

环糊精对铝酸三钙-石膏体系水化过程的影响

阎培渝, 陈炜一

(清华大学土木工程系, 北京 100084)

摘 要: 影响硅酸盐水泥早期放热特性的主要熟料矿物是铝酸三钙(C₃A)。为了深入研究可降低混凝土开裂风险的混凝土水化温升抑制剂的作用机理, 探讨了混凝土水化温升抑制剂的主要功能成分环糊精对 C₃A-石膏体系水化过程的影响。测量了不同环糊精掺量的 C₃A-石膏浆体的水化放热曲线。使用定量 X 射线衍射法对水化产物进行原位分析。使用扫描电子显微镜和三维白光干涉表面形貌仪观察经不同溶液侵蚀的 C₃A 颗粒表面形态。结果表明: 环糊精能够促进 C₃A 的初始反应, 将 C₃A 发生二次水化开始时间提前。随着环糊精掺量的增加, C₃A 和石膏在水化第一阶段的消耗量持续增长, 石膏耗尽的时间也逐步前移。在 C₃A 的二次水化阶段, 环糊精可降低其反应速率, 延长反应持续时间, 放热量基本不变。环糊精的存在能够促进 C₃A 在硫酸钙溶液中溶解, 在 C₃A 颗粒表面生成更多更深的蚀坑, 加速 C₃A 的水化反应。此外, 环糊精的存在可使生成的钙矾石的形貌由针状向粗棒状转变, 同时会抑制钙矾石向 AFm 的转变。

关键词: 环糊精; 铝酸三钙; 二次水化; 水化产物; 水化热

中图分类号: TU502.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1419-07

网络出版时间: 2026-01-29



胶凝材料的早期水化反应伴随着大量放热, 导致混凝土内部温度升高。混凝土内部温度达到峰值后, 将逐渐降低。此时混凝土已凝结硬化, 具有一定强度。混凝土内部由于温度降低而产生收缩, 而硬化的混凝土不能自由变形, 由此产生拉应力。混凝土内部温度收缩是导致混凝土结构开裂的主要原因之一^[1]。为了降低混凝土的开裂风险, 需要降低胶凝材料的早期水化速率, 减少其发热量并降低温升速率。但这种改变不能降低混凝土的长期性能^[2]。为此, 研发了混凝土水化温升抑制剂(TRI)。建材行业标准《混凝土水化温升抑制剂》(JC/T 2608—2021)规定: 掺加水化温升抑制剂的砂浆或混凝土, 1 d 水化热降低率 $\geq 30\%$, 7 d 水化热降低率 $\leq 15\%$, 混凝土 28 d 抗压强度比 $\geq 90\%$ ^[3]。混凝土水化温升抑制剂的主要功能组分是淀粉基化合物, 提纯后的淀粉基化合物称为环糊精^[4-5]。环糊精是由芽孢杆菌的淀粉酶作用于淀粉而生成的一系列低聚糖, 通常由 6-8 个 D-葡萄糖单元通过 α -(1,4)-糖苷键连接成环。与常用的缓凝型外加剂相比, β -环糊精具有卓越的延长水泥水化诱导期和降低水泥水化放热速率的效果^[6]。

淀粉基水化温升抑制剂对于胶凝材料的水化过程的影响和作用机理已有研究^[7-11]。Chen 等研究了 TRI 对于含有粉煤灰或矿渣粉的复合水泥的水化过程的影响, 发现水泥中的不同组分的吸附能力决定了 TRI 的作用效率^[7]。Zhang 等观察了 TRI 对于水泥的溶解、C-S-H 的成核和生长的影响, 发现 TRI 可吸附在 C-S-H 表面, 主要抑制 C-S-H 的生长, 而不是降低水泥的溶解速率, 吸附在 C-S-H 表面的 TRI 分子可阻碍 C-S-H 的形貌转变^[8-9]或其形核过程^[10]。TRI 还可阻碍 C₃S 的水化, 但 C₃A 的二次水化和钙矾石的形成会减弱这种阻碍作用^[11]。

虽然水化温升抑制剂的作用机理和效果已有许多研究, 但这些研究大多采用商业化生产的产品。这些工业产品不是纯环糊精, 还加有一些别的组分。TRI 对于硅酸盐水泥的水化过程的影响较为复杂。因此, 环糊精对硅酸盐水泥的水化过程的影响难以精确描述。在硅酸盐水泥熟料的 4 种主要矿物中, C₃A 水化最快, 放热量大且快速, 是影响水泥早期放热速率和放热量的主要矿物。为了控制硅酸盐水泥的凝结过程, 水泥中均加入一定量石膏, 让其与

收稿日期: 2025-06-25。 修订日期: 2025-08-10。

基金项目: 国家自然科学基金项目(5187381)。

第一作者: 阎培渝(1955—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-25. Revised date: 2025-08-10.

First author: YAN Peiyu (1955—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yanpy@tsinghua.edu.cn

C₃A 反应, 延长水泥的凝结时间。因此本实验采用纯环糊精, 研究其对硅酸盐水泥中的 C₃A-石膏体系的水化过程的影响。

1 实验

1.1 原材料

C₃A 为实验室合成。根据 Wesselsky 等提供的方法^[12], 将化学纯的碳酸钙与氧化铝按照 CaO 与 Al₂O₃ 的摩尔比为 3:1 的比例均匀混合, 在 50 MPa 压力下保持 10 min, 压制成 $\phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆片。将制成的原料片置于 105 °C 的环境中干燥 6 h, 然后开始煅烧。高温炉以 10 °C/min 的升温速度升至 1450 °C, 并在该温度下保持 6 h。使用高纯氮气气流对煅烧产物进行快速降温。重复上述煅烧过程, 每次煅烧后用定量 X 射线衍射(QXRD)进行物相分析, 当 C₃A 含量大于 97.5 % 后停止煅烧。所得 C₃A 单矿物的 XRD 谱见图 1。石膏为北京通广精细化工公司生产的分析纯二水石膏。环糊精为上海麦克林生化科技股份有限公司生产的纯度为 99% 的 β -环糊精(CD), 使用前溶于水, 配制成环糊精溶液。环糊精的红

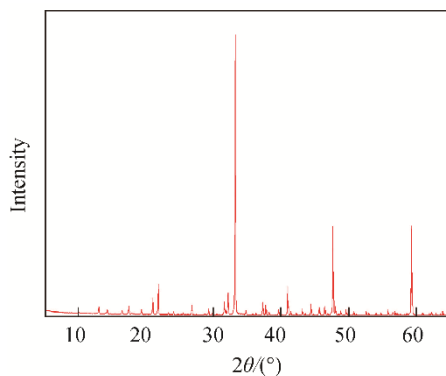


图 1 C₃A 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of C₃A

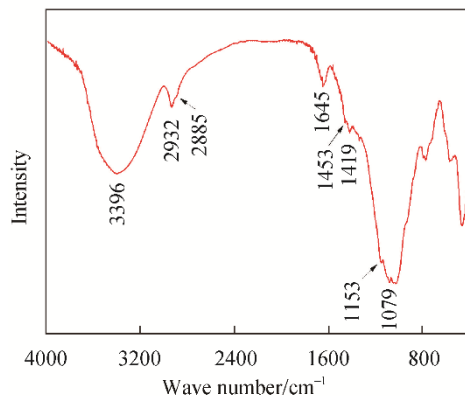


图 2 环糊精的红外光谱
Fig. 2 IR spectrum of cyclodextrin

外光谱见图 2。其中波数为 3396 cm⁻¹ 处是—OH 伸缩振动峰, 波数为 2932 cm⁻¹ 处是—CH₃ 和—CH₂ 伸缩振动峰, 波数为 1645 cm⁻¹ 处是—OH 弯曲振动峰, 波数为 1079 cm⁻¹ 处是 C—O 伸缩振动峰。

1.2 样品制备

80% C₃A-20% CaSO₄·2H₂O 净浆的水灰比为 0.5; 环糊精掺量分别为 0%、0.2%、0.4% 和 0.6%。拌和时, 将纯水和环糊精溶液倒入装有胶凝材料的搅拌杯中, 随后立即用搅拌器以 640 r/min 的速度搅拌 2 min。拌和完成后将浆体装入离心管中, 置于相对湿度大于 95%、(25±1) °C 的养护室中养护至规定龄期。

对于水化数小时, 尚未凝结硬化的浆体, 用医用离心机以 10 000 r/min 的速度离心 5 min。移出所有上清液, 将离心管内全部固体投入异丙醇溶液终止水化。15 min 后更换异丙醇溶液, 1 h 后滤去异丙醇溶液, 将粉体放入 40 °C 烘箱中干燥备用。

对于已硬化的浆体, 养护到规定龄期时, 破碎为直径不大于 5 mm 的颗粒, 将其浸泡于异丙醇溶液中终止水化, 1 h 后更换异丙醇溶液, 继续浸泡 6 h, 然后将已终止水化的颗粒放入 40 °C 烘箱中干燥备用。为了观察样品表面形貌, 部分样品颗粒镶嵌于环氧树脂中, 进行抛光处理。

1.3 测试方法

使用 TAM-Air 等量热仪测量不同环糊精掺量的 80% C₃A-20% CaSO₄·2H₂O 浆体的水化放热曲线。热流分辨率 0.4 μW, 试验温度 25 °C。将粉体和溶液预先在 25 °C 热平衡, 并对仪器基线进行校正。按照 1.2 节的方法制备浆体, 放入安瓿瓶中, 适当振捣安瓿瓶以确保瓶底部无气泡。安瓿瓶放入仪器的样品池后, 浆体的水化放热速率和累积放热量即被实时记录。

使用定量 X 射线衍射法(QXRD)对固体样品中的物相进行原位定量分析^[13]。选用粒径 5 μm 的金红石粉末作为内标物。测试所用仪器为 Bruker D8 Advance 衍射仪。将胶凝材料、金红石粉末和环糊精溶液一起拌和均匀, 然后装入 XRD 测试专用样品台的槽内, 并用 25 μm 厚的聚酰亚胺薄膜密封浆体, 以防止浆体在测试期间蒸发水分。将密封后的样品台放入仪器中, 开始测试。X 射线扫描角度为 5°~65°, 扫描速率为 2 (°)/min。每次扫描结束后自动进行下一次扫描, 测试时间持续 48 h。使用 TOPAS 软件对测试结果进行全谱拟合, 拟合误差小于 10%。

使用扫描电子显微镜(SEM)观察经不同溶液侵蚀的 C₃A 颗粒表面的水化产物形态。将 C₃A 颗

粒镶嵌在树脂中并抛光; 配制饱和 CaSO_4 溶液(A 溶液)和含有 1 mmol/L 环糊精的饱和 CaSO_4 溶液(B 溶液)。将已抛光的 C_3A 颗粒分别在两种溶液中浸泡 5 min 和 10 min 后, 取出样品并使用异丙醇终止 C_3A 的水化, 在样品的观察面喷涂 Pt 导电膜。用二次电子像观察浸泡后的 C_3A 表面形貌。所用仪器为 Hitachi SU-8220 场发射扫描电子显微镜, 加速电压为 5.0 kV, 以防止部分物相在观察期间受电子轰击而发生变形。

使用三维白光干涉表面形貌仪观察经 A、B 溶液侵蚀的 C_3A 颗粒表面状态。用聚酰亚胺膜覆盖一半的 C_3A 颗粒表面。用蠕动泵以 20 mL/min 的速度分别抽吸 A、B 溶液并喷射在 C_3A 颗粒表面。达到规定时间后, 用异丙醇冲洗表面, 揭下聚酰亚胺膜, 再用三维白光干涉仪观察表面形貌。所用仪器为 Zygo NexView 表面形貌仪。观测范围为 $400\ \mu\text{m}\times 400\ \mu\text{m}$, 垂直扫描范围为 $0\sim 20\ \text{mm}$, 垂直分辨率为 0.1 nm。

2 结果与分析

2.1 环糊精对 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 体系的水化过程的影响

Hirsch 等将 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水化反应过程分为 4 个阶段^[4]。第 1 个阶段为初始溶解阶段, 此阶段 C_3A 快速溶解, 在放热速率曲线上表现为一个尖锐的放热峰。第 2 阶段为硫酸盐缓冲阶段, 此时 C_3A 的溶解已被溶液中的硫酸根离子所抑制, 整个体系的放热速率很低。体系中硫酸钙的含量决定了此阶段的长度。此阶段的主要水化产物为钙矾石。

第 3 阶段为过渡阶段, 由于固态的硫酸盐耗尽, 液相中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度开始降低。此阶段的长度取决于液相所含的 SO_4^{2-} 总量。最后一个阶段为硫酸盐耗尽阶段, 也称为 C_3A 二次水化阶段。当液相中的 SO_4^{2-} 耗尽时, C_3A 的溶解不再受到抑制, 再次开始快速溶解, 此时放热速率曲线上出现 1 个尖锐的放热峰。

不同掺量的环糊精对 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水化放热速率的影响如图 3a 所示。未掺加环糊精的样品中的 C_3A 的二次水化在加水拌和后 22 h 开始, 形成一个非常尖锐的放热峰, 最大放热速率为 236.36 mW/g。掺入 0.2% 环糊精, C_3A 的二次水化开始时间前移到加水拌和后 16 h, 放热速率降低到 83.10 mW/g, 反应时间延长。当环糊精的掺量继续增加时, C_3A 的二次水化开始时间继续前移, 放热速率进一步降低, 反应时间也进一步延长。因为当体系中的硫酸盐耗尽时 C_3A 才发生二次水化, 所以掺加环糊精可以促进水化过程中硫酸盐的消耗。

虽然掺加环糊精能够将 C_3A 的二次水化反应提前, 但 C_3A 在二次水化期间的放热速率却被降低了。Quennoz 等认为在 C_3A 二次水化期间, 控制反应速率的决定因素是单硫型水化硫铝酸钙(AFm)的生长速率^[15]。因此, 可供 AFm 成核和生长的有效 C_3A 表面对 C_3A 二次水化反应速率而言是一个关键参数。 C_3A 放热速率的降低意味着体系中的环糊精降低了 C_3A 在发生二次水化时所剩余的有效表面积; 或是环糊精吸附在了 AFm 晶核上, 降低了 AFm 的生长速率。

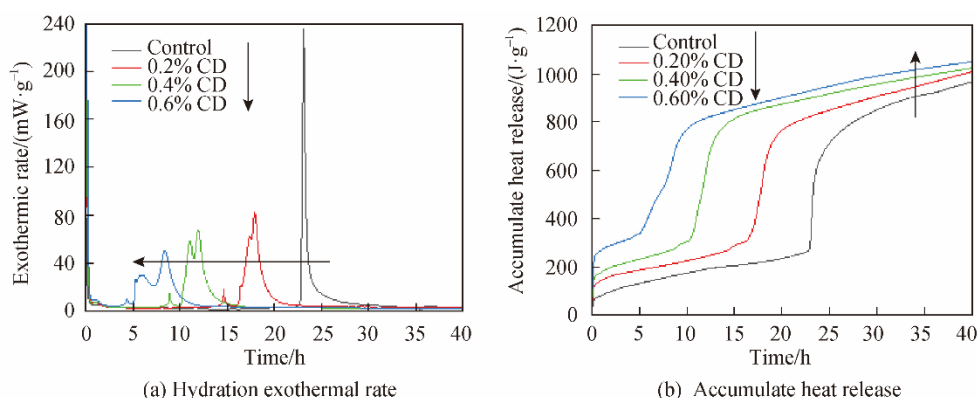


图 3 不同环糊精掺量下的 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 体系的水化放热速率和累积放热量

Fig. 3 Hydration exothermal rates and accumulate heat release of $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system with different dosages of cyclodextrin

虽然 C_3A 的二次水化速率被掺加的环糊精降低, 但反应时间延长, 所以 C_3A 的二次水化期间的放热量变化不大(图 3b)。当未掺加环糊精的 $\text{C}_3\text{A}-$

$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 体系开始 C_3A 的二次水化时, 其累积放热量为 264.2 J/g。随着环糊精掺量的增加, 累积放热量逐渐上升。当环糊精的掺量达到 0.6% 时, C_3A

开始二次水化时的累积放热量为 339.7 J/g。这表明掺加环糊精使得 C₃A 的初始反应量升高,从而使得水化 40 h 时 C₃A-CaSO₄·2H₂O 体系的水化放热量随环糊精掺量的增加而略有增加。

2.2 环糊精对 C₃A-CaSO₄·2H₂O 体系的水化产物演化的影响

使用 XRD 定量分析对不同环糊精掺量的 C₃A-CaSO₄·2H₂O 体系水化 48 h 内的物相变化进行了持续的跟踪监测,结果见图 4。

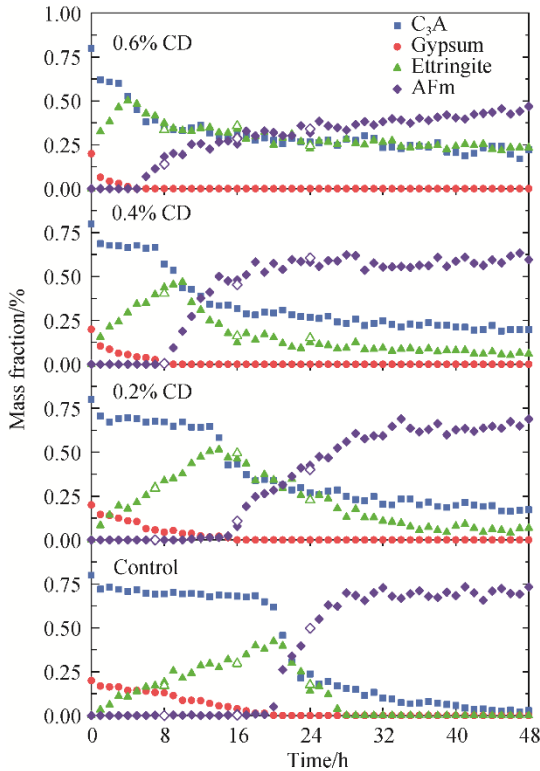


图 4 不同环糊精掺量下的 C₃A-CaSO₄·2H₂O 体系中固相成分变化过程

Fig. 4 Phase evolutionary process of C₃A-CaSO₄·2H₂O system with different dosages of cyclodextrin

从空白组的物相含量变化可知, C₃A 在水化 1 h 后的含量比水化前减少了 10.5%,这部分 C₃A 在水化第一阶段中就已溶解了。相应地, CaSO₄·2H₂O 在水化前 1 h 内的含量降低了 14.9%。从水化 1 h 至 20 h, C₃A 的含量基本保持恒定, CaSO₄·2H₂O 的含量匀速下降,而钙矾石的含量则逐渐上升。当 CaSO₄·2H₂O 耗尽后, C₃A 的含量开始快速下降,其二次水化过程开始。此时,钙矾石也达到最大含量并开始转化为 AFm。当 C₃A 的二次水化结束后,钙矾石和 C₃A 的含量几乎降为零,而 AFm 的含量达到了约 70%。空白组的物相演化规律与 Quennoz 等的研究结果基本一致^[15]。

当 C₃A-CaSO₄·2H₂O 体系中含有 0.2% 的环糊精时,在水化的前 1 h 内, C₃A 和 CaSO₄·2H₂O 的溶解量均有所提高,钙矾石的生成量也略有上升。在 13 h 时, CaSO₄·2H₂O 被耗尽, C₃A 的含量开始快速下降。与空白组相比, C₃A 发生二次水化的时间提前了 7 h,这与等温量热实验中观察到的现象一致。此外, C₃A 在二次水化期间的消耗量小于空白组,且钙矾石的转变速率比空白组要慢很多。

随着环糊精掺量的增加, C₃A 和 CaSO₄·2H₂O 在水化第一阶段的消耗量持续增长, CaSO₄·2H₂O 被耗尽的时间也逐步前移。当环糊精的掺量达到 0.6% 时,在前 1 h 内 C₃A 的消耗量达到了 23.5%,而 CaSO₄·2H₂O 的消耗量达到了 69.5%。但是 C₃A 在二次水化阶段的消耗量显著降低,水化 48 h 后,仍有约 24.5% 的 C₃A 未发生反应。对钙矾石而言,在水化前 1 h 内生成的钙矾石量远高于空白组。在 CaSO₄·2H₂O 耗尽后,钙矾石向 AFm 的转变受到明显的抑制,这也导致了 AFm 的生成量降低。由于环糊精使 C₃A 在二次水化阶段的反应量减少,反应速率降低,导致此阶段的放热速率降低。

2.3 环糊精对初始水化阶段 C₃A 形态的影响

在 C₃A 水化的第一阶段,其颗粒表面生成的水化产物形态见图 5。当 C₃A 浸泡于 A 溶液 5 min 后,可以看到 C₃A 颗粒表面生成了针状的钙矾石,与硅酸盐水泥水化时生成的钙矾石形貌相同,此时,钙矾石的生成量尚不足以完全覆盖 C₃A 表面(图 5a)。当浸泡时间达到 10 min 时, C₃A 表面的钙矾石生成量明显增多,基本看不到裸露的 C₃A 表面(图 5b)。

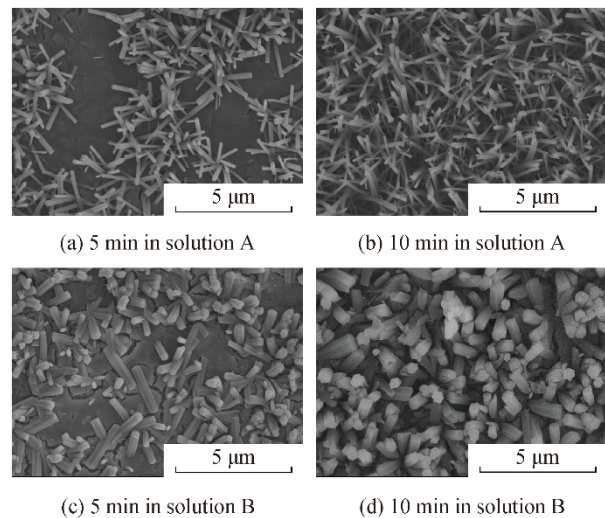
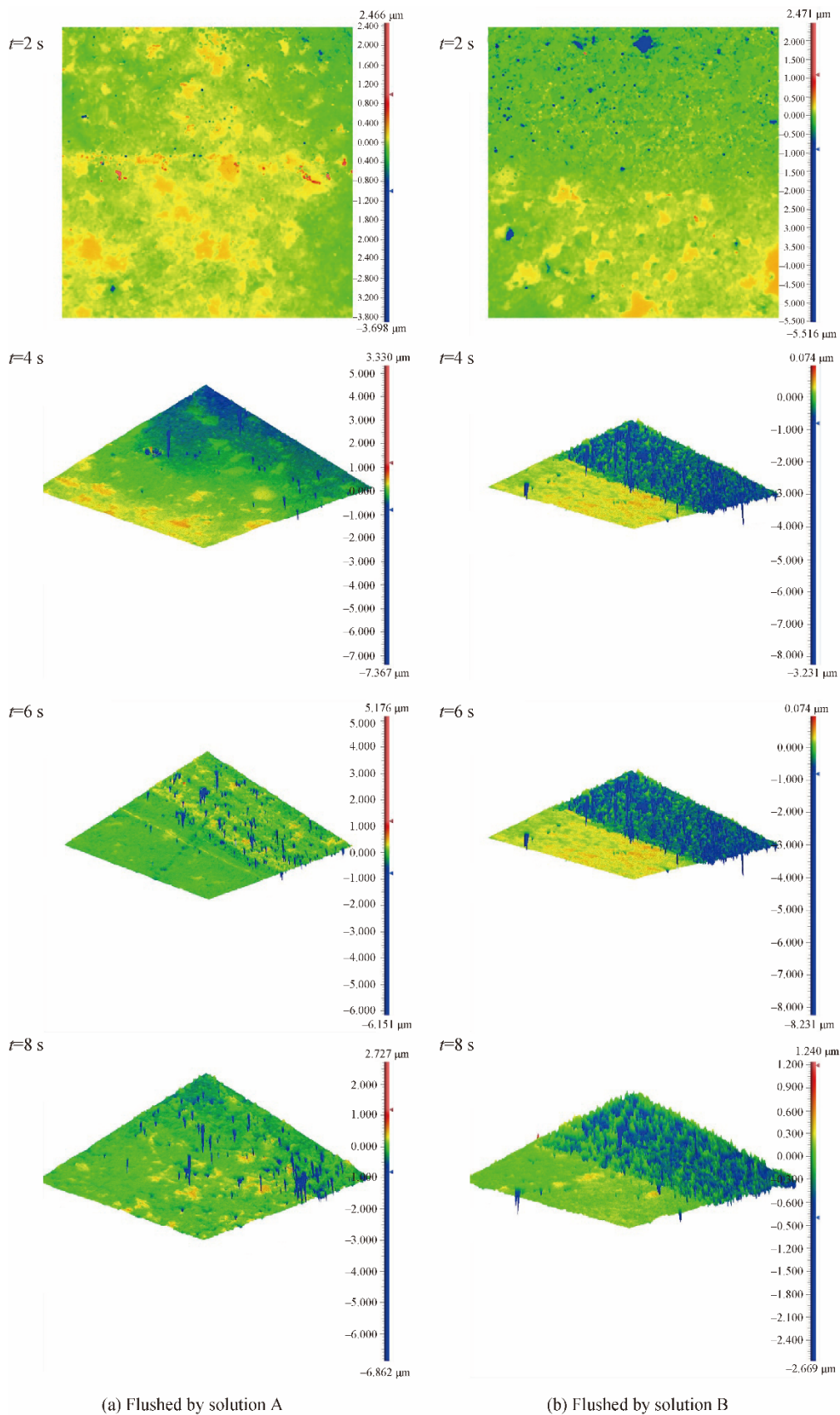


图 5 浸泡于不同溶液的 C₃A 颗粒表面的钙矾石形貌
Fig. 5 Morphology of ettringite on the surface of C₃A immersed in different solutions



(a) Flushed by solution A

(b) Flushed by solution B

t is flushing time.

图 6 用不同溶液冲洗的 C_3A 颗粒表面形态
Fig. 6 Surface morphology of C_3A particle flushed with different solutions

当 C_3A 浸泡于 B 溶液 5min 后, 表面生成的钙矾石形貌发生了明显变化: 钙矾石的长度接近浸泡于 A 溶液的样品, 但宽度明显增加, 钙矾石的整体形貌呈现为粗棒状。这种粗棒状的钙矾石在一些关于缓凝剂的研究中也有报道^[16]。此时, 从 SEM 照片中能观察到裸露的 C_3A 表面上有许多溶解形成的条状缝隙(图 5c)。当浸泡时间达到 10min 时, 粗棒状的钙矾石明显增多, 已基本覆盖 C_3A 表面(图 5d)。

图 6 显示 C_3A 颗粒在两种溶液冲洗下, 表面形貌随冲洗时间的变化。在冲洗过程中被聚酰胺膜覆盖的部分没有受到溶液的侵蚀, 其表面高度可用作基准。矿物表面的高低用颜色区分, 绿色表示高度在 0 附近, 蓝色表示深坑, 橘色表示凸起。

当 C_3A 被纯硫酸钙溶液(A 溶液)冲洗 2s 后, 可以观察到极少数的蓝点, 对应着 C_3A 表面的蚀坑。冲洗时间为 4s 时, 蚀坑的数量有所增加, 少部分蚀坑的深度超过了 1 μm 。当冲洗的时间达到 6s 时, 蚀坑的数量明显增加, 深度与 4s 时相比也有所增长, 这种趋势在 8s 时仍在持续。与在流动的纯水中 C_3A 的溶解情况相比^[17], C_3A 被硫酸钙溶液冲洗时, 蚀坑的形成和扩展的速度要慢得多。显然, 硫酸钙溶液中的硫酸根离子对 C_3A 的溶解起到了抑制作用。

当 C_3A 被含有 1 mmol/L 环糊精的硫酸钙溶液(B 溶液)冲洗 2s 后, 观察到的蓝点数量明显增多。冲洗时间为 4s 时, C_3A 表面上布满了蚀坑, 且很多蚀坑的深度超过了 1 μm 。冲洗时间达到 6s 时, 蚀坑的深度进一步加深。而当冲洗时间达到 8s 时, 可以观察到部分蚀坑开始横向扩展并相连。 C_3A 表面的整体高度出现下降。这些蚀坑可作为水化产物形核生长的起点, 加速 C_3A 的水化反应^[18]。这表明, 当溶液中含有环糊精时, C_3A 的初始反应更加剧烈。这会加速体系中硫酸盐的消耗, 使 C_3A 的二次水化开始时间提前。

3 结论

1) 环糊精能够促进 C_3A 的初始反应, 将 C_3A 发生二次水化开始时间提前。随着环糊精掺量的增加, C_3A 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水化第一阶段的消耗量持续增长, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 耗尽的时间也逐步前移。

2) 在 C_3A 的二次水化阶段, 环糊精可降低 C_3A 反应速率, 延长反应持续时间, 放热量基本不变。环糊精的存在能够促进 C_3A 在硫酸钙溶液中的溶解, 在 C_3A 颗粒表面生成更多更深的蚀坑, 加速 C_3A 的水化反应。

3) 环糊精的存在可使生成的钙矾石的形貌由针状向粗棒状转变, 同时会抑制钙矾石向 AFm 的转变。

参考文献:

- [1] LIU J P, TIAN Q, WANG Y J, et al. Evaluation method and mitigation strategies for shrinkage cracking of modern concrete[J]. *Engineering*, 2021, 7(3): 348–357.
- [2] 刘迪, 徐文, 谢彪, 等. 深中通道隧道侧墙大体积混凝土裂缝控制技术[J]. *新型建筑材料*, 2021, 48(12): 75–79.
LIU Di, XU Wen, XIE Biao, et al. *New Build Mater*, 2021, 48(12): 75–79.
- [3] 中华人民共和国工业和信息化部. JC/T 2608—2021 混凝土水化温升抑制剂[S]. 北京: 中国建材工业出版社.
- [4] 余维娜, 宋峰岩, 吕志锋, 等. 一种淀粉基水化热调控材料的制备方法[P]. CN105060762A. 2015–11–18.
- [5] 吕志锋, 于诚, 余维娜, 等. 淀粉基水泥水化热调控材料的制备及作用机理[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(4): 625–630.
LYU Zhifeng; YU Cheng, SHE Weina, et al. *J Build Mater*, 2016, 19(4): 625–630.
- [6] 陈炜一. β -环糊精对水泥水化的影响及机理[D]. 北京: 清华大学, 2024.
CHEN W Y. role of β -Cyclodextrin in the Hydration of Portland Cement and its Mechanism[D]. Beijing: Tsinghua University, 2024
- [7] CHEN W Y, LIU Y, YAN P Y. Effect of temperature rising inhibitor on the early hydration of blended cements containing fly ash and ground granulated blast furnace slag[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 417: 135165.
- [8] 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.
- [9] ZHANG H, FENG P, LI L, et al. Effects of starch-type polysaccharide on cement hydration and its mechanism[J]. *Thermochim Acta*, 2019, 678: 178307.
- [10] 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.
- [11] ZHANG H, LI L, WANG W B. Effects of temperature rising inhibitor on nucleation and growth process of ettringite[J]. *J Solid State Chem*, 2019, 274: 222–228.
- [12] WESSELSKY A, JENSEN O M. Synthesis of pure Portland cement phases[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(11): 973–980.
- [13] DE MATOS P R, ANDRADE NETO J S, JANSEN D, et al. *In-situ* laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 162: 106988.
- [14] HIRSCH T, MATSCHEI T, STEPHAN D. The hydration of tricalcium aluminate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) in Portland cement-related systems: A review[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107150.
- [15] QUENNOZ A, SCRIVENER K L. Hydration of C_3A -gypsum systems[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(7): 1032–1041.
- [16] SHI C, ZHANG G, HE T S, et al. Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 112: 261–266.

- [17] YE S X, FENG P, LU J Y, et al. Solubility of tricalcium aluminate from 10 °C to 40 °C[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 162: 106989.
- [18] SCHERER G W, ZHANG J, THOMAS J J. Nucleation and growth models for hydration of cement[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(7): 982–993.

作者贡献声明:

阎培渝: 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文;
陈炜一: 设计实验方案, 实验测试, 数据分析。

Effect of Cyclodextrin on Hydration of Tricalcium Aluminate-Gypsum

YAN Peiyu, CHEN Weiyi

(Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction The hydration of binder is an exothermic reaction, which results in an obvious temperature increase in concrete in the early hydration period. The shrinkage of hardened concrete due to the temperature drop is a main cracking trigger of concrete. A kind of temperature rising inhibitor is developed to decrease the hydration heat of binder in early hydration age, which can reduce the cracking risk of concrete. Cyclodextrin is a main functional composition of the temperature rising inhibitor. C₃A is an important clinker mineral influencing the early exothermal characteristics of Portland cement. In this paper, the effect of cyclodextrin on the hydration of tricalcium aluminate-gypsum (C₃A-CaSO₄·2H₂O) was investigated. This work could favor understanding the action mechanism of the temperature rising inhibitor to reduce the cracking risk of concrete structures.

Methods Pure C₃A was calcined, the chemical pure gypsum and cyclodextrin was used. The hydration exothermal curves of C₃A-CaSO₄·2H₂O pastes containing different dosages of cyclodextrin were measured. The hydration products of C₃A-CaSO₄·2H₂O pastes containing different dosages of cyclodextrin in different ages were *in-situ* determined by quantitative X-ray diffraction (QXRD). The morphology of hydration products on the surface of C₃A particles immersed in different solutions was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The etching situation on the surface of C₃A particles washed by different solutions was determined by three-dimensional white light interferometric surface profilometry.

Results and discussion The beginning time of second hydration of C₃A moves up and its exothermic rate decreases, but its reacting time prolongs with the increase of cyclodextrin dosage. The heat output of C₃A during its second hydration stage varies little. The consumption of C₃A and CaSO₄·2H₂O increases continuously and the exhausting time of gypsum reduces with the increase of cyclodextrin dosage. The forming quantity of ettringite in the paste containing cyclodextrin is greater than that in controlling paste. The transformation of ettringite to AFm is suppressed after the exhaust of gypsum. Cyclodextrin can expedite the dissolution of C₃A in CaSO₄ solution to form more deeper etch pits on the surface of C₃A particles, which speeds up the hydration of C₃A. Needle-like ettringite changes to stick-like one, and the transformation of ettringite to AFm restrains when cyclodextrin exists in pastes.

Conclusions Cyclodextrin could promote the initial hydration of C₃A to move up the beginning of the second hydration of C₃A. The consumption of C₃A and CaSO₄·2H₂O increased continuously in the first hydration stage and the exhausting time of gypsum reduced with the increase of cyclodextrin dosage. Cyclodextrin reduced the reaction speed and prolonged reacting time of C₃A during its second hydration stage, its heat output changed little. Cyclodextrin could enhance the dissolution of C₃A in gypsum solution to form more deep etch pits on the surface of C₃A particles, speeding up the hydration of C₃A. Cyclodextrin could change needle-like ettringite to stick-like one and suppress the transformation of ettringite to AFm.

Keywords cyclodextrin; tricalcium aluminate; second hydration; hydration product; hydration heat