



混凝土 外加剂

刘其城 徐协文 陈曙光 编著



化学工业出版社

混凝土 外加剂



刘其城 徐协文 陈曙光 编著

HUN
NING
T
U
W
A
I
J
I
J
I



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细阐述了混凝土外加剂的物理化学基础、常用典型混凝土外加剂的作用原理及其对混凝土性能的影响、混凝土外加剂的应用技术等内容。附录中列出了混凝土外加剂应用技术规范及规范中提到的几个试验方法,以方便读者查阅。

本书内容实用,技术新颖,介绍了国内外新近的科研与应用成果,将基本原理与工程实践相结合,反映了当前混凝土外加剂科学技术的进展与水平。

本书可供从事建筑工程、混凝土材料及制品、精细化工产品的研究、设计、生产和管理等方面的工程技术人员参考,也可供大专院校、中等专业学校相关专业的师生作为教材或教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土外加剂/刘其城,徐协文,陈曙光编著. —北京:
化学工业出版社,2008.9
ISBN 978-7-122-03529-5

I. 混… II. ①刘…②徐…③陈 III. 水泥外加剂
IV. TU528.042

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第122914号

责任编辑:丁尚林
责任校对:边涛

文字编辑:徐雪华
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张11 $\frac{3}{4}$ 字数313千字
2009年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:28.00元

版权所有 违者必究

序

混凝土外加剂是一门新的并涉及面较为广泛的材料科学与工程的一个分支，是混凝土中除水泥、砂、石和水之外不可缺少的第五种组分，是一种化学建材。掺入外加剂以后的混凝土性能有很大改善，由于掺量很少，成本并不增加很多。

水泥混凝土是迄今为止的主要工程材料。它的历史不长，大约160年前，由于波特兰（水硬性）水泥的问世，其重要性在建筑工程中是突出的。尤其是钢筋混凝土的出现，使这一工程材料兼具有较高抗拉性能，这是混凝土工艺学上的一次飞跃，而各种外加剂的掺加使混凝土更具有抗水、防冻、防各种化学侵蚀性能，从而大大提高了耐久性，因而出现了混凝土工艺的又一次飞跃。这些改性使混凝土即使在21世纪中仍属于不可或缺的、难以代替的工程材料。

混凝土外加剂在混凝土中占的比例很少，并且多半属于有机物质，它的掺入将有机化学和无机化学的原理结合起来，根据工程需要进一步改善混凝土的相关性能，如和易性、减少用水量、改变混凝土的力学性能、提高耐久性；外加剂还可以改善混凝土的微观结构，提高混凝土的密实性，因此可以把混凝土工艺学和混凝土微观结构的变化结合起来，从而拓展了混凝土的用途，使混凝土在工程建设中成为更重要的一种材料。

我国混凝土外加剂的研究始于20世纪40年代初，20世纪50年代初期到60年代中期为发展的起步阶段，大量应用氯化钙早强剂；20世纪60年代中期到70年代中期为停顿阶段；20世纪70年代中期到80年代中期为第二个发展阶段，以减水剂的研究为主，形成了外加剂研究新的高潮；20世纪80年代到90年代中期为第三个发展阶段，以标准化为中心规范外加剂质量，推动外加剂应用

技术发展；20世纪90年代至今为第四个发展阶段，复合型外加剂、高性能外加剂等科技含量更高的新一代产品的研究与开发为其主要特点。如氨基磺酸盐类减水剂、丙烯酸接枝共聚类减水剂、超缓凝剂、低碱速凝剂、低掺量低碱型膨胀剂、低碱有机盐型防冻剂等产品的研究与开发均取得了显著成效。

本书主要阐述了混凝土外加剂的发展动态、外加剂的物理化学基础、常用典型混凝土外加剂的作用原理及其对混凝土性能的影响、混凝土外加剂的应用技术等内容。从而帮助读者了解这一化工产品的结构特点、活性基团性能以及对混凝土长期性能的影响，进一步掌握外加剂品种与性能、生产工艺、在混凝土中作用、合理用量及使用等方法等。

混凝土外加剂在我国拥有广阔的发展空间，应属于一种高新技术。相信本书的出版一定能进一步促进混凝土外加剂技术的开发与应用。

郑健龙

2008年08月08日

前 言

混凝土是一类量大面广的建筑材料。数十年来，混凝土技术进入了新的发展阶段，其应用范围也在进一步扩大。目前，混凝土已应用于高层建筑、大跨度桥梁、海洋开发和核反应堆等土木、建筑工程。新结构、新工艺的发展，要求混凝土具有降低水化热、大流动度、早强、高强、轻质和高耐久性等性能。同时，要求制备能耗低、成本低、适于快速施工的混凝土。上述材性及工艺目标的实现，往往离不开外加剂所作的“贡献”。

混凝土外加剂是一门新的涉及面较为广泛的材料科学与工程的一个分支，是混凝土中除水泥、砂、石和水之外不可缺少的第五种组分。

本书主要阐述了混凝土外加剂的发展动态、外加剂的物理化学基础、常用典型混凝土外加剂的作用原理及其对混凝土性能的影响、混凝土外加剂的应用技术等内容。为方便读者查阅，特将混凝土外加剂应用技术规范及规范中提到的几个试验方法列于附录中。

在撰写本书过程中，笔者较注重吸收国内外同行新近在理论研究和应用技术方面的成就，力求将基本原理与工程实践相结合，尽可能反映当前混凝土外加剂科学技术的进展与水平。

本书可供从事建筑工程、混凝土材料及制品、精细化工产品的研究、设计、生产和管理等方面的工程技术人员参考，也可供大专院校、中等专业学校相关专业的师生作为教材或教学参考用书。

在本书出版之际，笔者向曾为本书提供文献资料并给予热情帮助的专家、学者表示诚挚的谢意；同时感谢鲁伟明老师、李强硕士在编写过程中提供的帮助。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，诚请读者批评指正。

编著者

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 混凝土外加剂的发展概况	1
1.2 混凝土外加剂的定义及分类	3
1.2.1 混凝土外加剂的定义	3
1.2.2 混凝土外加剂的分类	4
1.3 混凝土外加剂的作用与应用	6
1.3.1 混凝土外加剂的作用	7
1.3.2 混凝土外加剂的应用	9
1.4 混凝土外加剂的发展趋势	10
第 2 章 混凝土外加剂的物理化学基础	13
2.1 物质表面的概念	13
2.2 表面张力	15
2.3 表面（界面）活性剂的基本性质和作用	16
2.3.1 表面活性剂的分类	17
2.3.2 表面活性剂的基本性质和作用	32
2.4 外加剂对水泥颗粒的物理化学性质的影响	38
2.4.1 在水泥分散系中的吸附与分散	38
2.4.2 对水泥分散体系的动电性质影响	41
2.4.3 对水泥分散体系稳定性的影响	42
2.4.4 表面活性作用对混凝土流变性能影响	43
2.5 表面活性剂（外加剂）对水泥水化的影响	50
2.5.1 水泥的水化	50
2.5.2 改变水泥的水化过程	59
2.5.3 改变水泥的水化发热	61

2.5.4	改变水泥水化体积	62
2.5.5	有机类表面活性剂基团对水泥水化的影响	63
第3章	改善混凝土拌和物流变性能的外加剂	67
3.1	减水剂	69
3.1.1	减水剂的作用	71
3.1.2	减水剂的品种与分类	73
3.1.3	减水剂对新拌混凝土性能的影响	93
3.1.4	减水剂对硬化混凝土性能的影响	110
3.2	引气剂	125
3.2.1	引气剂的作用	126
3.2.2	引气剂的品种与分类	129
3.2.3	引气剂对新拌混凝土性能影响	135
3.2.4	引气剂对硬化混凝土性能的影响	139
3.3	泵送剂	146
3.3.1	泵送混凝土与泵送剂	147
3.3.2	泵送剂的组成与性能	150
3.3.3	泵送剂对混凝土性能的影响	153
第4章	调节混凝土凝结与硬化性能的外加剂	155
4.1	早强剂	155
4.1.1	早强机理及对强度发展的影响	156
4.1.2	早强剂的品种与分类	157
4.1.3	早强剂对混凝土性能的影响	163
4.2	缓凝剂	168
4.2.1	缓凝剂的作用机理	168
4.2.2	缓凝剂的种类与性能	170
4.2.3	缓凝剂对混凝土性能影响	178
4.3	速凝剂	182
4.3.1	喷射混凝土	186
4.3.2	速凝剂的作用机理	191

4.3.3	速凝剂的种类与性能	192
4.3.4	速凝剂对混凝土性能的影响	197
第5章 改善混凝土耐久性的外加剂		
5.1	耐久性研究的主要内容	202
5.2	提高混凝土耐久性的措施	203
5.2.1	使用外加剂	203
5.2.2	使用矿物掺和料	204
5.2.3	配合比设计及施工中的措施	204
5.2.4	抑制碱-骨料反应	204
5.2.5	在混凝土中掺加密实抗渗剂	205
5.2.6	控制硬化混凝土的体积稳定性	206
5.3	防水剂	206
5.3.1	混凝土的渗透性	206
5.3.2	防水剂的种类与性能	212
5.3.3	防水剂对混凝土性能影响	216
5.4	防冻剂	220
5.4.1	防冻剂的作用机理	221
5.4.2	混凝土受冻和防冻机理	222
5.4.3	防冻剂的种类与性能	225
5.4.4	防冻剂对混凝土性能的影响	230
5.5	阻锈剂	233
5.5.1	钢筋的锈蚀和阻锈机理	235
5.5.2	阻锈剂的种类与性能	242
5.5.3	阻锈剂对混凝土性能的影响	244
5.5.4	阻锈剂的相关规程、规范	247
第6章 改善混凝土其他性能的外加剂		
6.1	碱-集料反应与抑制	249
6.1.1	碱-骨料反应的分类和机理	249
6.1.2	碱-骨料反应的影响因素	251

6.1.3	碱-骨料反应的危害	253
6.1.4	碱-骨料反应的预防	254
6.1.5	碱-骨料反应混凝土的维修	257
6.2	膨胀剂	259
6.2.1	膨胀剂种类与性能	260
6.2.2	膨胀剂对新拌混凝土性能的影响	263
6.2.3	膨胀剂对硬化混凝土性能的影响	264
6.2.4	膨胀剂应用范围	265
6.3	加气剂(发气剂)及泡沫剂	266
6.3.1	加气剂(发气剂)	266
6.3.2	泡沫剂	267
6.4	着色剂	267
6.4.1	水泥基材料的装饰机理	268
6.4.2	水泥基材料变色问题的解决	268
第7章	混凝土外加剂的应用技术	271
7.1	外加剂的选择	271
7.2	外加剂的掺量	273
7.3	外加剂的掺和方法	274
7.4	外加剂的调配方法及配合比设计调整	275
7.4.1	外加剂的调配方法	275
7.4.2	掺外加剂时混凝土配合比设计调整	278
7.5	混凝土坍落度损失的控制	278
7.6	外加剂在混凝土中的适应性	280
7.6.1	水泥熟料矿物成分	281
7.6.2	水泥中的石膏成分	282
7.6.3	水泥中的碱含量	283
7.6.4	水泥的细度	283
7.7	外加剂与矿物掺和料的适应性	284
7.7.1	矿物掺和料的化学成分	284
7.7.2	矿物掺和料的细度	284

7.7.3	多种外加剂复配时的适应性	285
7.8	混凝土双掺技术	287
7.9	补偿收缩混凝土及其膨胀剂的应用	289
7.9.1	“三掺”技术配置高强低热补偿收缩混凝土	289
7.9.2	关于膨胀剂的选择	291
7.9.3	关于膨胀剂对冷缩的补偿	292
7.9.4	补偿混凝土的配制和施工	292
7.9.5	关于补偿收缩混凝土的养护	292
7.9.6	徐变对补偿收缩混凝土的影响	293
7.9.7	补偿收缩混凝土的耐久性	293
7.10	外加剂在典型工程中的应用	294
附录 1	《混凝土外加剂应用技术规范》(GB 50119—2003)	300
附录 2	《混凝土外加剂应用技术规范》(GB 50119—2003) 条文说明	328
参考文献	357

第 1 章

概 论

1.1 混凝土外加剂的发展概况

混凝土外加剂作为产品在混凝土中应用的历史大约有 80~90 年。但追溯到古代,其实人类早已知道在建筑用胶凝材料中使用一些外加剂。有学者考证在罗马斗兽场建筑中已知道了在火山灰等胶凝材料中使用一些牛血、牛油、牛奶来改善使用性能。而我国古代有史料记载,在秦始皇修建万里长城时,也曾以黏土、石灰等作为胶凝材料,糯米汁、猪血、豆腐汁等用以增加其黏力。古代历史上在建筑胶凝材料中使用的这些牛血、牛油、牛奶、糯米汁、豆腐汁可以称之为混凝土外加剂的前身,或者说是一类“前外加剂”。

在 1885 年,欧洲人在混凝土中掺入硬化调节剂。如石灰、石膏等。19 世纪末,使用氯化钙已经风靡一时,至今也还在使用。1895 年,已经使用增水剂和塑化剂,掺入铺设道路的混凝土中,改善混凝土的耐久性。这是混凝土外加剂发展的“萌芽”时期。正式的工业产品始见于 1910 年,到 20 世纪 30 年代在美国开发北美洲时,混凝土路面由于严寒气候的除冰很快被破坏,为提高路面混凝土质量而使用了“文沙”树脂来提高混凝土的耐久性。

真正的科研产品当算 1935 年美国 Master Builder 的 E. W. Scxiptrt 研究制造成功的以纸浆废液中的木质素磺酸盐为主要成分的“普浊里”(Pozzolitn)减水剂。于 1937 年美国颁布了历史上第一个减水剂专利。1954 年制定了第一批混凝土外加剂检验标准。

美国材料试验协会首先制定了关于引气剂的标准及试验方法 ASTM-C260 及 C233。

中国正式使用混凝土外加剂是 20 世纪 50 年代。当时由前苏联专家将松香皂化物引入中国。在天津塘沽新港、武汉长江大桥及佛子岭水库应用，取得一定效果。

在随后的混凝土外加剂的应用过程中，由于技术措施不得当，出现了一些问题。如木钙掺量过多出现“假凝”现象、氯盐引起钢筋锈蚀问题、由于引气剂质量引起混凝土强度损失等。直到 20 世纪 70 年代初中国混凝土外加剂还未形成正式产品。与此同时，国际上的混凝土外加剂研究却取得了长足的进步，中国混凝土外加剂研究、生产、应用水平都大大落后于世界发达国家。

(1) 国外混凝土外加剂的发展概况

20 世纪 30 年代，前苏联研究使用表面活性剂；20 世纪 40 年代中期，美国开发出羟基酸盐类减水剂；20 世纪 50 年代，日本引进减水剂，并加以发展和广泛应用；1962 年，日本花王石碱公司研制成功萘系减水剂（麦地高效减水剂），成为世界混凝土外加剂发展的重要里程碑；1964 年，联邦德国研制成功以磺化三聚氰胺甲醛树脂为主要成分的另一类高效减水剂（梅尔门特）；随后，前苏联制造出一种新型超塑化剂。各种高性能减水剂的应用，使混凝土技术继钢筋混凝土、预应力混凝土技术之后，实现了第三次飞跃。

为满足混凝土多种性能要求，国外还大力发展多种性能的复合外加剂。主要有引气减水剂等。日本、瑞典等国研制出超缓凝剂。日本开发出膨胀剂。前苏联研制成功明矾石系膨胀剂。近年来又开发出以低级乙醇的氧化物为主要成分的非离子型有机减缩剂。水下混凝土外加剂是一类近年发展较快的外加剂。随着混凝土中特殊性能要求而发展起来的速凝剂、缓凝剂、引气剂、阻锈剂、防水剂、泵送剂、着色剂、脱模剂、养护剂、水化抑制剂等，目前约有 500 多种。

目前居于混凝土外加剂发展领先地位的国家是日本、澳大利亚、挪威、美国。这些国家在 80% 以上的混凝土中应用外加剂，

其中日本、澳大利亚已经达到100%。其次是德国、丹麦、瑞典等国,使用外加剂的混凝土也达到50%以上。英国、法国、意大利及东欧诸国使用量在30%以上。在国际上,混凝土外加剂已经成为名副其实混凝土“第五组分”。

(2) 中国混凝土外加剂的发展概况

20世纪50年代初期到60年代为发展的起步阶段,大量应用氯化钙早强剂;20世纪70年代到80年代中期为第二个发展阶段,大量研究外加剂,特别是减水剂的高潮。几乎国外常用类型中国也都研究成功,但在质量上还有一定差距;20世纪80年代到90年代中期为第三个发展阶段,以标准化为中心规范外加剂质量,推动外加剂应用技术发展;20世纪90年代至今为第四个发展阶段,混凝土外加剂走向高科技领域,复合型外加剂、新高性能外加剂呼之欲出。如氨基磺酸盐类减水剂、丙烯酸接枝共聚类减水剂、超缓凝剂、低碱速凝剂、低掺量低碱型膨胀剂、低碱有机盐型防冻剂等都在研究试制中。

1.2 混凝土外加剂的定义及分类

1.2.1 混凝土外加剂的定义

有关混凝土外加剂确切的定义,目前仍有些争议。1983年12月我国混凝土外加剂专业委员会在“混凝土外加剂质量标准”讨论会的讨论稿中提出如下的定义:

“在混凝土(包括砂浆、净浆)拌和时或拌和前掺入的,掺量不大于水泥重量的5%(特殊情况除外),并能对混凝土的正常性能按要求而改性的工业产品,称为混凝土外加剂。”

按上述定义,混凝土外加剂与水泥混合料有所区别。一般,混合料的掺量均较大(远远大于5%),并且大多在水泥生产过程中掺入的。为满足水泥性能的特殊要求而掺加的少量物质,如石膏、助磨剂等,一般不划归为混凝土外加剂的范畴。

混凝土掺加外加剂，是与建筑工业的飞速发展和设计水平的不断提高分不开的。如近十年来，在建筑工业中相继出现了滑模、大模板、压入成型、泵送混凝土、喷射混凝土、真空吸水混凝土等新工艺；在混凝土的供应上出现了商品混凝土、集中搅拌等方法；在结构类型上出现了高层、超高层、大跨度、薄壳、折板、剪力墙体系、框架轻板体系、盒子结构、装配结构、无粘接预应力混凝土结构体系、框筒体系等。这些对混凝土的技术性能和经济指标都提出了新的要求，诸如要求混凝土的流动性、可塑性、密实性、抗渗性、抗冻性、快硬、缓凝、高强、早强、超早强、耐酸、耐碱、耐热、隔音、保温、轻质、防水、防辐射、水下浇筑不离析和无振捣浇筑及钢筋混凝土中的钢筋抗侵蚀等方面性能。过去使用的一般混凝土已不能满足要求，现在只要增加适当的外加剂，不仅能改善混凝土的拌和物及其硬化过程中或硬化以后的性能，还能改善混凝土的各项物理力学性能，同时还能取得好的经济效益和社会效益。如掺入适当的外加剂后，在混凝土的强度等级不变的情况下，可节约10%~20%的水泥；在配制高强或超高强的混凝土时，1d龄期的混凝土强度可提高100%~200%；对要求蒸汽养护的混凝土，可减免蒸汽养护；可提高混凝土的耐久性，延长使用寿命，减少维修费用等。

1.2.2 混凝土外加剂的分类

混凝土外加剂的分类可由作用、效果或使用目的为主来区分；也可由材料的组成、化学作用或物理化学作用为主来区分。

1.2.2.1 按主要功能分类

混凝土外加剂按其最主要使用功能分为四类：

- (1) 改善新拌混凝土流变性能的外加剂——减水剂、引气剂、泵送剂等；
- (2) 调节混凝土凝结、硬化性能的外加剂——缓凝剂、早强剂、速凝剂等；
- (3) 改善混凝土耐久性的外加剂——引气剂、阻锈剂、抗冻

剂、防水剂和抗渗剂等；

(4) 改善混凝土其他性能的外加剂——发气剂、泡沫剂、着色剂、膨胀剂、碱-骨料反应抑制剂等。

目前，正在开发的产品尚有：流平剂、疏水剂、灌浆剂、粘接剂、絮凝剂、保水剂、密实剂等。

1.2.2.2 按材料的组成分类

按其材料的组成可分成以下 10 大类。

(1) 减水剂：是指在混凝土坍落度基本相同条件下，能显著减少拌和用水量，增大混凝土流动性，改善和易性的外加剂。如木质素磺酸钙、糖蜜等普通减水剂、高效减水剂、早强型减水剂、缓凝型减水剂、引气型减水剂等。

(2) 早强剂：是能加速混凝土早期强度发展，降低水泥用量，缩短养护时间，并对后期强度无显著影响的外加剂。如氯化钙、氯化钠等普通早强剂。

(3) 抗冻剂：是能降低混凝土的冻结温度，使混凝土在零度以下硬化，并在规定养护条件下达到预期性能的外加剂。如氯化钠、尿素、碳酸钾、氨水等。

(4) 速凝剂：是指能加速水泥的水化反应，促使混凝土迅速凝结和硬化的外加剂。如：铝氧熟料、水玻璃溶液及铝酸钠等。

(5) 缓凝剂：是指能延缓混凝土凝结时间，降低水化热，并对混凝土后期强度发展无不利影响的外加剂。如酒石酸、石膏、酒石钾钠等。

(6) 引气剂：是指在混凝土搅拌过程中，能引入大量分布均匀的微小气泡，以减少混凝土拌和物的泌水、离析，改善和易性，并能显著提高硬化混凝土抗冻性、耐久性的外加剂。如松香酸钠、烷基磺酸钠、脂肪醇等。

(7) 消泡剂（又称去泡剂）：是指可抑制或消除混凝土过多的有害气泡的外加剂。如有机硅、磷脂、聚氧乙烯等。

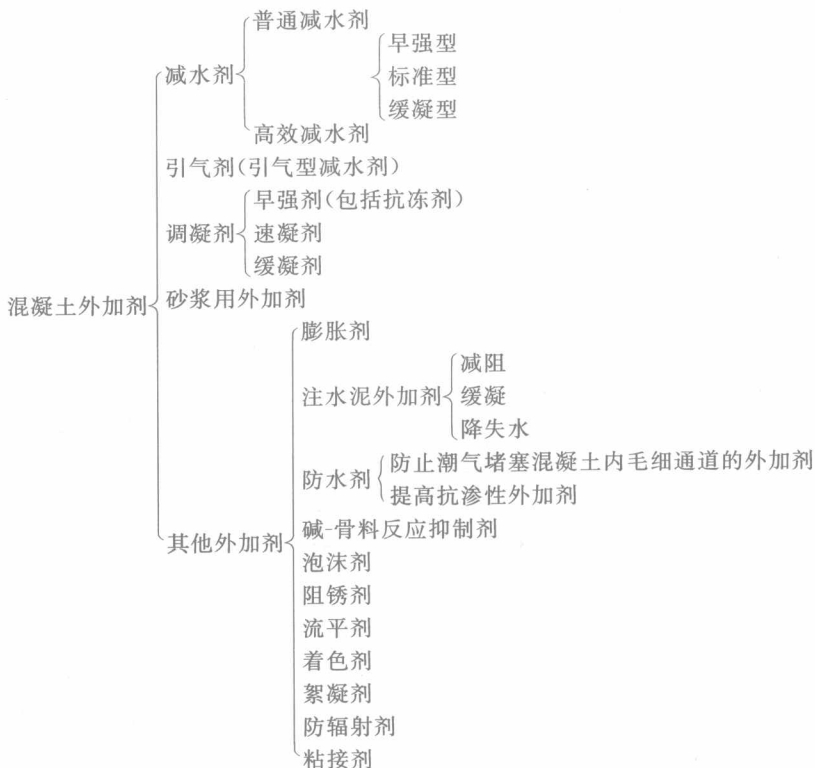
(8) 膨胀剂：是指混凝土硬化过程中因化学作用使混凝土产生一定体积膨胀补偿混凝土的收缩，并在限制条件下出现适宜的自应

力的外加剂。如：明矾石、石膏、氧化钙、氧化镁等。

(9) 防水剂：是指能提高水泥砂浆、混凝土在静水压力下抗渗性能，增加混凝土密实性，对水泥有一定的促凝作用且提高强度的外加剂。如氟硅酸盐、粉煤灰、硅藻土、沥青乳液、松香。

(10) 密实剂：是指可在混凝土中形成胶状的悬浮颗粒，堵塞混凝土内毛细通道，提高密实性的外加剂。如：三乙醇胺等。

将外加剂汇总如下：



1.3 混凝土外加剂的作用与应用

混凝土外加剂是一种在混凝土搅拌之前或拌制过程中加入的、