

文章编号:1007-9629(2025)02-0135-09

基于改进 FHP 模型的掺火山灰 RCC 加速养护方法

解 悦, 龚 英, 丁建彤*, 雷英强, 许文英

(中国水利水电第七工程局有限公司, 四川 成都 611730)

摘要:巴基斯坦巴沙大坝工程采用掺天然火山灰的碾压混凝土(RCC),为了快速推定RCC的1a抗压强度,测试了不同温度下天然火山灰与水泥复合胶凝材料的表观活化能,并尝试采用Freiesleben-Hansen-Pedersen(FHP)模型计算不同加速养护制度下的等效标准养护龄期(等效龄期)。结果表明:复合胶凝材料在70~90℃下的表观活化能通过试验难以测得,但基于表观活化能的温度依存性,可通过对其5~60℃下表观活化能的一元线性回归计算得出,并获得改进FHP模型;基于工程现场测试结果,与FHP模型相比,采用改进FHP模型计算出的90℃等效龄期与实测等效龄期的偏差率均在6.7%以内。

关键词:改进FHP模型;加速养护方法;等效龄期;表观活化能

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.02.006

An Accelerated Curing Method of RCC with Pozzolan Based on Modified FHP Model

XIE Yue, GONG Ying, DING Jiantong*, LEI Yingqiang, XU Wenying

(Sinohydro Bureau 7 Co., Ltd., Chengdu 611730, China)

Abstract : Roller Compacted Concrete (RCC) incorporating natural pozzolan was used in Bashan Dam project in Pakistan. To rapidly estimate the 1 a compressive strength of the RCC, the apparent activation energy of the composite cementitious material made from natural pozzolan and cement was tested at different temperatures. An attempt was made to use the Freiesleben-Hansen-Pedersen (FHP) model to calculate the equivalent standard curing age (equivalent age) under different accelerated curing regimes. The results indicate that the apparent activation energy of the composite cementitious material at 70–90 °C is difficult to be measured experimentally. However, based on the temperature dependence of the apparent activation energy, it can be calculated through univariate linear regression of the apparent activation energy at 5–60 °C, leading to an improved FHP model. Based on field test results at the project site, compared to the FHP model, the deviation rate of the equivalent age calculated at 90 °C using the improved FHP model from the measured equivalent age is controlled to be within 6.7%.

Key words: improved FHP model; accelerated curing method; equivalent age; apparent activation energy

巴基斯坦巴沙大坝工程是全球已建和在建中最高、体量最大的碾压混凝土(RCC)重力坝,总体积达1 710万m³,涵盖Class 13.3至28.0的6个强度等级。

该工程RCC设计龄期为1a,但由于试验周期长,原材料变化时难以迅速优化配合比。尽管该工程项目合同技术文件参考过往案例,采用“23℃标准养护

收稿日期:2024-02-27; 修订日期:2024-05-09

基金项目:中国电力建设集团股份有限公司重点项目(DJ-ZDXM-2021-05)

第一作者:解 悦(1994—),男,四川德阳人,中国水利水电第七工程局有限公司工程师,硕士.E-mail:xieyuecl@163.com

通讯作者:丁建彤(1970—),男,江苏南京人,中国水利水电第七工程局有限公司正高级工程师,博士.E-mail:concreting@163.com

4 d+90 ℃水养 7 d+23 ℃标准养护 3 d”的加速养护方法推定 RCC 的 1 a 强度,但实际结果仅相当于 28~56 d 龄期的强度.因此,亟需一种能准确推定 RCC 等效长龄期强度的加速养护方法以指导施工.

Nurse^[1]和 Saul^[2]提出的成熟度理论指出,具有相同配合比和成熟度(以温度-时间计算)的混凝土,强度大致相同,即强度发展是温度和时间的线性函数.该理论已被用于快速推定低温环境下混凝土结构达到临界抗压强度时的龄期,并被纳入 JGJ/T 104—2011《建筑工程冬期施工规程》.然而,长期应用表明,该理论在推定长龄期或大范围温度变化下的混凝土强度时,其线性关系往往不成立.

针对液相和气相反应,Arrhenius 在 19 世纪 80 年代提出了基于表观活化能的化学反应速率常数经验公式^[3].基于此,Hansen 等^[4]提出了 Freiesleben-Hansen-Pedersen (FHP) 模型,用于描述混凝土强度发展与养护温度和龄期的关系,该模型可将试验条件下的实际龄期转换为相同强度时等效标准养护龄期(等效龄期).与 Saul 的成熟度理论相比,FHP 模型更准确地阐明了混凝土性能与养护温度的指数关系,因此在变温条件下推定混凝土等效龄期时更具适用性.祝小靓^[5]基于实测胶凝材料表观活化能的 FHP 模型,计算出 20~60 ℃下抗冲磨混凝土 1~28 d 各龄期的抗裂参数

(自生体积变形、轴向抗拉强度、弹性模量等),与等效龄期时的实测值偏差仅为 2%~7%.Yang 等^[6]针对核设施专用高强混凝土,计算了 10~60 ℃下 3~90 d 的原位强度,与实际芯样强度平均偏差率仅为 6.3%.Myers^[7]采用 FHP 模型作为高性能混凝土桥面铺装层的质量控制工具,证实当实验室标准养护龄期与实际结构物计算等效龄期相同时,二者的强度偏差率小于 10%.

鉴于此,本文采用 FHP 模型,通过测试胶凝材料的表观活化能,推定高温蒸养制度下 RCC 各龄期对应的等效龄期,为建立推定掺天然火山灰 RCC 等效长龄期强度的加速养护方法提供参考.

1 试验

1.1 原材料

水泥采用伊斯兰堡 Fauji 水泥厂生产的 ASKARI LAC 水泥,物理性能见表 1,化学组成(质量分数,文中涉及的组成、掺量和比值等均为质量分数或质量比)见表 2,满足 ASTM C150/C150M—21 *Standard Specification for Portland Cement* 对 Type II 型水泥物理性能和化学组成的要求.另外,该水泥的矿物组成采用 Bogue 公式计算确定,结果同样列于表 2.

表 1 ASKARI LAC 水泥的物理性能
Table 1 Physical properties of ASKARI LAC cement

Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Setting time/min		Compressive strength/MPa			Heat of hydration/(J·g ⁻¹)	
	Initial	Final	3 d	7 d	28 d	3 d	7 d
325	170	230	15	23	34	259	300

表 2 ASKARI LAC 水泥的化学和矿物组成
Table 2 Chemical and mineral composition (by mass) of ASKARI LAC cement

MgO	SO ₃	Na ₂ O+0.658K ₂ O	IL	Insoluble residue	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
2.30	1.90	0.55	1.70	0.81	47.10	24.40	3.30	15.80

Unit: %

天然火山灰为巴沙大坝周边 Chilas 地区 Gini 料源点的冰碛石样品,在筛除大于 0.55 mm (30 目) 的粗颗粒后,经小型球磨机粉磨 1 h 而成,其物理性能见表 3(表中强度活性指数,在测试中所用的天然火山灰掺量为 20%),满足 ASTM C618—22 *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw*

or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete 对 Class N 火山灰物理性能的要求.其矿物组成如图 1 所示,主要矿物相为惰性钙长石、钠长石、闪石和白云母.

砂为厦门艾思欧标准砂公司生产的 ISO 标准砂.水为自来水.

表 3 天然火山灰的物理性能
Table 3 Physical properties of natural pozzolan

Apparent density/(kg·m ⁻³)	Fineness(residue on 45 μm square-hole sieve, by mass)/%	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	Water requirement (by mass)/%	IL (by mass)/%	Strength activity index/%	
					7 d	28 d
2 910	4.7	471	101	0.9	75	77

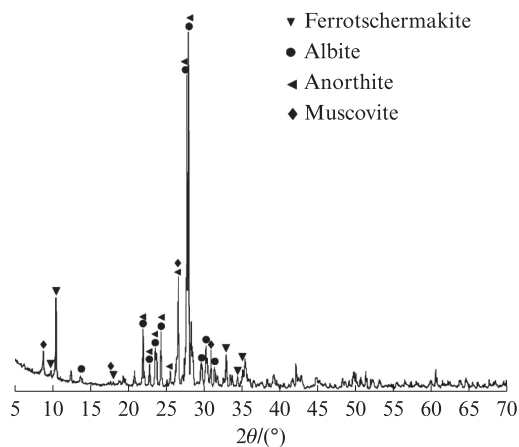


图1 天然火山灰的矿物组成
Fig. 1 Mineral composition of natural pozzolan

1.2 基于FHP模型的等效龄期计算方法

Arrhenius经验公式^[3]可较好地表明化学反应速率常数与温度间的指数关系,如式(1)所示.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: k 为反应速率; A 为指前因子; E_a 为表观活化能,kJ/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为反应温度,K.

据此Hansen等^[4]提出,对于水泥水化这一放热反应,其在任意养护温度下达到相同反应程度时的反应速率常数与反应时间的乘积应当是相等的,如式(2)所示.

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) t_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) t_2 \quad (2)$$

式中: t_1 和 t_2 为达到相同反应程度时,反应温度 T_1 和

T_2 分别对应的反应时间,d.

对式(2)进行变换,最终得到可用于计算实际加速养护温度 T_r 下养护龄期 t_r 对应的等效龄期 t_e 的FHP模型,如式(3)所示.

$$t_e = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_r}\right) t_r}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_s}\right)} = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_r}\right)\right] t_r = \sum_{i=1}^n \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_r}\right)\right] \Delta t_i \quad (3)$$

式中: $\sum_{i=1}^n \Delta t_i$ 为 T_r 时的龄期,d; T_s 为标准养护温度,取296.15 K.

1.3 表观活化能的测试及计算方法

ASTM C1074-11 *Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method* 推荐Type I型水泥的表观活化能为40~45 kJ/mol.对于掺有粉煤灰、矿渣粉等掺合料的复合胶凝材料,其表观活化能通常小于纯水泥^[8].因此,为提高本研究中等效龄期的计算准确性,需对实际采用的Type II型水泥+天然火山灰的表观活化能进行实测.

参照ASTM C1074-11附录A中的方法,采用与RCC(Class 18.9)水胶比(m_w/m_b)、胶砂比(m_b/m_s)和胶凝材料(水泥与天然火山灰)组成相同的砂浆配合比作为试验配合比,RCC和砂浆的配合比分别如表4(粗骨料为工程现场苏长辉长岩加工而成,表观密度为2940 kg/m³;砂为标准砂,其表观密度为2910 kg/m³)和表5所示.

表4 RCC配合比
Table 4 Mix proportion of RCC

m_w/m_b	m_b/m_s	Amount/(kg·m ⁻³)					w (water reducer)/%
		Cement	Natural pozzolan	Water	Sand	Coarse aggregate	
0.55	0.21	100	100	110	968	1 393	1.5

表5 砂浆配合比
Table 5 Mix proportion of mortar

m_w/m_b	m_b/m_s	Binder/(kg·m ⁻³)	
		Cement	Natural pozzolan
0.55	0.21	187	187

拌和、成型40 mm×40 mm×160 mm棱柱体砂浆试件,随后放入蒸养箱中带模养护至特定龄期,最后测试其抗压强度.对于蒸养温度的选择,除ASTM C1074-11中规定的12、23、32℃外,现有研究通常基于混凝土绝热温升值或者实体结构内部温度峰值考虑,选择60℃以下的3~4个温度参数.因此,

本研究在综合以上经验并考虑试验条件后,选定的养护温度为20、40、60℃.此外,不同温度下的测试龄期应以达到基本相同的成熟度为准,故温度越高,实际测试时间越早.

测得各温度下不同龄期试件的抗压强度 S 后,通过式(4)拟合得到极限抗压强度 S_u 、反应速率常数 k 和强度开始发展时的龄期(终凝时间) t_0 ^[9].

$$S = \frac{S_u \times k \times (t - t_0)}{1 + k \times (t - t_0)} \quad (4)$$

对反应速率常数的自然对数 $\ln k$ 与对应开尔文温度的倒数 $1/T$ 进行一元线性回归拟合,获得拟合

直线斜率的绝对值 Q , 代入式(5)中计算得到表观活化能 E_a .

$$Q = E_a / R \quad (5)$$

1.4 孔结构测试

砂浆试件蒸养完成后, 取每个试件中段 2~3 g 碎块浸泡于无水乙醇中终止水化, 然后置于 (50±1) °C 真空干燥箱中干燥, 最后进行压汞测试. 压汞仪型号为 Autopore IV 9500, 其压力范围为 $1.4 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^2$ MPa, 可测孔径范围为 6 nm~1 060 μm.

2 结果与讨论

2.1 低温表观活化能及等效标养龄期

砂浆抗压强度与龄期的拟合曲线如图2所示. 由图2可见: 随着 T_r 由 293.15 K (20 °C) 提升至 333.15 K (60 °C), 极限抗压强度 S_u 由 11.59 MPa 增长至 16.81 MPa, 表明极限水化程度随温度提升而增加; 同时, 反应速率常数 k 由 0.46 增加至 1.72, 终凝时间 t_0 由 11.8 h (0.49 d) 缩短至 3.1 h (0.13 d), 表明水泥早期水化反应速率常数受温度的影响较为显著.

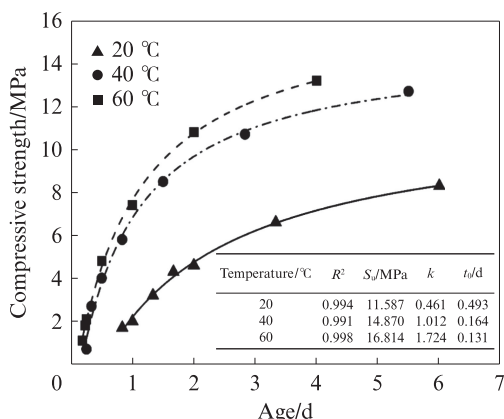


图2 砂浆抗压强度与龄期的拟合曲线

Fig. 2 Fitting curves of compressive strength versus age of mortars

对反应速率常数的自然对数 $\ln k$ 与 T_r 的倒数 $1/T_r$ 进行一元线性回归拟合, 结果如图3所示. 由图3可见, 拟合得到 Q 值为 3 226.9, 再根据式(5)计算得到表观活化能为 26.8 kJ/mol.

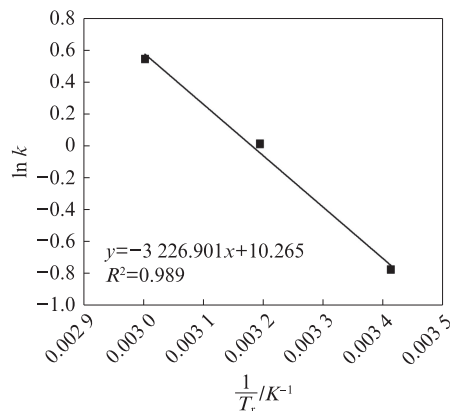


图3 砂浆 $\ln k$ 与 $1/T_r$ 的关系图

Fig. 3 Plot of $\ln k$ versus $1/T_r$ for mortars

在巴沙大坝现场RCC配合比试验中, 同时对21组RCC试件进行23 °C标准养护和90 °C加速养护, 至规定龄期后进行强度测试和比较分析, 以验证计算所得表观活化能的准确性, 具体加速养护制度如表6所示; 现场RCC强度测试结果如表7所示, 表中“BESTWAY”为巴基斯坦拉合尔PakCem水泥厂生产的Type I型水泥. 现有研究^[10-11]表明, 表观活化能受胶凝材料组成和水胶比的影响较大, 故在表7中限定天然火山灰掺量(48%~50%)和水胶比(0.5~0.6)在较小范围内变化. 表8为不同养护制度下的RCC试件的平均强度增长率 R_f (各龄期强度/28 d标准养护强度), 表中平均强度增长率是根据表7中相同养护制度和龄期强度的平均值计算而得. 由表8可知, 加速养护制度AC7+7、AC14+7、AC28+7和AC56+7下与标准养护56、90、180、360 d时试件的强度增长率具有良好的对应关系, 即上述4种加速养护制度下试件的实测等效龄期为56、90、180、360 d.

通过式(3)得到不同加速养护制度下的计算等效龄期, 并与实测等效龄期对比, 如表9所示. 由表9可知: 在56 d时, FHP模型计算结果与实测结果基本一致, 偏差率仅为5.4%; 但随着龄期的增加, 计算等效龄期皆长于实测等效龄期, 偏差率提升至18.1%~23.3%; 以上结果表明, 采用该表观活化能进行计算会高估温度对后期强度的影响.

表6 不同加速养护制度

Table 6 Different accelerated curing regimes

Accelerate curing regime	Accelerated curing method
AC7+7	23 °C standard curing for 4 d+90 °C steam curing for 7 d+23 °C standard curing for 3 d
AC14+7	23 °C standard curing for 4 d+90 °C steam curing for 14 d+23 °C standard curing for 3 d
AC28+7	23 °C standard curing for 4 d+90 °C steam curing for 28 d+23 °C standard curing for 3 d
AC56+7	23 °C standard curing for 4 d+90 °C steam curing for 56 d+23 °C standard curing for 3 d

表7 实际工程中的RCC抗压强度统计结果
Table 7 Statistical results of RCC compressive strength in practical engineering

No.	Cement type	Specific surface area of natural pozzolan/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	m_w/m_B	Water amount/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Air content (by volume)/ %	Binder amount/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)		Compressive strength/MPa								
						Cement	Natural pozzolan	28 d	56 d	90 d	180 d	365 d	AC7 +7	AC14 +7	AC28 +7	AC56 +7
1	ASKARI LAC	325	0.50	110	1.4	110	110	19.2	20.4	22.4	23.8	24.2	20.3	23.1	25.8	27.5
2	ASKARI LAC	325	0.52	104	1.6	100	100	16.7	18.5	21.2	21.8	22.1	19.5	20.5	22.9	23.5
3	BESTWAY OPC	549	0.53	105	1.5	100	100	17.6	19.7	21.1	21.7	22.4	18.5	21.4	22.6	23.6
4	ASKARI LAC	325	0.53	105	1.6	100	100	19.0	21.5	23.6	24.9	25.9	21.3	22.7	23.6	24.0
5	ASKARI LAC	325	0.53	105	1.4	100	100	22.0	23.5	25.1	27.1	28.8	24.8	25.6	26.8	27.2
6	ASKARI LAC	325	0.55	105	1.6	95	95	15.5	16.8	20.5	21.6	21.9	16.4	18.5	20.4	21.3
7	ASKARI LAC	325	0.55	105	1.6	95	95	20.0	21.9	23.4	25.1	25.3	20.3	24.8	25.6	26.0
8	ASKARI LAC	325	0.55	105	1.6	95	95	18.0	20.3	21.1	22.4	24.3	20.2	22.4	23.8	24.5
9	ASKARI LAC	325	0.55	110	1.5	100	100	18.9	21.2	25.4	25.9	26.4	20.5	24.5	25.8	27.1
10	ASKARI LAC	440	0.55	110	1.5	100	100	22.4	24.3	26.8	27.6	28.8	24.6	27.0	28.6	29.1
11	ASKARI LAC	501	0.55	110	1.6	100	100	18.1	20.6	23.1	24.8	25.3	20.5	21.8	23.0	23.4
12	ASKARI LAC	571	0.55	110	1.7	100	100	20.8	22.7	25.2	25.7	26.4	22.1	24.8	25.2	25.8
13	ASKARI LAC	325	0.55	110	1.4	100	100	18.3	18.5	20.7	23.1	23.9	19.6	22.6	23.6	24.2
14	ASKARI LAC	435	0.55	110	1.5	100	100	15.4	16.4	19.9	20.7	21.4	16.2	19.5	20.6	21.7
15	BESTWAY OPC	435	0.55	110	1.5	100	100	17.2	18.2	19.5	21.6	22.1	17.3	22.4	23.1	24.2
16	ASKARI LAC	510	0.55	110	1.7	100	100	16.4	17.4	20.7	22.3	22.7	17.9	20.4	21.3	22.4
17	BESTWAY OPC	510	0.55	110	1.8	100	100	16.2	17.5	18.9	20.4	22.5	16.2	20.5	21.5	22.8
18	ASKARI LAC	549	0.55	110	1.7	100	100	15.8	17.8	20.0	20.2	20.5	18.5	18.6	20.2	20.7
19	ASKARI LAC	325	0.56	100	1.5	90	90	12.1	13.6	15.8	16.4	17.1	12.4	15.2	16.4	16.9
20	ASKARI LAC	325	0.59	117	1.7	100	100	12.2	13.2	15.6	16.4	16.8	14.2	15.7	16.7	17.2
21	ASKARI LAC	325	0.60	105	1.6	90	85	16.5	17.6	20.3	21.8	23	18.2	19.6	21.2	21.7

表8 不同养护制度下的RCC平均强度增长率
Table 8 Average growth rates of RCC compressive strength at different curing regimes

Standard curing age/d	$R_t/\%$	Accelerated curing regime	$R_t/\%$
56	109	AC7+7	108
90	123	AC14+7	123
180	130	AC28+7	130
360	134	AC56+7	135

表9 计算等效龄期与实测等效龄期的对比
Table 9 Comparison of calculated and actual equivalent ages

Accelerated curing regime	t_e/d	Actual equivalent age/d	Deviation/%
AC7+7	59	56	5.4
AC14+7	111	90	23.3
AC28+7	216	180	20.0
AC56+7	425	360	18.1

2.2 基于表观活化能的改进FHP模型及等效龄期

虽然在一定温度范围内,表观活化能通常被视为与温度无关的常数,但对于复杂反应,ln k 与 $1/T_r$ 并非很好的线性关系,这说明表观活化能与温度是相关的.Kim等^[12]通过对前期研究者在较低温度区间($\leq 60^\circ\text{C}$)、多种胶凝材料组成和水胶比下胶凝体系强度随龄期发展的统计,证实表观活化能随温度的增加而降低.Kada-Benameur等^[13]通过测试水泥混凝土的水化热,同样表明在 $10\sim 40^\circ\text{C}$ 下表观活化能的变化遵循上述规律.

因此,为了获得与快速养护温度 90°C 匹配的表观活化能,以修正等效龄期计算结果,采用与 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下相同的方式成型砂浆试件,并在 $70、80、90^\circ\text{C}$ 下蒸养至特定龄期,测试抗压强度,结果如图4所示.由图4可见,与 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 下的强度发展规律不同,随着养护龄期的增加,砂浆在 70°C 下的后期强度增长

较缓慢,而在80、90℃下甚至发生倒缩.与混凝土蒸养预制构件相关的研究^[14-15]表明,在蒸养温度高于70℃条件下会发生延迟钙矾石(Aft)反应,即在高温下Aft脱水转化为单硫型水化硫铝酸钙(AFm),当温度恢复正常后,AFm又重新生成具有膨胀性的Aft,由此引起内部结构裂缝.此外,蒸养时发生水向水蒸气转变以及孔隙中气泡膨胀的过程,该过程产生的热胀作用将导致孔结构劣化^[16-17].以上因素皆可能对后期强度的增长造成不利影响.在本研究中,所有试件均在蒸养结束后立刻完成强度测试,而延迟Aft反应引起的破坏通常在数月乃至数年后才会有明显表现,故本研究暂不考虑延迟Aft反应对强度的影响.

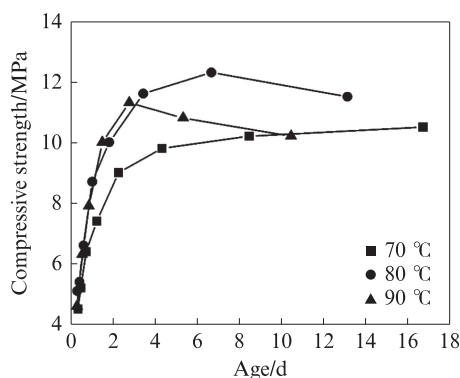


图4 70~90℃下砂浆抗压强度发展

Fig. 4 Compressive strength development at 70~90℃

通过合理设置静停时间,可使试件获得足够的结构强度以抵抗水蒸气的热胀作用,促进后期力学性能增长^[16].因此,对70~90℃下的养护方法进行改进,在蒸养前将所有试件静停于 (23 ± 1) ℃、相对湿度 $RH\geq 90\%$ 的标准养护环境中,直至具有可抵抗相应温度下水蒸气饱和蒸汽压的抗拉强度.随后放入养护箱中蒸养.70、80、90℃下的水蒸气饱和蒸汽压分别为0.03、0.05、0.07 MPa,按照保守的设计原则,试件应具有初始抗拉强度为饱和蒸汽压的2倍,即0.06、0.09、0.14 MPa;为简化试验过程,根据典型水泥砂浆的抗拉/抗压强度比(1/11),将上述温度下的初始抗拉强度转化为抗压强度,分别为0.7、1.0、1.5 MPa,则可通过测试标准养护条件下试件的早期抗压强度(见图5),从而获得70、80、90℃下达到初始抗压强度时的静停时间,分别为14.4、16.1、18.6 h.

经静停后砂浆的抗压强度-龄期拟合曲线如图6所示.由图6可见,静停可有效抑制高温下后期强度倒缩的问题,强度增长规律与20~60℃下一致;然而,随着蒸养温度由70℃增加至90℃,反应速率常数 k 反而由2.02降低至0.52,这与20~60℃下反应速率

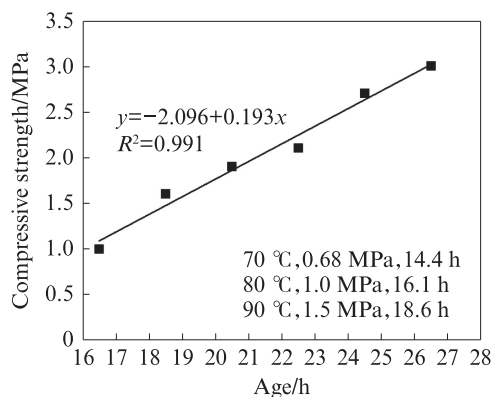


图5 标准养护条件下试件的早期抗压强度发展

Fig. 5 Early compressive strength development of specimens under standard curing condition

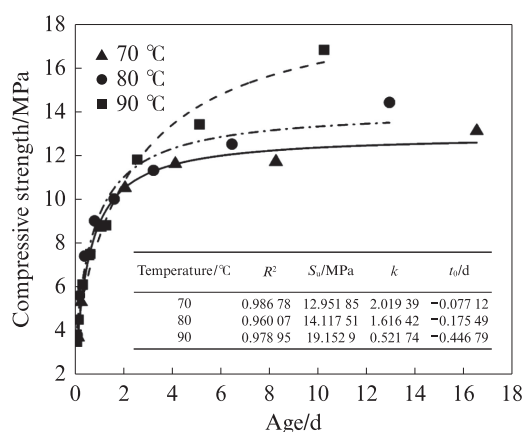


图6 经静停后砂浆的抗压强度-龄期拟合曲线

Fig. 6 Fitting curves of compressive strength versus age with mortar precuring

常数与温度的正相关关系相反.研究^[18]表明,水泥水化主要受结晶成核与生长(NG)、相边界反应(I)和扩散(D)3个基本过程影响,且在任意时刻的反应速率常数由以上3个过程中较慢的反应过程控制;高温下,水泥的快速水化会在颗粒表面迅速形成致密的产物层,这使得后期自由水更难与水泥颗粒接触,即扩散过程受到影响,温度与反应速率常数的正相关性被破坏.因此,难以采用砂浆强度法建立70~90℃高温下温度与反应速率常数的有效关系.

采用压汞法对80℃下经静停与否的砂浆孔径分布进行了测试,结果如图7所示.由图7可见,随着养护龄期的增加,未经静停的砂浆孔径逐渐向10~1 000 nm范围集中,最可几孔径约为100 nm;经静停的砂浆孔径在10~10 000 nm范围内表现出宽分布特征,且随龄期增加最可几孔径由100 nm向50 nm偏移.

吴中伟依据孔径(d)将孔隙分为无害孔($d < 20$ nm)、少害孔($20 \text{ nm} \leq d < 50$ nm)、有害孔($50 \text{ nm} \leq d \leq 200$ nm)和多害孔($d > 200$ nm),其中

有害孔和多害孔对强度的影响较大.据此对压汞数据进行处理,得到砂浆在不同龄期时的孔隙率和孔级配直方图,如图8所示.由图8可见:(1)随着养护龄期的增加,未经静停的砂浆孔隙率由21.4%降低至14.8%后又增加至16.3%,而经静停的砂浆孔隙率则由22.1%降低至11.5%.(2)就孔级配而言,未经静停的砂浆中 $d < 50$ nm的无害孔和少害孔孔隙占比始终保持在18.2%~20.5%的相对稳定水平,

同时有害孔和多害孔孔隙占比分别表现出规律性的增加和减少趋势;而对于经静停的砂浆,非多害孔的孔隙占比随龄期增加而增加,其中 $d < 50$ nm无害孔和少害孔的孔隙占比由11.1%增加至27.9%.以上结果表明,对于经静停的砂浆,孔隙率持续降低以及孔径分布优化是强度持续增长的重要原因.而对于未经静停的砂浆,其抵抗高温水蒸气热胀作用的能力较差,孔结构劣化,最终导致强度倒缩.

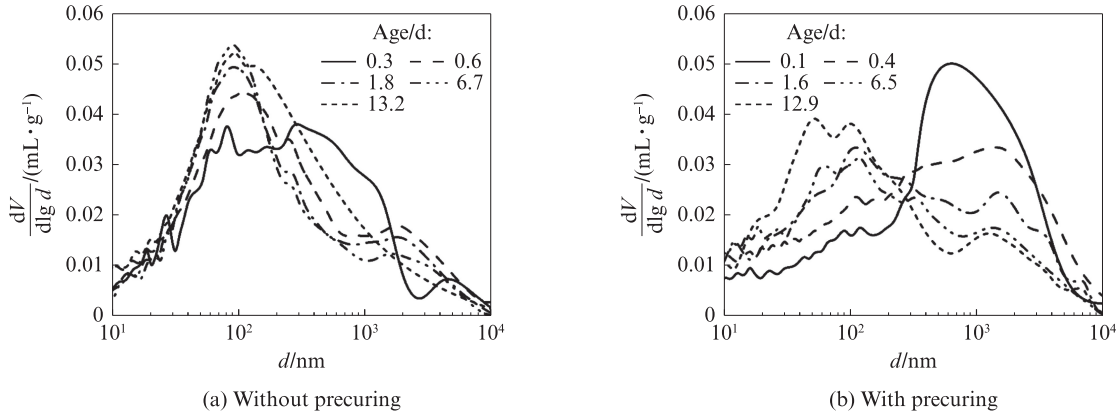


图7 经静停与否的砂浆的孔径分布

Fig. 7 Pore size distribution of mortars with or without pre curing

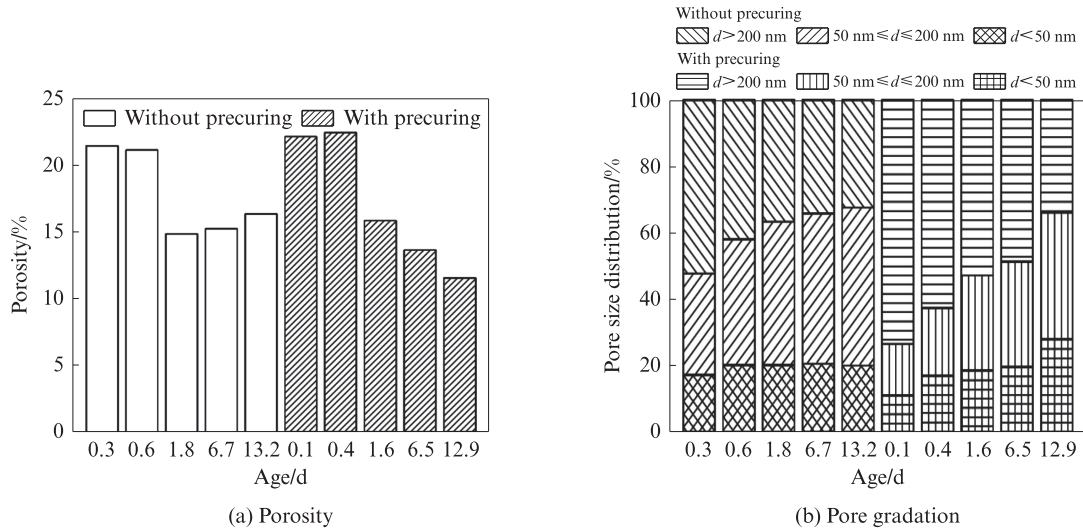


图8 经静停与否的砂浆试件在不同龄期时的孔隙率和孔级配

Fig. 8 Porosity and pore gradation of mortars with or without pre curing at different ages

虽然难以通过试验方法获得较高温度下的表现活化能,但是仍可通过对较低温度下表现活化能与温度关系的拟合,推断高温表现活化能.对已有研究^[8,19-24]中表现活化能和温度数据进行一元线性回归分析,结果如图9所示,并得到拟合式(6).

$$E_0 = 50.919 - 0.0326T_r \quad (6)$$

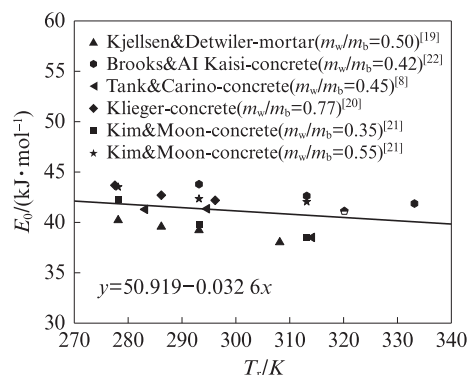
式中: E_0 为 T_r 时的表现活化能,kJ/mol.

以上数据皆为采用纯Type I型水泥时所得,则根据式(6)计算得到12~32℃下的表现活化能

为41~42 kJ/mol,该结果与ASTM C1074-11的推荐值40~45 kJ/mol相符.由于在相同温度下复合胶凝材料的表现活化能通常较纯水泥更低,因此采用20~60℃(取中间温度40℃)条件下测得的表观活化能26.8 kJ/mol对式(6)进行修正,得到式(7).

$$E_0 = 37.009 - 0.0326T_r \quad (7)$$

将式(7)代入式(3)中,得到改进FHP模型后等效龄期(t'_e)的计算式(8).

图9 E_0 与 T_r 关系的回归分析Fig. 9 Regression analysis of the relationship between E_0 and T_r

$$t'_e = \sum_{i=1}^n \exp \left[\frac{37.009 - 0.0326T_r}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \Delta t_i \quad (8)$$

根据式(8)计算得到不同加速养护制度下的等效龄期见表10。由表10可知,计算等效龄期与实测等效龄期较为吻合,各龄期下的偏差率可控制在6.7%以内。

表10 基于改进FHP模型的等效龄期

Table 10 Equivalent age based on the modified FHP model

Accelerated curing regime	t'_e/d	Actual equivalent age/d	Deviation/%
AC7+7	53	56	5.4
AC14+7	95	90	5.6
AC28+7	192	180	6.7
AC56+7	378	360	5.0

表11 不同水胶比及胶凝材料组成下的表观活化能

Table 11 Apparent activation energies at different m_w/m_b and cementitious material compositions^[25]

Cementitious material composition	m_w/m_b	Apparent activation energy/(kJ·mol ⁻¹)
100% type I	0.41	28.6
100% type I	0.44	34.8
100% type I	0.48	42.3
100% type III	0.37	41.4
100% type III	0.44	42.9
80% type I + 20% class F fly ash	0.41	25.8
70% type I + 30% class F fly ash	0.41	23.2
80% type I + 20% class C fly ash	0.41	37.8
70% type I + 30% class C fly ash	0.41	45.1
70% type I + 30% slag	0.41	55.7
50% type I + 50% slag	0.41	61.5

3 结论

(1)通过测试蒸养温度20~60℃下的砂浆强度,可计算得到该温度区间的胶凝材料表观活化能。对于工程现场的RCC,采用FHP模型计算的等效龄期

在采用改进FHP模型推定等效龄期时,应特别注意水胶比和胶凝材料组成的变化对表观活化能的影响。利用文献[25]的数据,汇总了不同水胶比及胶凝材料组成下的表观活化能,如表11所示。由表11可知,当胶凝材料组成相同时,表观活化能随水胶比增加而增大;同时,胶凝材料种类和掺量对表观活化能的影响较大。一般来说,早期强度更高的TypeⅢ型水泥在相同水胶比下的表观活化能较TypeⅠ型水泥更高。对于活性较高的C类粉煤灰和矿渣粉,其在典型掺量范围内的表观活化能随掺量增加而增大,而F类粉煤灰的影响规律则相反^[25]。本研究采用的惰性天然火山灰无长期反应活性,随着掺量的增加,胶凝材料反应速率常数受温度的影响减小,表观活化能随之降低。此外,与高活性掺合料不同,颗粒细度的降低无法显著提升惰性天然火山灰的化学反应活性,而由填充效应带来的长期活性提升幅度是极小的。据此推断,在相同天然火山灰掺量下,随着其颗粒细度的降低,需水量增加,可与水泥反应的自由水含量降低,拌和物的实际水胶比降低,表观活化能降低。

与实测等效龄期的偏差率在长龄期(90 d~1 a)下较大,达到20%左右。

(2)采用在标准养护条件下预先静停的方法有效避免了70~90℃蒸养时的长期强度倒缩,但仍难以获得该温度区间的表观活化能,其根本原因在于

高温下水泥水化的扩散过程被抑制,温度与反应速率常数的正相关关系被破坏。

(3)通过建立已有研究中水泥混凝土和砂浆的表观活化能与温度的一元线性回归关系,可推断出高温下的表观活化能,并得到改进FHP模型.用改进FHP模型计算的等效龄期与实测等效龄期在各龄期下的偏差率均在6.7%以内。

参考文献:

- [1] NURSE R W. Steam curing of concrete[J]. Magazine of Concrete Research, 1949, 1(2):79-88.
- [2] SAUL A G A. Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure[J]. Magazine of Concrete Research, 1951, 2(6):127-140.
- [3] HEWLETT P. Lea's chemistry of cement and concrete[M]. Amsterdam:Elsevier Butterworth Heinemann, 2004:345-347.
- [4] HANSEN P F, PEDERSEN E J. Maturity computer for controlled curing and hardening of concrete strength[J]. Nordik Betong, 1977, 21(1):19-34.
- [5] 祝小靓. 实际温度和约束下微膨胀抗冲磨混凝土抗裂机理研究[D]. 南京:南京水利科学研究院, 2015.
- ZHU Xiaoliang. Crack-resistant mechanism of expansive abrasion-resistant concrete under simulated in-situ temperature history and constraint[D]. Nanjing:Nanjing Hydraulic Research Institute, 2015. (in Chinese)
- [6] YANG K H, MUN J S, KIM D G, et al. Comparison of strength-maturity models accounting for hydration heat in massive walls [J]. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2016, 10(1):47-60.
- [7] MYERS J J. The use of maturity methods as a quality control tool for high performance concrete bridge decks[C]// PCI/FHWA/FIB International Symposium on High Performance Concrete. Chicago: Precast/Prestress Concrete Institute, 2000:25-27.
- [8] CARINO N J, TANK R C. Maturity functions for concretes made with various cements and admixtures[J]. ACI Materials Journal, 1992, 89(2):188-196.
- [9] CARINO N J. The maturity method: Theory and application[J]. Cement Concrete and Aggregates, 1984, 6(2):61-73.
- [10] BENTZ D P. Activation energies of high-volume fly ash ternary blends: Hydration and setting [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 53:214-223.
- [11] LEE C H, HOVER K C. Influence of datum temperature and activation energy on maturity strength predictions [J]. ACI Materials Journal, 2015, 112(6):781-790.
- [12] KIM J K, HAN S H, LEE K M. Estimation of compressive strength by a new apparent activation energy function[J]. Cement and Concrete Research, 2001, 31(2):217-225.
- [13] KADA-BENAMEUR H, WIRQUIN E, DUTHOIT B. Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2):301-305.
- [14] 杨建森. 混凝土中钙矾石作用的双重性[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(4):362-366.
- YANG Jiansen. Discussion on the duality of ettringite action in concrete[J]. Journal of Building Materials, 2001, 4(4):362-366. (in Chinese)
- [15] 马昆林, 龙广成, 谢友均. 蒸养混凝土轨道板劣化机理研究[J]. 铁道学报, 2018, 40(8):116-121.
- MA Kunlin, LONG Guangcheng, XIE Youjun. Deterioration mechanism of steam-cured concrete track slab[J]. Journal of the China Railway Society, 2018, 40(8):116-121. (in Chinese)
- [16] 彭波. 蒸养制度对高强混凝土性能的影响[D]. 武汉:武汉理工大学, 2007.
- PENG Bo. Influence of steam-curing system on the performance of high strength concrete [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007. (in Chinese)
- [17] 贺智敏. 蒸养混凝土的热损伤效应及其改善措施研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- HE Zhiming. Heat damage effects of steam curing on concrete and corresponding improvement measures [D]. Changsha: Central South University, 2012. (in Chinese)
- [18] 张增起, 石梦晓, 王强, 等. 等效龄期法在大体积混凝土性能预测中的准确性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2016, 56(8):806-810.
- ZHANG Zengqi, SHI Mengxiao, WANG Qiang, et al. Accuracy of equivalent age method for predicting mass concrete properties [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 2016, 56(8):806-810. (in Chinese)
- [19] KJELSEN K O, DETWILER R J. Later ages strength prediction by a modified maturity method [J]. ACI Materials Journal, 1993, 90(3):220-227.
- [20] KLIEGER P. Effect of mixing and curing temperature on concrete strength[J]. ACI Materials Journal, 1958, 54(1):1063-1074.
- [21] KIM J K, MOON Y H, EO S H. Compressive strength development of concrete with different curing time and temperature[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(12):1761-1773.
- [22] BROOKS J J, AI-KAISI A F. Early strength development of Portland and slag cement concretes cured at elevated temperatures [J]. ACI Materials Journal, 1990, 87(5):503-506.
- [23] TANK R C, CARINO N J. Rate constant functions for strength development of concrete[J]. ACI Materials Journal, 1991, 88(1):74-83.
- [24] GUO C J. Maturity of concrete: Method for predicting early-stage strength[J]. ACI Materials Journal, 1989, 86(4):341-353.
- [25] WADE S A. Evaluation of the maturity method to estimate concrete strength[D]. Auburn:Auburn University, 2005.