

[苏]П.А.马里宁娜 著
庞 强 特 译

普通混凝土 的湿热养护

34

中国建筑工业出版社

普通混凝土的湿热养护

[苏]J.I.A.马里宁娜 著
庞 强 特 译



中国建筑工业出版社

本书阐述普通混凝土在100°C以内的湿热养护工艺理论。在扼要叙述湿热养护时水泥的物理化学过程及水泥石和混凝土的毛细管多孔结构的基础上，重点论述了湿热养护各时期混凝土内部发生的物理过程：混凝土组分的热膨胀、内部气相剩余压力的产生、内部热质迁移及外部热质交换、毛细管收缩及各种因素引起的体积变形等。本书还论述了用控制介质参数（温度、相对湿度、压力）的方法改善混凝土的内部结构及物理力学性能的可能性，阐述了湿热养护各时期中及不同硬化条件下混凝土强度的发展规律，并提出了改进混凝土湿热养护工艺的措施及方向。

本书可供从事混凝土制品生产、科研及设计的工程技术人员，以及有关高等院校的师生参考。

本书部分译稿曾由铁道科学研究院混凝土室汪加蔚帮助审阅。

* * *

Малинина Л.А.

ТЕПЛОВЛАЖНОСТНАЯ ОБРАБОТКА

ТАЖЕЛОГО БЕТОНА

СТРОИИЗДАТ МОСКВА—1977

* * *

普通混凝土的湿热养护

庞强特 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

河北省固安县印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：6% 字数：148千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数：1—8,100册 定价：0.54元

统一书号：15040·4070

目 录

绪 论	1
第一章 湿热养护时水泥硬化的物理化学过程和水 泥石及混凝土的毛细管多孔结构	5
第一节 标准硬化和温度在100°C以内的湿热养护时新生 物的相组成	6
第二节 新生物的结构	11
第三节 水泥的水化机理和水化程度	13
第四节 水泥石和混凝土的结构	17
第二章 湿热养护时混凝土内发生的物理过程及其 对混凝土结构形成的影响	24
第一节 毛细管多孔体结构单元受热时的体积变化和应 力分析	25
第二节 升温时混凝土内发生的物理过程的试验研究	33
第三节 恒温时混凝土内发生的物理过程	60
第四节 降温降压时混凝土内发生的过程	62
第三章 在100°C以内不同供热方法的热养护过程 中混凝土内部的水分迁移	69
第一节 毛细管多孔体热质迁移的某些概念	69
第二节 混凝土热质迁移的研究方法	72
第三节 混凝土在密闭模型中单面传导加热时的水分迁 移	77
第四节 不同湿热养护条件下混凝土的外部热质交换	88
第四章 混凝土强度在湿热养护过程中及后期硬化 时的增长动力学	103

第一节	各种工艺因素对蒸汽养护后混凝土强度的影响	103
第二节	蒸汽养护过程中混凝土强度增长的动力学	109
第三节	混凝土强度的波动及其起因的假说	115
第四节	蒸养混凝土在不同温度湿度条件下后期硬化时 的强度	121
第五节	湿热养护混凝土的物理力学性能	124
第五章	热养护时的蒸汽空气介质参数(温度、相 对湿度、压力)对混凝土内部结构和性 能的影响	132
第一节	介质剩余压力在混凝土湿热养护过程中的作 用	132
第二节	混凝土在标准温度(15~20℃)剩余压力介质 中的硬化	138
第三节	混凝土在常压下不同相对湿度介质中的热养 护	145
第四节	混凝土在剩余压力下的增湿介质中的热养护	157
第五节	温度对混凝土混合物和已硬化混凝土性能的影 响	163
第六章	混凝土的湿热养护制度及其进一步改进的 途径	172
第一节	热养护措施的技术经济评价方法	173
第二节	常压蒸汽养护制度的改善	175
第三节	制品在剩余压力介质中的湿热养护	180
第四节	制品的浸水湿热养护	186
第五节	在可控湿度介质中的湿热养护制度	189
第六节	进一步改进混凝土湿热养护制度的途径	198
参考文献		201
人名对照表		204

绪 论

现在，以至在最近十年内，钢筋混凝土仍将是一种主要的建筑材料。它的产量也将持续增长，到1980年将增至三亿立方米，其中用普通混凝土制作的装配式钢筋混凝土制品将超过一亿三千五百万立方米。因此，与装配式钢筋混凝土生产有关的专业人员面临的任务就是全面剖析装配式钢筋混凝土工艺，并发掘其内在潜力。

目前，热养护是装配式钢筋混凝土生产中不可缺少的，同时也是最长的工艺过程。

湿热养护，虽然有一定的成效，但仍然是装配式钢筋混凝土生产中历时最长的工艺领域，它约占制品生产所需全部时间的80~90%。而且，热养护时间首先决定着钢模的周转时间，而钢模的价值，在装配式钢筋混凝土工厂里是企业生产基金中最大的组成部分之一。大多数工厂的模型耗钢量达全部工艺及运输设备重量的60~70%。一吨钢模的价格和一吨工艺及运输设备的平均价格相近，而模型的年单位定额折旧费则比厂内全部主要设备多0.5~1倍。

目前，工厂生产的90%以上的产品均需蒸汽养护，而且其中一半以上是按照用蒸汽养护坑进行热养护的机组流水工艺生产的。工厂里现有四万多个养护坑。大型板材房屋建筑工厂中相当大量的制品则是在成组立模中制作并进行热养护的（表1）。养护坑也好，成组立模也好，其昼夜平均周转时间是21小时。这时，热养护时间为14~16小时。

在不同类型的热力设备中热养护的钢筋混凝土制品数量 表 1

热养护设备类型	制品的数量 (占下列数值的%)	
	总产量	大板厂的产量
蒸汽养护坑	65	34
不同构造的隧道窑	5	11
成组立模	7	42①
其他(热模加养护罩、压轧机、压蒸釜等)	23	13

① 包括热模。

必须强调指出，这样长的热养护时间在很大程度上是由制品的整个生产工艺过程和工厂的劳动组织所决定的。工厂一至两班的工作制，以及按队组分配模型及养护坑，其本身已经决定了它们每昼夜只能周转一次。在这种情况下，缩短热养护时间，例如缩短至9~12小时，既不能减少模型数量，也不会减少养护坑数量，所以也就没有任何实际意义。对装配式钢筋混凝土工厂工作的分析表明，全部机组流水生产线的20%每昼夜工作一班，55%工作两班，25%为三班。多数流水传送工艺的工厂按三班制工作，而用成组立模生产时，则依工厂的总工作制度而定。就苏联全国总体来看，有25%以上的钢筋混凝土制品厂三班制工作。第十个五年计划中，这类工厂的数量将不断增加。

对于三班制工作的工厂，特别是高度机械化的流水传送线，缩短养护时间具有特殊重要的意义。就其本质来说，它将决定着工艺的效果。

鉴于装配式钢筋混凝土工厂进一步的机械化和自动化，随着制品成型速度的提高（无需扩大生产面积而增加现有工

厂的产量)，以及当产品纲领发生变化的时候，缩短养护时间的必要性更具有非常重大的意义，因为养护时间影响着模型的周转率、热养护设备的数量及生产面积等等。例如，将热养护周期由15小时缩减至5小时，可使模型耗钢量平均由10~12公斤/米³减至5~7公斤/米³，也即减少了一倍。

目前在一些工厂所采用的总周期为6~7小时或更短的快速热养护制度，一般均招致超用水泥或提高混凝土的实际标号。水泥的超用量，随着热养护时间的缩短而急剧增多。这种缩短热养护时间的途径是不合理的，这不仅是由于超用了宝贵的水泥，还由于制品混凝土的质量和耐久性也将有所下降。因此，必须研究热养护和加速硬化的新方法，以便大大缩短获得所需混凝土强度的养护时间，而又无需超用水泥。

苏联有许多学者，还有许多外国学者，致力于缩短获得所需混凝土强度的养护周期的课题。在探讨利用电能进行热养护的各种新方法方面进行着广泛的研究，如电热法、混凝土混合物的电预热、电磁场加热法、红外线及其他加热法。但是，在装配式钢筋混凝土的生产中，这些新方法的使用暂时还受到限制，在苏联是如此，在国外也更是如此。用这些新方法生产的钢筋混凝土制品在总量中所占的百分比重尚不多。最近几年，装配式钢筋混凝土厂加速硬化的主要方法仍将是有蒸汽作为载热体的湿热养护法。

在第六届和第七届混凝土和钢筋混凝土会议的决议中指出，必须建立最优硬化条件，在尽量降低单方水泥用量，并确保制品所需耐久性的同时，更充分地利用混凝土的强度性能，应该根据这些目标来拟定钢筋混凝土制品的养护制度。因此，只有在全面深入地研究胶结材的硬化过程和混凝土受热时发生的物理过程的基础上，才能进一步改进热养护制

度。一些物理过程，如混凝土组成材料的热膨胀、混凝土内部气相剩余压力的产生、减缩、外部和内部热质迁移和湿交换等，对混凝土微管多孔结构的形成及性能影响很大。这些过程，不仅使混凝土的总孔隙率增大，而且还由于危害最大的、互相连通的粗孔和毛细孔含量的增加，使其孔隙的特征也发生很大变化。

近年来的研究表明，用高压和低压水蒸气作为载热体湿热养护混凝土的能力，虽然这些方法自十九世纪末期以来已经被广泛应用，但尚远未透彻研究清楚。

通晓混凝土受热时发生的物理过程的实质、明瞭其产生的原因和相互关系，以及它们与水泥的水化硬化物理化学过程的联系，就可以用在热养护设备中建立介质最佳参数（温度、相对湿度、压力等）的方法控制混凝土的结构形成过程，并在充分利用水泥和缩短养护周期的同时，制得较高质量的混凝土。

第一章 湿热养护时水泥硬化的 物理化学过程和水泥石及混凝 土的毛细管多孔结构

对于水泥石和混凝土的结构，一些研究工作者理解为贯穿在水泥石中的孔和毛细管的数量、形状及分布特征；另一些则解释为孔及毛细管的数量、分布的均匀性及混凝土的密实度；还有一些人则只认为是硬化胶结材的结构，即其新生物的相组成、形状及大小，其结晶和相互结合的特征。

П·А·列宾捷尔[37]对于材料的结构建立了最完整的概念。按照他的定义认为：“固体结构的特点，不仅反映在每个单晶晶格的特性上，而且还在晶粒在大小、生长及相互排列条件等方面的整体分布状况，同时还体现在物体的多孔性上。物体的孔隙是由尺寸不同的毛细孔网络组成的开孔，和由实际上互不连通的小孔及微腔所组成的闭孔构成的。在结构的概念中，还应该将其中分布的不同类型的缺陷也包括在内。”

在概括有关混凝土结构的文献资料的基础上，就我们的观点看来，应将结构的形成划分为四个阶段：

I—分子-原子阶段；

II—微晶结构的形成阶段，形成包括胶体在内的尺度不同的初始结构复合体；

III—孔隙的形成阶段，在充满液体和气体（空气）的固

相基体之间形成孔隙；

IV—制品混凝土的形成阶段，这个阶段取决于制品的实体性，及其制作和工作条件。

由于硬化着的胶结材固相内部微晶结构的特征决定于胶结材硬化的物理化学过程，所以要对它们进行认真研究，以阐明养护温度对硬化过程动力学，以及对新生物的相组成和结构的影响。

第一节 标准硬化和温度在100°C以内的 湿热养护时新生物的相组成

有关这些课题的文献非常丰富，因为对水泥及其组成成分硬化过程的研究已经进行了一百多年。但是，如果过去研究工作者使用的主要的主要是化学分析法和岩相法的话，则由于最近数十年内基础科学的蓬勃发展，现在已经研究和使用了新的分析方法：差热分析法、X射线分析法、光谱分析法及电子显微镜。为了测定新生物的比表面积和结构，已开始使用吸附法、水银测孔及其他方法。

近年来进行的研究，发现了水泥水化过程中生成的一系列水化硅酸钙。曾经确定了各种水化硅酸钙和水化铝酸钙的稳态及亚稳态存在的温度区间和条件。H·F·W·泰勒以及后来的其他许多学者，约从六十年代以来将碱度不同的整个水化硅酸钙系均归属于托勃莫来石的结构变种，并称之为“类托勃莫来石”相，这些水化硅酸钙的晶面间距为 11.3×10^{-8} 厘米，其结晶结构显象较弱。波特兰水泥的硬化与类托勃莫来石凝胶的生成紧密相关，它在硬化水泥浆体中的数量占水化生成物总体积的75%，其他生成物主要是由氢氧化钙和钙矾石组成的结晶相。

但是，在1968年东京的国际会议上（系指第五届国际水泥化学会议——译注），H·泰勒[44]认为，将所有弱结晶和近于非晶质的水化硅酸钙均归属于类托勒莫来石相是不太确切的，因为有不少和其他许多晶相的结构雷同之处可以作为它的特征。因此，H·泰勒及其他许多研究工作者开始用C-S-H来表示弱结晶水化硅酸盐，它不是表示某种固定的化合物，而在相应的具体条件下尚需说明水化硅酸钙的组成、形态及其他特征。

应该指出，在很多过去发表的文献里，曾经引用过一些有关新生物相组成的研究资料，它们是在不同温度下较长时间热养护以后又硬化了几天或几个月的生成物。因此，研究工作者将水化生成物看成甚至等同于水化的“最终”物相。

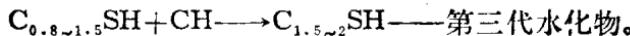
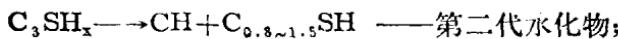
最近几年，在第五届和第六届水泥化学国际会议的论文中曾发表了引人注目的资料，证明在水泥和水的相互反应过程中，新生物的相组成和水化机理可能在变化着。H·斯丹和L·斯坦威斯确定，水泥用水拌合之后，立即在矿物表面生成甚至用电子显微镜也看不到的高碱度水化硅酸钙 C_3SH_x 薄膜。这种水化硅酸盐，按顺序先变为C-S-H(I)，然后变为C-S-H(II)*。证实这一点的还有S·勃鲁瑙埃尔和D·康特罗[4]，以及G·克劳塞克[20]，同时得出了存在三个水化阶段的结论。

熟料中的主要矿物阿里特的最初水化产物是富含石灰的

* 对于水化硅酸钙的表示方法，长期以来未能统一，过去多用H·泰勒和鲍格两种表示法。如，组成为 $C_{0.8\sim1.5}SH_{2.5\sim4}$ 时，H·泰勒表示为CSH(I)，鲍格表示为CSH(B)；组成为 $C_{1.5\sim2}SH_n$ 时，H·泰勒表示为 C_2SH (II)，鲍格表示为 C_2SH_2 。第六届水泥化学国际会议倾向于分别用C-S-H(I)及C-S-H(II)表示。此处原文系用鲍格法表示。

——译者注

水化物 C_3SH_x ，随后它将变为低碱度的水化硅酸钙 $C-S-H$ 。现将该矿物的水化机理表达如下：



最初的水化物 C_3SH_x 形成了在2~6小时内不透水的界面薄膜。这个时间即相当于水化的潜伏期。

这些研究工作者还确定，水化硅酸钙的碱度随水灰比而变化。例如， C_3S 在25°C的水化过程中，其最终水化生成物的碱度（C/S比值），当W/C=0.7时等于1.42，W/C=0.45时则为1.61。对于 C_2S 来说，所得到的数值分别是1.66和1.80。

水泥在50~100°C的较高温度下硬化（即蒸汽养护）时的水化程度及水化产物的组成方面的论著是很多的。**Ю.М.布特、П.П.布特尼柯夫、Т.М.别尔科维奇、И.В.克拉夫钦科、М.М.马扬茨、Ю.С.马里宁、С.А.米洛诺夫、В.Н.季马绍夫、H.泰勒、G.克劳塞克、R.纽尔塞及其他许多学者**，对解决这个课题作出了很大贡献。他们未发现在标准硬化条件下和蒸汽养护时所生成的水化产物的组成之间有根本的差别。业已确证，随着温度升高到100°C，被加速的只是化学反应的速度。温度升至80°C时的水化速度，比20°C时增加了五倍，温度升至100°C时增加了九倍。为了阐明混凝土及砂浆强度在长期恒温养护过程中周期性变化的原因，我们也进行了大量的研究，同样也未发现新生物相组成的根本变化[30]。

П.П.布特尼柯夫、С.М.罗雅克、Ю.С.马里宁和М.М.马扬茨详尽地研究了蒸汽养护过程中的水化[46]。曾经表

明，在50~90°C之间的不同湿热养护制度下，生成了碱度为1.7~2的水化硅酸盐相。而且，在50°C时还曾发现C/S比值较高的不稳相，它的强度低于其他水化硅酸盐相。根据混凝土制品加速硬化问题国际会议论文集[46]介绍的资料，水化硅酸钙的碱度，总的来说，随着硬化温度的升高而降低。

在这些研究工作中，在温度为50~100°C的水化过程中未曾发现A·格鲁杰莫和H·泰勒[44、46]所描述过的低碱度水化硅酸钙C-S-H(I)(原文为CSH(B)——译注)。按照Г·伊顿的见解[16]，在50~100°C时生成的水化硅酸钙凝胶的特点是C/S比值较高，并含有较多的铝、铁、硫的离子。

Ю·М·布特、B·B·柯尔巴索夫和B·H·季马绍夫[5]强调指出，虽然 C_3S 和 C_2S 水化时，生成这种或那种水化硅酸钙均取决于温度，因为温度决定着胶结材的溶解度、液相的过饱和程度、以及固相反应的特征等，可是水化硅酸钙相的组成在20~100°C温度区间内的变化并不显著，而且它也不可能成为水化硅酸钙结构显著变化的原因。I·奥德勒提供了饶有兴味的资料[53]。照他看来，影响水化硅酸钙碱度的，只有阿里特的水化程度，而其水化程度在5~50°C温度区间内是与硬化温度无关的。水化程度为10%时，生成 $C/S \approx 3$ 的水化硅酸钙。在以后的快速水化期内，形成 $C/S = 1.15$ 的水化硅酸钙，而后又转变为 $C/S = 2.1$ 的水化硅酸钙。

C_3A 水化时，生成六方晶系的 C_4AH_{10} [5]，它在湿度较低时转变为结晶水较少的水化铝酸钙，一直变到 C_4AH_7 。这个过程是可逆的，这是由该化合物的特性所决定的。这个化合物，尤其是在较高的养护温度下，随着时间转变为强度较低的 C_3AH_6 稳定立方晶体。矿物 C_4AF 的水化与 C_3A 类

似。此时，其中 Fe_2O_3 的存在保证了 C_3AH_6 六方晶体*在高温下的稳定性。

C_3A 和 C_4AF 矿物和水泥中含有的石膏相互作用。这些矿物大部分均参与和石膏的反应，生成水化硫铝酸钙。

概括这方面现有的资料，可以认为，未能发现在标准温度下硬化与蒸汽养护时生成的新生物“最终”相组成之间有根本的差别。波特兰水泥在20~100°C温度区间内水化时的主要生成物是一组C-S-H弱结晶水化硅酸钙，其组成为 $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{I})$ 、 $\text{C}-\text{S}-\text{H}(\text{II})$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CaCO_3 。发现少量的 C_3SH_2 和 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ，同时还有其他以亚稳相的形式生成的水化硅酸钙。铝酸盐和铁铝酸盐水化时，生成的则是钙矾石、 C_3AH_6 和 $\text{C}_4\text{AH}_{11\sim19}$ 。

对压蒸养护过程中形成的新生物相组成及其性能的研究，吸引了很多研究工作者，这是因为用现代分析方法研究新生物相的变化和相互关系时，可以得到比标准养护及蒸汽养护时更为清晰显象的图形，并附有物理力学指标[3、8、19、31、46]。

压蒸硬化时，应该分别探讨纯波特兰水泥、熟料矿物、及其与二氧化硅掺料（主要是磨细石英砂）的复合材料硬化时生成的新生物相组成。业已确定，熟料矿物硅酸盐在不超过200°C的温度下水化时，生成 $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。 C_3S 在较高温度下长时间养护时，可能水化生成 C_3SH 。 C_3A 和 C_4AF 水化时，生成 C_3AH_6 。对于 C_3A 和 C_4AF 在高温条件下和石膏反应生成的水化硫铝酸钙的稳定性问题，尚存在一

* C_3AH_6 立方晶体有各种不同形态，但均属同一晶系。已经察觉的有立方体、单斜十二面体、八面体、不等边四面体、六角八面体等，及其组合体。其折射率均相同。在20°C时的密度为2.52。——译者注

定的争议。

压蒸过程中，波特兰水泥熟料的所有矿物都参加和二氧化硅的化学反应。而且这个反应将使水泥石的强度指标大大提高。很多研究工作者都指出有形成许多亚稳中间相的可能性。而且甚至试验条件的细微变动，就会使其生成次序发生变化，看来这就造成了观点的分歧。

熟料矿物和硅酸盐，即 C_3S 和 C_2S 与二氧化硅相互作用时，生成“托勃莫来石族”中的低碱度水化硅酸钙系。它们可能同时存在，将它们一概而论是较困难的。因此，G·克劳塞克[19]在东京的水泥化学国际会议上（第五届——译注）建议概括性地将之用 $C_{5\sim 6}S_6H$ 来表示。这些相是压蒸硬化混凝土中的主要稳定相——托勃莫来石的前身。

我们曾经证实， C_3A 和 C_4AF 与磨细砂在压蒸养护时，同样可能生成水石榴子石，它是以 SiO_2 取代水化铝酸盐中的 H_2O 而得出的[31]。可是在工业生产的试件中，未曾发现这种水化物[19]。

第二节 新生物的结构

在阐明水化硅酸钙的结构方面进行了大量研究工作的，在苏联有X·C·马麦多夫和H·B·别洛夫，在国外有D·贝尔纳、H·泰勒和A·格鲁杰莫。最近几年，苏联的许多科研所都在进行这方面的研究工作。现在已经明确，所生成的水化硅酸钙，随其组成和结晶程度的不同，可能具有互相交错、极为细小的纤维状、卷起的箔片状、规整的和不规整的薄平板片等形状[7、44]。

近藤和大门[21]提出资料证明，硅酸三钙水化时，生成两种类型的水化硅酸盐，即经溶液生成的“外生”水化硅酸

钙，和由局部化学而生成的“内生”水化硅酸钙。在电子显微镜下观察时，这些水化硅酸钙具有不同的结构，外生水化硅酸钙的结构呈松散的箔片和纤维状，内生的水化硅酸钙则具有微晶结构。

C_3S 和 C_2S 凝胶的比表面积相当于200~300米²/克量级，而且随着硬化过程中凝胶组成的改变，其比表面积也在变化着[4、25、35]。根据凝胶比表面积计算所得的胶体颗粒平均厚度为 $34\sim45\times10^{-8}$ 厘米（由3、4个单层组成），其宽度为 $34\sim45\times10^{-7}$ 厘米，长度为 $10\sim13\times10^{-5}$ 厘米。

李哈茨W·和劳海尔P·[38]提出资料表明，水化硅酸钙的纤维，随其生成的时期不同，具有不同的尺寸。是一天龄期以内水化早期阶段生成的尺寸较大（为10~100倍），在以后继续硬化时生成的较小。因此，强度之所以随时间而增长，不仅是由于密实度提高，而且还因为连生接点增多。按照G·威尔别克和R·海尔谬特的见解，对水泥石硬化的任何一种加速措施（提高温度、胶结材的磨细、掺用化学促硬剂）都使所生成的纤维状晶体更短，因而早期强度较高，而后期试件的强度则偏低[7]。

按照很多研究工作者的资料来看，凝胶的比表面积，随着标准条件下硬化时间的增加而减少（凝胶的老化）。当热养护的温度升高，而养护时间增加时，由于生成了较大的颗粒，凝胶的比表面积也随之减小。温度为60~90°C时，蒸养水泥石的比表面，比标准硬化时的少20~40%，而且还随着恒温养护温度的增高而减小[32]。然而，A·格鲁杰莫却和其他研究工作者不同，他没有发现龄期为十年的 C_3S 和 C_2S 凝胶的结晶程度比新制作的试件有所增加的任何征兆[46]。他是在电子显微镜下进行观测的，与此同时，其他的研究工