

火山灰-硅灰-水泥复合胶凝材料的协同水化特性分析

易絲雨¹, 杨震东², 王 俊³, 唐 兵², 聂思航², 何清慧², 刘数华¹

(1. 武汉大学 水资源工程与调度全国重点实验室, 武汉 430072; 2. 长江勘测规划设计研究有限责任公司 水利部水网工程与调度重点实验室, 武汉 430010; 3. 西安理工大学 旱区水工程生态环境全国重点实验室, 西安 710048)

摘要:天然火山灰作为潜在的矿物掺合料, 具备降低水泥用量、减少碳排放的环保优势, 但因其活性较低, 单掺常导致水泥基材料早期性能下降。为提升其工程适用性, 以川藏地区低活性火山灰为基础, 复掺少量硅灰, 构建复合胶凝体系, 系统研究其水化行为与微观结构演变。采用 XRD、SEM、TG-DTG 和压汞法等手段, 结合力学性能试验, 对不同龄期试件的水化产物、孔隙结构及强度发展规律进行表征与分析。结果表明: 单掺火山灰体系早期水化反应迟缓, 活性指数与强度较低; 硅灰的引入显著促进 C-S-H 凝胶生成, 细化孔径分布, 提高结构致密性, 有效提升早期和后期强度。28 d 龄期下, 复掺 27% 火山灰与 3% 硅灰的胶凝体系的抗压强度较单掺试件增长了 64%, 较纯水泥基准试件增长了 15%, 活性指数提升明显。

关键词: 硅灰; 低活性火山灰; 复合胶凝材料; 矿物掺合料; X 射线荧光光谱分析 (XRD); 扫描电镜 (SEM); 抗压强度
中图分类号: TV431 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-5485(2026)04-0201-09

Synergistic Hydration Characteristics of Volcanic Ash-Silica Fume-Cement Composite Cementitious Material

YI Si-yu¹, YANG Zhen-dong², WANG Jun³, TANG Bing², NIE Si-hang², HE Qing-hui², LIU Shu-hua¹

(1. State Key Laboratory of Water Resources Engineering and Management, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 2. Key Laboratory of Water Grid Project and Regulation of Ministry of Water Resources, Changjiang Institute of Survey, Planning, Design and Research Co., Ltd., Wuhan 430010, China; 3. State Key Laboratory of Eco-hydraulics in Northwest Arid Region of China, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: [Objective] Natural volcanic ash has environmental advantages in reducing cement consumption and lowering carbon emissions. However, due to its low reactivity, the use of volcanic ash alone often leads to reduced early-age performance of cement-based materials. This study aims to develop a volcanic ash-silica fume composite cementitious system based on low-reactivity volcanic ash from the Sichuan-Xizang region, and to systematically investigate its hydration behavior, microstructural evolution, and mechanical properties, thereby providing theoretical and technical support for the engineering application of volcanic ash. [Methods] Multiple characterization methods were used to systematically analyze the hydration characteristics and microstructure of the composite cementitious system. First, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to qualitatively and quantitatively analyze hydration products at different curing ages to investigate the formation of C-S-H gel and its microstructural characteristics in the volcanic ash-silica fume composite system. Second, thermogravimetric and derivative thermogravimetric analysis (TG-DTG) was conducted to examine the thermal decomposition behavior of the materials, thereby revealing the composite effect of volcanic ash and silica fume from a thermodynamic perspective. To further evaluate the influence of pore structure on strength, mercury intrusion porosimetry (MIP) was used to analyze the pore size distribution of samples at different curing ages. Meanwhile, mechanical performance tests,

收稿日期: 2025-02-25; 修回日期: 2025-05-18; 接受日期: 2025-05-22

基金项目: 湖北省重点研发项目 (2022BCA059); 中建西部建设科技研发课题 (ZJXJ-2025-07)

作者简介: 易絲雨 (1996-), 女, 四川成都人, 硕士, 研究方向为固废再利用。E-mail: xiannuyi@gmail.com

通信作者: 刘数华 (1978-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为水工材料。E-mail: shliu@whu.edu.cn

such as compressive strength tests, were conducted to evaluate the mechanical properties of systems with different mix proportions. [**Results**] The single volcanic ash-blended system exhibited relatively sluggish early hydration, resulting in a lower strength activity index and mechanical strength. In contrast, the incorporation of silica fume significantly promoted the formation of C-S-H gel, refined the pore size distribution, enhanced the densification of cement-based materials, and consequently improved both the early- and late-age strength of the composite system. At 28 days, the composite system containing 27% volcanic ash and 3% silica fume showed a significant advantage, with its compressive strength approximately 28% higher than that of the single volcanic ash-blended system, and with a markedly increased strength activity index. Microstructural analysis further indicated that the C-S-H gel in the composite system was dense and uniformly distributed, and the pore structure was effectively optimized. [**Conclusion**] The combined use of low-reactivity volcanic ash and silica fume significantly enhances hydration activity and mechanical performance, particularly strength. The novelty of this study lies in optimizing the combined dosage of volcanic ash and silica fume, which not only improves mechanical performance but also optimizes the microstructure, resulting in a denser structural system. Therefore, the volcanic ash-silica fume composite cementitious system shows strong engineering applicability and provides an important reference for the development of low-carbon and environmentally friendly cement replacement materials.

Key words: silica fume; low-reactivity volcanic ash; composite cementitious material; mineral admixture; X-Ray diffraction (XRD); scanning electron microscopy (SEM); compressive strength

0 引言

随着国家“双碳”战略的深入实施,水泥工业作为高碳排放的基础材料产业,其绿色低碳转型正面临前所未有的挑战。传统硅酸盐水泥在熟料煅烧过程中产生大量二氧化碳,加之粉煤灰、矿渣等优质矿物掺合料资源日益紧缺,迫切需要探索低碳、高性能的新型胶凝材料体系^[1-2]。在此背景下,天然火山灰因其潜在的火山灰反应活性、资源丰富性及较低碳足迹,成为绿色建材领域研究与应用的热点方向^[3-5]。特别是在我国西南川藏地区,沿四川—西藏铁路(川藏铁路)及其水利水电工程走廊中,广泛分布着大量未充分利用的天然火山灰资源,主要集中于隧道掘进弃渣和地质风化层中。这些原位资源具备就地取材的条件,在交通运输受限、高海拔施工环境下展现出重要的资源化应用潜力。合理开发这些低活性火山灰,不仅有助于缓解施工过程中材料短缺、运输成本高等工程难题,也有助于推动绿色建材在高原重大基础设施建设中的推广与落地,具有重要的现实与战略意义。

然而,川藏地区火山灰因火山玻璃含量低、比表面积小等特性,表现出水化活性不足、反应动力缓慢等缺陷。直接掺入水泥基材料后,往往导致早期强度显著下降、水化产物生成不足、基体结构疏松等问题。相关研究指出,火山灰的活性主要受其化学组分

(SiO_2 、 Al_2O_3)、非晶相结构及粒径分布等因素影响,通过机械细化、热激发或外加活性硅源等方式可一定程度提升火山灰反应性能^[6]。当前关于火山灰的研究多聚焦于宏观性能表现和复合掺合料体系对混凝土强度、耐久性的影响,较少深入探讨其在水泥水化过程中的反应机理、水化产物演化与微观结构构建等方面^[7-10]。尤其在川藏地区典型低活性火山灰材料的水化行为研究方面,尚存在显著空白,亟待通过系统试验研究明确其反应特性与性能演化路径。

硅灰作为一种高活性的二次掺合料,具备极强的火山灰反应性,能够在水泥水化早期促进 C-S-H 凝胶生成、改善孔结构、提升力学性能^[11-13]。已有文献^[14-19]显示,火山灰与硅灰的复合使用可在一定程度上实现优势互补,提高火山灰的激发效率,但其在水化特性方面的协同机制尚未系统揭示,特别是在低活性火山灰体系中的作用机制及其微观结构调控潜力仍不明确^[20-22]。因此,本研究旨在探索火山灰-硅灰-水泥复合胶凝材料体系的早期力学性能、基体物相及微观形貌等方面,以期为低品位火山灰在水利水电工程中的应用提供理论依据,并为硅灰的高效转化提供新的思路与关键理论支持。

1 试验设计

1.1 原材料

试验所用原材料主要有:水泥,采用华新 P · O

42.5 普通硅酸盐水泥,比表面积为 $328 \text{ m}^2/\text{kg}$;天然火山灰,为川藏线低品位天然火山灰,比表面积为 $220 \text{ m}^2/\text{kg}$;硅灰,为具有一定活性的汶川黑硅;水,采用普通自来水。原材料化学成分的分析借助 X-射线荧光光谱仪(X-Ray Fluorescence Analysis, XRF)予以检测,其结果呈现在表1之中,火山灰化学成分主要涵盖 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 , 占总质量的91.32%,此外还包含少量的 MgO 、 Na_2O 等物质,符合川藏线火山灰具有高铝相、高铁相的特点;高铝相能够在碱性环境中逐步参与二次反应,促进水化产物中水化铝酸钙(C-A-H)及铝掺杂的 C-S-H 凝胶的生成,同时高铁相中的 Fe_2O_3 也可参与类水化反应,形成含铁的水化物如 C-F-H 或 Fe 掺杂型 C-S-H,进而调控孔结构与水化产物组成^[23]。硅灰中含有97.56%的 SiO_2 。硅灰的理化性能如表2所示。由于硅灰具有高含量的无定形二氧化硅结构,这种无定形结构使其具有更高的化学活性^[24],因而有一定的火山灰活性。

表1 硅灰及火山灰的化学成分含量

Table 1 Chemical composition of silica fume and

	volcanic ash							%
材料	SiO_2	SO_3	MgO	CaO	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	
硅灰	97.56	0.82	0.21	0.19	0.11	0.09	0.02	
火山灰	52.93	0.19	0.65	11.17	0.82	18.31	8.91	

表2 硅灰的理化性能

Table 2 Physical and chemical properties of silica fume

烧失量/%	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	粒径/ μm				
		D10	D25	D50	D75	D90
4.1	2.10	2.16	9.27	15.95	26.51	56.93

1.2 配合比

净浆试件为 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的立方体,选择单掺火山灰和复掺火山灰与硅灰进行对比试验,水胶比为0.4,试件在标准试验条件下制作成型,并进行标准条件养护,养护龄期分别为3 d和28 d。试验配合比如表3所示。

表3 水泥净浆配合比

Table 3 Mix proportions of cement paste

试件编号	水胶比	水泥含量/%	火山灰含量/%	硅灰含量/%
HP-0	0.4	100	0	0
HP-10	0.4	90	10.0	0
HP-30	0.4	70	30.0	0
HP-30-3	0.4	70	29.1	0.9
HP-30-5	0.4	70	28.5	1.5
HP-30-7	0.4	70	27.9	2.1
HP-30-10	0.4	70	27.0	3.0

注:HP-10代表体系内单掺火山灰,掺量为10%;HP-30-10代表火山灰与硅灰复掺,其中火山灰掺量占整个胶凝体系质量的30%,硅灰占3%。以此类推。

1.3 测试方法与评价指标

(1) 抗压强度。参考国家标准《水泥胶砂强度

检验方法(ISO法)》(GB/T 17671—2021),测定各龄期试件的抗压强度。

(2) 微观测试。将相应龄期的试件磨细或破碎,然后分别进行X射线衍射分析(X-Ray Diffraction, XRD)、热重分析-差热分析(Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis, TGA-DTA)和扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)测试。XRD采用D/MAX型铜靶X射线衍射仪进行水化产物物相成分分析;TGA-DTA采用SDT-2960型DSC-TGA热分析仪(Simultaneous DSC-TGA),设置温度为室温 $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$,稳定升温速率为 $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,并以氮气为载气条件保护^[25];SEM测试采用日本电子株式会社生产的JSM-5610LV型电子显微镜。孔结构特征的评估采用Micromeritics Auto-Pore IV 9520仪器(美国)进行。破碎的水泥胶砂样品被精细制备至最大粒径 $\leq 8 \text{ mm}$,以适应毛细孔分析法。

(3) 矿物掺合料活性指数^[26]。综合考虑了矿物掺合料中火山灰的反应效应与物理效应,量化了火山灰效应的贡献率,从而便于直观展示火山灰效应对强度的影响。针对含有掺合料的混凝土比强度,可用式(1)进行逐步推导,得出相关结论。

$$R_{sa} = \frac{R_a}{q_0} \quad (1)$$

式中: R_{sa} 为含掺合料混凝土比强度(MPa); R_a 为含掺合料混凝土强度(MPa); q_0 为含掺合料胶凝体系中水泥的质量分数(%)。

用基准混凝土作为对比,当水泥质量分数 q_0 为100%时,基准混凝土比强度为

$$R_{sc} = \frac{R_c}{100} \quad (2)$$

式中: R_{sc} 为基准混凝土比强度(MPa); R_c 为基准混凝土的强度(MPa)。

水化活性效应比强度 R_{sp} 计算式为

$$R_{sp} = R_{sa} - R_{sc} \quad (3)$$

水化活性贡献率 P_a 计算式为

$$P_a = \frac{R_{sp}}{R_{sa}} = \frac{R_{sa} - R_{sc}}{R_{sa}} = 1 - \frac{R_{sc}}{R_{sa}} = 1 - \frac{R_c q_0}{R_a \times 100} \quad (4)$$

2 试验结果分析与讨论

2.1 单掺天然火山灰对水泥基材料性能的影响

2.1.1 单掺天然火山灰对水泥基材料不同龄期力学性能的影响研究

天然火山灰掺量对水泥基材料各龄期强度的影

响如图 1 所示。当火山灰掺入量 $\leq 10\%$ 时,胶凝材料的 3 d 早期抗压强度低于纯水泥基准试件,而 28 d 的抗压强度整体变化并不特别显著;火山灰掺量高达 30% 时,3 d 和 28 d 抗压强度的降低幅度比掺入量仅有 10% 时更加明显。火山灰掺量仅在 10% 时,3、28 d 的抗压强度分别为纯水泥的 62.5%、94.3%;当火山灰掺量为 30% 时,3、28 d 的抗压强度分别为纯水泥的 56.5%、70.2%。

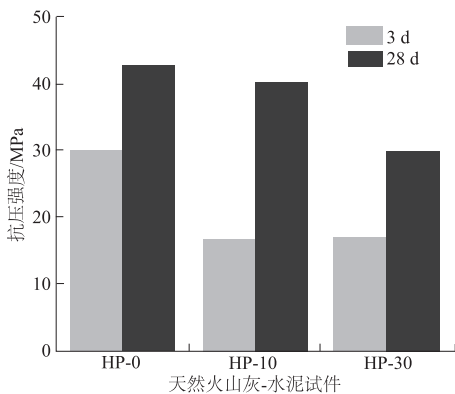


图 1 天然火山灰掺量对水泥基材料各龄期强度的影响

Fig.1 Effect of natural volcanic ash content on compressive strength of cement-based materials at different ages

2.1.2 天然火山灰的活性指数评价

试件 HP-10 和试件 HP-30 的抗压强度比和水化活性贡献率如表 4 所示,天然火山灰的抗压强度比和水化活性贡献率受掺量、龄期等影响很大。水化早期(3 d)时,两组天然火山灰的水化活性强度贡献率较小,均呈现负值,表明天然火山灰的掺入对早期强度的发展具有一定的不利影响。这可能是由于天然火山灰在早期阶段尚未表现出明显的水化活性所致^[27]。养护至 28 d,试件 HP-30 的水化活性贡献率仍然很低,说明这批次天然火山灰的水化活性很低,可能难以产生火山灰效应。

表 4 天然火山灰的活性指数评价

Table 4 Evaluation of activity index of natural volcanic ash

试件编号	水胶比	抗压强度比/%		水化活性贡献率 P_a /%	
		3 d	28 d	3 d	28 d
HP-10	0.40	62.5	94.3	-43.90	4.63
HP-30	0.40	56.5	70.2	-23.85	0.27

2.2 复掺硅灰对水泥基材料不同龄期力学性能的影响研究

针对天然火山灰的特性及其与其他掺合料的交互作用,在混凝土实际生产中通常采用双掺技术。此方法能够更有效地发挥掺合料的性能价值,从而提升混凝土的各项力学和耐久性能。

本试验在总掺合料含量为 30% 的条件下,通过调整火山灰与硅灰的双掺比例,对复合胶凝材料的力学性能进行了系统研究。从图 2 试验结果中可以看出,在火山灰-水泥胶凝体系内掺入硅灰后,随着体系中硅灰掺量的增加,净浆的早期强度变化基本是稳定的,3 d 抗压强度较低,基本保持在 20 MPa 以下。这是由于硅灰在水化早期活性较低,主要通过填充水化产物的孔隙起作用,因此整体水化反应速率较慢,生成的水化产物较少,导致材料早期强度的发展受到一定限制。

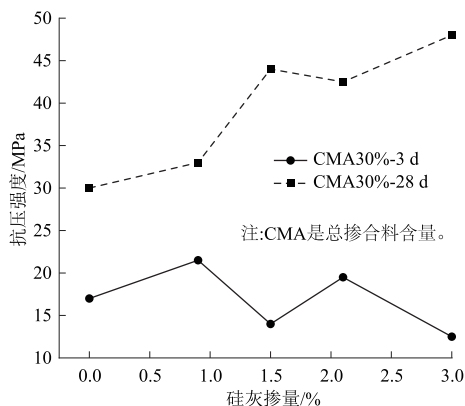


图 2 硅灰掺量对水泥净浆抗压强度影响

Fig.2 Effect of silica fume content on compressive strength of cement paste

28 d 龄期,复合体系抗压强度增加幅度相对较大,并且增加幅度随硅灰掺量的增加而增加。特别是硅灰掺量达到 3% 时,28 d 抗压强度已接近 50 MPa,较未掺硅灰的天然火山灰-水泥试件抗压强度增加了 64%,较纯水泥基准试件增长了 15%。这是由于水泥熟料中的矿物组分逐渐水化,生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再与硅灰中的活性 SiO_2 产生二次水化反应,促使水化产物稳定增多,浆体结构进一步致密,从而显著提升了后期强度,并且这种强度增长随硅灰掺量的增加而呈现出更加明显的趋势。

2.3 XRD 图谱分析

天然火山灰-硅灰-水泥复合胶凝材料 3 d 和 28 d 龄期 XRD 图谱见图 3。由图 3(a)可知,天然火山灰-硅灰-水泥胶凝材料的水化产物的主要晶相有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 以及未完全水化的硅酸三钙 (C_3S)、硅酸二钙 (C_2S)。 C_3S 和 C_2S 的衍射峰较强,说明水化早期还有大量的水泥颗粒未参与水化。水化 3 d 时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰已经出现,图 3 中衍射角 $25^\circ \sim 35^\circ$ 时出现明显的“凸包”现象,表明硬化体中存在低结晶度或无定形 C-S-H 凝胶等物质^[28]。本体系中 C-S-H 凝胶的生成主要通过两种途径完成:一是水泥颗粒的直接水化作用,二是硅灰的二次水化反应。

CaCO₃可能是养护期间Ca(OH)₂吸收空气中的CO₂发生反应而生成的。试件HP-30中掺入天然火山灰后,部分水泥被替代,水泥熟料的矿物成分比例减少。这一变化直接影响了早期水化反应的程度,进而导致水化产物的生成量减少。早期产生的Ca(OH)₂会较快和体系中硅灰发生反应,由此产生消耗,故观察到试件HP-30-10的Ca(OH)₂衍射峰强度明显下降。

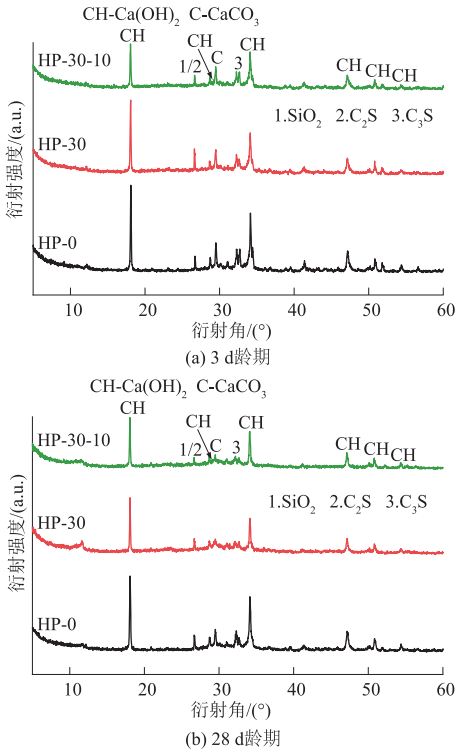


图 3 水泥试件水化产物 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of hydration products in cement samples at different ages

由图 3(b)可知,随着水化过程的深入,水泥熟料中矿物持续水化,所以试件HP-30的Ca(OH)₂衍射峰强度相比试件HP-0明显降低。早期水泥水化活性高,生成Ca(OH)₂维持体系的碱度,在水泥水化产生的碱性环境激发作用下,硅灰消耗Ca(OH)₂生成C-S-H凝胶^[29-30],大部分Ca(OH)₂被消耗掉,但随着龄期的延长,体系中可供反应的硅灰颗粒中的活性SiO₂减少,而Ca(OH)₂的生成速度大于被消耗的速度,导致了Ca(OH)₂的累积。所以XRD观测到的试件HP-30与试件HP-30-10的Ca(OH)₂衍射峰强度没有明显差异。

2.4 各试件水泥基材料水化产物的 SEM 分析

针对不同龄期的试件HP-0、试件HP-30进行比较。图4为各试件3 d和28 d龄期的SEM图像。试件HP-0整体结构疏松,水化产物搭接处存在较大的空隙,掺杂着较多的六角片状Ca(OH)₂。28 d龄期时,各类水化产物彼此交叠、相互连接,构筑成

连贯的网状结构,将未水化的颗粒紧密相连,搭建起疏密适宜的体系框架,助力了体系强度的增长^[27,31]。

针对不同龄期的试件HP-30和试件HP-30-10进行比较。相比于试件HP-0,试件HP-30浆体水化产物更加丰富。3 d龄期各种形状的水化产物,如片状、针棒状、纤维状以及花朵状等,相互交错生长,整体结构更加疏松多孔,水化产物搭接处存在较大的空隙。28 d龄期六角板片状Ca(OH)₂减少,这与XRD的测试结果一致。与前述试件相比,试件HP-30-10生成的水化硅酸钙形貌更加舒展,呈花状发散开来,但在水化过程的初期,水泥颗粒与水的反应尚未完全完成,水化产物的生成量较少,无法完全填充水泥颗粒之间的空隙,导致孔隙率较高,未能构就早期强度^[32]。28 d龄期时浆体未见明显的Ca(OH)₂片状晶体,表现出已发生火山灰反应而生成致密的水化产物,孔隙相对较少,整体结构更为密实,这与抗压强度的变化趋势一致。

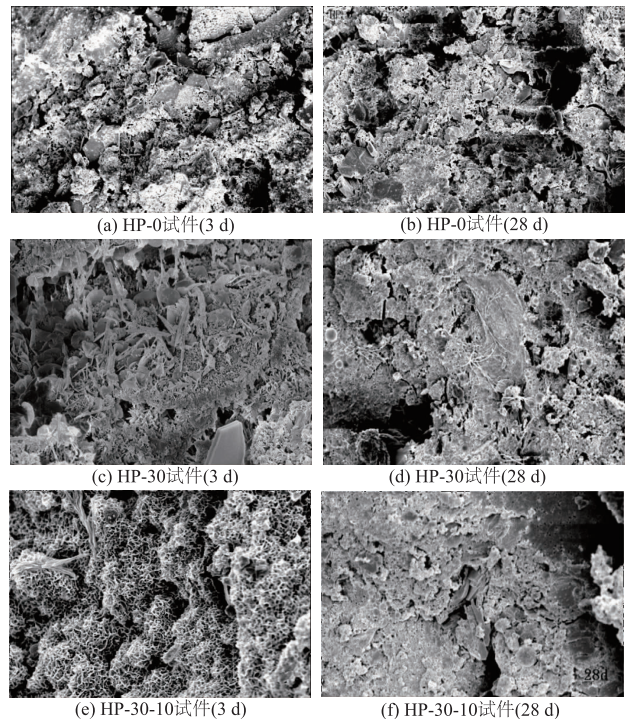


图 4 各试件的微观形貌

Fig.4 Microstructural morphologies of different specimens

2.5 各试件水泥基材料水化产物 TG-DTG 热机理分析

图5为试件在28 d龄期时的热重-分析曲线(Thermogravimetry-Derivative Thermogravimetry, TG-DTG)。由图5可知,所有试件的TG-DTG曲线表现出相似的特性,可以观测到,分别于100、400~500、600~700℃这3个温度区间内,均显现出明显的吸热

峰。在 100 °C 时,观测到试件中的水分挥发现象,同时 C-S-H 凝胶也经历了脱水过程。该现象对应水泥的吸热峰,主要归因于游离水、吸附水、层间水的蒸发以及 C-S-H 凝胶的脱水^[33]。这一现象揭示其早期水化过程中的一个关键阶段。值得注意的是,C-S-H 凝胶的分解贯穿整个测试温度范围,因此水化产物的 TG-DTG 曲线不会出现明显的水平段。在 400~450 °C 的温度范围内观察到吸热峰,这主要归因于 Ca(OH)₂ 的脱水反应^[33]。而在 600~700 °C 的温度区间内出现吸热峰,则主要是由于 CaCO₃ 的分解,以及水化硅酸盐的结构水脱水所致^[34]。

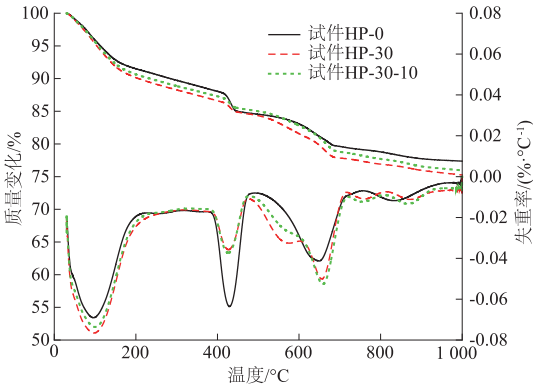
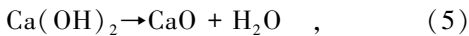


图 5 试件在 28 d 龄期时的 TG-DTG 曲线

Fig.5 TG-DTG curves of specimens at 28-day age

通过对 TG-DTG 曲线的详细分析可以发现,试件 HP-30-10 在 28 d 时吸热量显著增加,表明其水化反应速率较快,材料强度进一步提高。这主要归因于 C₂S 和 C₃S 的水化反应逐步增强,所生成的凝胶产物数量大幅增加,从而有效促进了水泥材料强度的提高。同时,基于 TG-DTG 曲线的特性,能够对 Ca(OH)₂ 的总含量进行定量计算,进而间接评估复合胶凝体系的水化程度。鉴于 CaCO₃ 主要源自 Ca(OH)₂ 的碳化,因此 Ca(OH)₂ 的最终含量主要由两部分构成。具体推导过程如下^[31]:

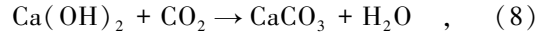
(1) 在 400~500 °C 区间,Ca(OH)₂ 发生脱水反应,导致的质量损失 $W_{(H)}$ 与 Ca(OH)₂ 的质量分数 $W_{(CH-1)}$ 之间存在定量关系。根据反应方程式(式(5)),可通过计算该部分质量损失推导出相应 Ca(OH)₂ 的含量,即



$$W_{(CH-1)} = 4.111 W_{(H)} \quad (6)$$

(2) 在 600~700 °C 区间,CaCO₃ 分解时产生的质量损失 $W_{(CO_2)}$ 对应 CaCO₃ 的含量,进而推算出对应 Ca(OH)₂ 的质量分数 $W_{(CH-2)}$ 。其中 CaCO₃ 分解反应如式(7)所示,而 Ca(OH)₂ 的碳化反应则由式(8)描述。

凭借式(7)、式(8)可推出 Ca(OH)₂ 的具体含量,即



$$W_{(CH-2)} = 1.682 W_{(CO_2)} \quad (9)$$

(3) 结合上述两部分计算结果,能推出 Ca(OH)₂ 的总含量 $W_{(CH)}$,最终推导的具体结果详见表 5。

表 5 各水泥浆体试件热分析计算结果

Table 5 Thermogravimetric analysis results of different cement paste specimens

龄期	不同温度区间 Ca(OH) ₂ 含量变化/%						W _(CH) / %		
	400~500 °C			600~700 °C					
	HP-0	HP-30	HP-30-10	HP-0	HP-30	HP-30-10	HP-0	HP-30	HP-30-10
28 d	3.56	2.27	2.29	3.58	3.65	4.01	20.65	15.47	16.16

可以看出,相较于试件 HP-0,试件 HP-30 和试件 HP-30-10 中生成的 Ca(OH)₂ 含量明显减少,试件 HP-30 和试件 HP-30-10 生成的 Ca(OH)₂ 相近,与 XRD 的检测结果相符。这一现象表明,体系中天然火山灰的掺入对水化反应有着显著的影响。一方面,随着天然火山灰的掺入,水泥熟料中的矿物组分减少,胶凝体系的水化速率受到抑制,延缓了水化反应的进程。这一变化使得 Ca(OH)₂ 晶体的析出时间显著延长,影响了早期水化产物的生成和材料的初期强度发展^[31];另一方面,水泥水化生成 Ca(OH)₂ 和硅灰消耗 Ca(OH)₂ 的火山灰反应速度可能是持平的,Ca(OH)₂ 的生成与消耗保持动态平衡,因此试件 HP-30 与试件 HP-30-10 的 Ca(OH)₂ 含量较为相近。

2.6 硅灰-天然火山灰复掺净浆试件孔结构分析

对硅灰-天然火山灰复掺净浆试件养护至 3 d 和 28 d 龄期后分别取块留样,进行压汞测试,计算得到孔径分布体积及孔径分布百分数如图 6、图 7 所示。

结果显示,相关研究表明,掺量为 30% 火山灰的掺入能够改善复合体系的孔隙结构和孔径分布,降低孔隙率,提高其耐久性^[35-36]。此外,硅灰因其较小的粒径、较高的火山灰活性而被广泛应用于超高性能混凝土中^[37]。其在水化过程中主要发挥物理填充作用及火山灰效应,能够在一定程度上抑制碱集料反应,提高材料耐久性。

综上所述,硅灰与天然火山灰的复掺在水泥基材料中展现出协同效应,有助于优化孔结构分布,提高材料的结构均匀性与稳定性。

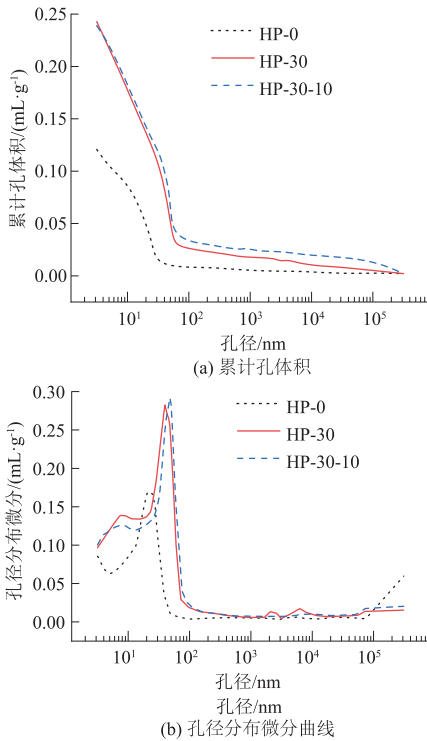


图6 各试件在3 d龄期孔径累计孔体积曲线及孔径分布微分曲线

Fig.6 Cumulative pore volume and pore size distribution curves of different samples at 3-day age

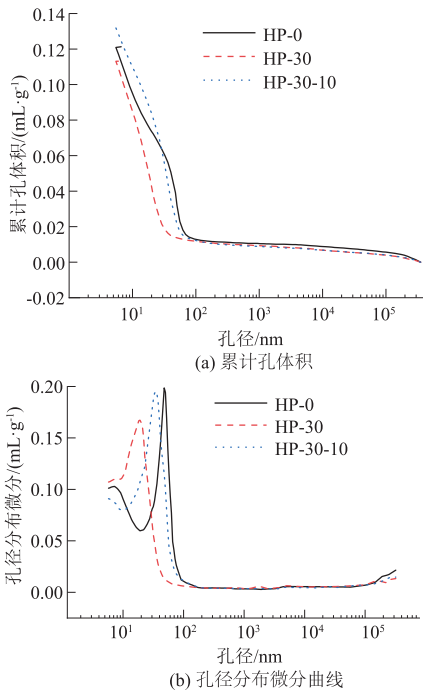


图7 各试件在28 d龄期时的孔径累计孔体积曲线及孔径分布微分曲线

Fig.7 Cumulative pore volume and pore size distribution curves of different samples at 28-day age

3 结论

(1)在总矿物掺合料掺量为30%的条件下,硅

灰的引入有效改善了火山灰活性不足所致的水化反应迟缓问题。试验表明,火山灰-硅灰复合体系在早期力学性能保持稳定的基础上,显著提升了胶凝材料中后期水化产物的生成与结构致密性,体现出良好的协同增效作用,为低活性火山灰在复杂工程环境中的高效利用提供了理论支撑与技术路径。

(2)微观形貌分析表明,火山灰-硅灰复合体系可显著优化浆体水化结构。28 d龄期试件HP-30-10中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体减少,C-S-H生成充分,孔隙率降低,结构致密性增强,验证了二次火山灰反应的发生及其对后期强度提升的微观机制支撑。

(3)热重结合孔结构分析结果表明,试件HP-30与试件HP-30-10体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量显著低于对照组,验证了活性硅质组分对水化产物的持续消耗作用,揭示了复掺体系对水化反应过程的动态调控机制。

参考文献(References):

- [1] 任文静,赵敬源,马西娜,等.西安市“源-汇”景观对碳排放量与可吸入颗粒物的协同效应[J].水利水电技术(中英文),2024,55(1):88-102.(Ren Wen-jing, Zhao Jing-yuan, Ma Xi-na, *et al.* The Synergistic Effects of the ‘Source-sink’ Landscape in Xi’an on Carbon Emissions and Inhalable Particulate Matter[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2024, 55(1): 88-102.(in Chinese))
- [2] 幸非凡,严金生,冯庆革,等.热处理活化拜耳法赤泥制备低碳胶凝材料的研究[J].混凝土,2023(10):129-132.(Xing Fei-fan, Yan Jin-sheng, Feng Qing-ge, *et al.* Preparation Low Carbon Cementitious Material from Bayer Red Mud with Thermal Treatment Activation[J]. Concrete, 2023(10): 129-132.(in Chinese))
- [3] 鲁爱民.腾冲火山灰在赛格怒江大桥高性能混凝土中的应用[J].混凝土与水泥制品,2012(4):17-20.(Lu Ai-min. Application on Tengchong Volcanic Ash for High Performance Concrete in Saige Nujiang Bridge[J].China Concrete and Cement Products,2012(4):17-20.(in Chinese))
- [4] 张众,李春洪.天然火山灰掺合料在水电工程中的应用[J].云南水力发电,2009,25(1):67-71.(Zhang Zhong, Li Chun-hong. Use of Natural Pozzolan Admixture in Construction of Hydropower Projects[J]. Yunnan Water Power, 2009, 25(1): 67-71.(in Chinese))
- [5] 元强,杨珍珍,史才军,等.天然火山灰在水泥基材料中的应用基础[J].硅酸盐通报,2020,39(8):2379-2392.(Yuan Qiang, Yang Zhen-zhen, Shi Cai-jun, *et al.* Fundamentals on Application of Natural Pozzolans in Cement-based Materials:A Review[J].Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2020,39(8):2379-2392.(in Chinese))

- [6] Çolak A.Characteristics of Pastes from a Portland Cement Containing Different Amounts of Natural Pozzolan[J].Cement and Concrete Research,2003,33(4):585-593.
- [7] Cai G, Noguchi T, Degé E H, *et al.* Volcano-related Materials in Concretes; a Comprehensive Review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(8): 7220-7243.
- [8] Siddique R. Effect of Volcanic Ash on the Properties of Cement Paste and Mortar [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2011, 56(1): 66-70.
- [9] 毕亚丽, 彭乃中, 冀培民, 等. 掺粉煤灰与天然火山灰碾压混凝土性能对比试验[J]. 长江科学院院报, 2012, 29(6): 74-78. (Bi Ya-li, Peng Nai-zhong, Ji Pei-min, *et al.* Comparative Study on the Performances of RCC with Fly Ash and Natural Pozzolana [J]. Journal of Changjiang River Scientific Research Institute, 2012, 29(6): 74-78. (in Chinese))
- [10] 谢莎莎. 水泥-火山灰质胶凝体系水化机理研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2011. (Xie Sha-sha. Study on Hydration Mechanism of Cement-pozzolana Gelation System [D]. Wuhan: Changjiang River Scientific Research Institute, 2011. (in Chinese))
- [11] Allena S, Newton C M, Weldon B D, *et al.* Mechanical Properties and Durability Issues of Ultra-high Performance Concrete—An Overview [J]. International Review of Chemical Engineering (IRECHE), 2018, 10(1): 16.
- [12] 姚燕, 王玲, 吴浩, 等. 高强高性能混凝土研究和应用现状与发展方向[J]. 建井技术, 2018, 39(4): 28-35. (Yao Yan, Wang Ling, Wu Hao, *et al.* Study, Application Status and Development Orientation of High Strength and High Performances Concrete [J]. Mine Construction Technology, 2018, 39(4): 28-35. (in Chinese))
- [13] 梁荣创, 孙海燕, 董新越, 等. 硅灰对胶砂性能影响的试验研究[J]. 人民珠江, 2022, 43(3): 90-95. (Liang Rong-chuang, Sun Hai-yan, Dong Xin-yue, *et al.* Experimental Study of the Influence of Silica Fume on the Properties of Mortar [J]. Pearl River, 2022, 43(3): 90-95. (in Chinese))
- [14] 李明勋, 张宇超. 不同硅灰掺量对混凝土强度和抗渗性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34(4): 99-102. (Li Ming-xun, Zhang Yu-chao. Influence of Different Silica Fume Content on Concrete Strength and Impermeability [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2020, 34(4): 99-102. (in Chinese))
- [15] 何华庭, 李庚英, 张敏, 等. 硅灰掺量对 ECC 材料性能的影响研究[J]. 广东建材, 2022, 38(5): 7-9. (He Hua-ting, Li Geng-ying, Zhang Min, *et al.* Study on the Influence of Silica Fume Content on the Properties of ECC Materials [J]. Guangdong Building Materials, 2022, 38(5): 7-9. (in Chinese))
- [16] 刘翼玮, 张祖华, 史才军, 等. 硅灰对高强地聚物胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(11): 1689-1699. (Liu Yi-wei, Zhang Zu-hua, Shi Cai-jun, *et al.* Influence of Silica Fume on Performance of High-strength Geopolymer [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(11): 1689-1699. (in Chinese))
- [17] 祝苗苗, 刘世明, 任治国, 等. 矿物掺合料提升高强混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的试验研究[J]. 华北水利水电大学学报(自然科学版), 2020, 41(6): 67-72. (Zhu Miaomiao, Liu Shi-ming, Ren Zhi-guo, *et al.* Experimental Study on the Improvement of Sulfate Resistance of High-strength Concrete with Mineral Admixtures [J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition), 2020, 41(6): 67-72. (in Chinese))
- [18] 丁向群, 刘丹阳, 徐晓婉. 石膏、硅灰对硅酸盐胶凝材料早期抗压强度的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 33-37. (Ding Xiang-qun, Liu Dan-yang, Xu Xiao-wan. Influence of Gypsum and Silica Fume on Early Compressive Strength of Portland Cementing Material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(1): 33-37. (in Chinese))
- [19] 张涛, 朱成. 水泥-硅灰/粉煤灰体系强度、收缩性能与微观结构研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(3): 903-912. (Zhang Tao, Zhu Cheng. Strength, Shrinkage Performance and Microstructure of Cement-silica Fume/Fly Ash System [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(3): 903-912. (in Chinese))
- [20] 张凯, 李北星, 李广, 等. 片麻岩石粉掺入方式对混凝土性能的影响[J]. 水利水电技术(中英文), 2023, 54(1): 187-198. (Zhang Kai, Li Bei-xing, Li Guang, *et al.* Effect of Gneiss Powder Mixing Mode on Concrete Performance [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2023, 54(1): 187-198. (in Chinese))
- [21] 陈璋, 陈徐东, 白银, 等. 粉煤灰对低胶材自密实混凝土强度及孔结构的影响[J]. 水利水电技术(中英文), 2023, 54(2): 179-189. (Chen Zhang, Chen Xu-dong, Bai Yin, *et al.* Influence of Flyash on Strength and Pore Structure of Self-compacting Concrete [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2023, 54(2): 179-189. (in Chinese))
- [22] 王炳炅, 胥民尧, 沈俊宇, 等. 改性再生粗骨料对混凝土力学性能和渗透性能的影响[J]. 水利水电技术(中英文), 2023, 54(1): 199-206. (Wang Bing-jian, Xu Min-yao, Shen Jun-yu, *et al.* Influence of the Reconstruction of Recycled Coarse Aggregate on Mechanical Performance and Permeability of Concrete [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2023, 54(1): 199-206. (in Chinese))
- [23] Shi C, Krivenko P V, ROY D. Alkali-Activated Cements

- and Concretes [M]. Abingdon, UK: Taylor & Francis, 2006.
- [24] 刘数华, 巫美强, 高志扬. 碱活性石粉对活性粉末混凝土强度和微结构的影响[J]. 混凝土世界, 2018(8): 66-69. (Liu Shu-hua, Wu Mei-qiang, Gao Zhi-yang. Effect of Alkali Activated Stone Powder on the Strength and Microstructure of Reactive Powder Concrete [J]. China Concrete, 2018(8): 66-69. (in Chinese))
- [25] 徐子芳, 张明旭, 闵凡飞. 微观表征法研究煤矸石改性水泥砂浆水化机理[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(1): 243-247. (Xu Zi-fang, Zhang Ming-xu, Min Fan-fei. Study on the Hydration Mechanism of Coal Gangue Modified Cement Mortar by Microstructure Characterization [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(1): 243-247. (in Chinese))
- [26] 蒲心诚. 高强与高性能混凝土火山灰效应的数值分析[J]. 混凝土, 1998(6): 13-23. (Pu Xin-cheng. Numerical Analysis of Pozzolanic Effect of High Strength and High Performance Concrete [J]. Concrete, 1998(6): 13-23. (in Chinese))
- [27] 李巧玲. 铜尾矿粉在水泥基材料中的作用机理[D]. 武汉: 武汉大学, 2018. (Li Qiao-ling. Mechanism Effects of Copper Tailings in Cement-based Materials [D]. Wuhan: Wuhan University, 2018. (in Chinese))
- [28] 吴辉, 倪文, 崔孝伟, 等. 利用热闷钢渣制备低收缩铁路轨枕混凝土[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(4): 7-12. (Wu Hui, Ni Wen, Cui Xiao-wei, et al. Preparation of Concrete Sleeper Using Hot Steaming Steel Slag with Low Autogenous Shrinkage [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(4): 7-12. (in Chinese))
- [29] 徐迅, 卢忠远. 纳米二氧化硅对硅酸盐水泥水化硬化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(4): 478-484. (Xu Xun, Lu Zhong-yuan. Effect of Nano-silicon Dioxide on Hydration and Hardening of Portland Cement [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(4): 478-484. (in Chinese))
- [30] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000. (Yang Nan-ru, Yue Wen-hai. Handbook of Inorganic Nonmetallic Materials Atlas [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000. (in Chinese))
- [31] 王浩, 邓航, 刘数华. 梯尾矿粉基复合胶凝材料的制备及水化特性[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(2): 534-541. (Wang Hao, Deng Hang, Liu Shu-hua. Preparation and Hydration Characteristics of Antimony Tailings Powder-based Composite Cementitious Material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(2): 534-541. (in Chinese))
- [32] 徐子芳, 张明旭, 李金华. 超细硅灰改性低强度等级水泥基材料的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 401-405, 415. (Xu Zi-fang, Zhang Ming-xu, Li Jin-hua. Study on Properties of Low Grade Strength Cement-based Composite Materials Modified by Superfine Silicafume [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(2): 401-405, 415. (in Chinese))
- [33] 陈文怡, 涂浩. TG-DSC 技术在水泥研究中的应用[J]. 分析仪器, 2012(2): 55-58. (Chen Wen-yi, Tu Hao. Application of TG-DSC Technique in the Study of Cement [J]. Analytical Instrumentation, 2012(2): 55-58. (in Chinese))
- [34] 卢尚青, 吴素芳. 碳酸钙热分解进展[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 2895-2902. (Lu Shang-qing, Wu Su-fang. Advances in Calcium Carbonate Thermal Decomposition [J]. CIESC Journal, 2015, 66(8): 2895-2902. (in Chinese))
- [35] Hossain K M A, Lachemi M. Strength, Durability and Micro-structural Aspects of High Performance Volcanic Ash Concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(5): 759-766.
- [36] 胡亚茹, 杜永康, 杨少锋, 等. 煅烧凝灰岩对水泥水化产物和硬化体孔结构的影响[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(1): 67-75. (Hu Ya-ru, Du Yong-kang, Yang Shao-feng, et al. Effect of Calcined Trass on the Hydrates of Cement and Pore Structure of Hardened Paste [J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(1): 67-75. (in Chinese))
- [37] 黄珍贵. 火山岩在水泥基材料中火山灰活性及其应用研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2019. (Huang Zhen-gui. Research on Pozzolanic Activity of Volcanic Rocks in Cement-based Materials and Its Application [D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2019. (in Chinese))

(编辑: 罗玉兰)

本刊投稿网址: <http://ckyyb.crsri.cn>