

# 复合胶凝材料性能研究现状简述

郑楚茂<sup>1</sup>, 邓旭华<sup>1</sup>, 唐林洋<sup>1</sup>, 王芳利<sup>1</sup>, 武献鹏<sup>2</sup>

(1. 广东基础新成混凝土有限公司, 广州 510450)

(2. 广东工业大学, 广州 510006)

**摘要:** 混凝土是当今社会用量最大的建筑材料之一。然而预拌混凝土行业属于高能耗、污染相对严重的低门槛行业, 对如今倡导的低碳理念带来较大的挑战。水泥是混凝土中重要的原材料, 生产过程会产生大量的 CO<sub>2</sub> 排放和能源消耗, 因此采用复合胶凝材料代替水泥制备混凝土是混凝土实现低碳化的关键环节。本文通过对可代替水泥制备混凝土的复合胶凝材料的研究进展进行总结, 并阐述它们目前研究的不足进而提出未来展望, 为复合胶凝材料未来的应用提供依据。

**关键词:** 复合胶凝材料; 力学性能; 耐久性; 低碳

**中图分类号:** TQ177

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1671-2439(2023)02-045-04

**作者简介:** 郑楚茂 (1977—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事建筑材料研究, 电子邮箱 352996763@qq.com。

## State-of-the-arts of Research on Material Properties of Composite Cementitious Materials

ZHENG Chu-mao<sup>1</sup>, DENG Xu-hua<sup>1</sup>, TANG Lin-yang<sup>1</sup>, WANG Fang-li<sup>1</sup>, WU Xian-peng<sup>2</sup>

(1. Guangdong Foundation New Concrete Co., Ltd., Guangzhou 510450)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

**Abstract:** Concrete is one of the most widely used building materials in today's society. However, the ready-mixed concrete industry is a low-threshold industry with high energy consumption and relatively serious pollution, which poses a great challenge to the low-carbon concept advocated today. Cement is an important raw material in concrete, the preparation process will produce a lot of CO<sub>2</sub> emissions and energy consumption, so the use of composite cementitious materials instead of cement to prepare concrete is a key link to achieve low carbonization of concrete. This paper summarizes the research progress of composite cementitious materials that can replace cement to prepare concrete, and expounds the shortcomings of their current research and puts forward the future prospects, providing basis for the future application of composite cementitious materials.

**Keywords:** composite cementitious material; mechanics performance; durability; low carbon

水泥是混凝土中最重要的原材料, 随着我国各地混凝土产量的不断提高, 水泥的用量也越来越大。据统计, 2011~2020 年的十年间, 我国生产水泥总量达到 232.4 亿吨, 占全世界水泥总产量的 55.6%, 是名副其实的“水泥大国”<sup>[1]</sup>。

然而, 生产水泥的原材料主要包括粘土和石灰石, 两种原材料都属于不可再生资源, 且原材料的开采也会造成很严重的自然环境破坏。

此外, 水泥生产过程会产生大量的能耗, 主要是煤炭和电力资源。据统计, 水泥工业生产的能耗约占全球工业总能耗的 8.5%。

水泥的生产过程对环境影响最大的因素莫过于大量的碳排放。据调查研究, 目前我国每生产 1 吨

水泥会产生 0.86 吨 CO<sub>2</sub> 排放。而我国在 2011~2020 年的十年间, 生产水泥总量达到 232.4 亿吨, 按此计算, 2011~2020 的十年间因生产水泥导致的 CO<sub>2</sub> 排放量达到了约 199.9 亿吨。放眼全球, 水泥工业产生的 CO<sub>2</sub> 排放量占全球总碳排放量的 7.83%。

2021 年 10 月, 国务院发布了《2030 年前碳达峰行动方案》(国发[2021]23 号), 在“推动建材行业碳达峰”章节, 明确提出了“低碳混凝土”的概念, 也意味着“低碳混凝土”将在我国实现“双碳”的目标中担任重要角色。而使用优质的低碳胶凝材料代替水泥制备混凝土从而减少水泥用量也将是混凝土实现“低碳化”的关键环节<sup>[2]</sup>。

目前国内外学者主要研究复合胶凝材料来替代

水泥制备低碳混凝土。本文将侧重对现有研究进行归纳总结,并进一步提出研究现状的不足及未来发展方向,对未来低碳混凝土的发展及应用具有重要意义。

## 1 复合胶凝材料

复合胶凝材料是采用辅助胶凝材料代替部分水泥熟料制备出的一种胶凝材料。常用的辅助胶凝材料包括有粉煤灰、矿渣、石灰石粉、硅灰等。

## 2 复合胶凝材料力学性能

目前已有大量针对复合胶凝材料本身及其制备混凝土的力学性能的研究。

经研究,采用适量矿渣代替硅酸盐水泥制备的复合胶凝材料可提高混凝土的力学性能。程素丽<sup>[3]</sup>用40%掺量矿渣代替同等质量水泥制备了矿渣混凝土,将其分别放在淡水及硫酸盐环境中进行养护,两种环境下的混凝土在7d、30d、60d、90d、180d等不同龄期下的抗压强度相较基准混凝土分别提高了9.7%、17.1%、13.3%、6.0%、5.3%及11.7%、23.0%、22.5%、16.1%、22.2%。并且,在矿渣中加入少量石膏和石灰制备矿渣复合胶凝材料,并对其采用机械球磨及掺入不锈钢渣进行改性的方法可使其力学性能达到更佳的效果。这是因为机械活化可使矿渣复合胶凝材料的微观结构更加致密,其整体强度随球磨时间的延长逐渐增长至趋于稳定;而不锈钢渣可改善矿渣胶凝材料的水化作用,使其生成更多水化C-S-H凝胶和针状棒钙矾石,以增强其后期强度。

粉煤灰作为辅助胶凝材料可填充水泥颗粒间的孔隙,从而提升混凝土的密实度,并且粉煤灰中的活性硅酸盐玻璃体还可与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生火山灰效应生成强度更高的水化硅酸钙凝胶,可提高混凝土机械性能。然而,强度发展缓慢目前仍是高掺量粉煤灰复合胶凝材料发展的主要问题,主要原因是硅酸盐水泥提供的低碱度不能有效激活粉煤灰的火山灰反应。针对此问题,Tan<sup>[4]</sup>提出对硅酸盐水泥采用湿法研磨的方法进行处理,使硅酸盐水泥具有更高的反应性和填充效应,将湿磨后的超细水泥代替15%同等质量的普通硅酸盐水泥制备50%硅酸盐水泥和50%粉煤灰掺量的粉煤灰复合胶凝材料,研究得出其3d和28d龄期的抗压强度相比

同样龄期未掺加湿磨水泥的粉煤灰复合胶凝材料分别提高了53.8%和39.1%。此外,添加诸如纳米 $\text{SiO}_2$ 、纳米C-S-H晶种等纳米颗粒及三元外加剂(如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{CaCl}_2$ )也可增强粉煤灰复合胶凝材料的力学强度。

采用石灰石粉作为辅助胶凝材料制备复合胶凝材料,将其用于制备混凝土可发生以下几种效应:

(1)微晶核效应:石灰石粉可吸附水泥熟料水化产生的 $\text{Ca}^{2+}$ ,降低离子浓度;(2)填充效应:石灰石粉可填补水泥颗粒间的孔隙,降低孔隙率;(3)分散效应:石灰石粉可置换出水泥包裹的水分从而降低水的用量;(4)化学效应:石灰石粉制备胶凝材料可与水泥熟料中的铝相反应,增加结构密实度。王靖凯<sup>[5]</sup>对石灰石粉的细度及石灰石粉替代水泥的不同掺量对胶凝材料的力学性能影响进行了研究,得出随着石灰石粉的替代量增大,胶凝材料的抗压、抗折强度反而降低,但随着比表面积增大,其抗压、抗折强度将会提高。

硅灰具有火山灰活性高、比表面积大、颗粒细度小的特点。采用硅灰代替部分硅酸盐水泥制备复合胶凝材料,将其应用在混凝土中,混凝土的抗压强度随硅灰替代量的增加先增加后减小,劈裂-抗拉强度随硅灰替代量的增加先增加后趋于平缓,二者都是硅灰替代量10%时效果达到最佳。有学者分别采用 $\text{SiO}_2$ 含量为86.3%的硅灰和 $\text{SiO}_2$ 含量为96%的高纯硅灰代替同等质量水泥制备混凝土,研究得出当硅灰替代量为10%时,混凝土抗压强度和劈裂-拉伸强度相比普通硅酸盐混凝土分别提高了26.7%和40.7%;当高纯硅灰替代量为10%时,混凝土抗压强度和劈裂-拉伸强度相比普通硅酸盐混凝土分别提高了44.7%和57.4%。

若采用多种辅助胶凝材料进行复配制备复合胶凝材料,可使各辅助胶凝材料优势互补,使制备出的复合胶凝材料能更好地应用在低碳混凝土的制备及其应用中。Ma<sup>[7]</sup>将硅灰掺入水泥-粉煤灰体系中复合制备了胶凝材料,研究发现少量硅灰可以提高粉煤灰复合胶凝材料的后期强度,掺量为2%时养护28d后力学性能提高了15.56%。然而,少量硅灰的掺入却使粉煤灰复合胶凝材料的早期强度略有下降,早期强度低本身也是限制粉煤灰水泥应用的一

大劣势。针对于此，有研究发现，5%的超细偏高岭土能显著促进粉煤灰-水泥复合胶凝材料的水化，使其形成更致密、早期抗压强度更高的基体，并且偏高岭土的颗粒越细，其火山灰含量就越高，复合胶凝材料的早期强度越高。

类似于此，目前有很多采用偏高岭土与其它辅助胶凝材料复合制备胶凝材料的研究。研究表明钢渣粉及偏高岭土结合可表现出更好的微集料填充效应和火山灰活性，将其应用在再生骨料混凝土中显著改善了其后期抗压强度。Gupta<sup>[8]</sup>用偏高岭土、硅灰及磨粒高炉矿渣替代同质量水泥复合制备了胶凝材料，并得出最佳配合比为15%偏高岭土、25%硅灰和25%磨粒高炉矿渣，制备出的混凝土养护7d时抗压强度为31.1MPa，养护28d时抗压强度为47.6MPa，比普通混凝土的抗压强度提高了19%。

由煅烧粘土、石灰石粉和水泥熟料为主要成分制成的LC3水泥是近些年来建筑材料领域的热点，其经典配比为50%水泥熟料、30%煅烧粘土、15%石灰石粉、5%石膏。研究表明采用LC3替代普通硅酸盐水泥制备的高强度应变硬化水泥基复合材料相比普通硅酸盐水泥基的HSHCC尽管抗压强度略有降低，但抗折强度却有一定程度的提升，总的来说二者力学性能差距不大，因此表明LC3在高性能水泥基复合材料中具有很高的应用潜力。有学者研究了一种配比为55%水泥熟料、30%煅烧粘土、15%石灰石粉的非严格意义LC3取代普通硅酸盐水泥制备工程水泥基复合材料的可行性，结果表明LC3基的ECC早期强度发展较快，养护7d的抗压强度相比3d提高了近一倍，但在28d后抗压强度却降低，因此还需重新设计基底配方进行研究以提高其后期力学性能。

### 3 复合胶凝材料抗氯离子侵蚀性能

与普通硅酸盐水泥混凝土相同，采用复合胶凝材料制备混凝土，其耐久性是影响工程使用寿命的关键，关乎建筑结构在不同环境条件下长期使用的安全性及功能性<sup>[9,10]</sup>。

目前的很多研究表明，复合矿物掺合料可以增强混凝土的抗氯离子侵蚀性能。衡量氯离子渗透性能可采用非稳态氯离子迁移系数(D值)作为指标，D值越大，抗渗性越差。经前人研究，采用矿渣粉

和粉煤灰作为辅助胶凝材料制备混凝土，一定范围内D值随矿渣粉含量的提高而降低，随粉煤灰含量的提高而增大，这表明矿渣粉含量的增加可使混凝土的抗氯离子渗透性能提升，而粉煤灰则相反。将矿渣粉应用于C30和C45等级的混凝土中发现，其掺量占总胶凝材料的37.5%、31.9%时分别对两种等级的混凝土抗渗性提升效果最佳。

除粉煤灰和矿渣粉外，也有研究表明，石灰石粉做辅助胶凝材料对混凝土的孔隙结构有很大影响，可影响混凝土后期耐久性。由于石灰石粉填充颗粒会对基体弯曲度造成影响，因此会降低氯离子扩散系数。但研究发现掺了石灰石粉的混凝土长期(长达5年)氯离子渗透性高于普通水泥混凝土，这是由于其孔结构较粗，产生的C-S-H较少，从而导致氯离子结合能力降低。此外，在一定水胶比条件下，若采用石灰石粉作为辅助胶凝材料制备混凝土，其抗氯离子性能与石灰石粉掺量成反比，而通过降低水胶比，可使石灰石粉掺量24%制备的复合胶凝材料混凝土的抗氯离子渗透性能达到与普通硅酸盐水泥混凝土差不多的水平。

### 4 复合胶凝材料抗硫酸根侵蚀性能

近年来随着海洋工程建设的蓬勃发展，用于海水环境中的混凝土材料耐久性越来越受到人们的关注，而对其产生影响的一大因素就是海水中硫酸根离子的侵蚀。

根据已有成果，采用粉煤灰、矿渣作为辅助胶凝材料都可对海水中的硫酸根离子起到较好的抵抗作用，且矿渣对侵蚀后期混凝土的严重损伤有较好的抑制效果。前人研究表明，粉煤灰及矿渣复掺大于二者单掺制备混凝土的抗硫酸根离子的侵蚀性，当粉煤灰掺量10%、矿渣掺量30%时混凝土的孔径分布最优，抵抗海水侵蚀的效果最好。除矿渣粉外，在粉煤灰复合胶凝材料中掺入膨润土也可显著提高混凝土的抗硫酸盐侵蚀性。前人采用粉煤灰/水泥=1.8的质量比制备复合胶凝材料，并掺入3%的膨润土制备了工程水泥基复合材料，其表现出了较强的抗硫酸根离子侵蚀性能。

除粉煤灰和矿渣粉外，硅灰制备复合胶凝材料也可提高混凝土的抗硫酸根离子侵蚀性，而石灰石粉的掺入对此性能并无明显提升。

## 5 复合胶凝材料抗碳化性能

混凝土结构的碳化是CO<sub>2</sub>与混凝土中胶凝材料的水化产物之间发生的一种反应过程。

采用适量的粉煤灰或矿渣制备复合胶凝材料,研究表明二者都可使混凝土的碳化深度随养护龄期的增加先升高后降低,这是由于二者可使混凝土孔隙溶液的初始碱度降低,而在中后期二者的二次水化可使混凝土获得更密集的孔隙结构。

然而,采用钢渣作为辅助胶凝材料会对混凝土的碳化性能产生不利影响,碳化深度随钢渣置换率的增加而增加,这是由于钢渣使混凝土中Ca(OH)<sub>2</sub>含量降低。但是研究表明硅粉可以减轻钢渣对混凝土抗碳化性能的负面影响。

## 6 复合胶凝材料抗冻性能

对于寒区基础建设,抗冻性能一直是胶凝材料及混凝土的研究重点。有学者研究了石灰石粉、硅灰和粉煤灰等复合胶凝材料对碾压混凝土的抗冻性影响,采用了20%石灰石粉+20%粉煤灰(LF)、5%硅灰+35%粉煤灰(SF)、20%石灰石粉+5%硅灰+15%粉煤灰(LSF)三种配比制备复合胶凝材料,结果表明LSF对混凝土抗冻性提升效果最好,而SF的抗冻性最差,因此可知粉煤灰不利于混凝土的抗冻性,而石灰石和硅灰两种辅助胶凝材料对混凝土抗冻性提升是有益的,但两种材料的最佳掺量还需日后进一步研究,有研究表明,对掺入复合矿物掺合料的混凝土采用蒸汽养护的方式可提高其抗冻性。采用粒化高炉矿渣和粉煤灰制备的复合胶凝材料,用其制备混凝土并在蒸汽40℃的条件下进行养护,质量损失率可随冻融循环次数的增加而降低,最大损失率为1.41%。

## 7 复合胶凝材料存在的不足及展望

复合胶凝材料的研究目前还存在一些问题。即在复合胶凝材料的制备中,若采用大量工业固体废弃物代替同等质量的硅酸盐水泥熟料,则硅酸盐水泥熟料的掺量将下降,而随着硅酸盐水泥熟料掺量的下降会导致复合胶凝材料的力学性能将大大降低。此外,针对混凝土抗碳化耐久性的研究发现,当水泥被不少于胶凝材料总量20%的复合矿物掺合

料取代时,其内孔溶液的碱度随着矿物掺合料含量的增加而降低。也就是说,水泥替代品越多,碳化深度越大。

目前来看,复合胶凝材料中的工业固体废弃物掺量还普遍很难高于50%。因此复合胶凝材料中大量活性的工业固体废弃物的掺量还十分有限。

综上,更好地降低复合胶凝材料中硅酸盐水泥熟料的掺量及制备出更多性能优良可比肩纯水泥胶凝材料的复合胶凝材料,并将其得以推广提高其利用率是未来复合胶凝材料发展的重要方向。

### 参考文献

- [1] 刘作毅. 水泥产量变化解读(上)[J]. 中国建材, 2021, (08): 101-107.
- [2] 混凝土低碳化哪个环节最关键[J]. 江西建材, 2021, (12): 2.
- [3] 程素丽. 矿渣混凝土力学性能及抗硫酸盐侵蚀性能研究[J]. 新型建筑材料, 2021, 48(09): 60-62+104.
- [4] Hongbo Tan, Chao Du, Xingyang He, Maogao Li, Junjie Zhang, Zhengqi Zheng, Ying Su, Jin Yang, Xiufeng Deng, Yingbin Wang. Enhancement of compressive strength of high-volume fly ash cement paste by wet grinded cement: Towards low carbon cementitious materials[J]. Construction and Building Materials, 2022, 323: 126458.
- [5] 王靖凯, 徐清. 石灰石粉的细度和替代量对水泥性能影响试验研究[J]. 中国水运(下半月), 2021, 21(05): 131-133.
- [6] Supit S W M, Rumbayan R, Ticoalu A. Mechanical properties of cement concrete composites containing nano-metakaolin[C]. Proceeding of 3rd International Conference on Construction and Building Engineering, 2017.
- [7] Xiaodong Ma, Tingshu He, Yongdong Xu, Renhe Yang, Yuhao Sun. Hydration reaction and compressive strength of small amount of silica fume on cement-fly ash matrix[J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 16: e00989.
- [8] Mohit Gupta, Akash Yadav, Sapna Yadav. Experimental investigation on mechanical property of concrete with the hybrid supplementary cementitious material[J]. Materials Today: Proceedings, 2022.
- [9] 陈机构. 含气量对机制砂混凝土耐久性能的影响[J]. 广州建筑, 2021, 49(06): 49-52.
- [10] 熊哲, 麦广浩, 陈晓攀, 等. GFRP筋与海水海砂混凝土的黏结疲劳性能[J]. 中国公路学报, 2022, 35(02): 259-268