

高效混凝土抗冻剂的研制

焦宝祥 李玉寿

(盐城工学院建筑材料工程系, 盐城, 224003)

摘要 应用高效混凝土抗冻剂是保证混凝土冬季施工质量的有效措施之一。它具有减水率大, 塑化功能高, 早强效果显著, 抗冻能力强等特点。论述了高效混凝土抗冻剂的配制原理, 并提供了高效混凝土抗冻剂的配方。

关键词 混凝土 抗冻剂 复合型 强度

分类号 TU528

前言

负温对混凝土的冬季施工是不利的, 其一是施工周期长, 其二是影响工程质量。使用防冻剂是保证混凝土冬季施工质量, 节省能源, 降低工程造价, 方便施工的有效措施之一^[1]。而目前市售防冻剂主要是根据降低液相冰点, 其抗冻性与液相离子浓度成正比而研制生产的, 如 Ca-Cl_2 、 Na_2SO_4 及其与 NaNO_2 复合而成的产品, 这些产品掺量大, 在混凝土中引入了大量可溶盐, 造成混凝土的后期强度、抗渗性、抗碳化性能下降, 以及钢筋混凝土中钢筋易锈蚀和可能引起的碱-骨料反应对混凝土的破坏作用等不良影响; 而在掺量较少时, 其抗冻效果差, 不能适应冬季负温的要求。因此, 必须研制高效混凝土抗冻剂, 在保证混凝土原有质量的基础上, 适应冬季施工的要求。

本研究是模仿冬季突然降温, 使混凝土在成型后即受冻的情况。即在混凝土搅拌成型后, 立即放入一定负温下的冰柜中冷冻至设定龄期。研究结果表明: 高效复合型抗冻剂具有减水率大, 塑化功能高, 早强效果显著, 抗冻能力强等特点。文中抗冻剂配方, 可供施工单位根据实际情况参考配制。

1 高效混凝土抗冻剂配制原理及组分

1.1 配制原理

混凝土在达到一定早期强度前受冻将严重影响工程质量。在正温条件下成型的混凝土, 当进入负温后, 首先, 水泥水化缓慢, 甚至停止; 其次, 水结冰造成体积膨胀约 9%; 第三, 由于结冰而导致过冷水的迁移也产生较大的应力, 从而使水泥石初始结构损坏, 水泥石粘结力减弱, 孔隙率提高, 强度损失很大, 抗冻性和抗渗性显著下降等。同时因混凝土内各组分的导热系数不同, 在钢筋和石子周围容易形成冰膜, 使水泥石与石子或钢筋间的粘结力明显受损。新拌混凝土的含水量越多, 气温越低, 混凝土的初始强度越低, 则受冻后的危害越严重。

高效混凝土抗冻剂的配制原理主要是减少混凝土单方用水量, 提高混凝土早期强度; 提高

初始大毛细管径中防冻剂浓度;细化毛细管径并改善混凝土的细观结构。

1.2 主要组分及作用

减水剂:减少混凝土单方水量,提高抗冻剂浓度,细化毛细管径,从而降低冰点。另外,适量减水剂,将使混凝土的粘聚性增强,泌水性减小,克服局部的过大冰胀应力。

早强剂:促进水泥在正负温度下的水化,加速游离水转变为结合水,降低冰点,提高混凝土的早期结构强度。

抗冻剂:降低液相冰点,使水泥在负温下有足够的水化水量。

2 主要原材料与试验方法

2.1 主要原材料

2.1.1 混凝土试块制作用原材料

425#普通硅酸盐水泥;5~25mm连续级配石子;中砂;自来水(20℃)。

2.1.2 复合抗冻剂的组成原料

减水剂:JM-I 混凝土高效增强减水剂;
早强剂: Na_2SO_4 , HCOONa , 三乙醇胺;防
冻剂: NaNO_2 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, CaCl_2 , NaCl 。

表 1 各编号的养护制度

编号	-15℃冷冻时间(天)	20℃标养时间(天)
I	—	28
II	4	24
III	14	21

2.2 试验方法

按设计的混凝土配比将物料称量、搅拌、成型后,立即置于-15℃±1℃的冰柜中养护,48±3h后拆模,拆模后的试块仍放于冰箱中养护至设定龄期,取出放于20℃±3℃的水中进行养护至设定龄期,测其抗压强度,并与标准养护强度对比,以分析抗冻剂的抗冻性能。试块尺寸10×10×10cm。养护条件见表1。

3 结果与分析

高效复合抗冻剂的组成与掺量、冷冻后强度及保留率见表2。

表 2 复合抗冻剂组成、掺量及抗冻效果

编号	材料用量(kg/m ³)		水灰比	抗冻剂的组成与掺量(水泥重%)								强度(MPa)	强度保留率(%)
	水	水泥		CaCl_2	NaNO_2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	NaCl	Na_2SO_4	NR_3	HCOONa	JM-I		
I-1	201	366	0.55									26.25	100
I-2	201	366	0.55									9.67	36.85
I-3	187	340	0.55	2								10.68	40.37
I-4	176	366	0.48	1.76				2.15	0.03		0.7	26.74	101.88
I-5	176	366	0.48	1.76		2			0.03		0.7	24.99	95.20
I-6	176	366	0.48	0.8				3.85	0.03		0.7	13.67	52.12
I-7	176	366	0.48	2.24		2			0.03		0.7	22.26	84.84
I-8	167	366	0.46		3.5	1.5			0.04	1.5	0.8	23.28	88.71
I-9	167	366	0.46		3.0	2			0.04	1.5	0.8	20.47	78.01
I-10	167	366	0.46		3.5	1.5			0.04		0.8	20.99	80.09
I-11	167	390	0.43		3.5	1.5			0.04	1.5	1.0	28.69	109.31
I-12	167	390	0.43		3.0	2		1.5	0.04		1.0	25.52	97.22
I-13	167	390	0.43		3.5	1.5		1.5	0.04		1.0	27.99	106.63
I-14	176	366	0.48		3.76	2			0.04		0.8	18.73	71.37

编号	材料用量(kg/m ³)		水灰比	抗冻剂组成与掺量(水泥重%)								强度(MPa)	强度保留率(%)
	水	水泥		CaCl ₂	NaNO ₂	CO(NH ₂) ₂	NaCl	Na ₂ SO ₄	NR ₃	HCOONa	JM-I		
Ⅱ-15	176	366	0.48	0.8	2.76	2			0.04		0.8	16.06	61.67
Ⅱ-16	167	366	0.46		4	1.5	0.8		0.04		0.8	17.71	67.46
Ⅱ-17	167	366	0.46		4	1.5		1	0.04		0.8	19.55	74.49
Ⅱ-18	167	366	0.46		4	1.5			0.04	1	0.8	19.97	76.08

注: * 表中混凝土坍落度为 5~8cm; NR₃ 为三乙醇胺; ** Ⅱ-3 混凝土坍落度为 3.0cm。

3.1 表二中抗冻剂主要由减水、早强、防冻组分复合而成,且早强组分、抗冻组分也是复合使用。其目的是防止过多引入 Na⁺、Cl⁻、脲等对混凝土性能及使用带来的负面影响。

3.2 表二中,Ⅱ-3 是单掺 CaCl₂,Ⅱ-4 至 Ⅱ-7 是含有 CaCl₂ 的复合抗冻剂。Ⅱ-3 与 Ⅱ-4~Ⅱ-7 比较,掺有复合抗冻剂的混凝土强度保留率明显高于单掺 CaCl₂ 试块的强度保留率。在 CaCl₂ 复合抗冻剂中,CaCl₂ 含量为 1.76% 的 Ⅱ-4、Ⅱ-5 强度保留率分别达到 101.88%,95.20%。而 CaCl₂ 的含量为 0.8% 的 Ⅱ-6,虽然加入较多的早强剂 Na₂SO₄,但强度保留率仅为 52.12%,抗冻效果差。对于 Ⅱ-7,CaCl₂ 含量达 2.24%,强度保留率也低于 Ⅱ-4 和 Ⅱ-5,说明过多的可溶盐存在使混凝土后期强度降低。

3.3 表二中 Ⅱ-8 至 Ⅱ-13 是以 NaNO₂+CO(NH₂)₂ 为抗冻组分的复合抗冻剂,其中 Ⅱ-8、Ⅱ-12、Ⅱ-13 效果最好。Ⅱ-8 与 Ⅱ-10 相比,前者掺有复合早强剂三乙醇胺与 Na₂SO₄,强度保留率为 88.71%,后者仅有三乙醇胺,强度保留率仅为 80.09%。Ⅱ-8 与 Ⅱ-9 相比,Ⅱ-11 与 Ⅱ-12 相比,NaNO₂+CO(NH₂)₂ 总掺量为 5%,但前者为 3.5%NaNO₂+1.5%CO(NH₂)₂,后者为 3.0%NaNO₂+2%CO(NH₂)₂,前者比后者的强度保留率高约 10%以上。Ⅱ-11、Ⅱ-12、Ⅱ-13 是略增水泥用量及外加剂掺量下试验的,强度达到或超过基准强度,其水灰比仅为 0.43,外加剂减水率达 16.76%。其强度保留率高的原因,主要是水灰比的大幅减小,一方面提高了其原始强度,另一方面,溶液中防冻剂的浓度提高,利于复合抗冻剂抗冻能力的发挥。

3.4 Ⅲ试样也是以 NaNO₂+CO(NH₂)₂ 为抗冻组分的高效复合抗冻剂,但其试验条件为 -15℃/14d→20℃/21d,冷冻时间更长。Ⅲ-14 与 Ⅲ-15 相比,CO(NH₂)₂、三乙醇胺、JM-I 掺量均相同,前者再掺入 3.76%NaNO₂,后者再掺入 0.8%CaCl₂+2.76%NaNO₂,其强度保留率分别为 71.37%、61.7%,相差 9.7%。Ⅲ-16 与 Ⅲ-17、Ⅲ-18 相比,其不同的是前者掺 0.8%NaCl,后者掺早强效果好的 1%Na₂SO₄ 或 HCOONa,其强度保留率相差 7%~9%,此说明在其它条件相同的情况下,掺加复合早强剂的抗冻效果优于再增加抗冻组分的抗冻效果。

4 结论

4.1 高效混凝土抗冻剂由减水组分、早强组分、防冻组分三者复合而成,在配比适宜时,具有掺量适中,减水率高,抗冻效果显著等优点,并尽量避免 Na⁺、Cl⁻、脲给混凝土带来的负面影响。

4.2 高效混凝土抗冻剂有氯盐与非氯盐两种,它们都具有良好的抗冻性能,可适应不同场合的使用要求。

参考文献

- 1 项裔行著. 混凝土冬季施工工艺学. 中国建筑工业出版社. 1993