第 49 卷第 8 期
2021 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 8
August，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200724

水化热抑制剂对水泥-粉煤灰胶凝材料水化和混凝土性能的影响

陈炜一[1]，周予启[1,2]，李 嵩[2]，阎培渝[1]

(1. 清华大学土木工程系，北京 100084；2. 中建一局集团建设发展有限公司，北京 100102)

摘 要：探究了水化热抑制剂(TRI)对水泥-粉煤灰胶凝材料水化过程和混凝土性能的影响。通过改变粉煤灰在胶凝材料中的占比和水化热抑制剂的掺量，观察了胶凝材料的水化过程以及混凝土的绝热温升、力学性能和干燥收缩特性。胶凝材料的水化热测试结果表明，在含有粉煤灰的胶凝材料中，水化热抑制剂降低胶凝材料的放热速率峰值、延后放热峰出现时间的作用更加明显。硬化浆体的相组成和微观结构测试表明，水化热抑制剂对胶凝材料水化程度的抑制主要发生在 7 d 前。混凝土试验结果表明，水化热抑制剂会放缓混凝土的绝热温升速率，降低粉煤灰混凝土的早期强度并增加干燥收缩。

关键词：水化热抑制剂；粉煤灰；胶凝材料；混凝土；水化；强度
中图分类号：TU528.45　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)08–1609–10
网络出版时间：2021–06–18



Impact of Temperature Rising Inhibitor on Hydration of Cement-Fly Ash Cementitious Materials and Performance of Concrete

CHEN Weiyi[1], *ZHOU Yuqi*[1,2], *LI Song*[2], *YAN Peiyu*[1]
(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. China Construction First Division Group Construction & Development Co. Ltd, Beijing 100102, China)

Abstract: Effect of temperature rising inhibitor (TRI) on the hydration process of cementitious materials containing fly ash and the performance of concrete was investigated. The hydration process of cementitious materials was examined as a function of the contents of fly ash and TRI. The adiabatic temperature rise, mechanical properties and drying shrinkage of concrete derived from the cementitious materials and TRI were also evaluated. According to the hydration heat of the binder pastes, it was revealed that the addition of TRI lowers and delays the exothermic peaks more significantly in the presence of fly ash. The phase composition and microstructure of the hardened paste indicate that TRI mainly inhibits the hydration degree of the cementitious materials in the first 7 days. The presence of TRI slows down the adiabatic temperature rising rate, reduces the early strength of the concrete and increases drying shrinkage of the concrete.

Keywords: temperature rising inhibitor; fly ash; cementitious materials; concrete; hydration; strength

温度裂缝是混凝土结构中最常出现的裂缝类型。在大体积底板、大跨度桥梁、水工结构等尺寸较大的混凝土结构中，内部散热条件较差，导致混凝土在水化硬化过程中，内部温度明显升高，内外温差加大，显著增加了混凝土结构的开裂风险[1]。建筑物地下室的连续墙受到先期浇筑的底板的强烈约束，而且保温保湿养护困难，也是非常容易开裂的结构单元[2]。降低混凝土结构的开裂趋势是当前混凝土结构施工必须解决的难点。而现代水泥的细度和熟料中的 C_3S 含量与数十年前相比有明显提升[3]，早期水化速率快，持续时间短，更增加了混凝土的早期放热速率和放热量，增大了控制混凝

收稿日期：2020–09–28。　修订日期：2020–11–27。
基金项目：国家自然科学基金项目(51878381)。
第一作者：陈炜一(1996—)，男，博士研究生。
通信作者：阎培渝(1955—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–09–28.　**Revised date:** 2020–11–27.
First author: CHEN Weiyi (1996–), male, Doctoral candidate.
E-mail: chen-wy18@mails.tsinghua.edu.cn
Correspondent author: YAN Peiyu (1955–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

土内部温度变化的难度。

在现有的控制混凝土内部温度变化的措施中，提升胶凝材料中粉煤灰的比例是一种常用举措[4]。粉煤灰是一种具有火山灰反应性的辅助性胶凝材料，水化反应缓慢，放热量低[5–7]，因此掺入粉煤灰可显著降低胶凝材料的早期水化放热速率和放热量[8]。使用大掺量粉煤灰混凝土，其水化温升的降低程度较为明显。然而，粉煤灰掺量过高会导致混凝土早期强度过低、混凝土易碳化等诸多问题[9]，因此我国的相关技术规范对于粉煤灰的掺量有所限制。

控制混凝土温升的另一种措施是使用热抑制型化学外加剂。最近研究发现，一种淀粉基的有机物可以显著调控水泥的水化历程，降低其水化放热速率[10]，这种新型化学外加剂被称为水化热抑制剂(TRI)。Zhang 等[11]对水化热抑制剂在水泥体系中的作用机理进行了较为系统的研究，认为水化热抑制剂的热抑制效果来源于有机分子在 C–S–H 凝胶表面的吸附，抑制了凝胶的进一步生长。Yan 等[12]利用“针状模型”进行水泥水化过程模拟计算，推测水化热抑制剂的作用可能源于对 C–S–H 成核过程的抑制。水化热抑制剂的作用机理目前仍有争议，而对于其工程应用的研究目前主要包含两类：与其他外加剂复合使用时的性能[13–16]，以及给定工程背景下的降温效果评估[17–18]。

虽然部分关于水化热抑制剂的研究中使用了粉煤灰作为掺合料[19]，但针对水化热抑制剂在含有粉煤灰的胶凝材料体系中的作用效果的研究较少。已有的研究表明，糖类有机分子在水泥基胶凝材料中的铝相和硅相上存在差异吸附现象[20–21]，因此在具有新物相的粉煤灰胶凝材料体系中水化热抑制剂是否具有新的作用特点值得研究。另一方面，粉煤灰已经成为复合胶凝材料中几乎不可或缺的组分，故研究水化热抑制剂与粉煤灰的相互作用是水化热抑制剂走向工程应用的基础。

针对上述问题，调整胶凝材料中的粉煤灰掺量和水化热抑制剂掺量，探究了水化热抑制剂对胶凝材料的水化放热、水化程度发展等的影响；同时制备了不同水化热抑制剂掺量的粉煤灰混凝土，探究了水化热抑制剂对混凝土绝热温升、强度、弹模和干燥收缩等的影响。

1 实验

1.1 原材料

使用河南孟电集团生产的 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥，中联集团生产的 II 级粉煤灰。水泥与粉煤灰的化学组成见表 1。

表 1 水泥与粉煤灰的化学组成

Table 1 Chemical composition of Portland cement and fly ash *w*/%

Oxides	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2
Cement	20.82	7.35	3.68	58.23	4.51	0.84	0.50	2.81	0.40
Fly ash	49.95	34.85	4.47	3.74	1.03	2.01	1.16	0.01	1.30

w is mass fraction.

水化热抑制剂为苏博特新材料有限公司生产的糊精类有机聚合物外加剂。该外加剂以 β-环糊精为原料，通过一系列反应生成多个环糊精交联的大分子结构[22]。图 1 给出了水化热抑制剂的 Fourier 变换红外光谱(FTIR)测试结果(使用 NicoletIS10 红外光谱仪，分辨率 0.4 cm^{-1})。在红外光谱中，3 396 cm^{-1} 处的吸收峰为糊精中的—OH 的伸缩振动峰，2 932 cm^{-1} 处的吸收峰为糊精中环形葡萄糖上 C—H 的伸缩振动峰，1 645 cm^{-1} 处为 C═O 的伸缩振动峰，1 453 cm^{-1} 处为—CH_2—的变形振动峰，1 153 cm^{-1} 至 1 079 cm^{-1} 之间的多个吸收峰为葡萄糖环状骨架和糖苷键上 C—O—C 的伸缩振动峰。根据红外光谱分析结果，结合文献[22]可知，水化热抑制剂分子为聚丙烯酸 β 环糊精酯的交联结构。

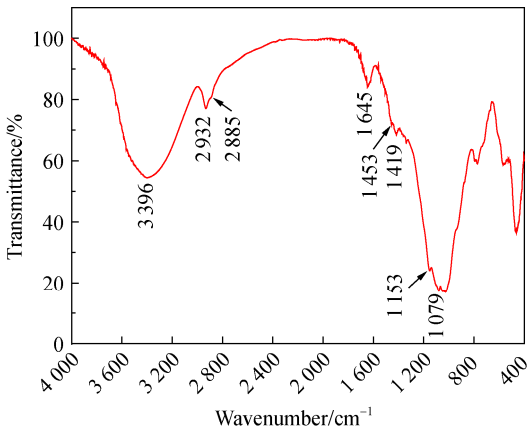


图 1 水化热抑制剂的 FTIR 谱

Fig. 1 FTIR spectra of temperature rising inhibitor

图 2 给出了水化热抑制剂的凝胶渗透色谱

(GPC)测试结果。从结果可知，水化热抑制剂的质均分子质量为 3 278 g/mol。结合 β 环糊精的相对分子质量分析，水化热抑制剂仍有较多分子以单环糊精衍生物的形式存在，对于发生交联的分子，聚合度大致分布在 2～5 的范围内。

1.2　胶凝材料浆体的水化特性测试

采用美国 TA 仪器公司生产的 TAMair 八通道微量热仪测定胶凝材料的水化放热特性。仪器的温度波动小于 0.02 K，检测限为 4 μW，24 h 基线偏差量小于 10 μW。试样的水灰比均为 0.38，以确保浆体具有较好的流动性，使得水化热抑制剂能够在浆体内均匀分散。制备浆体时，将精准称量后的胶凝材料和水以 1 600 r/min 匀速搅拌 2 min，并轻振 80 次，确保浆体均匀且与瓶底接触完全，后将装有浆体的玻璃瓶放入仪器样品池内。样品的水化温度为(25±0.02) ℃。试验各组名称及具体方案见表 2。

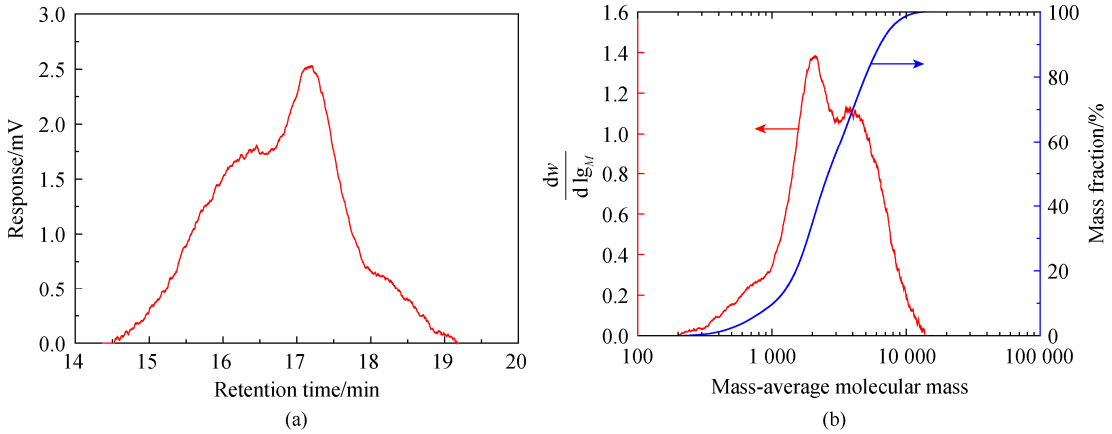


图 2　水化热抑制剂凝胶渗透色谱(GPC)

Fig. 2　Gel permeation chromatography (GPC) result of temperature rising inhibitor

表 2　水化热试验方案

Table 2　Design of the hydration heat test

Sample name	Fly-ash proportion	Cement proportion	TRI proportion	Sample name	Fly-ash proportion	Cement proportion	TRI proportion
RE	0	100%	0	T2	0	100%	0.20%
FA1	10%	90%	0	T4	0	100%	0.40%
FA2	20%	80%	0	T6	0	100%	0.60%
FA3	30%	70%	0	FA3T2	30%	70%	0.20%
FA1T4	10%	90%	0.40%	FA3T4	30%	70%	0.40%
FA2T4	20%	80%	0.40%	FA3T6	30%	70%	0.60%

TRI is temperature rising inhibitor.

采用日本理学的 Ultima Ⅳ X 射线衍射仪对 24 h 和 7 d 龄期浆体的相组成进行定性分析。浆体的制备方式与水化热测试相同。当各组浆体的龄期达到规定龄期时，将浆体破碎并于无水乙醇中浸泡 24 h，更换无水乙醇后再浸泡 24 h，随后在 40 ℃真空干燥 30 min，粉磨后进行测试。测试范围为 5°～75°(2θ)，扫描速率为 5(°)/min。

采用荷兰 QUANTA 200 场发射环境扫描电镜观察样品微观形貌。加速电压 15.0 kV，分辨率 2.0 nm。样品的制备和终止水化方式与上述测试相同，终止水化后用工具钳将样品破碎成大致尺寸为 2 mm×3 mm×3 mm 的块体并镀 Pt 膜，观察破碎时新生成的平整断面。

1.3　混凝土性能测试

混凝土性能测试包括其绝热温升、力学性能、干燥收缩等。混凝土的水灰比为 0.38，单方胶材用量为 395 kg，粉煤灰掺量为 30%，砂率为 45%。经前期测试，减水剂掺量取 1.5%(其含水量已计入总水量中)，以确保混凝土具有较好的流动性且不泌水。水化热抑制剂掺量为胶凝材料质量的 0～0.6%。具体的试验组配合比见表 3。

采用卧轴式 60 L 混凝土搅拌机拌制混凝土。混凝土拌合物出机时的坍落度为(200±20) mm。制作尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm、300 mm×100 mm×

100 mm 和 515 mm×100 mm×100 mm 的试块，分别用于混凝土的抗压强度、弹性模量和干缩试验。成型后的混凝土试件立即覆盖塑料薄膜，在室温下养护 1 d 后拆模，然后在(20±2) ℃，相对湿度 95%的养护室内养护至规定龄期。干缩测试中，混凝土拆模后直接装入干缩测试专用固定架，置于(20±2) ℃，相对湿度 60%的干缩室中，使用千分表测量试件长度变化值。绝热温升测试使用混凝土绝热温升测定仪进行。混凝土拌合物出机后装入 50 L 铁桶内，放入绝热温升测试仪中。测试期间跟踪记录混凝土中心处温度。

表 3 混凝土配合比

Table 3 Mix proportion of concrete kg/m³

Sample name	Water	Portland cement	Fly-ash	TRI	Sand	Gravel	Water reducing agent	TRI proportion
RE	146.34	276.50	118.50	0	829.37	1013.68	5.93	0
T2	146.34	275.95	118.26	0.79	829.37	1013.68	5.93	0.2%
T4	146.34	275.39	118.03	1.58	829.37	1013.68	5.93	0.4%
T6	146.34	274.84	117.79	2.37	829.37	1013.68	5.93	0.6%

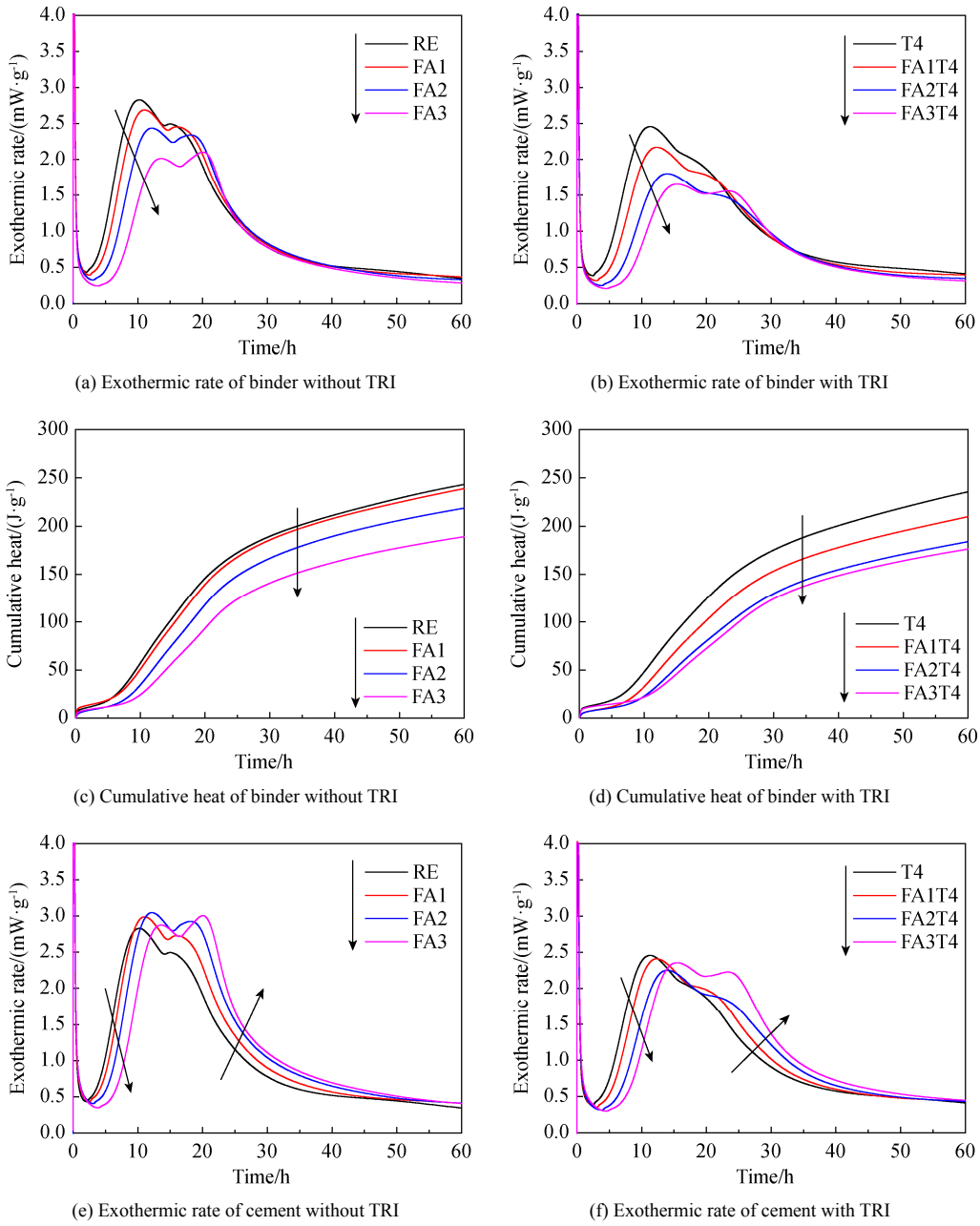
2 结果与讨论

2.1 胶凝材料的水化热特性

图 3 为不同粉煤灰掺量的胶凝材料在有/无水化热抑制剂掺加时的水化放热特性。其中，图 3a 和图 3b 的各组不掺加水化热抑制剂；图 3c 和图 3d 的各组掺加 0.4%水化热抑制剂；图 3e 和图 3f 给出了各组试验中以水泥质量归一化的放热速率曲线。总体来看，随粉煤灰掺量的增加，胶凝材料放热速率峰值和早期放热总量逐渐降低，诱导期略微延长，放热峰值出现的时间延后。对于不掺水化热抑制剂的组，当粉煤灰掺量由 0 增加至 30%时，放热速率峰值由 2.83 mW/g 降低至 2.01 mW/g (不考虑 C_3A 二次溶解在水化热曲线上产生的峰肩[23]，下同)；对于掺加 0.4%水化热抑制剂的组，当粉煤灰掺量相同变化时，放热速率峰值由 2.46 mW/g 降低至 1.65 mW/g。在早期水化放热量方面，无水化热抑制剂时，增加粉煤灰掺量使胶凝材料早期(60 h)放热量由 244 J/g 降低至 190 J/g；掺水化热抑制剂时，增加粉煤灰掺量使早期放热量由 236 J/g 降低至 177 J/g。试验结果表明，在水化热抑制剂存在时，粉煤灰掺量的增加对于降低胶凝材料整体放热的作用更加明显。图 3e 和图 3f 更加直观地展示了这一现象。在图 3e 中，粉煤灰掺量的增加使水泥本身的放热速率上升，这归因于粉煤灰的“填充效应”：早期的粉煤灰可看作惰性掺合料，为浆体中水泥熟料的水化产物提供了更多生长空间，提升了水泥的最高放热速率[24]。而在图 3f 中，由于 0.4%水化热抑制剂的存在，粉煤灰掺量增加使水泥本身放热速率下降，这是水化热抑制剂有机分子在水泥熟料和粉煤灰表面的选择性吸附造成的：多糖类聚合物通过羟基氧与矿物相表层的 Ca^{2+}络合，或通过羟基氢与矿物相表层的 O^{2-}形成氢键来吸附于矿物相[20–21,25]。对于本研究中所使用的粉煤灰，碱或碱土金属氧化物含量较少($CaO+MgO+Na_2O+K_2O<8\%$)，其中的玻璃体主要为Ⅰ型玻璃体，含有的金属阳离子和 O^{2-}的数量远小于水泥熟料中的 C_3A、C_3S[26]，因此水化热抑制剂更倾向于吸附在水泥矿物表面。由于差异吸附的存在，增加粉煤灰掺量实质上提高了水化热抑制剂相对于水泥的比例，导致水泥本身的放热速率降低。

图 4 为改变水化热抑制剂掺量时胶凝材料的水化热曲线。其中，图 4a 和图 4b 为纯水泥；图 4c 和图 4d 为粉煤灰掺量 30%的胶凝材料；图 4e 和图 4f 为按水泥质量归一化的放热速率对比，实线为掺 30%粉煤灰，虚线为不含粉煤灰。

从放热速率来看，在纯水泥中掺加 0.6%水化热抑制剂可将其放热峰值从 2.83 mW/g 降至 2.20 mW/g，降低了 22.3%；在含有粉煤灰的胶凝材料中，同样掺量的水化热抑制剂可将放热峰值从 2.01 mW/g 降至 1.40 mW/g，降低了 30.3%。从水化放热量来看，胶凝材料中掺有粉煤灰时，水化热抑制剂降低浆体早期(60 h)放热量的效果更好。图 4e 和图 4f 展示了由于粉煤灰的存在，水化热抑制剂随着掺量增加，抑制水泥水化的效果相比于无粉煤灰的组提升更明显。当水化热抑制剂掺量为 0 时，对比 RE 和 FA3 发现粉煤灰的“填充效应”促进水泥水化；随着水化热抑制剂掺量的增加，在含有粉煤灰的水泥中水化热抑制剂相对于水泥的占比更高，抑制水化的效果更强。当抑制剂掺量增加至 0.6%时，FA3T6 的水泥放热速率明显低于 T6。



(a) Exothermic rate of binder without TRI　(b) Exothermic rate of binder with TRI

(c) Cumulative heat of binder without TRI　(d) Cumulative heat of binder with TRI

(e) Exothermic rate of cement without TRI　(f) Exothermic rate of cement with TRI

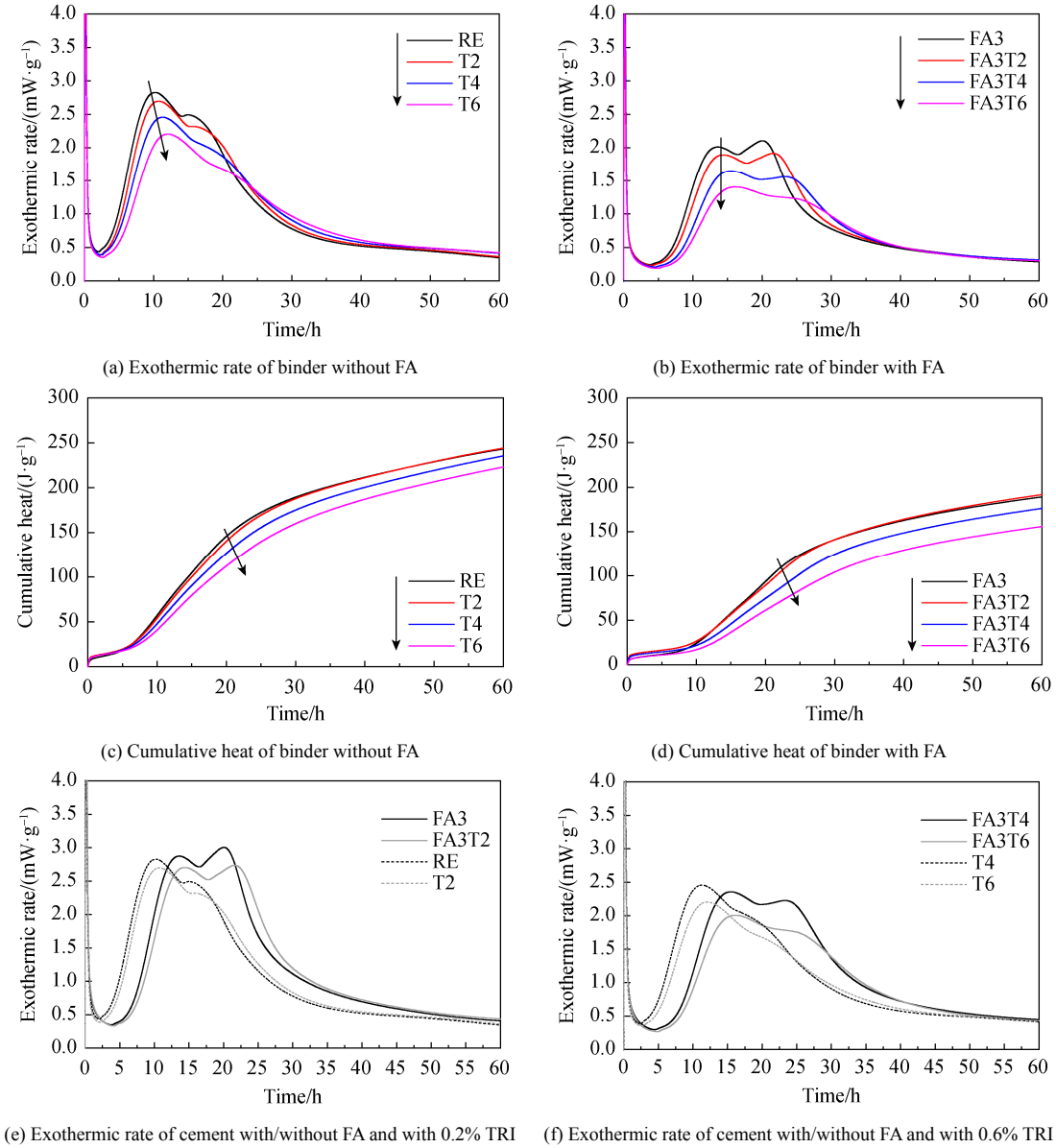
图 3　不同粉煤灰比例的胶凝材料的水化放热特性

Fig. 3　Hydration heat of binders containing different content of fly ash

2.2　胶凝材料相组成与微观结构

图 5 为不同水化热抑制剂掺量的含有 30%粉煤灰的胶凝材料水化 24 h 和 7 d 的 XRD 谱。从图 5a 可以看出，在 24 h 时不掺加水化热抑制剂的 FA3 已明显生成了氢氧化钙和钙矾石等水化产物。随着水化热抑制剂掺量的增加，水化产物的衍射峰逐渐降低；对于掺量达 0.6%的 FA3T6，水化产物的衍射峰几乎消失。上述结果表明水化热抑制剂能够明显降低胶凝材料在 24 h 时的水化程度。由图 5b 可看出，在 7 d 龄期时，对于各个水化热抑制剂掺量的胶凝材料，硬化浆体中水化产物的衍射峰均较为明显，峰强相差不多。这种现象说明水化热抑制剂对于胶凝材料水化的抑制主要发生在 7 d 以前。随着龄期增长，胶凝材料的水化程度将逐渐恢复至与基准组相近水平。

图 6 为水泥-粉煤灰胶凝材料掺加水化热抑制剂后不同龄期硬化浆体的扫描电子显微镜照片。其中，图 6a 和图 6c 分别为不掺水化热抑制剂的胶凝材料水化 24 h 和 7 d 的参比样；图 6b 和图 6d 分别为掺 0.4%水化热抑制剂的胶凝材料水化 24 h 和 7 d



(a) Exothermic rate of binder without FA

(b) Exothermic rate of binder with FA

(c) Cumulative heat of binder without FA

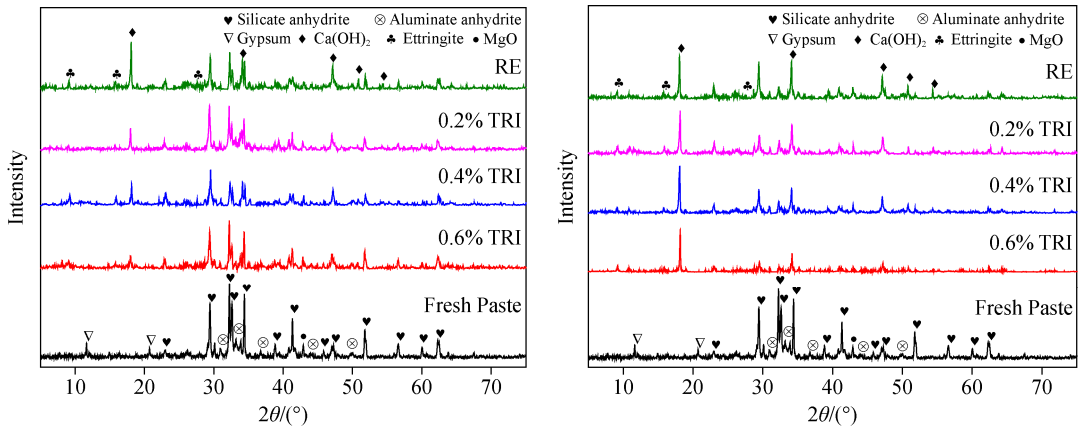
(d) Cumulative heat of binder with FA

(e) Exothermic rate of cement with/without FA and with 0.2% TRI

(f) Exothermic rate of cement with/without FA and with 0.6% TRI

图 4 不同水化热抑制剂掺量对胶凝材料水化放热特性的影响

Fig. 4 Hydration heat of binders containing different dosages of temperature rising inhibitor (TRI)

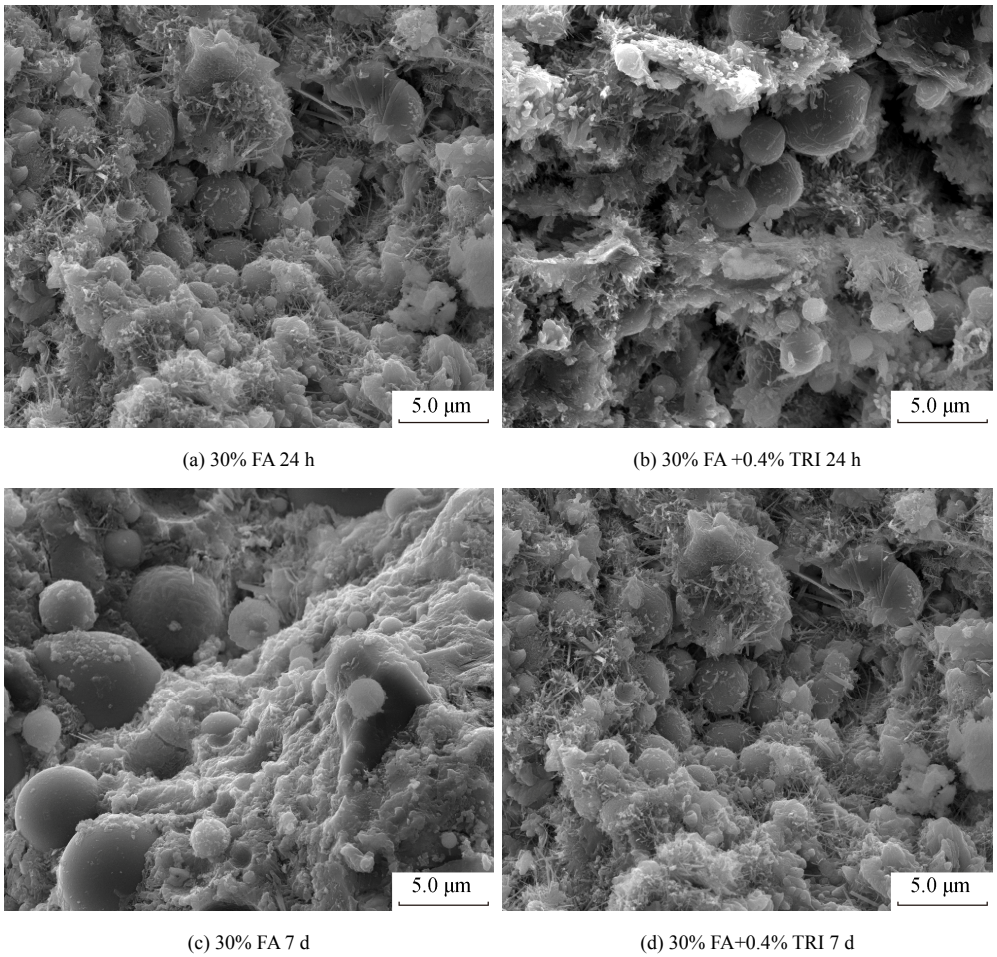


(a) Cured for 24 h

(b) Cured for 7 d

图 5 不同水化热抑制剂掺量的硬化浆体的 X 射线衍射结果

Fig. 5 X-ray diffraction of binder paste with different dosages of temperature rising inhibitor



(a) 30% FA 24 h　　(b) 30% FA +0.4% TRI 24 h

(c) 30% FA 7 d　　(d) 30% FA+0.4% TRI 7 d

图 6　不同水化热抑制剂掺量的硬化浆体的 SEM 照片

Fig. 6　SEM images of hardened pastes with different dosages of temperature rising inhibitor

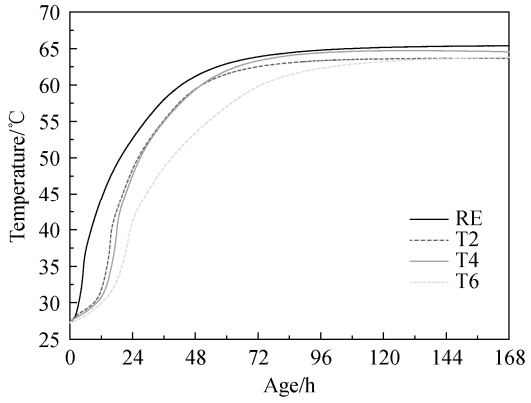
的参比样。可以看出，水化 24 h 时，参比样图 6a 中多数水泥颗粒表面覆盖了绒毛状的 C–S–H 凝胶，孔隙空间内生成了大量的针状钙矾石，但由于水化时间较短，仍然存在较多孔隙。掺水化热抑制剂的试样中(图 6b)，也可观察到 C–S–H 凝胶和钙矾石的生成，但硬化浆体的致密程度尚不及参比样，说明其水化程度较参比样低。上述 2 组 24 h 龄期的硬化浆体中，粉煤灰均未明显反应。

当龄期达到 7 d 时，参比样(图 6c)可以观察到大量 C–S–H 凝胶生成并相互连结，水泥矿物颗粒已被水化产物包裹；在掺加水化热抑制剂的试样(图 6d)中，同样可以观察到大量的水化产物。两图中的硬化浆体均呈现出致密的形貌，与 24 h 龄期相比孔隙明显减少。电镜图像证明水化热抑制剂对于硬化浆体微观结构的负面作用主要发生在早龄期。当龄期达到 7 d 时，0.4%掺量的水化热抑制剂对浆体微观结构的负面影响已不明显。

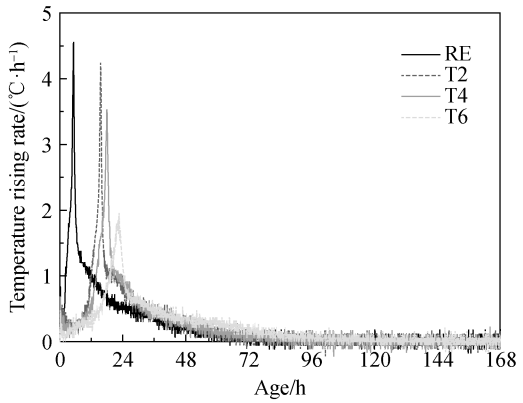
2.3　混凝土的绝热温升

图 7a 和图 7b 分别为不同水化热抑制剂掺量的混凝土的绝热温升曲线和温升速率曲线，其粉煤灰掺量均为 30%，试样的入模温度控制为(27±1)℃。从图 7 可以看出，水化热抑制剂能够延后混凝土开始快速升温的时间，并降低温升的速率。当抑制剂掺量分别为 0、0.2%、0.4%和 0.6%时，最大温升速率出现时间分别为 5、16、18 h 和 22 h，最大温升速率分别为 4.56、4.24、3.53 ℃/h 和 1.85 ℃/h。水化热抑制剂对于混凝土内部温度升高的延缓作用主要在加水拌合后的第 1 d 内，此后混凝土内部温度正常上升。抑制剂掺量在 0.4%以下的混凝土的内部温度在 3 d 时已与对照组接近，而抑制剂掺量在 0.6%的混凝土的内部温度则在 5 d 时与对照组接近。所有混凝土的 7 d 绝热温升值相差无几。混凝土的温升体现了胶凝材料的水化程度，说明龄期达到 7 d 时，掺加水化热抑制剂的混凝土的水化程度已基本恢复。上述结果与胶凝材料相组成及微观结构的测

试结果相符。



(a) Adiabatic temperature rise of concrete



(b) Temperature rising rate of concrete

图 7 不同水化热抑制剂掺量的混凝土的绝热温升曲线和温升速率曲线

Fig. 7 Adiabatic temperature rise and temperature rising rates of concrete with different dosages of temperature rising inhibitor

在图 4b 给出的胶凝材料放热速率曲线中，0.6%的水化热抑制剂使胶凝材料的最大放热速率降低了30.3%，而在图 7b 中同样掺量的抑制剂使混凝土最大温升速率降低了 59.4%。当假定材料热容等特性不变时，混凝土温升速率与胶材的最大水化放热速率成正比。这说明水化热抑制剂在温度不断升高的混凝土中，其抑制材料放热的效果有所增加。这与酯类有机物的热稳定性有关：环糊精酯在较高温度的碱性环境下更易分解为含有羧酸根的小分子酸和含有多羟基的环糊精，羧酸根基团在水泥矿物表面的吸附能力强于羟基基团[27]，从而表现为水化热抑制剂在温度升高后的作用效果更好。

2.4 混凝土的力学性能

图 8 为粉煤灰掺量 30%，水化热抑制剂掺量分别为 0、0.2%、0.4%、0.6%时，混凝土的 3、7、28 d、60 d 抗压强度。可以看出，当水化热抑制剂掺量为 0.2%时，混凝土的 3 d 强度与基准组相比略微下降，28 d 强度与基准组基本相同，而 60 d 强度略超过基准组。水化热抑制剂掺量为 0.4%时强度规律与掺量 0.2%类似。当水化热抑制剂掺量达到 0.6%时，混凝土的 3 d 强度有大幅下降，仅为基准组的 74%；随龄期增加，与基准组的强度差异逐渐减小，60 d 强度与基准组基本无差异。上述结果表明，对于粉煤灰含量较高的胶凝材料配制的混凝土，水化热抑制剂对其早期强度发展有明显负面影响；粉煤灰含量较低时，水化热抑制剂对混凝土的早期强度负面影响较小；随着龄期增长，水化热抑制剂带来的负面影响可以得到一定程度的恢复。

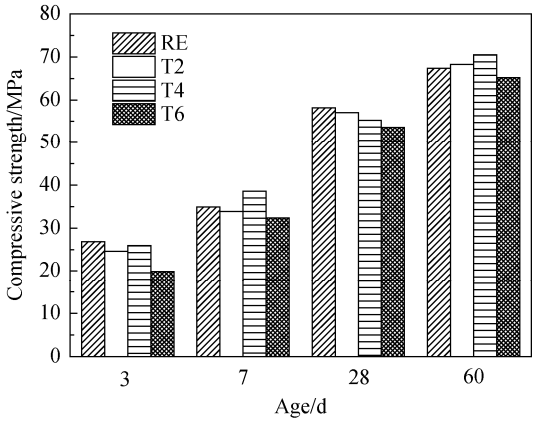


图 8 不同水化热抑制剂掺量的混凝土在不同龄期时的抗压强度

Fig. 8 Compressive strength of concrete with different dosages of TRI in different ages

上述混凝土在各龄期下的弹性模量测试结果见图 9。水化热抑制剂掺量对混凝土的弹性模量的影响规律与强度相似。在 3 d 龄期，任何掺量的水化热抑制剂均会使混凝土的弹性模量下降，且水化热抑制剂掺量越高，弹性模量的下降幅度也越大。而随着龄期的增加，水化热抑制剂对混凝土弹性模量的影响逐渐减小。当龄期达到 60 d 时，水化热抑制剂对混凝土弹性模量的影响已不显著。

掺加水化热抑制剂的混凝土早期强度和弹性模量有所降低，这与水泥-粉煤灰胶凝材料的水化特性变化规律相符。较低的早期力学性能使混凝土的拆模时间延后，但增加了混凝土的变形能力，可消散结构内部积蓄的温度应力，降低混凝土的开裂风险。

2.5 混凝土的干燥收缩

混凝土的干燥收缩试验结果如图 10 所示，胶凝材料的组成与前述各组一致。各组试样在 40 d 的收缩应变值在 274～439 微应变范围内。水化热抑制剂

的掺量对混凝土的干缩值有明显影响。随着水化热抑制剂掺量的增加，混凝土的收缩应变也随之增加。当水化热抑制剂掺量为 0.2%时，40 d 收缩应变较基准组增加 79 微应变；更大掺量组的 40d 收缩应变的增加与抑制剂的掺量近似呈线性关系，水化热抑制剂掺量为 0.6%时，收缩应变增大到 439 微应变。

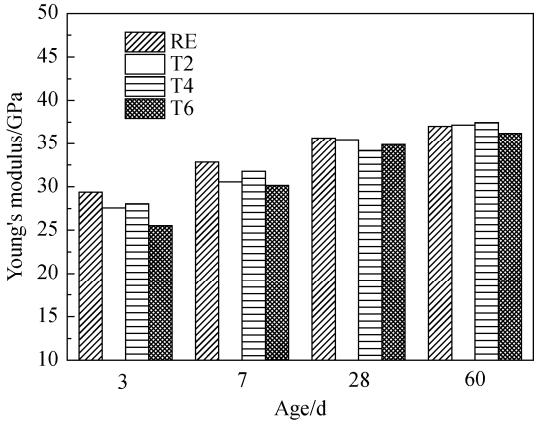


图 9　不同水化热抑制剂掺量的混凝土在不同龄期时的弹性模量

Fig. 9　Young's modulus of concrete with different dosages of temperature rising inhibitor at different ages

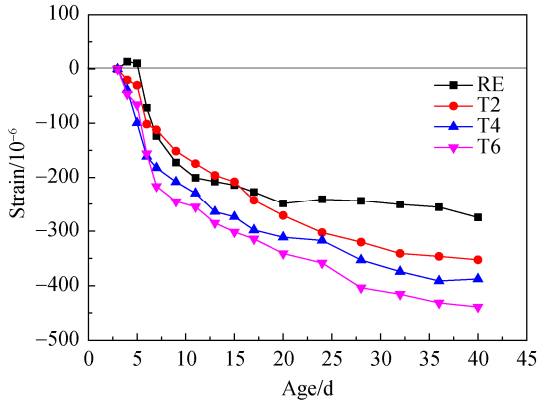


图 10　不同水化热抑制剂掺量的混凝土的干燥收缩曲线

Fig. 10　Drying shrinkage of concrete with different dosages of temperature rising inhibitor

从干燥收缩发展趋势来看，基准组的收缩主要发生在前 20 d，且有约一半的收缩应变发生在拌合后的 7 d 内，20 d 之后的收缩应变发展缓慢。掺加水化热抑制剂后，体积收缩较基准组持续时间更长，收缩曲线平缓段出现时间明显延后。水化热抑制剂对混凝土干燥收缩的影响可以归因于其对胶凝材料水化的抑制作用。水化产物生成速率减慢，增加了混凝土早期的内部连通孔的孔隙率，进而导致混凝土在干燥环境中混凝土失水量增大，干燥收缩变大。

3　结论

1) 粉煤灰和水化热抑制剂均能降低胶凝材料整体的水化放热速率和早期放热量。粉煤灰的降低放热作用来源于其早期反应惰性，水化热抑制剂的降低放热作用来源于其对水泥水化过程的干预。由于粉煤灰的存在可以提高水化热抑制剂相对于水泥的占比，水化热抑制剂在含有粉煤灰的胶凝材料中的热抑制效果比在纯水泥体系中更好，粉煤灰和水化热抑制剂在降低胶凝材料放热的效果上存在协同作用。

2) 掺加水化热抑制剂的胶凝材料在早期水化程度较低，后期与基准组差距逐渐缩小。

3) 水化热抑制剂降低了混凝土的温升速率，延后了混凝土开始快速温升的时间，对于混凝土的最终温升值影响较小。

4) 适量的水化热抑制剂对粉煤灰混凝土力学性能的负面影响主要发生在早龄期，受抑制的混凝土的力学性能会随龄期增长得到相当程度的恢复。

5) 水化热抑制剂使混凝土在干缩测试环境下的收缩应变更大，因此水化热抑制剂的使用为混凝土早期湿养护提出了更高要求。

参考文献:

[1] MARUYAMA I, LURA P. Properties of early-age concrete relevant to cracking in massive concrete[J]. Cem Concr Res, 2019, 123, 105770. doi:10.1016/j.cemconres.2019.05.015.

[2] 杨路. 地下连续墙施工风险管理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
YANG Lu. Study and research on risk management of diaphragm wall construction (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2016.

[3] NEVILLE A M. Properties of Concrete[M]. 5th Edition. United Kingdom: Wiley, 2011: 97–114.

[4] 朱为勇. 大掺量粉煤灰混凝土热学性能研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2013.
ZHU Weiyong. Study on thermal properties of concrete with high volume of fly-ash (in Chinese, dissertation). Xianyang: Northwest A&F University, 2013.

[5] 刘宝举, 周士琼, 谢友均, 等. 掺粉煤灰复合超细粉高性能混凝土的性能[J]. 建筑材料学报, 2000(2): 124–128.
LIU Baoju, ZHOU Shiqiong, XIE Youjun, et al. J Build Mater (in Chinese), 2000(2): 124–128.

[6] 柯国军, 杨晓峰, 彭红, 等. 化学激发粉煤灰活性机理研究进展[J]. 煤炭学报, 2005, 3: 366–370.
KE Guojun, YANG Xiaofeng, PENG Hong, et al. J China Coal Soc (in Chinese), 2005, 3: 366–370.

[7] 李茂辉, 杨志强, 王有团, 等. 粉煤灰复合胶凝材料充填体强度与水化机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(4): 650–655+695.
LI Maohui, YANG Zhiqiang, WANG Youtuan, et al. J China Univ Min Technol (in Chinese), 2015, 44(4): 650–655+695.

[8] GIERGICZNY Z. Fly ash and slag[J]. Cem Concr Res, 2019, 124, 105826. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105826.

[9] DESCHNER F, WINNEFELD F，LOTHENBACH B, et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(10): 1389–1400.

[10] ZHANG H, WANG W B, LI Q L, et al. A starch-based admixture for reduction of hydration heat in cement composites[J]. Constr Build Mater, 2018, 173: 317–322.

[11] ZHANG H, LI L, FENG P, et al. Impact of temperature rising inhibitor on hydration kinetics of cement paste and its mechanism[J]. Cem Concr Compos, 2018, 93: 289–300.

[12] YAN Y，OUZIA A, YU C, et al. Effect of a novel starch-based temperature rise inhibitor on cement hydration and microstructure development[J]. Cem Concr Res, 2020, 129: 105961. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105961.

[13] ZHANG H, LI L, WANG W B, et al. Effect of temperature rising inhibitor on expansion behavior of cement paste containing expansive agent[J]. Constr Build Mater, 2019, 199: 234–243.

[14] 卞桂荣, 谷坤鹏, 陈剑, 等. 水化热抑制剂和抗裂剂对混凝土基本性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2019, 46(10): 152–156+161.
BIAN Guirong, GU Kunpeng, CHEN Jian, et al. New Build Mater (in Chinese), 2019, 46(10): 152–156+161.

[15] 李响, 高志扬, 章鹏, 等. 水化热抑制剂和氧化镁对水工自密实混凝土性能的影响[J].混凝土与水泥制品, 2019, 10: 6–9.
LI Xiang, GAO Zhiyang, ZHANG Peng, et al. China Concr Cem Prod (in Chinese), 2019, 10: 6–9.

[16] 吴翠娥, 刘虎, 李磊, 等. 水化热抑制剂对膨胀砂浆早期性能的影响[J]. 商品混凝土, 2015, 10: 27–29.
WU Cuie, LIU Hu, LI Lei, et al. Ready-Mixed Concr (in Chinese), 2015, 10: 27–29.

[17] 王亚西, 何贝贝. 水化热抑制剂对混凝土结构温度场的尺寸效应分析[J]. 建材世界, 2019, 40(04): 14–18+27.
WANG Yaxi, HE Beibei. World Build Mater (in Chinese), 2019, 40(04): 14–18+27.

[18] 何贝贝, 侯维红, 纪宪坤, 等. 水化热抑制剂对大体积混凝土温度裂缝的影响研究[J].新型建筑材料, 2018, 45(11): 123–126+138.
HE Beibei, HOU Weihong, JI Xiankun, et al. New Build Mater (in Chinese), 2018, 45(11): 123–126+138.

[19] 郝兵, 赵文丽, 臧圣国. 水化热抑制剂对大体积混凝土性能的影响研究[J]. 建筑技术, 2017, 48(10): 1073–1075.
HAO Bing, ZHAO Wenli, ZANG Shengguo. Archit Technol (in Chinese), 2017, 48(10): 1073–1075.

[20] SMITH B J, ROBERTS L R, FUNKHOUSER G P, et al. Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries[J]. Langmuir Acs J Surfaces Colloids, 2012, 28(40): 14202–14217.

[21] SMITH B J, RAWAL A, FUNKHOUSER G P, et al. Origins of saccharide-dependent hydration at aluminate, silicate, and aluminosilicate surfaces[J]. Proc Nat Acade Sci, 2011, 108(22): 8949–8954.

[22] 李全龙, 李磊, 王文彬, 等. 一种混凝土裂缝抑制剂的制备方法[P]. CN Patent, 106008865A. 2016–10–12.
LI Quanlong, LI Lei, WANG Wenbin, et al. A preparation method of concrete cracking inhibitor (in Chinese). CN Patent, 106008865A. 2016–10–12.

[23] JANSEN D, GOETZN F, LOTHENBACH B, et al. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD[J]. Cem Concr Res, 2012, 42: 134–138.

[24] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advance in understanding hydration of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 38–56.

[25] 田培. 混凝土外加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 72–105.

[26] 钱觉时. 粉煤灰特性与粉煤灰混凝土[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 80–81.

[27] Nalet C, Nonat A. Effects of functionality and stereochemistry of small organic molecules on the hydration of tricalcium silicate[J]. Cem Concr Res, 2016, 87: 97–104.