第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190540

5 ℃时掺低温早强剂水泥的早期水化及微观结构

张　丰[1,2]，白　银[1,2]，蔡跃波[1,2]，陈　波[1,2]，宁逢伟[1,2]

(1. 南京水利科学研究院，南京 210029；2. 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室，南京 210024)

摘　要：以溴化钙($CaBr_2$)、溴化锂(LiBr)和三异丙醇胺(TIPA)三组分制备低温早强剂，研究低温下，早强剂对净浆强度、凝结时间、流动度的影响，并从水化热、产物微观结构等角度出发，探讨其作用机理。结果表明：5 ℃低温时，低温早强剂的掺入使净浆初、终凝时间均略有所缩短，可明显加快试件的强度发展，掺低温早强剂净浆 1、3、7、28 d 抗压强度较对比样分别提高 291%、78%、62%和 40%，3 d 后各龄期强度已超对比样 20 ℃时强度。低温下，低温早强剂使水泥水化诱导期缩短、加速期提前，最大放热速率较对比样增大 78%，12 h、7 d 累计放热量则分别增大 227%和 52%。低温早强剂可促进水泥初期水化反应，使试样中 $Ca(OH)_2$ 含量增加、水化程度增大，水化 12 h 产物中即有大量 $Ca(OH)_2$ 生成，且生成了含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙[$Ca_4Al_2O_6Br_2{\cdot}10H_2O$]产物。水化产物相互堆积，细化了水化初期(7 d 前)试件的孔径，大孔数量明显减少，净浆 1、7 d 总孔隙率较对比样分别减小 16%、31%，试样微观结构更加致密。

关键词：低温；早强；净浆；水化热；微观结构
中图分类号：TQ172　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0211–11
网络出版时间：2019–12–12



Early Hydration and Microstructure of Cement Pastes Mixed with Low-Temperature Early Strength Accelerator at 5 ℃

ZHANG Feng[1,2], *BAI Yin*[1,2], *CAI Yuebo*[1,2], *CHEN Bo*[1,2], *NING Fengwei*[1,2]
(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China;
2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing 210024, China)

Abstract: A low-temperature early-strength accelerator was designed with three components, such as calcium bromide ($CaBr_2$), lithium bromide (LiBr) and triisopropanolamine (TIPA). Effect of early-strength accelerator on the strength, setting time and fluidity of cement paste at a low temperature was investigated, and its mechanism of action was discussed based on the perspectives of hydration heat and product microstructure. The results show that the incorporation of low-temperature early-strength accelerator shortens the initial and final setting time of cement pastes, and accelerates the strength development of specimens at a low temperature (*i.e.*, 5 ℃). The 1-d, 3-d, 7-d and 28-d compressive strength of cement pastes mixed with the low-temperature early-strength accelerator can be increased by 291%, 78%, 62% and 40%, respectively, and the strengthat each age after 3 d already exceeds that of the contrast sample cured at 20 ℃. At a low temperature, the early-strength accelerator can shorten the hydration induction period of cement hydration and advance the acceleration period. Furthermore, the maximum heat release rate can be increased by 78%, compared to the contrast sample. The cumulative heat release is increased by 227% and 52% at 12 h and 7 d, respectively. The early-strength accelerator can also promote the hydration reaction at the initial stage of cement hydration, increase the content of $Ca(OH)_2$ in the sample and increase the hydration degree. Large amounts of $Ca(OH)_2$ are formed in the products at the age of only 12 h, and some products, such as bromine-containing C-S-H gels and hydrated calcium bromoaluminate ($Ca_4Al_2O_6Br_2{\cdot}10H_2O$), are also generated. Large amounts of hydration products are accumulated, refining the pore diameter of the specimens at the initial stage of hydration (before 7 d) and decreasing the number of macropores. The total porosity of the cement pastes at 1 and 7 d is decreased by 16% and 31%, respectively, thus leading to the denser microstructure.

Keywords: low temperature; early strength; cement paste; hydration heat; microstructure

收稿日期：2019–07–28。　修订日期：2019–08–15。
基金项目：国家重点研发计划项(2018YFC0406702)；国家自然科学基金项目(51739008)；云南省交通运输厅行业科技攻关项目(云交科教[2016]56 号)；中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y419004)。
第一作者：张　丰(1989—)，男，博士，工程师。

Received date: 2019–07–28.　**Revised date:** 2019–08–15.
First author: ZHANG Feng (1989–), male, Ph.D., Engineer.
E-mail: fzhang@nhri.cn

冬季施工时，由于环境气温低，混凝土早期强度发展缓慢，且对于一些高墩、连续钢构桥梁等混凝土结构，养护措施实施难度大，因而严重影响混凝土的施工进度。一般来说，环境温度 6 ℃时，混凝土达到设计强度 70%需 15 d 左右，而在夏季时仅需 5~8 d。为提高混凝土早期强度，常采用掺早强剂的方法，该方法操作简单、成本低廉。但传统早强组分已难以满足绿色、高性能混凝土的要求，且低温(尤其是 0~5 ℃)环境下早强剂的研究较少，早强剂低温下的早强性能和作用机理也尚不明确。

研究发现，氯化钙在 0.5%~2.0%掺量范围内，可使水泥浆体 3 d 强度提高 30%~50%，7 d 强度提高 15%~25%，28 d 强度提高约 10%[1]。但氯盐对水泥的凝结过程有较大影响[1]，引入的 Cl^-还易引起钢筋的锈蚀。无机钙盐能使 $Ca(OH)_2$ 很快达到饱和而迅速结晶，使得液相中 Ca^{2+}含量急剧下降，降低 C_3S-H_2O 系统的 pH 值，从而加速 C_3S 的水化，进而加快水泥的水化及硬化[2]。具有这一作用效果且不含氯离子的钙盐有硝酸钙、甲酸钙、溴化钙等。掺少量锂盐可显著提高水泥的早期强度[3–4]，有时低温下也能加速水泥水化、提高早期强度[5–6]。陈子川[6]以 Li_2CO_3、LiBr 组分制备低温早强剂，4 ℃环境下可使水泥浆体 12 h 强度达 13.5 MPa。王成文等[7]还发现，4、10 ℃条件下锂盐早强剂能明显缩短油井水泥稠化时间，提高浆体抗压强度，且温度越低，12、24 h 强度提高越明显。但锂盐会使水泥凝结时间大大缩短[3, 8–9]，还可能导致水泥后期强度降低[4, 10]，甚至会因水化产物膨胀导致试件破坏[11]。三异丙醇胺(TIPA)表面活性优越，能增强水泥水化生成胶体的活性，对加快混凝土强度发展有益[12–13]。TIPA 还能使胶体粒子膨胀，可提高混凝土密实性及抗渗性[14]。张云升等[15]以三异丙醇胺、甲酸钙及硝酸钙作早强组分，复合减水剂制备混凝土早强剂，冬季低温环境下，2%掺量时可使混凝土 16 h 抗压强度达 20 MPa 以上，可用于道路快速修补。温盛魁[16]以 0.6%三异丙醇胺、1%草酸钠和 1%氢氧化钠复配低温早强剂，10℃条件下，使 G 级水泥浆体水养 24 h 强度达 10 MPa，较对比样提高 100%；而 8 ℃养护 24 h 强度为 4.8 MPa，提高 30%。

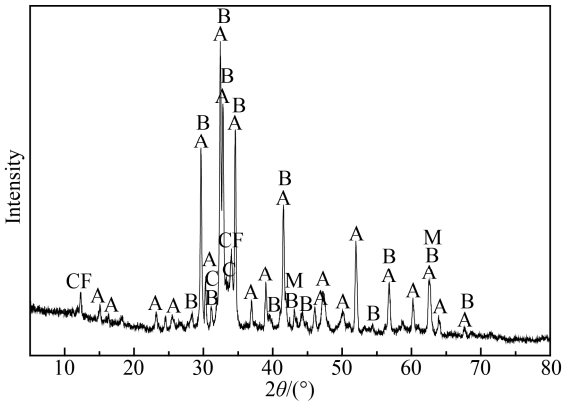
综合文献来看，无机钙盐、锂盐、固体醇胺等具有较好的低温早强性能，应是今后新型低温早强剂研究发展的方向。因此，结合水泥水化过程，设计以溴化钙($CaBr_2$)、溴化锂(LiBr)和三异丙醇胺(TIPA)三组分制备无碱、无氯、不含硫酸根离子的低温早强剂。选定允许正常施工的最低温度 5 ℃为试验条件，研究早强剂对净浆强度、凝结时间、流动度的影响规律，在此基础上从水化热角度出发，分析低早强剂对水泥水化进程的影响。此外，从水化产物(包括产物组成、形貌等)、孔结构等角度出发，探讨其作用机理。

1 实验

1.1 原材料

1) 水泥

采用混凝土外加剂检测专用 P·I 42.5 水泥(JZ)，其化学组成分析如表 1 所示，主要化学成分为 CaO 和 SiO_2；水泥的 XRD 谱如图 1 所示，XRD 分析表明，水泥主要矿物组成为 C_3S、C_2S、C_3A 和少量的 C_4AF；激光粒度分析表明，水泥颗粒的中值粒径(D_{50})为 16.68 μm。水泥的物理性能和力学性能均满足 GB 175—2007《通用硅酸盐水泥》的相关规定，标准稠度用水量为 26.4%，3、28 d 抗压强度分别达 22.8 MPa 和 43.7 MPa。



(A-C_3S, B-C_2S, C-C_3A, CF-C_4AF, M-MgO)

图 1 水泥的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Portland cement

表 1 水泥化学组成分析

Table 1 Chemical compositions of Portland cements *w*/%

SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	LOI	Total
20.28	62.10	2.89	3.65	4.38			2.41	1.76	97.47

w is mass fraction.

2) 早强组分

溴化钙($CaBr_2$)、溴化锂(LiBr)为阿拉丁试剂有限公司生产的分析纯化学试剂，白色晶体，在水中易溶解；三异丙醇胺($C_9H_{21}NO_3$)由郑州兴发化工产品有限公司生产，工业级白色粉末。

1.2 表征

1.2.1 净浆强度 采用 P·I 42.5 水泥(JZ)，按水胶

比为 0.40，外掺早强剂，使用 40 mm×40 mm×160 mm 试模成型净浆试件，带模放入(5±1) ℃低温养护箱或(20±1) ℃标准养护室中养护，24 h 拆模后继续养护至指定龄期后取出，折断后测定其抗压强度。为保证数据的可靠性，每组 5 个试件(其中 1 个试件立刻终止水化，留样备用)，然后取平均值。

1.2.2　净浆流动度、凝结时间　　参照《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB/T 8077—2012)，测定掺不同早强组分净浆的流动度，用浆体在玻璃板上自由流淌的最大直径表示。固定水灰比 0.45，试验温度为(20±3) ℃，相对湿度为(95±1)%。

参照《水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性检验方法》(GB/T 1346—2011)，固定水灰比为 0.45，测定掺不同早强组分水泥的凝结时间。

1.2.3　水化热　　采用 P·I 42.5 水泥(JZ)，按水胶比 0.40 外掺早强剂，分别在 20 ℃和低温 7 ℃(受限于实验条件及试验设备控温能力)下，采用瑞士 TAM AIR II 热导式等温量热仪，测试胶凝材料体系 7 d 内水化放热。

1.2.4　微观分析

1) XRD 分析

取测完力学性能的净浆试样，均匀在试样不同部位取样后，立即放入 60 ℃烘箱内烘干至质量恒定，然后用研钵和捣棒研磨过 45 μm 筛后备用。采用 RigakuSmartLab(3)型 X 射线衍射分析仪对试样进行矿物组成分析，Cu 靶，电压 3 kW，扫描范围 5°~80°，步长 0.02°，扫描速率为 10 (°)/min。

2) TG/DSC 分析

取备用粉末样品，采用 Netzsch STA 449 型差热/热重分析仪进行热分析，温升范围为 25~1 050 ℃，升温速率为 10 ℃/min，氮气气氛。

3) MIP 分析

取备用净浆试样，均匀在试样径向不同深度取大小不超过 8 mm 的颗粒样品，抽真空干燥后，采用压汞法(MIP)分析试样孔结构。

4) SEM 分析

取备用净浆试样，在新断裂面取薄片样品，抽真空干燥，喷金后，采用 JEOL JSM-6510 型扫描电镜(SEM)观察试样的微观形貌。

2　低温早强剂的设计及性能

2.1　设计

研究表明，养护温度从 20 ℃降至 5 ℃，水泥早期水化速度减慢，水化程度大幅度减小，但低温未改变水泥的水化过程，也未改变水化产物的种类，却使产物数量减少[17]；生成的 C-S-H 凝胶等产物密度降低[18–19]，产物微观结构疏松、多孔，从而抑制强度发展[20–21]。水泥早期强度发展主要受制于其水化速率和水化程度，后期强度发展则更多取决于主要水化产物的量和微观结构[17]。作者推测，提升低温(5 ℃)养护下水泥早期强度发展的措施主要为：1) 促进低温下水泥的早期水化，提高水化程度；2) 促进钙矾石、C-S-H 凝胶等产物生成，增加产物生成量；3) 改善早期产物结构，提高结构密实度。

采用有机-无机复合技术，协调发挥各单一组分的早强性能，并兼顾长期力学性能与耐久性能。首先，设计了溴化钙($CaBr_2$)、溴化锂(LiBr)两组分来提高早期水泥的水化速率和水化程度；然后，设计了三异丙醇胺(TIPA)组分来促进水泥后期的水化，改善后期产物微观结构，研究表明 TIPA 通过络合 Fe^{3+}，可加速 C_4AF 的水化，其甲基基团的存在还可提供空间位阻，从而可促进水泥中后期强度增长；能使胶体粒子膨胀，对周围产生压力，阻塞毛细管通路，提高结构密实度[22–23]。

作者前期通过研究外掺不等量早强组分对砂浆 1、3、7、28 d 抗压强度的影响规律，确定了 3 种组分的适宜掺量范围及最佳掺量($CaBr_2$、LiBr 和 TIPA 最佳掺量分别为 1.0%、0.5%和 1.0%)；在此基础上，采用正交设计法进行不同组分的复配试验，得到了最优配比方案为 0.5%$CaBr_2$+0.3%LiBr+1%TIPA 的低温早强剂，记为 1#。

2.2　低温早强剂性能

2.2.1　强度　　5 ℃养护时，掺 $CaBr_2$、LiBr、TIPA(最佳掺量，后同)及 1#低温早强剂净浆试件各龄期抗压强度结果如表 2 所示。“Contrast-20 ℃”和“Contrast-5 ℃”分别表示 20 ℃和 5 ℃养护下的对比试件。为更好比较早强剂对砂浆强度提高幅度的差异，以“Contrast-5 ℃”各龄期强度为基准，计算得对应龄期下掺早强剂净浆的抗压强度比如图 2 所示。

结果可知，养护温度从 20 ℃降至 5 ℃时，对比样各龄期下强度均有所降低，1 d 强度下降显著(仅为 20 ℃时强度的 21%)，随养护龄期的延长，强度降低幅度逐渐减小。5 ℃养护下，$CaBr_2$、LiBr、TIPA 及 1#早强剂的掺入使净浆各龄期强度均有提高，早期强度提高尤为显著，1、3、7、28 d 抗压强度比分别超过 280%、145%、140%和 120%。其中 1#早强剂作用效果最佳，可使净浆 1、3、7、28 d 强度分别提高 291%、78%、62%和 40%；单一早强组分中，

$CaBr_2$ 的作用效果较好。除 1 d 强度外，5 ℃养护下，掺早强剂净浆各龄期强度均已超对比样 20 ℃养护下的强度。

结果表明，5 ℃养护下，$CaBr_2$、LiBr、TIPA 及低温早强剂均可明显加快净浆的强度发展，低温早强效果显著。

表 2 早强组分对净浆抗压强度的影响

Table 2 Effect of early strength components on the compressive strength of cement pastes

Sample No.	Amount/%	Temperature/℃	Compressive strength/MPa			
			1 d	3 d	7 d	28 d
Contrast-20 ℃		20	11.2	36.2	49.7	67.2
Contrast-5 ℃		5	2.4	26.8	41.0	58.2
$CaBr_2$	1.0	5	9.0	41.3	59.4	74.9
LiBr	0.5	5	6.8	39.4	57.8	73.7
TIPA	1.0	5	8.0	42.7	61.9	70.7
1#	1.8	5	9.4	47.7	66.4	81.8

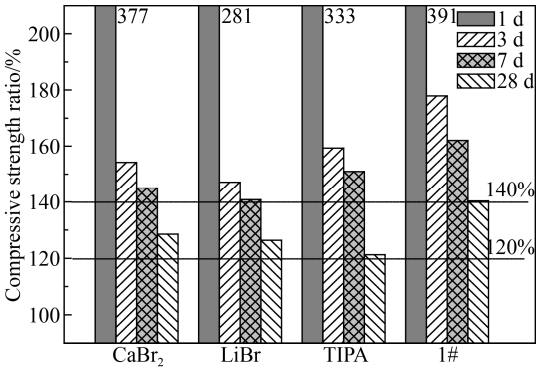


图 2 5 ℃养护净浆抗压强度比

Fig. 2 Compressive strength ratio of the cement pastes cured at 5 ℃

2.2.2 流动度 在 20 ℃条件下，掺早强组分净浆的初始、30 min 和 60 min 流动度结果如表 3 所示。为更好地比较掺早强组分前后流动度的差异，试验中各组净浆中均掺用了 0.035%的固体聚羧酸减水剂，对比样的初始、30 min 和 60 min 流动度分别为 211、161 和 152 mm。

掺 1.0% $CaBr_2$ 和 0.5% LiBr 时，净浆流动度均略有降低但并不明显，净浆初始流动度均不低于 203 mm；掺 1.0% TIPA 时净浆初始流动度几乎不变，30 min 和 60 min 流动度反而较对比样有所增大。掺 1#低温早强剂时，净浆流动度有所降低，净浆初始、30 min 和 60 min 流动度分别为 189、152 和 146 mm，其中初始流动度下降明显，试验过程也发现搅拌结束时浆体黏度已经较高。

整体来说，$CaBr_2$ 和 LiBr 对净浆流动度影响较小，TIPA 对浆体分散性有利，低温早强剂会使净浆初始流动度明显降低，随时间延长流动度下降幅度逐渐降低，因此使用低温早强剂时需掺少量减少剂。

表 3 20 ℃时早强组分对净浆流动度的影响

Table 3 Effect of early strength components on the cement paste fluidity at 20 ℃

Sample No.	Dosage/%	Slump flow/mm		
		Initial	30 min	60 min
Contrast		211	161	152
$CaBr_2$	1.0	205	158	149
LiBr	0.5	203	151	147
TIPA	1.0	210	168	159
1#	1.8	189	152	146

Water reducing agent amount it 0.035%.

2.2.3 凝结时间 在不同温度(20 ℃、5 ℃)养护条件下，掺早强组分净浆的凝结时间结果如表 4 所示。养护温度从 20 ℃降至 5 ℃时，各组净浆初、终凝时间均明显延长，凝结时间差增大，终凝时间延长尤为明显，均延长一倍以上，其中 5 ℃养护的对比样初、终凝时间分别由 4 h 59 min、7 h 03 min 延至 13 h 5 min、18 h 27 min。

表 4 早强组分对水泥浆体凝结时间的影响

Table 4 Effect of early strength components on the setting time of cement paste

Sample No.	Dosage/%	Temperature/℃	Setting time		
			Initial	Final	Difference
Contrast		20	4 h 59 min	7 h 03 min	2 h 04 min
$CaBr_2$	1.0	20	3 h 30 min	5 h 22 min	1 h 52 min
LiBr	0.5	20	3 h 53 min	5 h 34 min	1 h 41 min
TIPA	1.0	20	4 h 22 min	6 h 04 min	1 h 42 min
1#	1.8	20	3 h 42 min	5 h 39 min	1 h 57 min
Contrast		5	13 h 05 min	18 h 27 min	5 h 22 min
$CaBr_2$	1.0	5	6 h 30 min	11 h 11 min	4 h 41 min
LiBr	0.5	5	6 h 59 min	12 h 03 min	5 h 04 min
TIPA	1.0	5	8 h 36 min	13 h 27 min	4 h 51 min
1#	1.8	5	7 h 06 min	12 h 02 min	4 h 56 min

不同温度下，早强组分的掺入促进了水泥的凝结，使净浆的初、终凝时间和终凝结时间差均有所缩短。4 种早强组分中，$CaBr_2$、LiBr 对缩短净浆凝结时间的影响程度较大，TIPA 对缩短净浆凝结时间的影响程度最小，而 1#低温早强剂介于两者早强组分之间。5 ℃低温下，早强组分对缩短净浆凝结时间效果较 20 ℃条件下更为明显；但掺各早强组分净浆 5 ℃养护下凝结时间均滞后于对比样 20 ℃条件下的凝结时间。

3　水化进程分析

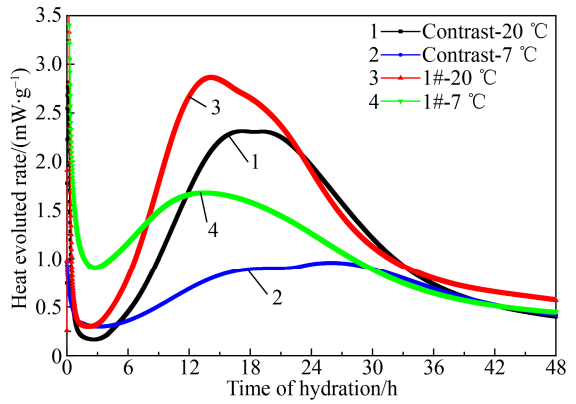
3.1　水化热分析

分别测试了 20 ℃和低温 7 ℃(受限于实验条件及试验设备控温能力)下，对比样及掺 1#低温早强剂水泥的水化热，水化放热曲线如图 3 所示，相应水化放热参数见表 5 和表 6。

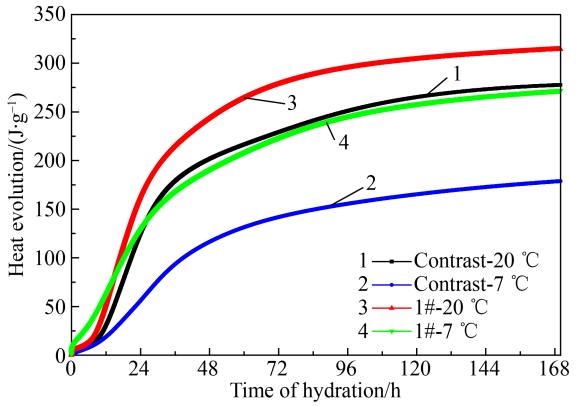
20 ℃条件下，对比样水泥水化初期的最大放热速率为 2.31 mW/g，7 d 累计放热量为 326.3 J/g。1#早强剂的掺入，缩短了水泥水化诱导期，使加速期提前；水化放热温峰出现时间提前 3 h，最大放热速率达 2.86 mW/g，较对比样增大约 24%，放热峰延续时间则从 32.3 h 缩短至 30.8 h；相同龄期下累计放热量均有所增大，7 d 累计放热量达 314.2 J/g，较对比样增大约 13%。

温度降至 7 ℃时，对比样水泥水化初期诱导期延长了 2.1 h；水化放热峰变得“矮而宽”，最大放热速率仅有 950 μW/g，最大放热速率出现时间从 17.2 h 延后至 26.7 h，而放热峰延续时间为 20 ℃时的 1.7 倍；7 d 累计放热量较 20 ℃时减小了 36%，说明温度降低使水泥水化放热速率、放热量均明显减小。1#早强剂掺入后，水泥水化放热速率和水化放热量均发生了明显变化，且变化程度较 20 ℃条件下更为明显。从放热速率来看，7 ℃低温下，1#早强剂的掺入，使水泥水化诱导期时间和加速期时间均缩短了近一半，放热峰出现时间明显提前，温峰出现时间比对比样 20 ℃时还靠前；放热峰延续时间缩短 20 h，最大放热速率增大 78%。从放热量来看，7 ℃低温下，1#早强剂的掺入使水泥各水化龄期下累计放热量均明显增大，龄期越短放热量增大越明显，各龄期下放热量已接近对比样 20 ℃条件下的放热量，这与 1#早强剂对试件强度提高规律相似。掺 1#早强剂水泥 12 h 累计放热量即达到 61.4 J/g，较对比样增大了 227%，7 d 累计放热量为 271.5 J/g，较对比样也增大了 52%。

结果表明，20 ℃或 7 ℃条件下，低温早强剂均可促进水泥的水化反应，使水泥水化诱导期缩短、加速期提前，最大放热速率增大、累计放热量增大，且低温下作用效果更为显著。



(a) Heat release rate



(b) Heat release quantity

图 3　水泥水化放热曲线

Fig. 3　Heat release curves for cement pastes

表 5　水泥水化放热参数

Table 5　Heat release parameters of cement pastes

Sample No.	Temperature/℃	End time of induction period/h	Coming time of heat-releasing peak/h	Heat-releasing peak/(W·g^{-1})	Heat-releasing peak duration/h
Contrast	20	2.9	17.2	0.002 31	32.3
1#	20	2.3	14.2	0.002 86	30.8
Contrast	7	5.0	26.7	0.000 95	56.4
1#	7	2.8	13.5	0.001 69	35.9

表 6　水泥水化累计放热量

Table 6　Heat evolution of cement pastes

Sample No.	Temperature/℃	Heat release/(J·g^{-1})					
		12 h	1 d	2 d	3 d	5 d	7 d
Contrast	20	30.5	124.4	201.6	229.1	265.1	277.4
1#	20	52.4	163.1	243.8	278.8	304.3	314.2
Contrast	7	18.8	55.9	116.4	141.8	165.2	178.4
1#	7	61.4	128.2	190.3	223.2	257.9	271.5

3.2　水泥水化动力学分析

关于水泥水化动力学的研究，Krstulović 与 Dabić 提出的水泥水化动力学模型较为常用，水泥的水化反应包括 3 个基本过程：结晶成核与晶体生长过程(NG)、相边界反应过程(I)和扩散过程(D)，3 个过程可先后发生也可同时发生，且水化过程的整体发展由其中最慢的一个过程决定[24–25]。基于 Krstulović-Dabić 水泥水化模型拟合计算得到，20 ℃

和 7 ℃条件下，水泥水化过程的动力学参数如表 7 和表 8 所示，其中 K'表示水化反应过程的反应速率常数，n 表示反应级数；水化度 α_1、α_2 及时间 t_1、t_2 分别表示 NG 到 I 过程的转变点、I 到 D 过程的转变点对应的水化度和时间。

由表 7 可知，20 ℃或 7 ℃低温下，水泥水化 NG 过程的反应级数 n 介于 1.14~1.66 之间，大于 1 且非整数，说明水泥水化为多元反应同时进行的复杂过程，不同阶段水化速率的主要控制因素不同。养护温度的降低、1#早强剂的掺入，均未改变水泥的水化过程，水泥水化过程仍分为 NG-I-D 过程。

反应常数 K 值的大小表征的是反应发生的快慢，K 值越大表示反应越容易进行。温度从 20 ℃下降至 7 ℃时，对比样水泥水化 NG、I、和 D 过程的反应速率常数 K_1'、K_2'和 K_3'均有所降低，其中 K_1'下降尤为显著，说明温度的降低虽未使水化反应产生根本性变化，但使水化各阶段的反应速率均降低，抑制了水化的进行，其中水化初期 NG 过程反应速率降低尤为明显。1#早强剂的掺入，不论在 20 ℃还是在 7 ℃条件下，均增大了反应速率常数 K_1'、K_2'和 K_3'，且低温下 K_1'、K_2'值增大更为显著，说明早强剂的掺入可提高 NG、I、和 D 过程的反应速率，促进了水泥水化反应的进行，且对低温下水泥初期水化作用效果更为明显。

由表 8 可知，温度从 20 ℃下降至 7 ℃时，对比样水泥水化 NG 与 I 过程、I 和 D 过程的转变点分别延后 7.8 h 和 6.3 h，对应的 α_1、α_2 值均有所减小，两转变点时间差也有所缩短，说明温度降低使水泥水化 NG 过程延长、水化程度降低，水化进程缓慢，I 过程持续时间(t_2–t_1)也有所缩短。7℃低温下，1#早强剂的掺入使水泥水化两转变点较对比样均有所提前，NG 过程持续时间 t_1 缩短了 52%，水化程度 α_1 则增大了 450%，时间 t_1 比对比样 20 ℃时更短、水化程度 α_1 比对比样 20℃时更高；I 过程持续时间(t_2–t_1)缩短了 27%，水化程度(α_2–α_1)较对比样也减小了 42%，反应开始进入 D 过程的时间 t_2 从 30.6 h 提前至了 18.3 h，说明低温下 1#早强剂的掺入，使水泥水化 NG 过程缩短、水化程度提高，缩短了相边界反应(I)过程，促进了水化反应的进行，且使水泥水化更早的进入了受扩散因素控制的 D 过程。这也解释了 1#早强剂促进低温下水泥的凝结硬化、加速试件强度发展的原因之一

综上所述，低温早强剂对于水泥水化动力学的影响主要体现在两个方面：一是结晶成核与晶体生长(NG)阶段持续时间明显缩短、水化程度提高，水化反应速率增大；二是缩短了相边界反应(I)阶段，使水泥水化更早进入到扩散反应(D)阶段。

表 7 水泥水化动力学参数

Table 7 Hydation kinetic parameters of the cement with early strength components

Sample	T/℃	n	K_1'	K_2'	K_3'
Contrast	20	1.66	0.0237	0.0043	0.0014
1#	20	1.55	0.0265	0.0055	0.0022
Contrast	7	1.24	0.0138	0.0039	0.0012
1#	7	1.14	0.0203	0.0057	0.0014

T is temperature.

表 8 水泥水化动力学参数

Table 8 Hydation kinetic parameters of the cement

Sample	T/℃	α_1	α_2	α_2–α_1	t_1/h	t_2/h	t_2–t_1/h
Contrast	20	0.06	0.42	0.36	8.3	24.3	16.0
1#	20	0.08	0.49	0.41	7.7	23.3	15.6
Contrast	7	0.02	0.38	0.36	16.1	30.6	14.5
1#	7	0.11	0.32	0.21	7.7	18.3	10.6

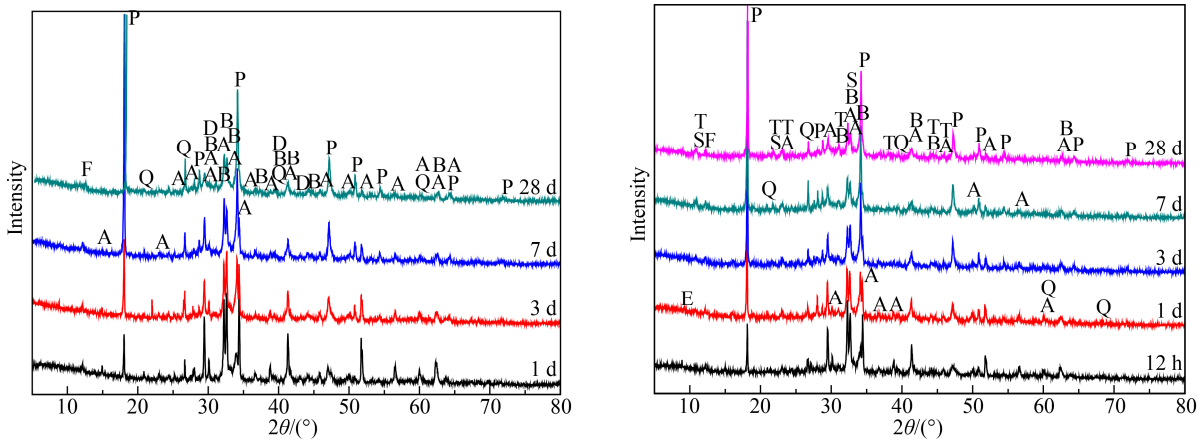
4 水化产物微观分析

4.1 水化产物组成

4.1.1 XRD 分析 图 4 为对比样和掺 1#低温早强剂，在 5℃低温下水化不同龄期后试样的 XRD 谱。随水化龄期的延长，两组试样中 C_3S、C_2S 衍射峰强度均逐渐减弱，$Ca(OH)_2$ 最强衍射峰强度先增强，7 d 后又略有降低，这可能是因为后期 C_4AF 的水化消耗了部分 $Ca(OH)_2$[26]。掺 1#早强剂水泥水化 12 h 即可见明显的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰，且相同龄期下，掺早强剂水泥试样中 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度均明显高于对比样，而 C_3S、C_2S 衍射峰强度略低于对比样；此外，产物中还出现了明显的水化硅酸钙[$Ca_2SiO_3(OH)_2$]和水化溴氧铝酸钙[$Ca_4Al_2O_6Br_2{\cdot}10H_2O$]的衍射峰，两水化产物在水化 12 h 后即有生成，且其衍射峰强度均随水化龄期延长而逐渐增强。由此可知，低温早强剂的掺入促进了低温下水泥的水化，12 h 即有大量 $Ca(OH)_2$ 生成，水化还生成了水化硅酸钙 [$Ca_2SiO_3(OH)_2$] 和水化溴氧铝酸钙 [$Ca_4Al_2O_6Br_2{\cdot}10H_2O$]产物，这可能是促使低温下试件强度提高的关键产物。

4.1.2 DSC/TG 分析 对比样和掺 1#低温早强剂净浆，在 5 ℃条件下养护不同龄期试样的 DSC/TG 曲线如图 5 所示。各组试样在 25~1 050 ℃升温过程中 DSC 曲线中均含有两个明显的吸热峰，分别为 50~200 ℃温度范围对应 C-S-H 凝胶中吸附水蒸发和钙矾石层间水脱水过程，380~500℃温度范围对应

$Ca(OH)_2$ 分解过程。两组净浆试样 DSC/TG 曲线随龄期延长变化规律相似，试样总质量损失率随养护龄期延长而不断增大，说明随龄期延长，水泥水化产物逐渐增多，水化程度不断增大。由图 5a~图 5d 可知，相同龄期下，掺早强组分试样总质量损失率均大于对比样。

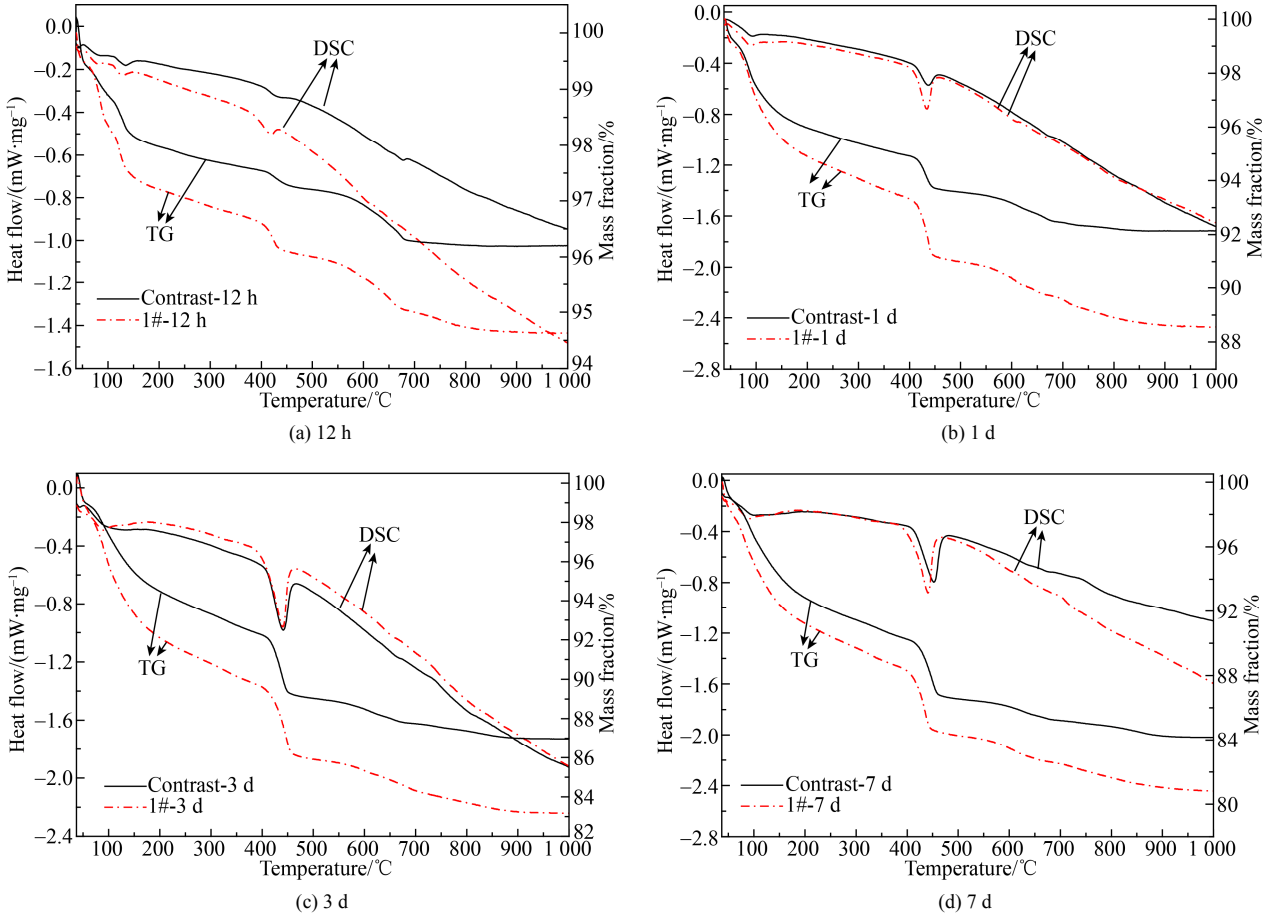


(a) Contrast　　(b) 1#

(A: C_3S, B: C_2S, E: Ettringite, F: $Ca_2Fe_2O_5$, S: Calcium Silicate Hydrate, T: Calcium Aluminum Oxide Bromide Hydrate, P: Portlandite, Q: SiO_2)

图 4　净浆试样的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of cement pastes



(a) 12 h　　(b) 1 d

(c) 3 d　　(d) 7 d

图 5　净浆试样的 DSC/TG 曲线

Fig. 5　DSC/TG curves of cement pastes

由 XRD 分析可知，水泥水化后的主要晶体产物为 $Ca(OH)_2$，且水化 7 d 前随养护时间延长 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度逐渐提高，因此试样中 $Ca(OH)_2$ 含量的大小可间接评价水泥水化程度的大小。以各

试样 950 ℃的干基质量为基准量，将各试样在 380~500 ℃温度范围内的相对质量损失值，换算成 $Ca(OH)_2$ 相对含量，结果如表 9 所示。相同龄期下，对比样中 $Ca(OH)_2$ 含量均较低，其水化 12 h、1 d 时 $Ca(OH)_2$ 含量分别仅有 1.19%和 4.73%。掺 1#早强组分时，各龄期下试样中 $Ca(OH)_2$ 含量较对比样均明显增大，12 h、1 d 时 $Ca(OH)_2$ 含量较对比样分别增大了 1.9 倍和 1.6 倍；水化 7 d 时 $Ca(OH)_2$ 含量也增大了 42%；结合前文结果可知，掺早强剂试样中 $Ca(OH)_2$ 含量大小，与水化热及净浆抗压强度结果具有较好的相关性，这也进一步证实了低温早强剂的掺入促进了低温下水泥的水化，使其水化速率增大、水化程度提高，从而提高试件的强度。

表 9 净浆试样中 $Ca(OH)_2$ 质量分数
Table 9 Content of $Ca(OH)_2$ in cement pastes

Sample No.	Temperature/℃	Mass fraction of $Ca(OH)_2$/%			
		12 h	1 d	3 d	7 d
Contrast	5	1.19	4.73	13.17	17.12
1#	5	3.48	12.22	20.39	24.25

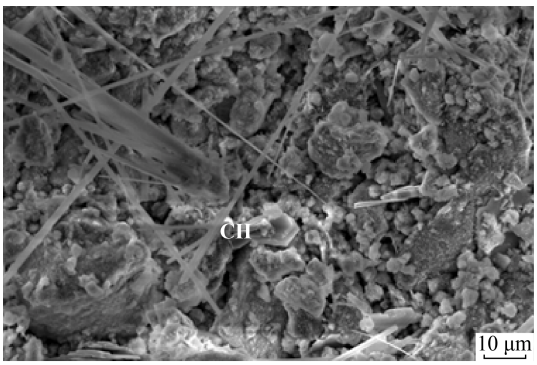
4.2 水化产物微观结构分析

4.2.1 SEM 分析 5 ℃养护下，对比样和掺 1#低温早强剂水泥水化 1 d、7 d 时产物的 SEM 照片分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可知，水化 1 d 时，水泥颗粒表面有少量絮状 C-S-H 凝胶，但水化程度较低，颗粒轮廓依稀可见，颗粒间有较多孔隙，整体结构较为疏松。水泥石中有较多针棒状钙矾石生成，错乱分布，形貌较为细长，还可见少量六方板状 $Ca(OH)_2$ 晶体。水化至 7 d 时，水泥石中 $Ca(OH)_2$ 晶体数量增多，但尺寸较小；生成少量团簇状 C-S-H 凝胶，孔隙中充满较多柱状钙矾石，整体结构较 1 d 时更为致密，但仍可见少量水化程度较低的水泥颗粒。

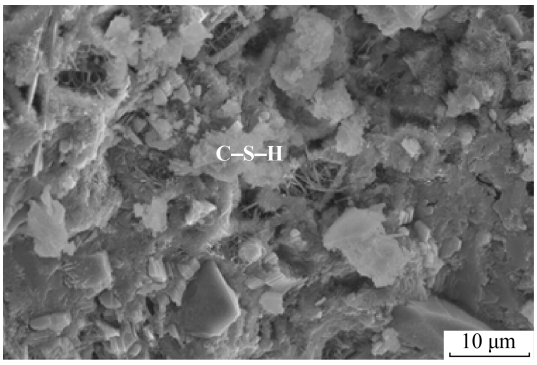
由图 7 可知，掺 1#早强剂水泥水化 1 d 时，大量水化产物相互堆积，但结构中仍有较多孔隙，整体结构较对比样已更为致密。水化至 7 d 时，大量絮状水化产物在水泥颗粒及孔隙周围生成，相互粘结成片，经能谱分析可知(如图 7d 所示)，该产物含 Ca、Si、Br、O 等元素，由于能谱中 Br 和 Al 元素的峰重叠，因此产物中也可能含 Al 元素，结合 XRD 结果可知，此类水化产物应为含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙[$Ca_4Al_2O_6Br_2·10H_2O$]，这是由于低温早强剂组分中引入的 Br^-，在水化产物沉淀过程中分别进入 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙中形成的。试样孔隙中均生长着大量柱状钙矾石，彼此相互交错，形成网状结构；有的部位孔隙中整齐布满片状 $Ca(OH)_2$ 晶体，如图 7c 所示，此时试样整体结构已较为密实。

结果表明，低温早强剂促进了 5 ℃低温下水泥初期(7 d 前)的水化，生成大量含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙[$Ca_4Al_2O_6Br_2·10H_2O$]产物，钙矾石及 $Ca(OH)_2$ 晶体多在孔隙中生成，试样微观结构更加致密。

4.2.2 MIP 分析 5 ℃低温下，对比样和掺 1#低温早强剂水泥净浆水化 12 h、1 d、3 d、7 d 后试样的孔径分布曲线如图 8 所示。相同龄期下，1#早强剂的掺入使净浆孔隙得到细化，试样最可几孔径明显减小，且 1 d 时作用效果尤为显著。水化至 1 d 时，对比样中孔多为 0.3~3.0 μm 的大孔，0.3 μm 以下的小孔数量较少；掺 1#早强剂净浆水化 12 h 时试样中孔多为 0.3~3.0 μm 的大孔，数量比对比样水化 1 d 时还多，而水化至 1 d 时试样中已几乎不含 0.3 μm 以上的孔，说明 1#早强剂在 12 h 至 1 d 水化龄期内已发生较快反应，使试件孔结构得到明显改善。水化至 3 d 时，对比样中孔多数集中在 0.05~0.30 μm 孔径范围，同时含有一定数量 0.3~3.0 μm 的大孔，最可

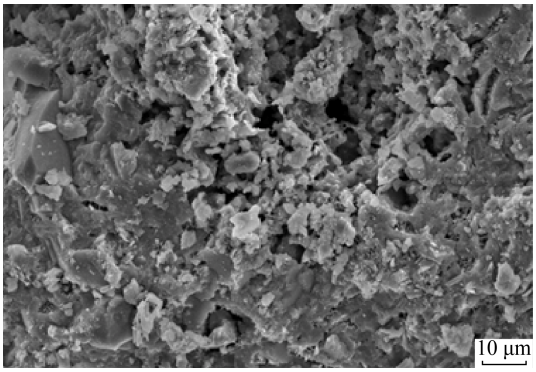


(a) Contrast-1 d

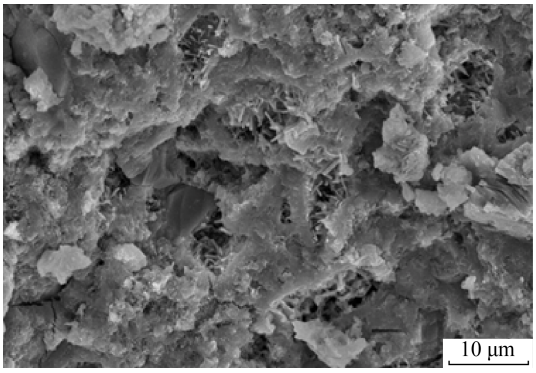


(b) Contrast-7 d

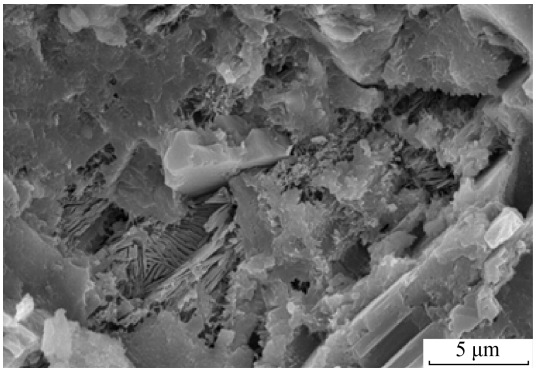
图 6 对比样水泥水化产物的 SEM 照片
Fig. 6 SEM photographs of cement pastes



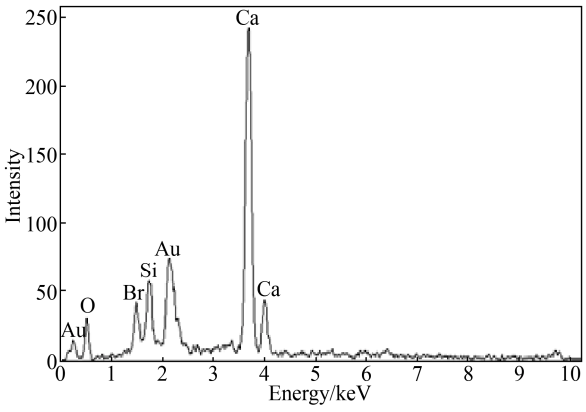
(a) 1 d



(b) 7 d



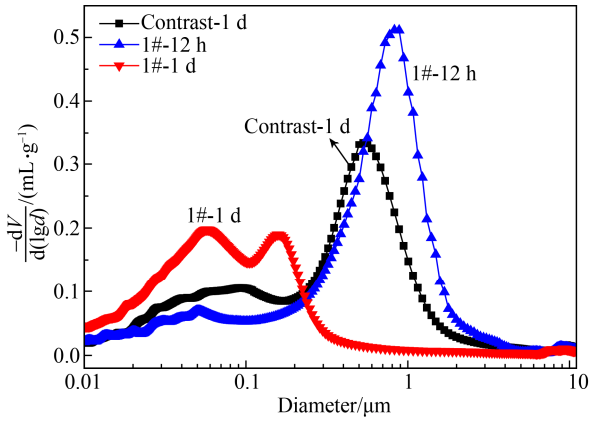
(c) 7 d



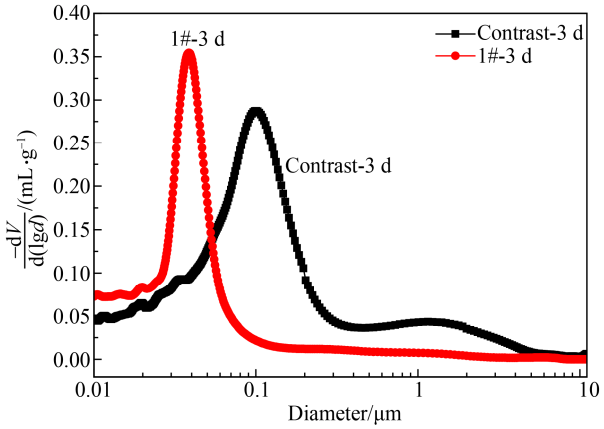
(d) EDS analysis

图 7　掺 1#早强剂水泥水化产物的 SEM 照片

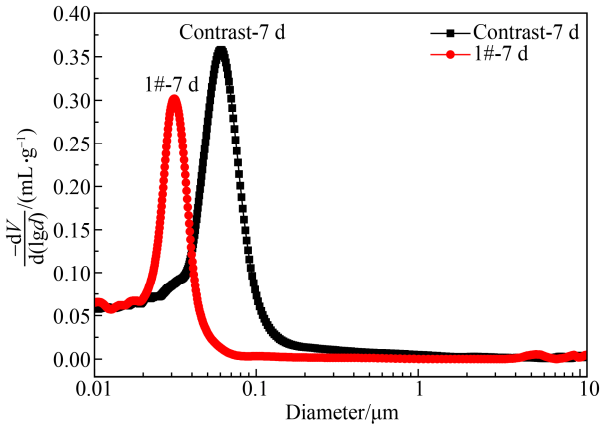
Fig. 7　SEM photographs of cement pastes containing the 1# early strength accelerator



(a) 12 h/1 d



(b) 3 d



(c) 7 d

图 8　净浆试样的孔径分布

Fig. 8　Pore size distribution of cement pastes

几孔径约为 0.1 μm；掺 1#早强剂试样中孔的孔径大多在 0.07 μm 以下，最可几孔径减小至 0.03~0.04 μm。水化至 7 d 时，两组试样孔径分布曲线形状相似，掺 1#早强剂试样的最可几孔径较对比样更小，多数孔集中在 0.02~0.05 μm 孔径范围内，且数量较少。

早强剂的掺入除影响试样孔径分布外，还影响试样总孔隙率的大小，表 10 给出了各净浆试样的总孔隙率。由表 10 可知，1#早强剂使各龄期下净浆试

样的总孔隙率均明显减小，12 h 时试样总孔隙率为 49.8%，仅略高于对比样水化 1 d 时的总孔隙率(45.7%)。水化 1 d 时，掺 1#早强剂试样的总孔隙率较对比样减小了 16%，已接近对比样 3 d 时的总孔隙率值；水化 7d 时，掺 1#早强剂试样的总孔隙率总孔隙率为 18.9%，较对比样减小了 31%，此时试样也较为致密。

MIP 结果表明，5 ℃低温养护下，低温早强剂的掺入，细化了水化初期(7 d 前)试件的孔径，大孔数量明显减少，1 d 时效果尤为显著；且使试样最可几孔径减小、总孔隙率降低，试件微观结构更加致密，从而有利于试件强度提高。

表 10 净浆试样总孔隙率

Table 10 Total porosity of cement pastes

Sample No.	Temperature/℃	Total pore volume/%			
		12 h	1 d	3 d	7 d
Contrast	5		45.7	34.1	27.5
1#	5	49.8	38.6	25.4	18.9

5 结论

1) 5 ℃低温下，低温早强剂及其组分均可明显加快试件的强度发展，低温下早强效果显著且 28 d 强度仍有较大幅度提高。掺低温早强剂净浆 1、3、7、28 d 抗压强度较对比样分别提高 291%、78%、62%和 40%，3 d 后各龄期强度已超对比样 20 ℃时的强度。

2) 低温早强剂的掺入促进了水泥的凝结，使净浆初、终凝时间和终凝结时间差均略有所缩短，且 5 ℃低温下作用效果更为明显；使净浆初始流动度明显降低，随时间延长流动度下降程度逐渐降低。

3) 低温早强剂可促进水泥水化初期的水化反应，使水泥水化诱导期缩短、加速期提前，最大放热速率增大、放热量增大，且低温下作用效果更为显著。7 ℃低温下，掺低温早强剂水泥最大放热速率较对比样增大 78%，12 h、7 d 累计放热量则分别增大 227%和 52%。

4) 低温下，掺低温早强剂水泥水化结晶成核与晶体生长(NG)阶段持续时间明显缩短、水化程度提高，水化反应速率增大；缩短相边界反应(I)阶段，使水化反应更早进入到扩散反应(D)阶段。

5) 5 ℃养护下，低温早强剂的掺入促进了水泥的水化，使试样中 $Ca(OH)_2$ 含量增加、总质量损失率增大，水泥水化程度增大，水化 12 h 产物中即有大量 $Ca(OH)_2$ 生成，12 h、1 d 时试样中 $Ca(OH)_2$ 含量较对比样分别增大了 1.9 倍和 1.6 倍。水化还生成了含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙 $[Ca_4Al_2O_6Br_2\cdot 10H_2O]$产物。

6) 5 ℃养护下，低温早强剂的掺入，细化了水化初期(7 d 前)试件的孔径，大孔数量明显减少，1 d 时效果尤为显著；试样最可几孔径减小、总孔隙率降低，净浆 1、7 d 总孔隙率较对比样分别减小 16%、31%，试件微观结构更加致密，从而有利于试件强度提高。

参考文献:

[1] 张超. 水泥基注浆材料早强剂的复配[J]. 科技风, 2010(22): 162–163.
ZHANG Chao. Technol Wind (in Chinese), 2010(22): 162–163.

[2] 杨波勇, 张金生, 李丽华, 等.早强剂的制备及评价[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2012(3): 29–32.
YANG Boyong, ZHANG Jinsheng, LI Lihua, et al. J Liaoning Shihua Univ (in Chinese), 2012(3): 29–32.

[3] 丁庆军, 何良玉, 梁远博, 等. 超早强微膨胀水下灌浆料的研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2014(3): 498–501.
DING Qingjun, HE Liangyu, LIANG Yuanbo, et al. J Wuhan Univ Technol (Trans Sci & Eng) (in Chinese), 2014(3): 498–501.

[4] 韩建国, 阎培渝. 碳酸锂对硫铝酸盐水泥水化特性和强度发展的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(1): 6–9.
HAN Jianguo, YAN Peiyu. J Build Mater (in Chinese), 2011, 14(1): 6–9.

[5] 詹镇峰, 陈峭卉, 李从波, 等. 一种混凝土复合超早强剂及其使用方法[P]. CN Patent, 201510894979.6, 2015-12-07.
ZHAN Zhenfeng, CHEN Qiaohui, LI Congbo, et al. A composite super-early strength agent for concrete and its application method (in Chinese). CN Patent, 201510894979.6, 2015-12-07.

[6] 陈子川. 低温混凝土早强剂[P]. CN Patent, 201110049598.X, 2011-03-02.
CHEN Zichuan. Low temperature concrete early strength agent (in Chinese). CN Patent, 201110049598.X, 2011-03-02.

[7] 王成文, 王瑞和, 陈二丁, 等. 锂盐早强剂改善油井水泥的低温性能及其作用机理[J]. 石油学报, 2011, 32(1): 140–144.
WANG Chengwen, WANG Ruihe, CHEN Erding, et al. Acta Petrol Sin (in Chinese), 2011, 32(1): 140–144.

[8] MATUSINOVIĆ T, ČURLIN D. Lithium salts as set accelerators for high alumina cement[J]. Cem Concr Res (in Chinese), 1993, 23(4): 885–895.

[9] 陈大川, 程超, 黄政宇. 几种外加剂组分对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2015(5): 1074–1082.
CHEN Dachuan, CHEN Chao, HUANG Zhengyu. J Rail Sci Eng (in Chinese), 2015(5): 1074–1082.

[10] 黄志松. 碳酸锂对硫铝酸盐水泥性能的影响[J]. 建筑技术, 2015, 46(S1): 81–82.
HUANG Zhisong. Arch Tech (in Chinese), 2015, 46(S1): 81–82.

[11] PING G U, BEAUDOIN J J. Lithium salt-based additives for earlystrength-enhancement of ordinary portland cement-high alumina cementpaste[J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16(9): 696–698.

[12] 刘进强. 聚羧酸系减水剂与早强组分的复合性能研究[D]. 北京:

北京工业大学, 2008.
LIU Jinqiang. Research on the synergistic effect of polycarboxlate superplasticizer and hardening accelerants (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2008.

[13] AIAD I, MOHAMMED A A, ABO-EI-ENEIN S A. Rheological properties of cement pastes admixed with some alkanolamines[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(1): 9–13.

[14] 刘慧. 三异丙醇胺对水泥水化及其性能的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
LIU Hui. Effects of triisopropanolamine on hydration and properties of cement (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2011.

[15] 张云升, 范建平. 一种硅酸盐水泥混凝土的超早强剂[P]. CN Patent, 201510107861.4, 2015-03-11.
ZHANG Yunshen, FAN Jianping. A super early strength agent for portland cement concrete (in Chinese). CN Patent, 201510107861.4, 2015-03-11.

[16] 温盛魁. 低温早强水泥浆体系的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2008.
WEN Shengkui. Research on the system of low temperature and early strength cement (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Petroleum, 2008.

[17] 王培铭, 李楠, 徐玲琳, 等. 低温养护下硫铝酸盐水泥的水化进程及强度发展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 242–248.
WANG Peiming, LI Nan, XU Linglin, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 242–248.

[18] ESCALANTE-GARCIAJ I, SHARP J H. Variation in the composition of C-S-H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 82(11): 3237–3241.

[19] KJELLSEN K O, DETWILERR J, GJORV O E. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(2): 308–311.

[20] LOTHENBACHB, MATSCHEIT, MOSCHNER G, et al. Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of portland cement[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(1): 1–18.

[21] LOTHENBACH B, WINNEFELDF, ALDER C, et al. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(4): 483–491.

[22] GARTNER E, MYERS D. Influence of tertiary alkanolamines on portland cement hydration[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 76(6): 1521–1530.

[23] 徐芝强, 李伟峰, 胡月阳, 等. 链烷醇胺对水泥水化过程及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1628–1635.
XU Zhiqiang, LI Weifeng, HU Yueyang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1628–1635.

[24] KRSTULOVIC R, DABICP. A conceptual model of the cement hydration process[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(5): 693–698.

[25] 阎培渝, 郑峰. 水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 555–559.
YAN Peiyu, ZHEN Feng. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2006(34): 555–559.

[26] 袁润章. 胶凝材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
YUAN Runzhang. Cementitious Material Science (in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1996.