

混凝土外加剂 及其应用技术

中国建筑学会混凝土外加剂应用技术专业委员会 编
中国土木工程学会混凝土外加剂专业委员会



混凝土外加剂及其应用技术

中国建筑学会混凝土外加剂应用技术专业委员会 编
中国土木工程学会混凝土外加剂专业委员会



机械工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

混凝土外加剂及其应用技术/中国建筑学会混凝土外加剂应用技术专业委员会,中国土木工程学会混凝土外加剂专业委员会编. —北京:机械工业出版社, 2004. 8

ISBN 7-111-14946-7

I. 混... II. ①中... ②中... III. 水泥外加剂 IV. TU528.042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 072070 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑: 赵 荣 张大勇 版式设计: 张世琴 责任校对: 李秋荣

封面设计: 张 静 责任印制: 李 妍

北京机工印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

2004 年 8 月第 1 版·第 1 次印刷

787mm × 1092mm¹/₁₆ · 24 印张 · 651 千字

0 001—3 000 册

定价: 45.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68993821、88379646

封面防伪标均为盗版

《混凝土外加剂及其应用技术》编审委员会名单

主 编：郭延辉 覃维祖 郭京育

编审委员：(按姓氏笔划为序)

王子明	石人俊	田 培	冯 浩	刘加平	孙振平
朱连滨	吴绍章	杨思忠	沙慧文	宋作宝	陈嫣兮
张德琛	苏慕珍	赵若鹏	赵霄龙	阎培渝	游宝坤
雷道斌	薛 庆	薛 军			

前言

混凝土外加剂行业在我国起步于20世纪50年代初。经过几十年的历程,我国的混凝土外加剂行业有了很大发展。特别是1982年和1986年分别成立了混凝土外加剂学会和混凝土外加剂协会,对我国的混凝土外加剂行业发展起到了重要的促进作用。据不完全统计,目前我国混凝土外加剂生产企业已有近千家,品种达30多种,产品牌号有200多个,年产量近二百万吨。掺外加剂的混凝土量占我国混凝土总量的比例已接近40%。几乎所有的重要混凝土工程和所有的商品混凝土都离不开外加剂,外加剂已成为现代混凝土必不可少的重要组成材料。诸如高性能混凝土、自密实混凝土、水下不分散混凝土、喷射混凝土和泵送混凝土等等新型混凝土,都是依托于外加剂而诞生。

我国正处于大规模建设时期,混凝土使用量将进一步增加,许多特殊性能混凝土将不断涌现,外加剂的需求量和种类也势必将进一步扩大。但是,由于外加剂成分多种多样,与混凝土其他组成材料之间的相互作用十分复杂,所以外加剂在混凝土中的使用过程中不可避免地出现了一系列问题,例如外加剂与水泥的适应性问题、外加剂的环保问题等等。这些问题如果不能尽快得到有效解决,一则影响混凝土性能或施工质量,再则将制约外加剂的进一步发展。外加剂的上述问题很多是源自于外加剂的应用环节,所以探究外加剂在混凝土中的应用技术至关重要。2003年成立的混凝土外加剂应用技术专业委员会便是在这样的背景下应运而生的,其工作宗旨是就外加剂在混凝土工程中的应用技术问题开展各种学术活动、围绕重大热点和难点问题开展学术交流研讨、为外加剂生产厂家和应用单位解决外加剂应用技术相关问题,以促进我国混凝土质量水平的不断提高。

在此背景下,中国建筑学会建材分会混凝土外加剂应用技术专业委员会和中国土木工程学会混凝土及预应力混凝土分会混凝土外加剂专业委员会以及大连理工大学,组织混凝土及外加剂领域的知名学者、专家组成编委会推出了这本论文集。该论文集的70多篇论文涵盖了外加剂的研制、生产、应用、检测等方面的内容,编委会期望这些论文能够对外加剂性能的提高和在混凝土中科学应用具有参考价值,并对我国混凝土外加剂的进一步健康发展发挥作用。

然而,混凝土外加剂应用过程中的诸多问题并不是一本论文集就能解决的,这需要混凝土及外加剂领域的专家、学者及广大技术人员积极参与,群策群力,长期不懈地付出努力。可以预见,我国的混凝土及外加剂行业必将朝着高水平的方向健康发展。

由于水平有限,本论文集中一定存在不少不足之处,恳请广大读者批评指正。

《混凝土外加剂及应用技术》编委会

2004年8月6日

目 录

前言

第 1 部分 综述

现代混凝土的设计理念与工程实践	2
加强混凝土外加剂应用技术研究、促进	
我国混凝土工程质量的提高	7
当今欧洲混凝土外加剂的研究进展	13
2002~2003 年中国混凝土外加剂现状及	
发展趋势	28
积极倡导使用引气剂, 提高我国混凝土	
耐久性	32
北京市混凝土外加剂应用现状与发展	
趋势	37
我国铁路高强混凝土 50 年回顾与展望	43
中国混凝土减水剂技术发展的第二次	
高潮	47

第 2 部分 外加剂对混凝土性能的影响及对策

外加剂在商品混凝土应用中存在的问题及	
解决方法	52
商品混凝土中外加剂与水泥/掺合料适应性	
的研究	57
清水混凝土及其相关问题探讨	63
混凝土外加剂及水泥对混凝土工作性能的	
影响及对策	68
化学外加剂与混凝土的收缩	72
关于免振自密实混凝土的表观质量	
问题	80
解决施工中混凝土外加剂与水泥适应性的	
有效方法	84
解决商品混凝土坍落度经时损失的措施	
分析	87
新鲜水泥与外加剂适应性的探讨	90
浅谈混凝土外加剂与水泥的适应性及对	
混凝土性能的影响	92
浅谈抗渗混凝土中外加剂的作用	97
混凝土外加剂使用过程中需注意的几个	

问题	100
混凝土结构开裂实例分析	103

第 3 部分 外加剂标准与检测技术

对现行混凝土外加剂标准几点修改意见	108
浅谈混凝土外加剂标准中的有关问题	110
北京市混凝土外加剂质量检测分析	113
活化煤矸石水泥混凝土抗氯离子渗透性能	
的研究	116
离子色谱法测定混凝土外加剂中氯含量	
的研究	119
关于对混凝土防冻剂中氯盐、碱含量等	
的限制	122

第 4 部分 新型高效减水剂及其应用技术

羧酸系混凝土超塑化剂与萘系减水剂的性	
能比较	128
一种环保型聚羧酸系高性能减水剂的	
研制	135
影响聚羧酸类高效减水剂性能的主要因素	
研究	138
聚羧酸盐梳状共聚物混凝土高性能减水剂	
构性关系研究	142
聚羧酸盐减水剂在海工工程中的应用	
研究	146
高性能混凝土外加剂的化学结构特征	151
含长聚醚侧链基团共聚羧酸 (CoPoCa-102)	
高效减水剂的分子设计合成与性能评价	156
含多种侧链官能团共聚羧酸 (CoPoCa-301)	
与萘磺酸甲醛缩合物复合高效减水剂 CoPoCa	
-311 系列的合成与性能评价	160
含多种短侧链官能基团的共聚羧酸类	
(CoPoCa-300) 高效减水剂的分子设计合成	
与性能评价	164
氨基磺酸系高效减水剂的合成及其应用	
技术研究	168
氨基磺酸系高效减水剂的适应性研究	173
氨基磺酸系高效减水剂的研制	178

HPP 高效减水剂应用的特性	183
引气型氨基磺酸盐高效减水剂的合成与 应用研究	189
脂肪族(羟基)磺酸盐高效减水剂结构 特征与性能	193
SPP 脂肪族高效减水剂性能及应用	197
高效减水剂生产中磺化工艺选择的探讨	203
新型脂肪族高效减水剂 ZF 的制备与 应用技术研究	206

第 5 部分 引气剂及其应用技术

复配引气剂对混凝土早期收缩开裂的 影响	212
引气剂的复合及应用	217
引气剂增强混凝土抗冻性能的条件	220
SB-G 混凝土引气剂试验研究	224
SK-H 混凝土高性能引气剂研制	227
引气剂引气特性对混凝土抗冻性能影响 研究	230
开发植物源混凝土引气剂, 提高混凝土 综合性能	238

第 6 部分 膨胀剂及其应用技术

科学使用膨胀剂需要注意的问题	244
浅论无机膨胀剂	248
混凝土膨胀剂应用技术	253
C50 ~ C55 钢管拱微膨胀顶升泵送混凝 土的配制技术和在工程中的应用	264
ZY 补偿收缩混凝土在苏州市商业街 F 城 工程的应用	268
FK 防水剂在珊溪水库工程引水隧洞中的 应用	273

第 7 部分 混凝土掺合料

及其应用技术

高掺量粉煤灰高性能混凝土工程应用	278
掺硅粉和粉煤灰的 100MPa 高强度自流平	

混凝土试验研究	282
应用复合矿物掺合料提高混凝土耐久性的 研究	287
磨细钢渣的火山灰活性对水泥基材料强度 改性作用的试验	292
磨细矿渣掺合料对混凝土体积稳定性的 影响	296

第 8 部分 其他外加剂及其应用技术

增粘剂与减水剂的适应性方法的研究	304
减缩剂对混凝土塑性裂缝抑制作用的 研究	308
用于干拌砂浆产品的添加剂和可再分散 聚合物粉末的作用	313
亚硝酸盐阻锈剂在钢筋混凝土中的应用	320
用 CNL 型特快硬混凝土促硬剂配制的特快 硬混凝土性能及其在某空军机场跑道抢 修工程中的应用	326
水泥混凝土路面快速修补剂的应用 研究	331
TSH 缓凝型高性能减水剂的研制	337
WH II 超缓凝剂对水泥与混凝土耐久性能 影响的研究	343
超早强工程抢修灌浆料的研究与应用	347
钢筋阻锈剂在混凝土中的应用	352

第 9 部分 纤维混凝土应用技术

合成纤维混凝土的抗裂性能研究与工程 应用	356
纤维自密实混凝土的流变学特性的试验 研究	362
聚丙烯纤维和膨胀剂在抗裂防渗混凝土 工程中的应用	367
改性聚丙烯纤维混凝土的试验研究及在 超长混凝土结构工程中的应用	372
钢纤维混凝土性能分析及在连续梁桥横 暗梁中的应用	375

第1部分 综 述

现代混凝土的设计理念与工程实践[⊖]

覃维祖

摘 要 现代混凝土与以往混凝土的主要区别,在于它普遍掺用外加剂和矿物掺合料,组分多且水灰比(水胶比),可以在很大范围内变化,这使得混凝土的优化设计面临很大的挑战。本文对掺有高效减水剂的大掺量粉煤灰混凝土案例进行分析,说明改革混凝土设计理念和工程实践的必要性及迫切性。

关键词 现代混凝土 设计理念 工程实践

早期的混凝土设计,是从大量的工程实践中得到的经验数据总结归纳出来的,因此说它符合工程实际的需要是毋庸置疑的。而且由于组分仅有粗细骨料、水泥和水,所谓混凝土设计就是基本组分的配合比设计;现代混凝土的组分则大大增多,例如,欧洲大贝尔特工程所用混凝土的组分有十余个,除水泥与水以外,粗细骨料、外加剂和掺合料都不只一种。因此,如何确定和优化现代混凝土的组分与配比,确实存在相当大的困难。

于是人们将混凝土的设计简化,采用生产厂在实验室检验产品质量的方法(即固定其他参数,而仅变更产品样本或比例进行比较)。这种方法适用于评价和控制产品质量的稳定性,但用于设计混凝土这类材料,就很容易脱离工程实际、脱离整体。

这种设计理念,是在以水泥为胶凝材料的普通混凝土基础上,固定许多参数,包括水灰比(水胶比)、粗细骨料的品种和用量、用水量等作为参照(空白组),仅改变外加剂或矿物掺合料的参数(品种、掺量以及细度等),在实验室条件下配制并拌合成相同坍落度的拌合物,成型试件并待脱模后在标准温、湿度条件下养护至一定龄期后进行试验,根据比较结果确定混凝土的原材料与配合比。总之,这种设计理念是通过简化,忽略了许多影响试验比较结果的重要参数(例如水灰比、温度、搅拌作用等),而单纯考察外加剂或矿物掺合料组分材料变化带来的影响。

这种设计理念给混凝土技术进展造成了很大的障碍。因为不同外加剂和矿物掺合料对混凝土性能的作用,是和上述试验时忽略了的许多参数密切相关的。换句话说,它们有各不相同的适宜应用的环境条件,并对新拌与硬化混凝土有性能各异的影响规律。例如减水剂的减水率、缓凝剂延缓或早强剂加速凝结时间的程度,粉煤灰等矿物掺合料对水胶比范围的敏感程度,对拌合物的流变参数和混凝土早期强度发展的影响等,都是随着其他参数的变化而在很大幅度范围里变化的。即使是进行大量固定许多参数,变化某一参数的“系统试验”;或者采用“正交设计”,同时变化各个参数和水平进行的试验,都无从考查各参数之间的交互作用,得出整体性的优化结果。

一、现代混凝土设计理念和实践的案例

在现代混凝土的设计上,英国 Dunstan 的工作可以称得上是一个典范。针对粉煤灰在混凝土中的作用特点,他提出:“粉煤灰应该看作为混凝土的第四组分,即除了水泥、水与骨料外的一个独立成分,而不是作为水泥的替代品”。“将粉煤灰看作一种替代水泥的成分,往往得不到最

⊖ 作者单位:清华大学土木工程系

为经济的混凝土配比。因为这样设计的配合比，是在一个已经确定的拌合物——不掺粉煤灰的混凝土——的基础上开始进行的，该混凝土在设计配比时，考虑的是水泥和骨料的性质，而没有考虑到要用粉煤灰”。因此，他根据水泥和粉煤灰独立的作用，在原有的二维关系图上（水灰比-强度）增加了粉煤灰/胶结料参数，建立起一个三维模型，并在六百七十多个掺有不同比例粉煤灰的混凝土拌合物数据，在其中多数粉煤灰比硅酸盐水泥用量大的基础上，建立了设计高掺量粉煤灰混凝土的程序。

Dunstan 的混凝土设计理念在 1982 年伦敦 Gatwick 机场的扩建工程中得到了充分的体现。该工程以纯水泥混凝土和高掺量粉煤灰混凝土分别修筑了两条相邻的停机坪道面进行对比，所采用的配合比设计和拌合物工作度检测结果见表 1 与表 2。从中不难看出两种混凝土设计的骨料用量、胶凝材料用量、用水量以及工作度检测（用压实因数）数据之间，不存在任何人们熟悉的对等关系。

表 1 配合比设计

	HFCC 路面	OPC 路面		HFCC 路面	OPC 路面
粗骨料 40mm	525kg/m ³	673kg/m ³	粉煤灰	232kg/m ³	
20mm	317kg/m ³	598kg/m ³	水	134L/m ³	115L/m ³
10mm	210kg/m ³	231kg/m ³	引气剂	2000mL/m ³	525mL/m ³
砂	545kg/m ³	598kg/m ³	塑化剂	560mL/m ³	600mL/m ³
水泥	275kg/m ³	375kg/m ³			

注：OPC 为硅酸盐水泥混凝土，HFCC 为高掺量粉煤灰混凝土。

从该机场经过 4 年运行后拍下的两条对比道面的照片上不难看出，混凝土中掺有 46% 粉煤灰道面的表面抗滑构造，显然比纯水泥混凝土道面保持得完整、清晰得多，说明按照这种设计理念制备和施工的高掺量粉煤灰混凝土耐磨耗性能较为优异。

表 2 拌合物工作度检测结果

压实因数			
混凝土	平均值	标准离差	检测次数
HFCC	0.74	0.55	21
OPC	0.86	0.01	24

另一个引人注目的粉煤灰混凝土设计案例，是 1985 年以来加拿大矿产与能源技术中心（CANMET）对大掺量粉煤灰混凝土进行的深入而广泛的研究。他们没有以不掺粉煤灰的混凝土为对照，而是以水泥 150kg/m³、粉煤灰 200kg/m³ 为胶凝材料，调节高效减水剂掺量和砂石用量，将水胶比降低到 0.3 左右，使拌合物的工作度稳定在 200mm 左右、含气量为 5%~6%，所配制的混凝土抗压强度 28d 为 30~40MPa；90d 为 40~50MPa；1 年为 50~60MPa。大掺量粉煤灰混凝土的试验成功，使其在加拿大哈利法克斯的帕克林购物中心施工中被用于浇注巨大的柱子（总共使用了 700m³ 大掺量粉煤灰混凝土）；在该市海边建筑物群施工中也得到应用，包括两幢商业大厦的公共建筑（32 根直径 1.2m 和 30 根直径 1.1m 的框架柱沉箱，平均长度 21m），采用大掺量粉煤灰混凝土的首要原因，是其抗渗性能优异。在渥太华附近的大卫伏劳瑞达实验室，工程师们以上述大掺量粉煤灰混凝土配合比浇注了一个重 360t 的混凝土平台。为降低水化热，以粉煤灰、II 型（低热）水泥、水、粗细骨料、引气剂和高效减水剂混合配制。平台的尺寸为 7m×8m，厚度平均为 2.25m，安放在多个充气圆柱体上，使其震动与地面分离。由于粉煤灰混凝土特殊的品质，发射火箭产生的冲击不会引起平台共振。在该平台上成功发射爱那克依火箭的事实雄辩地证明：高掺量粉煤灰混凝土是真正太空时代的建筑材料。

二、整体论设计理念分析

上述两个案例的混凝土设计在细节上虽然有很大差异，但它们的共同点是采用了整体论的设计理念，或者说是“性能设计”（Performance Design）理念，以工程对混凝土性能的要求（包括拌合物的工作度、硬化混凝土的强度、耐久性和外观等）为基准，以充分发挥各组分材料的优势为着眼点进行混凝土设计，并通过工程实践对设计进行验证。

第一个案例，虽然有一个不掺矿物掺和料的纯水泥混凝土作为对照，但两种拌合物各组分的用量都不同，拌合物工作度的测定值也不相等，这是该混凝土设计的突出特点。它表明：该混凝土设计以及拌合物工作度的确定，绝不是如上所述进行变化单组分参数的试验能够得出的，恰恰相反，它是充分考虑了粉煤灰混凝土与纯水泥混凝土的差异，通过增大前者的胶凝材料用量，以进一步降低水胶比，并考虑了两者流变性能上的差异，采用不等的压实因数（工作度），从而为应用效果提供了保障。这种设计或来自他们根据大量工程案例编制的程序，并结合实际工程对混凝土性能的要求进行的数据处理；或以实际工程可用的原材料进行实验室试验的基础上，再通过反复试拌、试铺筑所确定的。总之，仅通过简单的计算和实验室试验是不可能获得这种符合工程实际，且环保、经济，效果好的复杂设计。

第二个案例，虽然仍从实验室的试验开始进行混凝土设计，但其独特之处在于没有用一个不掺粉煤灰的混凝土作为对照，显然是吸收了许多大掺量粉煤灰混凝土的设计经验，巧妙地利用粉煤灰的密度仅约水泥 $2/3$ 的特点，以及高效减水剂可以大幅度降低拌合物水胶比的优势，将影响粉煤灰在混凝土中作用效果最重要的参数——水胶比设定为 0.30 左右，而胶凝材料用量才 $350\text{kg}/\text{m}^3$ 左右，这样设计出来的混凝土用水量只有约 $100\text{kg}/\text{m}^3$ ，开创了骨料最大粒径仅 10mm 的最低用水量混凝土的记录。以这种混凝土设计对北美十余家电厂排放的“统灰”（ $45\mu\text{m}$ 筛余为 $15\% \sim 32\%$ ，烧失量 $0.3\% \sim 2.8\%$ ）所进行的对比试验表明，配制出的混凝土各项性能都很优异，差异不大。

以上两个案例充分体现出“性能设计”这种整体论设计理念的优越性，同时也反映出长期以来的以分解论实施混凝土设计理念的局限性。

已故的中国工程院院士吴中伟先生曾说过：科学思想分为两大派系，整体（综合）论与还原（分解）论，过去整体论用得最普遍——中医辨证施治可为一例。近代科研手段精进，还原论用得更为普遍。即将科研对象还原或分解到可能达到的最小单位，进行具体的量化研究，还原论对当代自然科学与技术科学的发展已产生很大作用，但缺点是分得愈细，愈易脱离整体和实际，因此无法从整体来全面有效地解决问题或认识事物的本质。

美国加州大学的 Mehta 教授也说过：毫无疑问，今天的社会正享受着科学和工业革命带来的好处。原因分析法已成为现代科学思维的主要特征，并在科学理论的发展和许多引人注目的技术成果实施上证实它很有用。但是，过分强调科学的还原论——相信一个复杂结构的所有方面和一种复杂现象可以通过将整体分解为许多部分而充分认识——导致了知识的破碎性和局限性。许多领域的专业人员正逐渐认识到这个问题。

对于混凝土这种非常复杂的材料，用分解论进行量化分析造成的局限性是显而易见的。例如拌合物的工作度，通常采用坍落度试验来评价，但是掺与不掺外加剂和掺和料的拌合物，坍落度一样并不意味着工作度等同。早在 20 世纪 50 年代，前苏联就有人提出：由于引入大量微小气泡的润滑作用，有利于拌合物在振捣时迅速成型密实，因此在设计引气拌合物时，应比不掺引气剂拌合物的坍落度减小 20mm 。按这个方式设计拌合物，显然可以增大掺引气剂拌合物的减水率，减小水灰比（水胶比），获得改善硬化混凝土各种性能的效果。同样的道理，大掺量粉煤灰混凝土拌合物可以用较小的坍落度良好地泵送，据 Mehta 报道，它的坍落度为 125mm 时，可

相当于 180mm 的普通混凝土。由于用水量很低，它不离析或泌水。

上述差异同样也表现在振捣作用上。同样大小坍落度的拌合物，掺引气剂或普通减水剂的拌合物有效振捣半径要比掺高效减水剂的拌合物大得多，说明今天仍然用坍落度来比较不同组成、不同外加剂与掺合料掺量的拌合物工作度，以此为依据进行混凝土设计，已经越来越脱离工程实际、脱离拌合物的现场表现了。原因是坍落度只能检测拌合物在静态重力作用下抗剪切屈服值的大小，这与振捣时的动态作用，与拌合物呈现的触变性——在振动力作用下呈现瞬间液化，振动力消失后又能够瞬间恢复有着本质的差别。

三、粉煤灰在现代混凝土中的作用与机理分析

对于粉煤灰的作用机理和应用技术，多年来进行了大量的研究工作，取得了不少进展，这些进展对粉煤灰在混凝土中的应用起了一定的推动作用。如掺用的方法从等量替代水泥，发展到超掺法、代砂法以及与化学外加剂同时使用的双掺法；对于粉煤灰的作用机理，从主要是火山灰质材料特性的作用（消耗了水泥水化时生成薄弱的，而且往往富集在过渡区的氢氧化钙片状结晶，由于水化缓慢，只在后期才生成少量 C-S-H 凝胶，填充于水泥水化生成物的间隙，使其更加密实），逐步发展认识到它还具有形态效应、填充效应和微集料效应等。但似乎谁都改变不了这样的事实，在混凝土中掺粉煤灰要降低混凝土强度，即使是 28d 龄期后一段时间的强度，而且影响要随着掺量的增大而加剧。这始终禁锢着粉煤灰在混凝土，尤其是结构混凝土中的掺量。

事实上，由于高效减水剂的应用，以及粉煤灰的密度仅约水泥 2/3 的特点，使大掺量粉煤灰混凝土的水胶比可以大幅度降低，从而使掺用粉煤灰的效果大为改善，性能可以大幅度地提高。水胶比降低为什么影响这么大呢？

在高水胶比（例如 0.65）的水泥浆体里，水泥颗粒被水分隔开（水所占体积约为水泥的两倍），水化环境良好，可以迅速地生成表面积增大 1000 倍的水化物，有良好地填充浆体内空隙的能力。粉煤灰虽然从颗粒形状来说，易于堆积密实，但是它水化缓慢，生成的凝胶量少，难以填充颗粒周围的空隙，所以掺粉煤灰水泥浆体的强度和其他性能总是随其掺量增大（水泥用量减少）呈下降趋势（在早龄期尤为显著）。

在低水胶比（例如 0.3 左右）的水泥浆体里情况就大不一样了。不掺粉煤灰时，高活性的水泥因水化环境较差，即缺水而不能充分水化，所以随水灰比下降，未水化水泥的内芯增大，生成产物量下降，但由于颗粒间的距离减小，要填充的空隙同时减小，因此混凝土强度发展迅速。这种情况下用粉煤灰代替部分水泥，在低水胶比条件下，水泥的水化条件相对改善，因为粉煤灰水化缓慢，使混凝土的“水灰比”增大，水泥的水化程度因而提高，这种作用机理随着粉煤灰的掺量增大愈加明显（掺量为 50% 左右，初期水灰比则接近 0.6）。水泥水化程度的改善，则有利于粉煤灰作用的发挥，然而与此同时，需要粉煤灰水化产物填充的空隙已经大大减小，所以其水化能力差的弱点在低水胶比条件下被掩盖，而它降低温升等其他优点则依然起着有利于混凝土性能提高的作用。以上所述低水胶比下粉煤灰作用的变化，我们可以用一个“动态堆积”的概念来认识，这是相对沿用的静态堆积而言的。通常在选择混凝土原材料和配合比时，是以各种原材料在加水之前的堆积尽量密实为依据的，但是当加水搅拌后，特别是在低水胶比条件下，如何通过粉状颗粒水化的交叉进行，使初始水胶比尽量降低，混凝土单位用水量尽量减少，配制出的混凝土在密实成型的前提下，经过水化硬化过程，形成的微结构应该是更为密实。上述大掺量粉煤灰混凝土的案例中，混凝土的用水量仅 100kg/m^3 左右，要比目前配制普通混凝土少好几十公斤，就是明显的证据。

清华大学闫培渝教授曾进行过低水灰比（水胶比）掺/不掺粉煤灰净浆的结合水测定试验：

掺有 30% 粉煤灰, 水胶比为 0.24 的净浆, 要比水灰比为 0.24 的纯水泥浆在 28d 时的结合水还多, 证实上述掺粉煤灰后改善了水泥在低水灰比条件下水化程度的说法。因此低水胶比条件下, 大掺量粉煤灰混凝土早期的强度发展与空白混凝土接近, 而后期仍有一定幅度的增长。当然, 粉煤灰代替水泥用量大了, 由于起激发作用的氢氧化钙含量减少, 使粉煤灰的水化条件劣化, 所以在不同条件下存在一最佳粉煤灰掺量, 并不是越大越好。

四、结语

人类已经进入 21 世纪, 进入了信息社会, 科学技术在飞速的发展。然而, 前几年在法国巴黎许多世界诺贝尔奖金获得者的一次集会上发表的宣言里, 有一段话却是令人震撼的: 人类要在 21 世纪生存下去, 必须要从 2500 年前的孔夫子那里去寻找智慧……这说明: 科技发展目前遇到了巨大挑战, 与人类文明的整体利益之间产生了一系列巨大冲突, 这种挑战在最近几年越来越明显。而仔细考察一下这种挑战出现的原因, 我们就会发现“只见数目, 不见森林, 只重局部, 不重整体, 只重眼前, 不重长远”的还原论思维模式是其根源。而以中国为代表的东方科学的基本思想体系是整体和谐的思想、演化发展的思想、有机论的思想、相反相成的思想。

水泥混凝土在 20 世纪里发展成为全世界基础设施建设的主导材料之一, 每年除生产和耗用 16 亿 t 水泥以外, 混凝土还要消耗近 100 亿 t 的砂石和 10 亿 t 水; 即每年消耗 126 亿 t 原材料, 是世界上最大的自然资源用户。除每年 30 亿 t 生产水泥的原材料外, 巨大数量骨料的开采、加工和运输消耗相当可观的能源, 并对地球的生态产生负面影响。

中国是世界的硅酸盐水泥生产大国, 水泥年产量占世界一半以上, 同时中国也是粉煤灰、高炉矿渣等工业废料排放量最大的国家。因此我们在推进混凝土材料和工程技术时, 应该更加关注开发研究有效地利用工业废料, 减少硅酸盐水泥熟料生产的技术; 关注降低单位混凝土水泥用量, 利用工业废料有效改善混凝土结构耐久性, 延长基础设施使用寿命的技术, 以减小地球自然资源的负荷、能源负荷和生态负荷, 和经济可持续发展的方向相一致, 和人类与大自然和谐发展的趋势相一致。

参考文献

- 1 M. R. H. Dunstan. Fly Ash as Forth Ingredients of Concrete. Proceedings Second International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete. 1986
- 2 A. Bilodeau and V. M. Malhotra. Mechanical Properties and Durability of Concrete Incorporating High Volume of Fly Ash from Sources in the U. S. ACI Material Journal 1993 Nov - Dec and 1994 Jan - Feb
- 3 吴中伟. 绿色高性能混凝土与科技创新. 建筑材料学报, 1998, 1 (1)
- 4 蔡正咏等. 加气剂及其在水工混凝土中的应用
- 5 P. K. Mehta. Concrete Technology at the Crossroads——Problems and Opportunities. Concrete Technology, Past, Present and Future. ACI SP144-1 (1994)
- 6 闫培渝等. 低水胶比时水泥-粉煤灰复合胶结材的水化性能, 建筑材料学报, 1998, 1 (1)
- 7 朱清时, 姜岩. 东方科学文化的复兴. 北京: 北京科学技术出版社, 2004
- 8 P. K. Mehta. Greening of the Concrete Industry for Sustainable development. Concrete International. July, 2002

加强混凝土外加剂应用技术研究、 促进我国混凝土工程质量的提高^①

郭延辉 郭京育 赵霄龙 薛庆

一、混凝土外加剂应用技术研究的重要性

1. 混凝土外加剂产业的快速发展

近若干年以来,我国建设事业快速发展,对混凝土的需求量越来越大,质量要求也越来越高,性能要求越来越综合化、多样化,随之对外加剂品种要求越来越多,性能要求也越来越高。在这种形势下,我国混凝土外加剂行业也有了很大发展。据不完全统计,目前全国外加剂生产厂家已有近千家,产品品种达30多种,产品牌号有200多个,年产量近二百万吨;掺外加剂的混凝土量占我国混凝土总量近40%,主要集中在大中城市或一些大中型建设工程中;并且,随着建设工程量的不断增加,我国混凝土外加剂的生产和应用仍具有很大的发展潜力和发展空间,品种和品牌会进一步增加。现代混凝土施工新技术,如泵送混凝土、商品混凝土、流态混凝土、自密实混凝土、高强高性能混凝土、水下不分散混凝土、喷射混凝土等的快速发展与广泛应用,都离不开外加剂。可以这样说,外加剂的应用是现代混凝土的最显著标志。

2. 混凝土外加剂应用技术研究的重要性

外加剂日益广泛地应用对混凝土技术进步带来的影响十分显著,外加剂与混凝土的关系是相辅相成相互依存的。没有混凝土技术的发展需求,混凝土外加剂的发展就缺少动力;反之,没有外加剂产品及其应用技术的发展,混凝土技术也无法达到今天的水平。但是,外加剂作为混凝土生产过程中的原材料之一,不可避免地涉及到其在混凝土中的使用方法或使用工艺等问题,于是,伴随着外加剂的问世,外加剂的应用技术也被提出。无数实践证明,正确而科学地使用外加剂将使混凝土性能得以改善或升级;但同时,实际工程中出现的许多问题告诉我们,如果外加剂使用不当,不仅不能达到预期效果,甚至会出现混凝土施工质量事故(此处不涉及那些假冒伪劣外加剂对混凝土工程所造成的危害,因为那属于另一类问题。外加剂本身的性能质量加上其应用技术方能共同组成混凝土外加剂的完整概念。我们可以这样认为,对于整个外加剂产业来说,外加剂在混凝土建筑行业中的生命力取决于两方面——外加剂产品质量提高和满足市场需求的新品种开发,以及外加剂应用技术的不断进步;对于某一个外加剂产品来说,其市场竞争力不仅取决于产品本身的性能质量,也取决于其科学的应用技术、外加剂的成功应用将产生显著的技术经济及社会效益,但是,外加剂应用失败也会使同类外加剂成为众矢之的甚至是某些工程事故的“替罪羊”。所以,在这种形势下,加强混凝土外加剂应用技术研究与推广,向工程技术人员及时介绍混凝土外加剂新产品及其新技术、新工艺,提高他们的外加剂应用技术水平,使之能准确掌握各种外加剂的性能,针对具体工程正确选择使用各种不同性能的外加剂,使其发挥最佳作用,取得应有的技术经济效益,对于提高我国混凝土总体质量水平、推动混凝土工程的技术进步、促进高性能混凝土等高新技术的进一步健康发展、保证我国外加剂产业的健康发展具有重要意义。我国混凝土外加剂应用技术水平的高低,足以影响我国混凝土技术发展的快慢。可以说,各种新型高性能外加剂的研发,外加剂应用技术的不断完善与提

① 作者单位:中国建筑科学研究院

高,是我国混凝土新技术不断向前发展的关键。

二、外加剂应用技术中的热点、难点与对策

随着建设工程发展的需要,我们必须不断地更新知识积极创新,去应对新的变化,解决新的难题。目前,在我国的建设工程实践中,混凝土外加剂在应用技术方面面临着下列难点和热点,这也是我们在混凝土外加剂应用技术方面急需解决的问题。

1. 外加剂和水泥的适应性问题

外加剂和水泥的适应性问题自外加剂应用于混凝土中以来,就一直伴随至今。绝大部分外加剂与水泥之间都存在适应性问题。特别是减水剂、高效减水剂在工程中与水泥的适应性问题最为突出。尤其是水泥更新标准以来,该问题有相对严重之势,甚至直接影响到外加剂在商品预拌混凝土中的应用,如经常出现的混凝土拌合物流动性差、严重泌水、坍落度损失过快等,甚至导致混凝土不正常凝结或产生裂缝等问题。适应性好,既满足施工要求,提高混凝土工程质量,又降低成本;适应性差就难以实现上述目的;若完全不适应或与工程要求的完全相反,不仅工程质量差,有时还会造成质量事故或无法施工。影响减水剂与水泥适应性的原因错综复杂,其主要影响因素有①水泥矿物组成、含碱量、细度、混合材种类、调凝剂石膏形态以及水泥的温度、新鲜程度等。②外加剂自身特性,如减水剂的分子结构、极性基团种类分子量分布聚合度,杂质含量等对水泥的塑化效果也有较大影响;因原材料生产工艺控制的差异,即使是同一种类的减水剂与水泥的适应性也可能不同。③环境因素(如温度、湿度的变化等)对二者的相互适应性也有一定的影响。

商品混凝土,特别是大流动性混凝土以及低水胶比的高强高性能混凝土,在运输和施工过程中,由于外加剂与水泥适应性不良造成的坍落度损失过快是混凝土业经常遇到的问题,此类问题不但影响混凝土施工速度、施工质量,甚至会造成无法泵送施工,并且会影响硬化以后的混凝土质量。

解决外加剂和水泥的适应性问题,一方面要在水泥主要是高效减水剂的品种与合成工艺等方面进行改进与提高,从而提高外加剂对各种不同水泥的适应性;另一方面要对水泥提出这方面的规范要求,作为其质量要求的一部分。因为既然是适应,就应该是相互的,否则此问题就难以解决。日本的成功经验也证明了这一点。

2. 外加剂与混凝土的体积稳定性问题

我国基本建设方兴未艾,混凝土应用量十分巨大;我国工程界对于混凝土工程的安全性及耐久性越来越重视,而混凝土体积稳定性是影响混凝土工程安全性、耐久性,进而影响混凝土工程使用寿命的重要因素。所以有效控制混凝土体积稳定性将成为混凝土研究和应用的主要内容之一。欲实现混凝土体积稳定性的有效控制,必须依赖混凝土体积稳定性测试技术和可改善混凝土体积稳定性的外加剂。不可否认,混凝土中出现的裂缝问题,与某些外加剂增加了混凝土的收缩有一定的关系,所以,应研究外加剂(包括化学外加剂和矿物外加剂)与混凝土的体积稳定性之间的关系问题,以及如何消除和避免一部分外加剂对混凝土体积稳定性的负面影响,减少混凝土裂缝的产生等。

3. 混凝土外加剂适用范围问题

随着混凝土外加剂技术本身的不断发展,其品种和性能也在不断增多,但理论和实践证明,大多数产品都有一个适用范围,在某个有限的范围内可获得良好效果,如果使用不当,超范围使用,甚至无限夸大其作用与使用范围,则有可能不但没有好处,反而有害处。所以,应在理论指导和大量工程实践经验总结的基础上,总结出每一种类外加剂产品的最佳适用范围,这也是混凝土外加剂应用技术研究应解决的关键问题之一。

4. 掺外加剂混凝土的配合比设计问题

减水剂特别是高效减水剂的应用使得现代混凝土技术有了很大发展,同时也使得外加剂混凝土与不掺外加剂的普通混凝土有了相当的区别,主要表现在以下几点:

1) 混凝土拌合物的工作性发生了很大变化,有可能混凝土拌合物的坍落度虽然相同,实际粘度却相差很大。

2) 混凝土减水 20% ~ 30% 以后,其中的水泥浆体相应减少,为保证其工作性,一般都以增加水泥或胶凝材料的总量来弥补,如此变化,对混凝土的性能如水化温升、混凝土的体积稳定性等产生重大影响。

3) 低水灰比或水胶比条件下,与普通混凝土相比其水泥水化程度降低,相当部分的未水化水泥颗粒遗留在硬化混凝土中,其对混凝土的体积稳定性和耐久性可能会产生负面影响当然,在低水胶比和掺加了大量掺合料的条件下,其水泥是如何水化以及水化程度如何,则有待进一步研究。

所以,目前掺外加剂混凝土配合比设计不能仍沿用普通混凝土配合比设计方法或仅仅在此基础上略加改进。但是这方面的研究工作甚少,这势必制约外加剂在混凝土中的进一步推广应用。所以,掺外加剂混凝土的配合比应如何最优化设计,值得进一步研究与工程实践。

5. 外加剂与混凝土的外观质量

清水混凝土,又称为装饰混凝土。它浇筑的是高质量的混凝土,即拆除浇筑模板后,不再作任何外部装饰,表面非常光滑,棱角分明,只是在表面涂一层或两层透明的保护剂,显得天然庄重。清水混凝土建筑将成为我国现代建筑流派的重要角色之一,所以解决清水混凝土施工技术难题已成为混凝土工程界面对的紧迫任务之一。清水混凝土的配制与施工是一项综合技术,但是外加剂在其中起着至关重要的作用——例如可以通过外加剂改善混凝土拌合物的分层泌水,消除混凝土的表面气泡,采用低收缩性外加剂防止混凝土表面裂缝的产生,采用高性能脱模剂,混凝土表面后处理剂等综合措施来达到清水混凝土的施工目的。能否配制清水混凝土,是外加剂及其应用技术的综合体现。清水混凝土在我国受到关注仅是近两年的事,所以有关配制清水混凝土的优质外加剂研制及其应用技术研究是清水混凝土能否推广应用的关键。

6. 高效减水剂的更新换代问题

减水剂是混凝土外加剂中最重要的品种,是许多复合外加剂最重要的基础原材料之一,是现代混凝土技术特别是工业化大规模预拌商品混凝土的应用与发展的最重要的物质基础之一。可以说,没有减水剂的应用和技术发展,就没有现代混凝土技术与现代混凝土生产模式的形成与发展。减水剂是混凝土外加剂中最重要的一类,一个国家的减水剂的发展水平,在很大程度上反映了这个国家混凝土外加剂的总体发展水平。

高效减水剂对混凝土综合性能的提高、生产施工方式本质的改善等作用巨大,是混凝土向高性能化方向发展的最重要物质基础。但是,长期以来,我国外加剂行业由于系统性不强,造成生产规模的盲目扩张快于技术的创新,技术储备不足,产品结构不合理,导致 80% 的高效减水剂一直是以萘磺酸盐甲醛缩合物 (NSF) 为主导产品 (而据报道,某些发达国家这一比例已下降到 50% 以下)。该类减水剂的减水率较高,但是多数产品的有效成分浓度低,硫酸钠含量高,与不同水泥的相容性不好,特别是对早强型水泥,混凝土的坍落度损失较快,产品性能不够稳定,易出现新拌混凝土的离析泌水现象,虽可通过多次添加法后掺法或与缓凝剂复合掺入法等方法在一定程度上抑制坍落度损失,但是操作繁琐,甚至引起混凝土质量较大波动。

为适应可持续发展的要求,新一代的高效减水剂应该是高品质、多性能、低成本,从而能满足工程实际需要的高性能减水剂,除具有高效减水、提高强度和改善耐久性等作用外,还应

能够控制混凝土坍落度损失、更好地解决混凝土的引气、缓凝、泌水等问题，并且在生产和使用过程中对人体和环境危害尽可能小。未来几年高效减水剂发展方向应是：

(1) 提高现有主导产品萘系高效减水剂的整体水平，包括：合成配方、合成工艺、生产设备、产品质量稳定性、售后服务等，使该类产品的总体质量尽快达到国外先进水平。在此基础上，将该类产品的环保指标问题提上议事日程，尽快制订产品中甲醛含量、未反应的单体萘含量限量等指标，提高该类产品的环保性能。今后将限制低浓度高效减水剂的使用，推广高浓度高效减水剂的应用。

(2) 进一步提高性价比与萘系接近的非萘系高效减水剂（如氨基磺酸系、三聚氰胺系、脂肪族高效减水剂）的整体水平，适当扩大生产规模。特别要强调的是在今后研制生产此类高效减水剂时应注重可降低游离有害物质含量的合成技术，因为如工业萘、蒽、苯酚、甲醛等物质对人体健康有危害，对环境有污染。

1) 氨基磺酸盐系高效减水剂，是以氨基苯磺酸、苯酚、甲醛为主要原材料在一定反应条件下缩合而成。该类产品是一种非引气可溶性树脂减水剂特点为：掺量小，减水率高，水泥适应性好，坍落度损失较小，尤其适用于水灰比较小的高性能混凝土，在水灰比 0.3 左右时其减水率可达 30%。缺点是：对掺量及水泥品种都较敏感，稍稍过量就容易导致混凝土泌水离析沉降，克服的方法是萘系及蜜胺系复合使用，以发挥复合外加剂的叠加优势，另外，该产品由于原材料（苯酚甲醛）的原因在生产及使用过程中存在一定的环保问题，应加以重视。

2) 磺化三聚氰胺甲醛树脂系（简称蜜胺系）高效减水剂，是一种水溶性的聚合物树脂，属阴离子系早强、非引气型高效减水剂，是由三聚氰胺甲醛亚硫酸氢钠按 1:3:1 摩尔比，在一定反应条件下，经磺化、缩聚而成。通过高羟基化改性后的蜜胺系产品性能大大优于传统产品。其特点：减水率高，坍落度损失小，碱含量低，有效控制混凝土的离析泌水，无缓凝作用，耐高温性好，且能显著减少混凝土的收缩而提高耐久性，特别具有混凝土硬化后表面光亮、平滑的特点。该剂也存在着甲醛污染的问题，应尽早解决，实现环保无污染。

3) 生产脂肪族高效减水剂，使用的主要原材料有丙酮丁酮亚硫酸钠等，优点是：减水率高、强度增长快、生产工艺简单、对环境无污染等。其不足是：坍落度损失较快，掺量大时混凝土易出现泌水现象，这种减水剂的颜色深，有可能改变混凝土本色。今后应注意与其他外加剂合理复配从而克服缺陷。

(3) 大力发展聚羧酸盐系高效减水剂。聚羧酸盐系高效减水剂是一类全新型的高性能减水剂。该类高效减水剂主要通过不饱和单体在引发剂作用下发生共聚，将带有活性基团的侧链接枝到聚合物的主链上，也具有一系列独特的优点：低掺量，高减水率，分散性好，与不同的水泥具有相对较好的适应性，低坍落度损失，能更好地解决混凝土的引气、缓凝、泌水等问题，混凝土后期强度较高等。掺加量一般只是萘系的 1/5 ~ 1/10，减水率却可达到 30% 以上。由于掺量大幅度降低，一者带入混凝土中的有害成分大幅度减少，二者单方混凝土中由高效减水剂引入的成本增加完全可达到与萘系或其他高效减水剂相当，因而该产品完全具备取代萘系高效减少剂的技术与经济条件。此类减水剂特别适合用于高性能混凝土。

今后应倡导以聚羧酸盐系减水剂为代表的新一代高性能减水剂方向发展。预计 21 世纪国内外推广应用的最重要的外加剂将主要是聚羧酸盐系减水剂。今后应积极开发聚羧酸盐系高性能减水剂，在现有工作的基础上，继续提高质量完善工艺、降低成本，加强应用研究，制订有关标准，进而加速推广应用，逐步代替部分或大部分萘系，应占高性能减水剂产品总数的 60% 以上而成为主流产品。

(4) 加强木质素磺酸盐类减水剂的改性 由于该产品主要是以工业废料工业废液为原材