

掺外加剂混凝土冬季施工

黑龙江省建筑情报中心站

TU

742
1

建筑适用技术情报

掺外加剂混凝土冬季施工

王 异 主 编

黑龙江省建筑情报中心站

前 言

混凝土冬季施工,耗能较多,由于世界性的能源紧张,所以近年来许多国家对掺外加剂进行混凝土冬季施工的方法极为重视。过去曾经鄙薄这种方法的欧美及日本,也开始重新审议了他们对这种施工方法的态度,随之也竞相加以研究。

我国从五十年代开始,就曾广泛的采用这种方法,现在仍然当作混凝土冬季施工中最常用的方法。近年来各地对防冻外加剂的研究探索甚多,使用范围很广,由于我国也面临能源短缺局面,因此,这种方法越来越受到重视。

为了交流国内外关于外加剂在混凝土冬季施工中应用的经验,我们从提供适用技术情报出发,特编写了这本书。

本书分两部分,第一部分系苏联 Е.Д.Кузьмин 所著《掺防冻剂混凝土》的译稿,介绍的是国外经验;第二部分系国内应用防冻早强外加剂的经验;主要摘自国内期刊及论文,并不代表编者的意见。最后本书优先发表了鞍钢民建公司侯晋康高级工程师的论文:化学附加剂在负温混凝土的应用。侯工用大量实践经验,论证了一些重要的理论问题,值得认真学习与思考。本书还收入了张之仁工程师的综述,对侯工及张工同意将论文收入本书,致以谢意。

参加本书编译工作的有:交通部一航局研究所贾鹤鸣、邱基骆、吴永龙,黑龙江省低温建筑研究所:王异。

参加本书审校的有孙岩山、张宝传、姜士庆、段锋、袁忠淮、李雄创等同志。

目 录

掺防冻外加剂混凝土国外资料

第一章 防冻剂混凝土的主要性质	1
防冻剂种类	8
防冻剂的使用范围	10
防冻剂混凝土的强度增长	22
防冻剂混凝土的抗冻性	51
防冻剂混凝土的抗渗性	59
防冻剂对钢筋锈蚀和握裹力的影响	63
第二章 拌制防冻剂混凝土的材料	67
化学防冻剂	67
对水泥,粗骨料,砂和水的要求	72
第三章 防冻剂混凝土的拌制	76
防冻剂混凝土配合比的选择	76
防冻剂水溶液的配制	86
防冻剂混凝土拌合物的拌制方法	97
第四章 严寒下硬化的混凝土的运输,浇筑和养护	105
防冻剂混凝土拌合物的运输	105
混凝土拌合物的浇筑	108
混凝土的养护	109
施工和混凝土质量的检查	109

混凝土工程施工安全技术.....	111
------------------	-----

第 五 章 防冻剂混凝土的技术经济效益.....	112
---------------------------------	------------

掺防冻剂混凝土与人工加热混凝土相比的经济效果.....	112
-----------------------------	-----

使用防冻剂时混凝土工程所增加的施工费用.....	113
--------------------------	-----

附 录.....	118
-----------------	------------

掺防冻外加剂混凝土国内资料

第 一 章 掺防冻外加剂施工法.....	129
-----------------------------	------------

第一节 拌制防冻早强剂混凝土的原材料.....	129
-------------------------	-----

第二节 防冻早强剂混凝土配合比的选择.....	132
-------------------------	-----

第三节 混凝土拌和、运输、浇筑和养护.....	134
-------------------------	-----

第四节 外加剂配制.....	137
----------------	-----

第 二 章 我国常用防冻外加剂.....	140
-----------------------------	------------

第一节 氯 盐.....	140
--------------	-----

第二节 氯盐与阻锈剂复合 (T-40).....	148
--------------------------	-----

第三节 氯盐防冻剂对钢筋的锈蚀问题.....	153
------------------------	-----

第四节 亚硝酸钠—硫酸钠复合外加剂.....	165
------------------------	-----

第五节 尿素—苛性钠复合外加剂.....	183
----------------------	-----

第六节 三乙醇胺减水剂复合外加剂.....	191
-----------------------	-----

第七节 氨水外加剂.....	206
----------------	-----

第八节 NON-F 复合外加剂.....	207
----------------------	-----

第九节 硝酸钙—亚硝酸钙复合外加剂.....	226
------------------------	-----

第十节 亚硝酸钠与硫铝酸盐水泥的复合.....	241
-------------------------	-----

第 三 章 防冻外加剂施工中的安全措施.....	264
---------------------------------	------------

第四章 掺防冻外加剂冬季混凝土施工机理探索..... 266

附 录:

化学附加剂在负温混凝土中的应用..... (侯晋康) 274

混凝土冬季施工的理论与方法 (文献综述)

..... (张之仁) 288

新型混凝土防冻外加剂

——硝酸钙、亚硝酸钙..... (赵桂春、汤智民) 328

封面设计: 陈浩荣

第一章 防冻剂混凝土的主要性质

混凝土拌合物随着水泥的水化，逐步形成凝胶晶体结构，变成硬化混凝土块。混凝土各组分开始混合时起，混凝土的凝结和硬化取决于有利的热力学条件和动力条件。标准的热湿条件（ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，相对湿度不低于 90%）属于有利条件。

混凝土处于负温条件时，首先是拌和水出现反常性质。众所周知，水变成冰，体积要增大 9%。如果混凝土的结构强度低于 50 公斤/厘米² 时受冻，形成的冰会部分地或全部地破坏混凝土。按照 Лешагелъе 原理和 Вант—Гофф 定律，所有的化学反应，其中包括水泥和水之间的反应，随着温度的降低，反应速度会剧烈地减慢。如：在 $1-0^\circ\text{C}$ 范围内，水的活性剧烈地降低，这是由于形成了复杂的分子团，这种分子团极大地减少了自由键。

О. П. Мчедлов—Петросян 和 В. Л. Чернявский 等人认为，在结构形成开始以后，混凝土中的液相可以分成两部分：一部分受到固体颗粒、气孔壁和毛细管壁力场的影响而被吸附，另一部分没有受到这种影响而处于游离状态。因为随着吸附水层厚度的增加、颗粒力场的影响减弱，故水分逐渐可自由运动。吸附水层的厚度可以达到几十埃（Å）。对吸附水层的研究指出，它具有更高的密度，粘度和弹性。吸附水的冰点约为 -80°C 。

在混凝土拌合物拌和用水中加入防冻剂，主要目的在于

降低水溶液的冰点。

按照PAУЛ定律，防冻剂水溶液降低冰点，是由于蒸汽压力减小之故。温度下降时，根据原始浓度的高低，首先发生部分结冰，结果相应地增大了剩余液相中溶质的浓度。这一过程一直延续到该溶质达到一定浓度和相应的负温建立平衡为止，整个溶液冻结成块体（低共晶冰盐结晶）。

表1所列常用防冻剂共晶浓度和共晶温度。

防冻剂的使用效果在很大程度上取决于最佳溶液的选择（拌和水溶液的浓度）以及混凝土硬化经受的负温。实际上，由于在天然条件下混凝土硬化温态不稳定，混凝土部分液相难免结冰，在临界浓度下，甚至超过低共晶点。此外，在用冷材料施工时，混凝土的最低浇灌温度（拌和水溶液冻结起点）在多数情况下不符合所建议的养护温度，即在混凝土拌合物搅拌拌时，骨料上可能结冰。

许多研究人员曾经研究过防冻剂的水溶液在负温作用下物理状态和动力学。为了计算成冰率（以占原始溶液的重量百分数计），提出以下公式：

$$\Pi = \frac{C_{\text{кон}} - C_{\text{исх}}}{C_{\text{кон}}} \times 100 \quad (1)$$

式中 Π —成冰率（%）， $C_{\text{кон}}$ —防冻剂水溶液与冰的平衡浓度（重量%）， $C_{\text{исх}}$ —防冻剂水溶液的原始浓度（重量%）。混凝土和水泥浆中氯盐溶液结冰曲线的一般规律性和水溶液的结冰曲线相似（图1、2）。

И.А.Токмаков 研究了建筑砂浆中碳酸钾水溶液的结冰温度。为此目的，从早期硬化的试样中挤出溶相，并测

表 1

防冻剂种类	低共溶浓度		温 度 (°C)	含水结晶体 种 类	结成冰的水量	
	克/100 厘米 ³	克/100 克溶液			克/100 厘米 ³	克/100 克溶液
亚硝酸钠	39.1	28.1	-19.5	2NaNO ₂ ·H ₂ O	94.9	68.2
碳酸钾	68.9	40.8	-36.5	K ₂ CO ₃ ·6H ₂ O	46.0	27.2
氨水(NH ₄ OH)	49.7	33.23	-100	NH ₄ OH	65.0	31.8
硝酸钙	77.0	43.4	-29	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	66.0	37.6
尿素	32.3	31.7	-8.5	—	—	—
H K M*	58.7	50.0	-26.	—	—	—
氯化钙	43.9	30.4	-49.8	CaCl ₂ ·6H ₂ O	64.0	44.5
氯化钠	30.4	23.2	-21.2	NaCl·2H ₂ O	81.3	62.5

* 尿素和硝酸钾(HKM)混合物共熔体内二者之比例为 3 : 1

定了它的冰点，在许多情况中，它比拌和砂浆用液相的冰点为低。

按照 (А.В. Саталкин) 的见解，根据盐—水状态曲线的温度来确定浓度是不正确的。甚至在使用未经加热的材料时，待浇筑混凝土的温度也远高于外界气温，因为水是正温。此外，在水泥熟料矿物水解和水化时放热，影响液相中可溶物质浓度的变化，从而导致冰点降低。

为了证实这种情况，测定了掺有氯化钙、碳酸钾和氨水等防冻剂的混凝土和砂浆的冰点。试验的主要目的是混凝土和砂浆成型以后立即测定其冰点。

测定冰点的方法就是测定在成型时埋入试件中各电极之间的电阻。

在不同尺寸和形状的试件中，降温速度约为每小时 20°C ，在全部试验中，混凝土中液相在拌和以后 1.5 小时之前开始结冰。

用导电率法测定液相开始结冰温度的物理实质在于：导电率的变化具有突跃性，这是由于结冰后导体（液相）横断面缩小所致。混凝土的导电率在液相开始结冰以前，只取决于它的温度（短时间的水泥水化可不予考虑）。在开始结冰后，除了温度因素外，成冰量和液相中外加剂浓度的相应提高对导电率也有影响。

图 3 所示为视温度而异的混凝土电阻曲线。分析这些曲线为在不大的温度区间里采用它们提供了依据，在液相开始结冰时，直线出现了拐点。

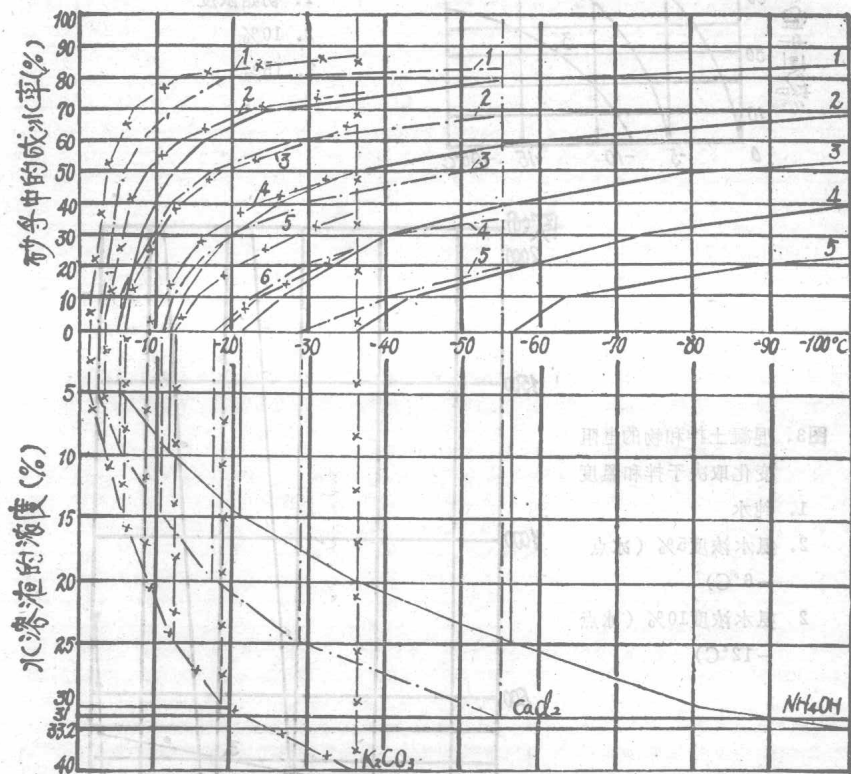


图1. 温度对 K_2CO_3 、 $CaCl_2$ 和氨水溶液的影响

1. 5%初始浓度 2. 10% 3. 15% 4. 20% 5. 25% 6. 30%

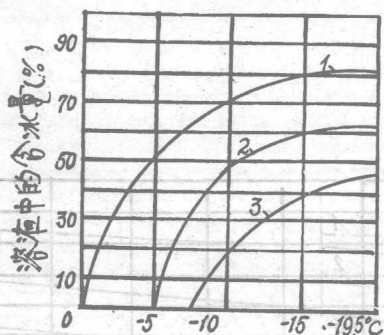
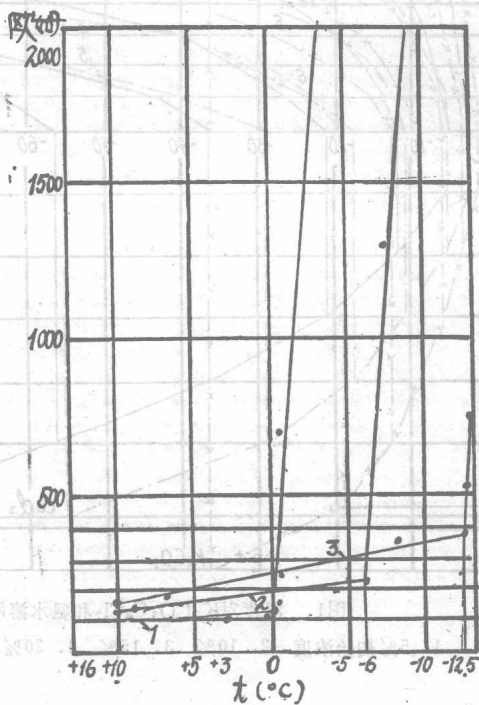


图2. 温度对亚硝酸钠水溶液的影响

1. 初始浓度
2. 10%
3. 15%

图3. 混凝土拌和物的电阻变化取决于拌和温度

1. 纯水
2. 氨水浓度5% (冰点 -6°C)
- 2 氨水浓度10% (冰点 -12°C)



所研究的几种外加剂的纯水溶液开始结冰的温度值，与用这些外加剂的水溶液拌制的混凝土拌合物中液相开始结冰的温度值之差甚小。此时，应注意到：在氯化钙和碳酸钾等化学活性外加剂用于水泥熟料矿物时，液相开始结冰的温度有一定提高。对此可以这样解释：一定量的外加剂转化成新生体的络合物，因而降低了它们在液相中的浓度。

通常，用氨水拌和的混凝土拌合物的冰点，总是与所用氨水溶液的冰点相符。水泥在水化过程中与水结合，此时被溶解的氨的数量几乎没有改变，因而提高了浓度，并相应地降低了剩余液相的冰点（液相的少量蒸发可忽略不计）

因此，在新浇筑混凝土中部分结冰和防冻剂浓度的相应变化，可以按公式（1）或图1、2确定：

用不同防冻剂拌和的新浇筑混凝土中成冰量的确定，应具备下述条件：（a）配制的拌和水含5%防冻剂（ $C_{исх}$ ）；（b）混凝土的实际硬化温度为 -10°C 。

1、在使用亚硝酸钠（ NaNO_2 ）时，成冰量按图2确定，当 $C_{исх} = 5$ 时，成冰73%（5%浓度的曲线与 -10°C 的直线的相交点）若按公式（1）计算，必须确定析出冰以后的剩余（平衡）浓度。在没有图表的时候，可利用图2，确定初始浓度15%的成冰量为20%。

因为15%浓度溶液含水 $100 - 15 = 85$ 克，实际上，在成冰20%以后，剩余溶液含有亚硝酸钠15克和水 $85 - 20 = 65$ 克。用100克溶液换算时，溶液的剩余浓度（ $C_{кон}$ ）：

$$X = \frac{15 \cdot 100}{80} = 18.7 \text{ 克, 即 } C_{кон} \approx 18.7\%$$

按下式确定成冰量：

$$\Pi = \frac{18.7 - 5}{18.7} \times 100 \approx 73\%$$

2、由于在图1上没有5%碳酸钾 (K_2CO_3) 浓度的曲线,可按公式求冰成量。首先按图1计算20%碳酸钾浓度的成冰量为21% (在 $-10^\circ C$ 下)。因此,100克这种溶液含20克碳酸钾,21克冰和59克水,其平衡浓度 ($C_{\text{кон}}$) 将为:

$$X = \frac{20 \times 100}{79} = \approx 25.3 \text{ 克即 } C_{\text{кон}} \approx 25.3\%$$

在用5%碳酸钾溶液和 $-10^\circ C$ 情况下,成冰量为:

$$\Pi = \frac{25.3 - 5}{25.3} \times 100 = 80\%$$

3、用5%氯化钙溶液,在 $-10^\circ C$ 下按图1求出成冰量为66%。

4、用5%氨水时, ($-10^\circ C$ 下),按图1求出的成冰量为44%。

防冻剂的种类

在混凝土和钢筋混凝土工程的冬季施工中,有两个主要倾向。第一,采用一些方法,保证硬化中的混凝土获得正温,使其达到预定强度。第二,在混凝土拌和水中掺防冻剂,保证混凝土在低的正温或负温条件下硬化。这两种措施能互相补充,采用多种方法扩大冬季施工中的允许温度范围。

研究人员在研究了低正温下水泥水化作用后指出,随着温度的下降,水泥水化过程,放热和强度增长都缓慢下来,在温度转变到负值时,这种缓慢特别明显。根据 C. A. Миронов 的资料 (18) 在 $-10^\circ C$ 和更稍低的温度下,普通混凝土的强度实际上为零。

此外，试验研究(18)指出，新浇筑的、无防冻剂的混凝土受冻时，它的最终强度大大降低，根据水灰比和受冻前的初期强度大小，其强度损失可达设计标号的50%。

根据试验资料，提出了受冻前普通混凝土《临界》强度的概念，其数值不低于50公斤/厘米²或设计标号的40%(20, 32)。在苏联，已把它订入规范(СНП III—В、1—70)。

结构强度很低的混凝土受冻后，强度不能恢复，因此，将恶化混凝土的物理—力学性能和建筑—技术性能。为保证混凝土在负温条件下的硬化，并保证强度在更广泛的负温范围内增长，采用化学防冻剂。

在混凝土工程的冬季施工中，研究高浓度氯化钙和氯化钠的利用具有重大意义(35)。暴露出来的缺点—钢筋锈蚀，出现盐析，使氯盐的使用受到限制，强烈要求探索新的化学防冻剂。М. Г. Давидсон(4)和И. А. Токмакова(38)进行了研究，并建议：在-20℃的负温条件下，用20%碳酸钾作防冻剂。进一步研究视负温值而定的混凝土强度增长动力学，可更准确地说明它的性质，并使使用更为合理(17)。

在不超过-15℃的温度条件下，可采用占水泥重量15%的亚硝酸钠。

近10年来(12、13)，研究出一种防冻剂—氨水（氢氧化铵—氨的水溶液）。

复合防冻剂（不同比例的盐混合物）用得更多，比单独使用更能有效地获得预定性质(8、29)。例如：氯化钙+硝酸钙+亚硝酸钙允许混凝土工程在-25℃下施工，如与保温方法相配合可达-50℃，外加剂掺量为拌和水重量的7~25%。硝酸盐和亚硝酸盐—硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2] + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的存

在，能减轻氯化钙对钢筋的锈蚀作用。在有氯化钙的情况下，掺亚硝酸钠，也可减轻钢筋的锈蚀。

ONCN的研究指出，氨水是氯化钙有效的阻锈剂之一。这种复合曾在建筑Краманчугский水电站(14)的钢筋混凝土工程中作了试验。

在硝酸钙与尿素以比例为1:4(以分子量份数计)一起使用时，尽管水溶液的冰点降低不多，混凝土却能在低的负温下硬化。

防冻剂的使用范围

防冻剂的使用范围主要取决于预定的负温和对混凝土或钢筋混凝土结构的建筑提出的具体要求。

氯化钙和氯化钠：

氯化钙(占水泥重量2%的低掺量)广泛用以加速混凝土的凝结和在标准热—湿条件下提高它的强度。但是，它导致钢筋锈蚀，因此，它只能用于纯混凝土结构，和配筋未经计算的钢筋混凝土结构(СНП II-B.1—70)。此外，氯化钙掺量大会引起混凝土构件表面起霜(盐析)。

氯化钙(CaCl_2)是活性物质，它与水泥的水化产物发生反应，形成两种水化氯铝酸钙—低氯型的和高氯型的。水泥结晶阶段，高氯型的形成会使混凝土产生内应力，引起裂缝。混凝土的这种结构内应力发生在低氯型向高氯型转化的时候。

在混凝土拌和水中掺加高浓度氯化钙时，高氯型水化氯铝酸钙大量形成。规范限制把氯化钙作为《冷》混凝土的外加剂时，其硬化温度不能低于 -15°C ，极大地减小了它可能