

超细矿物掺合料在水泥混凝土中的应用现状

李琴飞^{1,2}, 顾彬彬^{1,2}, 侯鹏坤^{1,2}, 陈 衡^{1,2}, 赵 鹏³, 王 琳⁴, 程 新^{1,2}

(1. 济南大学, 山东省绿色与智能建筑材料重点实验室, 济南 250022; 2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022; 3. 济南大学土木建筑学院, 济南 250022; 4. 济南大学信息科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 超细矿物掺合料凭借更高的比表面积和火山灰活性等优势, 在改善混凝土工作性、早期力学性能和耐久性方面展现出显著的应用潜力。本文首先介绍了常见超细矿物掺合料的种类及其特性; 随后, 分别探讨了粉煤灰微珠、超细粉煤灰、超细矿渣粉这 3 种典型超细矿物掺合料对水泥混凝土各项性能的影响, 并对比分析了其与传统矿物掺合料的性能差异; 接着, 阐述了超细复合矿物掺合料的性质、匹配设计及其对水泥混凝土性能的综合影响; 最后, 总结了超细矿物掺合料在水泥混凝土中的应用现状。本文聚焦于超细矿物掺合料的作用机理及其在实际工程中的应用前景, 旨在为其功能化和高性能化应用提供理论支持和技术指导。

关键词: 粉煤灰微珠; 超细粉煤灰; 超细矿渣粉; 超细复合矿物掺合料

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2374-14

网络出版时间: 2025-05-29



水泥是目前应用最广泛的胶凝材料^[1], 但每生产 1 t 水泥会排放约 0.63 t 二氧化碳^[2], 属于高能耗、高排放产业。据统计, 2022 年, 中国工业固废产生量已经达到 42 亿 t, 综合利用量为 23.7 亿 t, 综合利用率仍有待提高^[3]。用工业固体废弃物(如粉煤灰、矿渣、钢渣等)作为辅助性胶凝材料替代部分水泥是发展绿色低碳胶凝材料的有效途径。

矿物掺合料是现代混凝土不可或缺的第六组分, 具有改善混凝土工作性、提高力学性能、降低水化放热、增强耐久性等优势, 但存在早期火山灰活性较低的缺陷^[4-5]。利用先进粉磨技术或分选技术将矿物掺合料超细化是行之有效的手段之一, 通过增大矿物掺合料的比表面积, 增加颗粒表面能和表面活性^[6], 进而实现胶凝材料的“提质降本”^[7]。超细矿物掺合料的作用机理主要包括形态效应、火山灰效应和微集料效应: 1) 超细粉煤灰(UFA)和粉煤灰微珠(FAM)球形颗粒的“滚珠轴承”作用降低了颗粒间的摩擦力, 提高水泥浆体的流动性, 具有一定的减水作用^[5], 且 FAM 的形态效应优于 UFA; 2) 超细矿

渣粉(UFS)的火山灰活性较高, 可促进水泥水化, 提高基体的密实性, 从而改善其力学性能^[8]。与普通矿物掺合料相比, 超细复合矿物掺合料(UCMAs)能通过不同组分的协同增效作用显著提升其性能^[9]。

迄今为止, 超细矿物掺合料的研究与应用越来越广泛, 可以应用于修补材料、注浆材料、防水涂料、喷涂材料、3D 打印材料、超高性能混凝土以及预制构件等领域^[10-15]。为了更好地指导超细矿物掺合料的应用, 理解超细矿物掺合料的作用机理, 本文首先介绍了常见超细矿物掺合料的性质及其对水泥混凝土性能的影响, 其次介绍了超细复合矿物掺合料的性质及其对水泥混凝土性能的影响, 最后总结了超细矿物掺合料在水泥混凝土中的应用现状。本文旨在系统综述超细矿物掺合料的性质及其在水泥混凝土中的应用, 为未来的研究和实践提供参考。未来应着重于拓宽原料获取途径、改进超细矿物掺合料的制备技术和提高产品质量稳定性, 以推动其功能化和高性能化应用, 进一步拓展其在水泥混凝土领域的应用范围。

收稿日期: 2025-02-05。 修订日期: 2025-03-01。

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金(U22A20126); 高等学校学科创新引智基地(D17001); 国家自然科学基金青年基金项目(52108214); 济南大学学科交叉会聚建设项目(XKJC-202303, XKJC-202402)。

第一作者: 李琴飞(1984—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 程 新(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-02-05. Revised date: 2025-03-01.

First author: LI Qinfei (1984—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: mse_liqf@ujn.edu.cn

Correspondent author: CHENG Xin (1963—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chengxin@ujn.edu.cn

1 超细矿物掺合料的范畴和性质

超细矿物掺合料种类繁多, 且具有显著的地域性。常见类型主要包括超细粉煤灰和超细矿渣粉。广义超细粉煤灰包括通过分选工艺制得的 FAM 和经超细粉磨获得的 UFA。本节综述了超细矿物掺合料的范畴和性质。

1.1 超细矿物掺合料的范畴

超细矿物掺合料是通过粉磨或分选技术制得的规定细度的矿物粉体材料, 通常中值粒径为 1~10 μm 。常见类型包括 FAM、UFA、UFS 及 UCMA_s。FAM 从原粉煤灰中通过一系列分离工艺去除杂质后提取的球形粉末颗粒, 粉煤灰中通常含有 10%~80% 的微珠, FAM 的分离和制造技术已成为有前景的研究领域^[16]。UFA 由原粉煤灰经过机械粉磨制得, 机械粉磨能耗较高, 且会降低部分颗粒的球形度^[17]。根据中国建筑学会标准 T/ASC 07—2019《砂浆和混凝土用超细粒化高炉矿渣粉》规定, UFS 是以粒化高炉矿渣为主要原料, 可掺加少量天然石膏, 制成粗值粒径 D_{90} 不大于 15 μm 、中值粒径 D_{50} 不大于 5 μm 的粉体^[18]。根据中国建材协会 2022 年实施的标准 T/CMBF 194—2022《超细复合矿物掺合料》, 超细复合矿物掺合料由 2 种或以上矿物材料(如粉煤灰、炉底渣、粒化高炉矿渣、钢渣、石灰石粉等废渣)按一定比例混合, 必要时掺加石膏和助磨剂, 并粉磨至规定细度^[19]。

1.2 超细矿物掺合料的性质

常见超细矿物掺合料的物理性质如表 1 所示^[20-28], 化学组成见表 2^[16, 20-21, 23-25, 29-31]。FAM 可以分为沉珠和漂珠, 本文中的 FAM 特指沉珠, 颗粒较小, 平均粒径为 1~5 μm , 比表面积一般均

大于 600 m^2/kg 。其壁厚、容重大、强度高、耐磨性和圆度良好, 耐火性能优异, 具有高熔点和低导热系数^[32]。化学成分主要为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO , 具有较高的火山灰活性^[20], 其颗粒微观形貌如图 1a 所示。漂珠为空心球状颗粒, 颗粒较大, 平均粒径通常为 20~160 μm 。其壁薄中空、容重小、强度较低, 但保温隔热性能优良^[32]。

表 1 超细矿物掺合料的物理性质

Table 1 Physical properties of ultrafine mineral admixtures

Type	Density/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Particle size/ μm	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	Reference
FAM	2520	2.6 (average)	1566	[20]
FAM	2257		1100	[21]
FAM	2524	4.6		[22]
UFA	2000~2550	3.4 (average)	2510	[23]
UFA		3.12 (median)		[24]
UFA			740	[25]
UFS	2860	4-6 (average)	1200	[26]
UFS	2900	5 (average)		[27]
UFS	2720	4.09 (average)	870	[28]

FAM is fly ash microsphere. UFA is ultrafine fly ash. UFS is ultrafine slag powder.

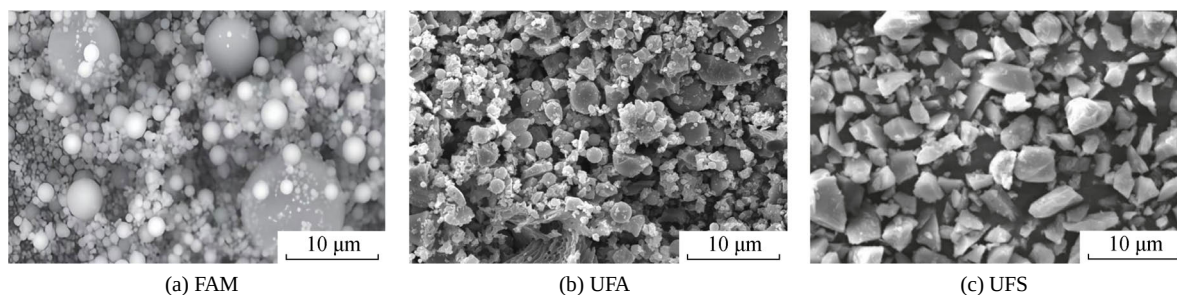
UFA 通过机械粉磨制得, 比表面积较大, 球形度下降。其微观形貌见图 1b, Al_2O_3 和 SiO_2 主要以莫来石结晶相和玻璃状铝硅酸盐相存在。超细粉磨改变颗粒形貌, 破坏莫来石晶体结构, 暴露更多活性反应位点, 降低硅酸盐和铝酸盐阴离子聚合度, 增强晶格畸变, 减少晶体相含量, 增加非晶二氧化硅含量, 从而提高活性指数^[33-34]。

UFS 粒径较小, 比表面积较大, 多为棱角状颗粒, 微观形貌见图 1c。其化学成分富含 CaO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 , Al_2O_3 和 SiO_2 主要以无定形铝硅酸盐形式存在^[35-36]。UFS 的早期活性指数通常高于 UFA, 且粒径越小, 活性指数越高。

表 2 超细矿物掺合料的化学组成

Table 2 Chemical composition of ultrafine mineral admixtures

Type	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI	Reference
FAM	4.80	56.50	26.50	5.30	1.30	3.60				0.70		[20]
FAM	10.15	59.23	12.95	9.62	1.07	2.44					2.97	[21]
FAM	12.38	43.95	24.35	5.16	1.93	2.42	4.90	3.07	1.21	0.17		[16]
UFA	5.86	51.27	33.83	4.32	1.16		0.47	1.13		2.82	1.10	[24]
UFA	0.90	73.40	17.70	4.40	0.60	0.11	1.03	0.70	0.20	0.20		[23]
UFA	3.70	51.20	28.10	5.80	1.20	0.71	1.64			0.30		[25]
UFS	36.31	27.39	16.82	0.33	9.37	0.66	0.32	0.91		2.60	1.20	[29]
UFS	33.37	37.10	15.10	4.26	0.68	0.60	1.18	1.17		1.52	4.97	[30]
UFS	37.90	31.39	9.80	1.89	13.09					0.21		[31]

图 1 粉煤灰微珠、超细粉煤灰和超细矿渣粉微观形貌图^[37–39]Fig. 1 Micromorphology images of FAM、UFA and UFS^[37–39]

2 FAM、UFA 和 UFS 对水泥性能的影响

FAM、UFA 和 UFS 因其更小的粒径、更大的比表面积、优越的微观形貌及多重效应的综合作用，显著提升了水泥混凝土工作性、力学性能和耐

久性，优于传统矿物掺合料。如表 3^[4–5, 35, 40–42]所示，超细矿物掺合料在胶凝材料中发挥了填充效应、形态效应、成核效应、火山灰效应、比重效应、分散效应、比表面积效应、界面效应等，更迅速地参与水化反应，亦影响着水泥标准稠度用水量、凝结时间、流变性能、水化放热等性能。

表 3 超细矿物掺合料的作用效应

Table 3 Effect of ultrafine mineral admixtures

Effect	Function mechanism
Filling effect	Dense filling effect, optimizing particle grading, filling gaps between larger particles in concrete, making the matrix more dense and improving pore structure ^[4] .
Morphological effect	The surface is smooth and acts as a "ball bearing", promoting the early hydration of cement in concrete and improving its working performance, initial structure, and various properties after setting and hardening ^[40] .
Specific gravity effect	The density is small, and after replacing cement with equal mass, the volume of the cementitious material increases, resulting in an enhanced lubrication effect on concrete aggregates ^[41] .
Dispersion effect	Effectively increasing the absolute value of Zeta potential in concrete paste, enhancing the repulsive force between solid particles in the paste, making it easy to disperse, and reducing the flocculation structure in the concrete paste ^[5] .
Specific surface area effect	Increase the contact area between the powder and water, accelerating the hydration reaction ^[42] .
Interface effect	Suppress the formation of water film on the surface of aggregates, thereby enhancing the bonding force between the slurry and aggregates in concrete, improving the transition zone structure of the aggregate interface, and improving the mechanical properties of concrete ^[35] .
Pozzolanic effect	Reactive SiO_2 and Al_2O_3 react chemically with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to generate cementitious substances such as hydrated calcium silicate and hydrated calcium aluminate, blocking capillary pores in concrete and increasing its strength ^[35] .
Nucleation effect	The incorporation of USCMs provides sufficient nucleation sites for the generation of cement hydration products and promotes the formation of more hydration products ^[42] .

2.1 标准稠度用水量

一般来说，粉煤灰能够降低水泥浆体的标准稠度用水量，其用水量主要受细度和未燃烧碳含量的影响，尤其是碳颗粒的不规则形状会显著影响用水量。矿渣粉由于细度较大，具有较好的填充效应，通常也能降低水泥浆体的标准稠度用水量^[43]。超细矿物掺合料的掺量显著影响水泥浆体的标准稠度用水量。随着 FAM、UFA 和 UFS 掺量的增加，水泥浆体的标准稠度用水量先降低后升高^[41, 44–45]。在低掺量时，超细矿物掺合料粒径小于水泥，可填充水泥颗粒间的空隙，提升胶凝材料的堆积密实度，从

而减少用水量。然而，随着掺量增加，超细矿物掺合料的高比表面积需要更多的水来包裹和润湿颗粒，抵消其减水效果。因此，低掺量时，掺合料的减水效果大于用水量增加，导致水泥标准稠度用水量下降；而高掺量时，减水效果小于用水量增加，导致用水量上升。

2.2 凝结时间

通常，随着粉煤灰和矿渣粉替代水泥用量的增加，水泥浆体初凝和终凝时间延长^[43]。类似地，随着 FAM 和 UFA 掺量的增加，水泥浆体的初凝时间和终凝时间也逐渐延长^[11, 46]。FAM 和 UFA 填充于

水泥颗粒之间,减少了水泥颗粒与水分子之间的接触,且火山灰效应发挥较为缓慢,生成的水化产物数量减少,从而延长了水泥浆体的凝结时间。然而,由于活性更高,相同掺量下,FAM 和 UFA 水泥浆体的凝结时间比粉煤灰水泥浆体更短^[43]。

UFS 的掺量和细度会影响水泥浆体的凝结时间。通常,掺入 UFS 会延长水泥浆体的凝结时间,但细度过大的 UFS 会缩短凝结时间。Luo 等^[47]研究发现比表面积为 $2435 \text{ m}^2/\text{kg}$ 和 $3955 \text{ m}^2/\text{kg}$ UFS 会缩短水泥浆体凝结时间,这是因为细度过大的 UFS 颗粒成核效应显著,促进水泥水化,加速 C-S-H 凝胶的生成。

2.3 流变性能

超细矿物掺合料比表面积比水泥大,等质量替代水泥时,固体颗粒数增加,颗粒之间的相互作用增强,使得水泥浆体更易出现非线性流变行为。常用的流变模型包括改进 Bingham 模型和 H-B 模型,这些模型因结构简单,参数较少,被广泛用于描述含超细矿物掺合料水泥基材料剪切增稠或剪切变稀行为。水泥净浆的流变性能主要由水膜厚度 T_w 决定^[48],需综合考虑堆积密度、用水量和比表面积的影响^[49]。随着水膜厚度的增大,浆体塑性黏度和屈服应力逐渐减小^[50]。此外,超细矿物掺合料的表面特性和粒度分布也是影响流变参数的重要因素。

FAM 是由粉煤灰精选而来,可以降低水泥浆体的屈服应力和塑性黏度^[51],增大颗粒的最大堆积密度 $\phi_{\max}$,同时降低最小空隙比 $V_{\min}$ ^[52-54]。在相同水胶比下,FAM 减少了填充空隙的水量,增加了在固体颗粒上形成水膜的水量,对低水胶比浆体中颗粒水膜厚度的影响更加明显。此外,球形 FAM 颗粒减小了多棱角水泥颗粒之间的内摩擦力^[55]。刘宇等^[51]研究发现,与粉煤灰相比,FAM 的“滚珠轴承”效应更为显著,能更有效地降低浆体的屈服应力和塑性黏度。Ferraris 等^[56]研究表明中位粒径为 $3.1 \mu\text{m}$ 的 FAM 可以最大程度地降低水泥浆体的塑性黏度和屈服应力,无需增加用水量或掺入更多的高效减水剂以改善浆体的流变性能。水泥浆体内部阻碍流动的絮凝结构的数量决定着其触变性,FAM 的润滑作用有助于浆体中的絮凝结构解体,释放更多自由水,降低浆体的触变性^[51]。UFA 对水泥浆体的流变性能影响与 FAM 相似,但由于 UFA 中含有部分棱角状颗粒,其降低塑性黏度的效果不如 FAM^[37, 57]。

通常,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度随高炉

矿渣掺量的增加呈现先降低后升高的趋势^[58]。然而,UFS 对水泥浆体流变性能的影响效果不同。UFS 的掺量对水泥浆体流变性能有显著影响。通常,随 UFS 掺量的增加,水泥浆体的屈服应力和塑性黏度逐渐增大^[59]。Feys 等^[60]研究发现含 UFS 水泥浆体的塑性黏度随施加剪切速率的增大而减小,水泥浆体表现出剪切变稀的特征。在高剪切速率下,UFS 的加入不仅提高了水泥浆体的屈服应力和塑性黏度,而且提高了水泥浆体的黏度增长率。然而,目前对于含 UFS 水泥浆体的流变性能研究较少,UFS 对水泥浆体流变性能的影响还可能会跟 UFS 的细度有关,需要进一步研究。

FAM、UFA 和 UFS 通过改善水泥浆体的颗粒级配及优化水膜结构,可以有效提升浆体的流动性和稳定性。然而,不同掺合料的粒度分布和表面特性对流变性能的具体影响存在差异,需根据实际应用需求进行配比优化和工艺调整。

2.4 水化放热

相较于传统矿物掺合料,FAM、UFA 和 UFS 具有更高的火山灰活性,影响着水泥水化过程中的 C-S-H 凝胶和氢氧化钙的形成(水泥水化反应第 2 放热峰)。掺入 FAM 会缩短第 2 放热峰的出现时间并提高其峰值,促进水泥水化。FAM 增加了水泥水化过程的有效水灰比,亦可为水化产物形成提供了更多的成核位点以及更大的生长空间。研究表明,FAM 掺量从 10% 增加到 20% 时,总放热量分别下降 4.2% (小于 10%) 和 9.7% (远小于 20%)^[61]。随着 UFA 掺量的增加,水泥浆体的水化放热速率和累积放热量逐渐降低,但 UFA 有助于提高单位质量水泥的放热速率,这是由于 UFA 的成核作用促进了水泥的水化。如图 2 所示,Han 等^[38]研究发现,同掺量下,UFA 浆体的水化放热速率高于 FA 浆体,且放热峰出现更早,表明 UFA 在水化初期的成核和火山灰效应优于 FA。

含普通矿渣的水泥浆体的水化诱导期随着普通矿渣掺量的增加而延长,而含 UFS 的水泥浆体则表现出诱导期的缩短^[58]。无论是普通矿渣还是 UFS 的加入,均缩短了第 2 放热峰的出现时间;然而,普通矿渣的掺入降低了第 2 放热峰的峰值,而 UFS 的掺入则提高了该峰值。这主要是由于 UFS 具有较大的比表面积和更高的活性,其水化反应启动较早,并且超细颗粒为水泥水化过程提供了更多的成核位点,从而加速了水泥浆体的水化放热速率并增加了总放热量^[62]。

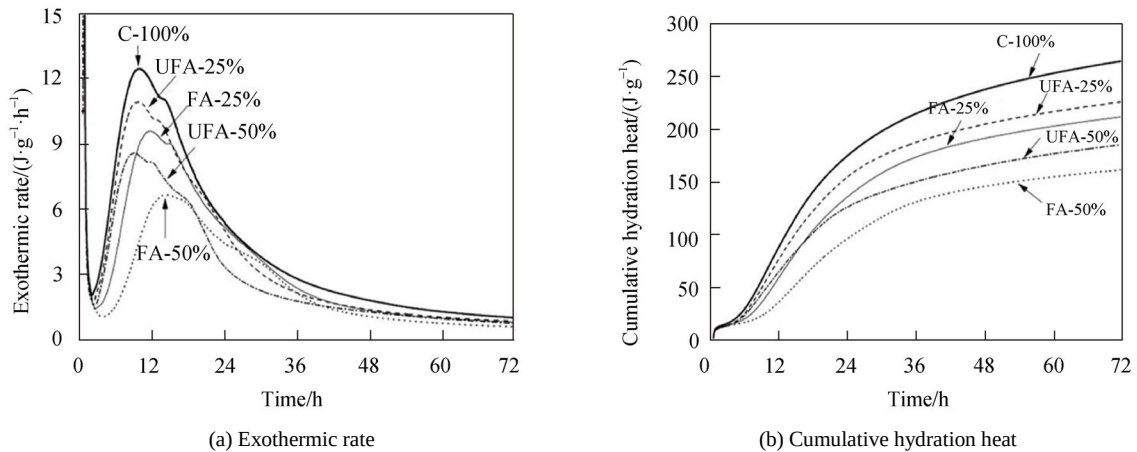


图2 3 d 水化放热结果^[38]
Fig. 2 Hydration heat release results for 3 d^[38]

3 FAM、UFA 和 UFS 对砂浆、混凝土性能的影响

3.1 工作性

FAM 主要通过“滚珠轴承”效应和填充效应，可以有效改善混凝土的工作性。FAM 颗粒具有较高的球形度，能够有效减少水泥颗粒之间的摩擦，从而提高流动性^[20]。UFA 和 UFS 也能改善混凝土的工作性，增强流动性，减少坍落度损失，避免出现泌水与离析现象^[24-25]。其作用机制是 UFA 和 UFS 颗粒填入水泥颗粒间隙中，增大了体系的堆积密度，并释放出更多的孔隙填充水，增加颗粒表面水膜的厚度^[63]。然而，UFS 掺量过高会导致体系中细颗粒占比过大，会吸附大量的减水剂和水分子，不能抵消其释放出来的自由水的量，因此会导致混凝土黏聚性过大，降低混凝土的流动度，不利于工程施工应用^[28]。

3.2 力学性能

FAM 和 UFA 通过填充效应和火山灰效应，降低混凝土孔隙率，提高基体密实度，并抑制收缩，减少微裂缝扩展，促进强度提升。Wang 等^[61]研究表明，掺 10% 和 20% FAM 的混凝土后期抗压强度略有提升，但过量 FAM 会增大水化产物与骨料界面过渡区，降低强度。如图 3 所示，Supit 等^[23]发现，低掺量 UFA(0~15%)可提高砂浆抗压强度，8% 掺量时效果最佳。UFA 通过火山灰效应消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，生成更多 C-S-H 凝胶，增强基体密实度。Yang 等^[64]研究表明，掺 30% 和 50% UFA 的砂浆在 3 d 和 56 d 的抗压强度均有所提高。然而，掺量超过 70% 时，抗压强度显著下降。与 FAM 相比，UFA 由于其更高的活性，通常能提供更高的强度^[57]。

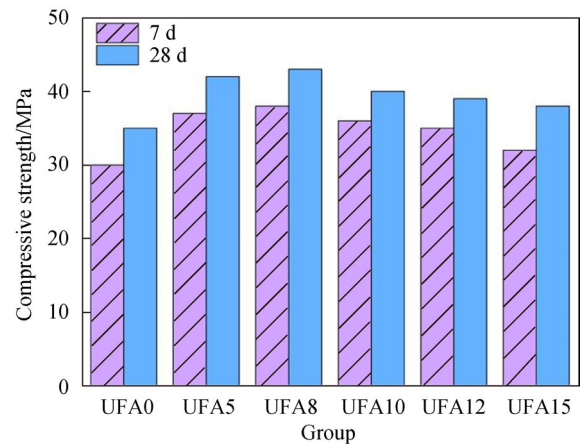


图3 UFA 掺量对砂浆抗压强度的影响^[23]
Fig. 3 Effect of UFA content on compressive strength of mortar^[23]

普通矿渣粉对混凝土后期强度发展有利，而适量的 UFS 对混凝土的早期和后期强度均有利。如图 4 所示，随着 UFS 掺量的增加，混凝土抗压强

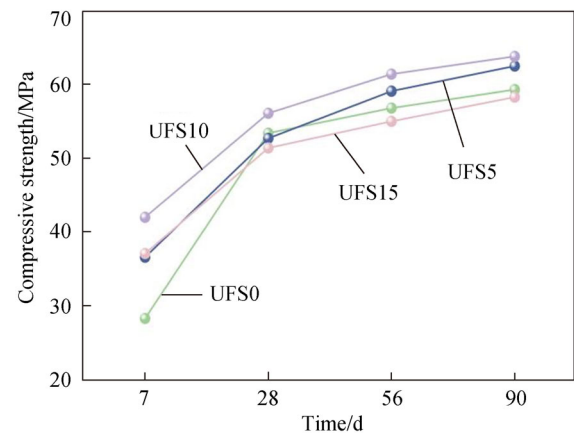


图4 UFS 掺量对混凝土抗压强度的影响^[27, 65]
Fig. 4 Effect of UFS content on compressive strength of concrete^[27, 65]

度先升高后降低, 掺 10% UFS 混凝土各龄期的抗压强度均高于对照组^[65]。此外, 随着 UFS 细度的提高, 早期水化反应和火山灰反应的速率提高, 混凝土的强度发展速度加快。UFS 在早龄期时发挥出细化孔结构、提高密实度和强度的作用。

3.3 体积稳定性

FAM、UFA 和 UFS 的掺入有助于改善混凝土的体积稳定性。FAM 含有玻璃体微珠, 能有效支撑固相空间, 抵消部分水泥水化带来的化学收缩。掺量不超过 40% 时, FAM 可有效抑制干燥收缩, 但超过该值时, 干燥收缩增大^[66]。适量的 FAM 替代水泥增大了整个体系的早期有效水灰比, 减弱了混凝土内部的自干燥现象, 缓解内部毛细管压力, 从而减少了自收缩, 有利于降低混凝土收缩开裂的风险^[67]。UFA 通过降低早期水化速率, 减小水化热, 降低温度收缩^[16]。

如图 5 所示, UFS 掺入可减少自收缩, 特别是在水泥用量减少的情况下, 未水化的 UFS 颗粒作为填料, 帮助减少自收缩和干燥收缩^[68-69]。首先, 随着水泥用量的减少, 体系中很难产生足够的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 UFS 反应, 未水化的 UFS 颗粒在基体中充当填料, 有助于减少自收缩^[70-71]; 其次, 早期水泥熟料比 UFS 具有更高的反应活性, 水化放热量更高, 加速了混凝土内部水分的消耗, 从而产生更大的自收缩。此外, UFS 掺量低于 10% 时, UFS 能降低混凝土的干燥收缩率, 改善干燥收缩性能; 但其掺量或细度较大时, UFS 会导致混凝土的干燥收缩率明显增大^[72]。

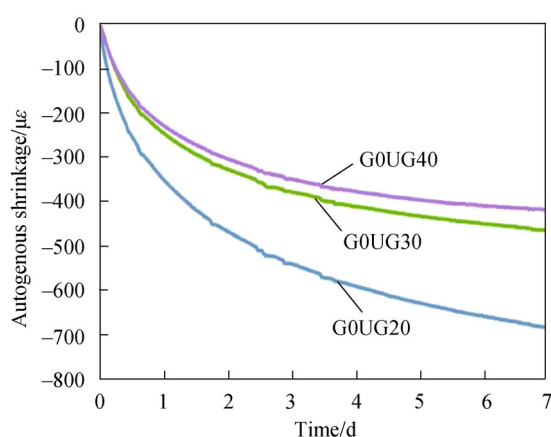


图 5 UFS 掺量对混凝土自收缩的影响^[68]

Fig. 5 Effect of UFS content on autogenous shrinkage of concrete^[68]

3.4 耐久性

适量的 FAM、UFA 和 UFS 均可以提高水泥混

凝土的耐久性, 包括抗渗性、抗冻性、抗氯离子渗透、抗硫酸盐侵蚀。FAM 和 UFS 的高火山灰活性, 促进了 C-S-H 凝胶的生成, 改善孔结构, 增加小孔比例, 减少大孔数量, 从而提高混凝土的密实度与耐久性^[16, 22]。此外, 超细矿物掺合料具有较好的固氯能力, 掺入可降低混凝土氯离子渗透性^[73-74]。适量 UFA 和 UFS 还能减少体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量, 从而减轻硫酸盐侵蚀的膨胀效应, 抑制了碱-骨料反应^[75]。

然而, FAM、UFA 和 UFS 对混凝土抗碳化性能不利, 混凝土碳化深度随 UFA 细度以及掺量的增加而增加, 这是由于其较高的火山灰反应, 消耗了混凝土中的碱性成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 从而加大其碳化速率^[76]。UFS 掺量超过 10% 后, 混凝土吸水率增加, 增加的水分会加速混凝土结构中钢筋的锈蚀, 从而对耐久性不利。这可能是由于 UFS 掺量过多会导致微粒团聚, 在体系中形成较大空隙, 影响了混凝土的耐久性^[26]。

3.5 微结构

3.5.1 C-(A)-S-H FAM 和 UFA 主要通过火山灰反应与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成 C-(A)-S-H 凝胶。FAM 和 UFA 的早期反应程度较低, 后期火山灰活性较高。如图 6a 所示, FAM 和 UFA 提高了 C-S-H 凝胶的聚合度, 增加了 C-S-H 凝胶中 Al 含量, 提高了 C-S-H 凝胶中的 Al/Si 和平均链长(MCL)^[77], 容易生成低 Ca/Si 的 C-(A)-S-H 凝胶。在火山灰反应过程中, 玻璃相中的铝硅酸盐链被破坏, 大量的 Si^{4+} 和 Al^{3+} 被释放到孔隙溶液中, 参与火山灰反应形成更多的 C-S-H 凝胶, 并增加 C-S-H 中铝硅酸盐链的聚合度^[78-79]。UFS 可以通过潜在水硬性在碱性条件下生成 C-S-H 和其他水化产物, Li 等^[30]研究发现, 随着 UFS 掺量的增加, Q^1 所占比例降低, Q^2 (Al) 和 Q^2 所占比例增加, 混凝土的水化程度(HD)和 MCL 不断增加。FAM、UFA 和 UFS 替代水泥, 降低了 C-(A)-S-H 凝胶 Ca/Si, 增加了 Al/Si^[68]; 水化后期, C-(A)-S-H 凝胶的形貌由纤维状向箔状转变^[80]。

3.5.2 孔结构 如图 6b 所示, FAM、UFA 和 UFS 的填充效应以及火山灰效应均能改善混凝土的孔结构^[29, 81]。Yang 等^[77]研究发现 UFA30 和 UFA50 中凝胶孔(<10 nm)的相对数量分别比对照组高 13.61% 和 16.99%, 凝胶孔比例越高, C-S-H 凝胶含量越高。但是 UFA 掺量过高引起的稀释效应会造成体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量过低, 不足以提供 UFA 火山灰反应所需 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 从而导致毛细孔比例较高。

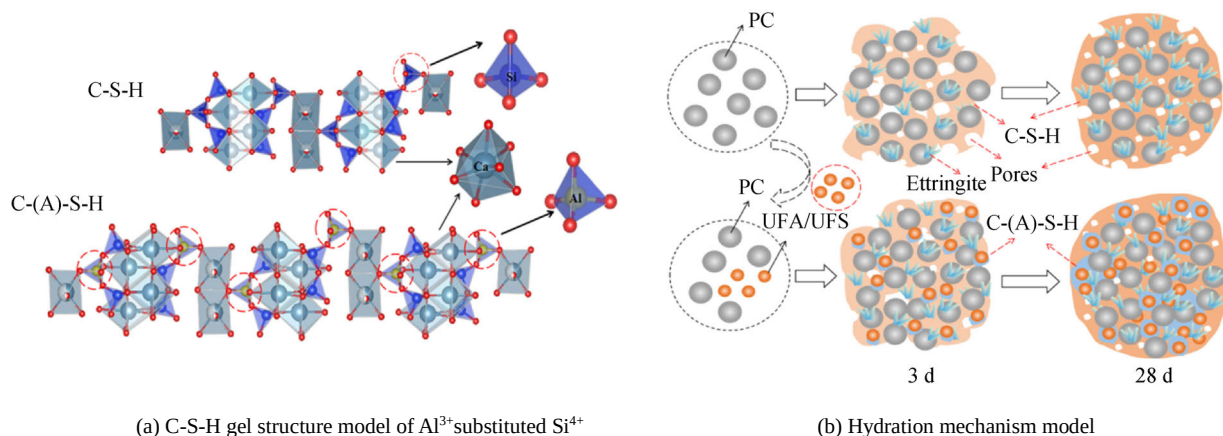


图6 FAM、UFA 和 UFS 对胶凝材料微观结构的影响^[38, 68]
Fig. 6 Effect of UFA and UFS on microstructure of cementitious materials^[38, 68]

与普通矿渣相比, UFS 对孔结构的细化能力更强。UFS 粒径比普通矿渣小得多, 其填充效果和高火山灰反应更强。随着 UFS 掺量的增加, 孔径分布峰明显向左偏移, 凝胶孔的比例增加, 其中掺 20% UFS 体系中凝胶孔的比例最高, 毛细孔比例最低^[68]。UFS 显著增加无害孔隙, 减少有害孔隙, 这是由于 C-S-H 凝胶和钙矾石的不断生成, 细化孔结构, 且 UFS 与其它不同大小的颗粒堆叠在一起形成致密的结构^[81]。

适量的 FAM、UFA 和 UFS 可以改善砂浆混凝土的工作性, 提高基体的稳定性, 生成更多的 C-(A)-S-H 凝胶, 优化孔结构, 降低孔隙率, 从而有助于改善砂浆混凝土的微结构, 提高力学性能。此外, 将粉煤灰和矿渣按照一定比例复配, 经过超细粉磨制成超细复合矿物掺合料可以进一步提高单一超细矿物掺合料的性能。

3.6 传统矿物掺合料与超细矿物掺合料的对比

超细矿物掺合料与普通矿物掺合料的主要区别在于细度不同, 这导致了两者在作用效果上的差异, 但它们的化学反应机理是相同的。通常情况下, 掺入粉煤灰和矿渣粉可以显著改善混凝土的工作性, 提高混凝土的后期强度和耐久性, 同时优化其微结构^[43, 75, 82]。UFA 对混凝土工作性的改善显著优于普通粉煤灰, 掺量为 40% 时, UFA 混凝土拌合物坍落度比普通粉煤灰混凝土拌合物提高 23.7%^[82]。粉煤灰和矿渣粉的火山灰反应缓慢, 导致混凝土早期强度提升受限^[83–84]。相比之下, UFA 和 UFS 具有更强的火山灰和填充效应, 其高比表面积可增强非均匀成核作用, 同时物理填充和孔隙细化能力更优, 有效提高混凝土的早期强度。在后期强度方面, UFA 混凝土的 28 d 抗压强度和抗折强度可比普通粉煤灰混凝土提高 28.39% 和 13.92%^[24]。矿渣粉在一定掺

量范围内可抑制混凝土开裂, 但其自收缩随掺量增加而增大, 干燥收缩则减小。粉煤灰能有效抑制混凝土开裂, 其对自收缩的抑制作用随掺量增大而增强, 但会增加干燥收缩^[85]。UFA 和 UFS 能减少混凝土干燥收缩, 但掺量不宜过大^[66, 72]。此外, UFA 和 UFS 的微集料效应、高火山灰效应对混凝土耐久性的提升也更加显著, 包括更好的抗硫酸盐侵蚀性能和抗氯离子渗透性能^[73, 86]。

在混凝土配合比设计中, 超细矿物掺合料的掺量建议控制在 20%~35%^[42, 68, 87]。在此范围内, 混凝土的工作性和力学性能表现优异。然而, 若掺量过高, 可能会引发显著的稀释效应, 反而削弱混凝土的整体性能^[68]。通过将超细矿物掺合料与其他矿物掺合料(如硅灰、普通矿粉)复合使用, 可以提高矿物掺合料的掺量, 充分发挥协同作用, 进一步提升混凝土的综合性能^[88]。超细矿物掺合料特别适用于对早期强度和耐久性要求较高的工程, 如超高性能混凝土(UHPC)和高强泵送混凝土, 不仅能显著提升混凝土性能, 还能通过减少水泥用量实现经济效益与环境效益的双重提升。

4 超细复合矿物掺合料的性质与作用机理

UCMAs 在胶凝材料中的应用由于其显著的增强效应和环保优势, 近年来受到了广泛关注。其跟水泥混凝土的匹配设计研究涉及如何优化不同组分的配比和颗粒级配, 以最大限度地提高胶凝材料的性能。以下重点综述粉煤灰和矿渣复配粉磨制成的 UCMAs 领域的主要研究进展。

4.1 超细复合矿物掺合料的性质

超细复合矿物掺合料是指由 2 种或 2 种以上的

矿物掺合料(常用粉煤灰和矿渣),按一定比例混合均匀,掺加适量石膏和助磨剂,粉磨至规定细度的粉体材料,其细度的要求是 $D_{90} \leq 30.0 \mu\text{m}$, $D_{50} \leq 10.0 \mu\text{m}$, $D_{15} \leq 3.0 \mu\text{m}$, 比表面积 $> 600 \text{ m}^2/\text{kg}$ ^[19]。超细复合矿物掺合料中三氧化硫含量 $\leq 3.5\%$, 游离氧化钙含量 $\leq 4.0\%$, 7 d 活性指数 $\geq 70\%$, 28 d 活性指数 $\geq 90\%$ 。较之单一组分的超细矿物掺合料,2 种或多种超细矿物掺合料复合可以在亚微观层面形成更合理的颗粒级配,实现胶凝材料最紧密堆积^[89]。

4.2 超细复合矿物掺合料在水泥混凝土中的匹配设计

合理的 UCMA_s 与水泥混凝土之间的级配设计能提升整体的堆积密度。传统颗粒紧密堆积模型,如可压缩堆积模型(CPM)和修正的 Andersen-Andreasen 模型(MAA),通过假定颗粒为球体,计算优化胶凝材料的物理堆积,然而,其忽略了颗粒形貌和化学活性的影响,限制了 UCMA_s 功能效应的发挥^[90]。近年来,结合人工智能模型如随机森林和人工神经网络等,优化胶凝材料比例、种类,进一步提高堆积密实度和功能效应,降低工作量和成本^[91]。Fan 等^[92]提出利用颗粒级配模型和基于遗传算法的人工神经网络技术精确设计 UHPC 复合材料。人工智能模型能综合考虑超细矿物掺合料的复杂特性,最大化功能效应。然而,人工智能模型的优化依赖于大量准确的训练数据,这对于模型的有效性至关重要^[93]。

4.3 超细复合矿物掺合料对水泥混凝土性能的影响

相比单一类型矿物掺合料,UCMA_s 通过“梯度水化”与“功能互补”作用,更高效地促进水化反应,增加无定形 C-S-H 凝胶的生成量,优化硬化浆体的孔结构,增强基体密实度^[42]。在工作性方面,UCMA_s 相比 UFS 具有更多的球形颗粒,更加显著地提高水泥混凝土的流动性。通过调控 UCMA_s 中各组分的含量,改善颗粒堆积状态,可提高混凝土的堆积密度,降低孔隙率,从而改善其黏聚性、保水性,减少离析和泌水^[9, 94]。在力学性能上,UCMA_s 能增强混凝土的抗折与抗压强度。尤其是早期抗折强度提升显著,掺 20% 和 30% 的 UCMA_s 的混凝土 7 d 抗折强度比对照组分别提高 25.6% 和 20.9%^[42]。

耐久性方面,UCMA_s 显著提高了混凝土的抗氯离子渗透和抗硫酸盐侵蚀能力。高火山灰效应降低了 OH^- 含量,减少了混凝土电通量,生成更多 C-S-H 凝胶,降低孔隙率,提高密实度,增强物理吸附,从而显著提高抗氯离子渗透性能^[95]。同时,

UCMA_s 消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 阻碍硫酸盐反应生成钙矾石,缓解其造成的膨胀压力和吸水肿胀,抑制开裂,协同提高抗硫酸盐侵蚀性能^[75]。

微观结构上,UCMA_s 促进水泥水化,填充空隙,提供成核位点,消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 促进 C-(A)-S-H 凝胶、AFt 和 AFm 的生成,使水化产物生长更有序,C-S-H 凝胶链更稳定,硬化水泥微观结构更密实。UFA 和 UFS 复掺可以相互填充,增加浆体的密实程度,共同发挥火山灰效应。随着 UCMA_s 掺量的增加,凝胶孔的比例增加,而中、大毛细孔的比例减少^[42]。郑超等^[96]发现 UCMA_s 胶凝材料的水化产物中除了分布有絮状 C-S-H 凝胶、针状钙矾石外,还存在 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SiO}_9$ 晶体,嵌入 C-S-H 凝胶和钙矾石之间,增加了混凝土的密实性。

5 超细矿物掺合料的应用现状与面临的挑战

5.1 超细矿物掺合料的应用领域

随着水泥行业向绿色低碳转型的需求日益迫切,超细矿物掺合料在减少水泥熟料依赖方面的研究不断扩展。超细矿物掺合料在水泥基修补材料、耐火材料、保温材料、UHPC 及混凝土预制构件等领域展现出巨大应用潜力^[10, 14-15]。例如,掺入 FAM 和 UFA 可显著提高水泥基修补材料的流动性,优化其流变性能^[11];在耐火材料领域,FAM 凭借高熔点、低导热系数和优良的抗热震性,成为制造水泥基耐火材料的重要原料;在保温材料领域,FAM 的优异保温性能和轻质特性使得适用于生产保温板和保温砂浆^[32]。使用 UFS 替代部分水泥,不仅提升了预制构件的力学性能,还实现了免蒸养,降低了能耗、碳排放和生产成本^[15, 97]。Yang 等^[68]的研究表明,掺入 40% 湿磨 UFS 显著改善了 UHPC 的力学性能、微观结构和水化过程,提高了其密实度。对混凝土行业而言,减少水泥用量可显著降低成本,提升混凝土质量,助力碳减排进程,带来经济效益。对燃煤电厂和钢铁厂等固废产生企业而言,超细矿物掺合料是提高普通矿物掺合料附加值、扩大综合利用规模的重要手段。

5.2 亟待解决的问题与挑战

超细矿物掺合料的应用面临诸多挑战,主要集中在标准规范的不完善和性能的不稳定。目前,中国建筑学会标准 T/ASC 07—2019《砂浆和混凝土用超细粒化高炉矿渣粉》和中国建材协会标准 T/CMBF 194—2022《超细复合矿物掺合料》已发布,《混凝

土和砂浆用超细粉煤灰》标准仍在编制中，标准规范有待进一步完善^[18–19]。超细矿物掺合料具有更高的活性指数和更优的颗粒形貌，能够显著提升混凝土的早期强度。目前，部分企业已开始依据相关标准生产超细矿物掺合料，但指导混凝土配合比设计标准较少，限制了其在实际工程的应用。因此，完善专门的产品标准，规范市场销售，促进其高值化利用，显得尤为紧迫和必要。

此外，超细矿物掺合料的原材料来源复杂，不同批次的产品存在性能波动较大的情况，且掺量控制不当可能会降低水泥混凝土性能。由于粉煤灰、矿渣等原材料来源多样，需根据不同原材料的理化性质，优化制备工艺、设备、粉磨时间、助磨剂种类及掺量，以提高制备效率、降低能耗。制备工艺的持续优化不仅能有效减少能耗和粉尘污染，还有助于深入研究超细矿物掺合料对水泥混凝土水化机制的影响，以期进一步拓宽其应用领域。

6 结论与展望

与粉煤灰、矿渣等传统矿物掺合料相比，超细矿物掺合料具有更高的比表面积、更高的火山灰活性等优势，使超细矿物掺合料在胶凝材料的工作性、力学性能和耐久性改善等方面具有巨大的应用价值。结合已有的文献研究，本文综述了 FAM、UFA、UFS 以及 UCMAS 的性质、作用机理。

1) 适量的 FAM、UFA 和 UFS 可以降低水泥净浆的标准稠度用水量，延长水泥净浆的凝结时间，降低水泥浆体的塑性黏度和屈服应力，降低水泥净浆的水化放热。具体的影响效果还需要视掺量和细度而定。

2) 合适掺量和细度的 FAM、UFA 和 UFS 可以改善混凝土的工作性，提高混凝土的耐久性，抑制混凝土收缩以及碱-骨料反应，但对抗碳化性不利。FAM、UFA 和 UFS 还可以降低混凝土的孔隙率，改善微观结构，从而提高混凝土的力学性能。由于 FAM 的颗粒球形度很高，其对混凝土工作性和流变性能的改善效果优于 UFA 和 UFS。

3) UCMAs 可以充分发挥各组分的协同互补作用，其发挥的高火山灰效应、微集料填充效应以及超细叠加效应有利于混凝土的力学性能、耐久性的提高以及微观结构的改善。

超细矿物掺合料是提升辅助胶凝材料综合利用水平的有效途径，为提升大宗固废综合利用水平，加快土木工程材料低碳化进程，通过改进粉磨工艺、

引入智能化设计、拓展原材料范围和制订行业标准，推动其高性能化、功能化发展，有以下几点展望：

1) 改进现有的粉磨设备和工艺，实现矿物掺合料的合理复配粉磨，不仅可以提高超细矿物掺合料的性能，还可以降低超细粉磨的成本。

2) 近年来，人工智能技术的迅猛发展，为超细复合矿物掺合料颗粒级配的计算优化和性能的预测带来了革命性的变化。这一趋势不仅极大地提高了工作效率，还显著减少了人力物力的投入，是未来矿物掺合料领域发展的重要方向。

3) 尽管目前已有部分关于超细复合矿物掺合料匹配设计的研究，但对其复杂作用机理的认识仍不够深入。未来的研究应进一步探讨不同超细矿物掺合料在水化过程中的协同效应和微观结构演变规律。

4) 鉴于超细矿物掺合料来源的多样性，及其固有的小粒径、高比表面积和高吸水率特性，容易导致混凝土坍落度和强度的不稳定波动，需要建立统一的技术标准和规范。同时，应加强其在实际工程中的应用研究，考虑高掺量时的泵送性、施工工艺对超细矿物掺合料分散性的影响等，推动实验室研究成果向工程实践转化。

总而言之，超细矿物掺合料作为重要的辅助性胶凝材料，其发展前景广阔。未来的研究应着重于借助人工智能技术优化超细矿物掺合料的性能，开发高效的助磨剂，并通过先进的表征技术深入理解其在水化过程中的微观机制。随着技术进步和环保意识的增强，固体废弃物将获得更广泛应用。通过精准的材料设计与配比优化，超细矿物掺合料将在提升胶凝材料的整体性能、降低成本及推动绿色建筑发展等方面贡献更大力量。

参考文献:

- [1] IGE O E, OLANREWAJU O A, DUFFY K J, et al. A review of the effectiveness of Life Cycle Assessment for gauging environmental impacts from cement production[J]. J Clean Prod, 2021, 324: 129213.
- [2] MADLOOL N A, SAIDUR R, HOSSAIN M S, et al. A critical review on energy use and savings in the cement industries[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2011, 15(4): 2042–2060.
- [3] 商一平. 生活垃圾焚烧发电项目掺烧一般工业有机固废对烟气排放的影响[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(5): 173–175.
SHANG Yiping. China Resour Compr Util, 2024, 42(5): 173–175.
- [4] TURK K. Viscosity and hardened properties of self-compacting mortars with binary and ternary cementitious blends of fly ash and silica fume[J]. Constr Build Mater, 2012, 37: 326–334.
- [5] YANG J, BAI H, HE X Y, et al. Performances and microstructure of

- one-part fly ash geopolymer activated by calcium carbide slag and sodium metasilicate powder[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 367: 130303.
- [6] LIU S H, LI Q L, SONG J W. Study on the grinding kinetics of copper tailing powder[J]. *Powder Technol*, 2018, 330: 105–113.
- [7] SHAN Y C, ZHUANG S Y, ZHOU Y Q. Value-added utilization of ultrafine ferronickel slag as a novel type of high-quality mineral admixture: A feasibility study[J]. *J Build Eng*, 2023, 79: 107925.
- [8] 张亚梅, 余保英. 掺超细矿粉水泥基材料早龄期水化产物及孔结构特性[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2011, 41(4): 815–819.
ZHANG Yamei, YU Baoying. *J Southeast Univ Nat Sci Ed*, 2011, 41(4): 815–819.
- [9] ZHAO J H, LIU J, WU Y, et al. Application of an industrialized ultrafine composite powder in cement-based materials: Hydration characteristics, microstructure, and corrosion resistance[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134629.
- [10] LASKAR S M, TALUKDAR S. Preparation and tests for workability, compressive and bond strength of ultra-fine slag based geopolymer as concrete repairing agent[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 154: 176–190.
- [11] ZHANG S, QIAO W G, CHEN P C, et al. Rheological and mechanical properties of microfine-cement-based grouts mixed with microfine fly ash, colloidal nanosilica and superplasticizer[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 212: 10–18.
- [12] LU H Y, WANG J, ZHAN X Y, et al. Effects of retarders on the rheological properties of coal fly ash/superfine iron tailings-based 3D printing geopolymer: Insight into the early retarding mechanism[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 134445.
- [13] SONG H P, LIU J Q, XUE F B, et al. The application of ultra-fine fly ash in the seal coating for the wall of underground coal mine[J]. *Adv Powder Technol*, 2016, 27(4): 1645–1650.
- [14] FERDOSIAN I, CAMÕES A. Eco-efficient ultra-high performance concrete development by means of response surface methodology[J]. *Cem Concr Compos*, 2017, 84: 146–156.
- [15] SEBAIBI N, BOUTOUIL M. Reducing energy consumption of prefabricated building elements and lowering the environmental impact of concrete[J]. *Eng Struct*, 2020, 213: 110594.
- [16] FANG Z, LUO Y L, CHEN H, et al. Research on mechanical properties and hydration characteristics of ultra-high performance concrete with high-volume fly ash microsphere[J]. *J Build Eng*, 2023, 78: 107738.
- [17] ZHAO J H, WANG D M, LIAO S C. Effect of mechanical grinding on physical and chemical characteristics of circulating fluidized bed fly ash from coal gangue power plant[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 101: 851–860.
- [18] 中国建筑学会. T/ASC 07—2019 砂浆和混凝土用超细粒化高炉矿渣粉[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [19] 中国建筑材料联合会. T/CBMF 194—2022 超细复合矿物掺和料[S]. 北京: 2022.
- [20] KWAN A K H, CHEN J J. Adding fly ash microsphere to improve packing density, flowability and strength of cement paste[J]. *Powder Technol*, 2013, 234: 19–25.
- [21] HE D L, SHI Y, LUO T L, et al. Mechanical and durability properties of self-compacting concrete made with fly ash microbeads and phosphorous slag powder[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2020, 34(14): 1572–1590.
- [22] KARA DE MAEIJER P, CRAEYE B, SNELLINGS R, et al. Effect of ultra-fine fly ash on concrete performance and durability[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 263: 120493.
- [23] SUPIT S W M, SHAIKH F U A, SARKER P K. Effect of ultrafine fly ash on mechanical properties of high volume fly ash mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 51: 278–286.
- [24] WANG J, DONG H. PVA fiber-reinforced ultrafine fly ash concrete: Engineering properties, resistance to chloride ion penetration, and microstructure[J]. *J Build Eng*, 2023, 66: 105858.
- [25] LIU B J, XIE Y J, ZHOU S Q, et al. Influence of ultrafine fly ash composite on the fluidity and compressive strength of concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(9): 1489–1493.
- [26] KUMAR M P, MINI K M, RANGARAJAN M. Ultrafine GGBS and calcium nitrate as concrete admixtures for improved mechanical properties and corrosion resistance[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 182: 249–257.
- [27] SHARMILA P, DHINAKARAN G. Compressive strength, porosity and sorptivity of ultra fine slag based high strength concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 120: 48–53.
- [28] TENG S, LIM T Y D, SABET DIVSHOLI B. Durability and mechanical properties of high strength concrete incorporating ultra fine Ground Granulated Blast-furnace Slag[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 40: 875–881.
- [29] LUAN C Q, YANG Q C, LIN X R, et al. The synergistic effects of ultrafine slag powder and limestone on the rheology behavior, microstructure, and fractal features of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *Materials*, 2023, 16(6): 2281.
- [30] LI M G, TAN H B, HE X Y, et al. Enhancement in compressive strength of foamed concrete by ultra-fine slag[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 138: 104954.
- [31] 方永浩, 朱琦, 岑奕侃, 等. 大掺量超细矿渣粉水泥基胶凝材料的性能与结构及磷石膏的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(4): 444–450.
FANG Yonghao, ZHU Qi, CEN Yikan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2008, 36(4): 444–450.
- [32] LI H, XU D L, FENG S H, et al. Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 52: 422–427.[33] PARK B, CHOI Y C. Effects of fineness and chemical activators on the hydration and physical properties of high-volume fly-ash cement pastes[J]. *J Build Eng*, 2022, 51: 104274.[34] DUAN S Y, LIAO H Q, MA Z B, et al. The relevance of ultrafine fly ash properties and mechanical properties in its fly ash-cement gelation blocks via static pressure forming[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 1064–1071.
- [35] NIU Q L, FENG N Q, YANG J, et al. Effect of superfine slag powder on cement properties[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(4): 615–621.
- [36] OTIENO M, BEUSHAUSEN H, ALEXANDER M. Effect of chemical composition of slag on chloride penetration resistance of concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2014, 46: 56–64.
- [37] ZHANG F Y, YAO X, YANG T, et al. Rheology and alkali-silica reaction of alkali-activated slag mortars modified by fly ash microsphere: A comparative analysis to OPC mortars[J]. *Mater Res*

- Express, 2021, 8(6): 065501.
- [38] HAN X, YANG J B, FENG J J, et al. Research on hydration mechanism of ultrafine fly ash and cement composite[J]. Constr Build Mater, 2019, 227: 116697.
- [39] LI Y B, DAI S B, HE X Y, et al. Influences of ultrafine slag slurry prepared by wet ball milling on the properties of concrete[J]. Adv Mater Sci Eng, 2018, 2018(1): 7812674.
- [40] ZHANG Y T, XIA W. Enhancing effect of carbon nanotubes on the performance of concrete containing surface-treated fly ash cenosphere[J]. Constr Build Mater, 2023, 406: 133322.
- [41] ZHAO J H, WANG D M, WANG X G, et al. Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash[J]. Constr Build Mater, 2015, 78: 250–259.
- [42] ZONG H Y, WANG Y, WANG G Z, et al. The role of ultra-fine supplementary cementitious materials in the durability and microstructure of airport pavement concrete[J]. Constr Build Mater, 2023, 392: 131954.
- [43] GIERGICZNY Z. Fly ash and slag[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105826.
- [44] GANESAN H, SACHDEVA A, PETROUNIAS P, et al. Impact of fine slag aggregates on the final durability of coal bottom ash to produce sustainable concrete[J]. Sustainability, 2023, 15(7): 6076.
- [45] 邢亚兵, 王毅, 胡凯伟. 超细矿渣粉对硅酸盐水泥性能和微观结构的影响[J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 402–405.
XING Yabing, WANG Yi, HU Kaiwei. Mater Rep, 2017, 31(S1): 402–405.
- [46] WANG P Q, LI X G, HUO X L, et al. Early hydration and compressive strength of steam cured high-strength concrete based on simplex centroid design method[J]. Case Stud Constr Mater, 2022, 17: e01583.
- [47] LUO T, WANG Q, ZHUANG S Y. Effects of ultra-fine ground granulated blast-furnace slag on initial setting time, fluidity and rheological properties of cement pastes[J]. Powder Technol, 2019, 345: 54–63.
- [48] KWAN A K H, LI Y. Effects of fly ash microsphere on rheology, adhesiveness and strength of mortar[J]. Constr Build Mater, 2013, 42: 137–145.
- [49] VANCE K, KUMAR A, SANT G, et al. The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 196–207.
- [50] YANG T, ZHU H J, ZHANG Z H, et al. Effect of fly ash microsphere on the rheology and microstructure of alkali-activated fly ash/slag pastes[J]. Cem Concr Res, 2018, 109: 198–207.
- [51] 刘宇, 黎梦圆, 阎培渝. 矿物掺合料对胶凝材料浆体流动变性和触变性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(5): 594–601.
LIU Yu, LI Mengyuan, YAN Peiyu. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(5): 594–601.
- [52] NANTHAGOPALAN P, HAIST M, SANTHANAM M, et al. Investigation on the influence of granular packing on the flow properties of cementitious suspensions[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(9): 763–768.
- [53] KWAN A K H, MCKINLEY M. Effects of limestone fines on water film thickness, paste film thickness and performance of mortar[J]. Powder Technol, 2014, 261: 33–41.
- [54] ZHENG D P, WANG D M, LI D L, et al. Study of high volume circulating fluidized bed fly ash on rheological properties of the resulting cement paste[J]. Constr Build Mater, 2017, 135: 86–93.
- [55] ZHANG Z H, PROVIS J L, ZOU J, et al. Toward an indexing approach to evaluate fly ashes for geopolymers manufacture[J]. Cem Concr Res, 2016, 85: 163–173.
- [56] FERRARIS C F, OBLA K H, HILL R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(2): 245–255.
- [57] LIU W H, ZHU H M, WU X Z, et al. Comparative study on the performance of ultra-fine fly ash prepared by different techniques in Portland cement and alkali-activated material[J]. Constr Build Mater, 2023, 397: 132362.
- [58] ZHOU Y, PU S C, HAN F H, et al. Effect of ultrafine slag on hydration heat and rheology properties of Portland cement paste[J]. Powder Technol, 2022, 405: 117549.
- [59] HAN F H, PU S C, ZHOU Y, et al. Effect of ultrafine mineral admixtures on the rheological properties of fresh cement paste: A review[J]. J Build Eng, 2022, 51: 104313.
- [60] FEYS D, ASGHARI A. Influence of maximum applied shear rate on the measured rheological properties of flowable cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2019, 117: 69–81.
- [61] WANG X M, YUAN J, WEI P, et al. Effects of fly ash microspheres on sulfate erosion resistance and chlorion penetration resistance in concrete[J]. J Therm Anal Calorim, 2020, 139(6): 3395–3403.
- [62] COSTA E B C, CARDOSO F A, JOHN V M. Influence of high contents of limestone fines on rheological behaviour and bond strength of cement-based mortars[J]. Constr Build Mater, 2017, 156: 1114–1126.
- [63] 刘一帆, 吴泽媚, 张轩翰, 等. 超高性能混凝土流变特性及调控研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 3025–3038.
LIU Yifan, WU Zemei, ZHANG Xuanhan, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 3025–3038.
- [64] YANG J, ZENG L H, HE X Y, et al. Improving durability of heat-cured high volume fly ash cement mortar by wet-grinding activation[J]. Constr Build Mater, 2021, 289: 123157.
- [65] SHARMILA P, DHINAKARAN G. Strength and durability of ultra fine slag based high strength concrete[J]. Struct Eng Mech, 2015, 55(3): 675–686.
- [66] 高英力. 超细粉煤灰高性能公路路面水泥混凝土早期收缩变形及抗裂性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
GAO Yingli. Study on early shrinkage deformation and crack resistance of superfine fly ash high performance highway pavement cement concrete[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [67] WANG Q, WANG D Q, CHEN H H. The role of fly ash microsphere in the microstructure and macroscopic properties of high-strength concrete[J]. Cem Concr Compos, 2017, 83: 125–137.
- [68] YANG J, ZENG J Y, HE X Y, et al. Eco-friendly UHPC prepared from high volume wet-grinded ultrafine GGBS slurry[J]. Constr Build Mater, 2021, 308: 125057.

- [69] YANG J, HUANG J X, HE X Y, et al. Shrinkage properties and microstructure of high volume ultrafine phosphorous slag blended cement mortars with superabsorbent polymer[J]. *J Build Eng*, 2020, 29: 101121.
- [70] ITIM A, EZZIANE K, KADRI E H. Compressive strength and shrinkage of mortar containing various amounts of mineral additions[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(8): 3603–3609.
- [71] WU L M, FARZADNIA N, SHI C J, et al. Autogenous shrinkage of high performance concrete: A review[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 149: 62–75.
- [72] 肖万. 矿渣微细粉对水泥基材料性能及水化进程影响的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- XIAO Wan. Experimental Study of a new-type slag ultrafine powder in affecting properties of cement based materials and hydration process[D]. Beijing: China University of Geosciences Beijing, 2013.
- [73] SHI X M, YANG Z X, LIU Y J, et al. Strength and corrosion properties of Portland cement mortar and concrete with mineral admixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(8): 3245–3256.
- [74] SHAIKH F U A, SUPIT S W M. Compressive strength and durability properties of high volume fly ash (HVFA) concretes containing ultrafine fly ash (UFFA)[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 82: 192–205.
- [75] 李华, 孙伟, 左晓宝. 矿物掺合料改善水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能的微观分析[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(8): 1119–1126.
- LI Hua, SUN Wei, ZUO Xiaobao. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(8): 1119–1126.
- [76] LUO S, GUO M Z, LING T C. Mechanical and microstructural performances of fly ash blended cement pastes with mixing CO₂ during fresh stage[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 358: 129444.
- [77] YANG J, HU H C, HE X Y, et al. Effect of steam curing on compressive strength and microstructure of high volume ultrafine fly ash cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 266: 120894.
- [78] WANG L, GUO F X, LIN Y Q, et al. Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 250: 118807.
- [79] LUAN C Q, WU Z M, HAN Z P, et al. The effects of calcium content of fly ash on hydration and microstructure of ultra-high performance concrete (UHPC)[J]. *J Clean Prod*, 2023, 415: 137735.
- [80] ZHU X H, RICHARDSON I G. Morphology-structural change of C-A-S-H gel in blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107156.
- [81] ZHU C F, TAN H B, DU C, et al. Enhancement of ultra-fine slag on compressive strength of solid waste-based cementitious materials: Towards low carbon emissions[J]. *J Build Eng*, 2023, 63: 105475.
- [82] 李辉, 曹敏丽, 张伟, 等. 大掺量超细粉煤灰高强混凝土研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(5): 1028–1034.
- LI Hui, CAO Minli, ZHANG Wei, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 2014, 33(5): 1028–1034.
- [83] 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.
- HAN Xiao, FENG Jingjing, SUN Chuazhen, et al. *J Build Mater*, 2021, 24(3): 473–482.
- [84] 时宇, 朱金华, 和德亮, 等. 矿物掺合料对混凝土力学性能与开裂趋势的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1605–1610.
- SHI Yu, ZHU Jinhua, HE Deliang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1605–1610.
- [85] 乔艳静, 费治华, 田倩, 等. 矿渣、粉煤灰掺量对混凝土收缩、开裂性能的研究[J]. *长江科学院院报*, 2008, 25(4): 90–92.
- QIAO Yanjing, FEI Zhihua, TIAN Qian, et al. *J Yangtze River Sci Res Inst*, 2008, 25(4): 90–92.
- [86] SUN Y, LEE H. Research on properties evolution of ultrafine fly ash and cement composite[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 261: 119935.
- [87] GU B B, LI Q F, LI C, et al. Optimization design of ultra-fine supplementary cementitious materials ultra-high performance concrete mix proportion based on orthogonal experiment[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 453: 139018.
- [88] 倪坤, 陈喜旺, 李悦, 等. 基于超细矿物掺合料的低碳混凝土研究[J]. *建筑结构*, 2025, 55(04): 87–92.
- NI Kun, CHEN Xiwang, LI yue, et al. *Build Struct*, 2025, 55(04): 87–92.
- [89] 阎培渝, 张增起. 复合胶凝材料的水硬化机理[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(8): 1066–1072.
- YAN Peiyu, ZHANG Zengqi. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(8): 1066–1072.
- [90] LI L G, KWAN A K H. Concrete mix design based on water film thickness and paste film thickness[J]. *Cem Concr Compos*, 2013, 39: 33–42.
- [91] FAN D Q, YU R, FU S Y, et al. Precise design and characteristics prediction of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) based on artificial intelligence techniques[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 122: 104171.
- [92] FAN D Q, ZHU J Y, FAN M X, et al. Intelligent design and manufacturing of ultra-high performance concrete (UHPC)—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 385: 131495.
- [93] SOLEDISPA C E, PIZARRO P N, MASSONE L M. Optimizing reinforced concrete walls and columns through artificial neural networks with structural neighbor-based features[J]. *J Build Eng*, 2024, 89: 109223.
- [94] 米贵东. 多组分复合胶凝材料体系水化性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- MI Guidong. Study on hydration performance of multi-component composite cementitious material system [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [95] DONG B Q, QIU Q W, GU Z T, et al. Characterization of carbonation behavior of fly ash blended cement materials by the electrochemical impedance spectroscopy method[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 65: 118–127.
- [96] 郑超, 朱本谦, 陈清蓉, 等. 基于水泥熟料与矿物掺合料制备新胶凝材料体系[J]. *材料导报*, 2022, 36(增刊 1): 234–236.
- ZHENG Chao, ZHU Benqian, CHEN Qingrong, et al. *Mater Rep*, 2022, 36(S1): 234–236.
- [97] ZHU H M, WU X Z, ZHANG Y W, et al. Fast setting and high early strength alkali-activated fly ash synthesized with pre-polymerized suspension combined with ultrafine fly ash at ambient temperature[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2024, 20: e02939.

Research Progress on Application of Ultrafine Mineral Admixtures in Cement and Concrete

LI Qinfei^{1,2}, GU Binbin^{1,2}, HOU Pengkun^{1,2}, CHEN Heng^{1,2}, ZHAO Peng³, WANG Lin⁴, CHENG Xin^{1,2}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Green and Intelligent Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, University of Jinan, Jinan 250022, China; 4. School of Information Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Extended Abstract

Cement concrete materials are one of the most widely used building materials in modern infrastructure, but their production process is associated with high energy consumption and significant carbon emissions, imposing substantial environmental and resource pressures. While traditional mineral admixtures (such as fly ash and slag) can improve concrete workability, enhance mechanical properties, reduce hydration heat, and improve durability by partially replacing cement, they suffer from low early-stage activity. The application of advanced grinding or sorting technologies to refine mineral admixtures into ultrafine particles has proven effective. This process increases the specific surface area of the admixtures, thereby enhancing particle surface energy and reactivity, which compensates for the deficient early-stage activity of conventional mineral admixtures. Ultrafine mineral admixtures demonstrate remarkable potential in improving concrete workability, early-stage mechanical performance, and durability. In recent years, this approach has garnered widespread attention in academic and industrial research.

This paper first elucidates the characteristics of fly ash microsphere, ultrafine fly ash, and ultrafine slag powder. Subsequently, it systematically investigates the impacts of these three typical ultrafine mineral admixtures on various properties of cement and concrete, accompanied by comparative analyses of their performance differences compared with conventional mineral admixtures. Furthermore, the intrinsic properties, compatibility design principles, and comprehensive effects of ultrafine composite mineral admixtures on cement concrete performance are expounded. Finally, the current application status of ultrafine mineral admixtures in cement concrete is summarized. Ultrafine mineral admixtures exert multiple beneficial effects in cementitious systems, including filling effect, morphological effect, nucleation effect, pozzolanic effect, density effect, dispersion effect, specific surface area effect, and interfacial effect. Their dosage and fineness significantly influence critical parameters such as water demand for standard cement consistency, setting time, rheological properties, and hydration heat release. Appropriately formulated fly ash microsphere, ultrafine fly ash, or ultrafine slag powder with optimized fineness can enhance concrete workability, improve durability, inhibit shrinkage, and suppress alkali-aggregate reactions, though potentially compromising carbonation resistance. These materials also demonstrate pore structure refinement, microstructural optimization, and mechanical performance enhancement. The primary distinction between ultrafine and conventional mineral admixtures (e.g., fly ash and slag) lies in particle fineness, which yields differential performance outcomes despite sharing identical chemical reaction mechanisms. Conventional admixtures typically enhance concrete workability, long-term strength, and durability at the expense of early-age strength reduction. In contrast, ultrafine variants leverage superior pozzolanic reactivity and filling capability, where the increased specific surface area amplifies nucleation effects, leading to significant improvements in early-age strength development and workability. Their micro-aggregate effect and enhanced pozzolanic activity further contribute to more pronounced durability enhancement. Compared with single-type ultrafine admixtures, ultrafine composite mineral admixtures employ “gradient hydration” and “functional complementarity” mechanisms to synergistically accelerate hydration processes. This strategy effectively increases amorphous C-S-H gel formation, optimizes pore structure of hardened paste, and enhances matrix compactness through multi-scale interactions. In the concrete mix design, the dosage of ultrafine mineral admixtures is recommended to be controlled between 20% and 35%, which can significantly improve the workability and mechanical properties of concrete. However, excessive dosage may trigger a significant dilution effect, which is detrimental to the overall performance of concrete. Ultrafine mineral admixtures have shown great application potential in enhancing the workability of cement-based repair materials, manufacturing cement-based refractory materials, producing high-performance insulation materials, enabling steam-free curing of prefabricated components, and improving the comprehensive performance of ultra-high-performance concrete (UHPC). Currently, the application of ultrafine mineral admixtures mainly faces two major challenges: First, the relevant standard and specification system is still incomplete. Second, it is challenging to produce ultrafine powders that meet the standard requirements using diverse and complex raw materials. Due to the complex sources of mineral admixtures, the performance of ultrafine mineral admixtures can vary significantly, and improper dosage control may adversely affect the performance of concrete. Therefore, it is urgent to improve the standard specifications, enhance the preparation processes and equipment, reduce energy consumption and pollution, and further investigate their effects on the hydration mechanisms of cementitious materials to promote their wider application.

Summary and prospects Compared with traditional mineral admixtures such as fly ash and slag, ultrafine mineral admixtures, characterized by higher specific surface area and pozzolanic reactivity, have shown significant advantages in improving the workability, mechanical properties, and durability of cementitious materials. Against the backdrop of green and low-carbon transformation in the cement and concrete industry, significant progress has been made in the application research of ultrafine mineral

admixtures. By reducing the clinker factor and decreasing the cement content per unit of concrete, they provide an effective pathway for achieving sustainable development in building materials. Future research should focus on the following key areas: First, improving existing grinding equipment and processes to achieve rational composite grinding of mineral admixtures, thereby enhancing quality and reducing costs. Second, leveraging artificial intelligence technology to accurately predict the performance of ultrafine mineral admixtures, significantly improving design efficiency. Third, conducting in-depth studies on the hydration synergistic effects and microstructural evolution mechanisms of different ultrafine mineral admixtures. Fourth, refining technical standards and specifications to promote product quality improvement and the expansion of application fields. With technological advancements and increasing environmental demands, ultrafine mineral admixtures will play a more important role in enhancing the performance of cement concrete, reducing costs, and driving the development of green buildings.

Keywords fly ash microsphere; ultrafine fly ash; ultrafine slag powder; ultrafine composite mineral admixture