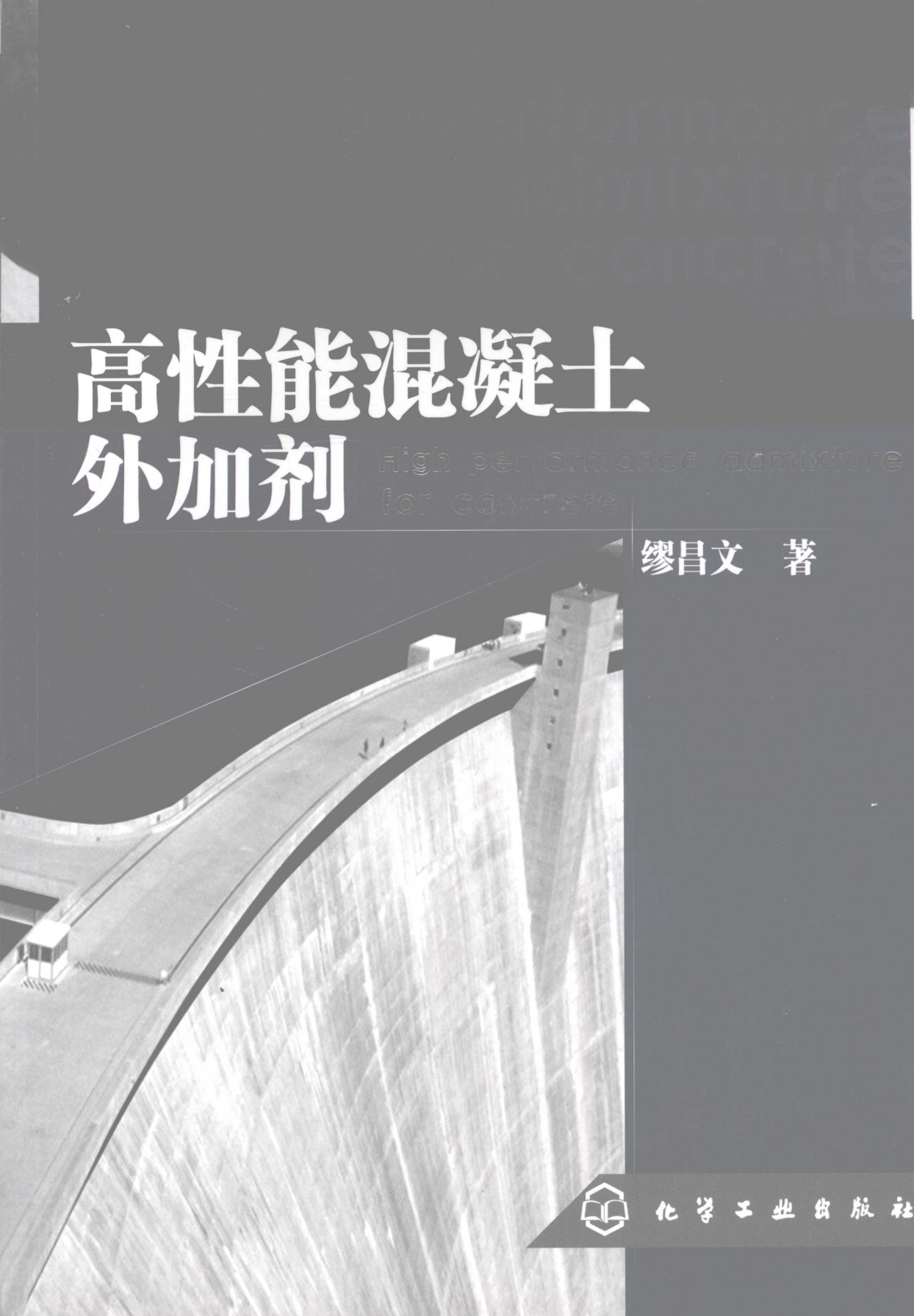




High performance
admixture
for concrete

高性能混凝土 外加剂

High performance admixture
for concrete

繆昌文 著



化学工业出版社

高性能混凝土 外加剂

High performance admixture
for concrete

缪昌文 著



化学工业出版社

· 北京 ·

混凝土外加剂已成为高流动性、高体积稳定性、高耐久性混凝土配制不可缺少的重要组分。本书论述了羧酸类减水剂、氨基磺酸盐类减水剂、改性萘系减水剂、减缩剂、引气剂等高性能混凝土外加剂的分子结构设计、生产工艺流程及参数控制,以及外加剂在水泥混凝土中的作用机理、外加剂对混凝土物理力学性能及耐久性能的影响;介绍了高性能混凝土外加剂在高强混凝土、自流平自密实混凝土、高耐久混凝土、清水混凝土、纤维混凝土、碾压混凝土中的应用成果;列举了高性能混凝土外加剂在水利水电工程、桥梁工程、地下工程、工业与民用建筑及核电工程中的应用实例。

本书适用于从事水利水电、核电、交通、市政工程、建筑业等领域从事混凝土及混凝土结构设计、研究、施工的工程技术人员以及从事混凝土和外加剂生产的科技人员阅读,也可作为高等院校建筑材料专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高性能混凝土外加剂/缪昌文著. —北京:化学工业出版社, 2008. 10

ISBN 978-7-122-03610-0

I. 高… II. 缪… III. 高强混凝土-水泥外加剂 IV. TU528. 042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 132952 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 向 东

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 446 千字 2008 年 9 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: 49.00 元

版权所有 违者必究

序

混凝土已成为当今不可缺少的建筑材料。如何改善混凝土的性能，以满足土木工程建设的需要，是混凝土研究工作者及使用者长期追求的目标。混凝土外加剂的出现为配制高流动性、高体积稳定性、高耐久性的混凝土提供了保证。

本书作者长期从事混凝土外加剂及高性能混凝土的研究，取得了许多令人振奋的研究成果。由缪昌文同志主持完成的“环保、节能型高性能混凝土外加剂的研究与应用”曾获国家科技进步二等奖。《高性能混凝土外加剂》一书，是作者多年来科研成果的积累，既有较深入的理论研究成果，又有大量的工程应用实例，是一本很有指导意义的学术和实践著作。本书共分八章，著述了羧酸类减水剂、氨基磺酸盐类减水剂、改性萘系减水剂、减缩剂、引气剂等高性能混凝土外加剂的分子结构设计、生产工艺流程及参数控制、外加剂在水泥混凝土中的作用机理、外加剂对混凝土物理力学性能及耐久性能的影响以及高性能混凝土外加剂在高强混凝土、自流平自密实混凝土、高耐久混凝土、清水混凝土、纤维混凝土、碾压混凝土中的应用。其中许多成果是作者首次公开发表，具有重大的原创性和创新性。

相信本书的出版一定会受到从事混凝土结构设计、施工的工程技术人员，从事混凝土外加剂及混凝土技术与开发的科研人员，以及高等院校师生的广泛欢迎。希望今后有更多的像《高性能混凝土外加剂》这样的好书出版。

中国工程院院士
东南大学教授

孙伟

2008年7月

前言

随着混凝土技术的进步，高性能混凝土外加剂应运而生。如今，混凝土外加剂已成为混凝土材料配制不可缺少的重要组分。混凝土外加剂的问世可谓水泥基建筑材料一次大的革命。混凝土外加剂的发展，也为高强混凝土、自流平自密实混凝土、高流态混凝土、碾压混凝土、纤维增强混凝土、高耐久性混凝土的推广应用提供了保证。

混凝土外加剂自 20 世纪 30 年代起在全世界大规模发展，至今已有近 80 年的历史。从最初的松香热聚物到目前风靡全球的聚羧酸类高性能混凝土外加剂，经历了一个创新—发展—再创新—再发展的过程。为了区别于传统的减水剂，笔者把羧酸类等性能优异的新型混凝土外加剂称之为高性能混凝土外加剂。本书着重介绍了羧酸类接枝共聚型减水剂、氨基磺酸盐类减水剂、改性萘系减水剂、减缩剂、新型引气剂等高性能混凝土外加剂。主要内容有：高性能混凝土外加剂的分子结构设计、生产工艺流程及技术参数控制，以及外加剂在水泥混凝土中的作用机理、外加剂对混凝土物理力学性能及耐久性能的影响。全书共分 8 章，第 1 章概论，第 2～6 章介绍了混凝土外加剂的最新研究成果，第 7 章介绍了高性能混凝土外加剂的应用成果，第 8 章列举了高性能混凝土外加剂在水利水电工程、桥梁工程、地下工程、工业与民用建筑及核电工程中的应用实例。

感谢与我一起参与高性能混凝土外加剂研究及推广应用的同仁们！感谢书中提及的相关工程为我及课题组提供了许多科研成果在重大工程中应用的机会！感谢混凝土界的前辈们！

由于笔者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者不吝赐教。

缪昌文

2008 年 7 月

目录

1	概论	1
1.1	水泥混凝土技术的发展	1
1.1.1	水泥混凝土发展简史	1
1.1.2	水泥基材料的技术创新	3
1.2	混凝土外加剂的研究与应用	7
1.2.1	国外混凝土外加剂的研究与应用	7
1.2.2	我国混凝土外加剂的研究与应用	8
1.3	混凝土外加剂的发展前景展望	11
1.3.1	高性能混凝土外加剂将逐渐成为市场主要产品	11
1.3.2	传统缩聚型高效减水剂的改进	12
1.3.3	木质磺酸盐等普通减水剂的改进	12
1.3.4	其他新型混凝土外加剂的研究与应用	12
	参考文献	14
2	羧酸类混凝土外加剂	15
2.1	羧酸类混凝土外加剂的合成与制备技术	17
2.1.1	具有聚合活性的功能性大单体的合成	17
2.1.2	低分子量水基聚合物的制备技术	23
2.1.3	羧酸类接枝共聚物混凝土外加剂含气量的调控	25
2.2	羧酸系梳形接枝共聚物的构性关系	26
2.2.1	主链分子量大小对性能的影响	27
2.2.2	主链吸附基团含量(或接枝链密度)对超塑化剂性能的影响	29
2.2.3	超塑化剂支链长短对性能的影响	30
2.3	羧酸类混凝土外加剂在水泥混凝土中的作用机理	32
2.3.1	润湿作用	32
2.3.2	静电位阻稳定机理	34
2.3.3	空间位阻稳定机理	36
2.3.4	静电位阻和空间位阻效应的共同作用	39
2.4	JM-PCA 系列混凝土外加剂	39

2.4.1	JM-PCA(I)型混凝土外加剂	39
2.4.2	JM-PCA(II)高减水型混凝土外加剂	50
2.4.3	JM-PCA(III)保坍型混凝土外加剂	61
2.4.4	JM-PCA(IV)减缩、抗裂型混凝土外加剂	71
2.4.5	掺JM-PCA混凝土外加剂的混凝土微观结构分析	86
	参考文献	98

3 氨基磺酸盐类混凝土减水剂 99

3.1	氨基磺酸盐类混凝土减水剂在水泥混凝土中的作用机理	99
3.2	氨基磺酸盐类混凝土减水剂的生产工艺	100
3.2.1	分子结构设计和合成技术	100
3.2.2	生产工艺	103
3.2.3	分子结构分析	104
3.3	氨基磺酸盐类混凝土减水剂对水泥混凝土部分性能的影响	105
3.3.1	水泥净浆流动度	105
3.3.2	部分混凝土的性能	106
3.4	MAS系列高效混凝土减水剂	106
3.4.1	MAS(I)型高效减水剂	106
3.4.2	MAS(II)型泵送高效减水剂	115
3.4.3	MAS(III)型低碱氨基磺酸盐减水剂	125
	参考文献	132

4 改性萘系减水剂 133

4.1	理论依据及技术路线	133
4.2	生产工艺	135
4.2.1	原材料的选择	135
4.2.2	生产工艺流程	135
4.3	技术性能检验	135
4.4	对混凝土性能的影响	136
4.4.1	抗压强度	136
4.4.2	静压弹性模量	137
4.4.3	混凝土减水率	137
4.4.4	混凝土的坍落度损失	138
4.4.5	抗冻性	141
4.4.6	抗碳化性能	142
4.4.7	水泥水化热	142

参考文献	143
------------	-----

5	减缩剂	144
----------	------------	------------

5.1	减缩剂在水泥混凝土中的作用机理	144
5.2	减缩剂的生产工艺	146
5.2.1	减缩剂的化学组成	146
5.2.2	反应机理和反应工艺	146
5.3	减缩剂的性能分析	150
5.3.1	减缩剂的化学物理性能	150
5.3.2	减缩剂的表面张力	150
5.3.3	减缩剂的红外光谱分析	151
5.3.4	掺减缩剂的水泥胶砂和混凝土性能	151
参考文献		153

6	引气剂	154
----------	------------	------------

6.1	引气剂在混凝土中的作用机理	154
6.1.1	气泡的形成及其稳定	154
6.1.2	引气剂对混凝土含气量的影响	158
6.1.3	混凝土的气孔间隔系数	165
6.2	引气剂的合成	166
6.2.1	松香的组成与结构	167
6.2.2	松香的改性	168
6.2.3	引气剂的合成工艺	169
6.2.4	合成效果分析	169
6.3	GYQ 高性能混凝土引气剂	172
6.3.1	匀质性指标	172
6.3.2	GYQ 高性能混凝土引气剂的性能	172
参考文献		178

7	高性能混凝土外加剂的应用	179
----------	---------------------	------------

7.1	使用注意事项	179
7.1.1	外加剂的选择	179
7.1.2	外加剂掺量	179
7.1.3	外加剂对水泥及混合材的适应性	181
7.1.4	其他	182
7.2	在高强混凝土中的应用	182

7.2.1	实现混凝土高强化的关键技术·····	182
7.2.2	影响混凝土强度的因素·····	185
7.2.3	C80 低收缩高性能混凝土的研制·····	192
7.3	在自密实混凝土中的应用·····	201
7.3.1	自密实混凝土配制的关键技术·····	202
7.3.2	自密实混凝土的试验评估方法·····	205
7.3.3	外加剂的选择与确定·····	207
7.3.4	粗集料的选择·····	210
7.3.5	粉体材料的选择·····	211
7.3.6	自密实混凝土的配合比设计方法·····	214
7.3.7	自密实混凝土的性能·····	217
7.4	在高耐久性混凝土中的应用·····	224
7.4.1	混凝土耐久性劣化机理分析·····	224
7.4.2	提高混凝土耐久性的技术措施·····	233
7.4.3	高耐久性混凝土的制备实例·····	237
7.5	在清水混凝土中的应用·····	244
7.5.1	清水混凝土外观质量影响因素·····	244
7.5.2	C40 清水混凝土的制备·····	247
7.6	在纤维混凝土中的应用·····	251
7.6.1	纤维与高性能混凝土外加剂的复合使用·····	251
7.6.2	影响纤维混凝土性能的主要因素·····	252
7.6.3	纤维混凝土制备及应用实例·····	256
7.7	在碾压混凝土中的应用·····	261
7.7.1	外加剂对碾压混凝土性能的改善作用·····	261
7.7.2	影响碾压混凝土性能的主要因素·····	264
	参考文献·····	267

8 重点工程应用高性能混凝土外加剂实例 268

8.1	水利水电工程·····	268
8.1.1	长江三峡三期工程·····	268
8.1.2	龙滩水电工程·····	276
8.2	桥梁工程·····	283
8.2.1	润扬长江公路大桥·····	283
8.2.2	苏通长江公路大桥·····	294
8.3	地下工程·····	305
8.3.1	南京地铁一号线一期工程·····	305

8.3.2	南京玄武湖隧道工程·····	314
8.4	工业与民用建筑工程·····	322
8.4.1	南京维景国际大酒店·····	322
8.4.2	徐州国际商厦·····	326
8.5	核电工程——江苏田湾核电站·····	328
8.5.1	混凝土主要技术要求·····	329
8.5.2	主要技术措施·····	329
8.5.3	混凝土配合比·····	330
8.5.4	混凝土性能·····	333
	参考文献·····	335

1 概论

1.1 水泥混凝土技术的发展

1.1.1 水泥混凝土发展简史

水泥混凝土现今已成为用量最大的建筑材料。据不完全统计,全世界年产水泥已超过 20 亿吨,如果平均以 $300\text{kg}/\text{m}^3$ 的水泥用量计,全世界每年混凝土的产量应不低于 60 亿立方米。中国 2006 年的水泥产量已超过 12.4 亿吨,折合成混凝土,应不少于 40 亿立方米。由此可见,水泥混凝土是世界经济发展和人类进步不可缺少的建筑材料。

水泥及水泥混凝土的最早发明者无疑对人类的进步做出了不可磨灭的贡献。世界上第一个取得波特兰水泥专利的是英国里兹的 Aspdin。尽管当时专利并未真正能生产出硅酸盐水泥,但无论如何,他首创了波特兰水泥的名称,一直沿用到现在。

其实在此之前,就有了许多烧制和应用胶凝材料的例子,考古学家从先民遗址中曾发现大量用黏土胶结卵石作为居室木柱的基础(如中国西安半坡遗址),而这种黏土就是天然的胶凝材料。在我国甘肃等地先民故居遗址中还发现了用火焙烧过的草筋泥墙与炕台,至今 5000 多年依然坚固发亮,对这种所谓的“陶质墙面”,分析发现,其中含有 CaCO_3 ,有人据此提出 5000 年前我国已有石灰这种胶凝材料的设想。已故吴中伟院士认为:用草筋来增强黏土材料可说是增强材料这一重要的复合化思想的开端,而焙烧陶质墙面则被认为是后世烧制红砖的先驱,也是建筑材料的一次重要的突破。

最早发现和使用水硬性胶凝材料的,应是古罗马人。他们在维苏威火山附近的 Pozzuoli 以及罗马北部和东部厚厚的底层里发现了一种带有巧克力色的沙土,也就是现在称之为火山灰的材料。他们把这种火山灰制成粉末与石灰混合料浆加入加工石料的残渣、砖块、天然乱石等,就会凝固成坚硬的磐石,并且不透水。这就是最早的混凝土。古罗马建筑大多采用这种混凝土建成,至今 2000 多年,有些建筑完好仍在使用。在 18 世纪中期,英国的 Smeaton J 在 Cornish 海湾外用石灰-火山灰浆建成的耐海水的 Eddystone 灯塔,饱受海浪冲刷,环境恶劣,至今仍完好。

2000 多年前这种用火山灰-石灰制作的混凝土为后来的水泥及水泥混凝土发展提供了很好的基础。火山灰-石灰制作的混凝土凝结缓慢,早期强度低,有了问题,人们就得想方设法去解决,也正由于此,才有了后来的波特兰水泥。波特兰水泥的

成功制造,解决了火山灰-石灰制作的混凝土凝结时间长、早期强度低的问题,但由于其水化产物几乎都是自然界中没有的矿物组分,因此在使用过程中必然要受到环境介质对它的侵蚀,其使用寿命有限,这也是至今混凝土界仍在持续研究的难题。由此可见,人类的创新是永无止境的,新的研究成果出来后,一些负效应也随之产生,又给人们带来了新的研究课题。

1886年,美国首先用回转窑煅烧水泥熟料,波特兰水泥进入了工业化生产阶段,混凝土的使用量也日益增大。后来人们发现波特兰水泥抗拉强度和抗折强度低,为弥补这一缺陷,人们用钢筋来增强混凝土,这就有了钢筋混凝土。究竟用多少钢筋来增强混凝土?钢筋混凝土的配筋率在不同的混凝土结构中以多少为宜?欧美几个国家在实验的基础上逐步建立了钢筋混凝土的结构计算公式,钢筋混凝土计算方法的建立,大大促进了混凝土的应用范围。1896年,法国人Feret最早提出了以孔隙含量为主要因素的强度公式。1919年,美国Abrams D在通过大量实验的基础上提出了著名的水灰比定则,无疑推动了混凝土材料的技术进步。

混凝土技术的发展是一个创新再创新的发展过程,1850年前后,法国人取得了钢筋混凝土的专利权。19世纪末,出现了钢筋混凝土设计规范。1928年,法国的Freyssinet E发明了预应力锚具,创造了预应力钢筋混凝土。这一技术的问世,又将混凝土技术发展到了一个新的阶段。钢筋混凝土结构具有许多优点,但是,它 also 存在着一些缺点。其中,最主要的是由于混凝土的抗拉强度和极限抗应变很低,导致裂缝过早地出现。预应力钢筋混凝土是在结构构件受外荷载作用之前,预先对由外荷载产生拉应力部位的混凝土施加压力,造成人为的应力状态。用人为产生的预压应力抵消外荷载所引起的大部分或全部拉应力,从而使结构混凝土在使用时的拉应力不大甚至处于受压状态,这样,混凝土结构在外荷载作用下,裂缝不致发生,即使发生,裂缝宽度也不致过大。预应力混凝土的产生从本质上改善了普通钢筋混凝土,为减小混凝土结构截面、增大荷载能力、提高抗裂和耐久性能等起了卓越的作用。使长跨、高耸、重载等结构使用钢筋混凝土成为可能,再一次拓宽了混凝土的使用范围。

预应力混凝土结构具有如下优点:

① 抗裂性高,不会过早地出现裂缝,甚至可保证在荷载作用下不开裂。

② 可以合理地利用高强度钢材和混凝土,它比钢筋混凝土一般可节省钢材30%~50%,减轻结构自重30%左右。特别是对于大跨度承重结构更显经济。

③ 结构刚度大,在预加应力时又有反拱产生,故而结构的总挠度减小。

④ 扩大了钢筋混凝土结构的应用范围。由于强度高、截面小、自重轻,能建造大跨度承重结构或桥梁;由于抗裂性高,可建造水工结构、储水结构和其他抗渗性要求高的结构。可用于建造压力容器及核电站的安全壳等特种结构以及用钢结构所难以建造的结构。

⑤ 由于在荷载作用下不裂或裂缝处于闭合状态,提高了混凝土结构的耐久性。

⑥ 耐疲劳性好。因为结构预先造成了人为应力状态,在重复荷载下,钢筋应

力变化的幅度减小,从而可提高结构承受重复荷载的能力。

⑦ 通过预加应力,结构相当于经受了一次检验。所以,在某种意义上,可称预应力混凝土结构为事先检验过的结构。因为在预加应力期间,钢筋和混凝土都承受了很高的应力,实用阶段的应力往往不会再高。因而,如果该结构在预加应力阶段具有良好性能的话,那么,有把握认为其他的荷载阶段也将具有良好的结构性能。

⑧ 预加应力还可以作为结构的一种拼装手段和加固措施。

预应力混凝土无疑是混凝土技术的一次大的革命。混凝土外加剂的发明与使用可谓混凝土技术的又一次大的革命。通过在混凝土中掺入少量的化学外加剂,改善混凝土的内部结构,优化混凝土中集料与水泥浆体的界面状态,提高混凝土的性能。这种通过混凝土材性改进的办法既便于施工操作、工艺简便,又能大大改善混凝土的性能。当前,混凝土外加剂的使用已相当普遍。

1.1.2 水泥基材料的技术创新

1.1.2.1 水泥技术的发展

自从英国人 Aspdin 取得“波特兰”水泥的专利至今已有 180 多年的历史,水泥及水泥基材料的技术创新不断。1886 年开始采用第一台回转窑,不久在英国 Rahsome 创造出合乎要求的回转窑。水泥生产从最初的间歇式土窑生产发展成了回转窑生产,继而出现单筒冷却机、立式磨以及单仓钢球磨等,有效地提高了水泥的生产产量和质量。1910 年立窑实现了机械化持续生产。20 世纪 60 年代初,随着自动控制技术的发展,在水泥生产中引入了电子计算机控制系统,同时,日本将德国的悬浮预热器技术引进以后,于 1971 年开发了水泥窑外分解技术,水泥生产由传统的湿法生产发展成了先进的干法生产。生产工艺的不断创新,不仅保证了水泥的生产质量,同时在节省能耗、提高水泥产量等方面都做出了巨大的贡献。

水泥的品种较多,主要有以下几类。

波特兰水泥

波特兰水泥即常用的硅酸盐水泥,由石灰质物质和黏土质物质或其他含二氧化硅、氧化铝及氧化铁的物质均匀混合,再经煅烧制成熟料,粉磨后制得。

在我国,常用的硅酸盐水泥有 7 个主要品种:无混合材掺入的 I 型硅酸盐水泥,代号 P·I;掺有不超过水泥质量 5% 矿渣(炼铁高炉水淬渣)或石灰石的 II 型硅酸盐水泥,代号 P·II;由硅酸盐水泥熟料以及 6%~15% 混合材、少量石膏混磨而成的普通硅酸盐水泥,代号 P·O;掺有 20%~70% 高炉矿渣的矿渣硅酸盐水泥,代号 P·S;由 20%~50% 火山灰质混合材,如煤矸石、火山灰质岩等和硅酸盐水泥熟料及适量石膏混磨成的火山灰质硅酸盐水泥,代号 P·P;掺有 20%~40% 粉煤灰的粉煤灰硅酸盐水泥,代号 P·F;允许同时掺 2 种或几种混合材(总量占水泥质量的 15%~50%)的复合硅酸盐水泥,代号 P·C。

硅酸盐系列水泥熟料中的矿物有四种主要形式：

C_3S ，即硅酸三钙 $3CaO \cdot SiO_2$ ，含量 37%~60%；

C_2S ，即硅酸二钙 $2CaO \cdot SiO_2$ ，含量 15%~37%；

C_3A ，即铝酸三钙 $3CaO \cdot Al_2O_3$ ，含量 7%~15%；

C_4AF ，即铁铝酸四钙 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ ，含量 10%~18%。

此外，熟料中还有少量游离 CaO 、少量游离 MgO 和碱化物。

矿渣水泥

按其组成不同，又分为矿渣硅酸盐水泥、石膏矿渣水泥、低熟料矿渣水泥和钢渣水泥。

矿渣硅酸盐水泥本书已有简单介绍。石膏矿渣水泥是用 80% 的粒化矿渣、15% 左右的石膏以及少量的硅酸盐水泥熟料或石灰，一起粉磨或分别粉磨再经混匀而成。由于石膏用量较多，而且水化产物中钙矾石的数量也占较大比例，所以又称为“硫酸盐矿渣水泥”。

低熟料矿渣水泥是由硅酸盐水泥熟料 15%~25%、矿渣 62%~79% 以及适量石膏共同磨细或分别粉磨再经混匀而成。其熟料掺量比矿渣硅酸盐水泥低，但比石膏矿渣水泥高，处于两者之间，早期强度较低，水化热低，有微膨胀特性，故又称为“低热微膨胀矿渣水泥”。

钢渣水泥是用钢渣作为主要原材料配制的水泥。如用钢渣 50%~55%、矿渣 40%~50%、石膏 5%~8% 或用钢渣 30%~40%、矿渣 50%~60%、石膏 10% 等配制的钢渣水泥。

钢渣是炼钢的副产品，由于原料、钢种以及各种冶炼因素的影响，其化学成分和矿物组成波动较大，性质很不均匀，所以钢渣水泥目前生产不多，如何保证钢渣水泥的生产质量和性能的均匀性仍待进一步研究解决。

火山灰水泥

火山灰水泥又称为火山灰质硅酸盐水泥，即由火山灰质混合材、硅酸盐水泥熟料及少量石膏磨细制成的水泥。依照我国现行标准（GB 1344—1999）规定，火山灰水泥中的火山灰质混合材掺量按质量分数计为 20%~50%。

火山灰质混合材按其活性组分，可分为含水硅酸质、铝硅酸质、铝硅玻璃质及烧黏土质三个主要类别。

含水硅酸质混合材以无定形的二氧化硅为主要活性成分，并含有结合水，形成 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 的非晶质矿物，它与石灰的反应能力强，活性好，但拌和成塑性浆体时，需水量较大，会引起浆体干缩增大。含水硅酸质混合材主要有：硅藻土、硅藻石、蛋白石以及硅质渣等。

铝硅玻璃质混合材除以氧化硅为主要成分外，还含有一定数量的氧化铝和少量的碱性氧化物（ $Na_2O + K_2O$ ）。此种材料是由高温熔体经过不同程度的急速冷却而成，其化学成分冷却速度以及玻璃体含量决定着它的活性。天然的铝硅玻璃质混合材有：火山灰、凝灰岩、浮石等。人工的铝硅玻璃质混合材则是煤粉燃烧后的灰

渣,如粉煤灰、液态渣等。

烧黏土质混合材的活性组成主要为脱水黏土矿物,如脱水高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)等。主要化学组分为氧化硅和氧化铝。一般用高岭土含量多的原料如黏土等经煅烧而成,主要有烧黏土、煤矸石、沸腾炉渣以及页岩渣等。

火山灰水泥的凝结时间较缓慢,早期强度发展也较慢。火山灰水泥最适宜用在地下或水中工程,尤其是需要抗渗性、抗淡水及抗硫酸盐侵蚀的工程。但火山灰水泥的抗冻性较差,用软质混合材的火山灰水泥,干缩变形也较大。

铝酸盐水泥

铝酸盐水泥以铝酸盐矿物为基本组成。高铝水泥是铝酸盐水泥系统中最重要的一个品种,主要矿物组成为铝酸一钙和二铝酸一钙等。

铝酸盐水泥具有快硬早强的特性。高铝水泥用矾土和石灰石作为原料。按适当比例配合后进行烧结或熔融,再经粉磨而成,因此也称为矾土水泥。

高铝水泥硬化迅速,强度发展很快,具有很好的抗硫酸盐性能,但是其水化产物不稳定,易发生晶型转化引起长期强度下降。

水泥基技术的创新,不仅表现在其生产工艺上的创新,在其原材料组成上,一百多年来人们也做了很大的努力。水泥品种的增加可以说是水泥通过其组分变化的技术创新。除了上述介绍的波特兰水泥、矿渣水泥、火山灰水泥、铝酸盐水泥,人们还发明了满足快硬早强要求的硫铝酸盐型快硬水泥、氟铝酸盐型快硬水泥、快硬硅酸盐水泥;满足自应力要求的自应力水泥;满足膨胀要求的膨胀水泥;满足抗硫酸盐侵蚀要求的抗硫酸盐水泥;满足油井生产需要的油井水泥;满足大体积混凝土低热要求的大坝水泥;满足装饰要求的白水泥和彩色水泥。

1.1.2.2 水泥及水泥混凝土有待改进之处

尽管水泥及水泥混凝土现已成为人们日常生活不可缺少的建筑材料,但是它的一些缺陷也给人们带来了不少烦恼。

水泥及水泥混凝土的有待改进之处主要有以下几方面。

(1) 抗裂性差 水泥混凝土中水泥与集料界的界面层缺陷一直无法避免,在水泥混凝土的硬化过程中,混凝土的内部就产生了许多微裂缝,主要是水泥石-集料界面上的黏结裂缝。这不仅由于硬化水泥与集料的弹性模量不同,而且也由于其热膨胀系数以及对湿含量变化时所起的作用不同所致。水泥持续水化、温差或混凝土的干燥引起不同的体积变化,易导致混凝土内部应力集中。水泥-集料界面区是混凝土结构中的“薄弱环节”,在这一区域将形成裂缝。由此可见,水泥混凝土在施加任何荷载之前,就已存在内部裂缝。

水泥混凝土在硬化过程中产生的内部微裂缝是其抗裂性差的起因。当其受到荷载作用(包括外应力和内应力作用)时,原有的微裂缝就会扩展,并逐渐延伸至基材之中。随着基材的开裂,原始孤立的黏结裂缝连接起来,开始发展成一个更为广泛和连续的裂缝体系。在超过极限应力75%左右时,基材中裂缝迅速生长并延伸,最终导致破坏。

(2) 脆性大, 韧性差 水泥混凝土的特点就是抗压强度高, 抗拉强度低, 仅有其抗压强度的 1/10 左右。随着混凝土抗压强度要求的提高, 其脆性增大, 断裂韧性降低, 结构的延性降低, 抗震及抗冲击能力降低。

由于水泥混凝土的脆性大, 使得钢筋混凝土同样也出现了脆性破坏。一些高强混凝土结构在破坏前几乎没有明显预兆出现, 这种突如其来的破坏带来的损失相对于有预兆的破坏造成的损失要更大。

(3) 耐久性的问题 硅酸盐水泥的水化产物都是自然界中没有的矿物组分, 必然会受到环境介质对它的侵蚀。水泥混凝土本身就是由多种材料通过水泥这种水硬性胶凝材料胶结而成的。在水泥水硬化过程中, 混凝土内部本身就存在许多缺陷。混凝土是一种多孔材料, 环境中的酸碱侵蚀、气蚀、水蚀等都会通过混凝土内部的缺陷向混凝土内部发展, 导致混凝土劣化, 降低其耐久性。

近几十年来, 混凝土结构因材质劣化造成破坏崩塌的事故在国内外都时有发生。如, 加拿大魁北克省博赫尔洛依斯水电站于 1928 年开始兴建, 至 1960 年全部建成。由于存在碱-集料反应, 1940 年就发现南部坝体因出现裂缝而渗漏, 后来在进水系统和办公楼发现开裂和变形。1972 年又发现上游数英里处的两座吊桥严重开裂和变形。我国也有一些建筑物使用才几十年就因损坏严重, 不得不进行大修, 甚至拆除后重建。混凝土的耐久性问题已引起全世界的高度重视。一些重大工程在设计时, 已提出 100 年以上的使用寿命要求。无论是材料工程师还是结构工程师, 大家都在想方设法提高工程的耐久性。

1.1.2.3 新型水泥基胶凝材料的研究与应用

工业废渣, 如粉煤灰、磨细矿渣、硅灰、钢渣等都是具有潜在活性的胶凝材料。将它们直接或经适当处理后加入混凝土中, 可以和水泥水化后析出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进行二次水化反应。这种火山灰反应, 可以使混凝土的后期强度得到较大幅度地增长, 同时, 也有效地降低了混凝土中的水化热量, 改善了混凝土的其他性能。

目前, 在工程建设中, 大多采用外掺的办法, 将粉煤灰、磨细矿渣、硅灰、磨细钢渣等用作混凝土制造中的混合材, 在混凝土拌和时, 直接加入混凝土中。通过等量取代或超量取代水泥, 在保证混凝土强度力学性能的前提下, 尽可能地降低水泥用量, 从而降低混凝土中水泥的水化热量, 便于混凝土的温升控制。

东南大学、江苏省建筑科学研究院、南京大学等单位合作, 于 2004 年研制出了低水泥熟料的高性能水泥基建筑材料。仅用 15%~30% 的水泥熟料, 配制出了可达到目前常用的 32.5 级、42.5 级、52.5 级硅酸盐水泥性能的新型水泥基建筑材料。

新型水泥基建筑材料的配比大致为:

水泥熟料	粉煤灰及磨细矿渣	多功能激发材料
15%~30%	60%~75%	5%~10%

各种熟料掺量的新型水泥基材料的胶砂强度实测结果列于表 1-1。

表 1-1 不同熟料掺量的新型水泥基材料的胶砂强度

熟料掺量 /%	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
15	23.52	34.25	50.67	4.50	6.36	10.02
20	30.32	38.37	55.25	5.36	7.78	10.49
25	32.03	41.28	59.80	5.78	7.97	10.82
30	33.53	43.56	64.15	6.10	8.67	11.13

新型水泥基材料的最大特点是：采用二元激发与多重技术制备出的高性能水泥基材料，经过组成材料优选、优化与合理组合，有效发挥了各组成材料间性能叠加与优势互补效应，如不同粒径的微细颗粒的组合叠加效应，在此之前还很少有人提出并利用过。新型水泥基材料有效地解决了大掺量活性混合材水泥基材料长期存在的早强低（大掺量粉煤灰）、易泌水和收缩率大（大掺量磨细矿渣）、易碳化和抗冻时表面易剥落的技术难题。

1.2 混凝土外加剂的研究与应用

混凝土外加剂的正式工业产品始见于 20 世纪初。事实上在此之前已在一些建筑工程中应用了混凝土外加剂，如罗马的斗兽场建筑中就用牛油、牛血、牛奶等用作外加剂来改善使用性能，我国古代有史料记载的是在秦始皇修建万里长城时，用糯米汁、猪血、豆腐汁等作为添加剂来提高材料的黏结力。

1.2.1 国外混凝土外加剂的研究与应用

美国和前苏联是外加剂研究和较早使用较早的国家。美国在 20 世纪 30 年代开发北美洲时，使用“文沙树脂”来提高混凝土的抗冻能力，1935 年美国 Master Builder 的 E. W. Scxiptrit 研究出了以纸浆废液中木质磺酸盐为主要成分的 Pozzolitn 减水剂，并于 1937 年在美国取得第一个减水剂专利。与此同时，以松香树脂为原料生产的引气剂也由美国人研制成功。

前苏联在 20 世纪 30 年代也开始了混凝土外加剂的研究，并成功研制出了亚硫酸盐纸浆废液减水剂“CCB”。此外，前苏联在早强剂、防冻剂等方面研究也处于领先地位。

20 世纪 60 年代日本和联邦德国相继开发出了 β -萘磺酸甲醛缩合物和三聚氰胺甲醛缩合物超塑化剂，也就是现在俗称的高效减水剂。由此引发全世界范围内的大规模的高效减水剂的研究与应用。高效减水剂的一大特点是减水率一般都在 15% 以上，较木质磺酸盐类减水剂的减水率高。后来，日本、瑞典等国研制出了超缓凝剂，将混凝土的凝结时间延长 24h，甚至更长，而对混凝土强度等无不利影响。

20 世纪 60 年代，日本引进美国 K 型水泥技术，改进为 CSA（无水硫铝酸钙）膨胀剂。稍后日本又研制成功了石灰型（CaO）膨胀剂，膨胀剂主要用于配制补偿