第 49 卷第 11 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 11
2021 年 11 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　November，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210042

钙镁膨胀剂和温升抑制剂对水泥浆体早龄期水化特性影响

赵海涛[1,2]，相　宇[1]，刘加平[2]，陈晓东[1,3]，徐　文[2]，李　华[2]

(1. 河海大学土木与交通学院，南京 210098；2. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189；
3. 中交城市投资控股有限公司，广州 510623)

摘　要：采用低场核磁共振技术研究了钙镁膨胀剂及其与温升抑制剂(TRI)复掺对水泥浆体早龄期水化的影响。结果表明：随着钙镁膨胀剂掺量的增加，诱导期横向弛豫 T_2 信号量降低，稳定期 T_2 信号量升高。复掺钙镁膨胀剂和 TRI 的水泥浆体随钙镁膨胀剂掺量的变化趋势与单掺钙镁膨胀剂时相似，但随 TRI 掺量的增加，水泥浆体的加速期和减速期显著延长，水化速率明显下降。养护温度对掺钙镁膨胀剂和 TRI 的水泥浆体的水化影响较大，养护温度促进了 TRI 的溶解与扩散，在加速期进一步降低了水化速率。

关键词：钙镁膨胀剂；温升抑制剂；双重调控；水化；低场核磁共振
中图分类号：TU528. 41　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)11–2509–09
网络出版时间：2021–10–11



Influences of Calcium Oxide-Magnesium Oxide Blended Expansive Agent and Temperature Rising Inhibitor on Hydration Characteristic of Early-Age Cement Paste

ZHAO Haitao[1,2], *XIANG Yu*[1], *LIU Jiaping*[2], *CHEN Xiaodong*[1,3], *XU Wen*[2], *LI Hua*[2]
(1. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;
3. China Communications Construction Company Urban Investment Holding Co. Ltd, Guangzhou 510623, China)

Abstract: The effects of CaO-MgO blended expansive agent (CMEA) and temperature rising inhibitor (TRI) on the hydration of cement paste were investigated by low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy. The results show that the transversal relaxation (T_2) intensity increases in the dormant period and decreases in the steady period with the increase of CMEA content. The change of cement paste containing CMEA and TRI with CMEA content is similar to that of cement paste containing CMEA addition only. However, the duration of the acceleration period and deceleration period increase, and the hydration rate decrease evidently with increasing the TRI content. Moreover, curing temperature has an effect on the hydration with the combination of CMEA and TRI, and a high curing temperature promotes the dissolution and diffusion of TRI, resulting in a further decrease of hydration rate in the acceleration period.

Keywords: calcium oxide-magnesium oxide blended expansive agent; temperature rising inhibitor; dual regulation; hydration; low-field nuclear magnetic resonance spectroscopy

高强高性能混凝土由于其优异的工作性能、力学性能及抗渗、抗冻等优点在工程中被广泛应用。然而，高强高性能混凝土水胶比低、胶凝材料用量多，导致水化放热集中、速率大，产生较大的温升温降和自收缩，在内外约束下早期收缩开裂问题突出[1]，严重影响混凝土结构的耐久性和运行安全。

掺加膨胀剂是工程中补偿混凝土收缩、降低开裂风险有效的方法之一。其中氧化钙类膨胀剂(CEA)由于水化需水量少、对环境湿度要求低等特点，在混凝土裂缝控制中应用日益广泛。但 CEA 水化膨胀温度敏感性强、存在膨胀过快问题，其膨胀历程与混凝土弹模和结构刚度发展不匹配，影响其有效膨

收稿日期：2021–01–13。　修订日期：2021–04–12。
基金项目：国家自然科学基金项目(51878245，U1965105)；国家重大研发计划项目(2017YFB0310100)。
第一作者：赵海涛(1978—)，男，博士，副教授。
通信作者：刘加平(1967—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–01–13.　**Revised date:** 2021–04–12.
First author: ZHAO Haitao(1978–), male, Ph. D., Associate Professor.
E-mail: zhaoht@hhu.edu.cn
Correspondent author: LIU Jiaping(1967–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: 101011659@seu.edu.cn

胀的建立[2]。如何在高强高性能混凝土结构温度条件下调控 CEA 的膨胀历程，是发挥 CEA 膨胀效能的关键。研究表明，采用水化温升抑制剂(TRI)可以调控水泥水化放热过程，减小放热速率和放热峰值，降低温峰，减小混凝土结构最高温度和内外温差[3–4]，进而降低和延缓 CEA 水化速率，有助于 CEA 建立有效膨胀。然而，CEA 膨胀一般发生在混凝土温升阶段，在温降阶段补偿收缩作用有限[5]。氧化镁膨胀剂(MEA)具有延迟膨胀特性，在温降阶段能够有效补偿收缩[6]。利用 CEA 和 MEA 不同膨胀特性，可以实现分阶段、全过程补偿收缩，解决膨胀剂膨胀历程与混凝土温度收缩、自收缩不匹配问题[7]。因此，钙镁膨胀剂与 TRI 复合使用，一方面可以调控高强高性能混凝土温度历程；另一方面可以进而调控膨胀剂膨胀历程，从而实现基于温度场和膨胀历程双重调控、达到实现膨胀剂膨胀历程与混凝土温度及自收缩匹配的目标。

然而该领域目前研究多集中在力学性能、体积变形等宏观性能方面[8]。混凝土宏观性能演变与其水化特性密切相关，但钙镁膨胀剂及其与 TRI 复掺对水泥基材料水化规律影响还有待深入研究。前期研究结果表明，基于低场核磁共振技术的横向弛豫(T_2)时间，可探测水泥浆体内可蒸发水分含量及其演变，从而对水化过程进行表征，且具有非侵入性、可连续测量等优点[9]。因此，基于低场核磁共振技术，研究了钙镁膨胀剂及其与 TRI 复掺以及不同养护温度对早龄期水泥浆体水化影响规律。

1 实验

1.1 原材料及配合比

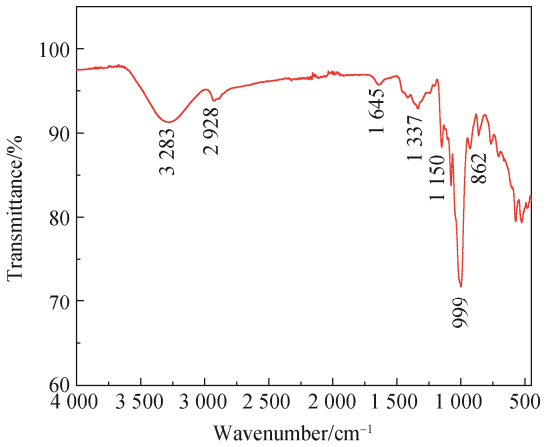
采用南京-江南小野田公司生产的 P Ⅱ 52.5 型硅酸盐水泥，比表面积为 377 m^2/kg。采用江苏苏博特新材料股份有限公司生产的 CEA、MEA 和 TRI。依据 GB23439–2009，CEA 水养 7 d 的限制膨胀率为 0.18%。根据柠檬酸测试法，MEA 活性为 120 s。水泥、CEA 和 MEA 的化学组成见表 1。TRI 基于淀粉材料合成，其平均分子质量为 500~3 000 g/mol。TRI 的功能团采用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)进行测定，结果如图 1 所示。图 1 中 3 283 cm^{-1} 处的宽峰主要是由于羟基(—OH)的伸缩振动，表明 TRI 含有大量的亲水羟基；2 928 cm^{-1} 处的弱吸收带主要由于 TRI 中 C—H 的伸缩振动；1 645~1 337 cm^{-1} 之间的吸收峰可归因于淀粉的糖环振动，1 150 cm^{-1} 和 862 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 TRI 中的 C—O 和 C—O—C 的伸缩振动。试样水胶比均为 0.35，CEA 和 MEA 等质量混合作为钙镁复合膨胀剂(CMEA)并等质量替代水泥，TRI 采用外掺法。现代混凝土内部温度一般较高，试验基准养护温度设为 40 ℃，另设 20 ℃和 60 ℃养护进行对比。试验条件及配合比见表 2。

表 1 材料的化学组成

Table 1 Chemical components of materials *w*/%

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	TiO_2	LOI
Cement	19.53	4.31	2.89	63.84	0.89	0.13	0.64	2.53	0.26	3.03
CEA	3.31	4.83	1.18	82.62	1.23	0.30	0.44	2.52		2.34
MEA	4.57	0.82	1.52	3.73	88.36			0.09		0.43

w is mass fraction. CEA and MEA are calcium oxide and magnesium oxide expansive agent, respectively.



TRI is temperature rising inhibitor.

图 1 分辨率为 0.4 cm^{-1} 的 FTIR 光谱下的 TRI(溴化钾粉末稀释)

Fig. 1 FTIR spectrum of TRI with a resolution of 0.4 cm^{-1} (palletized with KBr powder)

表 2 试验配合比及温度

Table 2 Experiment temperatures and mix proportion

Sample	Mix proportion/(kg·m^{-3})				Curing
	Cement	CMEA	TRI	Water	temperature/℃
WC035	1 444	0	0	506	40
CMEA02	1 415	28.88	0	506	40
CMEA04	1 386	57.76	0	506	40
CMEA02TRI015	1 415	28.88	2.17	506	40
CMEA04TRI015	1 386	57.76	2.17	506	40
CMEA02TRI030	1 415	28.88	4.33	506	40
T20	1 415	28.88	2.17	506	20
T60	1 415	28.88	2.17	506	60

CMEA—CEA and MEA blended expansive agent.

1.2 制备与养护

按照 GB/T1346—2011 规定的以下程序进行制备。按照表 2 将钙镁膨胀剂和 TRI 与水泥在搅拌机中混合均匀，倒入称好的水，立即开始计时，慢搅 120 s，停止 10 s，再快搅 120 s。在浆体搅拌均匀后，

将其倒入长 60 mm、直径为 22 mm 的玻璃试管中。试管中的浆体高度保持在 20~30 mm，且装入时应避免浆体或水沾到试管壁。将试管密封后放入对应养护温度的养护箱中进行养护。

1.3 测试方法

采用 PQ001 型低场核磁共振分析仪进行 T_2 测试。仪器的磁场强度和磁场频率分别为 0.42 T 和 18 MHz，仪器探头线圈内温度为(32±0.02) ℃。测试采用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)脉冲序列，其测试参数见表 3。水泥浆体在早期水化速度较快，前 3 d 每隔 15 min 测试 1 次，之后测试间隔设为 1 h。采用 XRD 对 WC035、CMEA04 和 CMEA04TRI015 在 10 h 和 96 h 时的矿物组成进行测试，并基于 α-Al_2O_3 内标采用 Rietveld 法计算试样中 $Ca(OH)_2$ 和 MgO 含量。

表 3　低场核磁共振分析仪测量参数

Table 3　Parameters of LF-NMR analyser

TD	SW	RFD	TW	RG1	DRG1	PRG	NS	NECH	TE	DL1
Auto set	200	0.020	200	10	3	2	16	500	0.11	500

TD: Time domain data size; SW: Spectral width, kHz, RFD: Radio frequency delay, ms; TW: Recycle delay, ms; RG1: Regulate analog gain 1; DRG1: Regulate digital gain 1; PRG: Pre-amplified receiver gain; NS: Scanning number, NECH: Echo number; TE: Pulse gaps between π and π, ms; DL1: Pulse gaps between π/2 and π, μs.

2　结果与讨论

2.1　钙镁膨胀剂对水泥浆体水化的影响

水泥水化过程中，H 质子信号源可分为化学结合水、毛细孔水、凝胶孔水以及 C–S–H 层间水[10]。Bligh 等[11]研究表明，CPMG 序列测得的 T_2 信号为凝胶孔水和毛细孔水的 T_2 总信号量。依据 She 等[12]提出的孔径和 T_2 之间的关系，本次试验的水泥基材料典型核磁 T_2 谱如图 2 所示。根据 Jennings 等[13]和 Arnaud 等[14]的研究，凝胶孔与毛细孔的临界孔径可认为是 10 nm。则图 2 中临界孔径 10 nm 左侧为凝胶孔水信号，右侧为毛细孔水信号；曲线下方左侧和右侧面积分别代表凝胶孔水和毛细孔水的信号量，总面积则为凝胶孔水和毛细孔水的总信号量。各工况典型测试龄期的 T_2 谱见图 3，将不同时刻的总信号量和凝胶孔信号量关于龄期作图即可得到水化曲线，即如图 4 等所示。

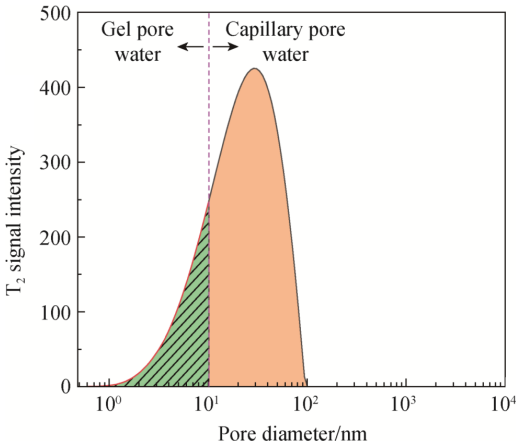


图 2　凝胶孔水与毛细孔水的信号区分示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the gel pore water and capillary pore water singal distinguishment

基于经典的水化阶段划分方法和前期研究[9]，根据 T_2 信号将水化过程划分为：Ⅰ诱导期，Ⅱ加速期，Ⅲ减速期，Ⅳ稳定期。不同钙镁膨胀剂掺量的水泥浆体的水化曲线如图 4 所示。表 4 列举了不同钙镁膨胀剂掺量的水泥浆体水化各阶段的起止时间。由图 4 可知，WC035、CMEA02 和 CMEA04 的 T_2 信号量随水化时间持续降低，呈现相同的变化趋势。在诱导期，由于水泥颗粒快速溶解并剧烈反应，T_2 信号量快速下降；随后 T_2 信号量趋于暂时的平缓，原因在于根据经典溶解理论，水泥颗粒的溶解速率与溶液中离子的欠饱和度呈非线性关系，当溶液中的离子趋于饱和时水泥颗粒溶解速率减缓，从而 T_2 信号下降速率减慢。在减速期，曲线上出现了 1 个肩峰，这是由于水泥中残留的 C_3A 和 AFt 反应生成了 AFm[15]，该现象与 Faure 等[16]研究一致。随后，T_2 信号量逐渐下降并趋于稳定。

在诱导期，T_2 信号量随着钙镁膨胀剂掺量增加而增大，其原因在于钙镁膨胀剂等质量替代水泥，而单位质量钙镁膨胀剂的水化耗水量小于水泥[17]。当钙镁膨胀剂掺量从 0 增加到 2%和 4%时，诱导期分别缩短了 16.0%和 20.3%。这是因为膨胀剂组分中 CaO 溶解于水，增大了孔隙溶液中的 Ca^{2+}浓度，Ca^{2+}达到过饱和所需时间缩短，进而诱导期缩短。WC035、CMEA02 和 CMEA04 在加速期前半段几乎保持平行下降，而后半段(约 5 h)3 者的总 T_2 信号量逐渐接近，这是由于在 40 ℃养护下，钙镁膨胀剂中的 CaO 组分由于高温养护快速水化耗水的结果。图 5 为 WC035 与 CMEA04 分别在 10 h 和 96 h 的 XRD 谱。采用 Rietveld 法计算试样中 $Ca(OH)_2$ 含量，发现水化 10 h 时 WC035 与 CMEA04 中的 $Ca(OH)_2$ 含量分别为 8.55%和 9.27%，掺 4%钙镁膨胀剂的试样 CMEA04 中 $Ca(OH)_2$ 含量较控制组 WC035 增加了 0.72%。而在 96 h 时，CMEA04 中 $Ca(OH)_2$ 含量为 9.39%，较 10 h 时的 9.27%增加仅为 0.12%，表明膨胀剂组分中的 CaO 在本实验条件下，在水化早期就开始水化且水化速率较快。

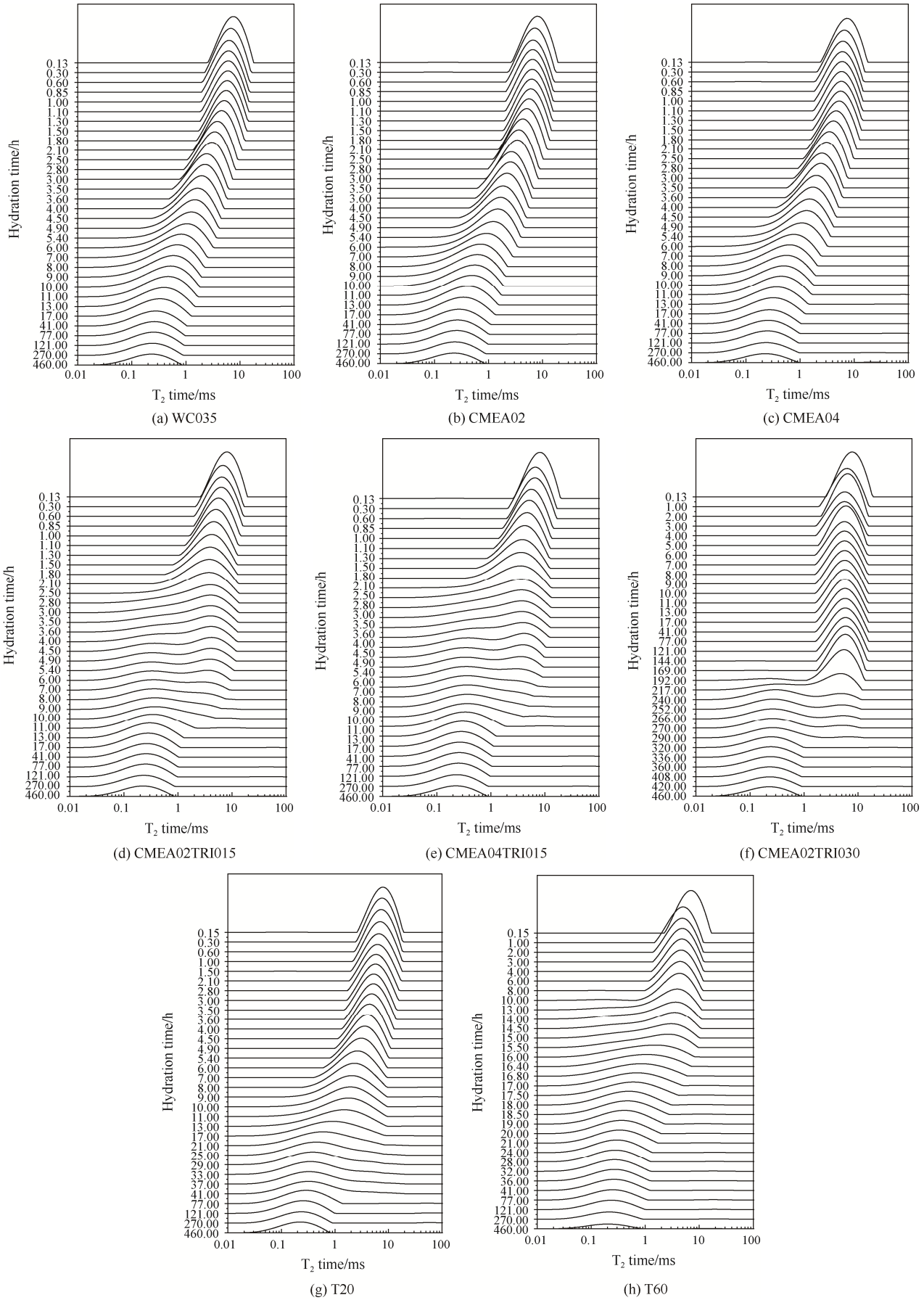


图 3 各试验工况不同龄期的 T_2 时间谱

Fig. 3 Transversal relaxation T_2 time spectra of samples at different age

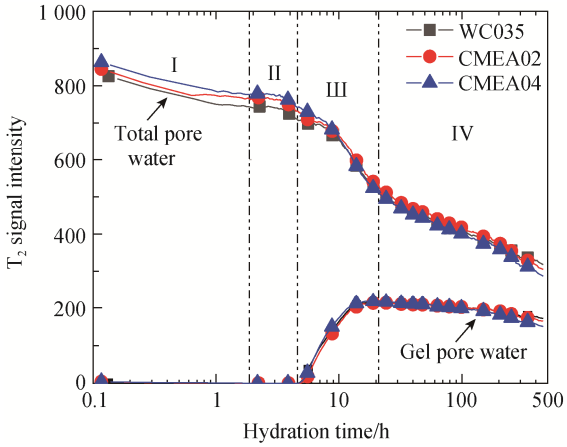


图 4　不同钙镁膨胀剂掺量水泥浆体水化曲线

Fig. 4　Hydration curves of cement paste with different CMEA contents

表 4　不同钙镁膨胀剂掺量水泥浆体水化各阶段起止时间

Table 4　Period division during hydration of cement paste with different CMEA contents

Sample	Beginning and ending times for the four periods (duration)/h			
	Induction period	Acceleration period	Deceleration period	Steady period
WC035	0–1.87 (1.87)	1.87–4.60 (2.73)	4.60–21.06 (16.46)	Started at 21.06
CMEA02	0–1.57 (1.57)	1.57–4.86 (3.29)	4.86–25.27 (20.41)	Started at 25.27
CMEA04	0–1.49 (1.49)	1.49–4.99 (3.50)	4.99–23.85 (18.86)	Started at 23.85

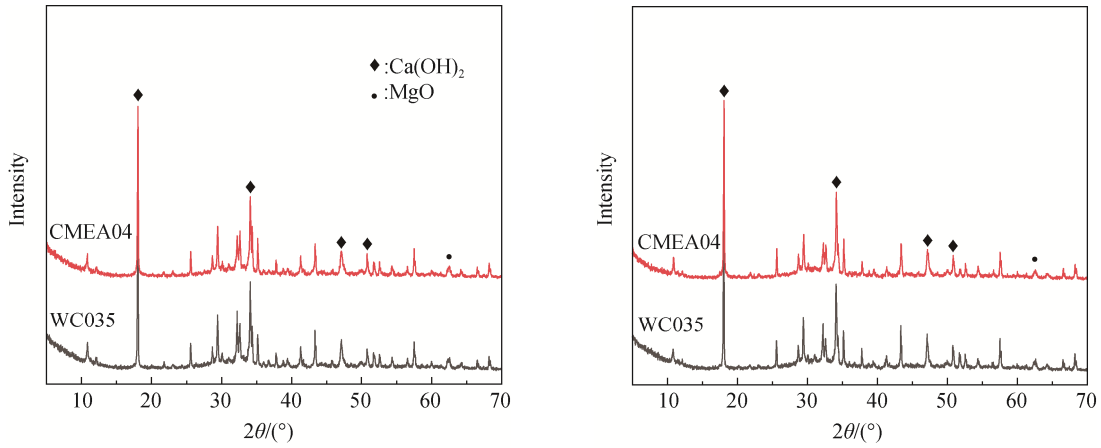


图 5　10 h 和 96 h 龄期 WC035 和 CMEA04 的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of WC035 and CMEA04 at 10 h and 96 h

减速期时，WC035、CMEA02 和 CMEA04 的总 T_2 信号量趋于相同(约 10 h)，原因如上文所述 CaO 组分水化快速耗水且 CaO 掺量越大水分消耗越大。如图 4 所示，随着水化的进行，WC035、CMEA02、CMEA04 的凝胶孔水的信号量持续增加，并在减速期结束时分别达到 215.3、215.1 和 218.2(无量纲，并按照试样质量归一化)，差别不大，表明钙镁膨胀剂的掺入对凝胶孔总量影响不大。随后，凝胶孔水信号量开始衰减，并且在约 100 h 后随钙镁膨胀剂掺量的增加而降低。在稳定期，T_2 信号量下降幅度微弱，发展趋于稳定。在该阶段，由于缺水，C–S–H 外部生长受限，在 C–S–H 内部填充和自干燥共同作用下，凝胶孔水和毛细孔水信号量缓缓降低。值得注意的是，3 条曲线再次分离且随着钙镁膨胀剂掺量的增加总信号量降低，这是由于在 40 ℃高温养护下，钙镁膨胀剂中氧化镁组分水化活性较高并与水反应生成 $Mg(OH)_2$。同样，采用 Rietveld 法计算试样中 MgO 含量，10 h 时 CMEA04 与 WC035 中 MgO

含量分别为 0.73%和 0.24%，差值为 0.49%；而 96 h 时 CMEA04 与 WC035 中 MgO 含量分别 0.30%和 0.12%，差值为 0.18%，CMEA04 中 MgO 含量有所减少，表明在本试验条件下膨胀剂组分中 MgO 在一定龄期后才开始参与水化反应生成 $Mg(OH)_2$。值得注意的是，尽管由于试样中 MgO 含量相对较低，计算的 MgO 含量有一定误差，但其计算结果仍能够给出其变化趋势与规律性。

2.2 钙镁膨胀剂和 TRI 复掺对水泥浆体水化的影响

钙镁膨胀剂和 TRI 复掺的试样水化曲线如图 6 和图 7 所示。表 5 和表 6 列举了各工况水化阶段的详细划分。如图 6 所示，CMEA02 和 CMEA02TRI015 呈现相似的变化趋势，而掺有 0.3%TRI 的水泥浆体在初始下降后约 200 h T_2 信号量才开始大幅下降。在诱导期，TRI 在孔隙液中溶解加剧了水分消耗，水泥浆体的 T_2 信号量随 TRI 掺量的增加而减小。相比于 CMEA02，CMEA02TRI015 与 CMEA02TRI030 诱导期分别延长了 50.3%和 55.4%。这是因为 TRI 溶解形成的大分子会吸附在 C-S-H 单元体表面，抑制 C-S-H 的成核与生长[3]。在加速期，T_2 信号量下降速率随水化时间逐渐增大，但 CMEA02 下降速率明显大于 CMEA02TRI015，CMEA02TRI30 甚至未表现出明显加速。在该阶段，试样信号量下降速率随 TRI 的掺入而降低，CMEA02 和 CMEA02TRI015 的平均速率分别为 12.2 和 8.1 h^{-1}。原因在于，TRI 溶解形成的糖链会吸附在 C–S–H 表面，部分 C–S–H 的成核与生长受阻，进而导致水化速率下降[3]；过量的 TRI 则会完全吸附水泥表面，致使水泥水化严重被抑制，如 CMEA02TRI030。

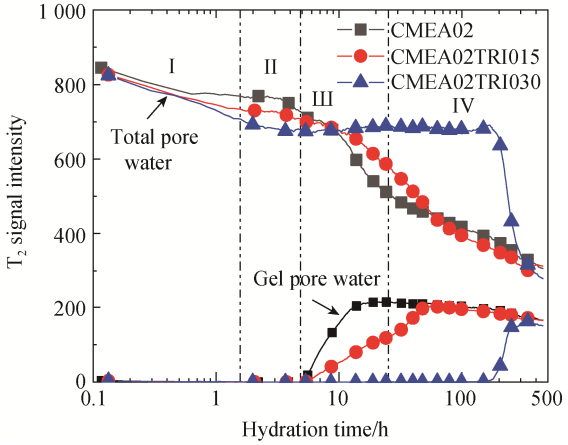


图 6 不同 TRI 掺量与 2%钙镁膨胀剂复掺的水泥浆体的水化曲线

Fig. 6 Hydration curves of cement paste with combination of 2% CMEA and different TRI contents

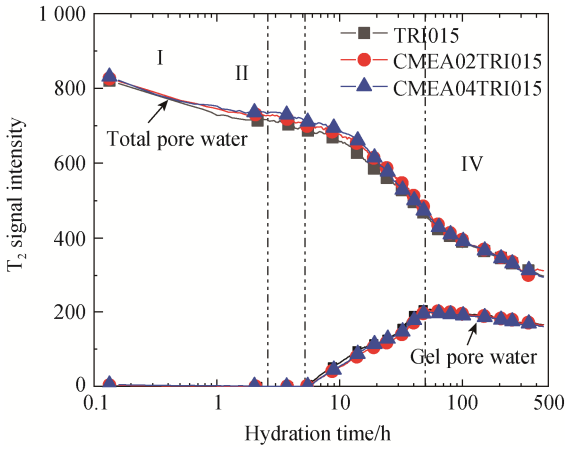


图 7 不同钙镁膨胀剂掺量与 0.15%TRI 复掺的水泥浆体的水化曲线

Fig. 7 Hydration curves of cement paste with the combination of 0.15% TRI and different CMEA contents

表 5 不同 TRI 掺量与 2%钙镁膨胀剂复掺的水泥浆体的水化各阶段起止时间

Table 5 Period division during hydration of cement paste with the combination of 2% CMEA and different TRI contents

Sample	Beginning and ending times for the four periods (duration)/h			
	Induction period	Acceleration period	Deceleration period	Steady period
CMEA02	0–1.57 (1.57)	1.57–4.86 (3.29)	4.86–25.27 (20.41)	Started at 25.27
CMEA02TRI015	0–2.36 (2.36)	2.36–5.39 (3.03)	5.39–55.13 (49.74)	Started at 55.13
CMEA02TRI030	0–2.44 (2.44)	2.44–156.98 (154.54)	156.98–317.59 (160.61)	Started at 317.59

表 6 不同钙镁膨胀剂掺量与 0.15%TRI 复掺的水泥浆体的水化各阶段起止时间

Table 6 Period division during hydration of cement paste with combination of 0.15% TRI and different CMEA contents

Sample	Beginning and ending times for the four periods (duration)/h			
	Induction period	Acceleration period	Deceleration period	Steady period
TRI015	0–2.59 (2.59)	2.59–5.22 (2.63)	5.22–49.53 (44.31)	Started at 49.53
CMEA02TRI015	0–2.36 (2.36)	2.36–5.39 (3.03)	5.39–55.13 (49.74)	Started at 55.13
CMEA04TRI015	0–2.39 (2.39)	2.39–5.66 (3.27)	5.66–53.17 (47.51)	Started at 53.17

在减速期，试样 T_2 信号量下降速率随 TRI 掺量的增加而降低，CMEA02、CMEA02TRI015 和 CMEA02TRI030 的 T_2 信号量平均下降速率为 10.8、5.0 h^{-1} 和 2.1 h^{-1}，且该阶段持续时间随 TRI 掺量的增加而增加。这些现象表明 TRI 可以显著延缓浆体水化，降低水化速率。另外，CMEA02、CMEA02TRI015 和 CMEA02TRI030 的凝胶孔水 T_2 信号量的平均增加速率分别为 10.5、4.1 h^{-1} 和 1.2 h^{-1}，进一步佐证了 TRI 降低水化速率的机制为 TRI 抑制了 C–S–H 的成核与生长。TRI 的掺入大大延迟了水泥浆体达到稳定期的时间。在 400 h，CMEA02 的毛细孔水(凝胶孔水)信号量为 146.7 (169.4)，CMEA02TRI015 和 CMEA02TRI030 的毛细孔水(凝胶孔水)信号量与之相比分别减少了 5.9% (1.3%)和 6.8% (8.5%)。该现象表明在水泥水化进入稳定期后，随 TRI 掺量的增加毛细孔水和凝胶孔水均降低，其原因为 TRI 吸附在水泥颗粒表面促进了均匀成核效应，且离子的均匀分布降低了片状 C–S–H 生长过程中发生畸变的概率[18–19]。

当钙镁膨胀剂与 0.15%TRI 复掺时，水泥浆体的水化随钙镁膨胀剂掺量的变化趋势与单掺钙镁膨胀剂时相似。如图 7 所示，随着钙镁膨胀剂掺量的增加，总 T_2 信号量增加，随后在减速期(10 h 后)逐渐接近并在稳定期(约 60 h)趋于重合。对于减速期和稳定期，钙镁膨胀剂和 TRI 复掺的水泥浆体明显晚于单掺钙镁膨胀剂的水泥浆体，表明 TRI 的掺入抑制了钙镁膨胀剂的水化。图 8 为 CMEA04 和 CMEA04TRI015 在 10 h 和 96 h 时的 XRD 谱。采用 Rietveld 法计算试样中 $Ca(OH)_2$ 含量，发现 10 h 时掺 0.15%TRI 的 CMEA04TRI015 试样中的 $Ca(OH)_2$ 含量为 3.98%，远低于同龄期未掺加 TRI 的试样 CMEA04 中 $Ca(OH)_2$ 含量 9.27%；而在 96 h 时，CMEA04TRI015 试样中 MgO 含量为 0.45%，高于 CMEA04 中 MgO 含量 0.30%，也说明了 TRI 的掺入会抑制钙镁膨胀剂的水化。此外，TRI015、CMEA02TRI015 和 CMEA04TRI015 的凝胶孔水信号量的平均增长速率分别为 4.7、4.1 h^{-1} 和 4.2 h^{-1}，远远小于单掺钙镁膨胀剂时增长速率，这是因为 TRI 抑制了 C–S–H 的成核与生长。

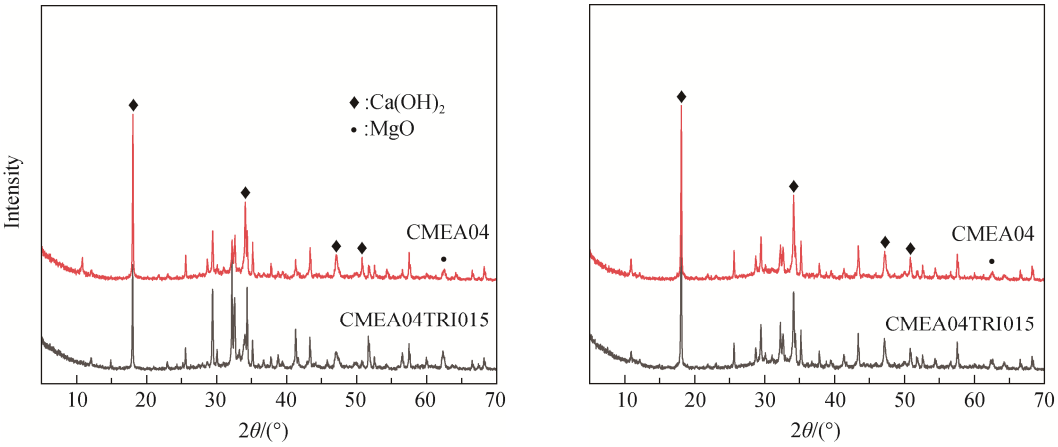


图 8　10 h 和 96 h 龄期 CMEA04 和 CMEA04TRI015 的 XRD 谱

Fig. 8　XRD patterns of CMEA04 and CMEA04TRI015 at 10 h and 96 h

2.3　养护温度对复掺钙镁膨胀剂和 TRI 水泥浆体水化的影响

图 9 为复掺 2%钙镁膨胀剂和 0.15%TRI 的水泥浆体在不同养护温度下的水化曲线，其水化阶段的详细划分列于表 7。在整个水化过程中，随着养护温度的提高，试样 T_2 信号量降低。在诱导期，诱导期持续时间随温度升高而明显降低。这是因为养护温度越高，水泥和膨胀剂等胶凝材料溶解越快，使得浆体孔隙溶液中的 Ca^{2+} 更快地饱和，导致诱导期持续时间缩短。浆体进入水化加速期后，T_2 的总信号量下降速率逐渐变大，T20、CMEA02HR015 和 T60 的 T_2 信号量平均下降速率为 5.1、8.1 h^{-1} 和 2.3 h^{-1}。养护温度为 40 ℃时水泥浆体加速期水化速率最快，60 ℃时最慢。一方面是因为高温加速了水泥和膨胀剂的水化，但另一方面 TRI 在 60 ℃高温下快速水解并扩散，更大程度的抑制了水化。

进入减速期后，T_2 信号量下降速率达到峰值后开

始下降。此阶段 T20、CMEA02TRI015 和 T60 的 T_2 信号量平均下降速率为 3.5、5.0 h^{-1} 和 12.1 h^{-1}，随养护温度的升高而增大。该现象是由于 TRI 溶解形成的糖链抑制了 C–S–H 的生长，而在 60 ℃高温养护下 TRI 快速溶解并在减速期之前就消耗殆尽，从而对减速期影响微弱。此外，在该阶段 T20、CMEA02HR015 和 T60 的凝胶孔水信号量的平均增长速率为 2.4、4.1 h^{-1} 和 8.3 h^{-1}，随养护温度的升高而增大。在稳定期(400 h 以后)，40 和 60 ℃养护条件下的凝胶孔水(毛细孔水)信号量较 20 ℃养护分别减少了 7.9% (7.0%)和 51.9% (47.0%)，这主要是由于高温养护大大加速了水化，且温度越高加速作用越明显[20]。

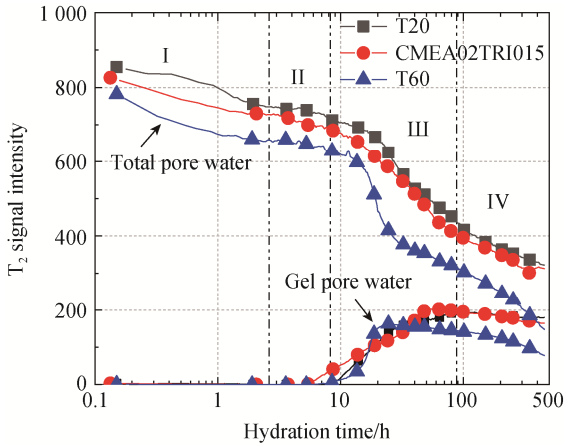


图 9 不同养护温度下复掺 TRI 和钙镁膨胀剂的水泥浆体的水化曲线

Fig. 9 Hydration curves of cement paste with the combination of TRI and CMEA in different curing temperature

表 7 不同养护温度下复掺 TRI 和钙镁膨胀剂的水泥浆体的水化各阶段起止时间

Table 7 Period division during hydration of cement paste with combination of TRI and CMEA at different curing temperature

Sample	Beginning and ending times for the four periods (duration)/h			
	Induction period	Acceleration period	Deceleration period	Steady period
T20	0–2.62 (2.62)	2.62–8.22 (5.60)	8.22–88.09 (79.87)	Started at 88.09–
CMEA02TRI015	0–2.36 (2.36)	2.36–5.39 (3.03)	5.39–55.13 (49.74)	Started at 55.13–
T60	0–2.09 (2.09)	2.09–5.25 (3.16)	5.25–24.49 (19.24)	Started at 24.49–

3 结论

1) 钙镁膨胀剂的掺加能够增大水泥浆体孔隙液中 Ca^{2+}浓度，缩短诱导期的持续时间。随钙镁膨胀剂掺量的增加，诱导期总 T_2 信号量增加，稳定期总 T_2 信号量降低。凝胶孔水信号峰值随钙镁膨胀剂掺量变化较小，而在稳定期凝胶孔水信号随钙镁膨胀剂掺量增加而降低。

2) TRI 可有效降低水泥浆体水化峰值并延迟其出现龄期。随着 TRI 掺量增加，复掺钙镁膨胀剂和 TRI 的水泥浆体加速期和减速期明显延长，总信号量下降速率和凝胶孔水生成速率显著降低。此外，复掺时浆体水化行为随钙镁膨胀剂掺量的变化趋势与单掺钙镁膨胀剂时基本相同，但钙镁膨胀剂水化被 TRI 抑制，水化时间略延迟。

3) 养护温度对复掺钙镁膨胀剂和 TRI 的水泥浆体的水化有较大影响。高温养护加速了水泥浆体的水化进程，缩短了各个水化阶段的持续时间。在 60 ℃养护下，TRI 快速溶解，在加速期严重抑制了 C–S–H 的成核与生长，而在减速期 TRI 几乎消耗殆尽，抑制作用微弱。

参考文献:

[1] 田倩, 孙伟, 缪昌文, 等. 高性能混凝土自收缩测试方法探讨[J]. 建筑材料学报, 2005(1): 85–92.
TIAN Qian, SUN Wei, MIAO Changwen, et al. J Build Mater(in Chinese), 2005(1): 85–92.

[2] LI H, LIU J P, WANG Y J, et al. Simplified chemo-mechanical model of hydration/expansion of calcium-oxide-type expansive agent in cement-based materials [J]. Mag Concr Res, 2020, 72(19): 1006–1015.

[3] 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.

[4] 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.

[5] CARBALLOSA P, GARCÍA CALVO J L, REVUELTA D, et al. Influence of cement and expansive additive types in the performance of self-stressing and self-compacting concretes for structural elements [J]. Constr Build Mater, 2015, 93(15): 223–229.

[6] 曹丰泽, 阎培渝. 混凝土膨胀剂水化特性与反应产物微观形貌的研究进展[J]. 电子显微学报, 2017, 36(2): 187–193.
CAO Fengze, YAN Peiyu. J Chin Electron Microscopy Soc(in Chinese), 2017, 36(2): 187–193.

[7] LI H , WANG Y , WANG Y , et al. Effect of CaO and MgO based expansive agent on deformation and mechanical properties of concrete-filled steel tubes[J]. Constr Build Mater, 2020, 250: 118723.

[8] 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.

[9] ZHAO H T, JIANG K D, DI Y F, et al. Effects of curing temperature and superabsorbent polymers on hydration of early-age cement paste containing a CaO-based expansive additive [J]. Mater Struct, 2019, 52(6): 108.

[10] BORTOLOTTI V, BRIZI L, BROWN R J S, et al. Nano and sub-nano multiscale porosity formation and other features revealed by 1 H NMR Relaxometry during cement hydration [J]. Langmuir, 2014, 30: 10871–10877.

[11] BLIGH M W, D'EURYDICE M N, LLOYD R R, et al. Investigation of early hydration dynamics and microstructural development in ordinary Portland cement using 1H NMR relaxometry and isothermal calorimetry [J]. Cem Concr Res, 2016, 83: 131–139.

[12] SHE A M, YAO W, YUAN W C. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance [J]. J Central South Univ, 2013, 20(4): 1109–1114.

[13] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II [J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289.

[14] MULLER A C A, SCRIVENER K L, GAJEWICZ A M, et al. Densification of C-S-H measured by 1H NMR relaxometry [J]. J Phys Chem C, 2013, 117(1): 403–412.

[15] TANG S W, ZHU H G, LI Z J, et al. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age [J]. Constr Build Mater, 2015, 75: 11–18.

[16] FAURE P F, RODTS S. Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes [J]. Magnetic Resonance Imag, 2008, 26(8): 1183–1196.

[17] MO L W, DENG M, TANG M S, et al. MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future [J]. Cem Concr Res, 2014, 57: 1–12.

[18] JUENGER M C G, JENNINGS H M. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes [J]. Cem Concr Res, 2002, 32: 393–399.

[19] GARTNER E M, KURTIS K E , MONTEIRO P J M. Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy [J]. Cem Concr Res, 2000, 30(5): 817–822.

[20] 阎培渝, 郑峰. 温度对补偿收缩复合胶凝材料水化放热特性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(8): 1006–1010.
YAN Peiyu, ZHENG Feng. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(8): 1006–1010.