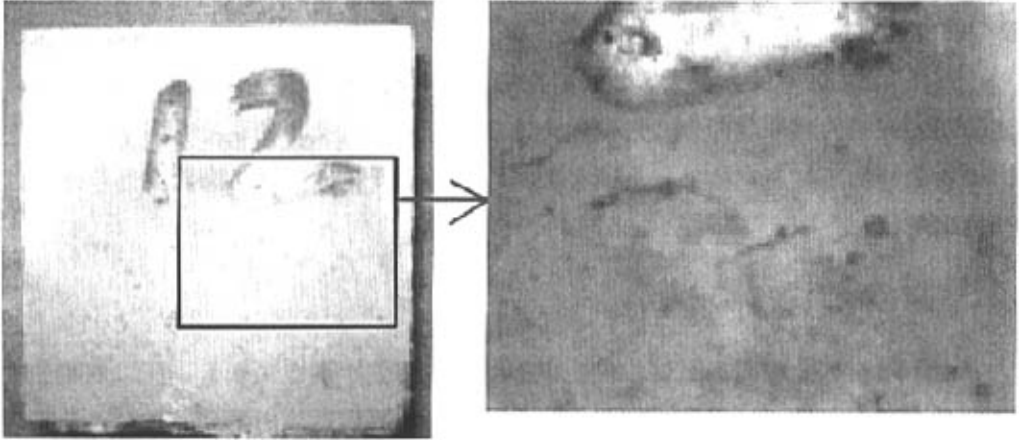


图 4.12 CC1 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.12 Surface status of CC1 series Sample in II corrosion condition

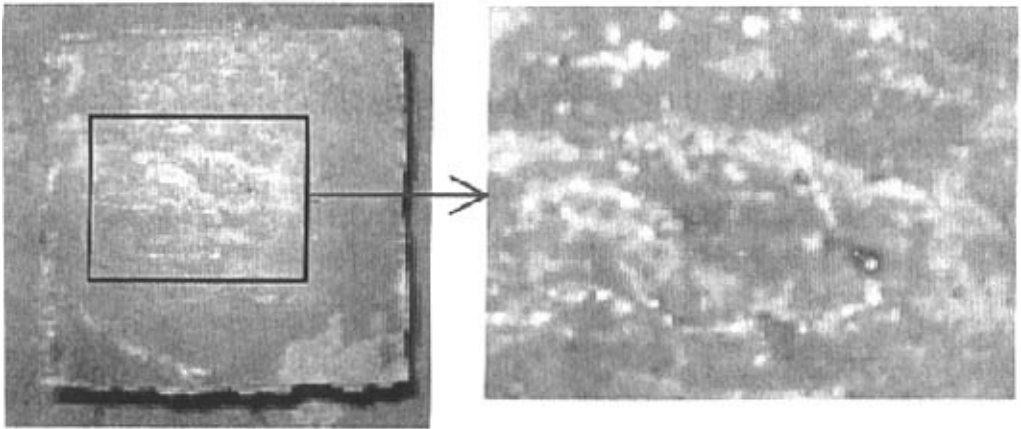


图 4.13 CC1 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.13 Surface status of CC1 series Sample in VI corrosion condition

CC1 系列混凝土为普通硅酸盐水泥混凝土，从图 4.12、图 4.13 中可以看出：CC1 系列水泥试块表面出现了少量粗大的裂缝，受腐蚀状况较为严重，尤其是在较高浓度的硫酸盐侵蚀溶液中的试块，已经出现边角破损、表面鼓泡、胀裂等现象。这表明普通硅酸盐混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能很差。

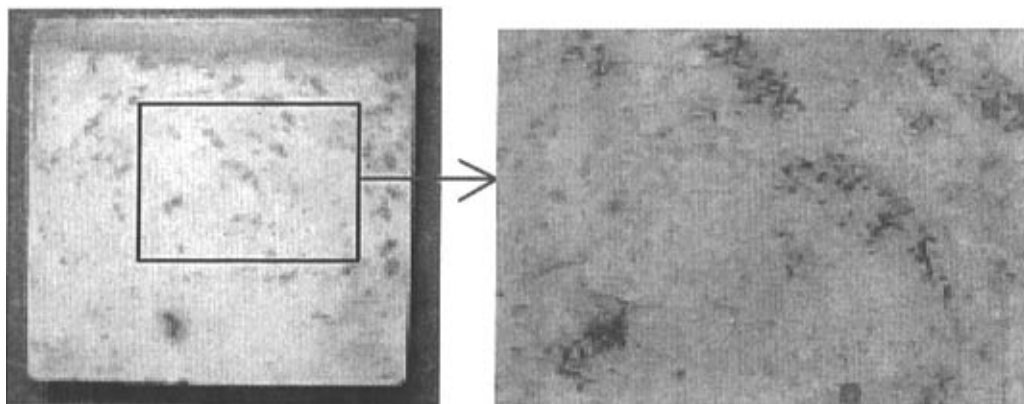


图 4.14 BC1 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.14 Surface status of BC1 series Sample in II corrosion condition

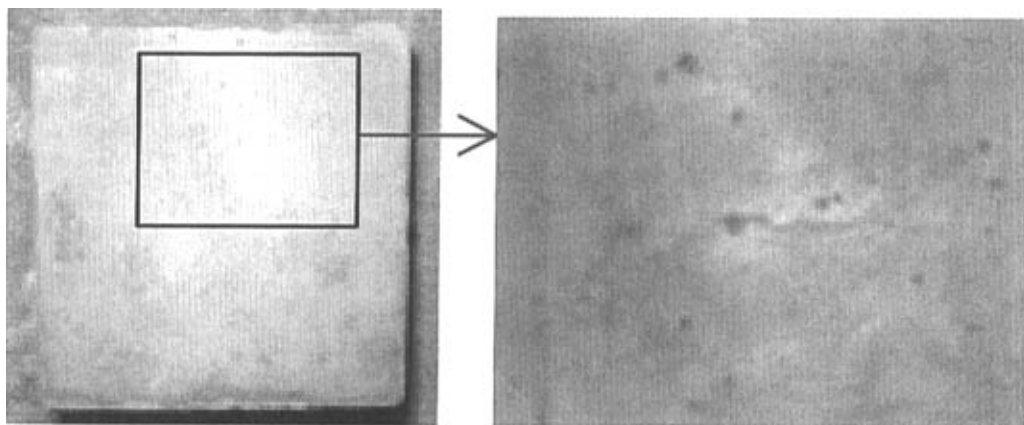


图 4.15 BC1 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.15 Surface status of BC1 series Sample in VI corrosion condition

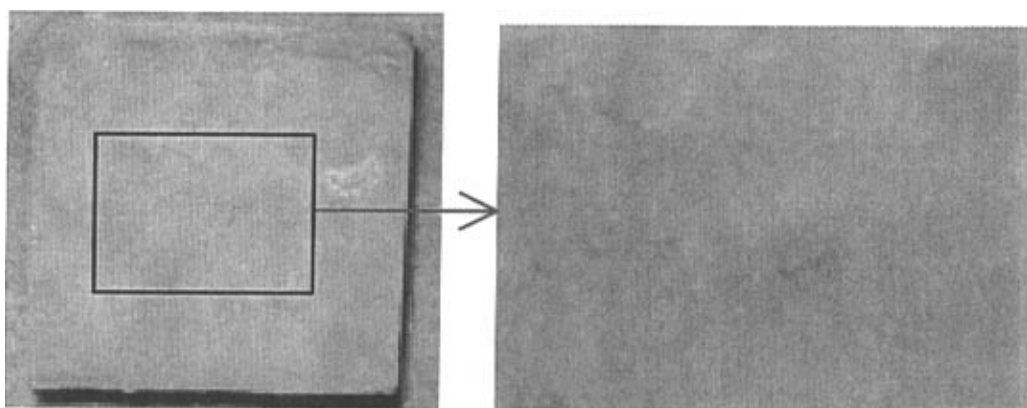


图 4.16 BC2 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.16 Surface status of BC2 series Sample in II corrosion condition

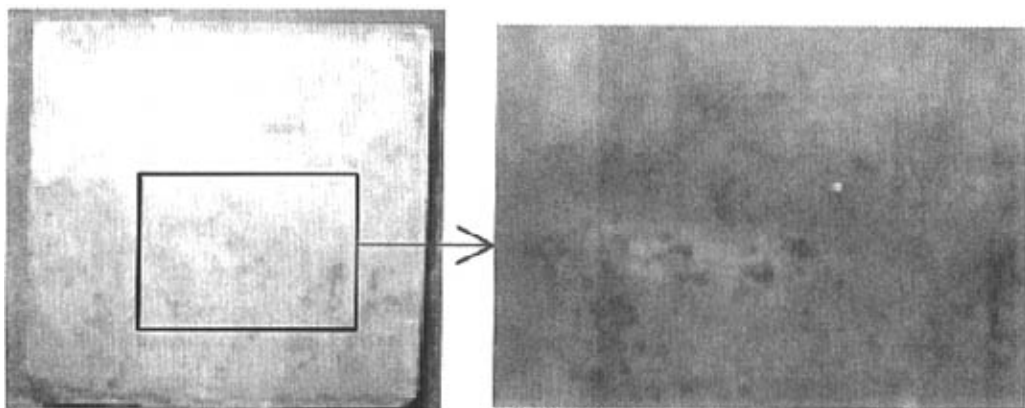


图 4.17 BC2 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.17 Surface status of BC2 series Sample in VI corrosion condition

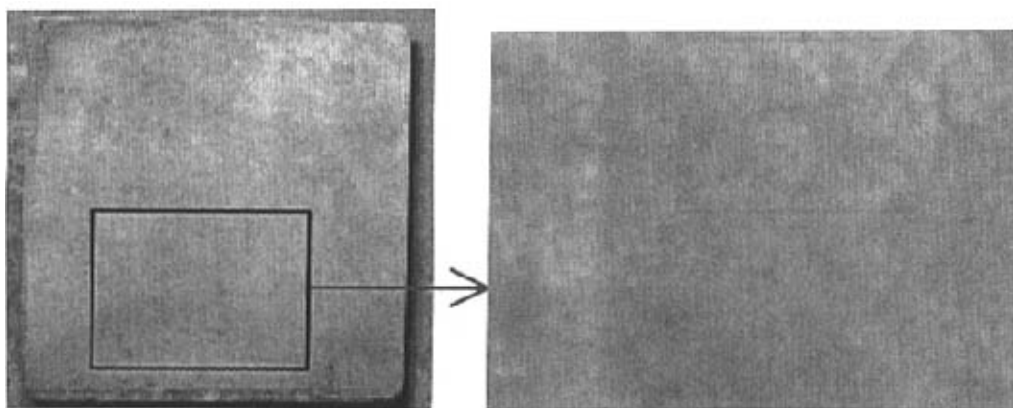


图 4.18 BC3 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.18 Surface status of BC3 series Sample in II corrosion condition

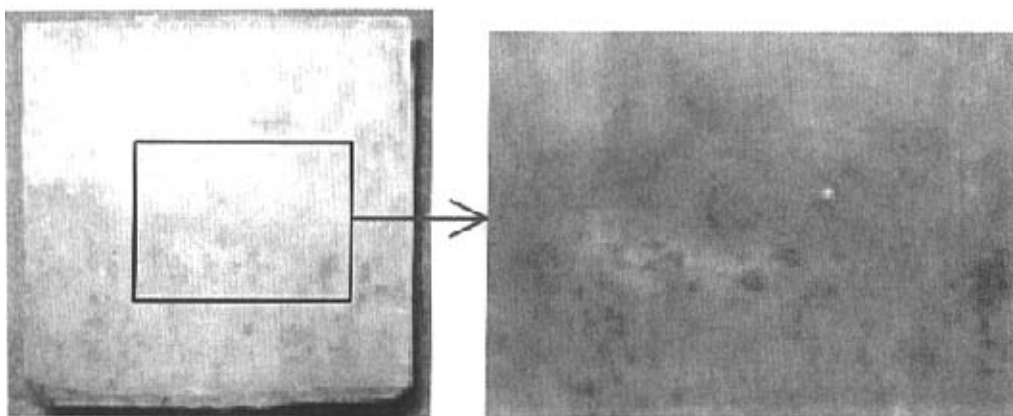


图 4.19 BC3 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.19 Surface status of BC3 series Sample in VI corrosion condition

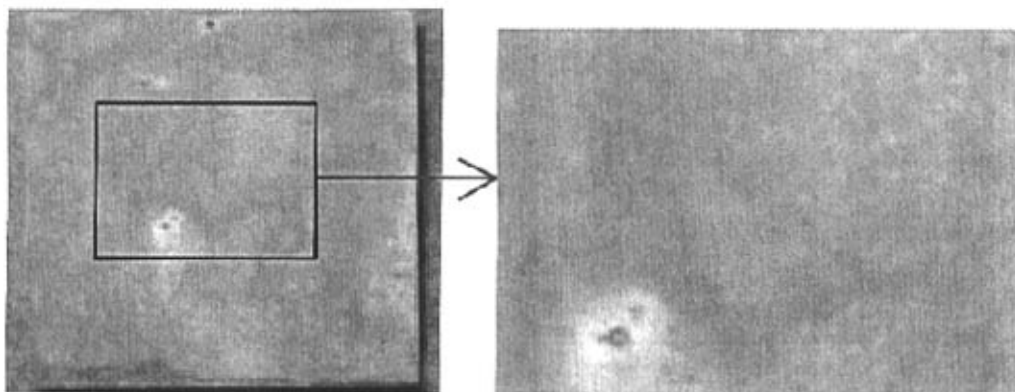


图 4.20 BC4 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.20 Surface status of BC4 series Sample in II corrosion condition

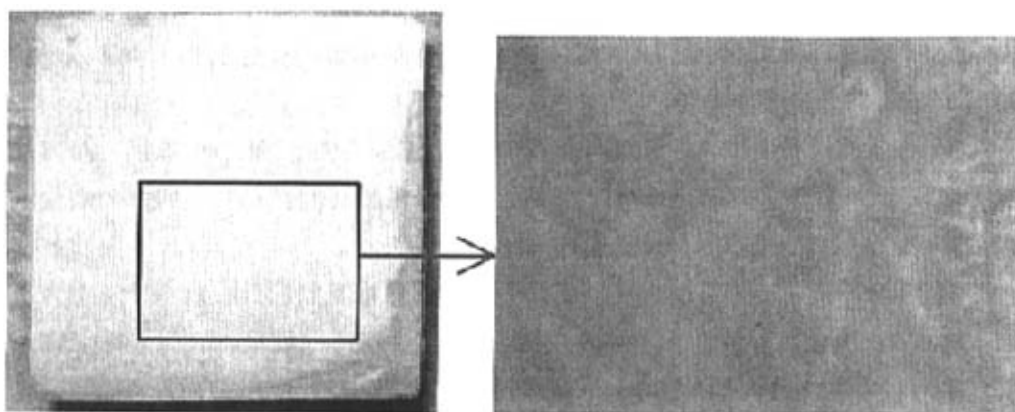


图 4.21 BC4 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.21 Surface status of BC4 series Sample in VI corrosion condition

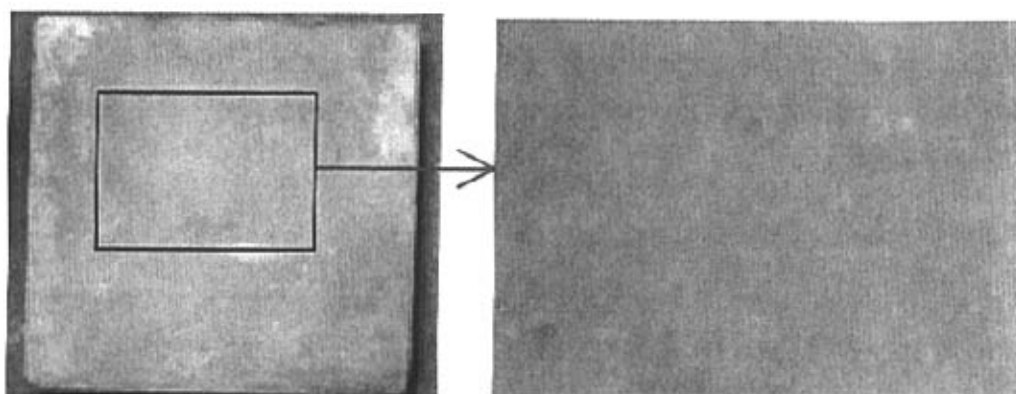


图 4.22 BC5 系列试块在 II 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.22 Surface status of BC5 series Sample in II corrosion condition

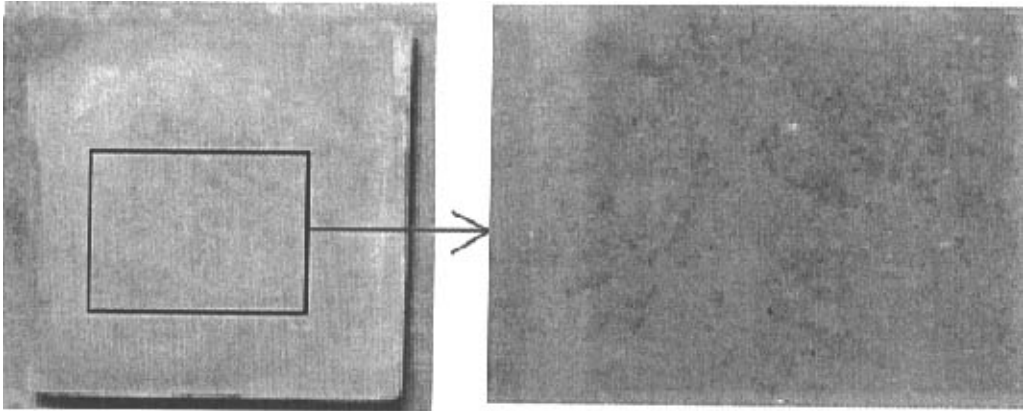


图 4.23 BC5 系列试块在 VI 腐蚀条件下表面状况

Fig 4.23 Surface status of BC5 series Sample in VI corrosion condition

BC1、BC2、BC3、BC4、BC5 系列混凝土分别为粉煤灰掺量 20%、30%、40%、50%、60%，减水剂掺量 0.8%的“双掺”混凝土，从图 4.14~图 4.23 可以看出：

(1) 各系列混凝土试块的腐蚀程度均轻于 CC1 系列中与之相对应试块的腐蚀程度，这说明：“双掺”混凝土相对于普通硅酸盐水泥混凝土具有较好的抗硫酸盐侵蚀性能。

(2) 各个系列混凝土总体上在 VI 腐蚀条件下的腐蚀现象较 II 腐蚀条件下更为严重、明显，尤其是较低粉煤灰掺量的“双掺”混凝土(BC1、BC2、BC3 系列)，这说明“双掺”混凝土的腐蚀程度对硫酸盐腐蚀溶液的浓度变化比较敏感；低粉煤灰掺量的“双掺”混凝土不足以抵抗 SO_4^{2-} 离子浓度为 30000mg/L 的高浓度硫酸钠侵蚀溶液的腐蚀。

(3) 随着粉煤灰掺量的增加，试块表面的硫酸盐破坏现象越来越不明显，尤其是粉煤灰掺量为 50%和 60%的试块，在 II 和 VI 腐蚀条件下基本都没有明显的腐蚀现象。这说明大粉煤灰掺量的“双掺”混凝土对高浓度的硫酸盐溶液的腐蚀也具有一定的抵抗能力。

4.5.4 腐蚀试验数据及其分析

按照第四章的试验方案进行混凝土腐蚀试验，试块标养 28d 后，在六个系列混凝土试块中每个系列取六组试块分别放入六种浓度的侵蚀溶液中浸泡，进行腐蚀试验。这样，用于混凝土腐蚀试验的试块共有 36 组，108 块。试块浸泡两个月后，取出进行相关测试，其中抗压强度试验所得数据按本文 4.4.3 节介绍的方法处理得到 36 组抗压强度值，具体数据见表 4.26。

为了比较六种配合比混凝土的抗侵蚀性，本文参照《水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法》(GB2420-81)，定义了混凝土抗蚀系数 K，即等于在侵蚀溶液中浸泡的混凝土的抗压强度测试值与在清水中养护相应龄期的混凝土的抗压强度测试值之比，见式(4.12)。其意义表示各种配合比混凝土的抗侵蚀能力。六种混凝土在五种侵蚀溶液中的抗蚀系数 K 计算结果见表 4.26。

$$K = \frac{R_{\text{腐蚀溶液}}}{R_{\text{清水}}} \quad (4.12)$$

式中： $R_{\text{腐蚀溶液}}$ ——试块在腐蚀溶液中浸泡 2 个月抗压强度，MPa；

$R_{\text{清水}}$ ——试块在清水中养护同龄期抗压强度，MPa。

表 4.26 抗蚀系数表

Table 4.26 Coefficient list of corrosion resistance

系列号	粉煤灰掺量(%)	减水剂掺量(%)	水胶比	养护条件	抗压强度值	抗蚀系数
CC1	0	0	0.49	I	41.99	1.00
				II	39.02	0.93
				III	38.12	0.91
				IV	36.67	0.87
				V	35.15	0.84
				VI	34.39	0.82
BC1	20	0.80	0.35	I	69.73	1.00
				II	68.09	0.98
				III	64.72	0.93
				IV	64.22	0.92
				V	63.72	0.91
				VI	61.82	0.89
BC2	30	0.80	0.35	I	69.47	1.00
				II	68.78	0.99
				III	64.15	0.92
				IV	63.46	0.91
				V	63.34	0.91
				VI	61.94	0.89

续表 4.26

BC3	40	0.80	0.35	I	63.11	1.00
				II	61.94	0.98
				III	60.99	0.97
				IV	60.42	0.96
				V	58.83	0.93
				VI	57.83	0.92
BC4	50	0.80	0.35	I	58.68	1.00
				II	57.79	0.98
				III	55.98	0.95
				IV	55.55	0.95
				V	55.29	0.94
				VI	55.48	0.95
BC5	60	0.80	0.35	I	54.79	1.00
				II	56.05	1.02
				III	55.10	1.01
				IV	52.89	0.98
				V	52.56	0.99
				VI	54.34	0.99

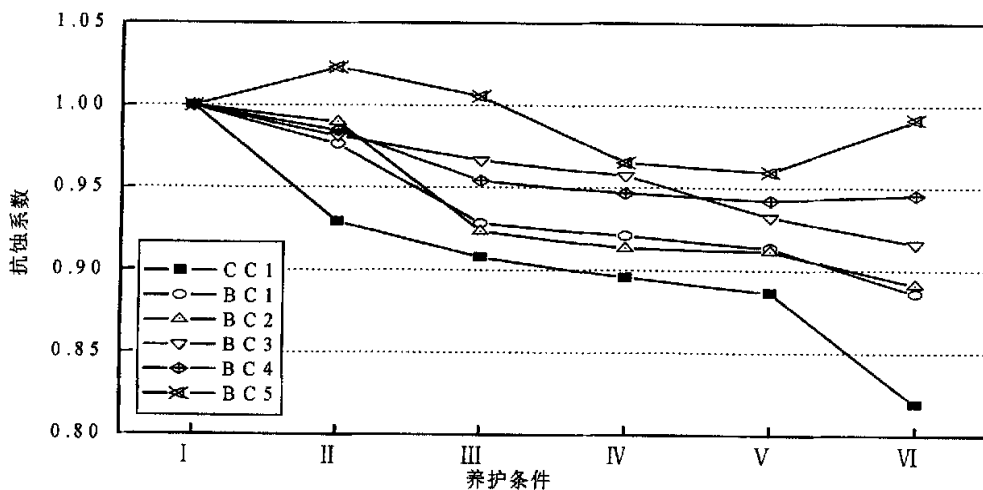


图 4.24 抗蚀系数图

Table 4.24 Coefficient chart of corrosion resistance

从表 4.26 和图 4.24 可以看出以下几个方面的问题:

(1) “双掺”混凝土的抗蚀系数均高于基准混凝土的抗蚀系数。这说明,“双掺”混凝土的抗硫酸盐腐蚀性能强于普通硅酸盐水泥混凝土。

(2) 随着硫酸钠腐蚀溶液浓度的增加,各系列混凝土试块的抗蚀系数总体的变化趋势为降低,尤其是基准混凝土,其抗蚀系数降低的非常厉害。这说明硫酸盐腐蚀混凝土的程度受硫酸盐腐蚀溶液的浓度影响还是比较大的。

(3) “双掺”混凝土随着粉煤灰掺量的增加,在各种腐蚀溶液中的抗蚀系数有增加的趋势,硫酸钠腐蚀溶液的浓度越高这种现象就越明显。其中,明显可以看出粉煤灰掺量最大的一组(BC5 系列,粉煤灰掺量为 60%)的抗蚀系数相对较高,尤其是在高浓度的硫酸盐侵蚀溶液中仍然能保持较高的抗蚀系数。这种现象说明:随着粉煤灰掺量的增加,“双掺”混凝土的抗硫酸盐腐蚀能力有所提高,大粉煤灰掺量的“双掺”混凝土具有较好的抗硫酸盐侵蚀性能,尤其是对高浓度的硫酸钠腐蚀溶液的抵抗能力远超过普通硅酸盐水泥混凝土。

(4) 抗蚀系数存在大于 1 的现象,这表示在腐蚀溶液中浸泡的试块强度有超出清水中浸泡强度的可能。这主要是由于硫酸盐对混凝土腐蚀机理的复杂性造成的,首先,在最初的浸泡过程中,水泥矿物成分尚未完全水化,其中有一些大孔隙尚未填满,不够密实,留有较大的空间。而此时腐蚀介质形成的晶体及腐蚀介质与混凝土水化产物反应生成的一些晶体物将保留在混凝土孔隙内。由于这些晶体迅速填充混凝土孔隙,使得内部剩余孔隙逐渐饱和,并占有其他未饱和空间,从宏观上来讲导致混凝土结构变得致密。由于结构的进一步致密而暂时提高混凝土的抗压强度。随着腐蚀时间和程度的增加,生成的一些晶体物因膨胀互相挤压产生极大的内应力,会导致混凝土开裂,从而降低混凝土的抗压强度。

4.5.5 “双掺”混凝土抗腐蚀原理分析

为了提高混凝土抗硫酸盐腐蚀的性能,作者选择细度为 4.4%(45 μm 筛余)的 I 级粉煤灰和 HFDN 高效减水剂配置各种粉煤灰掺量的“双掺”混凝土。从本章腐蚀试验中我们验证了“双掺”混凝土的抗硫酸盐腐蚀性能确实要强于普通硅酸盐水泥混凝土。由于普通水泥混凝土的抗硫酸盐侵蚀性主要取决于水泥的抗侵蚀性,因此我们从试验采用混凝土中的水泥或胶凝材料的角度来分析一下混凝土抗硫酸盐腐蚀的原理。

从试验采用的粉煤灰的主要化学成分和主要物理力学指标看(见表 4.4 和表 4.5),其品质是相当优良的。粉煤灰品质指标到位后,影响粉煤灰改性混凝土作用的另

一个重要因素就是其相应的掺量。从改善、提高混凝土抗侵蚀性角度讲，粉煤灰掺量越多越好。但掺量过多会影响混凝土强度发展，尤其会造成早期强度偏低的负面效应。因此，粉煤灰掺量选择应该是既能扬长即改善、提高混凝土抗侵蚀性又能避短即避免早强偏低的最佳掺量。从工程实际中利用粉煤灰经济实用方面综合考虑，确定采用粉煤灰等量取代水泥法，粉煤灰掺量(粉煤灰质量占胶凝材料总量的百分比)分别为 20%、30%、40%、50%和 60%五种(系列号分别为 BC1、BC2、BC3、BC4、BC5)；同时配制纯水泥混凝土(系列号为 CC1)作为对比，共六种配合比混凝土，具体混凝土配比见表 4.19。

《抗硫酸盐硅酸盐水泥》(GB748-1996)标准规定了中抗硫酸盐硅酸盐水泥、高抗硫酸盐硅酸盐水泥的定义、技术要求、试验方法和检验规则等。适用于抗硫酸盐硅酸盐水泥的生产和检验。按照此标准中对抗硫酸盐水泥的主要技术要求来分析试验采用的水泥或胶结材料的抗硫酸性能如下：

(1) 硅酸三钙和铝酸三钙

GB748-1996 规定抗硫酸盐水泥中硅酸三钙(C₃S)和铝酸三钙(C₃A)含量应符合以下规定：中抗硫水泥中 C₃S 含量<55.0，C₃A 含量<5.0；高抗硫水泥 C₃S 含量<50.0，C₃A 含量<3.0。

与基准混凝土相比，“双掺”混凝土配合比实际少用了水泥，这意味着双掺混凝土所用胶凝材料(水泥+粉煤灰)中水泥熟料和相应各种矿物成分也相应减少了。进行矿物成分计算，“双掺”混凝土中胶凝材料的 C₃S 和 C₃A 含量优于 GB748-1996 抗硫酸盐水泥中的“中抗硫水泥”，并与“高抗硫水泥”几乎相近，详见表 4.27。

表 4.27 矿物成分含量(%)
Table 4.27 Content of mineral compositions(%)

水泥或胶凝材料	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
CC1 中水泥	56.3	22.4	6.5	11.5
BC1 中胶凝材料	45.0	17.9	5.2	9.2
BC2 中胶凝材料	39.4	15.7	4.6	8.1
BC3 中胶凝材料	33.8	13.4	3.9	6.9
BC4 中胶凝材料	28.2	11.2	3.3	5.8
BC5 中胶凝材料	22.5	9.0	2.6	4.6
中抗硫酸盐水泥	<55.0		<5.0	
高抗硫酸盐水泥	<50.0		<3.0	

(2) 烧失量

GB748-1996 规定抗硫酸盐水泥中烧失量不得超过 3.0%(m/m)。从试验用原材料可知：试验采用的粉煤灰的烧失量为 1.66%，水泥的烧失量为 1.69%，因此试验配合比混凝土中胶凝材料的烧失量在 1.66%~1.69%之间，小于 3.0%，符合 GB748-1996 对烧失量的要求。见表 4.28。

表 4.28 烧失量
Table 4.28 Loss on ignition

水泥或胶凝材料	CC1	BC1	BC2	BC3	BC4	BC5
烧失量	1.69	1.68	1.68	1.68	1.67	1.67

(3) 氧化镁

GB748-1996 规定抗硫酸盐水泥中氧化镁含量不得超过 5.0%(m/m)。如果水泥经过压蒸安定性试验合格，则水泥中氧化镁含量允许放宽到 6.0%(m/m)。从试验用原材料可知：试验采用的粉煤灰的氧化镁含量为 0.80%，水泥的氧化镁含量为 3.01，因此试验配合比混凝土中胶凝材料的烧失量在 0.80~3.01 之间，小于 5.0%，符合 GB748-1996 对氧化镁含量的要求，各个系列混凝土的水泥或胶凝材料的氧化镁含量见表 4.29。

表 4.29 氧化镁含量
Table 4.29 Content of magnesia

水泥或胶凝材料	CC1	BC1	BC2	BC3	BC4	BC5
氧化镁含量	3.01	2.57	2.35	2.13	1.91	1.68

(4) 三氧化硫

GB748-1996 规定抗硫酸盐水泥中三氧化硫的含量不得超过 2.5%(m/m)。从试验用原材料可知：试验采用的粉煤灰的三氧化硫的含量为 0.55%，水泥的三氧化硫的含量为 0.91%，因此试验配合比混凝土中胶凝材料的三氧化硫的含量在 0.55%~0.91%之间，小于 2.5%，符合 GB748-1996 对三氧化硫的含量的要求，各个系列混凝土的水泥或胶凝材料的三氧化硫的含量见表 4.30。

表 4.30 三氧化硫的含量
Table 4.30 Content of sulfur trioxides

水泥或胶凝材料	CC1	BC1	BC2	BC3	BC4	BC5
三氧化硫含量	0.91	0.84	0.80	0.77	0.73	0.69

4.6 混凝土无损检测试验

4.6.1 引言

近年,随着混凝土的商品化发展及掺合料、外加剂的普遍使用,混凝土组分、施工工艺有了很大变化,各种对应关系也发生了很大变化,尤其对“双掺”混凝土无损检测技术基本还是空白。现行的检测规程中,无论是统一测强曲线,还是地区测强曲线,其应用范围大多为普通混凝土。而部分工程中应用的混凝土已超出规程所限定的范围无法进行推定,现有测强曲线的局限性逐步表现出来。给工程质监、质量评估、事故处理带来极大的困难。且有可能造成质量隐患或不必要的人力、物力、财力的浪费。

目前我国形成标准的普通混凝土强度非破损检测方法主要有回弹法、超声回弹综合法以及局部破损的钻芯法、拔出法等。但这些方法的应用范围多为普通混凝土。“双掺”混凝土已超出了所限范围而无法确定强度。“双掺”混凝土的使用与发展必然对其质量全面控制和检测手段提出更高要求,回弹法、超声法和超声回弹综合法以其使用简便、实用性强、准确度高等特点成为混凝土非破损检测的重要手段。

针对以上问题,本文运用回弹法、超声法对“双掺”混凝土的强度性能进行了研究,通过非破损参量回弹值、声速值和破损参量试块的抗压强度建立回归方程,并分析讨论了所得各种测强曲线,求得最佳的“双掺”混凝土测强曲线公式。为宁夏三十里铺公路隧道构建地下混凝土耐久性健康监测系统提供参考。

4.6.2 无损检测实验步骤

(1) 对立方体试块两光滑侧面作超声检测,采用对测法,按要求采用三对测点,测点布置见图 4.26。求得试块平均超声声速值。

(2) 将立方体试块移至压力试验机加压至 30~80KN 后,在另外两个光滑侧面用回弹仪水平方向按要求各测 8 个回弹值,测点布置见图 4.28;在 16 个回弹值中去除 3 个最大值 3 个最小值后,求得平均回弹值。

(3) 回弹检测完毕以后,压力试验机继续均匀加压,进行抗压强度试验,并记录试验数据。

4.6.3 超声检测试验

4.6.3.1 引言

混凝土超声波检测是混凝土无损检测技术中的一个重要方面。混凝土材料是弹粘塑性的复合体，各组分的比例变化、制造工艺条件不同，以及硬化混凝土结构随机性等，十分错综复杂地影响了凝聚体的性质，采用一种普通的数学模型，严密定量地描述与评价结构混凝土强度是比较困难地。工程上十分重视采用超声波来检测和评价混凝土的性能^[31]。

混凝土超声波无损检测的基本依据是超声波传播速度与混凝土的密实程度存在着密切关系。在实际检测中，利用在混凝土中的超声波传播速度与其力学强度的内在联系，建立超声波声速与混凝土抗压强度相关关系并籍以推定混凝土的强度^[29]。

4.6.3.2 试验使用的仪器设备

采用瑞士生产的 TICO 超声波混凝土检测仪，产品型号：EP-09550。本仪器通过发射探头和接收探头来测试超声波在混凝土介质中的传播时间从而计算出传播速度。主要用于混凝土的无损检测，可以检测混凝土的均一性；混凝土的强度；混凝土的缺陷等。具有数字显示装置，便于进行声时测量。见图 4.25。

主要技术指标如下：

测试范围：0.1~6553.5 μ s；分辨率：0.1 μ s；电压脉冲：600V；脉冲速率：3/s；输入阻抗：1K Ω ；温度范围：-10 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C；6 节 LR 电池，1.5V，可以工作 60 小时；尺寸：325 \times 295 \times 105mm；重量：2.2kg。

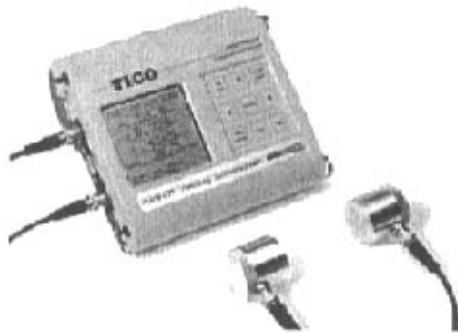


图 4.25 TICO 超声波检测仪

Fig 4.25 TICO ultrasonic instrument

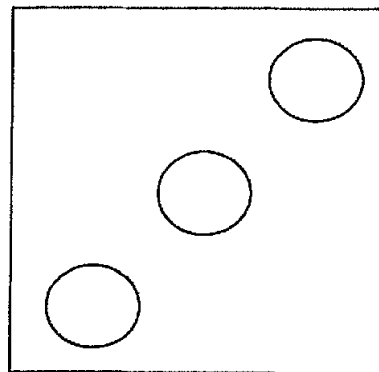


图 4.26 超声测点布置图

Fig 4.26 Disposal chart of ultrasonic test point

4.6.3.3 超声法测强曲线

将试验测得的声速值V和对试块抗压强度 f_{cu} 进行一元分析，分析结果如表4.31所示。

表4.31 V- f_{cu} 一元回归结果

Table 4.31 One dimension regressive result of velocity of sound and strength

模式	回归方程式	r	μ	δ (%)	e_r (%)
1	$f_{cu}^c = -146.32 + 40.006V$	0.93	1.008	3.58	4.58
2	$f_{cu}^c = 131.5 - 69.728V + 10.826V^2$	0.93	1.002	3.55	4.47
3	$f_{cu}^c = 0.1597V^{3.612}$	0.92	1.001	3.55	4.46
4	$f_{cu}^c = 1.5104e^{0.7131V}$	0.92	1.001	3.54	4.47

4.6.3.4 回归结果分析

回归得到的所有方程，从回归模式总体效果看，以直线型和多项式型为最佳，指数函数型、幂函数与之相差差不多。回归得到的曲线1，2，3和4，其线性相关系数分别为0.89，0.91，0.92，0.91；变异系数分别为3.58%，3.55%，3.55%，3.54%；相对标准差分别为4.58%，4.47%，4.46%，4.47%；均值分别为1.008，1.002，1.001，1.001。回归精度均较高，表明回弹与高强混凝土抗压强度之间存在很好的相关性。

4.6.4 回弹检测试验

4.6.4.1 引言

回弹法是瑞士工程师施密特发明的，所以也称施密特锤法。它是通过测定混凝土表面硬度来推算抗压强度的一种结构混凝土现场检测技术。国外对这一技术的研究和应用已有四十多年的历史，虽然近20年不少国家竞先研制了各种新型的混凝土非破损检测现代化仪器和测试方法，但传统的回弹法仍然不失其在现场应用的优越性。其主要优点是：仪器构造简单、测试方法易于掌握、检测效率高、费用低廉，影响因素较少，因而特别适用于施工现场对结构混凝土的强度进行随机的、大量的检验。回弹法被国际学术界公认为是混凝土无损检测的基本方法之一^[32]。现在在我国也已成为应用最广泛的无损检测方法之一。

回弹法的基本原理是：用一个弹簧驱动的重锤，通过弹击杆(传力杆)，弹击混凝土表面，并测出重锤被反弹回来的距离，以回弹值(反弹距离与弹簧初始长度之比)作为与强度相关的指标，来推定混凝土强度。由于测量在混凝土的表面进行，所以属于表面硬度法的一种。

4.6.4.2 试验使用的仪器设备

采用瑞士生产的 DIGI-SCHMIDT 2000ND 数显回弹仪，产品型号：EP-09540。DIGI-2000ND 是新一代的数字式回弹仪，它通过传感器在冲击测试中测出回弹值，用于检测混凝土抗压强度，精度高且重复性好。见图 4.27。

特点：电子数字显示；自动计算混凝土强度值和相关数值；存储量大，数据可传输到计算机进行后处理；仪器牢固耐用，耐候性好；精度高，提高效率，降低劳动强度；符合回弹法检测混凝土强度规程 JGJ/T23.2001 规范；中文操作界面。

技术参数：

能量：2.207Nm；压强度：10~60MPa；测试精度：±0.2R；重复性：±0.5R；温度范围：-10℃~60℃；尺寸：325×295×105mm；重量：3kg



图 4.27 数显回弹仪

Fig 4.27 Digital rebound instrument

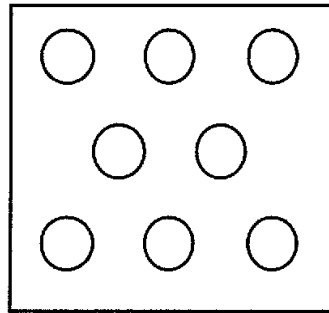


图 4.28 回弹测点布置图

Fig 4.28 Disposal chart of rebound test point

4.6.4.3 回弹法测强曲线

由于本次回弹法试验，测试龄期最长不超过90d，所以混凝土表层碳化深度较小，故不考虑碳化深度，只进行回弹值R与混凝土抗压强度 f_{cu} 的一元回归分析，考虑《回弹法检测规程》(JGJ/T23.2001)推荐模式，测强曲线回归如表4.32所示。

表 4.32 R- f_{cu} 一元回归结果

Table 4.32 One dimension regressive result of rebound and strength

模式	回归方程式	r	μ	$\delta(\%)$	$e_r(\%)$
1	$f_{cu}^c = -4.7241 + 1.2626R$	0.91	1.002	3.76	4.94
2	$f_{cu}^c = -17.73 + 1.794R - 0.0054R^2$	0.93	1.001	3.77	4.91
3	$f_{cu}^c = 0.8024R^{1.0958}$	0.90	1.001	3.76	4.93
4	$f_{cu}^c = 19.065e^{0.0223R}$	0.90	1.003	3.83	5.04

用下式计算回归方程式的平均相对误差 δ 和强度相对标准差 e_r ：

$$\delta = \pm \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{f_{cu,i}}{f_{cu,i}^c} - 1 \right| \times 100 \quad (4.13)$$

$$e_r = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{f_{cu,i}}{f_{cu,i}^c} - 1 \right)^2} \times 100 \quad (4.14)$$

式中： δ ——回归方程式的强度平均相对误差(%)，精确至0.01；

e_r ——回归方程式的强度相对标准差(%)，精确至0.01；

$f_{cu,i}$ ——由第*i*个试件抗压试验得出的混凝土抗压强度值(MPa)，精确至0.1MPa；

$f_{cu,i}^c$ ——由同一试件的平均回弹值 R_m 按回归方程式算出的混凝土的强度换算值(MPa)，精确至0.1MPa；

n ——制定回归方程式的试件数。

4.6.3.4 回归结果分析

从表 4.31 的回归结果中可以看出：回弹法回归得到的所有方程，从回归模式总体效果看，以直线型和抛物线型较好，幂函数和指数函数型型次之。回归得到的曲线 1、2、3 和 4，其线性相关系数分别为 0.91、0.93、0.90、0.90；平均相对误差(变异系数)分别为 3.76%、3.77%、3.76%、3.83%；相对标准差分别为 4.94%、4.91%、4.93%、5.04%；均值分别为 1.002、1.001、1.001、1.003。回归精度均较高，表明回弹值 R 与混凝土抗压强度 f_{cu} 有很好的相关性。因此，仅从相关性考虑，曲线 2 相关性最好，建议取该曲线为“双掺”混凝土回弹法的测强曲线。

4.6.5 超声—回弹综合法

4.6.5.1 引言

对混凝土强度影响因素的大量分析表明：混凝土强度是一个多要素的综合指标，它与弹性、塑性、材料结构的非均质性、孔隙的量和孔的结构及试验条件等一系列因素有关。因此，用单一的物理指标必然难以全面的反映这些要素，更不能确切的反映强度值。而且，混凝土材料某些因素所造成的影响，对于不同的单一指标来说是不同的，也有可能是截然相反的。所以人们就想到用较多的指标综合反映混凝土强度，这就是综合法的基本设想。所谓综合法就是采用两种或两种以上的非破损检测手段，获取各物理参量，与混凝土强度建立多维相关关系，从不同角度综合推定混凝土强度的一种方法。

国际上研究的两种方法并用的有回弹硬度法、压痕深度、共振频率等于超声波声速的综合法；有压痕深度、拉拔力、成熟度等与回弹值的综合法。但已达到实用化程度且研究最多、在工程实际应用最广泛、最成功的主要是超声一回弹综合法。

超声一回弹综合法是利用超声仪和回弹仪，测试混凝土的超声声速值和回弹值两个参数推定混凝土强度。与单一的回弹法和超声法相比，超声一回弹综合法具有以下 2 个特点：

(1) 采用超声一回弹综合法测定混凝土强度，既能反映混凝土的弹性、又能反映混凝土的塑性；既能反映表层状态，又能反映内部构造，所以能内外结合、较全面的反映混凝土的质量，还能弥补单一法在较低或较高强度区间的不足。

(2) 采用超声一回弹综合法可以抵消或减少某些因素对混凝土强度的影响，从而提高测强曲线的可信度，降低了测试误差，提高了测试精度，使不同条件的修正大为简化。

超声一回弹综合法检测结构混凝土强度，是 1966 年由罗马尼亚建筑及建筑经济科学研究所首次提出的^[33]。1971 年罗马尼亚颁布了《超声一回弹综合法确定混凝土强度技术规程》，从此，超声一回弹综合法开始受到各国科技工作者的重视，前苏联、东欧、美国、加拿大、日本等国都广泛开展了这项技术的研究，并在实际工程应用^[34]。其中日本 A1J(日本建筑学会)在手册中推荐使用的就是超声一回弹综合法。我国于 1976 年引进这一方法，在结合我国具体情况的基础上，许多科研单位进行了大量的研究试验。近十年来完成了多项科研成果，使该方法在结构工程质量检测中得以广泛的推广使用。1988 年，由中国工程标准化委员会批准了我国第一本《超声一回弹综合法检测混凝土强度技术规程》(CECS02:88)。由于超声一回弹综合法能较全面的、有效地评价混凝土质量，在国内多项工程混凝土强度检测中均采用这一方法，为工程质量事故的处理提供了重要依据。因此，超声一回弹综合法凭借其特有的优势，在混凝土强度非破损检测方面，将有广阔的发展前景。

4.6.5.2 综合法测强曲线

要确立混凝土试块抗压强度 f_{cu} ，声速值 V 和回弹值 R 三者之间的相关关系，有下列一些方程式可供选择^[18,19]：

$$f_{cu}^c = A + BV + CR \quad (4.15)$$

$$f_{cu}^c = Av^B R^C \quad (4.16)$$

$$f_{cu}^c = A \cdot e^{(Bv+CR)} \quad (4.17)$$

但由于式(4.16)、式(4.17)均是二元非线性回归方程，难以作回归统计，须先将它们作回归线性化处理。更明确地说，要确定曲线回归方程中的未知参数，需采用适

当的变量变换，把曲线回归方程化为线性回归方程，再用线性回归方程的方法去确定这些未知参数。对式(4.16)、式(4.17)二边取对数，即可转换为线性回归方程：

$$\ln f_{cu} = \ln A + B \ln v + C \ln R \quad (4.18)$$

$$\ln f_{cu} = \ln A + Bv + CR \quad (4.19)$$

经计算得到回归方程式如表 4.33 所示。

表 4.33 V、R- f_{cu} 二元回归结果

Table 4.33 Two dimension regressive result of ultrasonic-rebound method

模式	回归方程式	r	μ	δ	e_r
1	$f_{cu}^c = -91.331 + 23.512V + 0.592R$	0.95	1.001	3.07%	3.95%
2	$f_{cu}^c = 0.2353V^{2.236}R^{0.477}$	0.94	1.002	3.06%	4.00%
3	$f_{cu}^c = 3.6038e^{0.452V+0.009R}$	0.94	0.982	3.51%	4.34%

4.6.5.3 结果分析

与上述单参量回归方程对比，综合法在本试验中的回归效果均明显提高。因单参量方法会对某些因素反映偏高或偏低，如通常回弹法对混凝土表层 2~3cm 质量情况反映较好，对内部结构的反映较差，混凝土含水率提高，会使回弹值有所偏低，而超声法对混凝土内部的情况反应较灵敏，含水率增加会使声速有所偏高。所以双参量的综合法可使单参量方法得到一定程度的补偿，因此，理论上讲综合法的测试精度较单一法高，本试验的结果与此相符。

4.6.6 无损检测结果分析总结

本文采用了回弹法、超声法、超声一回弹综合法对 150 个“双掺”混凝土试块进行回弹、超声检测试验研究，并分别用多种回归模型进行回归分析比较，求得最佳“双掺”混凝土测强曲线公式。从回归分析结果可知，最佳“双掺”混凝土测强曲线为采用超声一回弹综合法所得的直线型回归曲线方程： $f_{cu}^c = -91.331 + 23.512V + 0.592R$ ，其均值为 1.001；线性相关系数为 0.95；变异系数为 3.07%；相对标准差为 3.95%。回归精度较高，表明声速值、回弹值与高强混凝土抗压强度之间存在很好的相关性。

第五章 结论与展望

5.1 结论

宁夏地区大部分区域混凝土受硫酸盐腐蚀严重, 但该地区缺乏抗硫酸盐水泥, 而且国内产量也很小, 价格较昂贵。根据这种情况本文分析研究了宁夏地区混凝土腐蚀的特点与机理, 以优质粉煤灰和高效减水剂“双掺”混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能研究为重点, 对“双掺”混凝土的工作性、标准养护情况下抗压强度的增长情况以及抗侵蚀性能进行了研究, 最后提出了“双掺”混凝土配合比, 大大改善其抗硫酸盐侵蚀性能, 既满足了工程需要, 又合理利用了工业废料, 节省了工程造价。此外, 本文还采用超声仪和回弹仪对“双掺”混凝土强度进行无损检测, 建立了超声、回弹和超声一回弹回归方程。

通过试验分析, 可以得出以下几点结论:

(1) 以优质粉煤灰和高效减水剂配制的“双掺”混凝土有较好的抗腐蚀性能, 试验表明: 粉煤灰掺量越高抗腐蚀性能越好, 当掺量为 60% 时, 其抗蚀系数 K 在 0.98 以上, 而当掺量为 0 时, $K=0.82\sim 0.93$ 。可见“双掺”混凝土对改善和提高宁夏地区普通水泥混凝土抗硫酸盐腐蚀能力是可行的。

(2) 大粉煤灰掺量的“双掺”混凝土的早期强度如标准养护 3d、7d、28d 的抗压强度同样可以达到甚至超过标准养护相应龄期的普通水泥混凝土的抗压强度, 而且“双掺”混凝土的后期强度具有很大的增长幅度, 尤其是大粉煤灰掺量的“双掺”混凝土。

(3) “双掺”混凝土的坍落度明显高于基准混凝土(不掺普通混凝土), 粘聚性和保水性良好, 可操作性强, 坍落度经时损失率低, 方便施工。

(4) 综合各种因素, 重点考虑抗硫酸盐腐蚀性能, 本文推荐粉煤灰掺量为 60% 的“双掺”混凝土作为宁夏地区抗腐蚀混凝土的配合比。

(5) 本研究提出的“双掺”抗腐蚀混凝土既能满足在工程上对强度和抗腐蚀性能的要求, 又能合理利用工业废料, 经初步分析可节约混凝土成本约 24%。

(6) 从回归分析结果可知, 最佳“双掺”混凝土测强曲线为采用超声一回弹综合法所得的直线型回归曲线方程: $f_{cu}^c = -91.331 + 23.512V + 0.592R$, 其均值为 1.001; 线性相关系数为 0.95; 变异系数为 3.07%; 相对标准差为 3.95%。

5.2 展望

由于本人水平及试验条件和时间的限制，论文有很多不完善的地方，有待今后进一步努力。关于混凝土抗硫酸盐结晶膨胀腐蚀性能的研究，还有很多细致复杂的工作需要完成。现结合作者的体会总结如下：

(1) 如果时间充足，应当进行“双掺”混凝土长期硫酸盐腐蚀试验，六个月、九个月、一年甚至三年、五年、十年。以考察硫酸盐介质对“双掺”混凝土长期腐蚀作用效果。

(2) 应该对“双掺”混凝土的其他耐久性方面进行系统的研究，如抗冻性、抗碳化性等。

(3) 采取微观测试及化学分析手段，对硬化浆体的孔结构及水化产物和结晶产物进行观察分析，以更加深入的了解混凝土受硫酸盐结晶膨胀腐蚀的过程和机理。

(4) 混凝土受腐蚀作用过程中，存在大量不确定因素（如温度、湿度、介质浓度等），在进一步研究的工作中，应加强对不确定性分析方法。

(5) 如果有条件，可以就试件在遭受荷载情况下的抗硫酸盐腐蚀性能进行研究。

(6) 如果有时间，可以多做一些组“双掺”混凝土试块，继续进行“双掺”混凝土无损检测方面的研究。

参考文献

1. 龚洛书, 柳春圃. 混凝土的耐久性及其防护修补[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 1990, 68-69.
2. 程云虹, 刘斌. 混凝土结构耐久性研究现状及趋势, 东北大学学报(自然科学), 2003, 24(6): 600-605.
3. Metha p k. Durability-Critical Issues for the Future, Concrete International, 1997, 19(7): 27-33.
4. Lamond J F. Designing for Durability, Concrete International, 1997, 19(11): 34-36.
5. Neville A M. Maintenance and Durability of Structures[J], Concrete International, 1997, 19(11): 52-56.
6. 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构的耐久性[M], 北京: 科学出版社, 2002, 7-9.
7. 陈朝晖, 黄河. 混凝土劣化对结构性能的影响[J], 重庆大学学报[J], 2003, 26(2): 42-47
8. 冯乃谦等, 使用混凝土大全[M], 北京: 科学出版社, 2001, 23-25.
9. B.M.莫斯科文等. 混凝土和钢筋混凝土的腐蚀及其防护方法, 北京: 化学工业出版社, 1988, 13-16.
10. Taylor H F W. Cement Chemistry[M], London: Academic Press, 1990, 36-37.
11. 肖纪美编著, 中国腐蚀与防护学会主编. 腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法[M], 北京: 化学工业出版社, 1994, 6-8.
12. 陈栓发. 高性能混凝土应力腐蚀与腐蚀疲劳特性研究[D], 西安: 长安大学, 2004, 5-6.
13. Mehta P K. Concrete: structure, properties, and materials Englewood Cliffs[M], N.J: Prentice-Hall, 1986.
14. 赵方冉, 王起才, 严捍东. 土木工程材料[M], 上海: 同济大学出版社, 2004.
15. 申爱琴. 水泥与水泥混凝土, 北京: 人民交通出版社, 2000, 115-119.
16. 黄河. 损伤理论在腐蚀混凝土力学性能研究中的应用[D], 重庆: 重庆大学土木工程学院, 2004.
17. 冯乃谦, 邢峰. 高性能混凝土技术[M], 北京: 原子能出版社, 2000.
18. 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M], 北京: 科学出版社, 2002.
19. 韩怀强, 蒋挺大. 粉煤灰利用技术[M], 北京: 科学出版社, 2001.

- 20.吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M], 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- 21.周啸尘, 王新友. 粉煤灰对高性能混凝土工作性的影响[J], 粉煤灰综合利用, 2003, (2).
- 22.李淑进, 施惠生. 粉煤灰混凝土耐久性的若干研究[J], 粉煤灰综合利用, 2003, (3).
- 23.唐明, 王博. 现代混凝土外加剂及掺合料[M], 沈阳: 东北大学出版社, 1999.
- 24.吴正直. 粉煤灰房建材料的开发与应用[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- 25.沈旦中. 粉煤灰优质混凝土[M], 上海: 上海科学出版社, 1992.
- 26.陈肇元, 赵国藩等. 混凝土结构耐久性设计与施工指南[M], 北京: 中国建筑工业出版社, 2004.
- 27.熊大玉, 王小虹. 混凝土外加剂[M], 北京: 化学工业出版社 2002, 68-69.
- 28.周俊龙, 杨德斌. 粉煤灰水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀的研究[J], 粉煤灰综合利用, 2002, (3): 18-20.
- 29.李金玉等. 高浓度和应力状态下混凝土硫酸盐侵蚀性的研究[A], 重点工程混凝土耐久性的研究与工程应用论文集[C], 北京: 中国建材工业出版社, 2001.
- 30.刘振清. 大掺量低质粉煤灰混凝土抗侵蚀性能研究及底质粉煤灰活化初探[D], 南京: 河海大学, 2000.
- 31.邱平等. 新编混凝土无损检测技术[M], 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- 32.侯宝隆, 蒋之峰. 混凝土的非破损检测[M], 北京: 地震出版社, 1992.
- 33.缪群, 李为社. 高强混凝土强度的无损检测技术研究, 混凝土, 1998, 23(6): 28-30.
- 34.回弹法检测混凝土抗压强度技术规程 (JGJ/T23-92), 北京, 1994.
- 35.欧阳东. 混凝土抗硫酸盐侵蚀试验的一种新方法[J], 腐蚀与防护, 2003, 24(9): 369-375.
- 36.王泽. 滨海盐渍地区抗硫酸盐侵蚀混凝土的研究与应用[J], 筑路机械与施工机械化, 2002, 19(3): 22-24.
- 37.石明霞, 谢友均, 刘宝举. 水泥-粉煤灰复合胶凝材料抗硫酸盐结晶侵蚀性[J], 建筑材料学报, 2003, 6(4): 350-355.
- 38.金祖权, 孙伟, 张云升, 赖建中. 氯盐、硫酸盐作用下高性能混凝土损伤研究[J], 工业建筑, 2005, 35(1): 5-7.
- 39.朱永斌, 孙兆雄, 葛毅雄 “双掺”普通水泥混凝土抗硫酸盐、镁盐侵蚀破坏微观结构的研究[J], 新疆大学学报, 1999, 22(2): 137-144.

40. 杨德斌等. 外加剂与矿物掺和料对混凝土抗硫酸盐侵蚀的有效性研究[J], 混凝土, 2003, (4): 12-15.
41. 吴朝忠. 混凝土剥落的手工修复, 四川建筑, 2004, 2(4): 1169-170.
42. 李小雷. 掺和料对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能地影响[J], 新型建筑材料, 2002, (4): 9-10.
43. 刘振清, 肖旺新. 用双掺技术提高混凝土抗硫酸盐侵蚀性的研究[J], 粉煤灰综合利用, 2001, (5): 28-29.
44. 郭小强. 基于人工神经网络的混凝土结构抗海水侵蚀性的试验研究[D], 天津: 天津大学, 2003.
45. 赵磊. 在役预应力混凝土桥梁的腐蚀研究[D], 郑州: 郑州大学, 2001.
46. 马继明. 高性能混凝土的抗硫酸盐、镁盐侵蚀研究[D], 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2005.
47. Chen S W. Untersuchungen zur Chemische corrosion und Spannungskorrosion von Hochleistungsbeton[D], Technische Universitat Wien, 1996.
48. U Schneider, G Scherpke, and S W Chen Zusammenhang zwischen. Gewichtsverlust, Festigkeitsabfall und Einlagerungsdauer beim losenden Ammoniumnitratingriff aufhochfesten Beton[J], Internationale Zeitschrift fur Bauinstandsetzen, 1997, (3): 371-380.
49. Joffe A, Kirpitschewa M W and Lewitsky M A. Deformation und Festigkeit der Kristalle[M], Z.Physik, 1924, (22): 286-304.
50. 庞传琴. 桥梁混凝土抗腐蚀性研究[D], 吉林: 吉林大学, 2005.
51. 何文. 混凝土耐盐结晶膨胀腐蚀性能研究[D], 长沙: 湖南大学, 2004.

致 谢

本论文是在我的导师刘斌教授的精心指导和亲切关怀下完成的。导师渊博的学识、严谨的治学态度和耐心的指导方式，使学生受益匪浅。两年半的研究生学习生涯即将结束，总感觉到对先生的栽培在学业上没有太多的回报，问心有愧。在学位论文脱稿之际，谨向刘老师表示最衷心的感谢和深深的敬意！

在本文的试验以及论文写作过程中，得到了东北大学资土学院结构工程研究所程云虹副教授以及岩土工程研究所沙成满副教授、宋建副教授等各位老师的极大帮助，在此深表谢意。同时也得到了师兄韩桂武、师姐范鹤、同窗刘福东、张立春以及舍友徐宇鸣、赵毓成、刘心亮、唐宗鹏等同学的大力帮助，在此一并感谢。

特别感谢东北大学土木工程学院的各位老师，在四年的本科和两年半的研究生学习生涯中得到他们的指导。

特别感谢实验室诸位老师和师弟马福军、王成、闫俊、白如云，在试验过程中，得到了他们的协助，使试验顺利完成。

特别感谢远在家乡的亲人，由于他们对我学业的支持和生活的关怀，使我能顺利完成学业！

在此，也向所有关心和帮助过我的老师、同学和朋友表示衷心的感谢！

本文在写作期间，参考了大量的国内外文献资料，在此向文献资料的作者付出的辛勤劳动致以诚挚的谢意。

最后感谢百忙之中细心审阅论文和参加答辩的各位专家、教授！