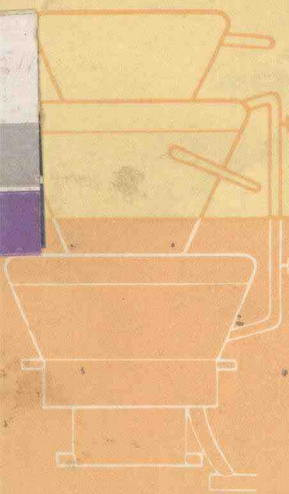


混凝土速凝剂及早强剂

中国科学院工程力学研究所建筑材料研究室



中国建筑工业出版社

混凝土速凝剂及早强剂

中国科学院工程力学研究所建筑材料研究室

· 内部发行 ·

中国建筑工程出版社

本书为混凝土速凝剂及早强剂的研究报告集。其中前四篇研究报告详细地介绍了红星一型速凝剂组成、速凝效果、速凝机理，速凝剂对水泥及混凝土强度、收缩、弹性模量等性能的影响，速凝剂的生产及在喷混凝土和滑动模板施工中的应用等等。最后一篇系统地阐述了三种复合早强剂的配制，早强效果，作用机理对混凝土性能的影响，以及在工程中的应用情况。还重点论述了早强混凝土耐酸碱侵蚀性能和钢筋锈蚀等问题。

本书可供水泥和混凝土化学外加剂的研究人员、有关的混凝土工程施工技术人员参考。

混凝土速凝剂及早强剂
中国科学院工程力学研究所
建筑材料研究室
• 内部发行 •

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
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：4 7/8 字数：105千字

1973年11月第一版 1973年11月第一次印刷

印数：1—17,700册 定价：0.41元

统一书号：15040·3108

前言

随着工程建设的日益发展，人们根据工程的需要对水泥混凝土提出了越来越多的要求。例如，要求用于地下工程的喷混凝土具有速凝性，要求用于抢修工程和某些国防工程的混凝土具有早强性，寒冷地区建筑要求混凝土具有抗冻性，防水建筑要求混凝土具有抗渗性，化工工程要求混凝土具有抗化学介质的侵蚀性，而油井工程则要求水泥延缓凝结。为了满足这些要求，人们从不同的途径进行了大量研究试验工作，已经取得了不少成效。如采用快硬水泥满足早强要求，用涂防护层解决耐腐蚀问题，在混凝土中掺入氯化钙以加速强度的发展等等。许多新的工艺方法，如振动压轧成型、振动真空作业成型、蒸汽养护、蒸压处理等也都是提高混凝土强度、改善混凝土性能的有效方法。

总结上述各种方法，一般认为，采用化学外加剂是改善混凝土性能最有效方法之一。采用外加剂的优点是不用改变水泥的生产工艺，不需要特殊和复杂的生产设备，而且外加剂用量少，效果显著，应用简便，并能保持混凝土所固有的良好性能，所以一向为众所乐用。

在水泥和混凝土的各种外加剂中，对速凝剂和早强剂的需要最为广泛和迫切。因为广泛用于铁路和公路的隧洞，以及冶金、煤炭矿山的巷道和竖井等地下工程和抢修工程的喷混凝土都要求速凝。而大多数混凝土工程特别是在紧急的国防工程中，为了增加模板周转，缩短工期，加速工程进度，

要求混凝土早强。所以研究混凝土的速凝剂和早强剂是急生产所急，具有较大的政治意义和经济意义的。

自1965年以来，我们遵照毛主席关于“备战、备荒、为人民”、“独立自主”、“自力更生”等伟大指示，结合生产建设中的需要，开始了速凝剂的研究工作。随后又在1966年增加了混凝土早强剂的研究专题。在研究过程中，又遵照毛主席“人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来”的伟大教导，发动群众，解放思想，采取边学习，边试验，边总结的方法，不怕失败，敢于实践，经过数百次反复试验，克服重重难关，探索了百余种有机和无机的化学试剂，终于用较短的时间，研制成了几种有效的速凝剂和早强剂。

“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去”。速凝剂和早强剂初步研究成功后，我们跨出实验室，深入现场，与生产建设单位一起进行试生产并推广应用。几年来，经过生产实践，证明速凝剂和早强剂这两项研究成果对加速工程建设起到了良好的作用。同时，通过生产实践又促进研究成果更臻完善，并开始取得了一些理论上的认识。现在我们提出下列五篇专题研究报告，作为研究速凝剂和早强剂的配制、效果、性能、生产及应用等工作的总结，并与兄弟单位交流，共同促进水泥和混凝土化学外加剂研究工作的发展。由于我们所做工作不多，水平有限，错误在所难免，欢迎广大读者批评指正。

在研究工作当中，得到了中国人民解放军、生产厂矿、工程建设部门、大专学校和科研机构等有关单位的大力支持和热情帮助，我们谨在此表示衷心的感谢。

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

前言

红星一型速凝剂的研制	1
(一) 速凝剂品种的探索	2
(二) 速凝剂对水泥石物理力学性能的影响	6
(三) 速凝剂对喷混凝土物理力学性能的影响	11
外界因素对红星一型速凝剂效果的影响及速凝剂的应用	16
(一) 水泥石的性能	17
(二) 影响水泥石性能的若干外界因素	19
(三) 速凝剂对水泥品种的适应性	25
(四) 速凝剂在喷混凝土中的应用	25
(五) 红星一型速凝剂在滑动模板施工中的应用	40
红星一型速凝剂在水泥凝结硬化过程中的作用	44
(一) 原材料与试验方法	44
(二) 试验结果与讨论	46
1. 水化速度	46
2. 水化生成物	50
3. 速凝机理的探讨	54
4. 水泥石结构	58
5. 后期强度偏低原因的分析	60
红星一型速凝剂的生产	68
(一) 铝氧熟料烧结反应	68
(二) 铝氧熟料的生产工艺	69

(三) 速凝剂的配制.....	75
早强剂的研究及应用	76
(一) 早强剂的组成及其增强效果.....	77
(二) 关于钢筋锈蚀问题.....	85
(三) 早强剂对水泥品种的适应性.....	94
(四) 影响早强剂增强效果的几个因素.....	105
(五) 早强混凝土的性能.....	112
(六) 早强混凝土的耐酸碱侵蚀性能.....	115
(七) 早强剂在蒸养砂浆中的效果.....	123
(八) 早强剂在工程中的应用.....	129
(九) 早强剂在水泥硬化过程中的作用.....	133

红星一型速凝剂的研制

水泥凝结和硬化过程是比较复杂的。从本质上说，它是水泥矿物进行化学和物理化学反应生成胶体与晶体等过程的综合表现。影响水泥凝结与硬化的因素有水泥品种和用量、骨料的组成、加水量、环境温度、搅拌方法，以及养护制度等，而最主要的，当然还是外加剂的品种与掺量。最常用的外加剂是某些电介质，其作用在于：提高水泥熟料中个别矿物成分的溶解度；产生胶溶作用；或影响胶体物质凝聚过程等。经验表明，所有碱金属盐类、碱土金属盐类和一些多价金属盐类均能加速水泥凝结和硬化，尤其这些盐类中荷负电的阴离子作用较为明显。此外，外加剂的浓度及水泥品种对水泥的凝结和硬化也有很大影响，同一化学外加剂，在某一浓度下可以促凝，在另一浓度时，则使凝结减缓。因此必须通过试验研究，并经工程实践验证，来确定适合其特定要求的水泥速凝剂。

喷混凝土对速凝剂性能的基本要求是：混凝土凝结速度快，早期强度高，收缩变形小，同时其它性能也要基本上满足工程要求。为了寻求适合于我国情况的经济而有效的速凝剂，我们由单一材料的速凝剂到复合速凝剂，较广泛地探索了一些无机盐类对水泥净浆的凝结作用，对强度和收缩的影响，并用喷混凝土进行了验证。经大量的室内及现场试验，终于制成了能使喷混凝土在 2~10 分钟内凝结，并能满足喷混凝土其它要求的“115C”速凝剂。1966 年 12 月，国家科

委在哈尔滨召开速凝剂科研成果鉴定会，确定：“115C”速凝剂为定型生产的速凝剂，命名为红星一型速凝剂。并建议推广使用。

(一) 速凝剂品种的探索

1. 原材料性能

(1) 水泥为 500 号普通硅酸盐水泥，其化学成分见表 1。

水泥化学成分 表 1

水泥品种 \ 化学成分 (%)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	烧失量
普通硅酸盐水泥 (不掺混合材)	20.49	63.66	5.38	4.37	1.27	2.89	1.40

(2) 速凝剂的原料

1) 铝氧熟料——生产氧化铝的中间产物 (亦称铝氧烧结块，以 AOC 表示)，其中含铝酸钠约 50%，硅酸二钙约 35%，使用时需将块状 AOC 磨细到与水泥细度相似。

2) 碳酸钠——粉末状，工业品，纯度为 98%。

3) 碳酸钾——工业品，纯度为 98%。

4) 氯化钠——工业品，纯度为 96%。

5) 生石灰——建筑用磨细生石灰。

6) 石膏——工业品。

7) 氯化钙——工业品。

8) 铝酸钠——化学试剂。

(3) 以铝氧熟料为主的复合速凝剂符号及其主要成分

“115C”	——AOC, Na_2CO_3 , CaO
“115F”	——AOC, Na_2CO_3 , NaF
“200”	——AOC
“205”	——AOC, NaF
“11KO”	——AOC, K_2CO_3
“11NO”	——AOC, Na_2CO_3
“111C”	——AOC, Na_2CO_3 , CaO

2. 试验条件

速凝剂的细度与水泥细度相近。掺入方法分干拌与水拌两种，干拌是将速凝剂与水泥直接混合，水拌是将速凝剂先溶于水中后，再与水泥混合。

因喷混凝土实际水灰比为 0.4 左右，故试验用水泥浆的水灰比取 0.4，试验温度为 20°C ，拌合时间为 10~40 秒钟。速凝剂的掺加量按水泥重量的百分数计算。水泥凝结时间用维卡仪测定。

测定水泥石强度与收缩变形系用 $4 \times 4 \times 16$ 厘米的水泥石试体。成型时取 0.4 水灰比，搅拌 40 秒钟装模，并立即用跳桌方法振动 15 次，成型后 2 小时脱模，四小时后放入 20°C 水中养护。

3. 几种无机盐对水泥凝结时间的影响

硫酸钙 (CaSO_4)

适量的硫酸钙虽能促进水泥凝结，但不能起到速凝的作用。在同样掺量情况下，半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 的促凝作用比二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 优越，并随其掺量的增多而加速，但当掺量超过 5% 以后，速凝效果就不显著。其结果见表 2。

硫酸钙对水泥凝结时间的影响 表 2

无机盐名称	掺量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝
不 掺	0	5:10'	6:55'
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	4:46'	5:53'
	3	4:33'	5:43'
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1	1:42'	3:50'
	3	1:31'	3:24'
	5	6'	2:54'
	10	6'	2:41'

氯化钙 (CaCl_2)

无水氯化钙的掺量达 4 % 时, 已能促进水泥的凝结, 掺量增加后, 凝结也加速。从加速凝结的效果来看, 掺量需在 10% 以上; 当掺量为 12% 时, 水泥能在 4 分钟内到达终凝。掺入氯化钙后, 水泥浆的和易性和保水性都很好, 在凝结过程中, 有明显的发热现象。试验结果见表 3。

氯化钙对水泥凝结时间的影响 表 3

无机盐名称	掺量 (%)	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
		初 凝	终 凝
CaCl_2	4	1:45'	2:4'
	7	3'45"	34'23"
	10	3'17"	4'51"
	12	2'56"	3'42"

碳酸钾 (K_2CO_3)

碳酸钾对水泥的促凝作用随着掺量的增多而加大。但由

于加入碳酸钾后水泥浆的保水性差，有泌水现象，故初凝时间由于掺量增多反而有些延长，掺量超过4%时，水泥凝结时间已变化不大。实验结果见表4。

碳酸钾对水泥凝结时间的影响 表4

无机盐	掺量	凝 结 时 间 (时:分'秒")		无机盐	掺量	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
名 称	(%)	初 凝	终 凝	名 称	(%)	初 凝	终 凝
K ₂ CO ₃	0.8	7'42"	> 3 小时	K ₂ CO ₃	3	11'43"	43'36"
	1.2	6'38"	2:42'		4	22'	28'20"
	1.4	7'12"	2:19'		5	21'16"	27'
	1.6	9'42"	1:30'		6	22'10"	26'27"
	1.8	8'40"	1:25'				

铝酸钠 (NaAlO₂)

铝酸钠对水泥的凝结影响非常明显，而且还存在一个最优掺量，试验结果表明，掺量介于1.4~1.6%时，水泥凝结最快，3分钟即终凝，而且由初凝到终凝几乎是个突变过程。大于或小于此掺量时，凝结变得缓慢。见表5。

铝酸钠对水泥凝结时间的影响 表5

无机盐	掺量	凝 结 时 间 (时:分'秒")		无机盐	掺量	凝 结 时 间 (时:分'秒")	
名 称	(%)	初 凝	终 凝	名 称	(%)	初 凝	终 凝
NaAlO ₂	1	3'9"	13'20"	NaAlO ₂	1.8	1'31"	5'30"
	1.2	1'13"	4'14"		2.2	1'41"	6'21"
	1.4	40"	2'37"		2.4	2'8"	6'20"
	1.5	1'21"	2'41"		2.6	2'7"	8'55"
	1.6	1'22"	2'29"		3	2'36"	14'54"

铝氧熟料复合剂

以铝氧熟料为主的复合剂对水泥的促凝作用最为有效，

在本试验条件下，一般均在 2 分钟以内达到初凝，十分钟以内达到终凝。结果见表 6。

铝氧熟料复合剂对水泥凝结时间的影响 表 6

复合剂名称	掺 量 (%)	凝 结 时 间		备 注
		初 凝	终 凝	
不 掺	0	6:5'	8:5'	
11NO	2	1'	5'32"	試驗溫度 为25°C
115C	2.5	1'41"	4'1"	
115F	2.5	1'43"	6'	
205	2.5	1'12"	4'	
111C	3	1'13"	4'19"	
11KO	2	1'38"	5'7"	

根据上述各种速凝剂的试验结果，可归纳为以下几点。

(1) 硫酸钙的速凝效果不显著。氯化钙在掺量很高(12%)的情况下，虽有速凝作用，但高掺量不利于混凝土的耐久性，而且腐蚀钢筋，因此也不是理想的速凝剂。

(2) 铝酸钠对水泥具有速凝效果，其代用品可采用铝氧熟料。

(3) 碳酸钾或碳酸钠以及氟化钠、氧化钙等都是能够进一步加速水泥凝结的复合剂组成成分。

(4) 以铝氧烧结块为主体的复合剂是普通水泥有效的速凝剂。

(二) 速凝剂对水泥物理力学性能的影响

1. 速凝剂对水泥强度的影响

水泥浆凝结时间试验表明，对水泥速凝效果比较有效的

速凝剂主要是 NaAlO_2 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaF 及 AOC 这几种无机盐。因此，首先探索了它们对水泥石强度的影响，试验结果见表 7。

几种无机盐速凝剂对水泥石强度的影响 表 7

速凝剂 名称	掺量 (%)	抗折强度(公斤/厘米 ²)				抗压强度(公斤/厘米 ²)			
		1天	3天	7天	28天	1天	3天	7天	28天
不掺	0	25	48	60	106	90	180	326	554
NaAlO_2	0.8	21	48	73	90	67	250	497	641
	1	21	55	63	75	50	244	415	506
	1.2	31	58	66	73	92	233	447	494
K_2CO_3	0.5	27	55	71	88	125	218	330	367
	1	48	69	81	83	162	244	334	378
	2	51	56	74	81	162	232	310	394
NaF	2	29	45	58	75	98	178	230	384
	4	61	66	56	36	199	230	219	264
	6	39	46	—	29	175	212	—	224
Na_2CO_3	1	44	48	79	108	139	248	320	438
	2	45	62	73	97	130	179	284	414
	4	59	67	70	87	192	192	274	450
	6	58	63	69	62	204	204	216	334
AOC	2	7	16	—	48	16	29	—	663

由表 7 可以看出：

(1) 铝酸钠掺量在 1% 以下时，对水泥石的早期强度不利，但却使 3 天和 7 天的强度有明显的提高，28 天强度也高于不掺者。提高掺量到 1.2% 时，凝结加速，并使 1 天强度有所提高，但 28 天强度低于不加者。因此，从对后期强度

的影响来看, 掺入量以不大于1%为宜。

(2) 加入2%铝氧熟料时, 对水泥石的早期强度有不利影响, 但却使28天的抗压强度有明显的提高。

(3) 水泥中掺入 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 时, 1天与3天强度均有显著提高, 但28天的强度则比不加者低, Na_2CO_3 的掺量为6%时, 28天强度比不掺者低40%。因此, 单独使用 Na_2CO_3 为速凝剂是不理想的。

(4) 氟化钠能显著提高水泥石的1天强度, 但对28天强度有不利影响, 尤其当掺量较高时, 表现更为明显。

鉴于上述五种无机盐速凝剂中, K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 NaF 对水泥石早期强度虽有显著提高, 但对后期强度有不利影响, 而 AOC 对提高早期强度不利, 却能使水泥石后期强度有较大的增长, 为了能取长补短, 采用复合剂是适宜的。为此, 我们制取了六种配方的复合剂为速凝剂, 进行水泥石强度试验, 试验结果列于表8。

复合速凝剂对水泥石强度的影响

表 8

复合速凝剂名称	掺量 (%)	抗折强度(公斤/厘米 ²)				抗压强度(公斤/厘米 ²)			
		4小时	1天	3天	28天	4小时	1天	3天	28天
不掺	0	—	10	24	98	—	24	82	456
11NO	2	5	24	40	82	9	70	142	390
11NO	2.5	8	28	47	64	18	80	180	323
115C	2.5	6	24	42	83	11	77	167	350
115F	2.5	7	23	41	81	11	67	178	364
205	2.5	6	21	51	83	10	70	246	351
111C	3	6	17	37	72	13	55	161	291
11KO	2	6	24	45	85	11	77	147	388

从表8的试验结果可以看出:

(1) 使用复合速凝剂, 确实达到了取长补短的效果。以铝氧烧结块为主, 再加入 Na_2CO_3 和 NaF 时, 可减少铝氧熟料对水泥早期强度的不利影响。

(2) 以 AOC 为主体的复合速凝剂对水泥石的早期强度有较大的提高, 1 天强度约提高1~2倍, 3 天强度提高一倍, 但对28天强度略有降低。

(3) “11NO”速凝剂的掺量变化对水泥石的初期强度影响很大, 掺量由2%增加至2.5%时, 初期强度(4小时)增大一倍, 但至后期(28天)强度却不及前者。

(4) 采用“11NO”与“11KO”时, 水泥石早期和后期强度基本上是一致的, 但因 Na_2CO_3 比 K_2CO_3 价廉且易采购, 故采用 Na_2CO_3 更有实际意义。

在表8里, 已经看到速凝剂掺量对水泥石强度的影响, 不同速凝剂均有其最适宜的掺量, 在这里我们找出了“115C”速凝剂的最佳掺量。顺便也比较了水灰比对它的影响。

试验采用500号普通硅酸盐水泥, 不同掺量的“115C”速凝剂对水泥石强度影响见表9。

不同掺量的“115C”速凝剂对水泥石强度的影响 表9

速凝剂 名称	掺量 (%)	凝結時間 (时·分·秒)		抗 折 强 度 (公斤/厘米 ²)				抗 压 强 度 (公斤/厘米 ²)			
		初凝	終凝	4小时	1天	3天	28天	4小时	1天	3天	28天
不 掺	0	6:5'	8:5'	—	10	24	98	—	24	82	456
115C	1.5	1:50'	3:15'	2.4	7	24	78	2.3	19	70	280
115C	2.5	1'57"	5'36"	6	24	42	83	11	77	168	350
115C	4.0	1'17"	40'5"	5.0	28	45	87	10	69	114	255
115C	6.0	2'37"	32'34"	4	26	37	74	8	61	112	208