

适用于大体积混凝土的水化温升抑制剂研究进展

孙德易 屠海峰 余学鹏 黄伟 田云程 王宇勋

中铁工程设计咨询集团有限公司 北京 100055

【摘要】从工程适用性出发,介绍了大体积混凝土用水化温升抑制剂的发展历程、类型及特点,探讨了水化温升抑制剂控制混凝土水化温升的作用机理,总结了水化温升抑制剂对混凝土工作性能、力学性能、体积稳定性和热力学性能的影响规律,指出了水化温升抑制剂的研究趋势。

【关键词】大体积混凝土;水化温升抑制剂;水泥水化;热力学性能

Abstract: Based on the applicability of the project, this paper introduces the development process, types, mechanism and characteristics of mass concrete hydration heat controlling agent, summarizes the influence rules of hydration heat controlling agent on the working, mechanical and thermodynamic properties of concrete, and points out the research trend.

Key words: mass concrete, hydration heat controlling agent, cement hydration, thermodynamic properties

前言

水化温升抑制剂是一种掺入水泥混凝土中,有效降低水泥水化加速期的水化放热速率,降低混凝土结构温升的外加剂^[1],也被称为水化热抑制剂、水化热调控材料、水化热温控抗裂剂等,国外常用的有 Hydration Heat Controlling Agent、Hardening Retarder、hydration temperature rise inhibitors 等。为了方便,本文统一使用水化温升抑制剂命名。水化温升抑制剂在建筑行业中主要应用于大体积混凝土,解决炎热地区或夏季施工环境下大体积混凝土温度收缩致裂问题。

20世纪90年代,日本学者 Mwaluwings 首次提出将尿素应用到大体积混凝土中,利用尿素的吸热原理降低混凝土浇筑阶段和水化阶段的水化温升,缓解高温环境下混凝土的温度收缩致裂问题^[2]。同期,我国学者陈大年译自世界专利 WO87-05596,提出使用糊精作为水化温升抑制剂可有效降低水工混凝土水化温升^[3]。自2010年以来,我国学者针对水化温升抑制剂开展系统研究,相继开发出了 SBT-TRI、HHC-S、HCSA-R 等水化温升抑制剂^[4-6]。

由于水化温升抑制剂种类繁多且暂未在工程中得到广泛应用,大体积混凝土用水化温升抑制剂尚缺少统一的技术指标和应用规范。为促进水化温升抑制剂在大体积混凝土中的应用,本文系统总结了水化温升抑制剂对混凝土工作性能、力学性能、耐久性能和热力学性能的影响规律,重点分析和探讨了水化温升抑制剂控制混凝土水化温升的作用机理,并指出了水化温升抑制剂的研究趋势。

1 水化温升抑制剂的分类与作用机理

1.1 水化温升抑制剂分类

关于水化温升抑制剂的主要组分,国内外公开报道的有:羟基羧酸酯类化合物、淀粉及其衍生物、反应吸热型有机物等。三菱综合材料株式会社^[7]公开了一种混凝土水化温升抑制剂,其主要成分为改性淀粉,可以降低混凝土内部温峰值近10℃;日本在20世纪90年代成功研制出水化温升抑制剂“CSA-100R”,主要成分为有机酸或糊精类大分子;中交第二航务工程局^[8]公开了一种混凝土水化温升抑制剂的配制方法,这种水化温升抑制剂通过选用羟基羧酸-淀粉等共聚物在一定温度下进行水解反应制得,能有效降低混凝土内部最高温度10℃以上;中国建筑材料科学研究总院^[9]研制出的抑制水化热型混凝土膨胀剂 HCSA-R 中的水化温升抑制组分为改性糊精。

1.2 水化温升抑制剂作用机理

1.2.1 羟基羧酸酯类化合物

碱性环境下,羟基羧酸酯类化合物溶解后的特征官能团吸附在水泥水化产物表面,有效抑制硅酸三钙的水化,调控水泥水化放热进程。

1.2.2 淀粉及其衍生物

淀粉及其衍生物的羟基与水泥水化产物的氧离子结合形成氢键与水分子缔合,在水泥颗粒表面形成一层薄膜,延缓水泥水化反应。研究表明^[10],糊精对水泥水化抑制效果取决于其水解程度,水解程度低的糊精分子结构较大不能大量吸附在水化产物表面,因而对水泥水化抑制作用较差。

1.2.3 反应吸热型有机物

反应吸热型水化温升抑制剂的作用机理有二：第一，这类抑制剂溶于水吸热（溶解热）；第二，这类抑制剂可与水发生化学反应，且与水的化学反应同样是吸热反应（中和热）。这两种吸热反应可大量吸收水泥水化放出的热量，减小混凝土芯部温升速率以及温度峰值，有效降低混凝土因温度收缩产生开裂的风险^[11]。

2 水化温升抑制剂对水泥水化的影响

赵顺增等^[4]公开了一种具有抑制水泥水化作用的新型混凝土膨胀剂 HCSA-R。研究表明，这种膨胀剂能够通过调控硅酸三钙水化的诱导期和加速期来抑制水泥水化，且 HCSA-R 对水泥早期水化的抑制作用要大于后期。余维娜等^[13]研究了糊精丁二酸酯的制备工艺对其作为水化温升抑制剂作用效果的影响，最终得出最佳合成条件为：DE 值为 11 的糊精与丁二酸酯摩尔比为 1.00: 1.25，反应温度为 140℃，反应时间为 5h，所制得糊精丁二酸酯可有效降低水泥水化放热速率峰值 62.3%。Hak-Young Kim^[12]研究了尿素对水泥水化的影响，研究表明，当掺入 5% 尿素时水泥水化放热速率峰值降低了 30% 以上，而放热速率峰值出现时间延缓了 7~8h，且随着尿素掺量的提高，这一变化趋势还在加强。

大体积混凝土水化温升所需的能量由水泥水化提供，通过调控水泥水化放热进程，水化温升抑制剂可有效控制大体积混凝土水化温升，降低其温度收缩致裂风险。

3 水化温升抑制剂对混凝土性能的影响

3.1 工作性能

郝兵等^[4]研究了两种复合型水化温升抑制剂对混凝土性能的影响。研究表明，与 S 公司产品相比，W 公司产品与减水剂相容性差，不利于混凝土工作性保持。吕志锋等^[10]研究了淀粉基水化温升抑制剂对混凝土性能的影响，研究表明，掺淀粉基水化温升抑制剂混凝土凝结时间稍有延长；Shaaban Mwaluwinga 等^[2]的研究结果表明，尿素能够提高混凝土流动性。Park Chang Gun 等^[15]还研究了尿素对自密实混凝土 1h 流动性损失的影响。研究表明，随着尿素掺量的提高，自密实混凝土经时流动性损失减小。

3.2 力学性能

郝兵等^[4]等的研究表明，水化温升抑制剂会抑制混凝土 7d 龄期的强度发展，28d 龄期后反而有一定提高作用。这是由于水化温升抑制剂前期延缓了混凝土水化集中放热，对早期强度发展不利，但在水泥水化中后期（28d 以后），水化温升抑制剂对水泥水化的抑制作用变弱，且由于早期凝

土水化不充分，后期水化充分使胶凝材料水化更加完全，掺水化温升抑制剂混凝土后期强度有所提高。鉴于水化温升抑制剂会不同程度延长混凝土凝结时间、降低混凝土早期强度，工程应用中应选择适宜的水化温升抑制剂种类、掺量以及混凝土脱模时间。

3.3 体积稳定性

文献^[13]的研究结果表明固体粉末状态的淀粉基水化温升抑制剂对混凝土干燥收缩基本没有影响。文献^[2]的研究结果表明随着尿素掺量的提高，混凝土收缩应力逐渐减小，当 91d 龄期时掺尿素混凝土的收缩应力比基准混凝土低 50% 以上。大体积混凝土温度致裂是因为混凝土存在温度梯度条件下会产生收缩，从而在约束条件下产生裂缝，若混凝土体积稳定性良好，即使其水化温升较高，也不易产生温度裂缝。

3.4 热力学性能

混凝土的绝热温升是指混凝土成型后置于不向周围环境散热的容器内，测得的混凝土内部在某一阶段的温度上升。一般来讲，绝热温升指的是混凝土的温度增长随龄期的变化，某一阶段的绝热温升值（℃）指的是该阶段混凝土的温度增长绝对值。混凝土绝热温升是评价水化温升抑制剂控制混凝土水化温升作用效果的一项重要指标。

文献^[9]的表明在水工混凝土中掺入 5.25% 的糊精可降低混凝土温升 16℃。与基准胶凝体系相比，掺 0.07% β 环糊精的复合体系温峰值降低了 0.8℃，时间延迟了 12.9h。这说明，β 环糊精延迟了复合胶凝体系放热峰值出现时间，对削弱温峰作用不明显^[17]。文献^[18]使用 FEM 软件模拟了实体结构大体积混凝土掺尿素后的温度发展规律，结果表明，随着尿素掺量提高，混凝土最高温度呈现降低的趋势，且温度峰值出现时间延长。文献^[2]使用不同水泥类型、不同水泥掺量、不同尿素掺量的配比研究了尿素对混凝土绝热温升的影响，结果表明尿素平均可降低混凝土最高温升的 16%。

4 结论

作为抑制大体积混凝土水化温升的重要外加剂——水化温升抑制剂，关于其作用机理、应用技术、应用效果的研究逐渐成为国内外研究热点，但尚存在以下问题：

（1）糊精及其衍生物作为水化温升抑制剂其作用机理还有待进一步研究，不同种类糊精及其衍生物的作用效果存在较大差异，取代度、重均分子量、制备工艺等关键参数对其作用效果的影响还有待系统的研究、总结。

（2）尿素作为水化温升抑制剂的研究已经取得初步成

果,但是尿素衍生物以及同类水化温升抑制剂对大体积混凝土水化温升调控作用的研究还有待进行。

(3)目前的水化温升抑制剂均尚存在缓凝、降低混凝土早期强度等问题,能较好的调节大体积混凝土水化温升且不会对混凝土其他性能产生劣化甚至有所提高的水化温升

抑制剂还有待进一步开发。

(4)现有混凝土温度模型大多考虑了混凝土原材料及其配比、冷却水管、原材料温度等因素,但是鲜有考虑水化温升抑制剂的影响,还需根据现有研究结果总结出适用于掺水化温升抑制剂大体积混凝土温度计算模型。

参考文献:

- [1] Q/320115 JJK 048-2017.SBT-TRI 混凝土水化温升抑制剂[S].江苏:江苏苏博特新材料股份有限公司,2017.
- [2] Mwaluwinga S,Ayano T,Sakata K.Influence of urea in concrete[J].Cement & Concrete Research, 1997, 27(5):733-745.
- [3] 陈大年. 使用糊精作水化热抑制剂的水工混凝土[J]. 建材工业信息, 1989(1):6.
- [4] 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(10).
- [5] 张晓果, 杨进波, 刘虎. 水化热抑制剂对大体积混凝土性能影响的研究[J]. 商品混凝土, 2017(05):28+39-41.
- [6] 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).
- [7] 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].中国,发明专利, CN105060762A. 2015.
- [8] 雷宇芳,刘炳京,徐长生.混凝土水化热降低剂的配制方法[P].中国,发明专利, CN105060762A. 2015.
- [9] 贾福杰,张加奇,聂凤义等.水化热抑制型膨胀剂 HC-SA-R 在工程中的应用[J].膨胀剂与膨胀混凝土, 2013, (1):5-8 .
- [10] 余维娜,吕志锋,于诚等.糊精丁二酸酯的制备及其对水泥水化历程的影响[J].新型建筑材料, 2016, 43(10):6-8.
- [11] Makul N,Sua-lam G.Effect of granular urea on the properties of self-consolidating concrete incorporating untreated rice husk ash: Flowability, compressive strength and temperature rise[J]. Construction and Building Materials, 2018, 162:489-502.
- [12] 游宝坤, 赵顺增. 混凝土膨胀剂及其应用: 混凝土裂渗控制新技术[M].混凝土膨胀剂及其应用: 混凝土裂渗控制新技术. 2006.
- [13] 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.
- [14] Hak-Young Kim.Urea additives for reduction of hydration heat in cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2018,790-798.
- [15] Park Chang Gun, Lee Han Seung, Mohamed Ismail. Study on the hydration heat of mass concrete mixed with urea by FEM analysis [J].The 6th International Conference of Asian Concrete Federation, 2014, 21-24.
- [16] 姚福贵,刘炳华等.浅析纳米碳酸钙对道路用混凝土耐久性能的影响[J].公路交通科技(应用技术版), 2017(11):123-125.
- [17] 侯维红, 刘燕, 刘虎,等. 缓凝剂对混凝土性能的影响研究[J]. 商品混凝土, 2017(4):30-32.
- [18] Chang P, Lee G, Han S, et al. STUDY ON THE HYDRATION HEAT OF MASS CONCRETE MIXED WITH UREA BY FEM ANALYSIS[C]// The, International Conference of Asian Concrete Federation. 2014.