

5 °C 低温下复合早强剂性能与早强机理

张 丰, 白 银, 蔡跃波, 陈 波, 宁逢伟

(南京水利科学研究院 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210029)

摘要: 以溴化钙、溴化锂和三异丙醇胺 3 种组分设计新型低温早强剂, 研究 5 °C 下低温早强剂的早强性能及其对混凝土综合性的影响, 并探讨其早强作用机理. 结果表明: 掺低温早强剂 C50 混凝土, 5 °C 养护 1 d、3 d、7 d、28 d 龄期下抗压强度较对比样分别提高 57%、32%、23% 和 12%, 混凝土各龄期强度已接近对比样在 20 °C 下的强度. 低温早强剂会使混凝土干缩略有增大, 56 d 前混凝土电通量增大 0.7%~10.1%. 5 °C 低温下, 掺低温早强剂水泥水化生成新的含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙产物, 孔隙或凝胶产物表面有针棒状钙矾石、片状 Ca(OH)₂ 晶体生成, 产物微观结构更加致密, 孔径细化, 总孔隙率降低.

关键词: 混凝土强度; 早强剂; 低温; 作用机理; 耐久性

中图分类号: TV42

文献标志码: A

Properties and Early Strength Mechanism of Compound Early Strength Accelerator at 5 °C

ZHANG Feng, BAI Yin, CAI Yuebo, CHEN Bo, NING Fengwei

(State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: A novel low-temperature early-strength accelerator was designed with three components, such as calcium bromide, lithium bromide, and triisopropanolamine. Besides, the early strength property and its influence on the comprehensive performance of concrete were studied at 5 °C. In addition, the early strength mechanism of the early strength accelerator was discussed. The results show that the low-temperature early-strength accelerators make the 1, 3, 7, and 28 day compressive strengths of C50 concrete cured at 5 °C increase by 57%, 32%, 23%, and 12% compared with the contrast sample, respectively, and the strength development is close to that of the contrast sample cured at 20 °C. Moreover, the low-temperature early-strength accelerator will increase the dry shrinkage of concrete

slightly, and the electric flux of concrete before 56 d will increase by 0.7% to 10.1%. At 5 °C, new types of hydration products such as bromine-containing C-S-H gel and calcium aluminum oxide bromide hydrate (Ca₄Al₂O₆Br₂ · 10H₂O) are generated through hydration reaction. There are also much needle-rod-like ettringite and flake Ca(OH)₂ crystals formed in the pores or embedded in the surface of the gel products. Therefore, the structure of the samples will become denser, due to the refinement of pore size and the reduction of total pore porosity.

Key words: concrete strength; early strength accelerator; low temperature; mechanism; durability

低温环境下, 混凝土强度发展缓慢, 严重减缓工程施工进度. 水泥水化特性决定了混凝土早期强度较低, 通常混凝土标准养护 1 d 仅能达到 28 d 强度的 20%~30%, 6 °C 养护时混凝土达设计强度 70% 需 15 d 左右^[1-2]. 使用早强剂是一种促进混凝土强度发展、加快施工进度的重要技术手段^[3].

最早的低温早强剂多以硫酸钠或三乙醇胺为主要组分, 谢兴建^[2]发现, 5~8 °C 低温下, 1.5% (胶材质量百分数, 后同) Na₂SO₄ 和 0.03% 三乙醇胺复掺可使混凝土 1 d 强度从 8.8 MPa 提高到 20.6 MPa, 7 d 强度提高 41%. 官长义等^[4]以亚硝酸钠、硫酸钠、尿素作早强组分发明了一种混凝土超早强剂, 冬季低温环境下, 可使混凝土 1 d 强度达到标准养护 28 d 强度的 40%, 3 d 可达标准养护 28 d 强度的 75%, 28 d 强度则提高 17%. 纳米材料或晶种一定程度上也可加快低温下混凝土强度的发展速率^[5-6], 低温 6.5 °C 养护下, 1% 纳米 CaCO₃ 与亚硝酸钙复掺时, 混凝土 3 d 强度可提高 17%^[5]. 硫氰酸钠可有效降低混凝土中水的冰点^[7], 程平阶等^[8]发现, 聚羧酸减水剂 (PC) 复配 0.3% NaSCN, 低温 5 °C 养护下, 混凝土 1

收稿日期: 2019-03-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC0406702); 国家自然科学基金 (51739008); 云南省交通运输厅行业科技攻关项目 (云交科教 [2016]56 号); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (Y419004)

第一作者: 张 丰 (1989—), 男, 工学博士, 主要研究方向为水工新材料及混凝土耐久性. E-mail: fzhang@nhri.cn

d、3 d、7 d、28 d 强度较单掺 PC 时分别提高 182%、35%、35%、31%。王成文等^[9]发现,4 °C、10 °C 条件下锂盐能明显提高浆体抗压强度。

传统早强剂已不能满足绿色、高性能混凝土的要求,尤其是长龄期力学性能和耐久性能堪忧^[10]。现有早强剂的低温(尤其是 5 °C)早强性能有限,低温下作用机理及其对混凝土耐久性影响的研究还比较缺乏。针对以上问题,本文设计溴化钙(CaBr₂)、溴化锂(LiBr)和三异丙醇胺(TIPA)3 种组分制备无碱、无氯、不含硫酸根离子的低温早强剂,以允许正常施工的最低温度 5 °C 为条件,研究其早强性能及其对混凝土综合性能的影响,以期在 5 °C 养护下,使混凝土 3 d 强度达设计强度的 70%(35 MPa),且后期强度不倒缩(28 d 强度保留率 100%以上),并探讨低温早强剂的早强作用机理。

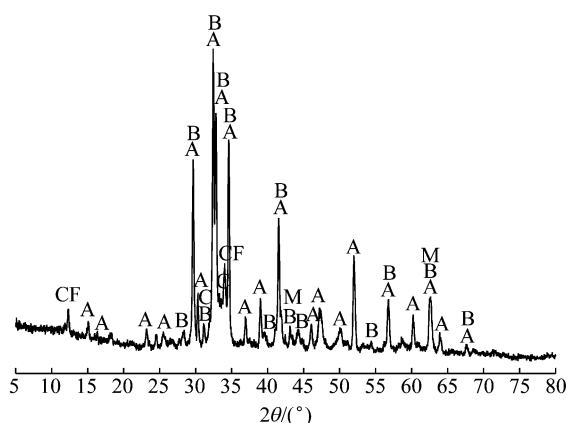
1 试验

1.1 原材料

1.1.1 水泥

采用马鞍山海螺牌 P·O 42.5 水泥(表示为

HL)和混凝土外加剂检测专用 P·I 42.5 水泥(表示为 JZ),化学组成分析如表 1 所示。X 射线衍射(XRD)分析表明,两种水泥的主要矿物组成均为 C₃S(硅酸三钙)、C₂S(硅酸二钙)、C₃A(铝酸三钙)和少量的 C₄AF(铁铝酸四钙)。其中,JZ 水泥的 XRD 图谱如图 1 所示。激光粒度分析表明,HL 水泥和 JZ 水泥颗粒的中值粒径(D₅₀)分别为 24.70 μm 和 16.68 μm。



A—C₃S, B—C₂S, C—C₃A, CF—C₄AF, M—MgO

图 1 水泥的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of Portland cement

表 1 水泥化学组成分析

Tab.1 Chemical compositions of Portland cements

水泥	质量分数/%									
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	烧失量	总量
HL	22.83	59.03	1.54	3.29	6.54	0.68	0.18	2.01	3.63	99.73
JZ	20.28	62.10	2.89	3.65	4.38			2.41	3.63	97.47

1.1.2 早强组分

试验用三异丙醇胺(C₉H₂₁NO₃)为郑州兴发化工产品有限公司生产,白色粉末;溴化钙(CaBr₂)、溴化锂(LiBr)组分为阿拉丁试剂有限公司生产的分析纯化学试剂,白色晶体,在水中易溶解。

常见早强组分(Ca(NO₃)₂、Na₂SO₄、三乙醇胺(TEA)和甲酸钙(Ca(HCOO)₂)等),均采用阿拉丁试剂有限公司生产的分析纯化学试剂。

1.1.3 其他

集料采用石灰石(5~20 mm 连续级配)和河砂,其中河砂为级配 2 区的中砂,细度模数为 2.6。减水剂为苏州兴邦化学建材有限公司生产的聚羧酸减水剂,推荐掺量为 0.16%~0.30%,减水率≥28%。

1.2 试验方法

1.2.1 抗压强度

(1) 砂浆强度。参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检测方法(ISO 法)》,外掺低温早强剂(按胶材质量百分比,下同),成型 40 mm×40 mm×160

mm 砂浆试件,固定水胶比为 0.45,胶砂质量比为 1:3,带模放入(5±1) °C 低温养护箱或(20±1) °C 标准养护室中养护,24 h 拆模后继续养护至指定龄期后取出,测定试件的抗压强度。

(2) 混凝土强度。采用石灰石、河砂作骨料,外掺低温早强剂,参照 JTG E3—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》,成型 100 mm×100 mm×100 mm 混凝土试件。成型后带模放入(5±1) °C 低温养护箱或(20±1) °C 标准养护室中养护,24 h 拆模后继续养护至指定龄期,测定其抗压强度。

1.2.2 混凝土干缩

参照 JTG E30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》,成型尺寸为 100 mm×100 mm×515 mm 的混凝土干缩试件。带模放入标准养护室中养护 48 h 后拆模,放入干缩室并置于干缩试验架上,测试混凝土试件长度随养护龄期的变化。干缩室温度为 20 °C±2 °C,相对湿度为 60%±5%。

1.2.3 混凝土电通量

参照 GB 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中抗氯离子渗透试验(电通量法)进行,成型直径 100 mm、高度 50 mm 试件,分别测试混凝土 28 d、56 d、90 d 和 180 d 的电通量。

1.2.4 XRD 分析

选用 JZ 水泥,按水胶比为 0.40 成型净浆试件,带模放入(5±1) °C 低温养护箱中恒温养护至一定龄期后取出,均匀取样后立即放入 60 °C 烘箱内烘干至恒重,用研钵和捣棒轻轻研磨后过 0.08 mm 方孔筛,采用 Rigaku SmartLab(3)型 X-射线衍射分析仪对试样进行矿物组成分析,Cu 靶,电压 3 kW,扫描范围 5°~80°,步长 0.02°,扫描速度为 10°·min⁻¹。

1.2.5 SEM(扫描电子显微镜)分析

取备用砂浆试样,在新断裂面取薄片样品,抽真空干燥,喷金后,采用 JEOL JSM-6510 型扫描电镜观察试样的微观形貌。

1.2.6 MIP(压汞法)分析

取备用砂浆试样,均匀在试样径向不同深度取大小不超过 8 mm 的颗粒样品,抽真空干燥后,采用 MIP 分析试样孔结构。

2 结果与讨论

2.1 低温早强剂的设计及性能

2.1.1 设计

研究表明,温度从 20 °C 降至 5 °C,水泥早期水化速度减慢,早期水化程度大幅度减小,但低温未改变水泥的水化过程,也未改变水化产物的种类,但使产物数量减少^[11];生成的 C-S-H 凝胶密度降低^[12-13],24 h 内钙矾石晶体难以成核和生长^[14],微

观结构疏松、多孔,从而对强度发展有明显抑制作用^[14-15]。水泥早期强度发展主要受制于其水化速率和水化程度,后期强度发展则更多取决于主要水化产物的量和微观结构^[11]。笔者推测,提升低温(5 °C)养护下水泥早期强度发展的措施主要有:① 促进低温下水泥的早期水化,提高水化程度;② 促进钙矾石、C-S-H 凝胶、Ca(OH)₂ 等产物生成,增加产物生成量;③ 改善早期产物结构,提高结构密实度。

本文采用有机-无机复合技术,协调发挥各单一组分的早强性能,并兼顾长期力学性能与耐久性能。首先,设计了 CaBr₂ 和 LiBr 两组分来提高早期水泥的水化速率和水化程度,进而加快早期强度发展;然后,设计了 TIPA 组分来促进水泥后期的水化,改善后期产物微观结构。研究表明,TIPA 可促进 C₄AF 的水化,促进水泥中后期强度增长,其还能使胶体粒子膨胀,提高结构密实度^[16-17]。

2.1.2 低温早强剂性能

(1) 不同组分

通过研究 5 °C 养护下,单掺不等量早强组分对砂浆 1 d、3 d、7 d、28 d 抗压强度的影响规律,确定 3 种组分适宜掺量范围,在此基础上,考虑经济因素后选定 CaBr₂、LiBr 和 TIPA 适宜掺量分别为 0.5%、0.3% 和 1.0%,并复配了配比为 0.5% CaBr₂ + 0.3% LiBr + 1.0% TIPA 的低温早强剂,记为 1[#]。5 °C 养护下,掺早强剂砂浆各龄期抗压强度如表 2 所示。20 °C 和 5 °C 养护条件下对比试件分别记为对比样-20 °C 和对比样-5 °C。为更好比较早强组分对砂浆强度提高幅度的差异,以对比样-5 °C 各龄期强度为基准,计算得对应龄期下掺早强剂砂浆的抗压强度比如图 2 所示。

表 2 5 °C 养护下掺早强剂砂浆抗压强度

Tab.2 Compressive strength of mortars mixed with early-strength accelerators cured at 5 °C

试样	掺量/%	抗压强度/MPa			
		1 d	3 d	7 d	28 d
对比样-20 °C		10.7 (0.1)	28.8 (3.2)	41.8 (2.3)	56.8 (0.6)
对比样-5 °C		1.8 (0.3)	17.4 (1.9)	27.4 (2.8)	52.0 (0.5)
CaBr ₂	0.5	7.2 (0.1)	28.8 (0.3)	36.7 (1.1)	53.7 (1.4)
LiBr	0.3	6.2 (0.2)	28.9 (0.9)	36.3 (0.9)	54.5 (1.5)
TIPA	1.0	3.5 (0.1)	31.1 (0.9)	43.7 (0.6)	58.3 (1.0)
1 [#]	1.8	8.6 (0.1)	32.0 (0.3)	43.2 (1.0)	59.5 (1.4)

注:括号中数据表示标准差。

结果表明,5 °C 养护下,单掺 CaBr₂、LiBr、TIPA 组分使砂浆各龄期强度均有明显提高,其中 CaBr₂、LiBr 两组分对砂浆 1 d 强度提高显著,抗压强度比均超过 334%,3 d、7 d、28 d 抗压强度比也均分别超

过 166%、132%、103%;单掺 0.5% CaBr₂ 或 0.3% LiBr 时,两者效果相近,砂浆各龄期强度均接近对比样在 20 °C 下强度,因而 CaBr₂、LiBr 是 1[#] 低温早强剂的关键组分。单掺 TIPA 组分对砂浆 3 d 后强度提

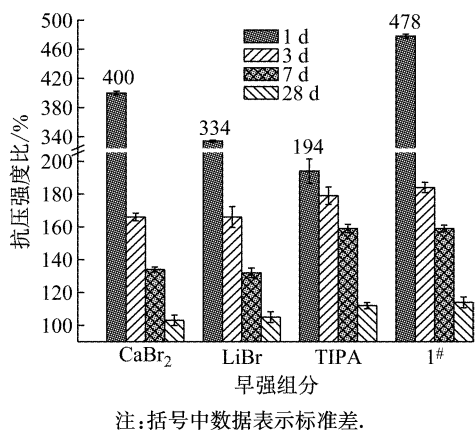


图 2 5 °C 养护下掺早强剂砂浆抗压强度比

Fig. 2 Compressive strength ratios of mortars mixed with early-strength accelerators cured at 5 °C

高更为明显,砂浆 3 d 后各龄期强度均已超对比样-20 °C 下强度,1 d 强度发展则相对缓慢.掺 1% TIPA 砂浆 3 d、7 d 和 28 d 抗压强度比分别达 179%、159% 和 112%,且 TIPA 对砂浆 3 d 后强度的提高幅度超过 CaBr₂、LiBr,这验证了设计 TIPA 组分来提高低温下水泥后期强度的思路是正确的.

当掺 1# 低温早强剂时,协调发挥各单一组分的早强性能,使砂浆试件早期、后期强度均有显著提

高,1 d、3 d、7 d 和 28 d 抗压强度比分别为 478%、184%、159% 和 114%,低温早强效果优异,且 28 d 强度也有较大幅度提高,砂浆各龄期强度已接近甚至超过对比样-20 °C 下的强度.

(2) 与常见早强组分性能比较

5 °C 养护下,HL 水泥掺不等量常见早强组分砂浆 1 d、3 d、7 d 和 28 d 抗压强度见表 3,早强组分种类及掺量如表 3 所示.掺不同无机盐、有机类早强组分,各龄期下砂浆强度提高程度各不相同.综合来看,Ca(NO₃)₂ 有一定低温早强效果,可使砂浆各龄期强度均有提高,掺 1% Ca(NO₃)₂ 时砂浆 1 d、3 d、7 d 和 28 d 抗压强度分别提高 94%、38%、40% 和 5%;Na₂SO₄ 可使砂浆 1 d 强度提高明显,而 7 d 后效果不明显,28 d 强度则出现倒缩,与此同时 Na₂SO₄ 用量往往较大,试件表面出现了明显的“泛碱”现象. TEA 对砂浆强度提高的作用时间主要在 3 d 前,且仅当掺量较低时才表现出早强效果,7 d 后强度即已出现倒缩现象,掺量过大时 1 d 强度也会出现明显倒缩;Ca(HCOO)₂ 强度提高作用时间主要在 7 d 之前,掺 1% 时砂浆 1 d 抗压强度比可达 218%,3 d 后强度提高较低,28 d 强度会出现明显下降、倒缩.

表 3 5 °C 养护下掺常见早强组分砂浆抗压强度

Tab. 3 Compressive strength of mortars mixed with common early-strength components cured at 5 °C

试样	掺量/%	1 d		3 d		7 d		28 d	
		抗压强度/MPa	抗压强度比/%	抗压强度/MPa	抗压强度比/%	抗压强度/MPa	抗压强度比/%	抗压强度/MPa	抗压强度比/%
Ca(NO ₃) ₂	1.00	3.5 (0.1)	194	24.0 (0.9)	138	38.4 (1.4)	140	54.7 (1.5)	105
	2.00	3.1 (0.1)	171	20.6 (0.7)	118	35.0 (2.2)	127	57.2 (2.4)	110
Na ₂ SO ₄	2.00	4.6 (0.1)	254	20.0 (2.0)	115	27.4 (0.6)	100	43.4 (1.7)	83
	4.00	3.5 (0.1)	196	16.2 (0.9)	93	35.3 (1.0)	129	51.0 (0.4)	98
TEA	0.03	2.3 (0.1)	130	20.5 (0.7)	118	26.9 (2.4)	98	47.0 (0.5)	90
	0.10	1.3 (0.1)	73	17.0 (1.1)	102	24.8 (1.1)	91	43.4 (0.6)	83
Ca(HCOO) ₂	0.50	1.8 (0.1)	100	24.6 (0.7)	141	34.5 (0.4)	126	—	—
	1.00	3.9 (0.2)	218	20.2 (1.4)	116	30.1 (0.2)	109	41.7 (2.5)	80

注:括号中数据表示标准差.

5 °C 养护下,掺 1# 早强剂砂浆各龄期强度已接近甚至超过对比样-20 °C 下强度,早期强度提高显著且 28 d 抗压强度比超 110%;常见早强组分的低温早强性能与 1# 早强剂差距明显,相比于对比砂浆有时甚至会出现强度倒缩,除 Ca(NO₃)₂ 外,28 d 强度倒缩尤为明显,且各龄期强度均远低于对比样在 20 °C 养护下的强度.结合表 2 结果可知,本文设计的 CaBr₂、LiBr 和 TIPA 组分在 5 °C 低温下的早强性能明显优于常见早强组分,配制的 1# 低温早强剂无氯、无碱、不含硫酸根离子,低温早强效果显著,并克服了传统早强剂后期强度损失大的弊病.

2.2 低温早强剂对混凝土综合性能的影响

考虑到传统早强剂存在导致混凝土后期强度、耐久性能下降等问题,文中以 C50 混凝土为对象,在 5 °C、20 °C 环境下,考察低温早强剂对混凝土的工作性、抗压强度、干缩、抗氯离子渗透性等方面的影响,以判断早强剂在混凝土中的应用情况.

2.2.1 工作性

选用 HL 水泥,以某工程实际用 C50 混凝土配合比为基础,外掺低温早强剂,并复掺适量聚羧酸减水剂调整混凝土初始坍落度至(180±10) mm,具体配合比如表 4 所示.

表 4 C50 混凝土配合比
Tab.4 Mix proportion of C50 concrete

试样	水/(kg·m ⁻³)	水胶比	砂率/%	材料用量/(kg·m ⁻³)				减水剂/%
				水泥	早强剂	砂	石	
对比样	145	0.34	40	426	0	730	1 095	0.25
1#	145	0.34	40	426	7.67	730	1095	0.35

参照 JTG E 30—2005《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》，测试掺 1# 早强剂 C50 混凝土拌合物的坍落度、含气量、表观密度、凝结时间等指标，结果如表 5 所示。对比样初始坍落度为 180 mm，初凝、终凝时间分别为 6 h 35 min 和 9 h 10 min。C50-1#

混凝土掺用了 0.35% 的减水剂，混凝土坍落度大于 180 mm，混凝土表观密度、含气量适中，凝结时间较对比样略有缩短但仍在合理范围内，满足实际工程施工性能的要求。总体来说，1# 低温早强剂对混凝土工作性能影响不大。

表 5 C50 混凝土拌合物性能
Tab.5 Properties of C50 concrete mixture

试样	坍落度/mm	含气量/%	表观密度/(kg·m ⁻³)	初凝时间	终凝时间
C50-对比样	180	2.1	2 388	6 h 35 min	9 h 10 min
C50-1#	185	2.3	2 375	5 h 55 min	8 h 35 min

2.2.2 抗压强度

掺 1# 低温早强剂 C50 混凝土抗压强度及对应抗压强度比数据如图 3 所示。20 °C 养护下，对比样 1 d、3 d、28 d 抗压强度分别为 29.4 MPa、42.3 MPa 和 57.4 MPa，28 d 后强度仍有一定提升，养护至 120 d 时强度达 70.0 MPa；温度降至 5 °C 时，混凝土各龄期下强度均有所降低，早期强度下降尤为显著，1 d、3 d 抗压强度仅为 20 °C 养护时的 59.5%、69.0%，28 d 后强度发展稳定，随龄期延长混凝土抗压强度较 20 °C 时下降幅度逐渐减小。

20 °C 和 5 °C 养护下，1# 早强剂可提高混凝土各龄期下强度，且相同龄期下，掺早强剂混凝土 5 °C 下的抗压强度比均高于 20 °C 下的抗压强度比。5 °C 养护下，1 d、3 d 和 7 d 抗压强度比分别超 155%、130% 和 120%，28 d 至 120 d 抗压强度比均超过 110%；20 °C 养护下，1 d、3 d 和 7 d 抗压强度比则分别超过 125%、120% 和 110%，28 d 至 120 d 抗压强度比均大于 100%。

结果可知，1# 低温早强剂在 20 °C 和 5 °C 下均具有优异早强性能，低温下早强效果更佳，且低温早强剂对混凝土长龄期(28 d 至 120 d)强度仍有较大幅度提高，强度提高作用时间可至 120 d。5 °C 养护下，掺 1# 早强剂 C50 混凝土 1 d、3 d、7 d、28 d 抗压强度较对比样分别提高 57%、32%、23% 和 12%，3 d 强度已达设计强度的 70%(35 MPa)，7 d 强度超设计强度的 90%，且后期强度不倒缩，此时混凝土各龄期下强度均已接近对比样 20 °C 下的强度。

2.2.3 干缩

混凝土在非荷载作用下产生的裂缝 80% 以上归

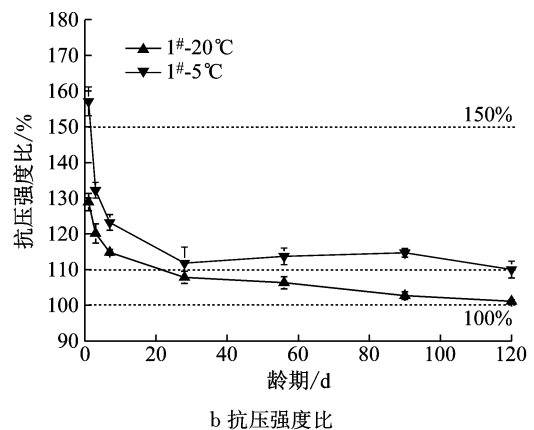
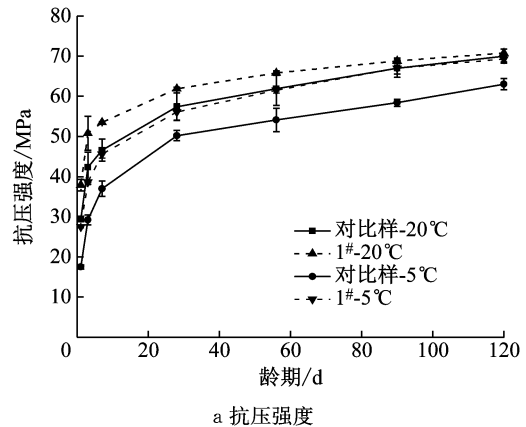


图 3 早强剂对混凝土抗压强度的影响

Fig.3 Effect of early-strength accelerators on compressive strength of concretes

由于混凝土的收缩，其中对混凝土早期开裂影响较大的是干燥收缩和自收缩。一般来说，早强剂的掺入会增大混凝土的收缩，易引起混凝土产生裂缝^[18]。掺 1# 早强剂 C50 混凝土的干燥收缩测试结果如图 4 所示，可知 1# 早强剂使混凝土干缩率略有增大，

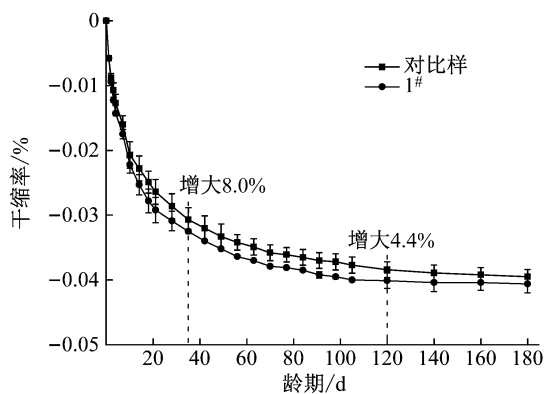


图 4 早强剂对混凝土干缩的影响

Fig. 4 Effect of early-strength accelerators on drying shrinkage of concretes

表 6 早强剂对混凝土电通量的影响

Tab. 6 Effect of early-strength accelerators on electric flux of concretes

试样编号	温度	电通量/C				
		28 d	56 d	90 d	120 d	180 d
对比样 1#	20 °C	2 915 (12)	1 399 (10)	1 045 (16)	969 (4)	665 (16)
		3 041 (26)	1 540 (17)	983 (19)	799 (17)	499 (15)
对比样 1#	5 °C	2 726 (25)	1 022 (8)	788 (14)	716 (6)	590 (7)
		2 747 (31)	1 039 (18)	741 (11)	577 (12)	442 (10)

注:括号中数据表示标准差。

混凝土电通量随养护龄期延长不断减小,其中 28 d 至 56 d 时电通量减小显著,5 °C 养护下混凝土电通量均略低于 20 °C 下电通量。这是因为低温下水泥早期水化较为缓慢,水化产物早期生长缓慢,更有利于堆积成致密的初始结构,随着龄期延长(至 28 d 后),使混凝土内部结构发展较同龄期 20 °C 养护下时更为密实,从而使氯离子的渗透速率降低。相同温度下,1# 早强剂使混凝土 28 d、56 d 电通量较对比样增大 0.7%~10.1%,而 90 d 后电通量均低于对比样,且养护龄期越长电通量减小越明显。5 °C 养护下,掺 1# 早强剂混凝土 90 d、120 d、180 d 电通量较对比样分别减小了 6.0%、19.4% 和 28.5%。

结果表明,1# 低温早强剂会增大 56 d 前混凝土的电通量,但可改善混凝土后期抗氯离子渗透性。这是由于早强剂的掺入虽促进了水泥水化,但引入了较多无机盐组分使试件电导率增大,使得 56 d 前电通量增大;后期随着水泥水化程度不断提高、水化产物不断增多,试件结构更为致密,尤其是早强剂中 TIPA 可促进 C_4AF 的水化,还能使胶体粒子膨胀^[16-17],从而使混凝土后期电通量降低。

2.3 低温早强剂作用机理分析

2.3.1 净浆水化产物 XRD 分析

5 °C 养护下,掺 0.5% $CaBr_2$ 、0.3% $LiBr$ 和 1# 低温早强剂净浆及对比样水化 12 h、1 d 和 7 d 后试样

收缩历程约持续 120 d,之后混凝土干缩相对稳定。掺 1# 早强剂混凝土 28 d 干缩率较对比样增大了 8.0%,而至 120 d 时仅增大 4.4%,增幅不大。总体来说,低温早强剂对混凝土干缩影响不明显。

2.2.4 抗氯离子渗透性(电通量法)

传统早强剂易造成混凝土孔结构劣化、毛细孔收缩力增大、水化产物尺寸稳定性差、渗透性增大或使混凝土产生裂纹等,从而对混凝土耐久性产生负面影响。本文分别在 20 °C 和 5 °C 养护下,测试了掺 1# 早强剂 C50 混凝土 28 d、56 d、90 d 和 180 d 的电通量,结果如表 6 所示。

的 XRD 图谱如图 5 所示。结果可知,随着水化龄期的延长,各组试样中 C_3S 、 C_2S 衍射峰强度逐渐减弱,而 $Ca(OH)_2$ 衍射峰强度则逐渐增强,且水化 1 d 后还有钙矾石生成。

掺早强组分水泥水化 12 h 即可见明显的 $Ca(OH)_2$ 衍射峰,而对比样水化 1 d 后试样中才有 $Ca(OH)_2$ 衍射峰出现;相同龄期下掺早强组分水泥的水化产物中, $Ca(OH)_2$ 和钙矾石衍射峰强度均明显高于对比样,而 C_3S 、 C_2S 衍射峰强度略低于对比样。水化 1 d 时,对比样及掺 $CaBr_2$ 、 $LiBr$ 、1# 早强剂试样 XRD 图谱中, $Ca(OH)_2$ 最强衍射峰积分面积分别为 20 849、45 216、36 624、53 786,而 2θ 角在 $32.2^\circ \sim 32.6^\circ$ 范围内的 C_3S 、 C_2S 衍射峰积分面积分别为 149 633、114 854、121 933、92 941,结合 2.1.2 节数据可知,试样中 $Ca(OH)_2$ 最强衍射峰积分面积与抗压强度结果具有较好的相关性。结果表明,早强组分的掺入明显加快了 5 °C 低温下水泥的水化,12 h 时即已发生明显的水化反应,水化速率明显加快。此外,结合 2.3.2 节 SEM/EDS 分析结果,水化 1 d 后,掺 $CaBr_2$ 、 $LiBr$ 或 1# 低温早强剂水泥水化产物中还出现了水化溴氧铝酸钙 ($Ca_4Al_2O_6Br_2 \cdot 10H_2O$) 的衍射峰,且随水化龄期延长其衍射峰强度逐渐增强,由此可推断水化溴氧铝酸钙是促使低温下试件强度提高的关键产物。

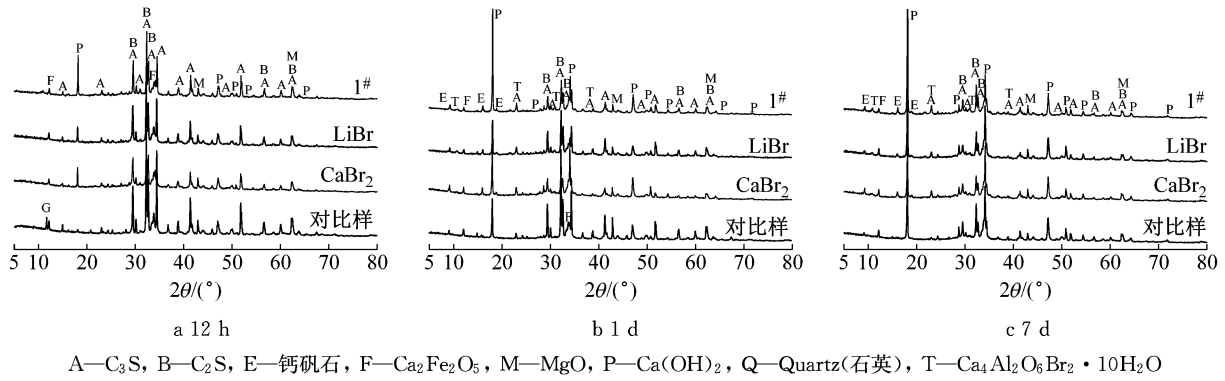


图 5 砂浆试样的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of powder samples from mortars

2.3.2 砂浆水化产物 SEM 分析

5 °C 低温下,对比样砂浆和掺 1# 低温早强剂砂浆水化 7 d 后产物的 SEM 图见图 6 和图 7。

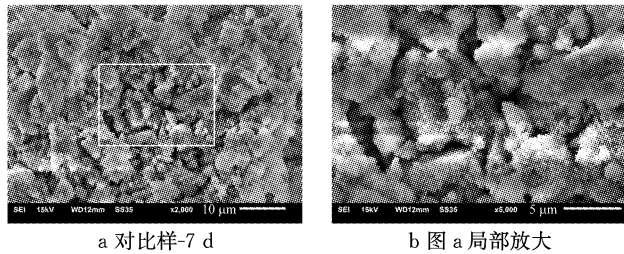


图 6 对比样砂浆水化产物的 SEM 图

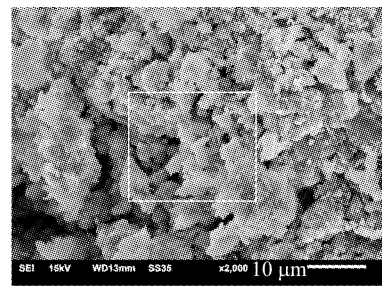
Fig.6 Typical SEM morphology of mortars

对比样水化产物中水泥颗粒表面包裹一层絮状 C-S-H 凝胶,且仅有少量六方板状 Ca(OH)₂ 晶体,但未发现有钙矾石存在,颗粒之间黏结程度较低,存在较多孔隙,整体结构较为疏松。

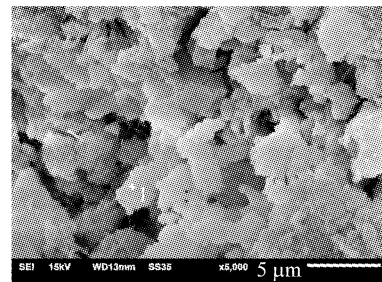
掺 1# 低温早强剂砂浆 5 °C 养护下水化 7 d 时,水化产物形貌发生较大变化,生成了较多团簇状凝胶产物,其相互堆积填充集料颗粒间孔隙.能谱分析表明,产物含 Ca、Si、Br、O 等元素,由于 Br 和 Al 元素的峰重叠,因此产物中也可能含 Al 元素.结合 XRD 结果可知,此类水化产物应为含溴 C-S-H 凝胶和水化溴氧铝酸钙(Ca₄Al₂O₆Br₂ · 10H₂O),这是由于低温早强剂中含溴组分引入溴离子(Br⁻),在水化产物沉淀过程中 Br⁻ 分别进入 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙中形成的.此外,孔隙中还发现有针棒状的钙矾石存在,凝胶产物表面或孔隙中也有结晶度良好的片状 Ca(OH)₂ 晶体存在,如图 7c 所示,试样微观结构较对比样更加致密。

2.3.3 砂浆产物孔结构分析

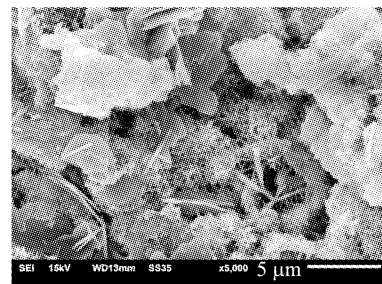
图 8 为 5 °C 低温下,掺 1# 低温早强剂砂浆和对比样养护 1 d、3 d、7 d 时试样的孔径分布曲线.图中,V为体积,d为孔径.两组砂浆试样的最可几孔



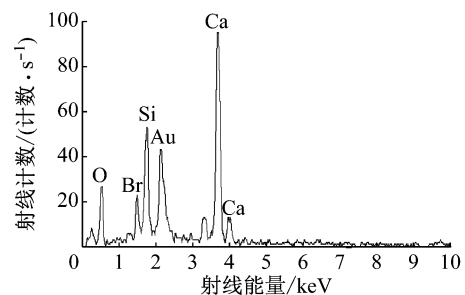
a 1#-7 d



b 图 a 局部放大



c 1#-7 d



d 图 b 中点 1 处能谱分析

图 7 掺 1# 低温早强剂砂浆水化产物的 SEM 图
Fig.7 Typical SEM morphology of mortars containing 1# early-strength accelerators

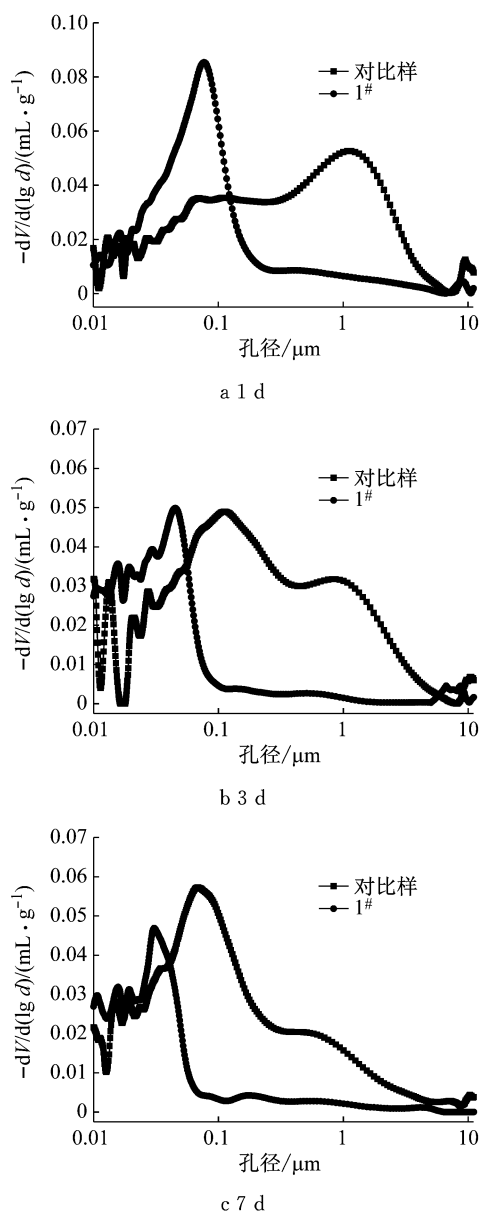


图 8 砂浆试样的孔径分布
Fig. 8 Pore size distribution of mortars

径均随水化龄期延长而不断减小,相同水化龄期下,掺 1# 早强剂砂浆的最可几孔径小于对比样,其中 1 d 时效果尤为明显. 低温早强剂的掺入,细化了砂浆中的孔隙,使试样中大孔数量减少,细孔数量增加. 水化 1 d 时,对比样中 $0.02 \sim 3.00 \mu\text{m}$ 孔径范围内的孔数量均较多,最可几孔径为 $1.16 \mu\text{m}$;掺 1# 早强剂后,试样中大部分孔的孔径小于 $0.30 \mu\text{m}$,最可几孔径仅为 $0.07 \mu\text{m}$. 水化至 3 d 时,掺 1# 早强剂试样中 $0.30 \sim 3.00 \mu\text{m}$ 大孔数量进一步减少,大部分孔的孔径已小于 $0.20 \mu\text{m}$,最可几孔径仅为 $0.04 \mu\text{m}$. 水化至 7 d 时,对比样中的孔多数集中在 $0.02 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 范围,但仍有一定量 $0.3 \mu\text{m}$ 以上的大孔;而掺 1# 低温早强剂砂浆试样中孔隙明显细化.

表 7 为各砂浆试样的总孔隙率,低温早强剂使各龄期下砂浆试样的总孔隙率较对比样均明显减小,且低温下养护时间越长,总孔隙率减小越明显. 1 d、3 d、7 d 时试样的总孔隙率较对比样分别减小了 17%、35% 和 40%. 其中,1 d 时总孔隙率已接近对比样 3 d 时的总孔隙率,3 d 时总孔隙率已小于对比样 7 d 时的总孔隙率.

表 7 砂浆试样总孔隙率

Tab. 7 Total porosity of mortars

试样编号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	总孔隙率/%		
		1 d	3 d	7 d
HL-对比样	5	22.3	17.0	14.6
HL-1#		18.4	11.0	8.7

MIP 结果表明, 5°C 低温养护下, 1# 低温早强剂的掺入, 细化了水化初期 (7 d 前) 试件的孔径, 大孔数量明显减少, 而相对增加了小孔的数量, 1 d 时效果尤为显著; 且使试样最可几孔径减小、总孔隙率降低, 试件微观结构更加致密, 从而有利于试件强度提高.

2.4 存在的问题及注意事项

本文设计制备的新型低温早强剂性能优异, 但也存在一些问题: ① CaBr_2 、 LiBr 组分均易吸潮、对光敏感, 因此用其配制低温早强剂应注意密封避光存储, 有条件时可现配现用; ② 低温早强剂与不同种类减水剂 (如萘系、聚羧酸系等) 的适应性还有待研究; ③ 本文部分早强组分采用的为分析纯化学试剂, 价格较高, 从降低成本方面考虑, 选用工业级原材料很有必要, 而工业级早强组分的性能及其最佳配比有待进一步研究.

3 结论

(1) 本文设计 CaBr_2 、 LiBr 和 TIPA 3 种组分制备了一种无氯、无碱、不含硫酸根离子的低温早强剂, 5°C 条件下, 可使砂浆 1 d、3 d、和 7 d 抗压强度分别提高 378%、84% 和 59%, 低温早强效果显著, 且 28 d 强度不倒缩、仍可提高 14%, 砂浆各龄期强度已接近甚至超过对比样在 20°C 下强度.

(2) 低温早强剂对混凝土工作性影响较小, 但可明显提高混凝土各龄期下抗压强度, 低温早强效果显著. 5°C 养护下, 掺低温早强剂 C50 混凝土 1 d、3 d、7 d、28 d 抗压强度较对比样分别提高 57%、32%、23% 和 12%, 3 d 强度已达设计强度的 70% (35 MPa), 7 d 强度超设计强度的 90%, 且后期 (28 d 至 120 d) 强度保留率均超过 110%, 混凝土各龄期

强度已接近对比样在 20 °C 下的强度。

(3) 低温早强剂的掺入会使混凝土干缩略有增大,但影响不明显;混凝土 56 d 前电通量增大 0.7%~10.1%,但可减小混凝土 90 d 后电通量。

(4) CaBr₂、LiBr 或低温早强剂的掺入明显加快了 5 °C 低温下水泥的水化,12 h 时即可见明显的 Ca(OH)₂ 衍射峰,且生成新的含溴 C-S-H 凝胶和水化溴铝酸钙产物。孔隙中有针棒状钙矾石生成,片状 Ca(OH)₂ 晶体多嵌于凝胶产物表面或在孔隙中生成,大量水化产物相互堆积、黏结成整体,使产物孔径细化、总孔隙率降低,产物微观结构更加致密,掺低温早强剂砂浆 1 d、3 d、7 d 总孔隙率较对比样分别减小 17%、35%和 40%。

参考文献:

- [1] 杜钦. 聚羧酸减水剂的早强性能及其机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
DU Qin. Study on early strength performance of polycarboxylate superplasticizer with mechanism[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [2] 谢兴建. 混凝土早强剂应用技术研究[J]. 新型建筑材料, 2005(5): 33.
XIE Xingjian. Research on application technology of concrete early strength agent [J]. New Building Materials, 2005 (5): 33.
- [3] 吴蓬, 吕宪俊, 梁志强, 等. 混凝土早强剂的作用机理及应用现状[J]. 金属矿山, 2014(12): 20.
WU Peng, LÜ Xianjun, LIANG Zhiqiang, *et al.* The mechanism and application of concrete hardening accelerator [J]. Metal Mine, 2014(12): 20.
- [4] 宫长义, 王惠明, 李建华, 等. 混凝土超早强剂: 200710190542[P]. 2008-06-18.
GONG Changyi, WANG Huiming, LI Jianhua, *et al.* Concrete super early strength accelerator: 200710190542 [P]. 2008-06-18.
- [5] XU Q L, MENG T, HUANG M Z. Effects of nano-CaCO₃ on the compressive strength and microstructure of high strength concrete in different curing temperature [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 121: 126.
- [6] HOU P, WANG K, QIAN J, *et al.* Effects of colloidal nano-SiO₂ on fly ash hydration [J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(10): 1095.
- [7] 王子明, 孙俊. 聚羧酸高效减水剂与防冻组分复合研究[J]. 低温建筑技术, 2008, 30(3): 1.
WANG Ziming, SUN Jun. Study on performance of polycarboxylate compounded with anti-freezing admixture[J]. Low Temperature Architecture Technology, 2008, 30(3): 1.
- [8] 程平阶, 王宁宁, 王凯, 等. 硫氰酸钠与聚羧酸减水剂复配水泥水化的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(10): 2672.
CHENG Pingjie, WANG Ningning, WANG Kai, *et al.* Influence study of polycarboxylate superplasticizer complexed with sodium thiocyanate on hydration of cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(10): 2672.
- [9] 王成文, 王瑞和, 陈二丁, 等. 锂盐早强剂改善油井水泥的低温性能及其作用机理[J]. 石油学报, 2011, 32(1): 140.
WANG Chengwen, WANG Ruihe, CHEN Erding, *et al.* Performance and mechanism of the lithium-salt accelerator in improving properties of the oil-well cement under low temperature[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 32(1): 140.
- [10] 张丰, 白银, 蔡跃波, 等. 混凝土低温早强剂研究现状[J]. 材料导报, 2017, 31(21): 106.
ZHANG Feng, BAI Yin, CAI Yuebo, *et al.* Research status of concrete low temperature early strength agent[J]. Materials Review, 2017, 31(21): 106.
- [11] 王培铭, 李楠, 徐玲琳, 等. 低温养护下硫铝酸盐水泥的水化进程及强度发展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 242.
WANG Peiming, LI Nan, XU Linglin, *et al.* Hydration characteristics and strength development of sulphoaluminate cement cured at low temperature[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(2): 242.
- [12] ESCALANTE-GARCIA J I, SHARP J H. Variation in the composition of C-S-H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82(11): 3237.
- [13] KJELLSSEN K O, DETWILER R J, GJORV O E. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures[J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20 (2): 308.
- [14] LOTHENBACH B, MATSCHEI T, MOSCHNER G, *et al.* Thermodynamic modeling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(1): 1.
- [15] LOTHENBACH B, WINNEFELD F, ALDER C, *et al.* Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of portland cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(4): 483.
- [16] GARTNER E, MYERS D. Influence of tertiary alkanolamines on portland cement hydration[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 76(6): 1521.
- [17] 徐芝强, 李伟峰, 胡月阳, 等. 链烷醇胺对水泥水化过程及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1628.
XU Zhiqiang, LI Weifeng, HU Yueyang, *et al.* Effect of alkanolamine on cement hydration process and performance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44 (11): 1628.
- [18] 廖光新. 外加剂对砼抗裂性能的影响[J]. 公路与汽运, 2004, 103(4): 62.
LIAO Guangxin. Effect of admixture on crack resistance of concrete[J]. Highways and Automotive Applications, 2004, 103(4): 62.