

热养护对大体积混凝土不同活性矿物掺合料 早期水化性能的影响*

Effect of Thermal Curing on Early Hydration Properties of Mass Concrete with Different Active Mineral Admixtures

夏雨^{1,2}, 高妮^{1,2}, 王永维^{1,2}, 刘竞怡^{1,2}, 何文敏^{1,2}

(1. 陕西省高性能混凝土工程实验室, 陕西 渭南 714000;
2. 陕西铁路工程职业技术学院 测绘与检测学院, 陕西 渭南 714000)

摘要: 研究了大体积混凝土中粉煤灰和矿粉在热养护条件下对水泥早期抗压强度的影响, 并通过水化热、XRD 以及 TGA 等技术手段阐述了水化反应过程。结果表明: 常温时, 粉煤灰和矿粉加入均会大幅度降低早期强度; 热养护时, 粉煤灰-水泥体系的早期强度仍远低于空白组; 但随着矿粉用量的增加和热养护温度的升高, 体系早期强度与空白组的差距逐渐减小; 50℃养护时, 矿粉-水泥体系的早期强度高于空白组。这说明在热激发条件下, 粉煤灰的早期火山灰反应仍然有限, 但矿粉的早期水化活性显著提高, 通过火山灰反应和自水化反应完成水化产物的积累。

关键词: 粉煤灰; 矿粉; 热养护; 水化过程; 水化产物

中图分类号: U414 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-8249 (2024) 01-0006-07

DOI: 10.19860/j.cnki.issn1005-8249.2024.01.002

XIA Yu^{1,2}, GAO Ni^{1,2}, WANG Yongwei^{1,2}, LIU Jingyi^{1,2}, HE Wenmin^{1,2}

(1. Shaanxi Engineering Laboratory of High Performance Concrete, Weinan 714000, China;
2. School of Surveying & Testing, Shaanxi Railway Institute, Weinan 714000, China)

Abstract: This paper studied the influence of fly ash (FA) and ground granulated blast furnace slag (GGBS) in mass concrete on the early compressive strength of cement under thermal curing conditions, and discussed the hydration reaction process by hydration heat, XRD and TGA. The results show that the addition of FA and GGBS can greatly reduce the early strength at room temperature; the early strength of FA-cement system is still much lower than that of the blank group during thermal curing; however, with the increase of the amount of GGBS and the thermal curing temperature, the early strength of system is closer and closer to the blank group; the early strength of GGBS-cement system is higher than that of blank group when the curing temperature is 50℃. This indicates that under the condition of thermal excitation, the early temperature is 50℃. This indicates that under the condition of thermal excitation, the early pozzolanic reaction of fly ash is still limited, but the early hydration activity of mineral powder is significantly improved, and the accumulation of hydration products is completed through pozzolanic reaction and auto-hydration reaction.

Keywords: fly ash; ground granulated blast furnace slag; thermal curing; hydration process; hydration product

* 基金项目: 陕西省教育厅 2023 年度青年创新团队科学研究计划项目 (23JP027); 陕西铁路工程职业技术学院科研基金项目 (KY2021-67); 陕西铁路工程职业技术学院中青年科技创新人才 (KJRC202103); 陕西铁路工程职业技术学院科技创新团队 (KJTD202102)。

作者简介: 夏雨 (1990—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向: 新型道路材料。

收稿日期: 2023-09-19

0 引言

在大体积混凝土施工过程中，由于水泥水化放热的影响，混凝土内部温度可达到 60~70 ℃^[1]。混凝土内部和表面较大的温度差会导致混凝土产生裂缝，从而降低混凝土的耐久性^[2]。为了降低混凝土内部的水化温度和其温度裂缝产生，通常在混凝土中添加粉煤灰、矿粉、硅灰等既具有火山灰特性又具有潜在水硬性的矿物掺合料，不仅可以改善混凝土的性能，而且可减少固废对环境的影响，并带来经济效益^[3-4]。然而，温度对水泥水化和矿物掺合料的火山灰反应速率会产生影响^[5]。吕全红等^[6]研究水泥样品在 20、30 和 40 ℃ 的水化热，结果表明，温度升高会加快水泥水化的反应速率，缩短水化持续时间；马保国等^[7]研究了加入 40% 微矿粉的大体积混凝土内部最高温度可达到 93.9 ℃；Sun 等^[8]研究粉煤灰微球对水泥水化的影响，结果表明，粉煤灰微球在室温下反应程度较低，几乎不发生火山灰反应，但提高养护温度可显著激发粉煤灰微粉的火山灰活性，3 d 的反应程度可提高 20%；Zhang 等^[9]研究发现矿物掺合料对于温度比水泥更为敏感。因此，有必要研究不同养护温度对水泥-矿物掺合料体系水化机制的影响。

为了解不同养护温度（20、35 和 50 ℃）对粉煤灰-矿粉-水泥三元体系水化过程和强度的影响规律，本研究通过水化热、X-射线衍射分析和 TG-DTG 分

析了不同养护温度对水化速率、水化产物和 Ca(OH)₂含量的影响。研究结果对矿物掺合料在大体积混凝土中的应用具有指导作用。

1 试验材料及试验方法

1.1 原材料

水泥（PC）采用抚顺水泥股份有限公司生产的 PI 42.5 水泥，粉煤灰（FA）采用河南郑州的 II 级粉煤灰，矿粉（GGBS）采用武钢华新的 S95 矿粉。粒度分布如图 1 所示，三种原材料的化学成分见表 1，中值粒径分别是 11.326、20.183 和 10.959 μm。

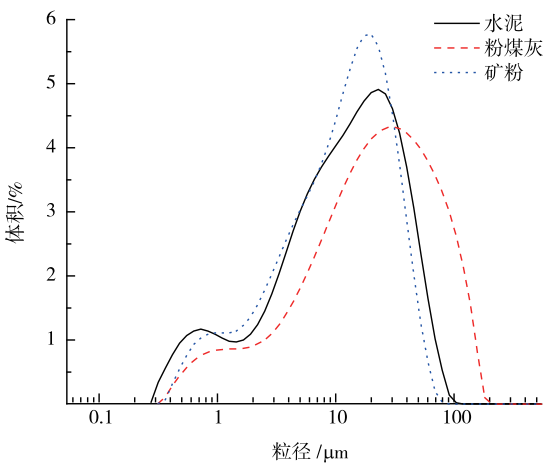


图 1 原材料的粒径分布
Fig. 1 Particle size distribution of raw materials

表 1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical composition of raw materials

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
水泥	20.993	5.071	3.265	2.341	62.580	1.899	0.607	0.192	1.913
粉煤灰	50.927	28.454	4.506	0.521	3.378	0.966	2.266	0.749	6.627
矿粉	32.581	15.239	0.592	2.254	39.470	7.595	0.706	0.362	0.911

1.2 试验方法

参照 GB/T 17671-1999《水泥胶砂强度检验方法》制备 40 mm×40 mm×40 mm 的正方体试块，水灰比为 0.4，配合比见表 2。24 h 后脱模并在 20、35 和 50 ℃ 的条件下养护至待测龄期，测定样品 3 d 抗压强度。取内部破碎试块浸泡在无水乙醇中终止水化，之后将样品放入 50 ℃ 真空干燥箱中烘干至恒重，将碎块粉磨至可通过 200 目筛，用于 XRD 和 DTG 测试。在 20、35 和 50 ℃ 的条件下测试浆体的水化放热速率。

表 2 配合比

试样	水泥	粉煤灰	矿粉	水
基准	400	0	0	160
30F	280	120	0	160
20F10G	280	80	40	160
10F20G	280	40	80	160
30G	280	0	120	160

2 试验结果与分析

2.1 不同养护温度对浆体水化过程的影响

图 2 为粉煤灰-矿粉-水泥三元体系样品在不同温度（20、35 和 50 ℃）条件下 72 h 内的水化放热

材料科学

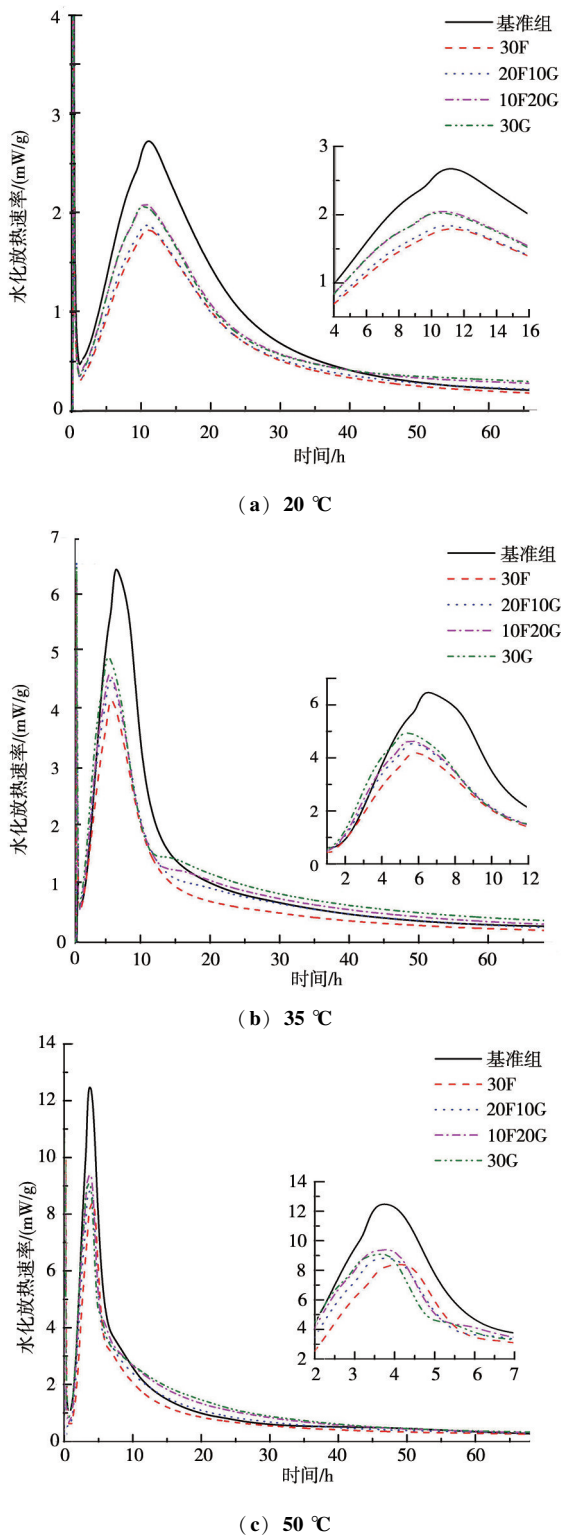


图2 不同养护温度的浆体水化放热速率

Fig. 2 Hydration heat release rate of pastes at different temperatures

速率, 可以观察到所有样品的水化放热曲线有两个放热峰, 第一个放热峰是由 C_3A 的水化形成的, 第

二个放热峰是由于 C_3S 的水化产生的。20 °C 时, 基准组、30F、20F10G、10F20G 和 30G 的水化放热峰分别出现在 11.18、11.25、10.96、10.63 和 10.48 h; 35 °C 时, 水化放热峰分别在 6.52、5.81、5.70、5.57 和 5.38 h 出现; 50 °C 时, 水化放热峰分别出现在 3.75、4.15、3.78、3.77 和 3.67 h。可知, 随着温度的升高, 所有试样的水化放热峰提前出现, 因此, 提高温度会加速水泥、粉煤灰和矿粉的早期水化^[10-13]。由图 2 还可知, 粉煤灰和矿粉的掺入降低了放热峰峰值, 这是因为矿物掺合料的稀释作用降低了体系中水泥熟料的含量。温度越高, 放热峰峰值越高, 且放热峰越窄。温度升高加速了水泥的水化和矿物掺合料的二次水化, 已有研究表明, 当温度高于 27 °C 时, 会加速水泥的水化速率^[12-13]。

对比 30F 和 30G 组, 在 20 °C 的条件下, 30F 较基准组放热峰推迟了 0.07 h, 30G 提前了 0.70 h; 35 °C 时, 30F 和 30G 分别提前了 0.71 h 和 1.14 h; 50 °C 时, 30F 推迟了 0.40 h, 30G 提前了 0.08 h。这是因为矿物掺合料的填充效应, 在相同水灰比的条件下, 水/熟料的比例越高, 为熟料水化提供越多的空间, 且矿物掺合料会为水化提供更多的成核位点。此外, 30G 放热峰的水化速率均高于 30F 组, 表明矿粉的活性高于粉煤灰。

表 3 为浆体在不同温度下 12、24、48 和 72 h 的累计放热量。养护温度越高, 样品的水化累计放热量越多, 例如, 基准组在 20、35 和 50 °C 的 72 h 累积放热量分别是 215.28、285.46 和 335.35 J/g。对比基准组样品, 矿粉含量越高, 累计放热量越高。矿粉的自水化反应和火山灰反应均需要水泥水化生成的 $Ca(OH)_2$ 激发, 温度升高, 水泥水化产生的 $Ca(OH)_2$ 增多, 加快了矿粉的反应。Hanehara 等^[14]的研究表明, 在高于 40 °C 的条件下, 粉煤灰的火山灰反应开始于 7 d 后, 因此, 可认为粉煤灰-矿粉-水泥三元体系中仅存在水泥和矿粉的水化。然而, 在 20 °C 时, 10F20G 组 12 h 的累计放热量高于 30G 组, 这可能是由于粉煤灰为表面光滑的球形颗粒, 润湿粉煤灰表面所需的水小于矿粉和水泥, 从而导致浆体中自由水含量增多, 加快了水泥的水化。

表 3 不同养护温度下浆体的累积放热量

Table 3 Cumulative heat release of pastes at different temperatures

温度/℃	样品	累计放热量/J			
		12 h	24 h	48 h	72 h
20	基准组	72.70	148.31	195.08	215.28
	30F	50.94	103.20	139.21	156.72
	20F10G	53.17	105.53	143.22	163.70
	10F20G	59.56	116.70	158.78	184.10
	30G	59.29	115.38	157.14	184.03
35	基准组	155.52	209.01	258.66	285.46
	30F	104.34	140.73	177.80	198.44
	20F10G	114.68	159.01	208.05	234.22
	10F20G	116.45	165.95	221.94	253.19
	30G	123.44	178.88	241.88	279.04
50	基准组	204.81	257.66	305.78	335.35
	30F	148.56	192.56	233.02	257.10
	20F10G	159.46	215.40	264.72	292.60
	10F20G	173.47	240.81	300.86	331.67
	30G	171.03	242.87	306.11	338.11

2.2 不同温度对浆体水化产物的影响

图 3 为粉煤灰-矿粉-水泥三元体系在不同温度养护 3 d 的 XRD 图谱。从图 3 (a) 可知, 粉煤灰-矿粉-水泥体系的未水化矿物组成主要是硅酸三钙 (C_3S) 和硅酸二钙 (C_2S); 水化的晶体产物主要是钙矾石 (AFt) 和氢氧化钙 (CH)。在图 3 (b) 中, 除了图 3 (a) 的矿物相外还存在单硫型水化硫铝酸钙 (AFm), 且 30G 的 CH 衍射峰强度明显低于基准组的 CH 衍射峰强度, 这说明温度升高, 加速了矿粉的火山灰反应。在图 3 (c) 中, 除了上述矿物相外, 还发现了单碳型碳铝酸钙 (Hc) 和水滑石 (Ht) 水化矿物相。在水化的过程中, 当石膏存在时, 铝酸三钙 (C_3A) 与石膏反应生成 AFt; 当石膏消耗完后, AFt 与 C_3A 反应生成 AFm, 也可能与 $CaCO_3$ 反应生成 Hc; 高温条件下, 促进了氧化镁 (MgO) 从矿粉中析出并形成 Ht^[15]。改变养护温度, 会改变粉煤灰-矿粉-水泥体系矿物相的种类和生成量。

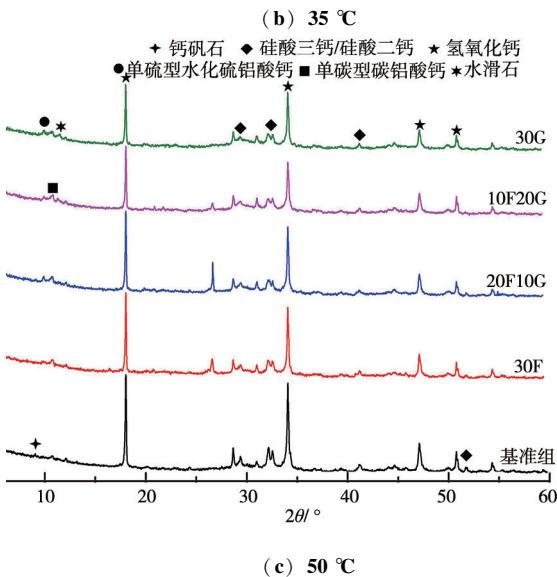
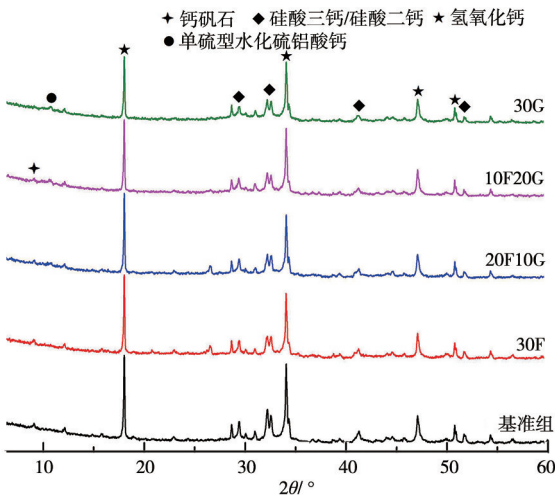
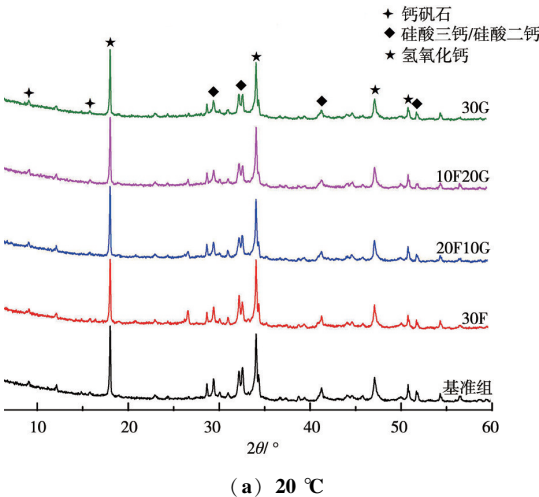


图 3 不同温度下粉煤灰-矿粉-水泥体系的 XRD 图谱
Fig. 3 The XRD patterns of FA-GGBS-cement systems at different temperatures

为了进一步分析不同温度对粉煤灰-矿粉-水泥三元体系水化产物的影响, 对样品 3 d 的水化产物进行 DTG 分析, 如图 4 所示。当养护温度为 20 °C 时, 从图 4 (a) 可以看到, 室温~1000 °C 有 3 个吸热峰, 100 °C 左右的吸热峰是由于 AFt 和 C-S-H 脱水引起的, 450 °C 左右的吸热峰是由于 CH 脱水引起的, 680 °C 左右的吸热峰是由于 C-S-H 凝胶和 CH 碳化形成的 $CaCO_3$ 热分解引起的^[8]; 35 °C 时, 20F10G、10F20G 和 30G 在接近 200 °C 时出现 AFm 的脱水吸热峰; 50 °C 时, 试块在室温~200 °C 间均存在 C-S-H、AFt 和 AFm 的脱水吸热峰。DTG 结果与 XRD 的分析结果一致。根据下式可计算出 CH 的含量^[16-17], 如图 5 所示。

$$M_{CH}=m_{H_2O}\times\frac{74}{18}+m_{CO_2}\times\frac{74}{44}$$

(1)

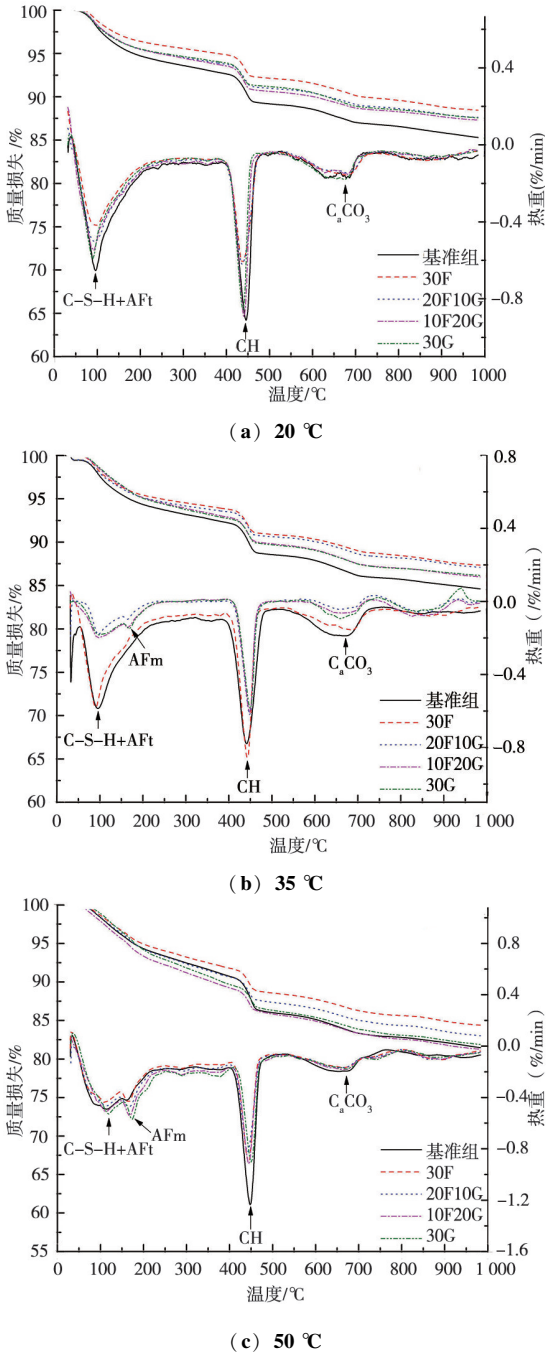


图 4 不同温度下粉煤灰-矿粉-水泥体系的 DTG 图
Fig. 4 DTG of FA-GBS-cement systems at different temperatures

由图 5 可知，在 20、35 和 50 °C 的条件下，30F、20F10G、10F20G 和 30G 的 CH 含量都低于基准组，这主要是由于体系中水泥含量降低。在不同温度下，30F 中的 CH 含量明显小于 30G，这是由于矿粉的粒

径小于粉煤灰和水泥，为水泥的水化提供更多的成核位点，加速了水泥的反应；也可能因为早期体系里的 CH 激发了矿粉的自水化反应。但 30G 的 CH 含量低于 10F20G，矿粉存在水化反应和火山灰反应，反应方程式如式（2）和式（3）^[18-19]，矿粉的火山灰反应消耗了一部分 CH。

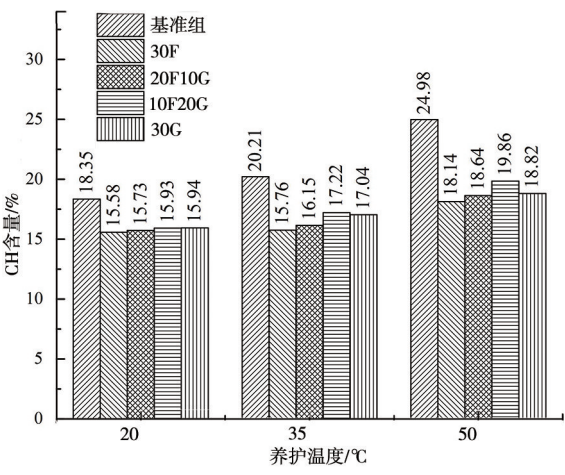
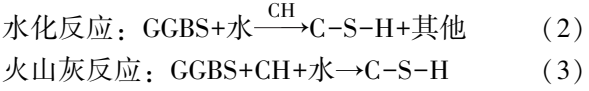
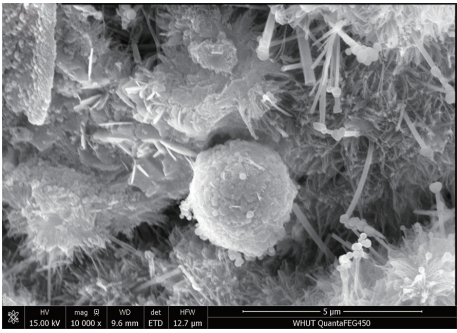
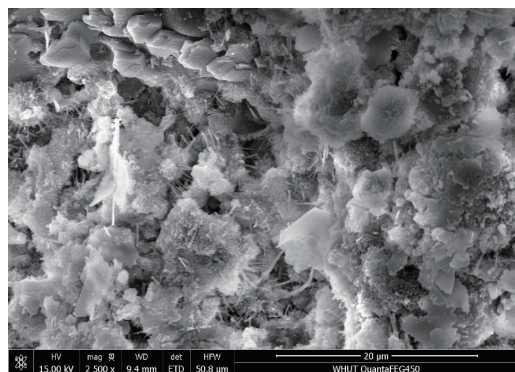


图 5 试件中 CH 的含量
Fig. 5 CH content of specimens

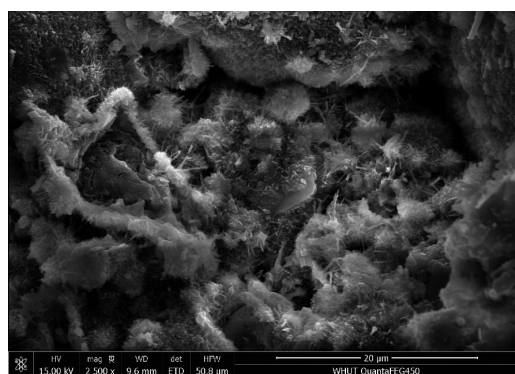
图 6 是粉煤灰-矿粉-水泥三元体系样品 30F、20F10G、10F20G、30G 在 50 °C 温度条件下养护 3 d 的 SEM 图谱。从图 6 可以看出，30F 掺粉煤灰的体系中呈现大量玻璃微珠；20F10G 的结构变得密实；10F20G 的结构紧密，玻璃微珠与表面相对规则光滑的颗粒相互粘结；30G 产物中 CH 含量减少，掺矿粉的体系中颗粒形状规则，棱角明晰，表面光滑，附着非常少的细小颗粒，表面相对光滑的粗颗粒，附着较少的细小颗粒，最大毛细水比较低，难以脱除的毛细水也较低。



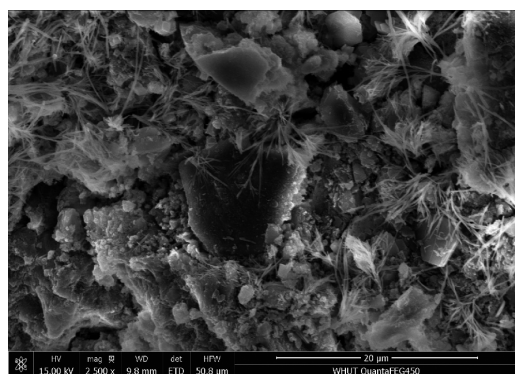
(a) 30F



(b) 20F10G



(c) 10F20G



(d) 30G

图6 不同养护温度下粉煤灰-矿粉-水泥体系的SEM图谱
Fig. 6 The SEM patterns of FA-GGBS-cement systems at different temperatures

2.3 不同养护温度对浆体抗压强度的影响

粉煤灰-矿粉-水泥三元体系在不同温度养护条件下3 d的抗压强度如图7所示。由图可知, 养护温度的升高会提高样品的早期抗压强度。例如, 当养护温度从20 °C升至35 °C和50 °C时, 基准组的抗压强度从33.00 MPa升至38.15 MPa和51.05 MPa, 分别提高了15.61%和54.70%。当粉煤灰取代30%的水泥时, 在20、35和50 °C时分别占基准组强度的

58%、66%和73%; 且基准组中, 矿粉所占比例越高, 试件的强度越高, 当养护温度是50 °C时, 10F20G和30G试件的强度高于基准组。矿粉的活性高于粉煤灰, 温度升高加速了水泥的水化, 生成了更多的CH, 加速了矿粉的水化和火山灰反应。

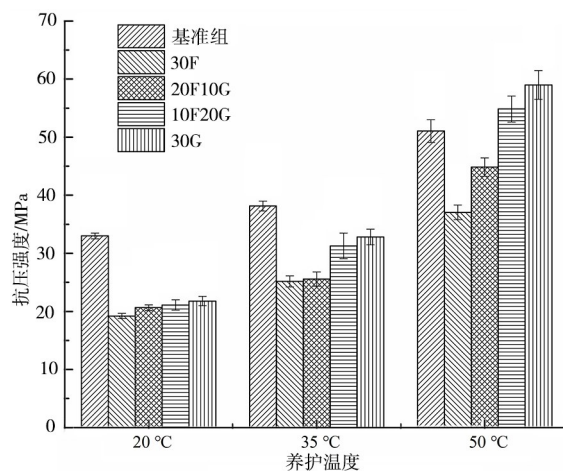


图7 不同养护温度试件的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of specimens at different curing temperatures

3 结论

采用粉煤灰和矿粉取代水泥制备粉煤灰-矿粉-水泥三元体系胶凝材料, 改变养护温度(20、35和50 °C), 研究不同养护温度对粉煤灰-矿粉-水泥体系水化过程和力学性能的影响, 主要结论如下:

(1) 养护温度升高可明显加速胶凝材料早期的水化速率和水化度。提高温度可以促进矿粉的水化, 掺矿粉浆体在高温下72 h累积水化热超过水泥。

(2) 提高养护温度会改变粉煤灰-矿粉-水泥体系CH的含量, 提高胶凝材料的反应程度, 矿粉的火山灰反应会消耗水泥水化产生的CH。在高温养护条件下, 会促进碳铝酸盐和水滑石的生成。

(3) 随着养护温度的升高, 掺加粉煤灰和矿粉样品与水泥样品抗压强度的差距减少, 高温养护对矿粉水化反应和火山灰反应的影响较水泥水化和粉煤灰火山灰反应更为显著, 粉煤灰在早期主要起到填充的作用。建议在大体积混凝土施工中, 应考虑使用活性较低的矿物掺合料。

参 考 文 献

- [1] BAKOUR A, FTIMA M B. Experimental investigations on the

材料科学

- asymptotic fracture energy for large mass concrete specimens using wedge splitting test [J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: 122405.
- [2] MENG X S, QIANG W, ZHI K Z. Comparison of the properties between high-volume fly ash concrete and high-volume steel slag concrete under temperature matching curing condition [J]. Construction and Building Materials, 2015, 98: 649-655.
- [3] HAMID H, CHORZEPA M G. Quantifying maximum temperature in 17 mass concrete cube specimens made with mixtures including metakaolin and/or slag [J]. Construction and Building Materials, 2020, 252: 118950.
- [4] 钱文勋, 蔡跃波, 张燕迟, 等. 养护温度对高掺量粉煤灰水泥浆体水化的影响 [J]. 建筑材料学报, 2013, 16 (1): 33-36, 75.
- [5] 韩笑, 冯竟竟, 孙传珍, 等. 50 ℃ 养护下超细粉煤灰-水泥复合胶凝材料的性能研究 [J]. 建筑材料学报, 2021, 24 (3): 473-482.
- [6] 吕全红, 肖莲珍. 基于水化动力学模型的水泥基材料温度效应 [J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42 (4): 434-438.
- [7] 马保国, 张平均, 张莉, 等. 微矿粉在大体积混凝土中自催化效应的研究 [J]. 混凝土, 2003 (9): 25-27.
- [8] SUN J, ZHANG Z, HOU G. Utilization of fly ash microsphere powder as a mineral admixture of cement: Effects on early hydration and microstructure at different curing temperatures [J]. Powder Technology, 2020, 375: 262-270.
- [9] ZHANG Z, WANG Q, CHEN H. Properties of high-volume limestone powder concrete under standard curing and steam-curing conditions [J]. Powder Technology, 2016, 301: 16-25.
- [10] JIANG C, JIN C, WANG Y, et al. Effect of heat curing treatment on the drying shrinkage behavior and microstructure characteristics of mortar incorporating different content ground granulated blast-furnace slag [J]. Construction and Building Materials, 2018, 186: 379-387.
- [11] WANG D, SHI C, WU Z, et al. A review on ultra high performance concrete: Part II. Hydration, microstructure and properties [J]. Construction and Building Materials, 2015, 96: 368-377.
- [12] GÓMEZ-ZAMORANO L Y, ESCALANTE-GARCÍA J I. Effect of curing temperature on the nonevaporable water in portland cement blended with geothermal silica waste [J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32 (8): 603-610.
- [13] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41 (12): 1244-1256.
- [14] HANEHARA S, TOMOSAWA F, KOBAYAKAWA M, et al. Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31 (1): 31-39.
- [15] BLOTEVOGEL S, EHRENBURG A, STEGER L, et al. Ability of the R3 test to evaluate differences in early age reactivity of 16 industrial ground granulated blast furnace slags (GGBS) [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 130: 105998.
- [16] ZHANG B, TAN H, SHEN W, et al. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 92: 7-17.
- [17] QIN L, GAO X, CHEN T. Influence of mineral admixtures on carbonation curing of cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 653-662.
- [18] 丰曙霞, 王培铭. 粉煤灰在硅酸盐水泥浆体中的化学反应 [J]. 建筑材料学报, 2017, 20 (3): 321-325.
- [19] ALMEIDA F C R, KLEMM A J. Efficiency of internal curing by superabsorbent polymers (SAP) in PC-GGBS mortars [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 88: 41-51.