

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2023.04.046

复合外加剂对水泥混凝土冬季施工性能的影响研究

李育林¹,梁鸿杰²,梁军林^{2,3},容洪流^{2,3},杨小龙^{2,3} 编译(1.广西路建工程集团有限公司,广西南宁 530001;2.广西大学 土木建筑工程学院,广西南宁 530004;
3.广西特殊地质公路安全工程技术研究中心,广西南宁 530004)

摘要:为解决冬季水泥混凝土施工和易性降低导致浇筑公路小型构造物困难的问题,通过开发一种复合外加剂以探究其对水泥混凝土性能的影响。将萘磺酸盐甲醛(SNF)、纳米二氧化硅(nanoSiO_2)、松香皂(WSR)和硝酸钠(NaNO_3)通过不同配比、不同掺量配成多种外加剂以制备水泥混凝土,对其流动性、离析和抗压强度进行研究。结果表明:最佳复合外加剂的配比(质量)为:SNF:0.4%; nanoSiO_2 :0.1%;WSR:0.05%; NaNO_3 :4.0%。最佳复合外加剂配比制备的混凝土流动性、离析和抗压强度均符合要求,可用于公路小型构造物水泥混凝土的浇筑与养护。

关键词:冬季;混凝土;复合外加剂;小型构造物

中图分类号:U414

文献标志码:A

0 引言

在冬季,水泥混凝土由于温度降低使得其和易性降低,因此,在水泥混凝土路面施工过程中需要采取特殊措施,目前最常用的方法是通过加热或在混凝土中加入防冻剂。在较低温度下,混凝土的强度增长缓慢,而当温度为零度以下时,混凝土内部冻结并停止水化反应,且在冻融循环交替过程中,水泥混凝土路面的耐久性会受到影响^[1-3]。

有关研究表明^[4-7],通过降低路面水泥混凝土的水灰比,可以提高混凝土的抗裂性。在低温条件下进行水泥混凝土路面铺筑时,混凝土中的水可能会冻结,从而影响混凝土的流动性,因此有必要将其用水量减至最低。目前使用最广泛的外加剂是萘系高效减水剂,基于萘磺酸盐甲醛(SNF)的高效减水剂对增塑作用的有效性并不低于聚羧酸高效减水剂,且与聚羧酸盐不同,SNF外加剂与不同水泥具有良好的相容性^[8-10]。

此外,随着水泥混凝土材料的精细化发展,纳米改性水泥混凝土应运而生,其中纳米二氧化硅(nanoSiO_2)是常用的纳米材料。传统的水泥基材料

强度较低,添加一定量的纳米二氧化硅代替部分掺合料,可显著提高水泥混凝土强度,其主要原因是纳米二氧化硅较高的比表面积可以在水泥(石灰)环境中发生火山灰反应形成高强度的硅酸钙水合物,从而提高混凝土强度^[11-13]。但用于水泥混凝土的纳米二氧化硅的最佳用量是不确定的,需要在试验中确定^[14]。

提高冬季路面混凝土铺筑效率的常用方法是采用防冻剂,主要是通过降低冰点的方式来确保材料在负温下混凝土内部始终保持一定的液相水存在,以保持水泥水化反应能持续进行^[15-16]。在冬季5℃以下的环境中现浇施工时,不仅要选择适当的防冻剂,而且要严格控制其用量,用量与规范稍有偏差将导致混凝土质量明显低于规范标准^[17-19]。尹明等^[20]通过理论分析和公式推导,建立了混凝土成熟度与养护时间及温度的关系,并结合施工现场实际温度及条件,确定了防冻剂的掺量。

尽管在冬季水泥混凝土路面浇筑工艺中使用了大量的单体和复合外加剂,但其中许多外加剂对公路小型构造物混凝土的流动性、离析以及抗压强度的影响还没有得到充分的研究。为此,本文开发一种新型复合外加剂,可防止在冬季浇筑小型构造物

施工过程中混凝土产生离析,同时也能起到防冻和养护的作用。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

(1) 水泥

水泥采用普通硅酸盐水泥(42.5),其28 d抗压强度为49.1 MPa,初凝时间和终凝时间分别为175 min、230 min,比表面积为410 m²/kg,化学组成见表1。

(2) 集料

细集料采用天然河砂,细度模数2.05,密度2.63 g/cm³。粗集料采用两档花岗岩碎石:5~10 mm和10~20 mm,密度2.66 g/cm³。

表1 水泥的化学组成和矿物组成

化学成分/%						矿物成分/%				
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
65.94	21.70	5.02	4.20	1.25	0.40	0.78	61.0	16.3	6.2	12.8

(3) 外加剂

萘磺酸盐甲醛(SNF)型萘系高效减水剂,其磺化缩聚物含量为82%~84%、8%~10%的硫酸钠、水分不超过10%;松香皂(WSR),一种以深棕色浓缩物(50%~55%)形式存在的引气剂;硝酸钠(NaNO₃)作防冻剂;纳米二氧化硅(nanoSiO₂),为白色的纳米粉末,平均粒径为20 nm,比表面积为122.17 m²/g,二氧化硅的质量分数为99.8%。

根据原材料所设计的试验配合比如表2所示。

表2 不掺外加剂的C12/15混凝土配合比

试样 编号	水泥/ (kg·m ⁻³)	粗集料/(kg·m ⁻³)		砂/ (kg·m ⁻³)	水/ (L·m ⁻³)	水灰比 (W/C)
		10~ 20 mm	5~ 10 mm			
1	230	550	550	750	150	0.65
2	270	550	550	700	150	0.56
3	300	525	525	690	150	0.50

为研究冬季复合外加剂对水泥混凝土流动性和离析的影响,在混合料中都添加了防冻剂NaNO₃,不同混合料的组成见表3~5。为改善混凝土的均匀性,在(SNF+SiO₂)复合的外加剂中添加了引气剂WSR(表4)。本研究的复合外加剂应用于水泥混凝土冬季施工的配比,如表5所示。

表3 纳米改性(SNF+SiO₂)高效减水剂 %

SNF	SiO ₂	SNF	SiO ₂	SNF	SiO ₂
0.2	0.1	0.6	0.1	1.0	0.1
0.4	0.1	0.8	0.1		

注:掺量按水泥质量百分比计算。

表4 SNF+SiO₂+WSR外加剂 %

(SNF+SiO ₂)+WSR	(SNF+SiO ₂)+WSR	(SNF+SiO ₂)+WSR
(0.2+0.1)+0.01	(0.2+0.1)+0.05	(0.2+0.1)+0.07
(0.4+0.1)+0.01	(0.4+0.1)+0.05	(0.4+0.1)+0.07
(0.6+0.1)+0.01	(0.6+0.1)+0.05	(0.6+0.1)+0.07
(0.8+0.1)+0.01	(0.8+0.1)+0.05	(0.8+0.1)+0.07
(1.0+0.1)+0.01	(1.0+0.1)+0.05	(1.0+0.1)+0.07

注:掺量按水泥质量百分比计算。

表5 复合外加剂在混凝土配合比中的应用

外加剂名称	掺量/%	外加剂名称	掺量/%
高效减水剂SNF	0.4	防冻剂NaNO ₃	4.0
引气剂WSR	0.05	纳米SiO ₂	0.1

1.2 试验方案

室内制备C15水泥混凝土用于测定其流动性、离析,并制作试样以测定抗压强度。试样的制作依据《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTG 3420—2020),尺寸为100 mm×100 mm×100 mm,每次试验的最小试样数量为5个,其中,没有添加外加剂的样品数量为3个,共计样本324个。按照规范的要求,混凝土试件在标准养护室中养护28 d。图1为具有均匀结构和明显成分分离的混凝土立方体。

由图1可知:在混凝土中加入0.05%WSR的复合外加剂,可得到结构均匀的试样,而仅添加SNF和SiO₂+SNF外加剂的混凝土试件具有明显离析现象。

根据规范要求,对混凝土的坍落度与坍落扩展度进行测试,离析指标采用I_{SI}表示。



(a) 掺加 0.05%WSR



(b) 掺加 SNF



(c) 掺加 SiO₂+SNF

图 1 混凝土试件

$$I_{SI} = \frac{M_1 - M_u}{M_1 + M_u} \quad (1)$$

式中： M_1 为混凝土上部的粗骨料质量； M_u 为混凝土下部的粗骨料质量。

混凝土的离析指标不应超过表 6 中的数值。

表 6 混凝土配合比分层的允许值

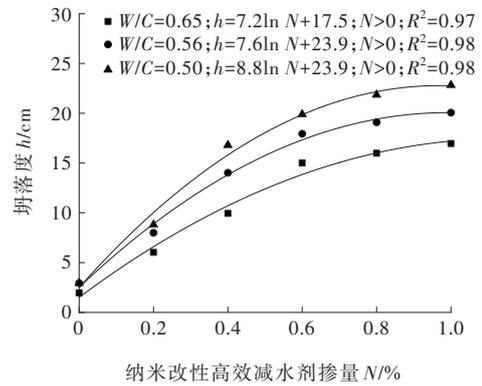
坍落度/cm	水的分离/%	砂浆分离/%
1~4	0.4	3
5~9	0.4	3
10~15	0.8	4
16~20	0.8	4
>20	0.8	4

2 结果与讨论

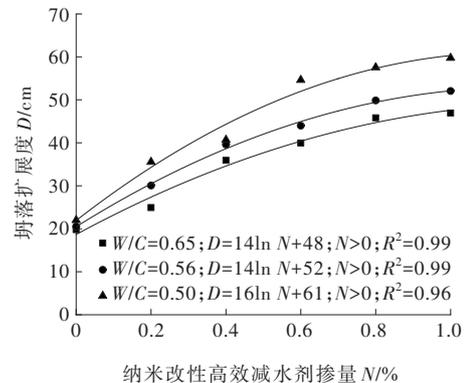
2.1 水泥混凝土流动性

在恒定水量和不同硅酸盐水泥掺量的条件下，

对混凝土的性能进行了研究。在不引入外加剂的情况下，保证混凝土的初始流动性相同，通过测量坍落度和坍落扩展度来确定混凝土的流动性。在冬季浇筑混凝土，混凝土需要尽可能短的时间来完成凝结和强度发展，而高效减水剂会延长混凝土的凝结时间，这是一个不利的特性。为抵消上述因素对水泥混凝土凝结时间的影响，需调整减水剂的掺入量。混凝土的流动性是其施工性能中最重要的特征，图 2 为混凝土的流动性与纳米改性外加剂的关系变化图。



(a) 坍落度 h



(b) 坍落扩展度 D

图 2 混凝土的流动性

衡量高效减水剂对混凝土配合比有效性的主要指标是它们的液化能力；以不含外加剂的混合料的坍落度为 2~6 cm 作为参考标准。

由图 2 可知：在初始流动性相同时， W/C 分别为 0.65、0.56、0.50，其平均坍落度 $h_0=2.7$ cm，平均坍落扩展度 $D_0=21.3$ cm；外加剂掺量为 0.2% 时， $W/C=0.65、0.56、0.50$ ，其平均坍落度 $h_{0.2\%}=7.67$ cm，平均增加了 184.07%；平均坍落扩展度 $D_{0.2\%}=30.33$ cm，平均增加了 42.39%；外加剂掺量为 0.4% 时， $W/C=$

0.65、0.56、0.50,其平均坍落度 $h_{0.4\%}=13.67$ cm,平均增加了78.23%;平均坍落扩展度 $D_{0.4\%}=38.67$ cm,平均增加了27.49%;外加剂掺量为0.6%时,可获得高流动性的混凝土, $W/C=0.65、0.56、0.50$,获得其平均坍落度 $h_{0.6\%}=17.67$ cm,平均增加了29.26%;平均坍落扩展度 $D_{0.6\%}=46$ cm,平均增加了18.96%。

如图2所示,混凝土流动性随着纳米改性高效减水剂掺量增加而增加,在0.2%~0.6%的掺量范围内,混凝土的流动性增长速率最大,随着外加剂用量从0.6%进一步增加到1.0%,流动性增长速率缓慢,故高效减水剂的最佳掺量范围为0.2%~0.6%,能起到最大的增塑效果,超过0.6%时纳米改性外加剂的效果减弱,而且过高的流动性易导致离析风险增加。此外,混合料中水泥用量的增加有助于增强纳米改性高效减水剂的效果。

通过试验数据,建立混凝土的坍落度和坍落扩展度的数学模型;根据设计的混凝土流动性,可计算出所需纳米改性(SNF+SiO₂)高效减水剂的用量,其由以下公式确定:

对于坍落度:

$$N_h = 0.06e^{0.14h}; R^2 = 0.987 \quad (2)$$

对于坍落扩展度:

$$N_D = 0.03e^{0.051D}; R^2 = 0.929 \quad (3)$$

式中: $N_h、N_D$ 分别为坍落度和坍落扩展度的纳米改性高效减水剂(SNF+SiO₂)的用量; $h、D$ 分别为混凝土拌和料坍落度和坍落扩展度的设计值。

用最小二乘法建立数学模型(2)、(3),并将所需流动性参数与纳米改性高效减水剂的掺量关联起来。应用所开发的模型,可以根据规定的流动性参数设计混凝土配合比。为了验证所提出的公式,进行了混凝土的计算和试样制备,并测定了混凝土的坍落度和坍落扩展度,验证结果见表7。

表7 纳米改性高效减水剂用量计算模型的验证指标

所需值/ cm	坍落度		坍落扩展度		
	SNF+ SiO ₂ 用 量/%	实际值/ cm	所需值/ cm	SNF+ SiO ₂ 用 量/%	实际值/ cm
6	0.15	7	35	0.17	36
12	0.34	14	45	0.29	43
20	1.00	21	50	0.38	52

从表7可看出:应用该数学模型的SNF+SiO₂用量所得的实际流动性与数学模型中的流动性数据相吻合,故所研发的数学模型可应用于实际工程。

2.2 混凝土离析

混凝土离析的发生与其流动性有关,流动性越大越容易出现离析现象。混凝土离析是由于最大数量的粗骨料向混凝土结构的下部移动而水泥浆体和细骨料位于结构的顶部所致;根据溶解值变化对混凝土的离析进行了研究,图3为混凝土中掺加不同纳米改性高效减水剂用量时溶解值的变化。

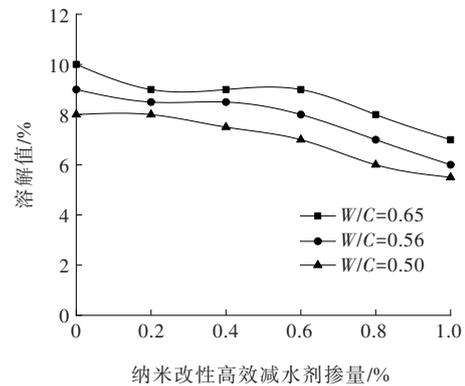


图3 混凝土的溶解值

由图3可知:在混凝土中纳米改性高效减水剂掺量为0.2%~0.6%时,其溶解速率相对稳定,且略有下降趋势;溶解速率在高效减水剂掺量为0.6%~1.0%范围内降低明显。 $W/C=0.50$ 整体上都比 $W/C=0.56$ 与 $W/C=0.65$ 的溶解速率低,这一特征是由于密度较大的水泥浆体抑制了混凝土组分的离析。溶解速率不仅受高效减水剂用量的影响,还受水灰比的影响,水泥用量的增加有助于减少溶解速率。在硅酸盐水泥中加入0.2%~1.0%的纳米改性高效减水剂,其溶解速率比允许值高137%~250%。因此,高溶解值可作为混凝土离析的风险标志。

为了降低混凝土成分离析的风险,采用在纳米改性高效减水剂中掺入松香皂(WSR)引气剂,用量分别为0.01%、0.05%、0.07%。图4~6为将松香皂(WSR)掺入纳米改性高效减水剂(SNF+SiO₂)中后混凝土流动性的变化图。

由图4~6可知:①掺0.01%WSR的纳米改性高效减水剂,坍落度比不掺WSR的水泥平均增加0.8 cm,坍落扩展度平均增加2.2 cm。混凝土流动性的

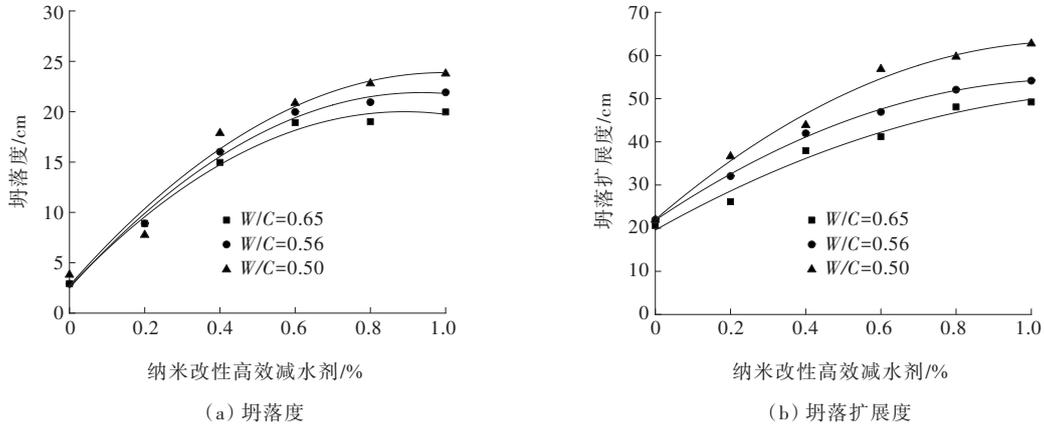


图4 掺0.01%WSR的混凝土的流动性

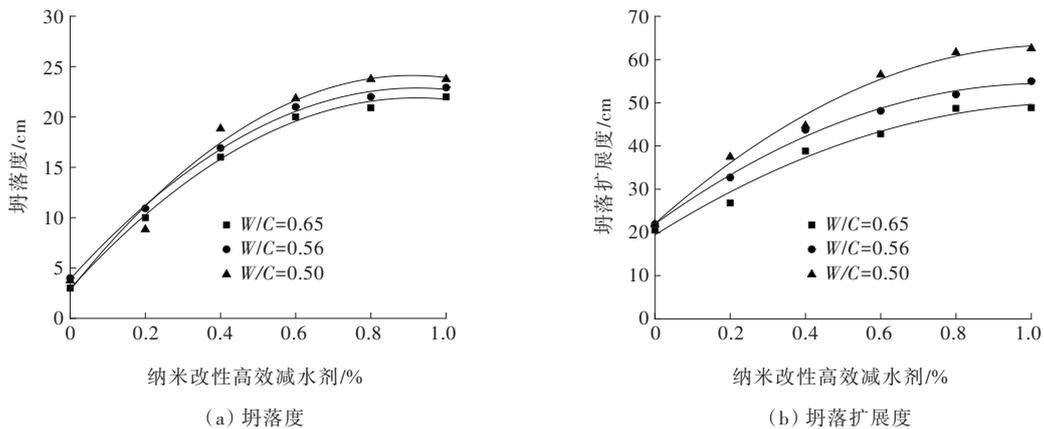


图5 掺0.05%WSR的混凝土的流动性

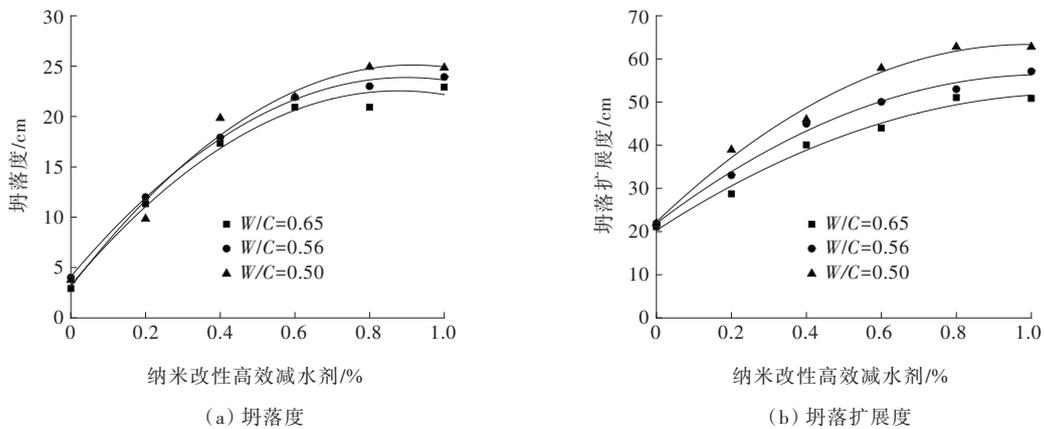


图6 掺0.07%WSR的混凝土的流动性

增加不超过试验计划的置信区间,认为其影响可忽略不计。WSR掺量为0.05%、0.07%时, $W/C=0.50$ 、 0.56 、 0.65 的平均坍落度分别增加了3.13 cm、4.13 cm;②混凝土的流动性随着WSR用量的增加而增加,故WSR能提高混凝土流动性,而且对于高流动性混凝土发生离析具有抑制作用。此外,WSR对不同水灰比的混凝土具有塑化作用,而在 $W/C=$

0.50时,WSR对混凝土流动性增幅最小。掺入引气剂的混凝土由于引入了大量均匀分布的、闭合而稳定的微小气泡,在这些球状气泡的吸附作用、滚动作用和浮托作用下,使拌和混凝土黏度增大,同时改善混凝土拌和物的和易性、保水性和黏聚性,从而大大降低了混凝土离析的风险^[22]。

混凝土离析风险性试验结果见表8。

表8 掺入SNF+SiO₂+WSR的混凝土的溶解值

(SNF+ SiO ₂)/%	溶解值/%								
	W/S=0.50			W/S=0.56			W/S=0.65		
	WSR掺量			WSR掺量			WSR掺量		
	0.01	0.05	0.07	0.01	0.05	0.07	0.01	0.05	0.07
0.2+0.1	3.0	2.5	1.5	1.0	1.5	1.0	2.5	2.0	2.0
0.4+0.1	2.5	2.5	1.5	1.0	1.5	1.0	2.0	2.0	2.0
0.6+0.1	3.5	3.0	2.0	2.0	2.0	1.5	3.0	2.5	2.5
0.8+0.1	3.5	3.0	2.0	2.0	2.0	1.5	3.0	2.5	2.5
1.6+0.1	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	2.5	3.5	3.5	3.5

由表8可知:在掺入该复合外加剂时,混凝土未出现离析现象,表中各组分分离的指标不高于临界值4.0%,符合要求。

2.3 混凝土抗压强度

试样在标准养护室中养护28d后进行抗压强度试验。图7为在不同水灰比下,混凝土试件的抗压强度随纳米改性高效减水剂用量的变化情况。

由图7可知:W/C=0.65、0.56和0.50的对照试样的抗压强度分别为18.1 MPa、18.5 MPa和19.2 MPa。当纳米改性高效减水剂掺量为0.2%~0.6%

时,纳米改性高效减水剂对混凝土抗压强度的影响表现相对稳定。当掺量为0.6%时,其对混凝土抗压强度的影响出现拐点,而当外加剂掺量继续增加时,混凝土的抗压强度出现明显降低。故过高混凝土流动性易导致离析现象的出现,混凝土试件强度的降低是由于混合料成分在成型时离析增加所致。

在纳米改性高效减水剂的基础上加入引气剂,能够增加混凝土的均匀性从而降低混凝土离析的风险。图8~10为在纳米改性高效减水剂的基础上分别添加0.01%、0.05%、0.07%WSR的效果图。

由图8~10可知:W/C=0.50的混凝土抗压强度最大,掺入WSR的试件抗压强度平均为19.4~19.6 MPa,比不掺外加剂时提高0.9%~1.2%,满足试验计划所提供的容许误差。结果表明:WSR掺量在0.01%~0.07%范围不会降低混凝土的抗压强度,适量的引气剂可改善混凝土的和易性,降低其离析风险,同时使混凝土具有必要的流动性。

综合上述试验结果可知:在环境温度为5℃以下的冬季中,为确保水泥水化反应顺利进行与防止离析现象的发生,得到水泥混凝土所需的流动性,其复

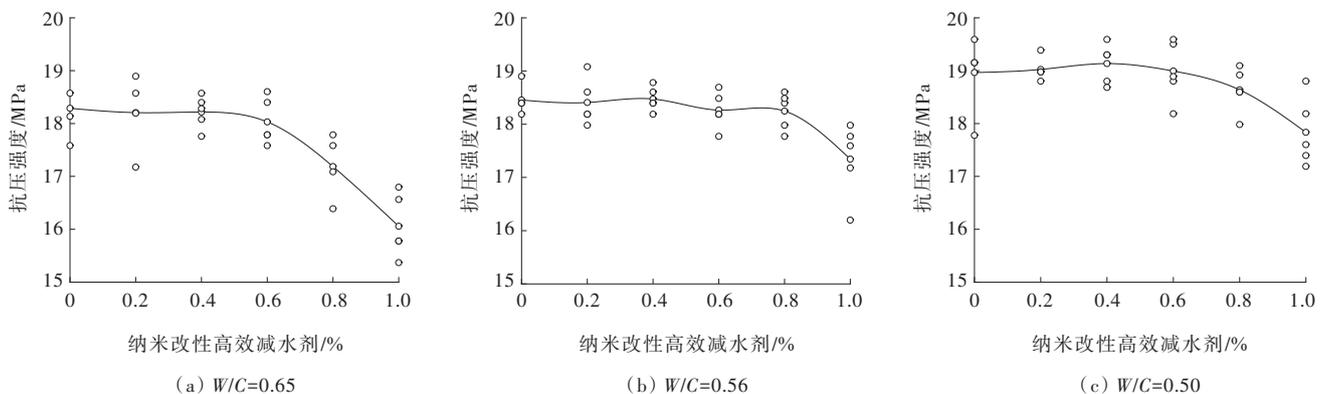


图7 纳米改性高效减水剂对混凝土抗压强度的影响

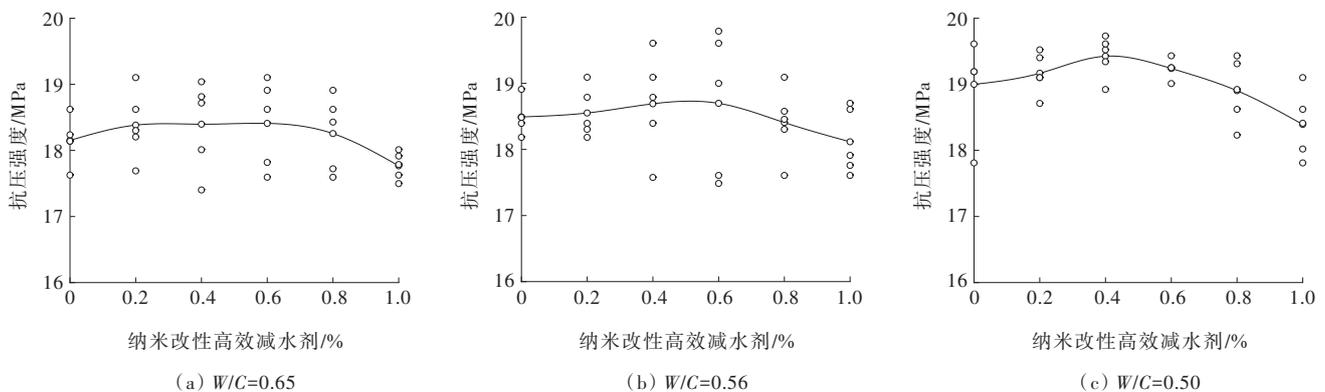


图8 纳米改性高效减水剂+0.01%WSR对混凝土抗压强度的影响

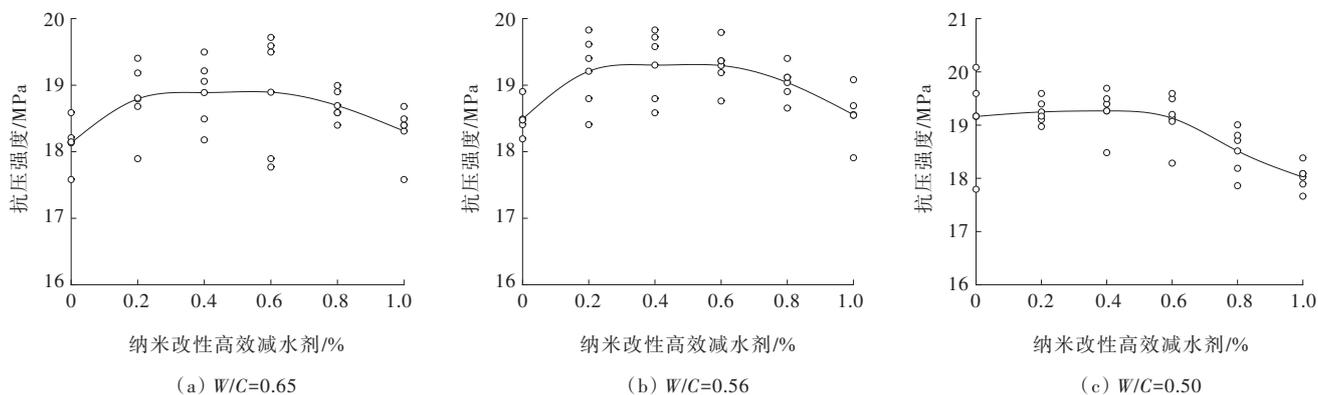


图9 纳米改性高效减水剂+0.05%WSR对混凝土抗压强度的影响

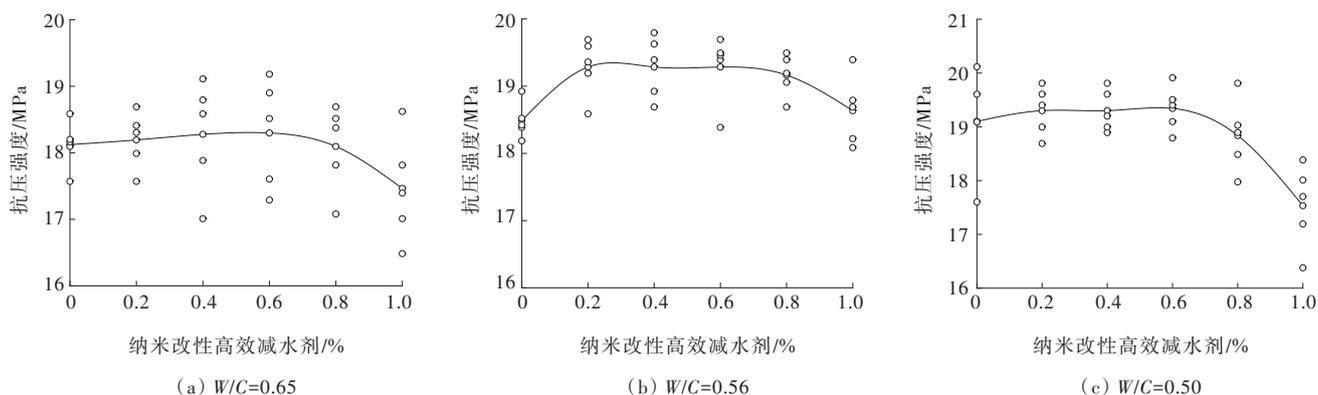


图10 纳米改性高效减水剂+0.07%WSR对混凝土抗压强度的影响

合外加剂的组成应为:SNF:0.4%;WSR:0.05%; NaNO_3 :4.0%; nanoSiO_2 :0.1%。对所配比的复合外加剂进行试验验证,制备了混凝土试件,试件在标准养护3 d、7 d、14 d和28 d后进行抗压强度测试,结果如图11所示。

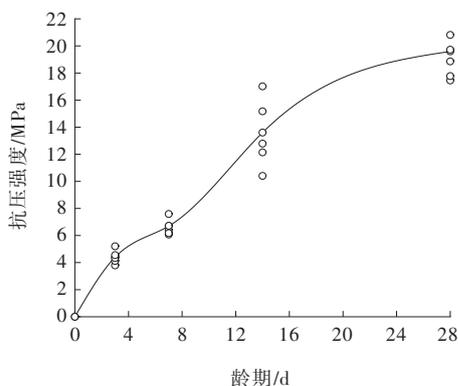


图11 掺加了复合外加剂混凝土试件的抗压强度

由图11可知:在龄期为3 d、7 d、14 d和28 d时,混凝土试件的平均抗压强度分别为4.4 MPa、6.7 MPa、13.6 MPa和19.6 MPa,混凝土强度随龄期增长而增长,表明硅酸盐水泥的水化反应顺利进行,没有

自由水的冻结和结晶。

因此,由萘磺酸盐甲醛、纳米二氧化硅、松香皂和硝酸钠所组成的复合外加剂,确保了水泥混凝土在低温下的浇筑和正常养护。

3 结论

通过不同组合、不同掺量的方式配成多种外加剂制备水泥混凝土,研究了混凝土的流动性、离析和抗压强度,得出以下结论:

(1) 纳米改性高效减水剂掺量为0.2%~0.6%时能够显著地提高混凝土的流动性,增塑效果最好。所研发的数学模型,依据纳米改性高效减水剂的用量与坍落度和坍落扩展度关系,可设计出所需流动性的混凝土。

(2) 根据混凝土的溶解值变化可知,高溶解值可作为离析风险的标志,过高的混凝土流动性易导致离析风险的发生;引气剂能改善混凝土的和易性、保水性和黏聚性,提高混凝土流动性,从而减少离析的风险。

(3) 纳米改性高效减水剂掺量为0.2%~0.6%时其抗压强度相对稳定,掺量继续增加则抗压强度降低;在掺量为0.2%~0.6%的纳米改性高效减水剂中掺入引气剂0.01%~0.07%,不会降低抗压强度。

(4) 基于本文研究可知,最佳复合外加剂的配比可选为:SNF:0.4%;nanoSiO₂:0.1%;WSR:0.05%;NaNO₃:4.0%。经试验验证,混凝土强度与时间变化呈正相关,水泥的水化反应成功进行,没有自由水冻结和结晶,故最佳外加剂配比适用于在冬季5℃以下的环境中进行水泥混凝土的浇筑与养护。

参考文献:

- [1] 杨森.冻融循环与盐冻侵蚀作用下混凝土耐久性能研究[D].沈阳:沈阳建筑大学,2019.
- [2] 张爱丽,郭颜凤,孙红.腐蚀环境下外加剂对混凝土耐久性的影响[J].中外公路,2022,42(6):202-205.
- [3] 崔海军.聚丙烯纤维对海砂混凝土的耐久性试验研究[J].中外公路,2022,42(4):203-205.
- [4] SVINTSOV A P. Effect of petroleum products on physical and mechanical properties of concrete and the reliability of load-bearing structures[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2019, 44(5):4277-4287.
- [5] 张擎,黄良贤,张辉,等.基于致密增韧机理的高抗折混凝土制备试验研究[J].中外公路,2020,40(3):247-253.
- [6] 左惠,申爱琴,史泽恒.水泥颗粒分布与道路混凝土路面表面收缩的灰色关联[J].中外公路,2010,30(5):96-98.
- [7] 侯海元,周胜波,闫强.影响道路水泥混凝土抗冻性能的细观损伤因子研究[J].中外公路,2021,41(3):314-318.
- [8] BARABANSHCHIKOV Y G, KOMARINSKIY M V. Influence of superplasticizer S-3 on the technological properties of concrete mixtures[J]. Advanced Materials Research, 2014, 941/942/943/944: 780-785.
- [9] 郭志坚,李文凯.碱激发矿渣/粉煤灰复合混凝土性能研究[J].中外公路,2022,42(5):216-220.
- [10] 熊辉,刘洪辉.掺钢纤维和矿渣的高性能再生混凝土性能研究[J].中外公路,2020,40(1):206-211.
- [11] POTAPOV V V, TUMANOV A V, ZAKURAZHNOV M S, et al. Enhancement of concrete durability by introducing SiO₂ nanoparticles[J]. Glass Physics and Chemistry, 2013, 39(4):425-430.
- [12] 钟昌茂,万旭升,龚富茂,等.硫酸盐渍土物理特性及纳米SiO₂固化机理研究[J].中外公路,2021,41(2):267-272.
- [13] 孙琳.纳米SiO₂改性水泥混凝土抗盐冻性能研究[J].中外公路,2020,40(4):281-285.
- [14] AGGARWAL P, SINGH R P, AGGARWAL Y. Use of nano-silica in cement based materials: A review[J]. Cogent Engineering, 2015, 2(1):1078018.
- [15] 付广宾,霍海滢.冬季施工要点及防冻剂对冬季混凝土的影响[J].中国金属通报,2020(4):276,278.
- [16] 边旭辉,申爱琴,连城,等.基于灰关联理论的玄武岩纤维混凝土孔与抗冻性能相关性研究[J].中外公路,2022,42(4):192-198.
- [17] JI L. Quality control of concrete construction in winter of high-rise building[J]. Engineering, 2003.
- [18] FOLEY T, SCHEXNAYDER C. Placing winter concrete: Pearl harbor memorial bridge[J]. Practice Periodical on Structural Design and Construction, 2015, 20(3):04014037.
- [19] CHOI H, ZHANG W Y, HAMA Y. Method for determining early-age frost damage of concrete by using air-permeability index and influence of early-age frost damage on concrete durability[J]. Construction and Building Materials, 2017, 153:630-639.
- [20] 尹明,白洪涛,周吕.负温混凝土防冻剂掺量确定的实验研究[J].科学技术与工程,2014,14(18):290-294.
- [21] 交通运输部公路科学研究院.公路工程水泥及水泥混凝土试验规程:JTG 3420—2020[S].北京:人民交通出版社股份有限公司,2020.
- [22] 白宪臣.土木工程材料[M].北京:中国建筑工业出版社,2011.