

混凝土现代技术丛书

混凝土快速硬化

富文权 编著
吴中伟 审定
姚明初

中国铁道出版社

1990年 北京

混凝土现代技术丛书

混凝土快速硬化

富文权 编著

吴中伟 审定

姚明初

中国铁道出版社

1990年 北京

内 容 提 要

本书在工程实践和参考国内外混凝土研究试验结果的基础上,系统地介绍了有关混凝土快速硬化的基础理论和生产技术。内容包括:混凝土凝结硬化基础知识,混凝土在常温下的促进硬化,混凝土在热养护中的促进硬化和供热养护方法等。书中就生产中的一些具体技术问题进行了分析探讨,并着重讨论了当前有现实意义的质量和节能等问题。本书可供土木建筑工程技术人员和大专院校师生参考。

混凝土现代技术丛书
混 凝 土 快 速 硬 化
富文权 编著

*

中国铁道出版社出版
(北京市东单三条14号)
中国铁道出版社发行 各地新华书店经售
中国铁道出版社印刷厂印

开本: 787×1092mm $\frac{1}{32}$ 印张: 7.5 字数: 167千

1990年8月 第1版 第1次印刷

印数: 1—3200册

ISBN7-113-06854-2/TU·195 定价: 3.80元

序

自从波特兰水泥问世以来，混凝土与钢筋混凝土很快就成为主要的建筑材料，广泛地应用于各种建筑工程中。第二次世界大战以后，水泥混凝土的用量迅速增加。目前世界混凝土年产量已达60亿吨左右，不仅是用量最多的建筑材料，而且也是当代最大量的人造材料。对这样的大宗材料进行有效的研究开发工作，致力于增加品种、改进工艺、提高性能、降低成本、节约能耗，不断扩大其应用范围，充分发挥其社会效益与经济效益，已成为混凝土科技工作者的光荣职责。

我们正处于新的技术革命的伟大时代，各项技术都在互相渗透、互相促进，形成日新月异之势。混凝土技术也不例外，新技术新成就不断涌现。本丛书为了加速混凝土科学技术水平的提高，使混凝土这种主要材料在我国经济建设中发挥更大作用，对于实用意义较大的混凝土现代技术，分期分批出版专册（著）。近期内将陆续出版的有：

1. 新品种与特种混凝土方面

《膨胀混凝土》，《流态混凝土》，《三向应力混凝土》，《沸石岩为气体载体的多孔混凝土》，《粉煤灰混凝土》，《轻骨料混凝土》，《聚合物浸渍混凝土》，《高强度混凝土》，《防腐蚀混凝土》，《大体积混凝土》等。

2. 新工艺、新设备方面

《混凝土养护节能技术》，《混凝土真空脱水密实新工艺》，《混凝土修补新技术》，《混凝土中钢筋腐蚀与防

护》，《混凝土冬季施工》，《混凝土快速硬化》等。

3. 性能与测试技术方面

《混凝土力学性能测定》，《混凝土质量非破损检验技术》等。

4. 应用理论方面

《混凝土材料科学》，《数理统计在混凝土试验中的应用》，《混凝土的徐变》，《混凝土的收缩》，《混凝土的耐久性》，《混凝土力学》等。

本丛书除了传播新知识以外，还将发挥宣传教育的作用。解放以来，我国混凝土科学技术进步很快，混凝土工程数量庞大，混凝土构件与各种水泥制品品种繁多，满足了基本建设与国民经济发展的需要，成绩是巨大的。但也不能否认，混凝土新技术的开发和普及工作还不能令人满意。至今我国高中标号混凝土用得不多，外加剂使用得还很少，商品混凝土还刚刚起步，而混凝土工程质量问题，尤其是耐久性问题，还亟待唤起重视。总的来说，当前我国混凝土技术水平还落后于发达的工业国家，因此，必须加速信息的传播，加强宣传教育工作，尽快赶上国际先进水平，保证我国高速度的建设事业对混凝土的需要。

随着科学技术的进步与我国在混凝土科研与生产经验的积累，本丛书的选题范围将继续扩大，希望同行专家与广大读者，给予支持，共同为加速混凝土新技术的发展贡献力量。

吴中伟 姚明初

一九八七年元月

《混凝土现代技术丛书》编委会名单

顾 问：黄蕴元

主任委员：吴中伟

副主任委员：姚明初

编委会委员（以姓氏笔划为序）：

冯乃谦 吴中伟 沈旦申 洪定海

姚明初 龚洛书 蒋家备 甄永严

蔡正泳

个人的学习心得奉献给为着建设四化而在各不同岗位奋力学习中的“同学们”，作为交流技术资料和交换讨论意见以提供启示、参考的；也期望通过“同学们”的具体工作能在四化建设中起到一些现实的有益作用。

承吴中伟教授和姚明初研究员审定本书书稿以及几十年来在技术工作和学术活动中曾时常给予指导帮助；承丰台桥梁工厂组织上、领导上和同志们对编写这本书给予支持和提供方便；王慧君同志协助作了大量具体工作；在这里谨一并深致谢意。也向书中技术经验的开拓者和参考文献的作者们深致敬意，在所引录的每一项经验资料或图表数据内都是包含了原开拓者或原作者的精心思索和辛勤劳动的。

富 文 权

铁道部丰台桥梁工厂

1989年2月

(1) 水灰比 (29) ; (2) 水化度 (29) ;	
(3) 孔隙率 (29)	
1.4.3. 混凝土的收缩变形	31
1.4.4 混凝土的温度变形	31
1.5. 参考文献	32
2. 混凝土在常温下的促进硬化	33
2.1. 水泥和水灰比	33
2.1.1. 水泥	33
2.1.2. 水灰比	36
2.2. 外加剂和混合材	42
2.2.1. 氯化钙及非氯盐型促硬剂	42
(1) 氯化钙对混凝土的促硬作用 (42) ; (2) 氯化钙导致钢筋锈蚀问题 (46) ; (3) 氯化钙的使用限制 (54) ; (4) 非氯盐型促硬剂 (60)	
2.2.2. 促硬减水剂及高效减水剂	67
(1) 概述 (67) ; (2) 普通减水剂 (69) ;	
(3) 高效减水剂 (70)	
2.2.3. 硅灰	76
2.3. 混凝土自发热的促硬利用	80
2.3.1. 混凝土的自热升温	80
2.3.2. 混凝土的保温养护	83
2.4. 参考文献	84
3. 混凝土在热养护中的促进硬化	87
3.1. 混凝土热养护中的几个基本问题	87
3.1.1. 混凝土在热养升温期中的体积膨胀	87
3.1.2. 混凝土在养护初期的塑性收缩	95
(1) 混凝土内水的蒸发与迁移 (95) ; (2) 混凝土的脱水收缩 (101) ; (3) 混凝土塑缩的影响因素 (106) ; (4) 塑缩对混凝土性能的损害 (107)	

目 录

1. 混凝土凝结硬化基础知识	1
1.1 水泥的水化反应	1
1.1.1. 熟料矿物的水化反应	1
1.1.2. 熟料矿物的水化热	3
1.2. 水泥石的结构形成	7
1.2.1. 水泥浆-石的凝结硬化	7
1.2.2. 水泥石的凝胶和胶孔	9
(1) 凝胶粒子的尺寸、密度和比表面积 (9) ;	
(2) 凝胶胶孔的尺寸和胶孔率 (10) ; (3) 凝胶	
化合水的缩减和凝胶体的增大 (12)	
1.2.3. 水泥石的吸附水和层间水	14
(1) 吸附水 (15) ; (2) 层间水 (17)	
1.3. 混凝土的强度发展	18
1.3.1. 混凝土孔隙率	18
1.3.2. 水泥、水灰比和外加剂	20
(1) 水泥成分和细度 (20) ; (2) 水灰比 (22) ;	
(3) 混合材和外加剂 (22)	
1.3.3. 硬化环境条件	23
(1) 温度 (23) ; (2) 湿度 (23)	
1.4 混凝土的体积变化	24
1.4.1. 水泥石干缩变形机理	24
(1) 毛细管张力 (25) ; (2) 表面张力 (27) ;	
(3) 层间水 (29)	
1.4.2. 水泥石干缩变形影响因素	29

3.1.3.	混凝土热养护在化学上的影响	112
3.2.	混凝土热养温程	116
3.2.1.	预养 (Y)	116
	(1) 预养期 (116); (2) 预养护 (119)	
3.2.2.	升温 (S)	121
3.2.3.	恒温 (H)	123
3.2.4.	降温 (J)	129
3.3.	混凝土热养护中的主要矛盾及有关因素	131
3.3.1.	水泥、外加剂及混凝土的水灰比和稠度	131
	(1) 水泥 (131); (2) 外加剂 (134); (3)	
	水灰比和稠度 (136)	
3.3.2.	混凝土的封闭热养、加压热养 和覆盖热养	137
3.3.3.	混凝土的加热拌合	142
3.4.	热养混凝土的技术特性及裂缝问题	145
3.4.1.	热养混凝土的力学性	145
	(1) 抗压强度 (145); (2) 抗拉、抗折强度 (149);	
	(3) 弹性模量 (150)	
3.4.2.	热养混凝土的变形性	151
	(1) 收缩 (151); (2) 徐变 (151)	
3.4.3.	热养混凝土的耐久性	153
	(1) 抗渗性 (153); (2) 抗冻性 (155);	
	(3) 钢筋防蚀性 (155)	
3.4.4.	热养混凝土的裂缝问题	157
	(1) 致裂因素 (157); (2) 举例分析 (159)	
3.5.	参考文献	165
4.	混凝土的供热养护方法	167
4.1.	混凝土的蒸汽养护	167
4.1.1.	蒸汽	167

(1) 蒸汽的热特性 (167) ; (2) 蒸汽空气混合物 (169) ; (3) 蒸汽与混凝土之间的热湿交换 (170)	
4.1.2. 蒸养设施	173
(1) 养护坑 (174) ; (2) 养护罩、养护篷、养护室 (174) ; (3) 养护隧道窑 (176) ; (4) 养护立窑 (178) ; (5) 两个问题 (180)	
4.2. 混凝土的干式供热养护	183
4.2.1. 热量传递与表面换热	184
(1) 导热传热 (184) ; (2) 辐射传热 (186) ; (3) 对流传热与表面换热 (187) ; (4) 复合传热 (190)	
4.2.2. 热流体放热养护	192
(1) 直接接触传热养护 (热膜式养护) (192) ; (2) 辐射、对流传热养护 (热环境养护) (196) ; (3) 几个问题 (199)	
4.2.3. 电热养护	208
(1) 电热器加热 (208) ; (2) 感应电加热 (209)	
4.3. 混凝土的保温保湿与质量控制	210
4.3.1. 混凝土养护中的保温保湿	210
(1) 概述 (210) ; (2) 保温 (212) ; (3) 保湿 (215)	
4.3.2. 混凝土热养护中的温湿控制	217
(1) 温度控制 (217) ; (2) 湿度控制 (219)	
4.3.3. 混凝土热养护中的代表试件	220
4.4. 参考文献	221

1. 混凝土凝结硬化基础知识

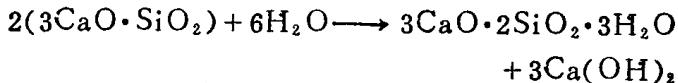
在混凝土快速硬化问题中，“硬化”是根本性的，决定于水泥与水的化学反应及水泥浆-石的凝结硬化。适当掌握这方面的基础知识，对于深入研究关于混凝土“快速”硬化中的各种问题，将会是有助益的。下面作简单介绍并联系上混凝土的强度发展和变形性等。

1.1 水泥的水化反应

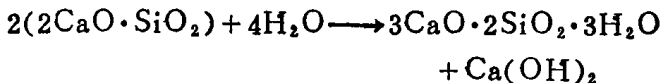
1.1.1 熟料矿物的水化反应

硅酸盐水泥熟料矿物成分主要是：硅酸三钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，简写 C_3S ），硅酸二钙（ $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，简写 C_2S ），铝酸三钙（ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，简写 C_3A ），铁铝酸四钙（ $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ，简写 C_4AF ）。

C_3S ， C_2S ：水泥与水拌合后，硅酸钙溶解于水，生成水化硅酸钙及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，水化反应式近似于：



(100 : 24) (75 : 49)



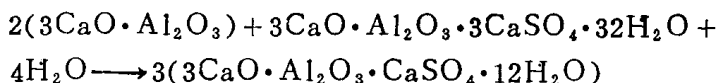
(100 : 21) (100:21)

（括号内数字是各组分克分子量的对比关系。）

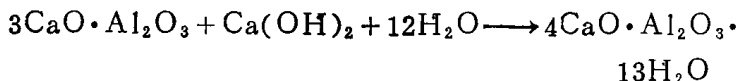
硅酸钙水化反应析出的水化硅酸钙（ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）亦称“凝胶”（固体粒子），其中 CaO 与 SiO_2 的比

值 (C/S比) 可因温度、龄期等而有变化。对于这个不固定的水化硅酸钙, 通常也简写为 CSH; 当再将此细分为 CSH (I) 及 CSH (II) 时, 前者的 C/S 比为 0.8~1.5, 薄膜状结构; 后者的 C/S 比为 1.5~2.0, 纤维状结构; 但通常认为 CSH 凝胶的平均的化学组成是 $C_3S_2H_3$ 。水化反应析出的 $Ca(OH)_2$ (六方片状晶体) 匀布在 CSH 凝胶之中, 使水泥石具有高碱性 ($pH=12.5$), 保护混凝土中钢筋免遭腐蚀。

C_3A , C_4AF : C_3A 和 C_4AF 的水化产物随反应过程而可有很大变化, 从化学上比较难以阐明。一般认为, C_3A 首先与溶液中的 SO_4^{2-} 离子 (石膏溶进水中) 相反应生成 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (称为钙矾石, 针状结构), 约经 24 小时待 SO_4^{2-} 离子耗尽之后, 则又要将钙矾石转变为单硫型的水化硫铝酸钙:



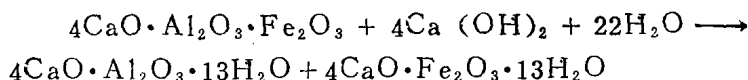
这个新生成的水化物亦简称“单硫酸盐” (六方晶系薄片状), 结晶水显著减少, 但可在硬化后的水泥石中保存下来。当从溶液中或从钙矾石中已没有 SO_4^{2-} 离子来供 C_3A 结合时, 余下的 C_3A 则可能是经过中间的某些反应之后转变为如下的稳定的水化产物:



在水泥中掺入石膏, 为的是推迟凝结; 如果没有石膏, C_3A 可立即与水反应, 使水泥浆迅速凝结变硬。但水泥水化时首先生成的钙矾石层将把粒子包覆起来, 阻碍水分渗入和阻碍继续水化, 只有待缓慢渗入的水与内部 C_3A 反应生成新钙矾石并将外面包覆层撑裂之后, C_3A 才可恢复水化。当然, 破裂口还会被封闭, 包覆层也还会被撑裂, 如是反复到 SO_4^{2-}

离子消失，这以后就只是将钙矾石转变为单硫型水化硫铝酸盐了。

C_4AF 水化反应与 C_3A 的相似，但更为缓慢，有人认为是在 SO_4^{2-} 离子全被 C_3A 吸收之后才开始反应：



水泥的水化反应要比单项矿物成分复杂，各成分之间可互相发生影响，混合材以至某些杂质也能参与反应；尽管如此，但各单项矿物的水化反应仍然是要起到重要作用的。水泥熟料中的硅酸钙（ C_3S 和 C_2S ）含量几乎占到总量的3/4，所以水泥石乃至混凝土的硬化过程就也将主要决定于 C_3S 和 C_2S 的水化速度及水化程度。在所生成的各种水化物中都含有一定量的化合水，而 C_3S 和 C_2S 的化合水量又甚为接近（24和21%），所以也常用水泥的化合水量来评估水泥石的水化程度或混凝土的硬化程度。下式表示化合水（ W_n ）的试验数据。

$$W_n/C = a_1(C_3S) + a_2(C_2S) + a_3(C_3A) + a_4(C_4AF)$$

式中 C 是水泥含量，括号内代号表示各该成分的含量，参数 a_i 是通过试验测得的各相应成分的化合水量（见表1.1，比反应式中的理论值略低）。

例如，水泥矿物成分为47% C_3S ，25% C_2S ，12% C_3A ，8% C_4AF ； $W/C=0.4$ 。水泥石经13年后的化合水量将是 $W_n/C=0.230 \times 0.47 + 0.196 \times 0.25 + 0.522 \times 0.12 + 0.109 \times 0.08 = 0.2284 \approx 0.23$ （即23%）。

1.1.2 熟料矿物的水化热

在水泥水化反应中要伴随产生放热现象，因而要引起混凝土温度升高，这对促进硬化有利；但若水化热在结构内引

起较大温差或较大温度应力，这则又有可能损害质量。就是说，水泥水化热量高低及其释放快慢将会在混凝土硬化过程中以及在混凝土质量控制中起到重要作用。

水泥矿物成分化合水的测验资料(a_i)^[1,2]

(Kantro and Copeland)

表1.1

水化龄期 W/C a_i	1年	6.5年			13年	相应的 矿物成分
	0.4	0.4	0.6	0.8	0.4	
a_1	0.228	0.234	0.238	0.234	0.230	C_3S
a_2	0.168	0.178	0.198	0.197	0.196	C_2S
a_3	0.429	0.504	0.477	0.509	0.522	C_3A
a_4	0.132	0.158	0.142	0.184	0.109	C_4AF

对水泥水化热 (Q_H) 可根据矿物成分进行粗略估算:

$$Q_H = a(C_3S) + b(C_2S) + c(C_3A) + d(C_4AF)$$

式中括号内代号表示各该成分含量(%), a 、 b 、 c 、 d 代表各该成分在某龄期的水化热值, 一项试验资料列于表1.2。现设水泥矿物成分为: 45% C_3S , 25% C_2S , 10% C_3A , 10% C_4AF , 则这种水泥在水化到第3天及1年龄期的水化热将分别是:

$$\begin{aligned} Q_{3\text{天}} &= 0.45 \times 243 + 0.25 \times 50 + 0.10 \times 888 + 0.10 \times 289 \\ &= 240(\text{J/g}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{1\text{年}} &= 0.45 \times 490 + 0.25 \times 226 + 0.10 \times 1169 + 0.10 \times \\ &377 = 432(\text{J/g}) \end{aligned}$$

图1.1及表1.3分别反映美国和民主德国的水泥水化热资料, 差异似不大。

水化热既然是伴随水泥水化产生的, 所以也大致反映水

水泥矿物成分的水化热(J/g)^[1,2]

(Verbeck and Foster)

表1.2

龄期	3天	7天	28天	90天	1年	6.5年	相应的矿物成分
a	243	222	377	436	490	490	C ₃ S
b	50	42	105	176	226	222	C ₂ S
c	888	1559	1378	1303	1169	1374	C ₃ A
d	289	494	494	410	377	465	C ₄ AF

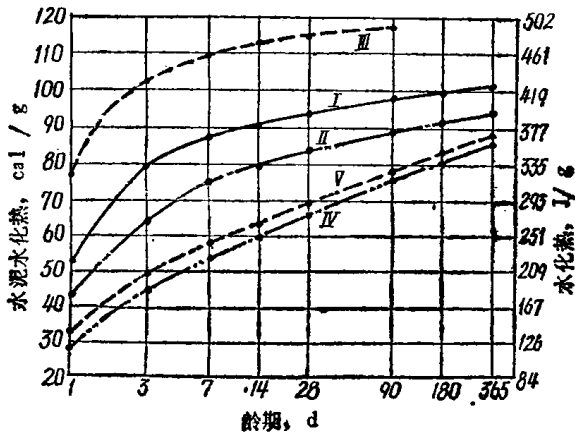


图1.1 美国不同类型水泥的水化热[1.6]

水泥类型	波特兰水泥成分, %				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
I	49	25	12	8	2.9
II	46	29	6	12	2.8
III	56	15	12	12	3.9
IV	30	46	5	13	2.9
V	43	36	4	12	2.7

民主德国水泥水化热^[1,4] (J/g) 表1.3

水 泥 \ 龄 期	1天	8天	7天	28天
高水化热水泥 (Z475, Z550)	209~272	293~356	356~377	377~419
中水化热水泥 (Z275, Z350, Z375, Z450)	126~209	209~293	251~335	314~419
低水化热水泥 (C ₃ A含量低的水泥或矿渣含量高的矿渣硅酸盐水泥)	63~147	167~251	188~272	230~335

注: Z是水泥等级代号。

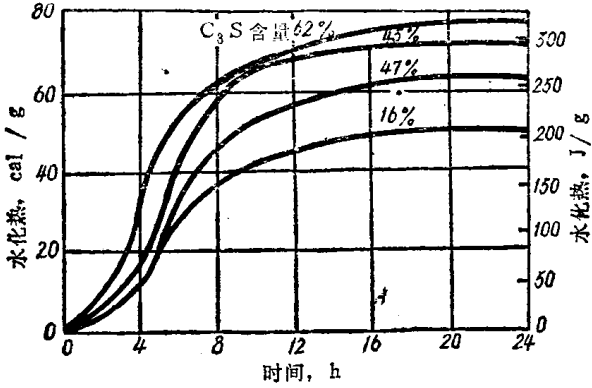


图1.2 C₃S含量对波特兰水泥水化热的影响 (但C₃A含量基本相同) ^[1,2] (Lerch and Bogue)

不同细度水泥的放热量^[1,3] (J/g) 表1.4

水 泥 \ 龄 期	12小时	1天	8天	7天
水泥比表面积 (cm ² /g)				
5200	226	352	431	473
4290	205	339	435	481
3180	138	255	368	435
1740	71	255	306	368

注: 放热量是用1:3水泥砂浆测定的。