

特约专栏

# 先进水泥及先进水泥基材料的研究进展

姚 燕

(中国建筑材料科学研究总院 绿色建材国家重点实验室, 北京 100024)

**摘 要:** 介绍了有关先进水泥和先进水泥基材料的探索和研究进展。消纳工业废渣的低环境负荷水泥技术、高胶凝性高钙水泥熟料体系的研究、高贝利特水泥的研究和应用、地聚合物的深入开发等成果反映了我国在水泥科学领域的突破。水泥基材料的研究进展主要体现在多因素协同作用下水泥基材料性能劣化和寿命预测的研究、大流动度自流平混凝土的研究、改善水泥基材料体积稳定性的研究、高延性纤维增强水泥基复合材料的研究方面。水泥和水泥基材料近期研究重点将主要集中在与节能减排、环保利废有关的新设备、新材料和新技术方面; 水泥基材料的抗裂性和耐久性, 功能性复合材料的开发也将是研究的重点。

**关键词:** 高胶凝性水泥熟料; 高贝利特水泥; 体积稳定性; 寿命预测

**中图分类号:** TQ172.7; TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)09-0001-08

## The Progress in the Research of Cement and Cementitious Materials

YAO Yan

(State Key Laboratory of Green Building Materials, China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

**Abstract:** Approaches and progress in the research of advanced cement and cementitious materials in China are introduced in this paper. Recent research focus in cement science are introduced, such as low environmental impact cement which utilized amount of industrial waste as addition of cement, cement clinker system with high cementing property, high-belit cement, geopolymers with low alkali content and high strength. Researches in advanced cementitious materials cover as follows: performance degradation and life prediction under synergistic action of stress and chemical action, self-compacting concrete, improvement of volume stability, high ductility engineered cementitious composite materials. Future directions of research on cement and cementitious materials will focus on new materials, advanced technologies and complete equipments about energy saving and environment protection. Studies on functionality composites, cracking-resistance and durability of cementitious materials are also the important research area.

**Key words:** high cementing property; high-belit cement; volume stability; life prediction

## 1 前 言

水泥和水泥基复合材料混凝土是人类历史上使用最大宗的建筑材料,对国民经济的发展起着重要的作用。水泥基复合材料采用水泥作为主要胶凝材料和基体,通过各种复合措施制成具有优异的物理、力学性能和耐久性的无机材料,在各种结构工程、建筑构件和制品中得到广泛应用。当今世界水泥工业的发展是以节能、降耗、环保为中心,走可持续发展的道路。与此相适应,水泥和水泥基材料的研究也非常活跃,研究重点集中在低能耗水泥和水泥的高性能化,抗裂水泥基材料、高延性水泥基材料,工业及城市废弃物在水泥基材料中的资

源化利用等方面,同时,研究所取得的成就有力地推动了水泥材料科学与技术的发展。

## 2 先进水泥的研究进展

### 2.1 消纳工业废渣的低环境负荷水泥技术

国际水泥工业的发展趋势是以节能、降耗、环保、改善水泥质量和提高劳动生产率为中心,实现清洁生产和高效率节约化生产,走可持续发展的道路。研究的重点是围绕水泥工业节能降耗、减少有害气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_x$ 等)排放以及低品位原燃料、工业废弃物的资源化利用等方面,具体表现在两个方面:一是水泥工业的新型干法水泥生产技术向着大型化、节能化以及自动化方向发展,如高效预热分解系统、蓖式冷却机、新的熟料烧成方法如流态化床和喷腾炉烧成技术、高效除尘技术等的应用;二是以水泥的节能和高性能化

弃物的资源化利用为研究开发重点。两者相辅相成,推动了水泥工业的可持续发展。

随着全球经济的发展和工业化进程加快,每年都有大量的废渣排放,主要有粉煤灰、炉渣、高炉矿渣、钢渣、磷渣、煤矸石、特种冶金渣、电石渣、锂渣、碱渣等。为了保护环境、变废为宝和可持续发展,世界各国水泥学者已开展了大量的研究工作并取得大量的研究成果,已应用于水泥混凝土生产中。我国自 20 世纪 50 年代就开始了利用工业废渣的研究,对量大面广的一些工业废渣,如粉煤灰、矿渣等的综合利用已经形成了一系列相当成熟的技术,并已广泛应用于水泥生产中。

在可持续发展已成为人类共识的今天,近年来,我国水泥基材料工作者重点研究了煤矸石、钢渣、磷渣<sup>[1-8]</sup>等工业废弃物在水泥生产中应用的可能性,得到了非常可喜的结果。经过研磨和活化等工艺,开辟出能够调节水泥性能的新的辅助胶凝组分,能大量地取代水泥熟料。在有效消化这些废弃物的同时,还研究开发出了低资源消耗、低环境负荷以及极具性能特色的水泥。

## 2.2 高胶凝性高钙水泥熟料体系的研究

国家重点基础研究发展规划 973 项目“高性能水泥制备和应用的基础研究”重点关注开发高胶凝性水泥熟料体系,建立由高胶凝性水泥熟料与低钙的性能调节型材料共同构成的强度与耐久性兼优的高性能水泥材料新体系,实现水泥和水泥基材料的高性能化和生态化。

高胶凝性水泥熟料的研究主要集中在  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  硅酸盐熟料矿物体系<sup>[9-15]</sup>,主要技术路线是将熟料中  $\text{C}_3\text{S}$  的含量提高到 70% 左右,通过掺杂技术实现新型干法水泥生产工艺条件下的煅烧(见表 1)。通过大量的研究,高胶凝性、高  $\text{C}_3\text{S}$  含量硅酸盐水泥熟料矿物体系的研究取得了重大技术突破:建立了  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  体系高  $\text{C}_3\text{S}$  熟料体系矿相匹配优化理论和适用于实际水泥生产的熟料率值控制方法;建立了高胶凝性、高  $\text{C}_3\text{S}$  硅酸盐水泥熟料矿物体系的掺杂理论和技术,发现了硅酸盐熟料体系的高温掺杂效应和低温矿化效果的差异,在此基础上提出了实现高  $\text{C}_3\text{S}$  含量

表 1 掺杂氟和磷的高  $\text{C}_3\text{S}$  含量熟料的性能

Table 1 Properties of portland cement with superhigh  $\text{C}_3\text{S}$  doped little amount of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$

No	$\text{C}_3\text{S}$ (w/%)	Doped impurity( w/%)			Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
		$\text{SO}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	3 d	28 d	3 d	28 d
F1	72.2	0.13	0	0	5.5	9.5	31.3	65.4
F3	71.8	0.13	0.61	0.32	5.9	10.3	34.3	70.9
F9	71.5	0.13	0.61	0.63	6.2	9.5	36.4	70.6

硅酸盐水泥熟料高胶凝化的多元复合掺杂理论;建立了由于  $\text{C}_3\text{S}$  晶格畸变形成  $\text{C}_3\text{S}$  在固溶体晶体中的高对称性、从而实现矿物高度介稳化和高活性的高胶凝化理论。目前已实现在工业化生产中,在熟料中  $\text{C}_3\text{S}$  含量 70% (w/% 以下同)左右的情况下,熟料 28 d 抗压强度达到 70 MPa 以上。

## 2.3 低热硅酸盐水泥的研究和开发

目前,国内外都在开发节能的硅酸盐矿物体系。中国建筑材料科学研究院借助国家“九五”和“十五”科技攻关项目的支持,研制、开发了低热硅酸盐水泥(即高贝利特水泥),并应用于国家重点工程,在此领域取得了重大突破<sup>[16-21]</sup>。

高贝利特水泥(HBC)是以节能为中心开发出的一种新型水泥,其熟料体系的烧成温度低、易磨性好,有利于实现水泥工业节能、环保。该水泥降低了熟料组成中  $\text{CaO}$  的含量,即相应增加了低钙贝利特矿物的含量,有效降低了熟料的烧成温度,减少了生料石灰石的用量,从而降低了熟料烧成热耗。该水泥与通用硅酸盐水泥(PC)同属硅酸盐水泥体系,即熟料矿物也是由  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  组成,两者不同之处主要是:高贝利特水泥是以贝利特矿物( $\text{C}_2\text{S}$ )为主,其含量在 50% 左右(见表 2)。低热硅酸盐水泥的研制成功,在制备工艺上解决了  $\text{C}_2\text{S}$  矿物的活化以及高活性晶型的常温稳定这两个国际难点,并首次实现了在水泥回转窑系统直接制备高活性、高性能、低热硅酸盐水泥熟料。以硅酸二钙为主导矿物的低热硅酸盐水泥在制备工艺上具有低资源能源消耗、低环境负荷和低综合生产成本等特点,其烧成温度为 1 350 ℃ 左右,比通用硅酸盐水泥工艺低 100 ℃,烧成过程中  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  等废气排放量降低 10% 以上;在水泥性能上,低热硅酸盐水泥 28 d 抗压强度与通用硅酸盐水泥相当,后期强度高出通用硅酸盐水泥很多(见表 2),而水泥的水化热低于通用硅酸盐水泥 20% 以上,实现了水泥的低热、高强。此外,由于熟料中的  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$  含量低,因而低热硅酸盐水泥还具有优异的

表 2 HBC 与 PC 水泥的矿物组成与强度

Table 2 Comparisons of mineral composite and strength between HBC and PC

	Mineral composites( w/%)				Flexural strength/ compressive strength/MPa		
	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$	3 d	28 d	1 a
HBC	24.69	52.96	3.27	15.72	4.4/ 20.5	8.6/ 59.8	11.1/ 90.9
PC	52.36	24.49	8.40	10.40	6.4/ 38.4	8.3/ 61.5	9.4/ 74.5

抗硫酸盐性能、抗折强度高,干缩低、耐磨性能好等特性,尤其适用于水泥混凝土路面混凝土、水工大体积混凝土等的应用。

## 2.4 硅铝聚合材料研究

以高岭土和矿渣、粉煤灰等为主要原料合成的硅铝聚合材料是一种节能减排效果非常显著的材料:煅烧温度低,不超过1000℃,甚至无需煅烧,CO<sub>2</sub>排放量少,因不需要石灰石原料,其排放的CO<sub>2</sub>仅为硅酸盐水泥的1/5甚至更低;高温反应容易进行,工艺流程短;天然资源消耗低,可以不消耗天然资源,仅使用二次资源。除显著的节能减排特点外,其在性能上还具有如下优点<sup>[22-25]</sup>:抗渗性能优良,其抗渗等级高于硅酸盐水泥的0.2~1.2 MPa;因其不产生钙矾石和硫酸盐矿物,也不析出Ca(OH)<sub>2</sub>,在酸性溶液和有机溶剂中都表现出良好的化学稳定性;耐高温性能好,能耐500~700℃的高温;快硬早强,某些配方的4 h强度可达15~20 MPa;良好的重金属固结能力,可作为放射性核废料及危险废弃物的固封材料。该材料的潜在应用领域较为广阔,主要涉及建筑工程、道路工程以及某些特殊工程。

目前,该类材料的制备技术及相关基础理论已经取得巨大进展。原料来源更加广泛,矿渣、粉煤灰等大宗工业“废弃物”已经成功用于制备硅铝聚合材料,诸如伊利石的天然硅、铝质矿物也可用作硅铝聚合材料的制备原料<sup>[26]</sup>。制备技术相对完善<sup>[27-30]</sup>,在碱的种类及掺量、水玻璃模数、养护制度等技术参数和以SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>或M<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M指碱金属离子), H<sub>2</sub>O/M<sub>2</sub>O为参数的组成配比设计等方面都取得了规律性结果,如碱金属的氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐均有相当的激发能力。机理研究比较深入,硬化浆体微观结构发展<sup>[31]</sup>,硅、铝的配位状态和硅、铝的多面体聚合状态<sup>[32]</sup>,聚合反应动力学及其模型<sup>[33-34]</sup>,无机碱金属盐、碱金属离子、温度等因素对聚合反应过程、反应产物及材料性能的影响<sup>[35-36]</sup>等多方面都进行了较深入的研究。经硅铝聚合反应后,铝的配位数由偏高岭土中的4, 5, 6转变为5;高硅铝比会延缓聚合反应的初始速度,而钠、钾对硅铝聚合反应速度的影响无异;常温下钙盐会促进硅铝聚合反应,提高材料强度,而在高温下其作用恰恰相反。澳大利亚陶瓷协会已经推出用这种材料制造的产品,并进入产品推广应用阶段。

中国建筑材料科学研究总院张文学等人利用800℃下煅烧1 h的铝土矿选尾矿为原料,以20%的模数为1.8的水玻璃为激发剂,复掺35%的矿渣微粉,在常温条件下可制备得到28 d抗压强度和抗折强度分别达到

60.2 MPa和10.2 MPa的硅铝聚合材料。聚合反应生成以钙、硅、铝、氧等为主要组分的凝胶,这些尺寸细小、相互交错的片层结构及大量生成的凝胶是强度增长的本质原因。该材料具有优良耐化学侵蚀性能,在硫酸盐环境中强度发挥稳定,保留值高,体积稳定性也远远优于中抗硫酸盐硅酸盐水泥。

## 3 先进水泥基材料的研究进展

随着建筑业、海洋业和交通业等的飞速发展,超高、超长、超强和在各种严酷条件下使用的建筑物的出现,对水泥与混凝土材料提出了更高的要求。高强度、长寿命、低环境负荷、功能化是当代水泥基材料发展的主要方向。传统混凝土在强度、抗压等方面的不足,引出了社会对先进水泥基材料的迫切需求。先进水泥基材料就是应用复合材料新理论(如:有机-无机多相互穿网络结构模型、界面增强机理、延迟膨胀理论等),构建一个汽、液、固多相共存,有机和无机复合的复杂系统,让产品具有更好的性质。先进水泥基材料把传统的水泥与混凝土材料推向高新技术领域,研究和开发的部分成果已进入应用阶段,取得了巨大的经济、社会效益。

### 3.1 混凝土性能裂化过程和寿命预测的研究

水泥基材料的应用范围在不断扩大,高温或局部高温时水泥基材料的性能与常温下有很大的不同,但在此方面的研究很少,中国建筑材料科学研究总院针对目前水泥基材料热变形性能研究方法不足,结论不系统的现状,首次系统研究了硬化水泥基材料高温热膨胀性能及其影响因素,取得了很大的进展<sup>[37-43]</sup>。

国际著名混凝土专家Mehta, Neville和我国工程院资深院士吴中伟教授都曾指出混凝土耐久性破坏常常是多因素协同作用的结果,比如混凝土桥梁结构中的梁构件主要受到冻融、除冰盐腐蚀、钢锈和弯曲荷载四个因素协同作用,应考虑主次先后和随时间变化的因素。不少科研工作者已经将耐久性研究拓展到两个或三个环境腐蚀和化学反应破坏因素协同作用上来<sup>[44-47]</sup>。比如Xin等采用扫描量热法和热力学分析发现了经受海水和冻融循环协同作用下的小圆柱形砂浆试块破坏大于淡水中冻融循环的试块。Bouzoubaa等<sup>[48]</sup>发现采用一种粗粉煤灰加工成的高掺量粉煤灰混合水泥浇筑成的混凝土除了抗盐冻性能低于掺未磨细粉煤灰的混凝土外,力学性能和其它耐久性能都具有明显优势,从而为不满足细度要求的粗粉煤灰提供了一种有效的用途。李田和刘西拉<sup>[49]</sup>研究了钢筋锈蚀与冻融循环双因素协同作用的理论,给出了钢筋锈蚀和混凝土冻融循环导致钢筋混凝土结构可

靠度降低的分析方法及防范措施。

由于绝大多数混凝土结构处于环境腐蚀与力学荷载协同损伤作用下,所以在环境腐蚀与力学荷载的协同作用机理及混凝土寿命预测领域进行了深入的探索。东南大学孙伟等研究了冻融循环与荷载双因素作用<sup>[50-51]</sup>,硫酸盐侵蚀与荷载双因素作用<sup>[52-53]</sup>。Zivian 等<sup>[54]</sup>研究了水泥基复合材料在硫酸盐侵蚀和受压荷载双因素协同作用下的性能变化。李金玉等研究了高浓度高应力状态下混凝土硫酸盐侵蚀。孙宝俊<sup>[55]</sup>给出了预测受损混凝土桥使用寿命的方法。慕儒和孙伟等通过研究荷载和冻融双重疲劳作用下混凝土抗冻性机理,发现应力对混凝土抗冻性有很大影响,钢纤维混凝土可以有效抵抗荷载和冻融循环的双重疲劳作用。提出应力比为 0~0.5 时, C40~C80 混凝土冻融损伤统计模型,揭示了应力比对混凝土冻融损伤的加速作用,并给出定量化的计算公式。

Mehta<sup>[56]</sup>强调指出将混凝土结构服役环境模型化的重要性,认为微观模型一般不考虑外界荷载作用、湿度迁移等外部环境因素的影响,使其实用性大受限制;而宏观模型只是通过简单的经验公式把温度、湿度等参数与估计或现场实测的参数如应力联系起来,缺乏足够的理论支持,建议所进行的研究要采用能同时体现宏观性能和微观性能模型。

在应用基础理论研究方面,中国建筑材料科学研究总院等单位开展了多因素协同作用下水泥基材料失效机理的研究,针对侵蚀性离子在混凝土中的传输机理和机制等进行了深入的研究和探讨。中国建筑材料科学研究总院借助国家 973 项目的支持,结合工程实际研究揭示了高性能水泥基材料在化学介质腐蚀、冻融循环、荷载等环境因素及其在二因素、三因素和四因素协同作用下的损伤失效行为规律,提出了混凝土中氯离子固化模型和钢筋混凝土在多因素协同作用下的寿命预测模型,揭示了水泥熟料与辅助性胶凝材料的合理匹配是实现混凝土高性能化的关键,开发的多因素耦合作用下的混凝土性能测试装置获得国家专利。黄鹏飞、姚燕等人<sup>[57]</sup>建立了钢筋混凝土在“化学介质+冻融循环+钢锈+弯曲荷载”协同作用下室内试验寿命预测模型,该模型可以较好地模拟稳态衰减阶段;从统计规律上看,寿命预测模型的计算结果与试验数据吻合良好,误差在 10% 以内。

### 3.2 大流动性混凝土的制备

化学外加剂的出现开启了混凝土由干硬性向塑性再向流动性的发展之路。混凝土化学外加剂已经成为配制优质混凝土必不可少的原材料,它改善了新拌混凝土的

工作性能和硬化混凝土的强度等性能。特别是合成减水剂技术不断发展,由原来的萘系发展到新一代的聚羧酸系高性能减水剂,减水率大幅度提高,还具有好的坍落度保持性能和一定的引气性,满足了自流平混凝土的需要。在一些钢筋特别致密,不便插捣的结构构件,或者大面积的车间、厂房施工时,自流平混凝土技术都是最好的选择。国内外对此都开展了深入的研究,制定了相应的标准和应用技术规程。2009 年 10 月, BASF 公司成功开发的智能动力混凝土也是一种自流平混凝土,它通过使用专用的化学外加剂,一方面降低混凝土的粘度,另一方面在混凝土内部形成一个非二维空间的网络结构,避免混凝土的泌水问题。该技术配制的大掺量矿物掺合料混凝土可以像水一样顺利填充到要浇筑的空间,可以提高混凝土浇筑能效,为建筑业带来经济和生态效益。

### 3.3 改善水泥基材料体积稳定性的研究进展

高性能混凝土配制时通常都使用较高的胶凝材料总量,并且掺加有大量磨细矿物掺合料,这些措施引起了较大的混凝土自收缩,混凝土的开裂趋势增加。近年来,高性能混凝土研究的重点之一就是早期收缩的机理、测量方法和设备、影响因素和改善措施等,并取得了突出进展。大连理工大学和中国建筑材料科学研究总院共同完成的国家自然科学基金重点项目“混凝土结构裂缝的形成与发展机理及控制技术研究”是近年来针对混凝土早期收缩开裂问题开展系统研究的项目之一,该项目从材料和结构两个不同角度深入研究了影响混凝土早期收缩开裂的因素。研究工作有重要的学术意义和普遍的工程应用价值。

该项工作从材料角度研究了混凝土体积变化机理和开裂控制技术<sup>[58-61]</sup>。针对高性能混凝土易开裂的问题,研究了高性能混凝土胶凝材料体系中掺入减缩剂、高效能膨胀剂、减水剂、矿物掺合料等对混凝土体积变化和结构裂缝形成的影响。研究结果表明掺有减缩剂的水泥石,经历初次干燥、重新湿养护后基准试样的极限长度变化有了很大程度的降低,且降低幅度与减缩剂的种类、掺量有很大的关系,在相同种类条件下,对极限长度变化的降低作用随减缩剂掺量的增加而增强。膨胀剂细度大时早期水化速率快,早期膨胀快,细度小则早期水化速率慢,但总膨胀能大。高性能混凝土用膨胀剂的粒径范围应在 10~100  $\mu\text{m}$ 。在掺加高性能膨胀剂的混凝土中,强度处在 5~20 MPa 时是限制膨胀率的最佳发展期,提高限制膨胀率的方法主要为提高膨胀剂的早期膨胀率。减水剂的掺入使水泥石内部毛细孔壁的亲水性发生明显变化,导致毛细孔壁同毛细孔水之间的接触角

的改变是其影响水泥干燥收缩性质的主要原因。在混凝土中掺加矿渣和粉煤灰可以减少混凝土早期温差应力引起的早期温缩裂缝。硅灰的掺入则使高性能混凝土早期总收缩大,弹性模量高,徐变低,应力松弛能力小,导致硅灰混凝土的收缩开裂趋势增加。

### 3.4 高延性水泥基复合材料的研究进展

复合化是水泥基复合材料高性能化的主要途径,纤维增强是核心。高的纤维掺量并辅以特殊的制备工艺,如渍浆纤维混凝土(SIFCON, Slurry Infiltrated Fiber Concrete),使其抗压、抗拉、抗弯、抗剪与抗冲击强度及韧性等性能大幅度提高。同时,低掺量的短纤维按三维的方式乱向均匀分布于水泥基材料中使其综合性能优异,如:施工简便,减少塑性收缩开裂、延缓裂缝扩展,提高水泥基材料裂后的承载力和韧性等,所以,近些年得到了世界各国的广泛的重视。其中,高延性纤维增强水泥基复合材料(Engineered Cementitious Composite, ECC)是近几年最为活跃的一种,2006年在“Architectural Records in the Concrete and Masonry Category”被评为面向建筑师、设计师和管理者五个最有新意和发展潜力的建筑产品之一。

ECC是基于微观力学的材料设计方法<sup>[62]</sup>,在拉伸和剪切荷载下呈现高延性的一种纤维增强水泥复合材料。采用纤维体积掺量仅为2%的ECC,如图1,其单轴拉伸载荷下应变在3%~5%<sup>[63-65]</sup>。ECC是对纤维增强混凝土(Fiber Reinforced Concrete, 简称FRC)改进的产物,它所具有的应变-硬化特性是FRC的应变-软化特性实现稳态开裂的结果,在复合材料设计方法、纤维特性及掺量、基体性能、界面性能、拉应变、裂缝宽度、施工等方面有很多独特优点。

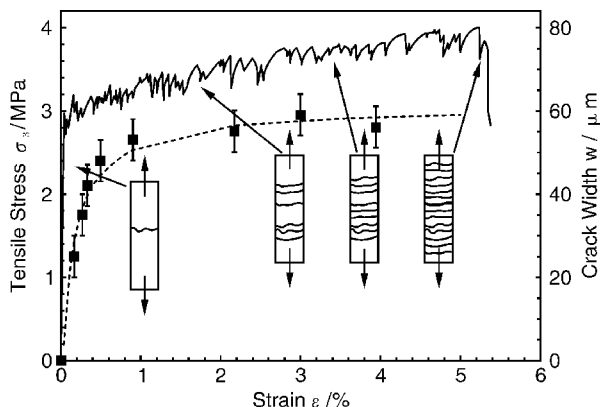


图1 典型的ECC单轴拉伸应力应变曲线及裂缝宽度发展<sup>[65]</sup>

Fig.1 Typical tensile stress-strain curve and crack width development of ECC

早在20世纪90年代,美国密歇根大学的Victor Li就开始了ECC的设计和研发工作,最早是用聚乙烯纤

维(PE)增强。1997年后开始将PVA用于ECC<sup>[64]</sup>,随后,发展了自密实PVA-ECC<sup>[66]</sup>、喷射ECC<sup>[67]</sup>、可挤压成型ECC<sup>[68]</sup>、轻骨料ECC、早强ECC等,近期的工作主要集中在大量利用工业废弃物制备ECC<sup>[69-70]</sup>及利用ECC的自愈合功能提高建筑物的使用寿命及实现建筑经济的可持续发展。国外ECC的工程应用实例很多,如日本北海道Mihara桥面板的铺装,美国Michigan公路桥连接板的使用,日本广岛Mitaka大坝的修复,结果令人满意。

在国内,关于ECC方面的研究还处于初级阶段,主要工作还集中在实验室内研究高延性的水泥基复合材料的制备与性能<sup>[71-75]</sup>,还没有ECC在工程中的应用。尽管目前ECC存在工程造价较高这一劣势,但随着科学技术的发展,ECC的优异的力学性能、高耐久性及高可持续发展性必将为未来水泥基复合材料的发展带来勃勃生机。

杨英姿<sup>[76]</sup>为了获得高性能PVA纤维增强水泥基复合材料的制备方法,研究了砂的颗粒级配、水胶比和粉煤灰掺量对高延性纤维增强水泥基复合材料ECC的弯曲性能、抗压、抗折强度及开裂模式的影响。她的研究表明:砂的细度模数降低,ECC的跨中挠度增大;水胶比增大,ECC的初始开裂荷载降低,跨中挠度增大,平均裂缝宽度增加;粉煤灰掺量增加,ECC的初始开裂荷载降低、抗折和抗压强度逐渐降低,ECC的跨中挠度提高,平均裂缝宽度变小。因此,在水胶比一定的条件下,采用细砂,适当增加粉煤灰掺量有助于提高ECC的韧性和延性。

## 4 总结与展望

水泥工业和水泥基材料未来的发展方向是要顺应世界范围的节能减排、环保利废的发展主题。随着人们逐渐重视工程质量、强调安全和环境保护,水泥领域的研究将集中在高效研磨和煅烧新技术和装备,工业废弃物为原料和燃料的综合利用方面;水泥基材料的研究将集中在功能性复合材料、混凝土在各种工程环境中的抗裂性和耐久性的提高,各种工业及城市废弃物在水泥基材料中的资源化利用等方面。这些研究成果将推动水泥材料科学与技术的进步,为未来水泥和水泥基材料的可持续发展奠定理论基础。

## 参考文献 References

- [1] Xu Tongshan(许桐山), Xia Lei(夏磊), Fei Kun(费坤), et al. 外加剂-粉煤灰-煤研石基胶凝材料初探[J]. *Cement Engineering(水泥工程)*, 2008(4): 82-84.
- [2] Wang Di(王迪), Zhu Mengliang(朱梦良), Chen Yu

- (陈 瑜), *et al.* 脱硫石膏-粉煤灰复合胶凝材料基胶砂试验研究[J]. *Utilization of Fly Ash*(粉煤灰综合利用), 2009(5): 24-26.
- [3] Feng Qibiao(冯启彪), Ren Zengmao(任增茂), Tian Binshou(田斌守), *et al.* 石膏-水泥-粉煤灰系复合胶凝材料的研究[J]. *New Building Materials*(新型建筑材料), 2009(6): 14-16.
- [4] Zhang Siyu(张思宇), Shi Huisheng(施惠生). 粉煤灰改性磷酸镁水泥基材料的性能与应用[J]. *Utilization of Fly Ash*(粉煤灰综合利用), 2009(1): 54-56.
- [5] Zhu Ming(朱 明), Hu Shuguang(胡曙光), Ding Qingjun(丁庆军). 钢渣用作水泥基材料的问题研讨[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报), 2005(6): 48-65.
- [6] Zhang Yunlian(张云莲), Shi Meilun(史美伦), Chen Zhiyuan(陈志源). 钢渣掺合料对水泥基材料渗流结构的影响[J]. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报), 2005(3): 316-320.
- [7] Song Junwei(宋军伟), Fang Kunhe(方坤河). 复掺磷渣、粉煤灰及硅灰的砂浆配合比优化研究[J]. *Concrete*(混凝土), 2006(4): 7-10.
- [8] Guan Zongpu(管宗甫), Chen Yimin(陈益民), Guo Suihua(郭随华), *et al.* 磷矿石、磷渣、磷尾矿在烧成高强度水泥熟料中的作用[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic*(硅酸盐通报), 2005(3): 81-84.
- [9] Guan Zongpu(管宗甫), Chen Yimin(陈益民), Qin Shouwan(秦守婉), *et al.* 生产高胶凝性水泥熟料的研究[J]. *China Cement*(中国水泥), 2007(3): 54-57.
- [10] Guan Zongpu(管宗甫), Chen Yimin(陈益民), Guo Suihua(郭随华), *et al.* 杂质缺陷诱导阿利特晶胞常数的改变及多晶转变[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2006(1): 70-75.
- [11] Guan Zongpu(管宗甫), Qin Shouwan(秦守婉), Guo Suihua(郭随华), *et al.* 不同阴离子对高阿利特水泥熟料性能的影响[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2004(3): 317-320.
- [12] Chen Yimin(陈益民), Guo Suihua(郭随华), Guan Zongpu(管宗甫). 高胶凝性水泥熟料[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2004(7): 873-879.
- [13] Guan Zongpu(管宗甫), Chen Yimin(陈益民), Guo Suihua(郭随华), *et al.* 高 $C_3S$ 水泥熟料的烧成[J]. *Development Guide to Building Materials*(建材发展导向), 2004(2): 45-48.
- [14] Guo Suihua(郭随华), Qin Shouwan(秦守婉), Guan Zongpu(管宗甫), *et al.* 高 $C_3S$ 含量硅酸盐水泥熟料极限石灰率值选择及控制方法的探讨[J]. *Cement*(水泥), 2004(4): 1-5.
- [15] Guo Suihua(郭随华), Chen Yimin(陈益民), Guan Zongpu(管宗甫), *et al.* 铝率及液相性质对高硅酸三钙含量硅酸盐水泥熟料烧成过程的影响[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2004(3): 340-345.
- [16] Sui Tongbo(隋同波), Wen Zhaijun(文寨军), Wang Jing(王 晶), *et al.* 高贝利特水泥高性能混凝土性能的研究[J]. *China Cement*(中国水泥), 2004(10): 59-63.
- [17] Wang Jing(王 晶), Sui Tongbo(隋同波), Wen Zhaijun(文寨军), *et al.* 高贝利特水泥熟料与硅酸盐水泥熟料复合体系的性能研究[J]. *Cement Engineering*(水泥工程), 2004(4): 14-16.
- [18] Wang Jing(王 晶), Sui Tongbo(隋同波), Wen Zhaijun(文寨军), *et al.* 高贝利特水泥熟料与硅酸盐水泥熟料复合体系的性能研究[J]. *Research & Application of Building Materials*(建材技术与应用), 2004(4): 3-5.
- [19] Li Jinyu(李金玉), Peng Xiaoping(彭小平), Cao Jianguo(曹建国), *et al.* 高贝利特水泥低热高抗裂大坝混凝土性能的研究[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2004(3): 364-371.
- [20] Wang Jing(王 晶), Wen Zhaijun(文寨军), Sui Tongbo(隋同波), *et al.* 高贝利特水泥的性能及其水化机理的研究[J]. *Development Guide to Building Materials*(建材发展导向), 2004(1): 45-49.
- [21] Sui Tongbo(隋同波), Wen Zhaijun(文寨军). 低能源资源消耗、低环境负荷和高性能水泥——高贝利特水泥[J]. *China Building Materials*(中国建材), 2003(9): 61-64.
- [22] Bakharev T. Durability of Geopolymer Materials in Sodium and Magnesium Sulfate Solutions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 1 233-1 246.
- [23] Bakharev T. Resistance of Geopolymer Materials to Acid Attack[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35: 658-670.
- [24] Sofi M, Van Deventer J S J, Mendis P A, *et al.* Engineering Properties of Inorganic Polymer Concretes (IPCs) [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37: 251-257.
- [25] Zhang Yunsheng, Sun Wei, Chen Qianli, *et al.* Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Slag Based Geopolymer [J]. *J Hazardous Materials*, 2007, 143: 206-213.
- [26] Xu Hua, Van Deventer J S J. The Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals[J]. *Int J Miner Process*, 2000, 59: 247-266.
- [27] Van Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J, Lukey G C. The Effect of Composition and Temperature on the Properties of Fly Ash-and Kaolinite-Based Geopolymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2002, 89: 63-73.
- [28] Wang Hongling, Li Haihong, Yan Fengyuan. Synthesis and Mechanical Properties of Metakaolinite-Based Geopolymer[J]. *Colloids and surface A: Physicochem Eng Aspect*, 2005, 268: 1-6.
- [29] Duxson P, Mallicoat S W, Lukey G C, *et al.* The Effect of Alkali and Si/Al Ratio on the Development of Mechanical Properties of Metakaolin-Based Geopolymers[J]. *Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspect*, 2007, 292: 8-20.
- [30] Andini S, Cioffi R, Cplangelo F, *et al.* Coal Fly Ash as Raw Material for the Manufacture of Geopolymer-Based Products[J].

- Waste Management*, 2008, 28(2): 416–423.
- [31] Xu Hua, Van Deventer J S J. Microstructural Characterization of Geopolymers Synthesized from Kaolinite/Stilbite Mixtures Using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX TEM/EDX, and HREM [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 1 705–1 723.
- [32] Singh P S, Trigg M, Bugar I, et al. Geopolymer Formation Process at Room Temperature Studies by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 396: 292–402.
- [33] Provis J L, Van Deventer J S J. Geopolymerisation Kinetics. 1. In Situ Energy-Dispersive X-Ray Diffractometry [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 2 309–2 317.
- [34] Provis J L, Van Deventer J S J. Geopolymerisation Kinetics. 1. Reaction Kinetic Modeling [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 2 318–2 329.
- [35] Kong D L Y, Sanjayan J G. Damage Behavior of Geopolymer Composites Exposed to Elevated Temperature [J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 30(10): 986–991.
- [36] Temuujin J, Van Riessen A, Williams R. Influence of Calcium Compounds on the Mechanical Properties of Fly Ash Geopolymer Pastes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009: to be published.
- [37] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓). 粉煤灰对水泥基材料热膨胀性能影响的研究 [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报), 2009(8): 17–20.
- [38] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓). 气相对水泥基材料热膨胀性能的影响研究 [J]. *Concrete*(混凝土), 2008(12): 15–17.
- [39] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓), et al. 高温对水泥砂浆强度的影响及机理分析 [J]. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报), 2008(6): 699–703.
- [40] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓), et al. 水泥石热膨胀性能的研究 [J]. *Journal of Building Materials*(建筑材料学报), 2007(6): 631–635.
- [41] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓), et al. 集料对水泥基材料热膨胀性能影响的研究 [J]. *Concrete*(混凝土), 2007, (6): 1–3.
- [42] LI Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕), Sun Bei(孙蓓). 水泥基材料热膨胀性能测试方法发展现状 [J]. *New Building Materials*(新型建筑材料), 2007(6): 10–12.
- [43] Li Qinghai(李清海), Yao Yan(姚燕). Studies on the Influence of Thermal Cycles on the Compressive Strength of Cement-Based Materials [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2006(10): 1 287–1 289.
- [44] Mu Ru(慕儒). Forecast of Wear and Life Span of Concrete under Complex Actions of Freeze-Etching Circles, External Bending Stress, and Saline Solution(冻融循环与外部弯曲应力、盐溶液复合作用下混凝土的耐久性与寿命预测) [D]. Nanjing: Southeast University, 2000.
- [45] Sun Wei, Mu Ru, Luo Xin. Effect of Chloride Salt, Freeze-Thaw Cycling and Externally Applied Load On the Performance of the Concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(12): 1 859–1 864.
- [46] Mu Ru, Miao Changwen, Luo Xin, Interaction between Loading, Freeze-Thaw Cycles, and Chloride Salt Attack of Concrete with and without Steel Fiber Reinforcement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(7): 1 061–1 066.
- [47] Mu R, Miao C, Luo X, Combined Deterioration of Concrete Subjected to Loading, Freeze-Thaw Cycles and Chloride Salt Attack [J]. *Magazine of Concrete Research*, 2002, 54(3): 175–180.
- [48] Bouzoubaa N, Zhang M H, Malhotra V M, Mechanical Properties and Durability of Concrete Made with High-Volume Fly Ash Blended Cements Using a Coarse Fly Ash [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31(10): 1 393–1 402.
- [49] Li Tian(李田), Liu Xila(刘西拉). 钢筋锈蚀和混凝土冻融破坏的可靠性分析及防范措施 [J]. *Journal of Building Structures*(建筑结构学报), 1995, 16(2): 43–50.
- [50] Sun W, Zhang Y M, Yan H D. Damage and Damage Resistance of High Strength Concrete under the Action of Load and Freezing-Thawing Cycles [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(6): 1 519–1 523.
- [51] Mu Ru(慕儒). 荷载与冻融同时作用下 HSC 和 SFRHSC 的耐久性 [J]. *Industrial Construction*(工业建筑), 1998, 28(8): 11–14.
- [52] Mu Ru(慕儒), Sun Wei(孙伟), Liao Changwen(缪昌文). 荷载作用下高强混凝土的硫酸盐侵蚀 [J]. *Industrial Construction*(工业建筑), 1999, 29(8): 52–55.
- [53] Guan Yugang(关宇刚), Sun Wei(孙伟), Liao Changwen(缪昌文). 高强混凝土在冻融循环与硫酸铵侵蚀双因素作用下的交互分析 [J]. *Industrial Construction*(工业建筑), 2002, 31(2): 19–23.
- [54] Zivia V. The Behavior of Cement Composite under Compression Load at Sulphate Attack [J]. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24(8): 1 475–1 484.
- [55] Sun Baojun(孙宝俊). 损伤混凝土桥的使用寿命预测 [J]. *Foreign Bridges*(国外桥梁), 2000(1): 47–53.
- [56] Metha P K, Burrows R W. Building Durable Structures in The 21st Century, *Concrete International* [J]. 2001, 23(3): 57–61.
- [57] Huang Pengfei(黄鹏飞). Study on Damage Ageing of Reinforced Concrete under Complex Actions of Environment Corrosive and Bending Load(钢筋混凝土在环境腐蚀与弯曲荷载协同作用下的损伤失效研究) [D]. Beijing: China Building Materials Academy, 2004.
- [58] Wu Hao(吴浩), Yao Yan(姚燕), Wang Ling(王玲). 减缩剂对水泥基材料性能影响的研究 [J]. *Concrete*(混凝土), 2008, (7): 62–65.

- [59] Zhao Shunzeng(赵顺增), Liu Li(刘立), Zheng Wanbin(郑万稷), *et al.* 高性能补偿收缩混凝土用膨胀剂——HC-SA 的特点及其应用[J]. *Expansive Agents & Expansive Concrete*(膨胀剂与膨胀混凝土), 2009(2): 2-5.
- [60] Wang Ling(王玲), Tian Pei(田培), Bai Jie(白杰), *et al.* 我国混凝土减水剂的现状及未来[J]. *China Concrete and Cement Products*(混凝土与水泥制品), 2008(5): 1-7.
- [61] Sun Zhenping(孙振平), Wang Ling(王玲). 如何安全高效地应用聚羧酸系减水剂[J]. *Concrete*(混凝土), 2007(6): 35-38.
- [62] Li V C. ECC-Tailored Composites through Micromechanical Modeling[C]//Edited by Banthia *et al.* *Fiber Reinforced Concrete: Present and the Future*. Montreal: CSCE, 1998: 64-97.
- [63] Li V C, Wang S, Wu C. Tensile Strain-Hardening Behavior of PVA-ECC[J]. *ACI Material*, 2001, 98(6): 483-492.
- [64] Lin Z, Kanda T, Li V C. On Interface Properties Characterization and Performance of Fiber Reinforced Cementitious Composites[J]. *Concr Sci Eng RILEM*, 1999(1): 173-184.
- [65] Li V C. Progress and Application of Engineered Cementitious Composites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(4): 1-7.
- [66] Kong H J, Li V C. Development of a Self-Consolidating Engineered Cementitious Composite Employing Electrosteric Dispersion Stabilization[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(3): 301-309.
- [67] Kim Y Y, G Fischer, Y M Lim *et al.* Mechanical Performance of Sprayed Engineered Cementitious Composite (ECC) Using Wet-Mix Shotcreting Process for Repair[J]. *ACI Materials*, 2004, 101(1): 42-49.
- [68] Stang H, Li V C. Extrusion of ECC-Material[C]//Ed. H. Reinhardt and A. In Proceeding of High Performance Fiber Reinforced Cement Composites3 (PFRCC). Naaman: Chapman & Hull, 1999: 203-212.
- [69] Wang S, Li V C. Engineered Cementitious Composites with High-Volume Fly Ash[J]. *ACI Material Journal*, 2007, 104(3): 233-241.
- [70] Yang E H, Yang Y, Li V C. Use of High Volumes of Fly Ash to Improve ECC Mechanical Properties and Material Greenness[J]. *ACI Materials J*, 2007, 104(6): 620-628.
- [71] Zhu Yu, Yang Yingzi, Gao Xiaojian, *et al.* Mechanical Properties of Engineered Cementitious Composites with High Volume Fly Ash[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2009, 89(24): 166-170.
- [72] Gao Shuling(高淑玲). PVA 纤维增强水泥基复合材料拉伸特性试验研究[J]. *Journal of Dalian University of Technology* (大连理工大学学报), 2007(5): 233-249.
- [73] Wang Desong(王德松), Luo Qingzhi(罗青枝), Yang Jingxing(杨景兴), *et al.* PVA 对维纶增强水泥材料力学性能的影响[J]. *China Concrete and Cement Products*(混凝土与水泥制品), 1997(5): 47-48.
- [74] Wang Desong(王德松), Li Shumin(李淑敏), Ma Jinsong(马劲松), *et al.* 聚乙烯醇纤维和维纶纤维增强水泥石的研究[J]. *Journal of Hebei Institute of Chemical Engineering* (河北轻化工学院学报), 1996, 17(3): 51-54.
- [75] Zhang Shuai(张帅). Application of Thickening Agent for Composite Materials with PVA Ultrahigh Toughness Cement Matrix(增稠剂在 PVA 超高韧性水泥基复合材料中的应用)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2007.
- [76] Yang Y Z, Lepech M D, Yang E H, *et al.* Autogenous Healing of Engineered Cementitious Composites under Wet-Dry Cycles[J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39: 382-390.

## Laser Welding Boosts Efficiency of TiO<sub>2</sub> Solar Cells

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have excellent charge collection capabilities, high open-circuit voltages and good fill-factors. However, they do not completely absorb all of the photons from visible and near-infrared ranges and consequently have lower short-circuit photocurrent densities than inorganic photovoltaics. Increasing the short-circuit current density of DSSCs is a key factor in improving the efficiency of these devices. Researchers have recently demonstrated that the inter-electrode contact resistance arising from poor interfacial adhesion is responsible for a considerable portion of the total resistance in the DSSC. The group has shown that the current flow can be greatly improved by welding the interface with a laser. TiO<sub>2</sub> films formed on transparent conducting oxide (TCO)-coated glass substrates were irradiated with a pulsed UV laser beam at 355 nm, which transmits through TCO and glass, but is strongly absorbed by TiO<sub>2</sub>. It was found that a thin continuous TiO<sub>2</sub> layer is formed at the interface as a result of the local melting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. This layer completely bridges the gap between the two electrodes and improves current flow by reducing the contact resistance.

(From [http://www.mrs.org/s\\_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063](http://www.mrs.org/s_mrs/sec.asp?CID=1920&DID=84063))