

持续负温下入模温度对水泥水化热的影响及其预测模型

王小平 张戎令 段运 郭海贞 张家玮 张学鹏

Influence of mold temperature on hydration heat of cement under continuous negative temperature and its prediction model

WANG Xiaoping, ZHANG Rongling, DUAN Yun, GUO Haizhen, ZHANG Jiawei, ZHANG Xuepeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低温硫酸盐侵蚀下水泥砂浆抗折强度预测模型低温硫酸盐侵蚀下水泥砂浆抗折强度预测模型

Prediction model of flexural strength of cement mortar under sulfate attack at low temperature

复合材料学报. 2019, 36(6): 1520–1527 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180913.004>

连续纤维增强树脂复合材料纵向压缩强度预测模型的发展及其影响因素

Development of prediction model and influencing factors of longitudinal compressive strength for continuous fiber reinforced polymer composites

复合材料学报. 2020, 37(1): 1–15 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190917.004>

氧化石墨烯/水泥复合净浆的化学收缩特性及预测模型

Chemical shrinkage behavior and prediction model of cement-based composite paste with the addition of graphene oxide

复合材料学报. 2021, 38(9): 3118–3130 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201127.001>

高温环境下碳纤维增强树脂复合材料的层间力学性能老化行为与失效预测

Aging behavior and failure prediction of interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced polymer composite at high temperature

复合材料学报. 2020, 37(4): 859–868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190619.002>

考虑水-温循环的SBS改性沥青复数剪切模量预估模型

Prediction model of complex shear modulus of SBS modified asphalt binder considering water-temperature cycles

复合材料学报. 2019, 36(2): 533–543 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180411.001>

单向碳/碳复合材料拉-拉疲劳寿命及剩余强度预测模型

Model for predicting tension-tension fatigue life and residual strength of unidirectional carbon/carbon composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 2293–2301 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171115.004>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.002

持续负温下入模温度对水泥水化热的影响
及其预测模型



分享本文

王小平¹, 张戎令^{*1}, 段运¹, 郭海贞², 张家玮¹, 张学鹏¹

(1. 兰州交通大学 土木工程学院, 兰州 730070; 2. 甘肃畅陇公路养护技术研究院有限公司, 兰州 730000)

摘要: 为了研究持续-5℃与20℃养护环境下,不同入模温度的水泥水化发展规律,开展了两种养护制度下,入模温度分别为5℃、10℃、15℃、20℃水泥净浆水化热试验,分析养护制度与入模温度对水泥净浆水化热作用机制,探究了负温下水泥内部自由水相变作用对其性能影响,建立了两种养护制度下考虑入模温度(5~20℃)的水化热预测模型。研究结果表明:养护制度一定时,随着龄期与入模温度增长,水泥净浆水化热与水化程度均逐渐增大;入模温度会使20℃养护与持续-5℃养护的水化热差值峰值与水化速率等值龄期发生提前;负温与低入模温度均会使水化进程出现龄期“滞后”现象,通过分析二者共同作用的水化热发展规律及其对水泥净浆微观作用机制,建议在负温环境下,可在合理范围内适当提高入模温度,以优化混凝土宏-微观性能。

关键词: 多年冻土;入模温度;水化热;负温养护;预测模型

中图分类号: TQ172.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)10-4718-14

Influence of mold temperature on hydration heat of cement under continuous negative temperature and its prediction model

WANG Xiaoping¹, ZHANG Rongling^{*1}, DUAN Yun¹, GUO Haizhen², ZHANG Jiawei¹, ZHANG Xuepeng¹

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Changlong Highway Maintenance Technology Research Institute CO., LTD., Lanzhou 730000, China)

Abstract: In order to study the hydration development law of cement with different molding temperatures under continuous -5℃ and 20℃ curing environment, the hydration heat tests of cement paste with different molding temperatures of 5℃, 10℃, 15℃ and 20℃ were carried out under two curing systems. The hydration heat mechanism of cement paste with different curing systems and molding temperatures was analyzed. The effect of free water phase transformation on the performance of cement under negative temperature was explored. The hydration heat prediction model considering molding temperature (5~20℃) under two curing systems was established. The results show that when the curing system is fixed, the hydration heat and hydration degree of cement paste increase gradually with the increase of curing age and mold temperature. The peak value of hydration heat difference and the equivalent age of hydration rate of 20℃ curing and continuous -5℃ curing are advanced by the molding temperature. Both negative temperature and low molding temperature will cause the age 'lag' phenomenon in the hydration process. By analyzing the development law of hydration heat and its microscopic mechanism of action on cement paste, it is suggested that the molding temperature can be appropriately increased within a reasonable range to optimize the macro-micro performance of concrete under the negative temperature environment.

Keywords: perennial frozen soil; molding temperature; hydration heat; negative temperature maintenance; forecasting model

收稿日期: 2021-08-16; 修回日期: 2021-09-17; 录用日期: 2021-09-26; 网络首发时间: 2021-10-12 08:50:51

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211011.002>

基金项目: 国家自然科学基金(51768033); 长江学者和创新团队发展计划滚动支持(IRT_15R29)

通信作者: 张戎令, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为西北干旱地区材料耐久性与结构全寿命研究 E-mail: mogzrlggg@163.com

引用格式: 王小平, 张戎令, 段运, 等. 持续负温下入模温度对水泥水化热的影响及其预测模型[J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4718-4731.

WANG Xiaoping, ZHANG Rongling, DUAN Yun, et al. Influence of mold temperature on hydration heat of cement under continuous negative temperature and its prediction model[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4718-4731(in Chinese).

我国多年冻土面积达 215 万平方公里, 占国土面积的 22.4%, 其中, 青藏高原冻土最发育的昆仑山至唐古拉山南区存在大量长期稳定型冻土 ($-2\sim-5^{\circ}\text{C}$) 和稳定型冻土 ($-5\sim-10^{\circ}\text{C}$)^[1]。青藏公路、青藏铁路^[2] 等寒区工程在建设过程中, 通常采用“以桥代路”的形式跨越寒冷的冻土区。因此, 桩基础以其承载能力突出、易于施工等优点在寒区工程中得到广泛应用^[3]。其中, 又以钻孔灌注桩的应用最为普遍^[4]。然而, 混凝土浇筑灌注桩后, 其入模前后及水泥水化放出的热量, 多被多年冻土吸收, 使灌注桩长期处于持续负温养护环境中^[5], 进而给灌注桩带来因养护不当产生强度不足、承载力下降的隐患^[6]; 同时, 多年冻土对水泥水化放热量的吸收使冻土地基在一定程度上受到热扰动, 进一步影响了灌注桩的稳定性^[7]。针对上述两者之间存在的矛盾, 国内外学者开展了大量研究。王旭等^[8] 通过青藏高原昆仑山垭口的钻孔灌注桩试验, 分析了低温多年冻土大直径灌注桩未回冻状态的承载能力, 得出龄期 30 天的钻孔灌注桩仍具有较大的承载力且变形量微小; Bronfenbrener^[9] 采用 Stefan 方法求解了冻土冻结过程温度场的解析解; 陈坤等^[10] 研究了灌注桩多年冻土区桩—土传热过程, 结果表明: 桩体热流传递主要以水平方向为主, 桩体上、下部分温度变化呈现出不同的规律; 方金城等^[11] 开展了 3×3 群桩及单桩早期混凝土水化对其热力学特性的试验并发现群桩的温度叠加效应在水化作用下并不明显, 桩身因温度变化引起的残余应力呈现中间大、两头小的特点; 商允虎等^[12] 通过分析青藏公路 G214 段查拉坪旱桥桩基观测数据, 认为水化热对桩周 1.15 m 内冻区影响显著, 桩周 1.95 m 外影响微弱; Gao 等^[13] 运用数值模拟方法, 得出桩周冻土回冻时间与年平均地温、含冰率、混凝土入模温度、桩基直径呈正相关; Li 等^[14] 模拟了热增强效应对桩周土壤长期稳定性的影响, 并分析气候变暖与永久冻土解冻沉降的相关性; 李小和等^[15] 建立了地基冻土、桩基传热、大气温度变化、混凝土入模温度变化、水泥水化热及其相互作用的温度场数值分析模型, 研究了上述因素对钻孔灌注桩施工的影响; 贾艳敏等^[16] 运用 ABAQUS 软件, 对冻土区 CFG 群桩与冻土的温度场分布规律、混凝土入模温度对温度场的影响进行了分析, 结果表明: 随着入模温度升高, 桩体及同层土体温度越高, 二者的温度变化幅度与速率越大, 下层

土体、桩体回冻发生时间会相应提前。以上学者分别从试验、数值模拟及理论角度对多年冻土地区钻孔灌注桩桩基承载力及稳定性开展了相关研究。究其主因, 则是由于混凝土中水泥水化产生热量改变了不同冻土环境(冻土地温、含冰率等)自然温度场, 进而反作用于桩基影响其工程应用能力。因此, 开展多年冻土环境下水泥水化热的定量分析有助于认识该环境下温度场变化的反应机制, 为多年冻土地区钻孔灌注桩提供更为合理的施工方案。而在水胶比及冻土地区环境已定时, 入模温度可直接影响水泥水化放热过程, 进一步影响多年冻土区温度场变化及桩基承载力。然而, 目前关于入模温度对水化热的影响依然主要集中于数值模拟^[15-17], 有关试验的实证研究仍有待进一步完善。

鉴于此, 为了得出持续 -5°C 环境下混凝土水化热发展规律, 结合不同季节环境温度差异造成的入模温度变化及相关施工规范 GB 50666—2011^[18] 在混凝土结构施工中对入模温度 ($5\sim35^{\circ}\text{C}$) 的要求。本文开展了持续 -5°C 养护和 20°C 养护(目前规范给定的标准养护)下, 入模温度工况分别为 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 水泥净浆水化热试验, 分析两种养护方式下, 不同入模温度水泥水化反应机制, 并建立 4 种入模温度工况下水泥水化放热计算模型, 以期对多年冻土区桩基设计及施工提供参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料及配合比

试验用水泥选用甘肃省永登县祁连山水泥公司生产的 P·O42.5 级普通硅酸盐水泥, 其物理力学性能指标见表 1。水选用兰州市自来水, 其检测指标见表 2。为真实反映实际桩基混凝土在低负温下水化反应变化机制, 本文采用与实际工程相同的水胶比, 即 0.38。为制备持续负温 (-5°C) 与 20°C 养护条件下 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 入模温度的净浆, 设置 8 个试验组, 试验组设计及编号见表 3。

1.2 水泥净浆制备

采用水泥净浆搅拌机制备水泥净浆, 制备完成后, 分别测定持续 -5°C 养护与 20°C 养护条件下入模温度分别为 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 的水泥净浆在龄期 3 天、7 天、14 天、21 天、28 天、35 天、42 天、49 天、56 天、63 天的累计水化热。净浆制备及取样过程如图 1 所示, 具体制备步骤

表 1 P-O42.5 普通硅酸盐水泥物理力学指标

Table 1 Physical and mechanical indexes of ordinary portland cement for P-O42.5

Testing index	Loss on ignition/wt%	Water requirement of normal consistency of cement/wt%	Specific surface area/(m ² ·kg ⁻¹)	SO ₃ /wt%	MgO/wt%	Cl ⁻ /wt%	Stability	Setting time/min		Mechanical property/MPa			
										Flexural strength		Compressive strength	
								Initial set	Final set	3 days	28 days	3 days	28 days
Measured value	3.05	27.4	349	2.56	2.04	0.023	Qualification	95	140	5.5	8.9	23.4	46.6

表 2 试验用水检测指标

Table 2 Test water detection indexes

Testing items	pH	Intolerance content/(mg·L ⁻¹)	Soluble content/(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)
Mixing conveyor water	8.02	168	112	76.6	20.3

表 3 水泥净浆配合比

Table 3 Proportion of cement paste

Serial number	Water/g	Cement/g	Curing temperature/℃	Molding temperature/℃
SE5	190	500	20	5
SE10	190	500	20	10
SE15	190	500	20	15
SE20	190	500	20	20
NE5	190	500	-5	5
NE10	190	500	-5	10
NE15	190	500	-5	15
NE20	190	500	-5	20

Notes: SE—Curing at 20℃; NE—Curing at continuous -5℃; Numbers after SE and NE—Corresponding molding temperature under two curing methods.

如下所示：

(1) 依据养护方式及入模温度不同，分别对不同养护条件及入模温度的试验原材料进行恒温预处理。采用《建筑工程冬期施工规范》(JGJ/T 104—2011)^[19] 简化计算方法确定基准预养温度，并通过空调控制环境温度，最后试配调整相应恒温预养温度，实现净浆相应入模温度的获取，基准预养温度计算见下式：

$$T_0 = \frac{0.92m_cT_c + 4.2m_wT_w}{4.2m_w + 0.92m_c}$$

(1)

$$T_1 = T_0 - 0.16(T_0 - T_p)$$

(2)

式中： T_0 为混合材料拌合温度(℃)； T_1 为净浆入模温度(℃)； T_p 为环境温度(℃)； m_c 、 m_w 分别为加入水泥与水的质量(g)； T_c 、 T_w 为水泥与水预处

理温度(℃)；

(2) 将搅拌锅和搅拌叶片用湿棉布擦拭，依据试验水胶比设计称取 190 g 拌合用水倒入搅拌锅内；

(3) 称取 500 g 水泥并将其在 5~10 s 内小心加入拌合用水中，将搅拌锅装入支座定位孔中，顺时针旋紧锁住搅拌锅，再扳动手柄提升至搅拌位置，接通电源；

(4) 使用水泥净浆搅拌机的自动搅拌功能，即低速搅拌 120 s，暂停 15 s，在此期间将叶片及锅壁上的水泥刮至锅中间，最后高速搅拌 120 s；

(5) 水泥净浆制备完成后，分别将不同组别试样的水泥净浆进行编号，在放入温度模拟箱之前，用温度传感器测量试样温度，并将达到所需入模温度试样分别放入温度模拟箱内进行养护；

(6) 到水化热测定龄期时，依据《水泥水化热测定办法》(GB/T 12959—2008)^[20] 中溶解热法测定相应龄期的水化热。

1.3 水化热试验

水泥净浆水化热试验采用《水泥水化热测定办法》(GB/T 12959—2008)^[20] 中溶解热法(基准法)进行测定，其原理是：运用化学盖斯定律，即化学反应的热效应只与体系始态、终态有关，而与反应路径无关；将未水化水泥与部分水化水泥在一定温度下、相应浓度的标准酸溶液中溶解，测定溶解热之差。溶解热法的主要步骤如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 入模温度对水泥水化热的影响

图 3 为持续-5℃ 养护及 20℃ 养护下不同入模温度的水泥净浆累计水化热及水化程度演化曲线，水化程度可由下式定义计算^[21]：

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_{\max}}$$

(3)

式中： Q_t 表示 t 龄期时累计水化热； $Q_{\max}$ 表示水泥完全水化时理论水化热。普通硅酸盐水泥的水

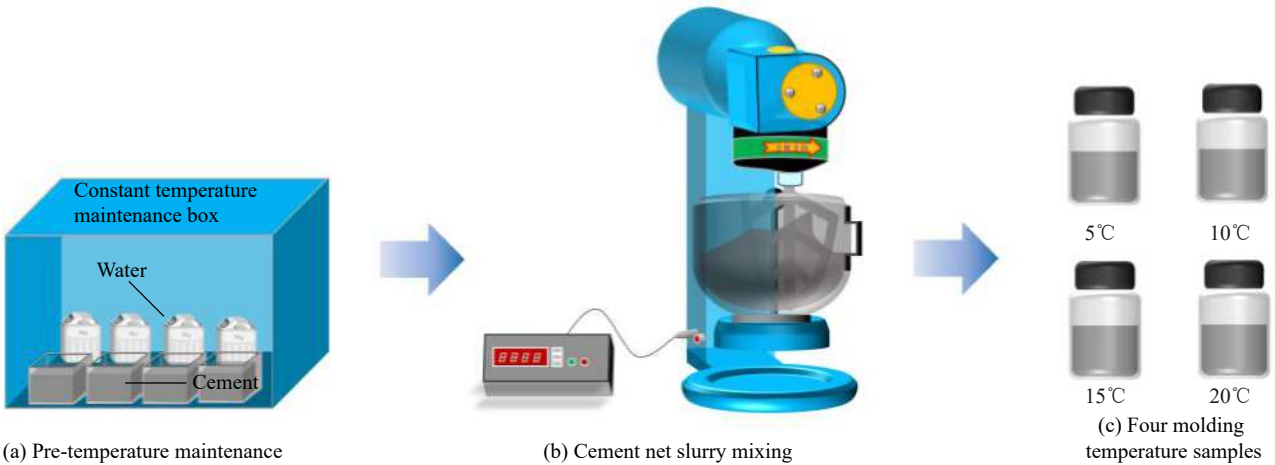
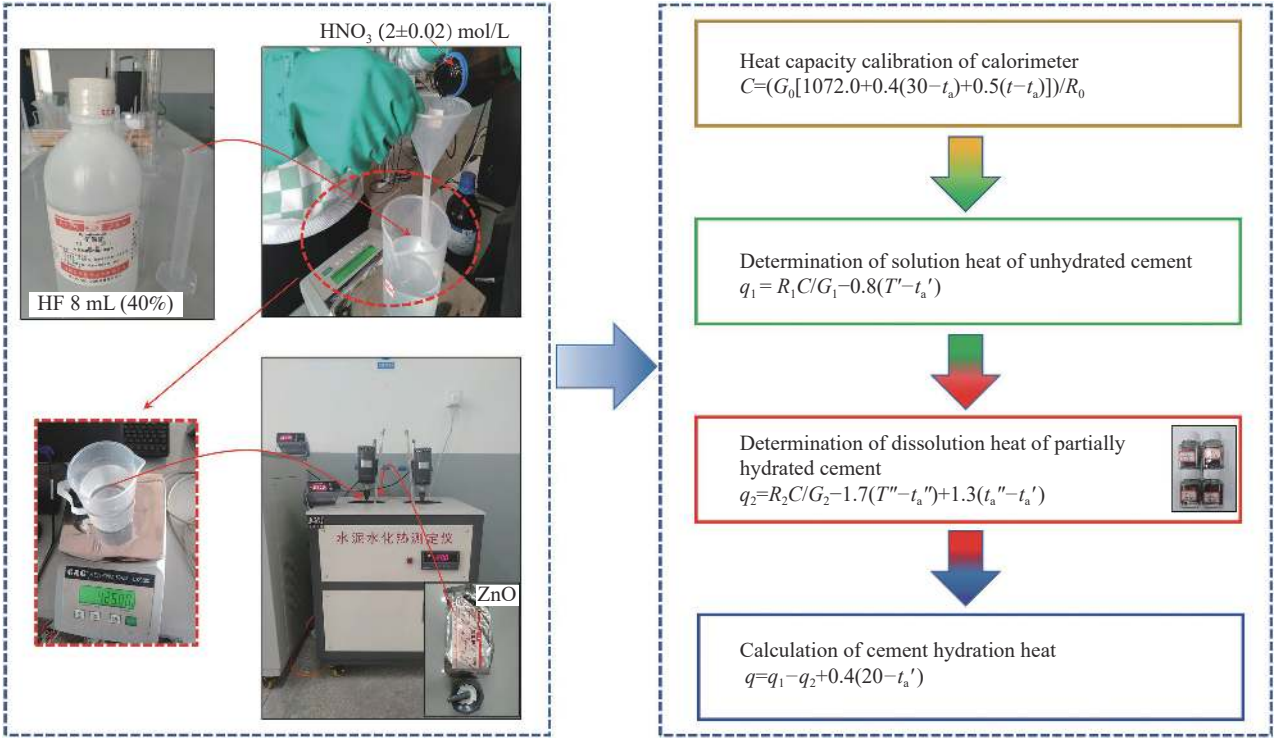


图 1 水泥净浆制备示意图

Fig. 1 Preparation diagram of cement paste



C —Calorimeter heat capacity ($J/^{\circ}C$); G_0 —Weight of zinc oxide (g); t —Room temperature when zinc oxide is added into the calorimeter ($^{\circ}C$); t_a —Sum of the first measured reading in the dissolution period and the corresponding centigrade temperature at $0^{\circ}C$ of the Beckmann thermometer ($^{\circ}C$); R_0 —Revised temperature rise ($^{\circ}C$); q_1 —Heat of dissolution of unhydrated cement samples (J/g); G_1 —Quality of unhydrated cement samples after burning (g); T' —Room temperature of unhydrated cement sample filled with calorimeter ($^{\circ}C$); t'_a —Sum of the first measured reading of the unhydrated cement sample during the dissolution period and the corresponding centigrade temperature at $0^{\circ}C$ of the Beckmann thermometer ($^{\circ}C$); R_1 —Revised temperature rise ($^{\circ}C$); q_2 —Dissolution heat of hydrated cement sample after hydration for a certain age (J/g); G_2 —Quality of hydrated cement sample at a certain age after burning (g); T'' —Room temperature at which the hydrated cement sample is loaded into the calorimeter ($^{\circ}C$); t''_a —Sum of the first measured reading of the hydration cement sample during the dissolution period and the corresponding centigrade temperature at $0^{\circ}C$ of the Beckmann thermometer ($^{\circ}C$); R_2 —Revised temperature rise ($^{\circ}C$)

图 2 溶解热法测定水泥净浆水化热

Fig. 2 Determination of hydration heat of cement paste by dissolution heat method

泥净浆完全水化时水化热介于 425~460 J/g，可由下式计算得到：

$$Q_{\max} = aC_3S(\%) + bC_2S(\%) + cC_3A(\%) + dC_4AF(\%) \quad (4)$$

式中： a 、 b 、 c 、 d 可由文献 [22] 获得，分别为

520.33 J/g、246.67 J/g、1 022.33 J/g、336 J/g，并依次求得 P·O42.5 水泥熟料的矿物组成 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 分别占比为 56.2%、23.5%、7.3%、8.6%，计算得出 P·O42.5 级普通硅酸盐水泥理论水化热为 454 J/g。

由图 3 可知，无论是持续 -5°C 养护，还是 20°C 养护，水泥净浆水化热均随龄期呈增长趋势；入模温度不同时，水化热及水化程度存在明显的差异。 20°C 养护条件下 (图 3(a))，龄期 3 天时，等入模温度梯度 ($5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 、 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 、 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$) 的水化热增长率分别为 46.0%、14.1%、24.7%；龄期 28 天时，上述入模温度梯度的水化热增长率分别为 13.6%、10.6%、11.9%。持续 -5°C 养护条件下 (图 3(c))，龄期 3 天的等入模温度梯度水化热增长率分别为 57.0%、40.7%、28.2%；龄期 28 天时，等入模温度梯度的水化热增长率分别为 14.3%、15.9%、19.7%。可见，在同一养护方式下，入模温度对水泥净浆水化热具有显著影响，随着入模温度升高，水化热均有不同程度的增大。由水化程度曲线可以看出， 20°C 养护条件下，龄期 7 天时，仅有 20°C 入模温度的水化程度超过 50%，达

到 58.5%；龄期 14 天时，仅有 5°C 入模温度水化程度未达到 50%，该入模温度的水化程度最终在 21 天达到 52.6%，而此时 10°C 、 15°C 、 20°C 入模温度的水化程度分别可达 60.7%、69.4%、78.0%，低入模温度的水化进程较高入模温度出现明显的“滞后”现象。对于持续 -5°C 养护，入模温度分别为 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 的水化程度达到 50% 的龄期则分别为 56 天、42 天、28 天、21 天，入模温度对水泥水化的促进作用依然明显。然而，两种养护方式下，水泥水化放热速率进程具有一定的区别， 20°C 养护时 (图 3(b))，水化放热速率趋势与入模温度的关系基本可分为三个阶段：第 I 阶段入模温度与水化放热速率基本呈正相关；第 II 阶段二者呈负相关；第 III 阶段不同入模温度下水化放热速率已极为接近，其对水化放热速率几乎没有影响。持续 -5°C 养护条件时 (图 3(d))， 5°C 与 20°C 入模温度与水化放热速率的发展规律基本与 20°C 养护一致，但是 10°C 与 15°C 入模温度并未显示出明显的规律，入模温度与负温耦合的水化放热速率进程更复杂。

造成上述现象的主要原因是：(1) 水泥的水化

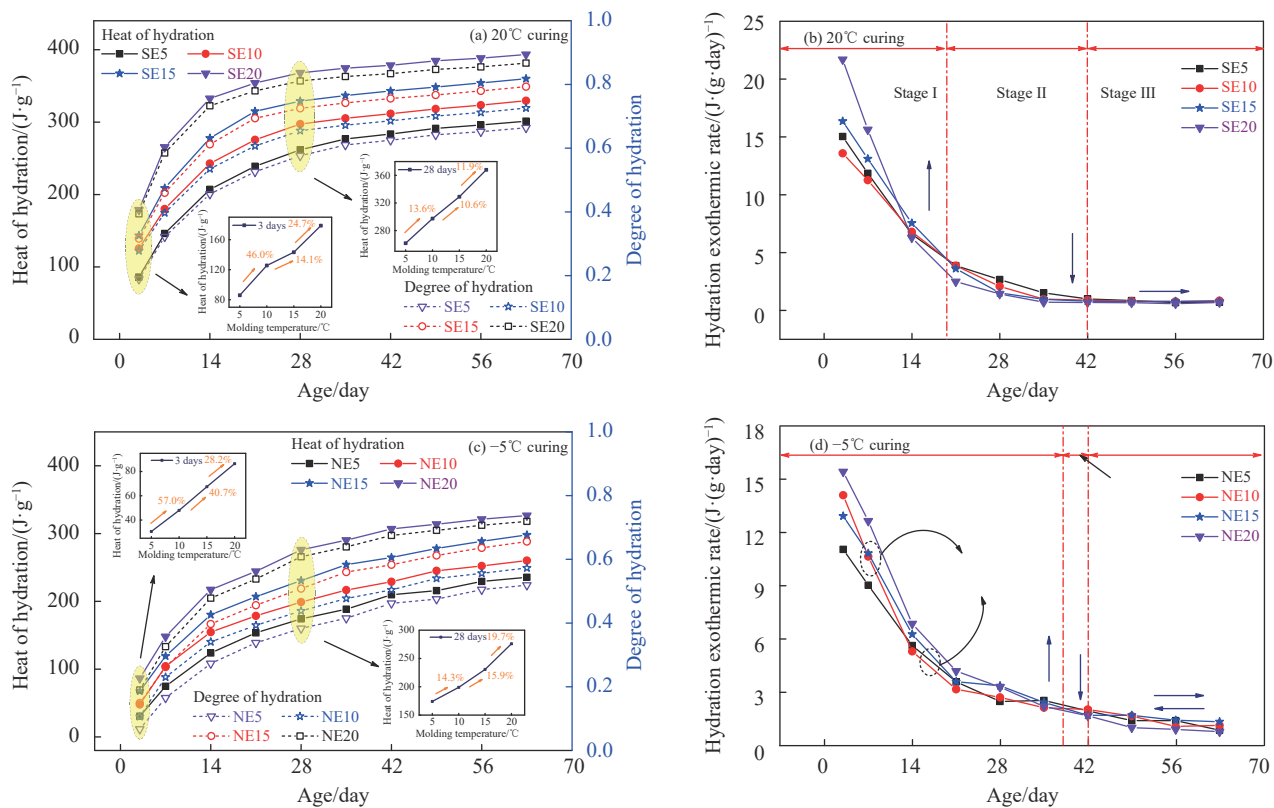


图 3 两种养护制度下入模温度与水泥净浆水化热及水化程度的关系

Fig. 3 Relationship between molding temperature and hydration heat and hydration degree of cement paste under two curing systems

是由水与水泥熟料矿物进行一系列化学反应，并形成一定的结构形态的水化产物、释放水化热量的过程，该过程往往受可参与水化反应的反应物含量、温度等一系列因素影响。由于本文设定水胶比一定，仅养护温度与入模温度不同。因此，当养护温度确定时，水化热的释放速率主要由入模温度决定。由阿伦尼乌斯定理可知，水化反应的活性与温度有关，当入模温度降低时，水泥颗粒与水分子的反应能较小，二者的碰撞几率相对降低，水化放热量与水化程度均会相应越低；(2) 典型的水泥水化放热过程由诱导前期、诱导期、加速期与衰退期组成^[23]。在 20℃ 与-5℃ 恒温养护水泥水化进程中，入模温度的升高对水分子与水泥颗粒活动能力具有促进作用，初始较高的入模温度将会使诱导前期水泥矿物相的溶解速率与铝相的反应速率进一步加快。同时，诱导前期水泥矿物在高能态下的快速溶解会使溶液中液相离子浓度提高，提前降低水泥熟料矿物的欠饱和度，达到水化产物沉淀析出所需的过饱和度^[24]，并放出大量水化热，促进水化产物钙矾石的结晶与 C—S—H 沉淀，使诱导期时间相应提前，这一过程继续反作用于水化体系，致使 CH 沉淀析出，溶液硅酸根离子浓度增加，加速 C—S—H 沉淀析出，而加速期 C—S—H 的快速大量生成，又会占据水泥表面成核位点，导致水化产物生长空间减少，水化反应速率变缓^[25]。因此，入模温度越高，水泥水化反应进程将提前发生，水化放热量与水化程度均会大于低入模温度，但后期水化速率会相应减缓。

2.2 养护制度对水泥净浆水化热的影响

图 4 为 4 种不同入模温度下，水泥净浆在 20℃ 养护与持续-5℃ 养护的累计水化热及水化速率演化曲线。由图 4(a) 可知，当入模温度为 5℃ 时，相较持续-5℃ 养护，20℃ 养护的水泥净浆水化热在龄期 3 天时增加了 182.0%，龄期 28 天增加了 50.3%。这一数据在 10℃ 入模时分别为 162.2%、49.4%；在 15℃ 入模时分别为 112.6%、42.7%；在 20℃ 入模时分别为 106.8%、33.3%。相较持续-5℃ 养护，同一龄期下，20℃ 养护的累计水化热均有所升高。而由图 4 中 20℃ 养护与持续-5℃ 养护的差值曲线可知，差值曲线整体呈先上升后下降的趋势；5℃、10℃、15℃、20℃ 入模时，20℃ 养护与-5℃ 养护水化热差值的峰值龄期分别出现在 35 天、28 天、21 天、7 天，差值的峰值龄期逐渐

提前；由水化速率曲线可知，水化速率的等值龄期分别出现在 28.97 天、24.84 天、21.00 天与 12.93 天，与水化热差值峰值龄期的提前形成对应。可见，20℃ 养护环境下，水泥水化的早期水化速率高于-5℃ 养护环境，后期水化速率低于后者，但是，持续-5℃ 养护的水泥净浆最终累计释放水化热依然会低于 20℃ 养护，这与文献^[26]研究结果一致。这主要是由于在同一入模温度下，20℃ 与-5℃ 养护环境中，水泥水化的化学反应过程主要由可参与水化反应的反应物含量与养护温度共同决定。水化反应的进行会消耗水泥熟料矿物中 C₃S、C₂S、C₃A、C₄AF 等反应物，使其含量降低，从而抑制水化反应；而养护温度与入模温度较高时，由范特霍夫规则可知，温度与化学反应速率呈正相关，故水化反应速率会相应加快，促进水化反应的进行。由 20℃ 养护与持续-5℃ 养护水化速率、水化热差值演化规律可知，在水泥水化进程中，当入模温度一定时，水化早期的水化热释放与水化速率主要由养护温度决定；水化中后期，未参与水化反应的反应物含量则对水化热与水化速率起主导作用；龄期 63 天时，二者的水化速率基本一致，水化热的最终主导因素依然为养护温度。两种养护条件下，随着入模温度升高，水化热差值峰值与水化速率等值龄期的提前则表明：入模温度对 20℃ 养护时早期水化热的增长效应大于-5℃ 养护，当反应至一定龄期时，入模温度对持续-5℃ 养护水化热及水化速率的影响则更明显。这主要是由于在负温体系下，水分子与水泥颗粒的粘滞效应会使水泥矿物的溶解过程与水化产物的结晶沉淀过程减缓，水泥水化的诱导前期与诱导期时长均会相应延长，因此，水化加速期与衰退期发生滞后。入模温度的升高虽然会使上述效应减弱，但是在-5℃ 养护体系下，水化所需的自由水受入模温度影响存在一定的差异，首先，较大孔径中孔隙水依然会发生结冰现象^[27-28]，冰晶会引起渗透势或基模势的改变，使未冻水向冻区转移^[29]，加剧结冰现象；其次，当吸附与硬化水泥净浆中毛细孔的水结冰时，将导致水泥净浆中孔发生膨胀，使孔壁受拉，产生膨胀拉应力，若拉应力超过孔壁极限抗拉强度，则该部分孔隙将产生微裂缝，使其内部微观孔隙结构劣化，增强了孔内自由水结冰条件；最后，水泥矿物的溶解与水化产物的生成使液相体系形成盐溶液从而进一步降低冰点，小孔中(凝胶孔与层间水)亦会有

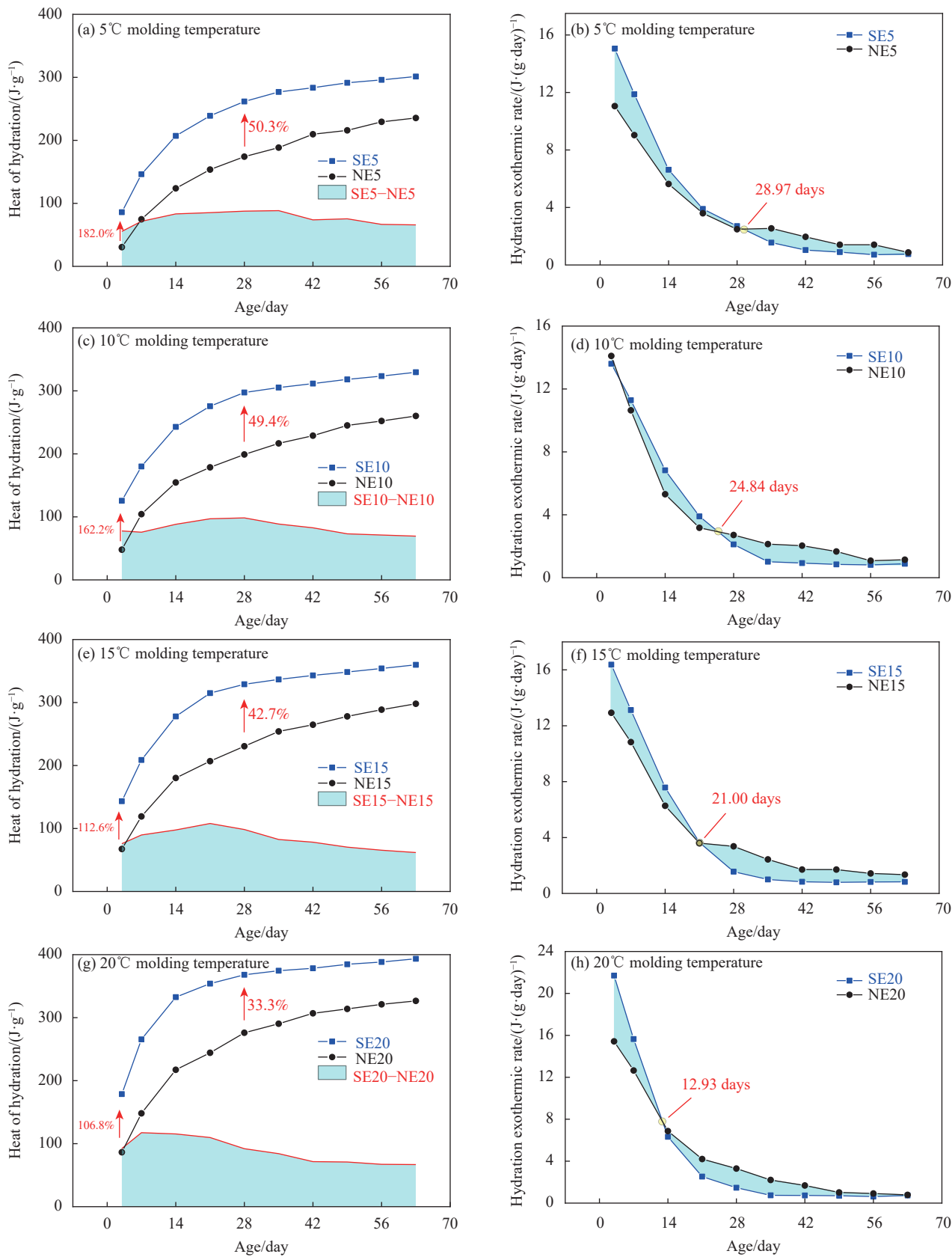


图 4 养护制度与水泥净浆水化热的关系

Fig. 4 Relationship between curing system and hydration heat of cement paste

部分水以过冷形式存在^[30]，为水化反应提供条件。综合考虑上述作用机制，可以得出，高入模温度的高能态水化反应体系在-5℃养护环境下，由于其水化反应迅速，水化放热量较大，争取了更多可参与水化反应的液相自由水，使其在同一时段内，水化条件优于低入模温度，故出现上述现象。

水泥浆体作为混凝土中联结骨料、砂石的粘结剂，是混凝土界面过渡区的重要组成部分，当其处于负温环境时，若水泥净浆内部微结构结冰，不仅会因拉应力使混凝土内界面过渡区发生损伤，同时，若各级骨料表面附着的游离自由水受到冻结，极易使其表面形成冰膜^[31]。二者共同作用下，则会使负温混凝土内部粘结性能弱化，混凝土结构强度不足，承载力下降。新浇混凝土一般为饱水状态，负温环境对其性能劣化则更为明显。由上文负温及入模温度对水泥水化影响的分析可知，当混凝土处于负温环境中时，入模温度的升高可争取更多自由水参与水化，水泥净浆的粘结性能更优，因此，实际工程施工中建议在合理范围内适当提高入模温度，以优化混凝土相关性能。

2.3 水泥净浆水化热计算模型

为了定量分析水泥净浆水化热发展规律，诸多学者提出了不同的水化热计算模型，如幂指数模型、双曲线模型、对数模型、指数模型、复合指数模型及朱伯芳院士提出的考虑入模温度的水化热计算模型^[32-33]。为了便于验证各个模型的准确性，随机选取入模温度(5℃)及部分龄期数据(3天、14天、28天、42天、56天)进行水化热模型拟合，并通过决定系数 R^2 与剩余龄期水化热数据验证进行比对优选。上述各模型的表达式分别见下式：

$$Q_t = mt^n \tag{5}$$

$$Q_t = \frac{mt}{n+t} \tag{6}$$

$$Q_t = m \ln t + n \tag{7}$$

$$Q_t = Q_{\max}(1 - e^{-mt}) \tag{8}$$

$$Q_t = Q_{\max}(1 - e^{-(mt)^n}) \tag{9}$$

$$Q_t = Q_{\max}(1 - e^{-mT^nt^p}) \tag{10}$$

式中： Q_t 为累计水化热(J/g)； t 为龄期(天)； T 为入模温度(℃)； m 、 n 、 p 均为经验参数； $Q_{\max}$ 为理论水化热，可由式(4)计算得到。

图5为20℃养护与持续-5℃养护条件下水化

热模型。为了得到最优模型，分别选取两种养护方式下5℃入模温度的剩余龄期数据(7天、21天、35天、49天、63天)进行验证，并结合统计学中决定系数 R^2 选择最优模型，如表4、表5所示。可知，在20℃与-5℃养护环境下，指数模型决定系数均低于其他模型，且与验证龄期水化热数据的相对误差大于其他模型，表明指数模型可能并不适用于溶解热法测定的水化热数据。当养护环境为20℃时，幂指数模型、双曲线模型、对数模型、复合指数模型、考虑入模温度的朱伯芳指数模型的決定系数均在0.95以上，相对误差在10%以内，模型具有较好的预测精度。其中，又以双曲线模型决定系数最优，与验证龄期的相对误差在3%以内，水化热模型具有较好的预测效果。而在持续-5℃养护环境下，考虑入模温度的朱伯芳模型拟合并不收敛，表明朱伯芳模型中可能对持续-5℃养护环境下考虑入模温度的水泥净浆水化热预测并不适用。复合指数模型、幂指数模型、双曲线模型及对数模型的拟合精度均在0.95以上，

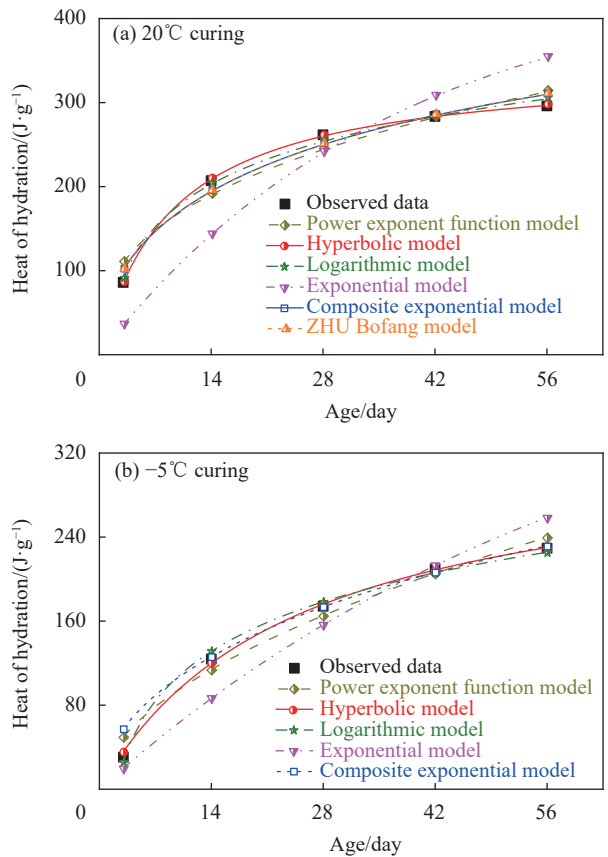


图5 两种养护方式下水泥净浆水化热拟合模型对比

Fig. 5 Comparison of fitting models of hydration heat of cement paste under two maintenance modes

表 4 20℃ 养护水泥净浆水化热模型验证对比

Table 4 Verification and comparison of hydration heat models of cement paste for curing at 20℃

I/g

Fitting model	Age/day						R ²
	7	21	35	49	63	+∞	
$Q_t = 73.82t^{0.36}$	148.73(1.73)	220.89(-7.54)	265.48(4.01)	299.67(2.87)	328.05(8.88)	+∞	0.95125
$Q_t = \frac{345.07t}{9.15+t}$	149.57(2.30)	240.35(0.61)	273.55(1.17)	290.77(0.18)	301.31(0.002)	345.07	0.99979
$Q_t = 73.31 \ln t + 9.39$	152.04(4.00)	232.58(-2.64)	270.03(2.45)	294.70(1.17)	313.12(3.92)	+∞	0.99423
$Q_t = 454(1 - e^{-0.02695t})$	78.05(46.61)	196.21(17.87)	277.23(0.16)	332.79(14.24)	370.88(23.09)	454	0.62376
$Q_t = 454(1 - e^{-(0.02321t)^{0.5184}})$	146.56(0.25)	226.05(-5.38)	269.02(-2.81)	298.11(2.34)	319.66(6.09)	454	0.97585
$Q_t = 454(1 - e^{-0.09677 \times 5^{0.23826} t^{0.5187}})$	146.50(0.20)	226.02(-5.39)	269.01(-2.81)	298.12(2.34)	319.68(6.10)	454	0.97585
Validation data	146.2	238.9	276.8	291.3	301.3	454	-

Notes: Q_t —Cumulative hydration heat of cement paste; t —Age; $Q_{\max}$ —Theoretical hydration heat; R^2 —Coefficient of determination; Relative error between verification data and calculation model in parentheses (%).

表 5 持续-5℃ 养护水泥净浆水化热模型验证对比

Table 5 Verification and comparison of hydration heat model of cement paste for continuous -5℃ maintenance

I/g

Fitting model	Age/day						R ²
	7	21	35	49	63	+∞	
$Q_t = 27.64t^{0.54}$	79.05(5.82)	143.07(-6.86)	188.51(0.06)	226.07(4.76)	258.93(9.95)	+∞	0.97339
$Q_t = \frac{320.05t}{22.76+t}$	75.28(0.78)	153.59(0.00)	193.94(2.94)	218.54(1.27)	235.11(0.17)	331.51	0.99750
$Q_t = 68.07 \ln t - 48.44$	84.02(12.47)	158.80(3.39)	193.57(2.75)	216.48(0.31)	233.58(-0.81)	+∞	0.99531
$Q_t = 454(1 - e^{-0.01508t})$	45.48(-39.11)	123.23(-19.77)	186.18(-1.18)	237.16(9.90)	278.43(18.23)	454	0.89346
$Q_t = 454(1 - e^{-(0.00985t)^{0.5669}})$	89.50(19.81)	152.49(-0.72)	191.22(1.50)	219.74(1.83)	242.32(2.90)	454	0.99984
$Q_t = Q_{\max}(1 - e^{-aT^b t^c})$	-	-	-	-	-	-	No converge
Validation data	74.7	153.6	188.4	215.8	235.5	454	-

复合指数模型决定系数大于其他模型，龄期 21 天、35 天、49 天、63 天的模型数据与实测数据的相对误差较小，但是龄期 7 天的模型数据与实测数据的相对误差较大。表明，复合指数模型对较早龄期的预测可能存在较大误差，但是对中长期水化热预测具有较高的精度。当 $t \rightarrow +\infty$ 时，无论 20℃ 养护，还是持续 -5℃ 养护，幂指数模型与对数模型的 $Q_t \rightarrow +\infty$ 。这与水泥净浆水化热发展规律并不相符，表明两种模型并不适用于长期水化热预测。指数模型、复合指数模型水化热预测模型在长期预测中接近理论计算值，较符合水化热发展规律。但是，结合不同的环境条件与随机选取 5℃ 入模温度条件，特别是持续 -5℃ 环境下，由 2.2 节水化热发展规律及水化放热速率可知，较低入模温度由于初始反应能较低，相对高入模温度存在可冻结水的含量较多，且由于长期处于负温环境，已冻结水在后期将不会参与水化，因此，复合指数模型可能并不能体现负温下水化热发展规律。

由此可推测双曲线模型对持续 -5℃ 环境中的中后期水化热预测依然具有一定的参考价值。

综合考虑两种养护环境下的决定系数和验证龄期的相对误差，可知，双曲线模型对 20℃ 养护与 -5℃ 养护水化热均具有较好的预测性。因此选择双曲线模型对两种养护方式的不同入模温度水化热模型进行拟合，以期得到两种养护方式下考虑入模温度的水化热模型。

图 6 与表 6 分别为持续 -5℃ 养护与 20℃ 养护下，不同入模温度的双曲线模型及拟合相关参数。可知，双曲线模型对持续 -5℃ 与 20℃ 养护的水泥净浆水化热均有较好的拟合精度。

为了进一步得出两种养护方式下入模温度与水泥净浆水化热的数学模型，拟合两种养护方式下双曲线模型的相关参数，如图 7 与图 8 所示。可知，选用二阶多项式对入模温度与两种养护方式下参数 m 、 n 进行拟合后， R^2 均在 0.98 以上，具有较好的相关性。因而得出两种养护方式下入

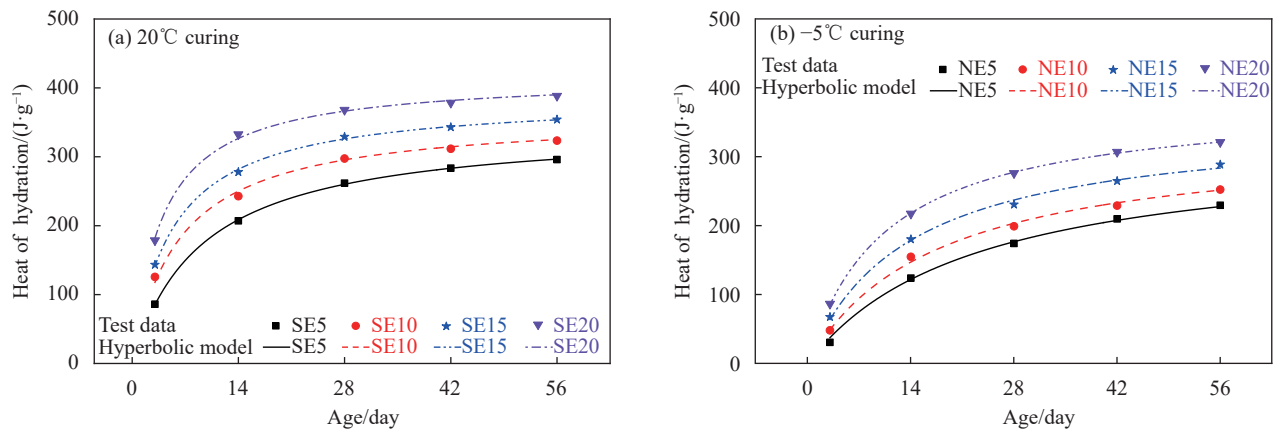


图 6 不同入模温度的水泥净浆水化热双曲线模型

Fig. 6 Hyperbolic model of hydration heat of cement paste for different molding temperatures

表 6 不同环境方式下水泥净浆双曲线模型
拟合参数及决定系数

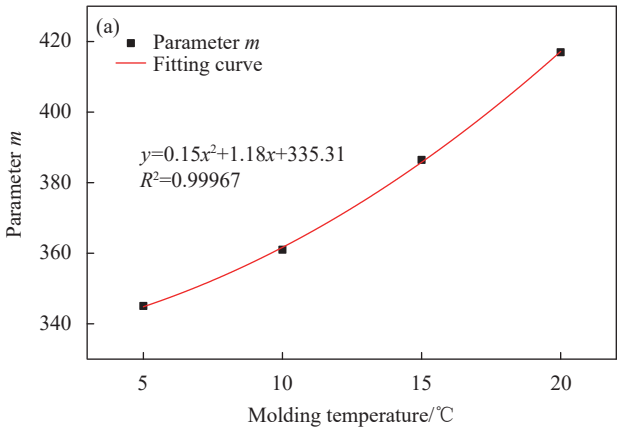
Table 6 Fitting parameters and determination coefficients
of hyperbolic model of cement paste under different
maintenance modes

Curing temperature/°C	Molding temperature/°C	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>R</i> ²
20	5	345.07	9.15	0.99979
	10	361.01	6.21	0.99502
	15	386.44	5.20	0.9987
	20	416.95	3.87	0.99717
-5	5	320.05	22.76	0.9975
	10	329.18	17.32	0.99641
	15	352.29	13.59	0.99622
	20	381.30	10.47	0.9997

模温度与经验参数的函数关系，如以下各式：

$$m_s = 0.15T_m^2 + 1.18T_m + 335.31 \tag{11}$$

$$n_s = 0.0162T_m^2 - 0.74T_m + 12.33 \tag{12}$$



$$m_e = 0.1988T_m^2 - 0.8328T_m + 318.84 \tag{13}$$

$$n_e = 0.06T_m^2 - 1.39T_m + 29.09 \tag{14}$$

式中： m_s 、 n_s 为双曲线模型在 20℃ 环境时的经验系数； m_e 、 n_e 为双曲线模型在持续-5℃ 环境时的经验系数； T_m 为入模温度 (℃)。

由于 20℃ 养护与持续-5℃ 养护环境下， m 、 n 参数与入模温度均可通过二次多项式拟合，且具有较高的相关性。考虑混凝土标准养护环境为 20℃(环境温度为 20℃，相对湿度在 95% 以上)，为了建立 20℃ 环境与-5℃ 环境的水化热发展规律的相关性，以便通过 20℃ 环境直接得出-5℃ 的水化热模型，分析两种环境方式的 m 、 n 参数，简化计算模型。令 20℃ 养护环境的经验参数 m_s 、 n_s 为自变量，持续-5℃ 养护环境经验参数 m_e 、 n_e 为因变量。等入模温度梯度分别选取点 (m_s 、 m_e)、(n_s 、 n_e) 各 100 个，拟合得到函数 $m_e(m_s)$ 、 $n_e(n_s)$ 。

由图 9 可知， $m_e(m_s)$ 、 $n_e(n_s)$ 函数在自变量为

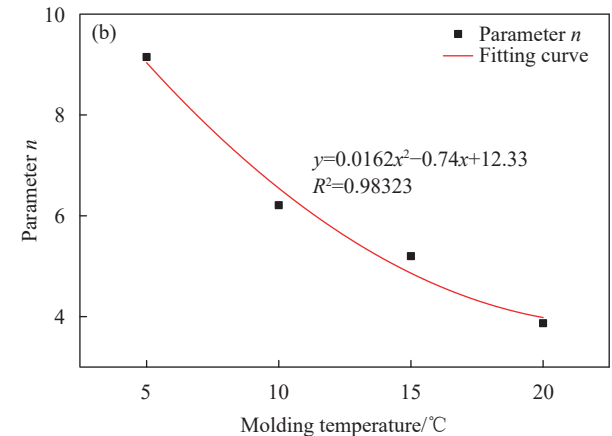


图 7 20℃ 养护水泥净浆 *m* (a)、*n* (b) 参数拟合

Fig. 7 *m* (a) and *n* (b) parameters fitting of cement paste at 20 °C curing

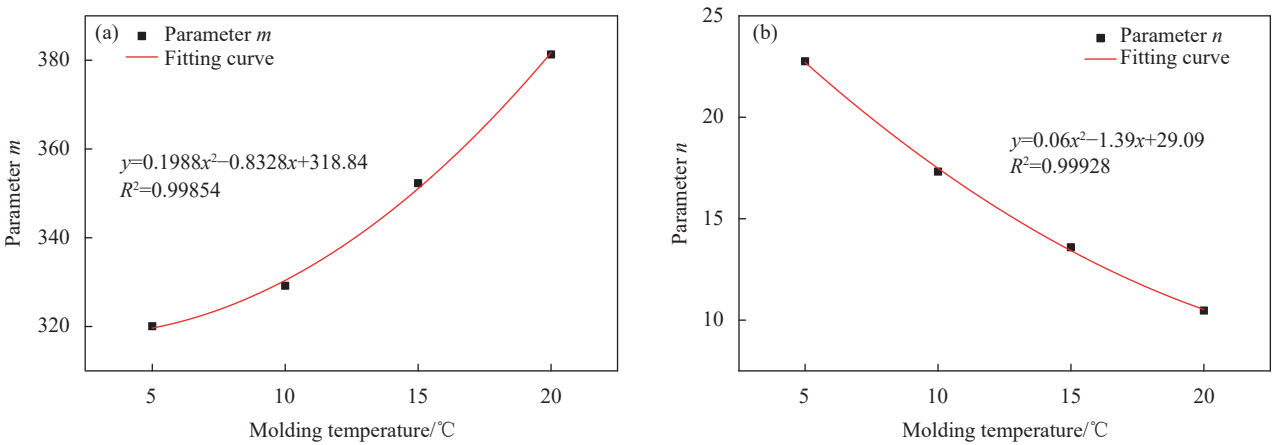
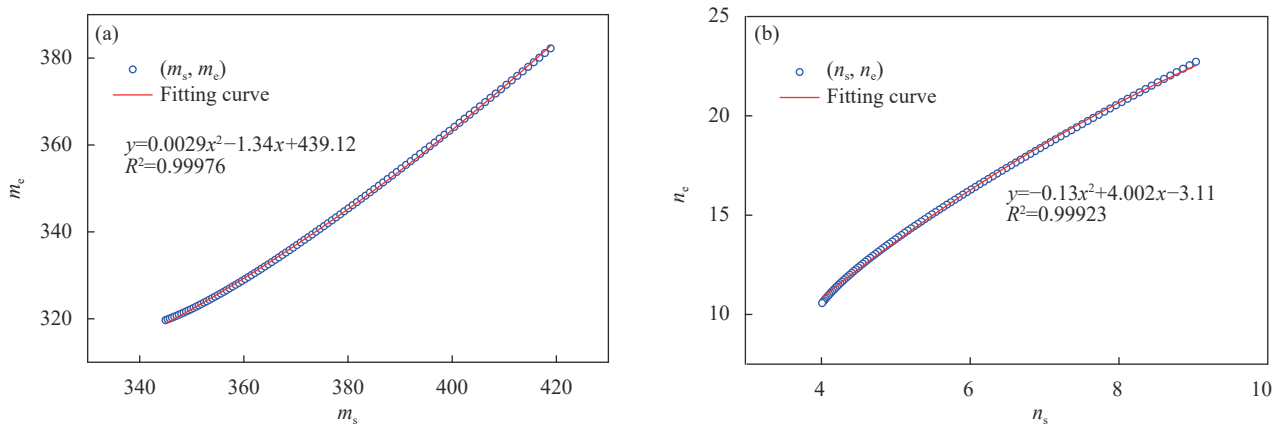


图 8 持续 -5°C 养护水泥净浆 m (a)、 n (b) 参数拟合
Fig. 8 m (a) and n (b) parameters fitting of cement paste at -5°C curing



s and e—Subscripts of corresponding parameters of 20°C curing and continuous -5°C curing, respectively
图 9 20°C 环境和持续 -5°C 环境下水泥净浆 m (a)、 n (b) 参数关系

Fig. 9 Relationship between m (a) and n (b) parameters of cement paste under 20°C and continuous -5°C curing

5~ 20°C 区间时, 二阶多项式具有较好的拟合精度, 函数表达式见下式:

$$m_e = 0.0029m_s^2 - 1.34m_s + 439.12 \quad (15)$$

$$n_e = -0.13n_s^2 + 4.002n_s - 3.11 \quad (16)$$

基于上述分析, 以 20°C 养护环境为基准式, 可得 20°C 环境与持续 -5°C 环境考虑入模温度的双曲线模型统一表达式:

$$Q_t = \frac{m_s(T_m)t}{n_s(T_m) + t} \quad (17)$$

式中: t 为龄期(天); m_s 、 n_s 分别由式 (11) 与式 (12) 计算; 当环境温度为 -5°C 时, 考虑入模温度的双曲线模型相关参数则可通过式 (15) 与式 (16) 得到。

为了进一步验证模型的准确性, 选取验证龄期数据进行对比分析。由于表 4、表 5 已经对两种环境方式下 5°C 入模温度的水化热数据进行验

证, 因此, 选取入模温度分别为 10°C 、 15°C 、 20°C 水化热相应龄期数据进行验证, 结果见表 7。可知, 20°C 与持续 -5°C 养护环境模型预测数据的相对误差在 5% 以内的占比达到 90%, 20°C 养护 15°C 入模温度与持续 -5°C 养护 10°C 入模温度龄期 7 天的预测数据相对误差在 9% 左右, 模型整体具有较好的预测精度。

3 结论

(1) 两种养护制度下, 同龄期低入模温度的水泥水化放热量与水化程度均低于高入模温度。 20°C 养护时, 5°C 入模温度的水泥水化程度在龄期 21 天达到 50%, 10°C 、 15°C 、 20°C 入模温度的水化程度在龄期 14 天以前即可达到 50% 以上; 持续 -5°C 养护时, 5°C 、 10°C 、 15°C 、 20°C 入模温度的水化程度达到 50% 的龄期分别为 56 天、42 天、28 天、21 天。低入模温度的水泥水化进程相较高入模温

表 7 两种养护方式下式 (17) 计算模型水泥净浆水化热验证对比

Table 7 Formula (17) verification and comparison of calculation model of hydration heat of cement paste under two maintenance modes

Curing temperature/℃	Molding temperature/℃	Age/day					J/g
		7	21	35	49	63	
20	10	187.34(4.08)	276.22(0.22)	305.17(−0.01)	319.53(0.42)	328.10(−0.45)	
	15	228.85(9.60)	314.44(−0.15)	339.86(0.94)	352.06(1.05)	359.22(−0.19)	
	20	268.29(1.05)	352.87(−0.32)	376.62(0.57)	387.81(0.81)	394.31(0.23)	
−5	10	95.55(−8.39)	182.36(2.10)	222.85(2.89)	246.29(0.49)	261.57(0.53)	
	15	122.96(3.24)	217.83(5.28)	257.58(1.37)	279.43(0.52)	293.25(1.59)	
	20	153.71(3.79)	256.90(5.20)	296.74(2.21)	317.86(1.29)	330.95(1.33)	

Note: Relative error between verification data and calculation model in parentheses (%).

度均发生龄期“滞后”现象。

(2) 相较持续 −5℃ 养护，20℃ 养护下，5℃、10℃、15℃、20℃ 入模温度的水泥水化放热量在龄期 28 天时分别增长了 50.3%、49.4%、42.7%、33.3%，前者的水化放热量始终低于后者。但二者的水化速率关系略有不同，两种养护方式下，4 种入模温度工况的水化放热速率均存在一个等值龄期，在这一龄期前，20℃ 养护的水化放热速率大于持续 −5℃ 养护，其后则相反，最终，二者水化速率接近。

(3) 负温养护对水泥水化放热量及水化进程具有较大影响，通过研究负温及入模温度对水化热、水化放热速率的影响，并进一步分析二者共同作用下混凝土结构劣化机制，建议在合理范围内可适当提高入模温度以优化混凝土结构力学性能。

(4) 基于现有水化热模型，通过比对优选，在双曲线模型基础上，建立了 20℃ 养护环境与持续 −5℃ 养护环境考虑入模温度 (5~20℃) 的水化放热计算模型，验证数据与模型相对误差在 5% 以内的数据占比达 90%，具有较好的预测精度，可为我国多年冻土区长期稳定型冻土与稳定型冻土环境水泥水化热计算与预测提供参考和借鉴。

参考文献：

[1] 周幼吾, 郭东信, 邱国庆, 等. 中国冻土 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.

ZHOU Youwu, GUO Dongxin, QIU Guoqing, et al. Geocryology in China[M]. Beijing: Science Press, 2000(in Chinese).

[2] YU Q H, ZHANG Z Q, WANG G S, et al. Analysis of tower foundation stability along the Qinghai-tibet power transmission line and impact of the route on the permafrost[J].

Cold Regions Science and Technology, 2016, 121: 205-213.

[3] 刘雨. 多年冻土地地区单桩承载特性研究 [D]. 南京: 东南大学, 2005.

LIU Yu. Research on the load bearing property of bored single pile in permafrost areas[D]. Nanjing: Southeast University, 2005(in Chinese).

[4] 马巍, 王大雁. 冻土力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.

MA Wei, WANG Dayan. Mechanics of frozen soil[M]. Beijing: Science Press, 2014(in Chinese).

[5] 王起才, 陈川, 张戎令, 等. 考虑持续低温影响的水泥水化放热计算模型[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2): 186-190.

WANG Qicai, CHEN Chuan, ZHANG Rongling, et al. Computing model for the hydration heat of cement paste considering the effect of sustained low temperature[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2): 186-190(in Chinese).

[6] 符进, 姜宇, 彭惠, 等. 多年冻土区大直径钻孔灌注桩早期回冻规律[J]. 交通运输工程学报, 2016, 16(4): 104-111.

FU Jin, JIANG Yu, PENG Hui, et al. Early refreezing law of large diameter cast in place piles in permafrost regions[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2016, 16(4): 104-111(in Chinese).

[7] 吴亚平, 苏强, 郭春香, 等. 冻土区桥梁群桩基础地基回冻过程的非线性分析[J]. 土木工程学报, 2006, 39(2): 78-84.

WU Yaping, SU Qiang, GUO Chunxiang, et al. Nonlinear analysis of ground refreezing process for pile group bridge foundation in permafrost[J]. China Civil Engineering Journal, 2006, 39(2): 78-84(in Chinese).

[8] 王旭, 蒋代军, 刘德仁, 等. 低温多年冻土地基大直径钻孔灌注桩未回冻状态承载性质试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 32(9): 1807-1812.

WANG Xu, JIANG Daijun, LIU Deren, et al. Experimental study of bearing characteristics of large-diameter cast-in-place bored pile under non-refreezing condition in low

- temperature permafrost ground[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013, 32(9): 1807-1812(in Chinese).
- [9] BRONFENBRENER L. The modelling of the freezing process in fine-grained porous media: Application to the frost heave estimation[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2008, 56(2-3): 120-134.
- [10] 陈坤, 俞祁浩, 郭磊, 等. 基于灌注桩试验的多年冻土区桩-土传热过程分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2020, 39(7): 1483-1492.
- CHEN Kun, YU Qihao, GUO Lei, et al. Analysis of pile-soil heat transfer process based on field test in permafrost regions[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2020, 39(7): 1483-1492(in Chinese).
- [11] 方金城, 孔纲强, 陈斌, 等. 混凝土水化作用对群桩热力学特性影响现场试验[J]. 岩土力学, 2019, 40(8): 2997-3003.
- FANG Jincheng, KONG Gangqiang, CHEN Bin, et al. Field test on thermo-mechanical properties of pile group influenced by concrete hydration[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, 40(8): 2997-3003(in Chinese).
- [12] 商允虎, 牛富俊, 吴旭阳, 等. 多年冻土区钻孔灌注桩施工过程热力特性研究[J]. 铁道学报, 2020, 42(5): 127-135.
- SHANG Yunhu, NIU Fujun, WU Xuyang, et al. Study on ground thermal regime and bearing capacity of a cast-in-place pile in permafrost regions[J]. *Journal of the China Railway Society*, 2020, 42(5): 127-135(in Chinese).
- [13] GAO Q, WEN Z, MING F, et al. Applicability evaluation of cast-in-place bored pile in permafrost regions based on a temperature-tracking concrete hydration model[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 149: 484-491.
- [14] LI G, YU Q, MA W, et al. Freeze-thaw properties and long-term thermal stability of the unprotected tower foundation soils in permafrost regions along the Qinghai-tibet power transmission line[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2016, 121: 258-274.
- [15] 李小和, 杨永平, 魏庆朝. 多年冻土地区不同入模温度下桩基温度场数值分析[J]. 北京交通大学学报, 2005, 29(1): 9-13.
- LIXiaohe, YANG Yongping, WEI Qingchao. Numerical simulation of pile foundation conduction at different molding temperature in permafrost regions[J]. *Journal of Beijing Jiaotong University*, 2005, 29(1): 9-13(in Chinese).
- [16] 贾艳敏, 梁东伟, 马云峰. 冻土地区CFG群桩模型温度数值分析[J]. 工程力学, 2014, 31(S1): 161-165.
- JIA Yanmin, LIANG Dongwei, MA Yunfeng. Numerical analysis for temperature of CFG pile group model in permafrost region[J]. Engineering Mechanics, 2014, 31(S1): 161-165(in Chinese).
- [17] 尹建. 养护制度对负温混凝土温度场及微观性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- YIN Jian. Effects of curing conditions on temperature field and microscopic properties of negative temperature concrete [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).
- [18] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构工程施工规范: GB 50666—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Code for construction of concrete structures: GB 50666—2011[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011(in Chinese).
- [19] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑工程冬期施工规程: JGJ/T 104—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Specification for winter construction of building engineering: JGJ/T 104—2011[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2011(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 水泥水化热测定方法: GB/T 12959—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for heat of hydration of cement: GB/T 12959—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [21] YANG K H, JUNG Y B, CHO M S, et al. Effect of supplementary cementitious materials on reduction of CO₂ emissions from concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 103: 774-783.
- [22] 危鼎, 戴耀军, 王桂玲. 胶凝材料水化热计算问题探讨[J]. 水泥, 2009(3): 15-17.
- WEI Ding, DAI Yaojun, WANG Guiling. Discussion on the calculation of hydration heat of cementitious materials[J]. *Cement*, 2009(3): 15-17(in Chinese).
- [23] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 274-281.
- KONG Xiangming, LU Zichen, ZHANG Chaoyang. Recent development on understanding cement hydration mechanism and effects of chemical admixtures on cement hydration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(2): 274-281(in Chinese).
- [24] BULLARD J W, JENNINGS H M, LIVINGSTON R A, et al. Mechanisms of cement hydration[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(12): 1208-1223.
- [25] SCRIVENER K L, JUILLAND P, MONTEIRO P J M. Advances in understanding hydration of portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 78(Part A): 38-56.
- [26] 李瑶. 硅酸盐水泥-硅灰复合胶凝材料低温水化特征研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- LI Yao. Research on hydration characteristics of portland

cement-silica fume composite cementitious material at lower temperatures[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016(in Chinese).

[27] 谢超, 王起才, 于本田, 等. 负温下混凝土孔结构及抗氯离子渗透性发展规律[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2020, 41(11): 1703-1709.

XIE Chao, WANG Qicai, YU Bentian, et al. The developing law of pore structure and resistance to chloride ion permeability of concrete at negative temperature[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2020, 41(11): 1703-1709(in Chinese).

[28] JIANG Z, ZHANG C, DENG Z, et al. Thermal strain of cement-based materials under cryogenic temperatures and its freeze-thaw cycles using fibre Bragg grating sensor[J]. [Cryogenics](#), 2019, 100: 1-10.

[29] HAYDEN F. Water movement and loss under frozen soil conditions[J]. [Soil Science Society of America Journal](#), 1964, 28(5): 700-703.

[30] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete microstructure, properties and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2008.

[31] 刘军, 徐长伟. 低温混凝土的水化与性能[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2018.

LIU Jun, XU Changwei. Hydration and performance of low temperature concrete[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2018(in Chinese).

[32] 朱伯芳. 大体积混凝土温度应力与温度控制[M]. 北京: 中国电力出版社, 1999.

ZHU Bofang. Thermal stresses and temperature control of mass concrete[M]. Beijing: China Electric Power Press, 1999(in Chinese).

[33] 朱伯芳. 考虑温度影响的混凝土绝热温升表达式[J]. [水力发电学报](#), 2003(2): 69-73.

ZHU Bofang. A method for computing the adiabatic temperature rise of concrete considering the effect of the temperature of concrete[J]. [Journal of Hydroelectric Engineering](#), 2003(2): 69-73(in Chinese).