

复合外加剂对早强型 ECC 的自收缩调控研究

余志辉¹ 陈泽辛² 刘文化² 夏涛¹ 张勇¹

1.纳思同（江苏）高科技发展有限公司，江苏 无锡 214000

2.江南大学 纤维工程与装备技术学院，江苏 无锡 214000

[摘要]本文针对早强型工程水泥基复合材料（ECC）的自收缩问题，通过正交试验探究了减缩剂（SRA）、膨胀剂（EA）和吸水树脂（SAP）的复合调控效果。结果表明：早强型 ECC 的自收缩呈现早期快速、中期缓慢和后期稳定的三阶段特征。三种外加剂对收缩的抑制效果依次为 SRA>EA>SAP，最优配比为 5%EA+0.15%SAP+4%SRA。内部湿度监测显示该配比可延迟湿度下降起始时间 15 小时，并减少最终降幅。研究为高耐久性早强 ECC 材料的开发提供了有效调控方法，其复合调控方法对修复工程中材料早期开裂防控具有重要实践价值。

[关键词]早强型 ECC；膨胀剂；吸水树脂；减缩剂；自收缩

DOI: 10.33142/ec.v8i6.17223

中图分类号: TU528

文献标识码: A

Study on Autogenous Shrinkage Regulation of Early-strength ECC by Composite Admixtures

YU Zhihui¹, CHEN Zexin², LIU Wenhua², XIA Tao¹, ZHANG Yong¹

1. Leistung (Jiangsu) High-tech Development Co., Ltd., Wuxi214000, China

2. School of Fiber Engineering and Equipment Technology, Jiangnan university, Wuxi, Jiangsu, 214000, China

Abstract: In this paper, for the problem of autogenous shrinkage regulation of early-strength engineered cementitious composites (ECCs), the effects of composite regulation of shrinkage reducing agent (SRA), expansion agent (EA) and water-absorbent resin (SAP) were investigated through orthogonal experiments. The results showed that the self-shrinkage of early-strengthened ECC presented a three-stage characteristic of early fast, middle slow and late stable. The inhibition effect of the three additives on shrinkage was SRA>EA>SAP, and the optimal ratio was 5%EA+0.15%SAP+4%SRA. Internal humidity monitoring showed that this ratio could delay the onset of humidity drop for 15 hours and reduce the final drop. The study provides an effective control method for the development of highly durable and early-strengthened ECC materials, and the composite control method is of great practical value for the prevention and control of early cracking of materials in restoration projects.

Keywords: early-strength ECC; expansion agent; superabsorbent polymers; shrinkage reducing agent; autogenous shrinkage

引言

随着近年来修复工程需求的日益增长，传统 ECC 因其早期强度发展缓慢的问题逐渐在工程应用中受到制约。为了解决这一问题，学者们开始关注于传统 ECC 的早强化研究。目前，现有研究中主要通过以下 3 种方法来提升 ECC 的早期强度：（1）使用硫铝酸盐水泥等特种水泥对普通硅酸盐水泥进行替换或将两者复合使用^[1]；（2）在硫铝酸盐水泥中掺入矿物掺合料^[2-3]；（3）在早强型硅酸盐水泥中使用促凝剂或早强剂^[4-5]。而除 ECC 基体的早强化研究之外，学者们正在逐步开展早强型 ECC 其他性能方面的研究。例如，杨家盛等^[6]系统探究了高早强高延性混凝土中 PE 纤维参数对其单轴拉伸性能的影响规律。研究表明：当纤维体积率为 1% 时，小直径纤维可显著提升试件拉伸应变，而大直径纤维则使极限抗拉强度提高。周书澎等^[7]聚焦纤维混杂技术对硫铝酸盐水泥基复合材料（SAC-ECC）的增强机制，发现聚乙烯醇纤维（PVA）与聚酯纤维（PET）混掺时产生了显著正混杂效应，可进一步提高抗拉强度和抗压强度。

需要注意的是，早强型 ECC 在早期会产生剧烈的自收缩变形^[4]，但目前对早强型 ECC 自收缩性能及调控仍缺乏系统研究。目前，学者们针对水泥基材料自收缩的产生机理，主要通过以下几类方法来控制自收缩^[8]：（1）控制水泥水化反应速度；（2）在基体内部添加刚性约束；（3）降低孔隙溶液的表面张力，如添加减缩剂（Shrinkage-Reducing Admixture, SRA）；（4）生成膨胀产物抵消收缩，如膨胀剂（Expansion Agent, EA）；（5）通过内部养护维持内部相对湿度，如添加吸水树脂（Superabsorbent Polymers, SAP）作为内养剂。其中，延缓水化反应速度和添加内部刚性约束会降低基体的断裂韧性以及削弱纤维与基体界面之间的粘结，不利于 ECC 材料的实现应变硬化。

综上，本文对早强型 ECC 的自收缩性能演化规律进行了探究，并采用正交试验法，在早强型 ECC 材料中复合添加 SRA、EA 和 SAP 进行收缩调控，结合内部相对湿度检测及热重分析，探究了水化进程与自收缩性能的关系，以期

为高耐久性早强 ECC 材料的开发提供理论依据与技术支持。

1 实验

1.1 原材料

试验材料包括：42.5 级普通硅酸盐水泥（无锡天山）和硫铝酸盐水泥（河南登电）；S105 级矿渣（山东蟠龙山）；分析纯无水石膏和甲酸钙（天津大茂）；减水率 27% 的聚羧酸减水剂；40-70 目石英砂（河南郑州）；钙基膨胀剂（EA）、超高分子吸水树脂（SAP）及聚氧乙烯型减缩剂（SRA）。具体配合比见表 1。

表 1 早强型 ECC 配合比（%）

编号	SAC/OPC	矿渣	无水石膏	甲酸钙	减水剂	石英砂
REF.	60/40	10	4	0.3	0.5	60

1.2 试验方案

本文以 EA、SAP、SRA 为试验因素设计了三因素三水平的正交试验。三种因素的因素水平表如表 2 所示。

表 2 正交试验因素水平表（%）

因素	EA	SAP	SRA
水平 1	1	0.1	2
水平 2	3	0.15	3
水平 3	5	0.2	4

根据正交试验设计原理，本试验选用四因素三水平的 $L_9(3^4)$ 正交试验表，其中第四列为空白列，用于进行方差分析和因素显著性检验，各因素的正交试验设计如表 3 所示。

表 3 正交试验设计表

编号	EA（%）	SAP（%）	SRA（%）	空白列
E1P0.1R2	1（1）	1（.1）	1（2）	1
E1P0.15R4	1（1）	2（.15）	3（4）	2
E1P0.2R3	1（1）	3（.2）	2（3）	3
E3P0.1R4	2（3）	1（.1）	3（4）	3
E3P0.15R3	2（3）	2（.15）	2（3）	1
E3P0.2R2	2（3）	3（.2）	1（2）	2
E5P0.1R3	3（5）	1（.1）	2（3）	2
E5P0.15R2	3（5）	2（.15）	1（2）	3
E5P0.2R4	3（5）	3（.2）	3（4）	1

注：E1P0.1R2 代表 1%EA+0.1%SAP+2%SRA，其余组以此类推。

1.3 试验方法

自收缩测试装置如图 1 所示。将新拌 ECC 浆体注入两端密封的波纹管，测量初始长度后固定一端，自由端安装千分表监测变形。数据采集频率：前 24h 每 2h 一次，随后 2d 每 4h 一次，3~7d 每 6h 一次。



图 1 自收缩测试装置

内部相对湿度（internal relative humidity, IRH）测试试验装置如图 2 所示。将新拌 ECC 浆体注入 100mm 立方体模具，中部插入 50mm 深湿度探针。用塑料薄膜密封后，以 0.1% 精度、1min 间隔监测湿度变化。

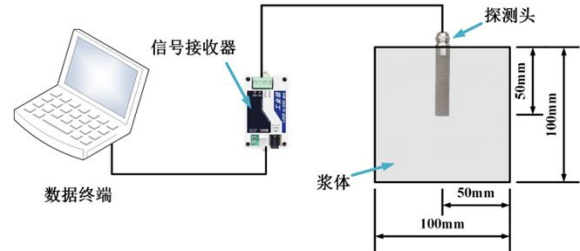


图 2 内部相对湿度试验装置

从自收缩的产生机理出发，自收缩的开始时间应为材料基体内部因水化反应对水的消耗而引起孔隙负压力的时间。这个时间应当在材料的初凝和终凝时间之间。而对于早强型 ECC 来说，由于其快硬早强特性，材料的初凝和终凝时间的间隔极短。因此，本试验以早强型 ECC 的终凝时间作为其自收缩测试的零点。

2 结果与讨论

2.1 早强型 ECC 的自收缩

在 ECC 材料中，由于大掺量胶凝材料的使用以及无法使用粗骨料等限制，导致其早期自收缩发展十分迅速，收缩量远远超过普通混凝土。而对于早强型 ECC 来说，由于基体的快硬早强特性，其在成型后的极短时间内就会发生剧烈的水化反应，且伴随有大量放热，这会显著加剧早期自收缩的发展。因此，有必要对早强型 ECC 的早期自收缩性能的发展规律进行探究。对早强型 ECC 基础配合比进行了早期自收缩性能的测试，测试结果如图 3 所示。

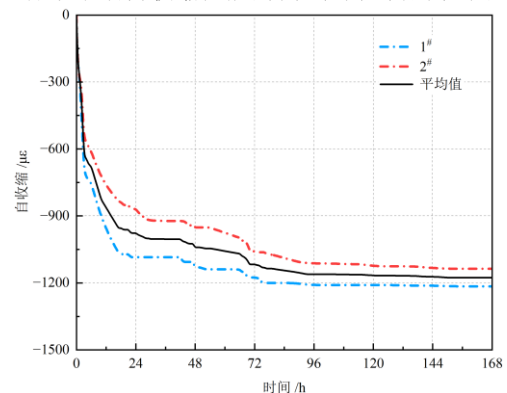


图 3 早强型 ECC 的自收缩

从图 3 中可以发现，由于使用了大掺量的胶凝材料以及缺少粗骨料的约束，早强型 ECC 的自收缩随着龄期的增长不断增大，在 7d 时自收缩达到了 1176 $\mu\epsilon$ 。早强型 ECC 自收缩的发展过程可以分为三个主要阶段：（1）早期的快速发展（0~24h）；（2）中期的缓慢发展（24~72h）；（3）

后期的逐渐稳定(72~168h)。在前24h的快速发展阶段中,可以发现早强型ECC的自收缩快速增加,在24h时自收缩为 $977\mu\text{e}$,达到了总收缩值的83%。自收缩在早期的快速发展主要是由基体材料的早强特性引起的。基体的早强特性使其可以在成型后不久(几个小时内)就开始发生剧烈的水化反应,而水化初期的基体材料的弹性模量水平较低,无法抵消快速产生的收缩应力,从而导致早强型ECC早期自收缩的快速增加。而随着龄期的增长,基体的水化反应速率逐渐放缓,因此,自收缩的发展逐渐减缓,最终逐渐趋于稳定。从以上分析中可以发现,早强型ECC在早期的自收缩发展十分剧烈,在7d内的收缩值接近 $1200\mu\text{e}$,容易引起开裂,不利于材料的耐久性能。因此,有必要对早强型ECC的早期自收缩性能进行调控。

2.2 各因素对自收缩性能的影响

对各组配比的早期自收缩性能进行了测试,试验结果如图4所示。其中,REF为对照组,从图4中可以发现,三种减缩外加剂的掺入有效地降低了各组早强型ECC在7天内的自收缩。其中,E1P0.1R2组别的控缩效果最差,7d自收缩为 $848\mu\text{e}$,随着减缩外加剂掺量的提高,最高掺量的E5P0.2R4组别的控缩效果最优,7d自收缩降低至 $326\mu\text{e}$ 。而从图还可以发现,各种减缩外加剂的掺入还显著降低了前24h内的自收缩增长速率,这可能是因为SRA对毛细孔溶液表面张力的抑制以及由EA产生的膨

胀产物抵消了收缩应力,从而抑制了自收缩的增长,同时SRA还可能会阻碍胶凝材料的水化反应,使得收缩应力产生的速率减缓,进一步放缓自收缩的增长速度。

为了进一步探究各种减缩外加剂对自收缩的影响,对三种减缩外加剂各个水平的平均自收缩响应值进行了计算,得到了各减缩外加剂对早期自收缩的影响趋势图,如图5所示。从图5中可以发现,早期自收缩的平均响应值随EA、SAP及SAR掺量水平的提高均呈现直线下降的趋势,这说明三种减缩外加剂掺量水平的提高均有利于抑制早强型ECC早期自收缩的发展。其中,SRA导致的自收缩的下降幅度最大,表明SRA水平的变化对自收缩的影响最为显著。

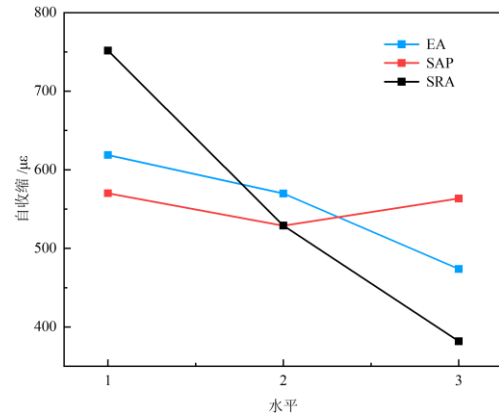
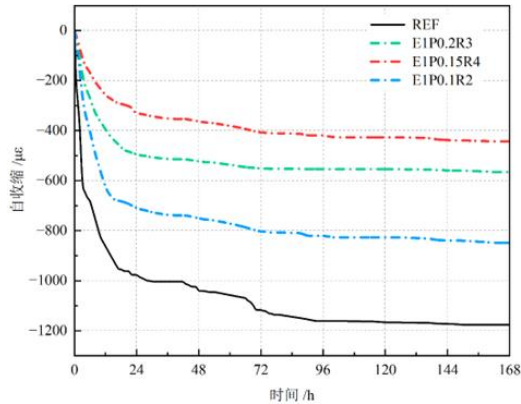
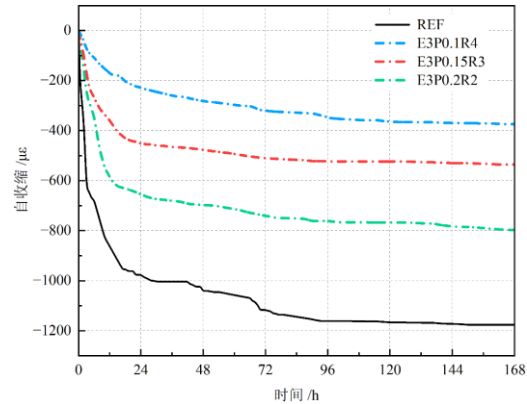


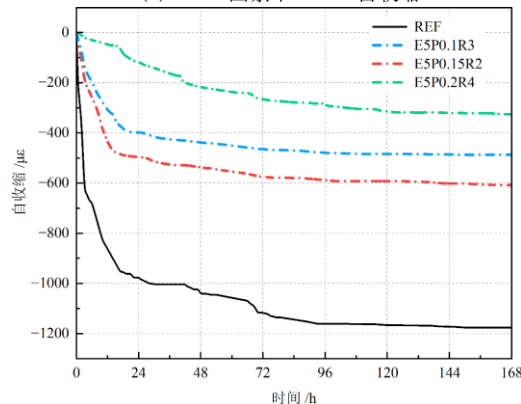
图5 各因素对自收缩的影响趋势



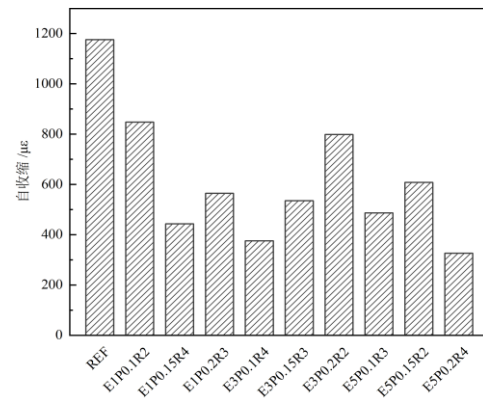
(a) 1%EA因素下ECC7d自收缩



(b) 3%EA因素下ECC7d自收缩



(c) 5%EA因素下ECC7d自收缩



(d) 各组ECC自收缩汇总

图 4 各因素对早强型 ECC 自收缩的影响

2.3 方差分析

为了比较各因素对自收缩影响的显著程度,并确定各因素的最优掺量,对各组配比的自收缩数据进行方差分析,具体的方差分析计算过程及计算结果如表 4 所示。由表 4 可知,EA 及 SRA 掺量的变化均对早期自收缩的发展具有显著影响,SAP 的影响显著程度较低,三种减缩外加剂对自收缩的影响程度排序为: SRA>EA>SAP。根据表 4 中平均响应值 k 还可以发现,对于早期自收缩性能,EA 的最佳掺量为 5%,SAP 的最佳掺量为 0.15%,SRA 的最佳掺量为 4%。

表 4 自收缩方差分析表

编号	EA	SAP	SRA	空白列	自收缩 (με)
1	1	1	1	1	848.17
2	1	2	3	2	443.31
3	1	3	2	3	565.05
4	2	1	3	3	375.54
5	2	2	2	1	535.29
6	2	3	1	2	798.67
7	3	1	2	2	486.59
8	3	2	1	3	608.06
9	3	3	3	1	326.53
K1	1856.53	1710.30	2254.90	1710.00	
K2	1709.49	1586.66	1586.93	1728.57	
K3	1421.18	1690.25	1145.38	1548.65	
k1	618.84	570.10	751.63	570.00	
k2	569.83	528.89	528.98	576.19	
k3	473.73	563.42	381.79	516.22	T
Rj	145.12	41.21	369.84	59.97	4987.21
K1 ²	3446715.60	2925116.61	5084563.28	2924091.45	T 方
K2 ²	2922363.68	2517498.46	2518343.81	2987937.17	24872247.63
K3 ²	2019760.98	2856939.96	1311899.31	2398303.94	P
Q	2796280.09	2766518.34	2971602.13	2770110.85	2763583.07
S	32697.02	2935.27	208019.06	6527.78	
方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 值	临界值
EA	32697.02	2	16348.5084	5.0089	F(2,2)
SAP	2935.27	2	1467.6374	0.4497	0.1-9
SRA	208019.06	2	104009.5309	31.8667	0.05-19
误差	6527.78	2	3263.8910		0.01-99
总和	250179.14	8			

2.4 内部相对湿度 (IRH)

分别对收缩调控前后的早强型 ECC 的 7d IRH 进行了持续的监测记录,结果如图 6 所示。从图 6 中可以发现,早强型 ECC 的 IRH 主要可以分为两个发展阶段。

第一个阶段发生在胶凝材料的水化初期,此时基体的内部结构被水分填满,IRH 一直保持在 100%。而随着胶凝材料水化反应的进行,基体内部的水开始被消耗,孔隙内的蒸汽压开始降低,导致基体的 IRH 开始出现下降。此时,早强型 ECC 的 IRH 开始进入第二个发展阶段,即 IRH 的下降阶段。早强型 ECC 的 IRH 在 27h 时开始出现下降。而在掺入减缩外加剂后,IRH 的下降起点出现了延后,在 42h 才开始下降,同时 IRH 的下降量减少。这是由于 SAP 作为内养护剂,在内部水分被消耗时会将其内部的水释放出来补充水分的损失,同时 SRA 也会减少水分的蒸发,两者共同减少了 IRH 的下降。此外,SAP 是以稳定速率释放水分的,因此其无法一直完全抵消水分的消耗,在一段时间后 IRH 还是会发生下降。但由于 SAP 的不断补充,IRH 在下降过程中的斜率明显减小。

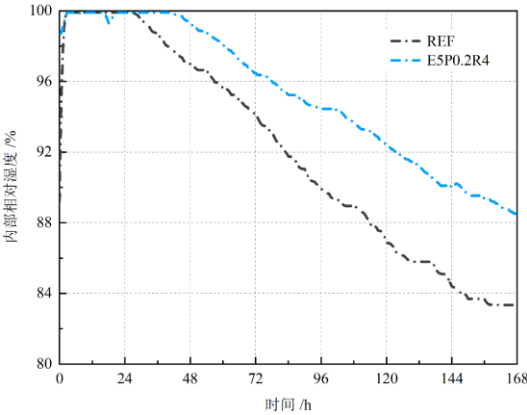


图 6 早强型 ECC 的内部相对湿度

3 结论

本文对早强型 ECC 的自收缩发展规律进行了研究,在此基础上通过三种减缩外加剂的复合使用对早强型 ECC 的自收缩进行了调控,可以得出以下结论:

- (1) 早强型 ECC 在早期的自收缩发展十分剧烈,不利于材料的耐久性能;自收缩的发展过程可以分为三个主要阶段:早期的快速发展,中期的缓慢发展以及后期的逐渐稳定;其中绝大部分的自收缩发生在早期的快速发展阶段。
- (2) 减缩外加剂的复合掺入可以有效控制早强型 ECC 的早期自收缩,三种减缩外加剂对自收缩的影响程度排序为: SRA>EA>SAP。对于 ECC 的自收缩调控最佳组合为,5%EA+0.15%SAP+4%SRA。
- (3) 早强型 ECC 的内部相对湿度在水化初期一直保持在饱和状态,并随着水化反应对水的消耗开始缓慢下降;减缩外加剂可以延迟内部相对湿度开始下降的时间,并减少其下降量。

[参考文献]

- [1]胡浩.喷射超高韧性超早强水泥基材料基本性能研究[D].南京:东南大学,2019.
- [2]Cai X, Yang D, Zhang D, et al. Development of high-early-strength low-carbon engineered cementitious composites with calcium sulfoaluminate cement incorporating high-volume fly ash[J]. Case Studies in Construction Materials,2023(18):01959.
- [3]Deng H, Qian S. Utilization of local ingredients for the production of high-early-strength engineered cementitious composites[J]. Advances in Materials Science and Engineering,2018(2018):1-15.
- [4]Sahmaran M, Al-Emam M, Yıldırım G, et al. High-early-strength ductile cementitious composites with characteristics of low early-age shrinkage for repair of infrastructures[J]. Materials and structures,2015,48(5):1389-1403.
- [5]张志刚,尹志伟,秦凤江.低模量早强型高延性混凝土的力学行为[J].建筑材料学报,2019,22(5):707-713.
- [6]杨家盛,邓明科,张晴晴,等.纤维特征参数对 HES-HDC 单轴拉伸性能的影响及拉伸韧性评价方法[J].湖南大学学报(自然科学版),2024,51(3):130-140.
- [7]周书澎,刘泽平,区庆佑,等.混杂纤维对硫铝酸盐水泥基 ECC 材料性能的影响[J].材料导报,2025,39(5):145-151.
- [8]刘明辉.UHP-ECC 的收缩调控、预测与综合力学性能研究[D].无锡:江南大学,2024.
- 作者简介:余志辉(1998—),男,汉族,江西鹰潭人,硕士,助理工程师,主要从事混凝土和固废资源化利用等方向检测和科研工作。