

# 硝酸钙对波特兰-石灰石水泥基混凝土 低温养护性能的影响

金陶塔斯·贾斯内斯, 哈拉尔德·斯克里普基乌纳斯

所属单位: 立陶宛土木工程学院

**摘要:** 本文介绍了在不同的初始(两天)养护温度(-10°C至+20°C)下, 硝酸钙(CN)用量从0到3%(占水泥质量)对新水泥浆流变学和硬化过程的特性以及对使用两种石灰石混合的复合水泥(CEM II A-LL 42.5 R和42.5 N)的硬化混凝土强度的影响。流变学结果显示, 1.5%以下的CN用量可作为增塑添加剂, 而更高的用量则显示出增加粘度的效果。在更高的CN含量下, 普通早期强度(N型)水泥浆的粘度增长要比高早期强度(R型)水泥浆慢得多。对于这两种水泥型浆料来说, 在+5°C和0°C时使用3%, 缩短初凝和终凝时间更为有效。在这些温度下, 与不含CN的水泥浆相比, 使用3%的CN可以使高早强水泥浆的初凝时间减少7.4倍和5.4倍, 使普通早强水泥浆的初凝时间减少3.5倍和3.4倍。在-5°C的温度下, CN的使用效率最高, 可以实现抗压强度的扩大; 1%的CN用量可以保证样品在-5°C的初始固化温度下的抗压强度, 高早强水泥超过3.5MPa, 但低于普通早强水泥样品所要求的3.5MPa。

**关键词:** 硝酸钙; 波特兰-石灰石水泥; 低温; 凝结时间; 抗压强度

## Effect of Calcium Nitrate on the Properties of Portland-Limestone Cement-Based Concrete Cured at Low Temperature

Gintautas Justnes, Harald Skripkiunas

Affiliation: Faculty of Civil Engineering, Lithuania

**Abstract:** The effect of calcium nitrate (CN) dosages from 0 to 3% (of cement mass) on the properties of fresh cement paste rheology and hardening processes and on the strength of hardened concrete with two types of limestone-blended composite cements (CEM II A-LL 42.5 R and 42.5 N) at different initial (two-day) curing temperatures (-10 °C to +20 °C) is presented. The rheology results showed that a CN dosage up to 1.5% works as a plasticizing admixture, while higher amounts demonstrate the effect of increasing viscosity. At higher CN content, the viscosity growth in normal early strength (N type) cement pastes is much slower than in high early strength (R type) cement pastes. For both cement-type pastes, shortening the initial and final setting times is more effective when using 3% at +5 °C and 0 °C. At these temperatures, the use of 3% CN reduces the initial setting time for high early strength paste by 7.4 and 5.4 times and for normal early strength cement paste by 3.5 and 3.4 times when compared to a CN-free cement paste. The most efficient use of CN is achieved at -5 °C for compressive strength enlargement; a 1% CN dosage ensures the compressive strength of samples at a -5 °C initial curing temperature, with high early strength cement exceeding 3.5 MPa but being less than the required 3.5 MPa in samples with normal early strength cement.

**Keywords:** calcium nitrate; Portland-limestone cement; low temperature; setting time; compressive strength

## 引言:

水泥是地球上质量最大的制成品。它与水和矿物集料结合形成水泥基材料(如混凝土)。它是世界上继水之后使用量第二大的物质。这些材料在建筑环境中占了很大比例。令人印象深刻的工程桥梁和大坝,建筑创新的摩天大楼,公路和铁路,高层公寓和单户住宅 - 没有水泥,这些都是不可能的。无论是由高度熟练的技工还是自己动手操作,混凝土和砂浆仍然是成本和能源效率高的建筑材料。要实现我们对一个更加公平和可持续发展的世界的雄心壮志,就必须大幅扩大我们的建筑环境,这反过来又会增加对水泥基材料的需求。按照常规做法来实现这一目标将涉及到二氧化碳排放量的不可接受的增加。为了减少这些排放,国际能源局在2009年提出的主要解决方案是二氧化碳捕获和储存(CCS)。自2009年以来,由于包括水泥行业在内的不同部门开展了广泛的研究项目,实施CCS的技术得到了改进。研究也在进行,以找到利用捕获的二氧化碳(CCU)的方法。然而,这些技术都需要能源,在现阶段仍然非常昂贵。由于大多数水泥现在和将来都是在发展中国家生产和使用的,因此成本较低的CCS/U替代品将是非常理想的。

在全球的实践中,在混凝土中用矿物添加剂部分替代波特兰水泥的做法已经使用了很长时间。石灰石复合水泥的生产需要更少的能源,排放更少的二氧化碳,这意味着它比其他类型的水泥有更好的环境性能。使用石灰石替代水泥已经在许多标准中得到批准,如加拿大标准协会(自1983年起),欧洲标准EN 197-1(自2000年起),以及ASTM C150(自2004年起)。使用一种普遍接受的方法,我们可以将石灰石作为熟料的部分替代品,以获得石灰石-波特兰水泥,根据欧洲标准EN 197-1:2011,允许用石灰石替代6-35%的熟料。为了增加石灰石在水泥生产中的使用,根据EN 197-1的限制,已经开发了石灰石含量高达65%的水泥,并提出了一种混凝土改性技术。用石灰石代替5-10%的水泥只能提供与不使用水泥相似或更高的抗压强度。提出的数据显示,含有高达20%石灰石的CEM II(A-L或A-LL)的混凝土样品的抗压强度值与CEM I 42.5的混凝土样品相似。研究显示,在给定的水灰比下,含有石灰石的混凝土样品可以达到比纯波特兰水泥(CEM I)制成的对照样品更高的抗压强度和弹性模量。石灰石对水泥矿物的影响是基于铝酸三钙在水化前16小时内的水化延迟,这是石灰石与铝酸钙水合物和单硫酸盐之间化学作用的结果,尽管一些研究者持有相反的观点。这种波特兰水泥水化过程的延迟和水化热的可能降低会对低温下的混凝土施工产生不

利影响。使用石灰石CEM II(A-LL)在低温下进行混凝土施工是有问题的,因为不仅凝结时间变长,而且混凝土的强度也下降了。

今天,大多数外加剂供应商提供基于CN的加速剂。像非氯化物凝结加速盐的CN在1969年获得专利。CN对混凝土的性能产生了影响,比如作为多功能的外加剂:凝结加速剂、防冻剂、抑制剂、长期强度增强剂,以及在保持流变性的同时对抗增塑剂的延缓作用。Justnes等人研究了在+5℃、+13℃和+23℃条件下,含有1.55% CN的水泥浆的终凝和初凝。他们发现,在较低的温度下效果更好。Ramachandran发现,低温和低浓度的CN在水泥中起到了加速凝结时间的作用。根据El-Didamony和其他研究人员的研究,CN的凝结加速作用随着水泥中白云石含量的增加而增加。Dong等人研究了在几个温度(-5℃、-10℃、-15℃和-20℃)和标准条件下使用不同的外加剂,如减水促进剂、不含氯的防冻剂和引气剂,在混凝土中固化时的工作性和强度的增加。他们认为,外加剂可以缩短凝结时间,可以保证混凝土早期有足够的强度,可以抑制混凝土的负面温度效应,并可以促进混凝土的热储存。研究人员研究了尿素和CN在寒冷条件下混凝土的使用。在-5℃、-10℃、-15℃和-20℃的条件下,研究了掺入6%的CN的混凝土样品和不掺入CN的混凝土样品。CN明显影响了早期抗压强度。抗压强度随着掺入量的增加而增加。据称,CN可以用于混凝土,不需要任何额外的措施。防冻剂掺合物CN影响了水化过程,当使用3%的硝酸钙和5%的羟乙基胺混合物时,获得了混凝土混合物的最佳物理和机械性能。使用石灰石CEM II(A-LL)水泥在寒冷天气下进行混凝土施工几乎没有被探索过,而且对其与CN的相互作用也没有充分的研究。这就是为什么本研究对两种石灰石水泥,即CEM II A-LL 42.5R和CEM II A-LL 42.5N进行研究。本文分析了在不同的初始养护温度下,CN对新水泥浆硬化过程和硬化后的混凝土性能的影响。

## 水泥浆粘度测试

使用振动粘度计来测量水泥浆的粘度是非常有用的,因为它可以让我们在任何时间间隔内观察水泥浆粘度的变化,直到水泥浆的粘度达到仪器读数的极限值。动态粘度的变化代表了流变特性的退化、水化过程中工作性的丧失以及新相的发展。浆料制备后,对照组CEM IIR和CEM IIN浆料的粘度立即出现明显差异。CEM IIR浆料的粘度比CEM IIN浆料的粘度低14.7%。这种差异部分是由于CEM IIR浆料的w/c较高。另一个原因是CEM IIN含有明显更多的矿物质C3A和C3S,它

们会立即参与水化过程并增加浆料的粘度。在测量30分钟后,类似的差异仍然存在。混合后立即将CEM IIR中的CN量从0.5%增加到1.5%,相对于参照物,浆料的粘度从11.3%下降到24.6%。与含有1.5%的CN掺合物的浆料相比,含有2%的CN的浆料使浆料的粘度增加到24.2%。与对照样品相比,更大量的CN(2.5-3%)使浆料的粘度增加7.05-12.2%,与含有1.5%CN的浆料相比,增加41.9%和48.8%。当增加混合后的时间时,同样的趋势依然存在。在含有较多CN的糊状物(2-3%)30分钟后,糊状物的粘度比对照糊状物的粘度高18.5-38.3%。在混合30分钟后,含有较少(0.5-1.5%)CN的浆料的粘度比对照组浆料的粘度高4.0-8.0%。我们可以得出结论,较高数量的2-3%的CN会促进浆料粘度的明显增长。可以认为,为了使CEM IIR浆料达到正常稠度,需要更高的混合水含量,这可以促使CN与C3A和C3S发生更活跃的反应。

CEM IIN浆料中的CN从0.5%、1.0%、1.5%和2.0%增加,在混合后立即使浆料的粘度分别下降了11.1%、13.3%、15.3%和10.2%。当CN的用量增加到2.5%和3%时,与对照样品LN相比,粘度开始增加,直到2.4%和9.4%。与CEM IIR糊剂相比,20-30分钟后观察到更大的差异,此时与对照的CEM IIN型糊剂样品相比,含有更多(2-3%)CN的糊剂的粘度增加到4.9-22.6%。含有较少(0.5-1.5%)CN的糊状物的粘度比对照糊状物的粘度高0.63-3.2%。

我们可以得出结论,2%以内的低量CN会降低浆料的粘度,但超过2%的量则表现出增加粘度的效果。这可能是由于浆料温度的增加:随着浆料中CN用量的增加,浆料的温度通过高CN用量而明显增加。Kicaite等人已经描述了这种效果,他们测试了CN含量为0-3%的水泥浆的放热曲线。结果发现,CN在前30分钟内明显提高了浆体温度(在含有3%CN的浆体中高达31℃),减少了诱导期,并加快了放热反应(EXO)的最大时间。此外,较高的浆体温度也会促进水泥矿物的水化速度,从而提高机械性能。第二个原因可能是两种水泥的颗粒度。对于CEM IIR浆料,较小的水泥颗粒可以促使CN与水泥矿物C3A和C3S之间发生更活跃的反应。我们还可以看到,在存在较多的CN的情况下,CEM IIN浆料的粘度增长要比CEM IIR浆料慢得多。

#### 使用CN的混凝土混合物的技术性能

使用CEM IIR型和CEM IIN型水泥的混凝土混合物在混合后立即和1小时后进行了测试。CEM IIR-型和CEM IIN型水泥在搅拌后立即进行的浆体坍落度测试结

果被标记为0 h,而在1 h后进行的浆体坍落度测试结果被标记为1 h。当CN量从0%提高到1%时,两种混凝土混合物的坍落度都有所增加。在含有CEM IIR的混凝土混合物中引入0.5%的CN和1%的CN,坍落度相应增加了10-30毫米和40-60毫米,但在结果中,坍落度值是以四个测量值的平均值表示的。在含有CEM IIR的混凝土混合物中引入0.5%的CN和1%的CN,分别使坍落度平均增加20毫米和45毫米。与参考混凝土混合物的坍落度相比,1.7%的CN使混凝土混合物的坍落度增加30%。同时,3%的CN与对照组混凝土混合物的坍落度相比,显示出10毫米的坍落度下降。上述趋势是在混合后立即观察到的,并与所进行的CEM IIR浆料粘度测试有很好的相关性。

在使用CEM IIN水泥的混凝土混合物中也观察到类似的趋势。在使用CEM IIN的混凝土中引入0.5%的CN和1%的CN会使混凝土混合物的坍落度相应地增加23-48毫米和33-53毫米。与含有CEM IIR的混凝土混合物相比,这种效果更为明显。此外,与对照组混凝土混合物的坍落度相比,在混凝土中引入3%的CN使坍落度增加到8.84%。上述趋势是在混合后立即观察到的,并与粘度测试相关。我们可以得出结论,不超过2%的CN作为增塑剂发挥作用,混凝土混合物中高于2%的CN会降低坍落度。事实证明,CN量为3%的CEM IIN浆料的粘度低于CN量相同的CEM IIR浆料。

#### 混凝土在低温下与普通CN的抗压强度

对于在初始温度+20℃下的硬化,使用1%的CN可以获得CEM IIR样品的最佳抗压强度结果。在硬化2天后,与对照样品相比,混凝土的抗压强度增加了17.5%;7天后,增加了21.5%;28天后,增加了19.6%。在添加CN与普通早强水泥CEM IIN时,还观察到其他趋势。可以看出,CN对CEM IIN的混凝土早期强度(2天和7天)的影响较小。结果显示,1%的CN单独作为一种加速掺合物;但是,它对机械强度的长期增长只有很小的积极影响,这一点被Polat所证实。就强度而言,混凝土中最有效的用量是3%的CN。混凝土的抗压强度在硬化2天后增加14.1%,7天后增加12.4%,28天后增加32.47%。

对于使用CEM IIR的混凝土和使用CEM IIN的混凝土来说,1%和3%的CN分别是最有效的。研究对不同水泥类型CEM I和CEM II/A-LL的CN量(0-4%)效率进行了测试。样品在水中固化7天,进一步直到在+20℃/65%的相对湿度下测试。硬化28天后的抗压强度结果显示,对于CEM I样品,CN量的增加使样品的抗压强度增加了12.7%,直到4%;对于CEM II/A-LL样品,

抗压强度增加了22.2%。此外,有人指出,抗压强度的提高与样品的孔隙率的改变有关。

根据初始养护温度+5℃对使用CEM IIR的混凝土样品抗压强度的影响,可以指出,在+5℃的初始硬化2天后,在+5℃温度下固化的参考混凝土样品的抗压强度比在+20℃温度下制备和固化的样品低2倍以上。这种差异可以解释为在不同温度下固化的水泥浆的水化程度不同。如研究所示,水泥浆样品的水化程度明显取决于样品的固化温度:例如,在+20℃温度下固化1天和3天的相同样品的水化程度从48%增加到68%;在同一时间,在+8℃下固化的样品从38%增加到62%,在+5℃下固化的样品从35%增加到58%。

### 结论

1.较大数量的CN(2%和3%)会增加CEM IIR和CEM IIN水泥浆的粘度。对于CEM IIR水泥浆来说,这种影响更为明显。含有3%的CN的CEM IIN水泥浆的粘度低于含有相同CN量的类似的CEM IIR水泥浆。与CEM IIN相比,CEM IIR的水泥颗粒较小,为达到正常稠度所需的w/c较高,这可以解释粘度增加较快的原因。

2.水泥浆中0.5%和1%的CN含量会增加混凝土的坍落度。这种趋势在第一小时内不会改变。无论哪种类型的水泥,当CN含量增加到1.5%以上时,混凝土混合物的坍落度都会下降。混凝土的这些坍落度结果与浆料的粘度研究有很好的相关性。

3.CN的促进剂效率随着温度的降低而增加,从+20℃到0℃。在+5℃和0℃时,CN是最有效的促进剂。在这些温度下,使用3%的CN可使CEM IIR浆料的初凝时间分别减少7.4和5.4倍。与不含CN的对照浆料相比,CEM IIN浆料的初凝时间分别减少了3.5倍和3.4倍。

4.当最初在低于+20℃的温度下养护时,含CN的混凝土抗压强度的降低低于不含CN的对照。在混凝土中使用1%剂量的CN时,CEM IIR的样品在+20℃、+5℃和0℃下固化2天的早期强度,而CEM IIN则需要3%的CN剂量。在5℃时,CN的使用效率最高,1%的CN可以确保CEM IIR的样品抗压强度高于3.5 MPa,但CEM IIN的

样品抗压强度低于要求的3.5 MPa。同时使用水泥和0.5-3%CN的样品在10℃下硬化2天后,没有达到3.5MPa的要求值。

5.根据混凝土样品在寒冷条件下硬化2天,并在+20℃下进一步硬化26天的程序,混凝土样品的抗压强度高于在+20℃下连续用水硬化28天的样品。

### 参考文献:

[1]Chikh, N.; Cheikh-Zouaoui, M.; Aggoun, S. Effect of calcium nitrate and triisopropanolamine on the setting and strength evolution on Portland cement pastes. *Mater. Struct.* 2008, 41, 31 - 36.

[2]Mirza, J.; Saleh, K.; Langevin, M.A.; Mirza, S.; Rafique Bhutta, M.A.; Tahir, M.M. Properties of microfine cement grouts at 4 °C, 10 °C and 20 °C. *Constr. Build. Mater.* 2013, 47, 1145 - 1153.

[3]Korhonen, C.J.; Cortez, E.R. *Antifreeze Admixtures for Cold Weather Concreting*; Concrete International: Detroit, MI, USA, 1991; Volume 13, pp. 38 - 41.

[4]Suprenant, B.A. Designing cold weather concrete mixes. *Aberd. Concr. Constr.* 1990, 35, 882 - 884.

[5]Kumar, A.; Bishnoi, S.; Scrivener, K.L. Modelling early age hydration kinetics of alite. *Cem. Concr. Res.* 2012, 42, 903 - 918.

[6]Karagöl, F.; Demirboga, R.; Khushefati, W.H. Behaviour of fresh and hardened concretes with antifreeze admixtures in deep-freeze low temperatures and exterior winter conditions. *Contr. Build. Mater.* 2015, 76, 388 - 395.

[7]Bohloli, B.; Skjølsvos, O.; Justnes, H.; Olsson, R.; Grøtv, E.; Aarset, A. Cement for tunnel grouting—Rheology and flow properties tested at different temperatures. *Tunnel. Undergr. Space Technol.* 2019, 91, 103011.

[8]Xu, L.; Wang, P.; Zhang, G. Formation of ettringite in Portland cement/calcium aluminate cement/calcium sulfate ternary system hydrates at lower temperatures. *Constr. Build. Mater.* 2012, 31, 347 - 352.