

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.02.014

成熟度法预测混凝土强度的机理分析

张赵强^{1,2}, 詹炳根^{1,2}, 赵明强^{1,2}

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 水泥基材料低碳技术与装备教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

摘要:为了从微观层面分析成熟度与强度之间的相关性,文章从成熟度与水化产物生成量之间的关系研究混凝土强度预测机理,并对成熟度规则进行验证;采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析不同养护温度下各龄期水泥石中各物相组成,并通过积分强度法确定各物相的相对生成量。实验结果表明:氢氧化钙的相对生成量随着成熟度值增大而增大,钙矾石的相对生成量随着成熟度值增大呈先增大而后减小的趋势,且不受水泥石所经历的温度历程影响,水化硅酸钙的相对生成量与氢氧化钙具有相同规律;成熟度相等时,不同温度历程下的水泥石中氢氧化钙、钙矾石的相对生成量大致相等。

关键词:成熟度规则;钙矾石;氢氧化钙;积分强度法

中图分类号:TU528.1

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2024)02-0233-07

Mechanism analysis of concrete strength prediction by maturity method

ZHANG Zhaoqiang^{1,2}, ZHAN Binggen^{1,2}, ZHAO Mingqiang^{1,2}

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Engineering Research Center of Low-carbon Technology and Equipment for Cement-based Materials of Ministry of Education, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to analyze the correlation between maturity and strength at the micro level, the concrete strength prediction mechanism was studied from the aspect of the relationship between the maturity and the generation of hydration products, and the establishment of maturity rules was verified. X-ray diffraction(XRD) was used to analyze the composition of various phases in cement stone at different curing temperatures and ages, and the relative generation amount of each phase was determined through the integral intensity method. The experimental results show that the relative generation amount of calcium hydroxide increases with the increase of maturity value, while the relative generation amount of ettringite first increases and then decreases with the increase of maturity value, and is not affected by the temperature history experienced by the cement stone. The relative generation amount of hydrated calcium silicate has the same law as that of calcium hydroxide. When the maturity of cement stone is equal, the relative generation of calcium hydroxide and ettringite in cement stone is roughly equal under different temperature histories.

Key words: maturity rule; ettringite; calcium hydroxide($\text{Ca}(\text{OH})_2$); integral intensity method

0 引 言

混凝土是建筑工程中用途最广泛、用量最大的一种建筑材料,仅在 2020 年,我国的预拌混凝土

产量^[1]就达到 $29 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。在混凝土结构建筑出现的各种工程问题中,大部分与混凝土的质量有关^[2](如江西丰城冷却塔倒塌事故),而混凝土极早期强度的发展影响着混凝土最终的质量。因

收稿日期:2022-04-18;修回日期:2022-11-12

基金项目:中国能建重大科技专项资助项目(STDC2019-KJZX-01-04)

作者简介:张赵强(1995—),男,安徽合肥人,合肥工业大学硕士生;

詹炳根(1964—),男,安徽庐江人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者, E-mail: bgzhan@hfut.edu.cn.

此,控制混凝土的早期强度是极重要的。

混凝土各温度段内的内部平均温度与对应时间的乘积被 Saul 定义为成熟度,即温度与时间的综合影响效应^[3],其计算公式为:

$$M = \sum_{i=1}^N (\theta_i - \theta_0) t_i \quad (1)$$

其中: M 为成熟度; θ_i 为混凝土的第 i 个养护温度; t_i 为混凝土在 θ_i 下的养护时间; θ_0 为基准温度,取 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

成熟度与强度具有相关性,即温度与时间的综合效应与水泥的水化具有一定的相关性。混凝土的强度与水化程度相关,水泥水化程度越大,混凝土的强度也就越大。成熟度法是一种考虑温度与时间对强度发展的综合影响的技术,成熟度法的应用依赖于混凝土所经历的温度历程,根据温度历程去建立成熟度与强度的关系^[4-5]。

温度与龄期是影响混凝土强度发展的最重要的 2 个参数^[6],其中温度的影响占主导地位,温度的提高会进一步加快水泥的水化速率^[7-8],加快强度的发展。关于温度对混凝土早期性能的影响,相关研究成果较丰富。文献^[9]研究发现,在 3 种正负变温的养护条件下,混凝土强度的发展规律差异较大;文献^[10]针对 C30 混凝土设计不同的温度历程,探究温度对混凝土早期强度的影响,并根据实验结果建立模型,对早期强度增长的规律进行预测;文献^[11]发现在不同的低温养护环境

下,混凝土的抗压强度会随着温度降低有所提高,并随温度线性变化,不同尺寸的试件之间具有尺寸效应,但尺寸效应会随温度的降低而逐渐减弱;文献^[12]研究得出,使用成熟度法对低温下强度进行预测时,随着养护温度不断降低,变异系数会增大;文献^[13]发现,在炎热天气条件下,选择一天中环境温度降低时浇筑混凝土,可以使其凝固和硬化与温度降低相一致,而在寒冷天气条件下,在一天中环境温度升高的早期浇筑混凝土,会使其凝固和硬化与温度升高相一致;文献^[14]研究指出,日气温变化会对早龄期混凝土的应变产生巨大影响。

由上述研究可知,采用成熟度法可以预测混凝土的强度。水化产物的生成量决定混凝土的强度,且强度发展与水泥水化程度密切相关。通过研究成熟度与水泥水化及微观结构的关系,可以预测混凝土的早期强度,因此有必要研究成熟度与混凝土水化相关性。本文利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析结果,通过成熟度与水化产物生成量之间的关系,研究混凝土强度预测机理,并从微观层面验证混凝土成熟度规则。

1 原材料与实验方法

水泥选用祁阳海螺水泥有限责任公司的 P·O 42.5 硅酸盐水泥,其物理力学性能指标见表 1 所列;实验用水为合肥工业大学结构实验室自来水。

表 1 P·O 42.5 硅酸盐水泥的物理力学性能指标

水泥型号	标准稠度/%	细度/%	凝结时间/min		安定性	抗压强度/MPa		烧失量/%
			初凝	终凝		3 d	28 d	
P·O 42.5	26.50	7.30	150	230	合格	30.7	49.4	4.56

注:在 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 的升温炉内灼烧至恒质量后,灼烧损失的质量即为水泥烧失量;取 3 组水泥原材料进行灼烧,取算术平均值作为最终计算结果。

1) 混凝土成熟度的计算。本文混凝土成熟度的计算采用国内学者李发千对 Saul^[4]、Bergström^[15]公式进行修正后的成熟度公式^[5],该公式考虑温度对水化反应速率的影响,并引入温度影响系数 K_i ,即

$$M = \sum K_i (\theta_i + 10) t_i \quad (2)$$

其中: M 为修正的成熟度; K_i 为 θ_i 下相当于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的影响效应; θ_i 取值为 $-10\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$;10 为基准温度,即 θ_0 取 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

式(2)是目前运用最广泛的成熟度公式,解决了传统成熟度公式高温及负温下适用性差的问

题,且计算方便。

2) 物相相对生成量的确定。为了从微观层面分析成熟度法预测混凝土强度的机理,分析恒温养护实验中各龄期水泥石中的物相,在 4 种养护温度下($10, 20, 30, 40\text{ }^\circ\text{C}$)对水泥石达到规定龄期的试件进行抗压强度实验,然后从已经破坏的水泥石试件岩心中取 2 g 左右终止水化,进行测试实验。待试件在无水乙醇溶液中的浸没时间达到 48 h 后,将试件置于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中烘干至恒质量,再将试件研磨成粉末状,将样品装入干净的袋中。借助 XRD 技术,分析不同养护温度下各

龄期水泥石中各物相组成,通过积分强度法确定各物相的相对生成量。

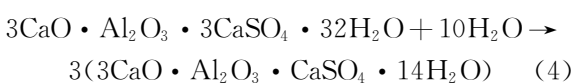
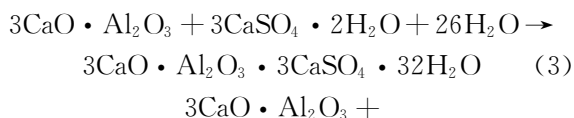
2 实验结果与分析

混凝土在硬化过程中,其强度的增长主要受外部因素和内部因素影响,内部因素主要包括混凝土的材料与配合比,外部因素主要为养护温度与养护时间。当混凝土的原材料及各种材料的配合比例相同时,影响混凝土强度发展的主要因素只有温度与时间 2 个因素^[16]。成熟度规则即根据成熟度的定义,利用成熟度与混凝土强度的相关性,针对每种材料与配合比相同的混凝土建立该种混凝土的强度与成熟度关系,进而对强度进行预测。从微观及亚微观层面分析,混凝土主要是由水泥水化反应生成的各种水生成物构建成三维网络结构,将骨料、水泥浆体和砂子结合为一个整体,从而使混凝土产生强度。

2.1 各矿相极早龄期水化机理

混凝土的强度本质上是其中 4 种矿相与水发生水化反应生成相应的水化生成物,各种水化生成物相互搭接成三维骨架结构,使混凝土产生强度。而混凝土强度的增长与水化生成物的数量相关,成熟度与混凝土强度具有非线性相关性。根据混凝土成熟度规则,对于材料组成及配合比一定的混凝土,当其成熟度相等时,对应的强度是大致相等的^[17]。

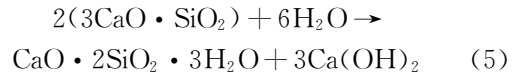
混凝土在极早龄期的水化反应为混凝土水化最剧烈的一个阶段,水泥熟料中的 C_3S 、 C_3A 、 C_2S 、 C_4AF 发生水化反应。其中 C_2S 反应较为缓慢^[18],本文不对 C_2S 的水化反应进行讨论,而 C_4AF 与水的水化产物一般承担混凝土的抗折强度,故在进行微观分析时只分析 C_3S 、 C_3A 的水化产物量与成熟度之间的关系。 C_3A 作为水泥中最活泼的矿相,与水接触就会迅速发生反应。若水泥中的石膏含量过多,则 C_3A 水化产生的钙矾石会与石膏发生反应生成单硫型水化硫铝酸钙 (AFm)。 C_3A 的水化反应式为:



其中: $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 为三硫型水化硫铝酸钙,被称为钙矾石 (AFt); $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 14H_2O$ 为单硫型水化硫铝酸钙

(AFm)。钙矾石与单硫型水化硫铝酸钙是混凝土早期强度的主要承担者,其含量影响混凝土的早期强度。

C_3S 与水在早期也会发生水化反应,并且生成水化硅酸钙 ($CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) 凝胶与氢氧化钙,其中水化硅酸钙也称 C-S-H。 C_3S 的水化反应式为:



混凝土的早期强度主要是由钙矾石、单硫型水化硫铝酸钙及部分水化硅酸钙提供的,而混凝土的中后期强度主要是由水化硅酸钙提供的。

因为 XRD 无法鉴别非晶体物质,所以将 $Ca(OH)_2$ 的生成量作为判断水化硅酸钙凝胶生成量的依据。

2.2 水泥石水化产物生成量变化规律

水泥石即硬化后的水泥浆体,是由胶凝体、未水化的水泥颗粒内核、毛细孔等组成的非均质体。通过 XRD 谱图可以对水泥石中的水化产物进行半定量分析。XRD 定量分析的基础为衍射线的强度随着物质生成量的增多而增大^[19],基于 XRD 衍射线的积分强度法示意图如图 1 所示。

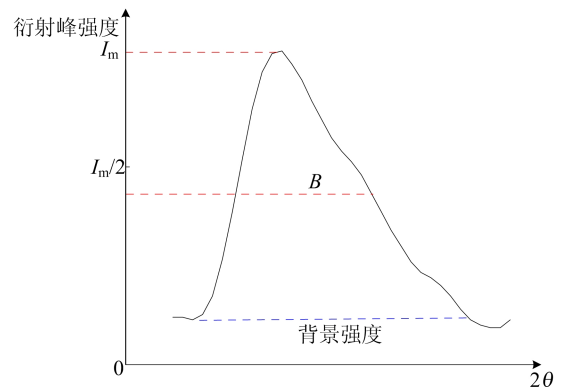


图 1 基于 XRD 衍射线的积分强度法示意图

图 1 中: I_m 为衍射线的强度峰值; B 为当衍射峰强度为峰值 1/2 时的衍射线宽。由于衍射强度是概率分布,衍射强度为衍射线的面积积分,将图 1 中的衍射线与水平轴的面积积分看作物质的相对生成量,该衍射线面积积分可以近似看作以长为 I_m 、宽为 B 的矩形的面积。因此,衍射线的面积积分公式为 $S = I_m B$ 。利用积分强度法,可以通过 XRD 谱图近似确定各成熟度下水化产物的相对生成量。

水泥石在 4 种养护温度下 5 个龄期的 XRD 谱图如图 2 所示。

通过积分强度法对图 2 中 4 种养护温度下的水泥石 XRD 谱图进行分析,可以确定不同养护温度下水泥石 5 个龄期钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相对生成量。由于这些水化产物决定了混凝土的早期强度,通过成熟度与水化产物生成量的关系,可以从微观角度分析成熟度法预测强度的机理,即从

微观角度分析成熟度与强度的相关性。通过对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰采用积分强度法可以确定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相对生成量。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 4 种养护温度下 5 个龄期的相对生成量如图 3 所示。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相对生成量随水泥石成熟度变化曲线如图 4 所示。

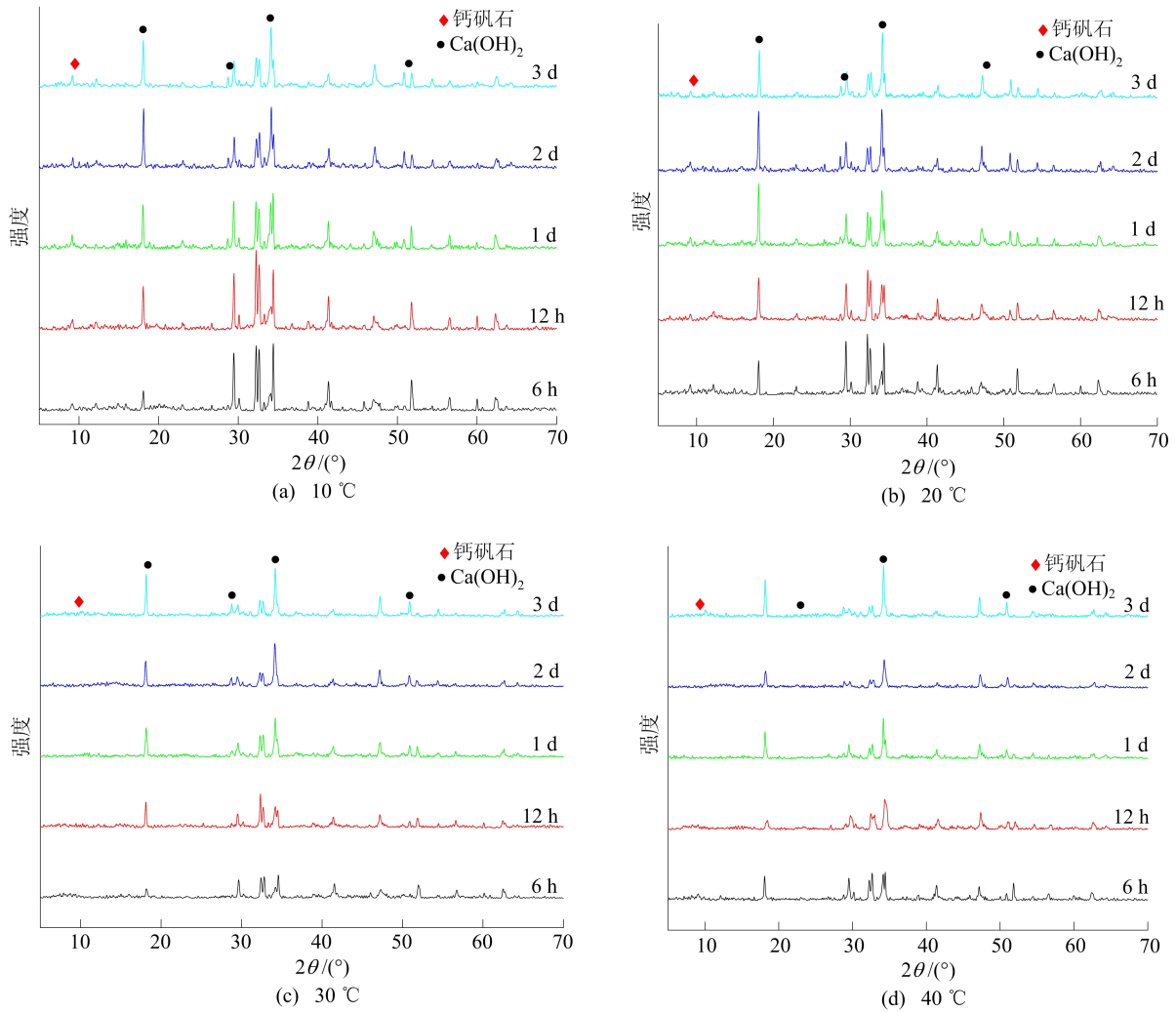


图 2 4 种温度恒温养护下水泥石 5 个龄期 XRD 谱图

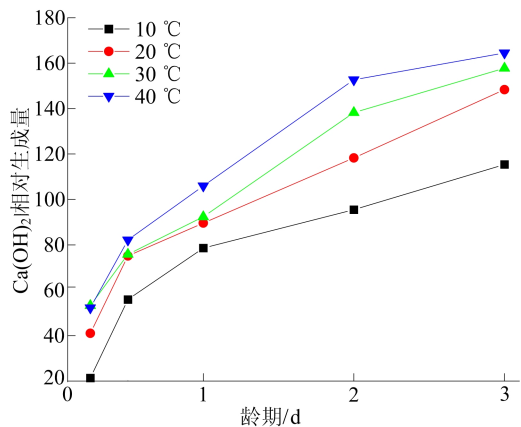


图 3 4 种温度下 5 个龄期 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相对生成量变化曲线

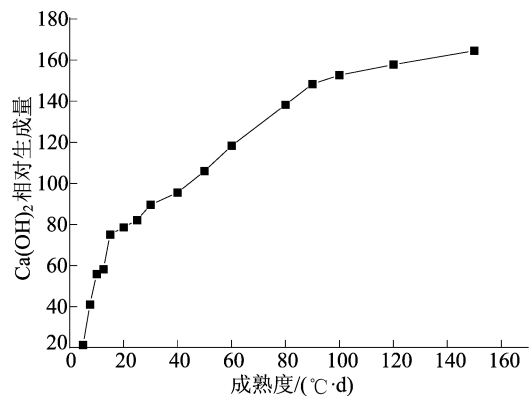


图 4 水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相对生成量随成熟度变化曲线

从图 3 可以看出:在 4 种养护温度下,随着龄期增加,Ca(OH)₂ 相对生成量增加;养护温度越高,相同龄期的 Ca(OH)₂ 相对生成量越大。由于水化硅酸钙与 Ca(OH)₂ 均为 C₃S 与水反应后的水化产物,相同条件下水化硅酸钙的相对生成量也具有相同的规律。

由图 4 可知,水泥石中的 Ca(OH)₂ 相对生成量随着成熟度增大而不断增大,且与水泥石经历的温度历史无关。同样地,水化硅酸钙的生成量也是随着成熟度增大而增大,且与水泥石经历的温度历史无关。

利用积分强度法,通过 4 种养护温度下水泥石中 5 个龄期的钙矾石衍射峰,确定钙矾石在 5 个龄期的相对生成量,结果如图 5 所示。

钙矾石的相对生成量随成熟度变化曲线如图 6 所示。

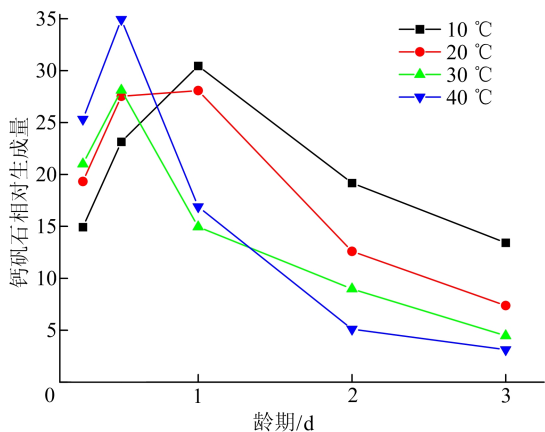


图 5 4 种养护温度下 5 个龄期钙矾石相对生成量变化曲线

从图 5 可以看出,4 种养护温度下,水泥石中钙矾石的相对生成量随着龄期增大,出现先增大而后减小的趋势。这是由于钙矾石在生成过程中有部分钙矾石转化为单硫型水化硫铝酸钙,且养护温度越高,在 12 h 以前钙矾石的相对生成量越大,在

12 h 以后其相对生成量越小,说明温度提高后有更多的钙矾石转化为单硫型水化硫铝酸钙。

从图 6 可以看出,水泥石中钙矾石的相对生成量随着成熟度增大呈先增大后减小的趋势,随着成熟度增大,越来越多的钙矾石与石膏反应转化为单硫型水化硫铝酸钙。钙矾石相对生成量的变化趋势也与水泥石经历的温度历史无关。

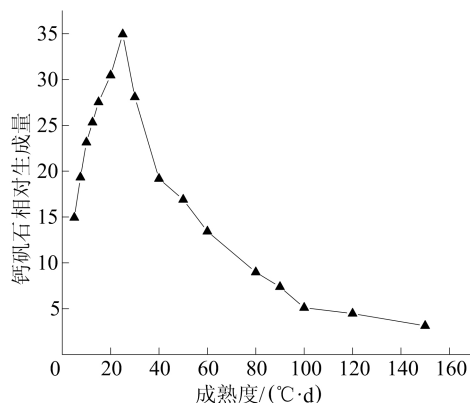


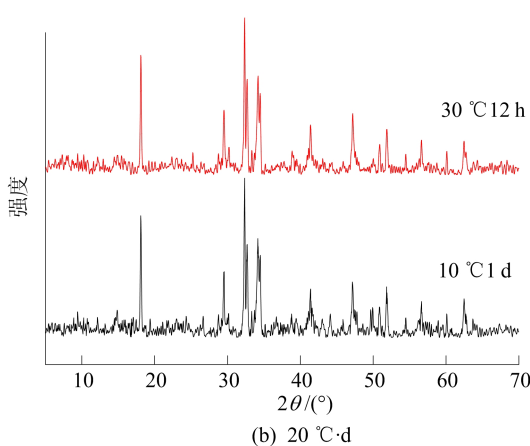
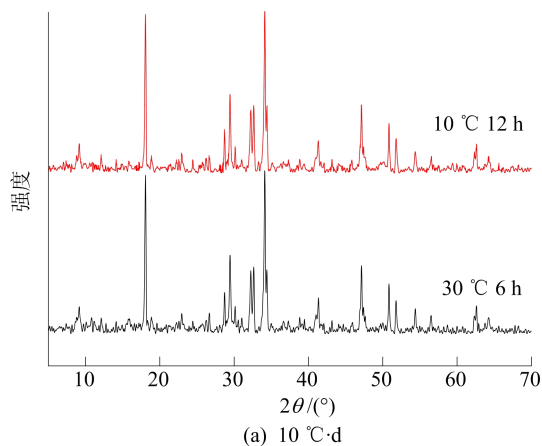
图 6 钙矾石的相对生成量随成熟度变化曲线

2.3 成熟度规则的微观分析

成熟度规则是成熟度法预测混凝土强度的核心原理。

成熟度规则表明,对于配合比一定的混凝土,其成熟度相等时,混凝土就具有大致相等的强度。而水化产物的生成量决定混凝土的宏观强度,从微观层面分析成熟度规则,必须探究混凝土在成熟度相等时,其水化产物的生成量是否大致相等。

下面对水泥石在 4 种养护温度下成熟度相等时的 XRD 谱图进行分析,验证当水泥石的成熟度相等时,水泥石中的各水化产物生成量是否大致相等。水泥石在成熟度为 10、20、40、60 °C·d 时的 XRD 谱图如图 7 所示。



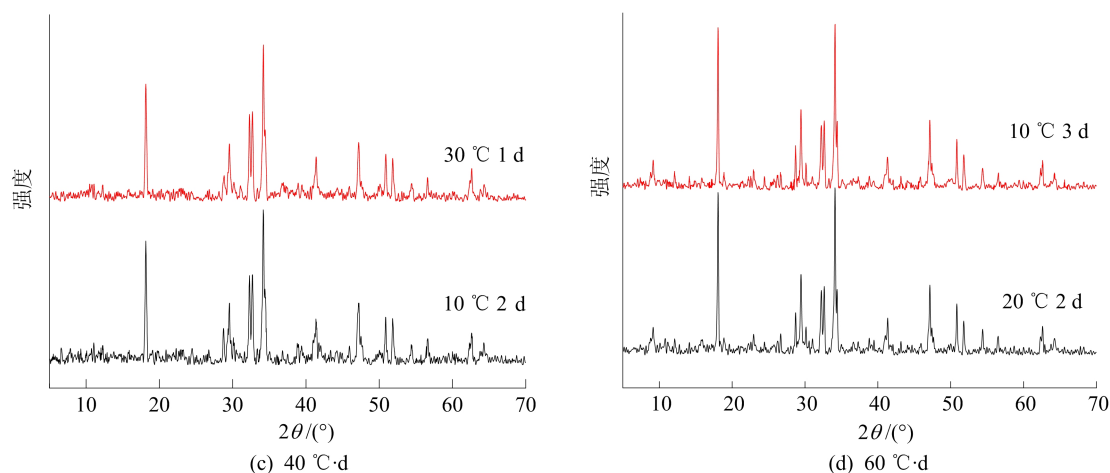


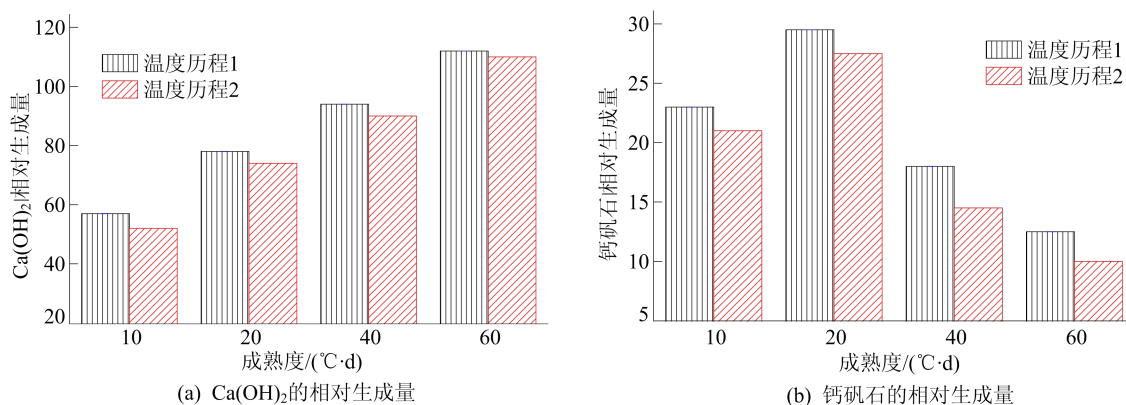
图 7 2 种养护温度历程下相同成熟度水泥石对应的 XRD 谱图

由图 7 可知,当水泥石在不同温度历程下达到相同成熟度时,其对应的 XRD 谱图大致相同,各物质所对应的衍射峰强度是大致相等的。通过积分强度法可以确定在成熟度相等时,水泥石在不同温度历程下钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等具有大致相等的相对生成量。

依据图 7 确定 2 种温度历程下相等成熟度的水泥石中钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相对生成量,结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出,在 2 种不同的温度历程下,当成熟度相等时,水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钙矾石的相对生成量是大致相等的。因此,可以推出水泥石在成熟度相等时,内部生成的水化硅酸钙及单硫型水化硫铝酸钙的相对生成量也是大致相等的。由此可知,当成熟度相等时,在不同温度历程

下的水泥石,其物质成分大致相同,其各生成物的生成量也是大致相等的。因此,成熟度与水化程度都是代表水化反应进行程度的一个指数,如果混凝土所用的材料相同且配合比一致,那么无论混凝土经历什么样的温度历程,当混凝土的成熟度相等时,在混凝土内部,水泥的水化反应会具有大致相等的水化程度,水化生成物的积累量是大致相同的,即混凝土虽然经历的温度历程不同,但是通过水化反应生成的能够提供混凝土强度的各种水化产物生成数量应是大致相等的。各种水化产物通过彼此之间的化学键将水泥颗粒与水化产物连接成一个三维网络结构^[20],使混凝土逐渐产生强度。而当各种可以提供强度的水化产物生成量大致相等时,从宏观层面就会体现出混凝土经历过相等的成熟度时,会具有大致相等的强度。

图 8 2 种温度历程下相同成熟度水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钙矾石相对生成量对比

3 结 论

1) 通过 XRD 谱图可以确定 4 种养护温度下水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与钙矾石在 5 个龄期的相对

生成量,发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相对生成量随着成熟度值增大而增大,而钙矾石的相对生成量随着成熟度值增大呈先增大后减小的趋势,且不受水泥石所经历的温度历程影响。

2) 通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相对生成量推出水化硅酸钙的相对生成量也是随着成熟度值增大而增大,也不受水泥石所经历的温度历程影响。由此可知,成熟度与水化产物生成量具有一定的相关性,而混凝土强度与水化产物生成量也具有一定的相关性,即从微观层面证明了成熟度与强度具有非线性相关性。

3) 在不同的温度历程下,水泥石的成熟度相同时,水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、钙矾石的相对生成量也相同。由此可知:在相同的成熟度下,不同温度历程下的水泥水化生成了大致相等生成量的水化硅酸钙凝胶、钙矾石及单硫型水化硫铝酸钙。这些提供早期强度的水化产物生成量大致相同,从宏观层面表现出水泥石在材料组成及配合比相同的条件下,当成熟度相同时,水泥石的强度是大致相同的,即从微观层面验证了混凝土成熟度规则。

[参 考 文 献]

- [1] 2020年我国部分省、市、自治区预拌混凝土产量统计表[J]. 混凝土, 2021(4):160.
- [2] 裴金勇,孙宇冲,赵云胜. 大型水电工程施工的安全管理:江西丰城发电厂冷却塔重特大事故的教训及思考[J]. 中国安全生产科学技术, 2017,13(增刊2):115-118.
- [3] 张春丽,赵佳遥. 混凝土成熟度的原理与应用[J]. 城市建设理论研究(电子版), 2014(36):4675-4676.
- [4] SAUL A. Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure [J]. Magazine of Concrete Research, 1951,2(6):127-140.
- [5] 李发千. 混凝土成熟度新论[J]. 混凝土, 2002(10):12-14.
- [6] 田大伟. 冬季条件下养护混凝土的成熟度研究[J]. 低温建筑技术, 1995(1):46-47.
- [7] 党哈菲,龙广成,马聪,等. 温度对掺矿物外加剂水泥体系水化动力学的影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2019,16(4):907-914.
- [8] 阎培渝,郑峰. 水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006,34(5):555-559.
- [9] 赵新民,张粉芹,王起才. 青藏线昆仑山隧道高性能混凝土强度试验研究[J]. 铁道标准设计, 2004(6):79-81.
- [10] 刘军,刘润清,田悦. 低温条件下幼龄期混凝土等效系数的研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006,22(1):100-104.
- [11] 王传星,谢剑,李会杰. 低温环境下混凝土性能的试验研究[J]. 工程力学, 2011,28(增刊2):182-186.
- [12] 张润潇,金毅勤,苏军安,等. 低温养护下混凝土强度增长试验研究[J]. 混凝土, 2012(5):19-21,26.
- [13] ORTIZ J, AGUADO A, AGULLÓL, et al. Influence of environmental temperatures on the concrete compressive strength: simulation of hot and cold weather conditions [J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(10):1970-1979.
- [14] 秦煜,刘来君,支喜兰,等. 连续变温下早龄期混凝土应变时变规律试验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2012,34(2):58-62.
- [15] BERGSTRÖM S G. Curing temperature, age and strength of concrete [J]. Magazine of Concrete Research, 1953,5(14):61-66.
- [16] 舒志坚. 养护条件对混凝土早期性能的影响[D]. 杭州:浙江工业大学, 2007.
- [17] SOUTSOS M N, TURU' ALLO G, OWENS K, et al. Maturity testing of lightweight self-compacting and vibrated concretes[J]. Construction and Building Materials, 2013,47:118-125.
- [18] 陈军. 早龄期混凝土水化进程及宏观与微观性能相关性研究[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [19] CHEN J K, JIANG M Q. Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement mortars under sulfate erosion [J]. Construction and Building Materials, 2009,23:812-816.
- [20] 李霖. 水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的细观力学机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2018.

(责任编辑 张淑艳)

· 信息与动态 ·

《合肥工业大学学报(自然科学版)》专栏征稿启事

为了贯彻落实党的二十大精神,紧密围绕科教兴国战略、人才强国战略、创新驱动发展战略,《合肥工业大学学报(自然科学版)》设置“机器人与人工智能”“环境污染与防治”两个专栏,面向国内外专家学者征集“机器人与人工智能”“环境污染与防治”领域的原创性学术论文、专题综述;稿件一经录用将优先刊发。

来稿要求政治导向正确、论证充分、具有较强的引领性和创新性。格式要求参见《合肥工业大学学报(自然科学版)》网页投稿指南的征稿简则和投稿模板。

在线投稿网址:<http://xbzss.hfut.edu.cn/xbzk.html>。