

掺氯化钙的 混凝土在负温度下的硬化

В. Ф. 烏模柯夫等著

建筑工程出版社

940
基藏本

內容提要 本書介紹了全蘇建築組織與機械化科學研究所關於摻氯化鈣的混凝土在各種溫度條件下硬化問題的實驗研究結果，並且援引了有關在冬季施工中使用這種混凝土的建議。

本書可供工程技術人員以及科學研究和試驗工作人員參考。

本書由周巖、楊檉彬、戴福林等人翻譯，由陳長熊負責校訂。

原本說明

書名 ТВЕРДЕНИЕ БЕТОНА С ДОБАВКАМИ ХЛОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

編著者 В.Ф.Утенков, В.Н.Новиков и В.А.Буренин
出版者 Государственное издательство литературы
по строительству и архитектуре

出版地點
及年份 Москва——1955

摻氯化鈣的混凝土在負溫度下的硬化

周巖等譯

*

建築工程出版社出版（北京市阜成門外南禮士路）

（北京市書刊出版業營業許可証出字第052號）

建築工程出版社印刷廠印刷。新華書店發行

書號546 字數19千字 787×1092 1/32 印張 1 5/16

1957年7月第1版 1957年7月第1次印刷

印數：1—1,350冊 定價（11）0.30元

*

統一書號：15040·546

目 录

序 言	2
第一章 負温度对混凝土硬化过程的影响	4
第二章 在負温度下氯化鈣对混凝土硬化过程的影响	8
第三章 掺氯化鈣的混凝土的强度在負温度下的增長	15
第四章 鋼筋在掺氯化鈣的混凝土中的銹蝕	32
第五章 掺氯化鈣的混凝土拌合物的后加掺料拌制法	36

序 言

解决水泥石在負温度条件下硬化的问题是苏联科学家和工程师在冬季施工方面的一项巨大的成就。解决这一问题的基础是：在水泥拌合物中加入电解质掺料(氯化钙、食盐、碳酸钾等)。这类掺料首先是可以使水泥在拌合物冷却过程中不致脱水，其次可以加速水泥石在負温度下的形成过程，最后可以消除在已经形成的水泥石中的内应力。最近正在为砂浆和混凝土在冬季負温度下的硬化创造必要的条件。

全苏建筑组织与机械化科学研究所进行的研究表明，如果采用活性不低于 400 公斤/平方公分的矽酸盐水泥，或采用在混凝土混合物中后加氯化钙的方法时，则掺量可达水泥重量的 7~8 %。在这些条件下，当温度达到 -15°C 时混凝土的强度仍能激烈增长，这就使得建筑工作者们(在 0°C 到 -15°C 的負温度范围内)放弃采用昂贵的防止混凝土冻结的方法。

在研究与混凝土在負温度条件下硬化有关的问题时，阐明了当氯化钙掺量大于水泥重量的 2 % 时，在钢筋混凝土结构中將引起钢筋的锈蚀。这种情况使掺氯化钙的混凝土在实际应用中暂时还只能限制在素混凝土的结构中，并且指出了必须继续研究这种引起钢筋锈蚀的原因和制定能够保证钢筋完整无损的措施的必要性。

在技术科学副博士 В. ф. 烏楨科夫(Утешков)的领导下全苏建筑组织与机械化科学研究所中央实验研究试验室曾进行了研究工作。在该所的中央电工研究试验室中，技术科学副博士 В. ф. 烏楨科夫、工程师 В. Н. 諾維科夫(Новиков)、В. А. 布列宁

(Буренин)、М. Н. 舒耳吉諾娃(Шульгинова)在技術員 Н. М. 庫庫也娃(Кукуева)和實驗員 М. Г. 阿諾索娃(Аносова)參加下進行了部分實驗工作。

本書是在技術科學副博士 П. К. 西林(Ширин)和工程師 А. И. 米哈依洛夫(Михайлов)在技術上的全面指導下編成的。第一～三章由技術科學副博士 В. Ф. 烏楨科夫編寫，第四章由工程師 В. Н. 諾維科夫編寫，第五章由工程師 В. А. 布列寧編寫。

第一章 負溫度對混凝土硬化過程的影響

決定混凝土工程冬季施工特點的主要因素就是負溫度。負溫度對新澆築而尚未硬化的混凝土的影響表現為：

1. 減低水泥石的形成速度；
2. 使拌和水凍結，這除了將使混凝土脫水之外，還將在混凝土中引起很大的內力。

在降溫過程中混凝土硬化速度的減低

在降溫過程中，混凝土的硬化速度減低。

在用矽酸鹽水泥拌制的混凝土中，水泥石形成的相對速度係數(α)，在各種不同的溫度條件下(t)，根據盧克揚諾夫(Лукьянов)教授的資料列於表1。

在各種不同的溫度下用矽酸鹽水泥拌制的混凝土的相對硬化速度係數

表 1

t	80°	70°	60°	50°	40°	30°
α	6.667	5.880	4.540	3.333	2.500	1.789
t	25°	20°	15°	10°	5°	0°
α	1.540	1.250	1.000	0.714	0.500	0.345

表中數據是根據下面的公式計算出來的：

$$\alpha = \frac{(A + Bt_x)^2}{(A + Bt_{15})^2} \quad (1)$$

式中: α ——在所求的硬化温度下,水泥石形成的相对速度;

A ——当温度为 0°C 时在硬化的第一晝夜內混凝土所累积的相对强度(在硬化温度为 0°C 时养护 1 晝夜的抗压强度和硬化温度为 $+15^{\circ}\text{C}$ 时养护 28 晝夜的抗压强度之比),以%表示;

B ——硬化温度提高 1°C 时混凝土的相对强度的增長量;

t_{18} ——养护混凝土的标准温度(度);

t_x ——混凝土的硬化温度(度),所求的 α 值即相应于此温度。

用 300 号的矽酸鹽水泥拌制的混凝土,其成分为 1:2:4,水灰比 $=0.67$,可以得出以下数值: $A=12.65$, $B=0.5$ 。

观察以上这些关系时,可以看到温度降低,混凝土的硬化相对速度亦随之降低。

譬如 $t=5^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha=0.500$; 而 $t=0^{\circ}\text{C}$ 时, $\alpha=0.345$ 。

如果現在假定:当混凝土的温度再降低时,水泥与水之間的相互作用并不停止,那么在負温度的条件下,水泥石形成的相对速度將还要降低。

在降温过程中混凝土中水分的凍結

当未硬化的混凝土受到負温度的作用时,在混凝土內的空隙和毛細管中的水,將有很大部分結成冰。在降温的初期,当温度接近于 0°C ($\approx -2^{\circ}\text{C}$) 时,混凝土中的游离水就会凍結,而在温度再降低时物理結合水就开始凍結了。

我們可以援引利用量热器測得的实验資料来証实上述情形。

- 1) 在混凝土中的水和冰的数量的比例,随温度而变異。
- 2) 在降温过程中混凝土中全部水量可以用过冷水的部分 ($OKBT T_H$) 和冰的部分 ($T_H T T_K$) 的曲綫来表示(图1)。

降溫过程中混凝土中水分的冻结情况

表 2

材 料	相 態	材 料 溫 度 (度)					
		-1	-3	-5	-10	-15	-30
		%					
用 300 號砂酸鹽 水泥拌制的混凝土 拌合物, 其成分 為 1:2:4, 水灰 比 = 0.67	水	100	44	28	16	9	4
	冰	0	56	72	84	91	96

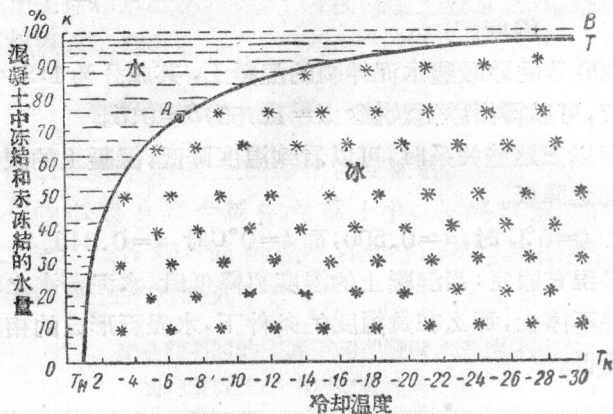


圖 1 在降溫过程中混凝土中水的物相組成变化情形

3) 在混凝土中水的物相狀態曲線可以分成兩部分——物相急剧轉化部分($T_{H A}$)和物相平緩轉化部分($A T'$)。

4) 在負溫度条件下硬化的混凝土中, 在形成冰結晶的同时还存在着一些未冻结的水。随着混凝土中温度的下降, 这种水的数量將逐漸减少, 但在任何溫度下, 混凝土中总会含有一些未轉化为冰的水。

上述情况能使我們認識到真正影响混凝土性質形成过程的現象。例如, 如果取混凝土的最初溫度为 $+15^{\circ}\text{C}$, 而周圍介質的溫

度为 -30°C , 那么, 经过混凝土与介质之间发生热交换的结果, 混凝土的温度即将降低而冻结。

在热交换过程的初期, 可以看到混凝土中温度的急速下降。因为这时混凝土中的水还保持着液相, 因而混凝土结构的形成也就不会受任何阻碍。

在最初出现冰结晶之后, 混凝土温度的继续下降, 将要停滞一段时间。这段时间在技术术语上称为“零度幕”; 在这段时间内混凝土中的游离水将逐渐冻结, 因此, 在混凝土的形成过程中还不会发生任何阻碍。

以后, 混凝土的温度又开始下降。观察表明, 在这一时期中结合水即将冻结。

因为水结成冰后即失去其与水泥矿物质进行化合的性能, 所以当这种水冻结时, 混凝土中即开始了因“冻结”而产生的“脱水”过程。

如果采取水泥浆的标准需水量大体为 $30\sim 35\%$ (按水泥重量计), 那么按照表 2 的资料, 水泥脱水过程将在 -4°C 时开始。

当混凝土的温度低于 -4°C 时, 由于严重的脱水, 将使决定混凝土硬化的一切过程完全停止。

在降温过程中混凝土所累积的强度的破坏

当水转变成冰时, 混凝土中产生两组作用相反的力: 冻结力和内部压力。

冻结力出现在混凝土中相互邻接的材料的交接处并将其连成一个整体。与此相反, 当水转变成冰时, 由于体积膨胀而产生的内部压力则将破坏混凝土内部的粘结。

研究结果表明, 这些力的每一个力的增长都是取决于, 并且是从属于混凝土中水的物相变化的规律的。

在結冰过程的初期,由于冰的結晶体数量的急剧增長,上述的每个力也迅速地增長着,在新澆灌的混凝土中,水的总含量总是超过临界含水量(12%),所以在形成冰的初期,内部压力能使混凝土发生严重的变形,此时已形成的水泥石受到了破坏,材料之間已經发生的粘結力消失了,而各个組成材料之間的距离增大了。

大家知道,只有在水变成冰时,水的体积才大大地增加;而已經形成的冰,則服从于固体的物理定律,在繼續冷却时其体积將减少。因此,在进一步降低温度时,由于内部压力的削弱而冻結力还在增長,所以混凝土的变形稍有一些减少。試驗証明,在早期冻結的混凝土解冻时,已經形成的混凝土的結構即將遭到破坏——混凝土散开。

第二章 在負溫度下氯化鈣对混凝土硬化过程的影响

在負溫度下,为了保証混凝土硬化的正常条件,可以采用各种各样的养护方法。

第一种方法是:在混凝土硬化时,造成并維持温暖的条件,必要时还要求有潮湿条件。这类方法包括:蓄热法、蒸汽加热法和电热法。这类方法在 施工中已經 获得了广泛地应用,并且在技术書籍中已經有了很詳細的闡明。

第二种方法是:在拌制混凝土时掺入附加材料,使水保持液相,并使混凝土具有在严寒中硬化的性能。按一定的数量掺入混凝土中的氯化鈣就是这种附加材料的一种。

掺入混凝土中的氯化鈣数量

按現行技术规范,在混凝土中可掺入不超过水泥重量 3 % 的

氯化鈣。

作为这一結論的根据是 1920~1937 年所做的多次試驗。这些試驗是用活性不超过 300 公斤/平方公分的矽酸鹽水泥拌制的 110~140号混凝土在溫暖和潮湿的条件下养护来进行的。施工的實踐証明，这种氯化鈣掺量对混凝土結構来講無論是在建造期間或者是使用期間都沒有不良的影响。

C. A. 米罗諾夫 (Миронов) 教授在研究混凝土的强度問題时发现，將混凝土先在接近于 0°C 的温度下放置一段時間，可以使其强度提高10~20%。我們的試驗表明，用予先在正常条件下停放30分鐘的水泥漿来拌制混凝土时，其28晝夜的强度可提高10~20%。若用后加掺料法拌制混凝土拌合物时，也可获得同样的結果。在所有这些情况下，混凝土强度的提高，都是因为水化水泥数量的增加，即水泥获得了更充分的利用。在水化水泥数量增加的同时，与拌和水发生作用的單位面积也增加了；因此，允許掺入普通混凝土中的氯化鈣数量（占水泥重量3%），对予先在較低的正温度下停放的混凝土或用后加掺料法拌制的混凝土，是可以增加的。为了檢驗上述原理，我們拌制了含氯化鈣掺量占水泥重量4.2%、6%和7.8%的三种普通混凝土試件，并用后加掺料法拌制了掺入同样数量氯化鈣的混凝土試件。

試件制成后，將其置于标准的實驗室条件下养护并作抗压試驗。

試驗結果列于表3。

表3中数据說明，用普通方法拌制的掺氯化鈣的混凝土的相对强度比沒有掺氯化鈣的为低；而用后加掺料法拌制的混凝土，其早期强度并不降低，而当在氯化鈣掺量为6~7.8%时，其28晝夜的强度总共也不过降低6.5%。

用一般方法和后加掺料法拌制的掺氯化钙
的混凝土的强度变化

表 3

氯化鈣 摻量(以 水泥重量%計)	普 通 混 凝 土			用后加摻料法拌制的混凝土		
	養 護 時 間 (晝夜)					
	1	14	28	1	14	28
	抗 壓 限 度 (公斤/平方公分)					
0	200	282	305	220	290	310
4.2	234	292	300	260	300	310
6.0	225	260	289	245	295	290
7.8	190	224	250	230	290	290

混凝土凍結时氯化鈣对水的物相組成变化的影响

氯化鈣属于鹽类,它溶于水,并能降低其冻结温度。

每一种溶液濃度都有 与之相适应的一定的冻结温度(参看表 4)。

任何濃度的氯化鈣水溶液并不是一下子就冻结的,而是随着它的繼續冷却而逐漸冻结的。

氯化鈣水溶液冷却到某一負温度—— t_H 时,部分水就变成單結晶形式的純冰。同时,析出的鹽則溶于其余的液相中,而增加其濃度并使其冻结温度降低到 t_x 。

如果把这种溶液的温度进一步降低到 t_x 时,那么由溶液中重新析出一部分冰并析出一部分鹽,而这部分鹽又溶解并提高溶液濃度,同时更进一步地降低其余液相的冻结温度。

当溶液温度繼續降低,但在还未达到 $t_0 = -55^\circ\text{C}$ 之前,在温度降低的各个阶段上都可看到上述的冻结过程的順序:即析出純冰,分出鹽并將它溶解于其余的液相中,濃度提高和冻结温度降低。

氯化鈣溶液的某些物理性質

表 4

溶 液 結 凍 溫 度 t_n	鹽含量(按 水的重量 分數計) K	溶 液 密 度 d	溶 液 結 凍 溫 度 t_n	鹽含量(按 水的重量 分數計) K	溶 液 密 度 d
-1.0	2.0	1.012	-21.0	28.0	1.200
-3.0	6.3	1.050	-23.0	29.6	1.212
-5.0	9.8	1.078	-26.0	31.0	1.220
-7.0	12.6	1.102	-27.0	32.2	1.228
-9.0	15.5	1.122	-29.0	33.7	1.233
-11.0	18.0	1.140	-31.2	34.6	1.240
-13.0	20.4	1.155	-38.6	37.9	1.260
-15.0	22.5	1.168	-43.6	39.7	1.270
-17.0	24.4	1.179	-50.1	41.6	1.280
-19.0	26.3	1.190	$t_g = -55.0$	42.7	1.280

在鹽的水溶液中過冷水的數量，與其最初濃度和冷卻溫度的關係可以用下式求出：

$$Q_B = 100 \frac{K_H}{K_{t_x}} \quad (2)$$

式中： Q_B ——溶液中過冷水的數量占水的最初容積的百分數；

K_H ——溶液的最初濃度，按在 100 份水中所占的百分數計；

K_{t_x} ——溶液冷卻到 t_x 後的濃度，按在 100 份水中所占的百分數計。

按公式(2)求得的在不同的冷卻溫度下，最初濃度為 7、10、13 和 16% 的氯化鈣水溶液中的過冷水數量，示於表 5 和圖 2。

為了証實氯化鈣冷卻溶液中的液相數量的理論數據，曾進行了以下的試驗。

冬季在溫度 $t = -21^\circ$ 的露天中，將不同濃度(0; 7; 10; 15%)的氯化鈣水溶液注入容量 200 立方公分的燒杯中。

當冷卻到規定的溫度之後，將杯里的溶液和冰倒在 4900 孔的篩上，過篩的液體收集在量杯中，而固相——冰——則留在篩上。

氯化鈣水溶液中过冷水 的数量

表 5

t (度)	溶液的最初濃度 (%)			
	7	10	13	16
-5	70	100	100	100
-10	44	61	79	95
-15	31	44	57	76
-20	25	36	47	60
-25	22	32	40	52
-30	20	30	38	47

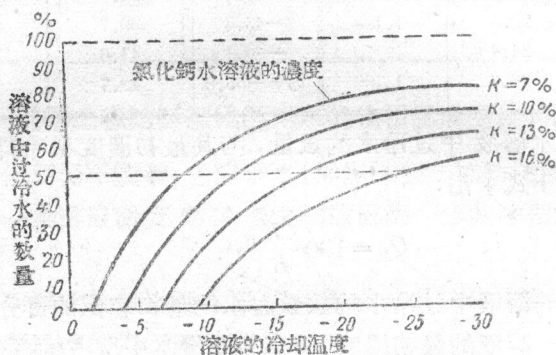


圖 2 冷却时在氯化鈣水溶液中的过冷水 的数量

試驗的結果列于表 5a。

表 5a

溶液温度 (度)	杯中水的数量占以下各種最初濃度的溶液体積的 %			
	0	7	10	15
-5	0	65	100	100
-10	0	43	70	93
-15	0	36	43	75
-20	0	27	35	60

根据表中数据可以認為：在用氯化鈣水溶液拌和的混凝土中，在冬季所有实际可能的温度下，都保持了必要数量的液相的水。

由此可見，上述在用氯化鈣拌制的混凝土中的“冷却脫水”現象是可以消除的。

氯化鈣对保持在負溫度下硬化的 混凝土所累积的强度的影响

上面已經指出，在用淡水拌制的混凝土中出現冰的結晶时，將产生一种內力，由于这种內力的結果，混凝土在解冻时將遭到破坏。为了回答当剧烈降温时在掺氯化鈣的混凝土中是否出現这种內力的問題，我們还要考察一下氯化鈣水溶液的另一个特点。

在一定的温度水平上，溶液液相的濃度是一定的，因而其密度也是一定的，而且析出的純冰的数量也是完全固定的。在最初出現冰結晶体之后，溶液的温度再繼續降低时，由于水变成冰时的体积增大(約 9 %)，溶液的体积也將增大；与此同时，由于溶液中其余液体的濃度提高(密度也因而增加)，其体积將因濃縮現象而減少。

研究的結果表明，当氯化鈣水溶液的温度降低时，其体积的总的改变，可用下式表示：

$$i = \left[1.09 - \frac{K_H}{K_{t_x}} \left(1 - \frac{d_H}{d_{t_x}} \right) \right] 100 \quad (3)$$

式中： i ——溶液体积的相对变化，以 % 計；

K_H ——溶液的最初濃度；

K_{t_x} ——冷却到温度 t_x 后的溶液濃度；

d_H ——当溶液濃度为 K_H 时的溶液密度；

d_{t_x} ——当溶液濃度为 K_{t_x} 时的溶液密度。

各种不同濃度氯化鈣水溶液冷却时和水的体积变化情形示于图 3。

各种不同浓度的氯化钙水溶液冷却时的

体积增加的百分数

表 6

t (度)	水 溶 液 最 初 浓 度 (%)					
	6.3	9.8	12.6	15.5	16.7	18
-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-5	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-7	2.2	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
-9	2.7	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0
-11	3.1	1.1	0.3	0.0	0.0	0.0
-13	3.4	1.3	0.7	0.0	0.0	0.0
-15	3.7	1.7	0.9	0.1	0.0	0.0
-17	3.9	1.9	1.1	0.3	0.0	0.0
-19	4.0	2.0	1.2	0.3	0.1	0.0
-21	4.2	2.2	1.3	0.4	0.1	0.0
-23	4.3	2.3	1.4	0.5	0.2	0.0
-25	4.5	2.4	1.4	0.6	0.2	0.0
-27	4.5	2.5	1.6	0.7	0.3	0.1
-29	4.6	2.6	1.7	0.8	0.4	0.2

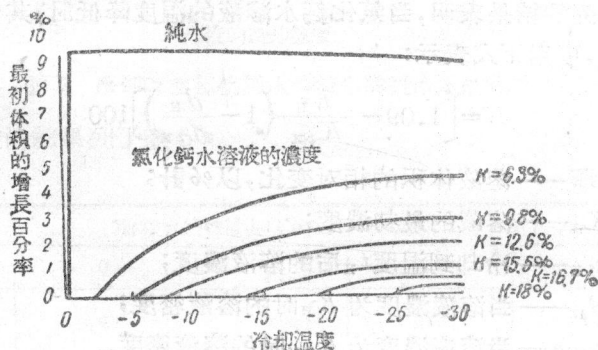


圖 3 氯化鈣水溶液和水冷却时的体积变化情形

表 6 和图 3 的数据表明, 受到冷却的氯化钙水溶液在一定的负温度范围内, 其最初体积是不增加的。因此, 我们可以推测, 用氯化钙拌制的混凝土在这些降温限度之内, 将不会发生内部张力, 也不会降低所累积的强度; 相反地, 用氯化钙拌制的混凝土在负温度下养护时, 其强度还应当增加。

第三章 掺氯化钙的混凝土的强度在负温度下的增长

为了对本书第二章所阐明的原理进行试验检查, 全苏建筑组织与机械化科学研究所中央实验研究试验室曾进行了一系列的试验。

混凝土成分是: 1:1.8:2.85 和 1:2.75:4.85, 采用“巨人”工厂的 400 号水泥。砂子用河砂, 其粘土和微尘含量为 0.5%, 无有机杂质。砂的粒度符合于国定全苏标准的要求。粗集料用礫石与碎石的混合物, 其所含颗粒是: 20~40 公厘—50% (礫石); 10~20 公厘—40% (碎石); 5~10 公厘—10% (礫石)。

水是用莫斯科的自来水管供给的。氯化钙是采用工业氯化钙, 食鹽含量为 2%。

所有材料都用室内温度($+18^{\circ}\text{C}$)计算。

混凝土拌合物是在容量为 150 公升的混凝土搅拌机中搅拌的。首先在搅拌机中装入混凝土的主要材料(水泥、砂、礫石和大部分水)。先搅拌 2 分钟, 然后将氯化钙浓溶液掺入已搅拌好的混凝土拌合物中, 再搅拌 0.5~1 分钟。

采用这种装料和搅拌方法, 所得到的拌合物, 其可浇灌性可保持 1 小时。