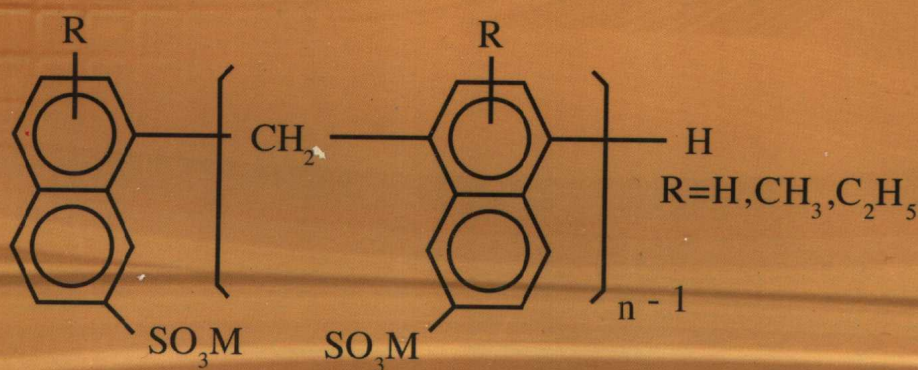


混凝土外加剂及其 在工程中的应用

陈文豹 田 培 李功洲 等 编著



煤炭工业出版社

混凝土外加剂及其在工程中的应用

主 编	陈文豹		
副主编	田 培	李功洲	
编 者	陈文豹	田 培	李功洲
	陈章煜	邓文芳	杨 伟
	于遂钦	吴理扬	季京伟



煤 炭 工 业 出 版 社

内 容 简 介

当今,混凝土外加剂已成为混凝土的第五组分,其作用与应用效果被视为混凝土发展史上的第三次技术革命。

本书是根据作者参与混凝土外加剂研究开发和推广的心得体会编写的。全书共分三章:第一章综述国内外混凝土外加剂的发展概况;第二章着重介绍了14类外加剂,内容涉及外加剂的品种、作用机理、对新拌和硬化混凝土性能的影响、用途及应用注意事项;第三章介绍各类外加剂在矿井混凝土工程中的应用情况和主要经验、存在问题。

本书可供从事矿井建设、地下建筑、地面建筑、混凝土及混凝土外加剂研究以及管理、教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

混凝土外加剂及其在工程中的应用/陈文豹等编著.-

北京:煤炭工业出版社,1998

ISBN 7-5020-1565-5

I. 混… II. 陈… III. 混凝土-外加剂 N.TU528.042

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第02082号

混凝土外加剂及其在工程中的应用

陈文豹 田培 李功洲 等编著

责任编辑:孙金铎

*

煤炭工业出版社 出版

(北京朝阳区霞光里8号 100016)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 787×1092mm¹/₁₆ 印张 15³/₄

字数 376千字 印数 1—1,600

1998年6月第1版 1998年6月第1次印刷

书号 4334 定价 25.00元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,本社负责调换

序

20年前，我去北欧讲学，参观了正在建设中的北海石油工程，见到了各种宏伟、复杂的混凝土工程，当我问起这样复杂的混凝土工程依靠什么来保证质量，总工程师回答得很干脆“没有各种外加剂的掺加是不可能的”。从此，外加剂在混凝土工程中的作用，给我留下深刻的印象。在80年代初多次去欧美参观访问中，我注意到工业发达国家在重要的混凝土工程中几乎没有不掺外加剂以满足不同工程的需要，而我国那时几乎还没有掺外加剂的混凝土工程，恐怕这就是我们和他们的差距吧！

于是我下定决心不遗余力地宣传、推广外加剂技术，还会同同行们组织起跨部门的混凝土外加剂学术委员会和协会。通过“两会”的努力，迄今混凝土外加剂的生产和应用已经初具规模，国内的重要工程也已经少不了混凝土的第五组分了。

混凝土外加剂的特点是品种多、掺量小，而在混凝土改性中起重要作用。因此它的质量、它的应用技术，它的品种选择，较之其他工程材料有突出重要的意义，而其重要性以及经济效益都是不在话下的。

本书除较全面地介绍国内外混凝土外加剂的发展情况外，还着重介绍了其应用技术，并根据陈文豹、田培等作者长期在开发应用外加剂特别是在煤炭行业中的经验体会编著的，许多图表数字对读者有重要的参考价值。

在我国经济改革的大潮中，外加剂也必须推向市场。在诸多品种中，应当有所选择，在交通、市政建设中需要发展耐磨防冻的道路路面，高层建筑和大跨度桥梁等当前注意力集中在高性能混凝土的研究。所以诸如膨胀剂、高效减水剂、防冻剂、泵送剂等都应加速发展。

正确使用外加剂，可充分发挥其效果。所以对应用技术还应深入研究，使外加剂在各类混凝土中发挥更大的作用，以满足多方面的需要。

《混凝土外加剂及其在工程中的应用》一书的出版，必然将为我国外加剂工业的发展起到促进作用。

黄大能

1998年3月

目 录

序

1 概论	1
1.1 外加剂在混凝土技术中的应用	1
1.2 国外混凝土外加剂的发展	2
1.3 我国混凝土外加剂的发展	7
2 我国混凝土外加剂的种类、性能及用途	15
2.1 普通减水剂/早强减水剂/缓凝减水剂	15
2.2 高效减水剂	24
2.3 早强剂	37
2.4 速凝剂	59
2.5 防冻剂	72
2.6 膨胀剂	81
2.7 防水剂	95
2.8 泵送剂	100
2.9 阻锈剂	107
2.10 引气剂/引气减水剂	114
2.11 矿物外加剂	121
3 混凝土外加剂在矿井工程中的应用	158
3.1 应用简况	158
3.2 速凝剂在矿井工程中的应用	160
3.3 高效减水剂在矿井工程中的应用	173
3.4 早强减水剂在矿井工程中的应用	193
3.5 膨胀剂在矿井工程中的应用	203
3.6 早强剂在矿井工程中的应用	226
3.7 防水剂在矿井工程中的应用	229
3.8 防冻剂在与矿井相关地面建筑工程中的应用	231
3.9 硅灰在矿井工程中的应用	234
3.10 缓凝减水剂在与矿井相关地面建筑工程中的应用	235
3.11 混凝土外加剂在矿井工程的应用前景及注意事项	236
参考文献	244
作者简介	246

1 概 论

1.1 外加剂在混凝土技术中的应用

1.1.1 混凝土外加剂的作用

混凝土具有原材料来源广泛、价格低、能耗小、工艺简单、性能稳定、耐久性好以及维修费用低等优点，成为现代建筑的主要材料之一。据统计，混凝土所用的水泥，其工业能耗仅为钢材的 $1/6 \sim 1/5$ ，铝合金的 $1/25$ ，红砖的 $2/3$ ；混凝土所用的砂石集料容易获得；混凝土的抗压强度高、耐久性好，进入 21 世纪后仍是主要建筑材料。

自 1824 年波特兰水泥问世开始，以水硬性水泥为胶结材料的混凝土就与水泥同时发展。到 19 世纪中叶，法国首先出现了钢筋混凝土，混凝土作为建筑材料进入了第一次飞跃时期，使混凝土技术获得了第一次突破。1928 年法国人 Freysslent 首次设计了一种张拉钢筋锚具，开创了预应力钢筋混凝土的应用，混凝土作为建筑材料进入了第二次飞跃时期，使混凝土技术获得了第二次突破。20 世纪 60 年代，日本、德国分别研制成功了减水率高达 20% 的高效减水剂，较简便地配制了 80MPa 高强混凝土。由于高效减水剂等混凝土外加剂的开发应用，混凝土的性质和功能得到了很大的改善和提高，使建筑工程得到了更好的施工质量和更大的使用价值，混凝土材料进入了第三次飞跃时期，混凝土技术获得了第三次突破。目前，世界各国都非常重视开展混凝土外加剂的研究和应用，特别是一些工业比较发达的国家把外加剂作为除水泥、砂、石和水之外的第五种必不可少的组分大量应用于混凝土工程。

当前，混凝土正向高性能方向发展。高性能混凝土是一种具有良好施工性能、高强度、体积稳定性好及高耐久性混凝土，是混凝土进入高科技时代的产物。

高性能混凝土最重要的特征是其优异的耐久性，耐久性可达到 100~500 年，是普通混凝土的 3~10 倍。混凝土要达到高耐久性，首先要降低水灰比和达到高强，也就是说高性能混凝土必须是高强混凝土。

混凝土达到高性能的最重要技术途径是使用优质的高效减水剂和矿物外加剂（亦称矿物外掺料）。前者能降低混凝土的水灰比、增大塌落度和控制塌落度损失，赋予混凝土高密实度和优异的施工性；后者能填充胶凝材料的孔隙，参与胶凝材料的水化反应，改善混凝土的界面结构，提高混凝土的密实性、强度和耐久性。也可以说，90 年代的矿物外加剂的开发应用，使混凝土进入了高性能时代。

1.1.2 混凝土外加剂的分类

现代混凝土外加剂按功能划分，可分为四大类：

- (1) 改善新拌混凝土流变性能的外加剂，包括各种减水剂、引气剂、泵送剂等；
- (2) 调节混凝土凝结时间以及硬化功能的外加剂，包括缓凝剂、早强剂、速凝剂等；
- (3) 改善混凝土耐久性的外加剂，包括引气剂、防水剂、阻锈剂等；
- (4) 改善混凝土性能的外加剂，包括引气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、阻锈剂、防

水剂、防裂密实剂等。

1.1.3 混凝土外加剂的应用效果

(1) 在取得同样混凝土和易性和强度条件下，一般可节约水泥用量 10%~20%。

(2) 使某些需要蒸汽养护的混凝土工程减免蒸养，从而节约能源。

(3) 在不改变单位体积混凝土水泥用量的条件下提高混凝土标号，为配制高强、高性能混凝土创造条件，一般掺萘系高效减水剂可提高混凝土标号 15%~35%，掺复合高效减水剂、普通减水剂可提高混凝土标号 10%~20%，同时掺萘系高效减水剂与矿物外加剂可提高混凝土标号 35%以上。

(4) 掺用外加剂配制的高强混凝土和高性能混凝土，可大幅度减小构件尺寸，减轻构件自重，延长建筑物的使用寿命。

(5) 提高混凝土的早期强度，可缩短养护时间或提前脱模。

(6) 提高混凝土的密实性和防水性，提高混凝土的抗冻、抗渗、抗各种有害介质侵蚀等性能，从而延长混凝土的使用寿命。如防裂密实混凝土、防冻混凝土、防水混凝土、防腐蚀混凝土等。

(7) 改善混凝土的物理力学性能，为施工大跨度预应力桥梁、高层建筑创造条件，为缩短工期、减轻劳动强度、应用新工艺创造条件，如泵送混凝土、大塌落度混凝土、自密混凝土、喷射混凝土、挤压混凝土等。

1.2 国外混凝土外加剂的发展

1.2.1 外加剂的研究应用简况

国外对混凝土外加剂的研究应用已有 60 多年的历史。本世纪 40 年代初开始使用引气剂，特别是 60 年代以来，高效减水剂等的研究应用，成为继钢筋混凝土和预应力钢筋混凝土之后混凝土技术的第三次突破，在很大程度上促进了混凝土生产工艺和应用技术的发展，在工业发达的许多国家中，化学外加剂尤其是高效减水剂已经获得了广泛的应用（见表 1-2-1）。近十几年来，混凝土外加剂的品种和质量有了较大的发展，1982 年日本等国的混凝土外加剂牌号已达 700 多种（见表 1-2-2）。

表 1-2-1 一些国家应用高效减水剂的比率

国 家	商品混凝土掺用比率 (%)	装配式钢筋混凝土掺用比率 (%)
美 国	8~10	80
原联邦德国	15	30
日 本	9.7	100
瑞 典	45	45
瑞 士	8	20
英 国	1	25

注：1983 年统计。

表 1-2-2 各国混凝土外加剂生产与使用简况

国 别	生产厂 (个)	牌 号	年产量 (万 t)	专利数 (个)	现行标准
日 本	>30	291	>30	138	JISA6204—1993
美 国	56	>100		34	ASTMC494—1992
原 苏 联	>50	>120	>40	70	ГОСТ24211—80
英 国		129	6		BS5075—1982
法 国	48	71	2.5		NFP18—331—1986

美国：早在 30 年代初期，就使用亚硫酸盐纸浆废液改善混凝土的和易性。1935 年研制成功了木质素磺酸盐为主要成分的“普浊里”减水剂，40 年代中期开发了羟基酸盐类减水剂，60 年代初又开发了聚合物材料，1973 年从日本引进了以 β -萘磺酸盐甲醛缩合物为主要成分的“麦蒂”减水剂。此外，为了达到混凝土增强、缓凝或促凝等目的，不断完善外加剂的性能，扩大使用范围。

日本：第二次世界大战后，随着经济恢复而大力发展混凝土外加剂。1948 年开始引进“文索尔”引气减水剂，1950 年从美国引进“普浊里”减水剂，1962 年研究成功了以 β -萘磺酸盐甲醛缩合物为主要成分的“麦蒂”减水剂，1971 年从联邦德国引进了缩合芳香族多环素减水剂，1972 年又从联邦德国引进了三聚氰酰胺系减水剂。此外，还根据工程需要研究开发出一系列具有不同特性的混凝土外加剂，如引气剂（AE）、加气剂、膨胀剂（CSA）、絮凝剂、防冻剂、阻锈剂；研制出“帕鲁埃斯”减缓收缩型早强剂，对减少混凝土收缩裂缝具有显著效果；1985 年研制出减少混凝土塌落度损失的高效减水剂（高效能引气减水剂），1h 的塌落度损失仅 2~3cm，主要用于配制高强、高性能混凝土。后又研究成功了以羟基酸和氟硅化物为主要成分的超缓凝剂，改变其掺量可使混凝土的凝结时间控制在 12h 以上甚至几天，而且不影响混凝土的强度增长及其物理力学性能。至 1987 年，日本共有引气剂（AE）、引气减水剂、减水剂、高效减水剂、流化剂、水中混凝土用絮凝剂、超缓凝剂、减缩剂、防冻剂、速凝剂、发泡剂、防水剂、阻锈剂、水泥聚合物、压力灌浆剂等 14 类混凝土外加剂，共 291 个品种，混凝土外加剂的总产量达 16.4 万 t，1994 年混凝土外加剂的总产量达 20 余万 t，其中膨胀剂产量达 10 万 t。1992 年共有 2.3 亿 m³ 混凝土掺入了各类外加剂。

原苏联：是世界上研究应用混凝土外加剂较早的国家之一。1934 年开始研究应用混凝土表面活性剂，1936 年研究成功了泡沫混凝土外加剂，1947 年应用亚硫酸纸浆废液 CCB 作塑化剂（中国统称为减水剂）。50 年代末掀起了研究应用混凝土外加剂的高潮，重点研究开发早强剂、防冻剂、速凝剂、缓凝剂、防水剂、阻锈剂、密实剂等无机盐外加剂；60 年代研究开发了有机表面活性剂和新型防冻剂；80 年代初研究改性木质素磺酸盐类超塑化剂，如 ЛСТМ、ЛТМ、НИЛ—21 等外加剂投入生产应用；1973 年出版了《混凝土外加剂》专著，1980 年颁发了全苏国家标准 ГОСТ24211—80《混凝土外加剂分类》，1983 年出版了《掺外加剂混凝土的耐久性预报》、《混凝土抗冻剂》等专著，使混凝土外加剂的研究和应用技术得到蓬勃的发展；后又研制成功了一种能提高水泥标号 5~15MPa 的增强剂以及在 -15~-30℃ 条件下硬化的有机物与无机物复合的抗冻剂；1985 年研制成功了代号为 CMΦ、CMC 的

第二代超塑化剂，其特点是不延缓混凝土凝结时间，主要用于配制 80~100MPa 高强混凝土；1988 年提出把粉状超塑化剂与矿物质混磨成活性填料，可取代 40%~60% 的水泥熟料，能够获得需水量很低（标准稠度需水量的 16%~20%）的胶结材料，代号为 BHB，用 0.7%~1% 的 BHB 配制混凝土，28d 的强度可提高 30%~50%，并保持混凝土大流动度的时间达 1~4h。据统计：1981 年有 6500 万 m³ 混凝土掺入各类外加剂，1985 年近 1 亿 m³ 混凝土掺入了外加剂，1992 年有 2.6 亿 m³ 混凝土掺入外加剂达 40 多万 t，其中超塑化剂约 5 万 t，抗冻剂约 10 万 t。

1.2.2 外加剂的主要用途

(1) 配制高强混凝土。

现在所指的高强混凝土是用常规的水泥、砂石作原料，采用常规的制作工艺，主要依靠外加高效减水剂或同时加入一定数量的矿物外加剂，使混合物具有良好的工作度，而在硬化后具有高强性能的混凝土。高强混凝土的重要特点是强度高、耐久性好、变形小，能适应现代工程结构向大跨度、重载、高耸发展和恶劣环境条件下承载的需要。用高效减水剂配制的高强混凝土一般还具有水灰比小、塌落度大、早强、密实、抗渗、防冻等性能。

高强混凝土已有几十年的历史。但由于早期的高强混凝土制作工艺复杂，未能得到广泛的应用。直至本世纪 60 年代，原联邦德国研制成功了三聚氰胺系高效减水剂和日本研制成功了 β -萘磺酸盐系高效减水剂，高强混凝土才开始在大跨度桥梁、高层建筑、轨枕、管桩、地下结构等工程中推广应用。加上近 30 年来，由于高标号水泥的出现、混凝土生产工艺的改善，以及高效减水剂等外加剂的应用，使混凝土的平均强度和最高强度有了很大的提高。高强混凝土的等级标准随年代和国家而异，50 年代大多数国家把 30MPa 以上的混凝土作为高强混凝土；70 年代把 40MPa 级混凝土作为高强混凝土。在工业发展国家（如加拿大、日本等）开始应用 50~80MPa 的高强混凝土，预计到 2000 年将普遍应用 70MPa 级混凝土，并在许多重要工程中应用 80~100MPa 级混凝土，预制混凝土的强度将高达 150~200MPa。

美国：70 年代现浇混凝土的平均强度为 30~40MPa，把 40MPa 级以上作为高强混凝土，并在高层建筑、大跨度桥梁中开始应用 50~80MPa 的高强混凝土；80 年代推广应用 60MPa 级混凝土，并推广应用“麦蒂”高效减水剂等配制 80MPa 级高强混凝土，在高层建筑方面应用 100MPa 级以上的高强混凝土。1968 年美国 ASCE 特设委员会预测“2000 年将普遍应用 140MPa 级混凝土，预制混凝土的强度将高达 200MPa，混凝土的抗拉强度将达到抗压强度的一半”。

日本：现浇混凝土的强度已普遍达到 40MPa 以上，高层建筑的混凝土达到 50~80MPa，在预制桥梁构件和预应力钢筋混凝土中推广应用 72~95MPa 混凝土，并利用“麦蒂”高效减水剂配制 100MPa 级以上的高强混凝土。

德国：60 年代现浇混凝土的平均强度为 20MPa，80 年代初混凝土的平均强度为 40MPa，现已推广应用 60MPa 混凝土，并利用三聚氰酰胺配制 80MPa 级以上的高强混凝土。

俄罗斯：现浇混凝土的平均强度已超过 30MPa，并推广应用 60~70MPa 高强混凝土，应用铬酸钾、钴等为主要组分的外加剂成功地配制 80MPa 级以上的混凝土，混凝土的一天强度达到 30MPa 以上。

(2) 配制防冻混凝土。

混凝土强度的发展随硬化过程的环境温度而异。由于水泥的水化作用随温度降低而减弱，混凝土的强度发展要比常温下慢得多，在 -10°C 条件下水泥的水化作用几乎停止。因此，在负温条件下浇筑混凝土时，需要采取必要的抗冻促凝措施，以保证混凝土强度的正常发展和后期强度不受损失或少受损失，以及在寒冷季节不中断混凝土施工，对加快建设速度和缩短建设周期具有重要的意义。

混凝土防冻的含义之一是防止混凝土过早受冻，二是加快水泥水化尽早达到承受部分水转化成冰晶所产生的膨胀应力—受冻“临界强度值”。各国对混凝土受冻临界强度值的规定有所差异（见表1-2-3），有的国家（如日本、俄罗斯等）是根据结构物的工作状态和混凝土标号来划分受冻临界强度值（见表1-2-4）。

表 1-2-3 各国规范规定的混凝土允许受冻临界强度

国 别	混凝土允许受冻的临界强度 (MPa)	国 别	混凝土允许受冻的临界强度 (MPa)
美 国	2.5~4.5	挪 威	4.0~8.5
丹 麦	3.5	加 拿 大	7.0~10.5
芬 兰	3.5 或 $25\%R_{28}$	瑞 士	14.5

表 1-2-4 根据结构物工作状态及混凝土标号规定的受冻临界强度

国 别	划分混凝土临界强度的依据			混凝土临界强度 (MPa)
日 本	土木工程学会混凝土及钢筋混凝土规范	按连续或经受饱和和水作用的结构物截面大小划分	薄壁截面	15
			中等截面	12
			厚大截面	10
		一般工作状态		5
俄罗斯	规范	按混凝土设计标号 (R_{28}) 划分 (MPa)	15	$50\%R_{28}$ ($30\%R_{28}$)
			20	$40\%R_{28}$ ($30\%R_{28}$)
			30	$40\%R_{28}$ ($25\%R_{28}$)
			40~50	$30\%R_{28}$ ($20\%R_{28}$)

注：括号内的数值为掺外加剂的混凝土受冻临界强度值。

应用外加剂进行混凝土冷天或低温条件下施工，较蓄热法和加热法既简便又经济可靠。俄罗斯、日本及东欧国家在冬季施工混凝土时几乎都掺入防冻剂，美国、加拿大及北欧、西欧国家在冬季施工混凝土时掺入防冻剂的比重也日益增大，1992年俄罗斯防冻剂的产量达10万t。常用的防冻剂有氯盐、亚硝酸钠、碳酸钾、尿素、氨水等。由于氯盐会促使混凝土中钢筋锈蚀，其使用范围和掺量均已受到严格的限制。近年来，各国积极开发和应用复合防冻剂，以达到降低冰点、加快硬化、早强和提高和易性、密实性等多种效能的目的。

(3) 配制流态混凝土。

流态混凝土是一种不离析、不泌水或较少泌水、塌落度大(20cm左右)、流动性好的混凝土。流态混凝土也称自密混凝土、稀混凝土，有的国家（如英国、加拿大等）称为超塑

混凝土或流动混凝土，具有工作性好、施工效率高、节省劳动力等优点，适用于钢筋密集、浇灌振捣困难的工程部位和高层建筑，以及导管法浇筑的水下混凝土、商品混凝土等。目前主要是外掺高效减水剂等以提高混凝土的流动性，用以配制高强、早强混凝土、流态高强混凝土、高耐久性混凝土等。

流态混凝土于 1972 年由联邦德国发明并率先在工程中应用，现在日本、英国、加拿大、美国等工业先进国家较为广泛地推广应用。

(4) 配制喷射混凝土。

喷射混凝土是以压缩空气为动力或以机械挤压方式，将混凝土拌合物通过管路和喷嘴将混凝土拌合物喷射至支护面上。至本世纪 40 年代初，随着瑞士、联邦德国相继研制出生产效率较高的能喷射拌和物粒径达 25mm 的喷射机，以及能在 5min 内初凝和在 10min 内终凝的速凝剂问世之后，喷射混凝土技术获得了质的飞跃。目前，随着喷射混凝土技术与锚杆技术相结合，成为矿山井巷、铁路和公路的隧道、水工隧洞和各种洞室等地下工程较经济的支护型式，具有挖掘量小，节省劳力，节省木材、钢材和混凝土以及支护及时、支护速度快等优点。此外，喷射混凝土技术用于建造薄壳屋顶、路面、水池、预应力油罐，用于边坡加固、深基坑护壁、热工窑内衬，以及用于加固、修复各种砖石和混凝土结构物，也是简便、经济、有效的方法。喷射混凝土所用外加剂主要为速凝剂以及速凝剂与减水剂、增粘剂、减弹剂等的复合外加剂。

(5) 配制膨胀混凝土。

膨胀混凝土具有密实、抗裂、抗渗、抗冻融、节能、低热、早强、抗硫酸盐等优点，是克服普通混凝土（或砂浆）在硬化过程中产生沉降收缩、塑性收缩、失水收缩裂缝的有效措施，它的膨胀性能可补偿混凝土硬化过程中的收缩。在有限制条件下的混凝土中，它的膨胀因对混凝土自身产生反作用力而产生自应力，成为自应力混凝土。在水泥水化硬化过程中，膨胀剂能使水化产物体积有适度膨胀，从而充填了一部分尚存的空隙，起到抗裂防渗作用，同时由于混凝土硬化后期显示出有利的徐变参数而提高其耐久性。

膨胀混凝土可用膨胀水泥或膨胀剂配制，而后者是从膨胀水泥中派生出来的混凝土外加剂。近 30 年来，膨胀混凝土在美国、日本、原苏联、英国、法国、德国、意大利、澳大利亚等国得到广泛的应用。1994 年日本膨胀剂的产量达 10 万 t。按膨胀混凝土的应用目的，可分为补偿收缩混凝土和自应力混凝土，前者可用于贮仓、地下室、屋面、楼板、水槽、水池、道路、管道、井巷隧道洞室支护，以及要求混凝土不产生裂缝的任何工程或工程部位，也可用于建筑物构造处理或构件的联接，如 1972 年苏联应用补偿收缩混凝土在基辅建成了直径 160m 的薄壳结构物，取消了防水层。自应力混凝土可用于水泥压力管、桩、道路路面、容器、桥梁等需要预应力的场合或构件，如美国应用自应力水泥在明尼达州修建了面积 1780m² 的冰球场，收到了无裂缝的良好效果。

1.2.3 外加剂的发展趋势

根据各国专家判断，今后混凝土施工技术要取得新的突破，离开外加剂将是不可能的。外加剂可以使水泥或混凝土具有多种功能，目前工业发达的国家都趋向于在普通水泥中掺入各种外加剂使之具有不同的特性，以适应近代施工工艺和使用性能的综合要求。因此，外加剂不仅成为混凝土中除水泥、砂、石和水之外的第五组分，而且将成为水泥品种和改性必不可少的组分。

(1) 根据各国的具体条件开发研究混凝土外加剂新品种,以适应生产建设的需要。日本重点研究应用引气剂(AE剂)、引气减水剂(AE减水剂)和膨胀剂(CSA),年使用量已超过15万t,约占全国混凝土外加剂总用量的50%,1982年AE剂和AE减水剂的牌号就有68种之多;原苏联重点研究应用早强剂和防冻剂,其使用量超过30万t,约占全国混凝土外加剂的70%。

(2) 人工合成新型高效减水剂,以适应配制高强、高性能混凝土的需要。高效减水剂是一种减水率高、缓凝和引气作用极小的混凝土外加剂,在不改变混凝土工作性的条件下能大幅度地减少混凝土的用水量,并显著提高混凝土的强度,或在不改变混凝土用水量的条件下能显著地改变混凝土的工作性。高效减水剂的应用使混凝土性能和施工工艺发生了重大突破,在高标号混凝土和特殊建筑工程中具有特别重要的意义,并对推动混凝土工艺及材料的发展具有深远的意义。例如日本应用以萘为原料的高效减水剂——“麦蒂”配制了强度超过100MPa的混凝土,使混凝土的比强度(强度与材料比重之比)接近于钢。

(3) 以多组分复合外加剂取代单一外加剂。单一外加剂不能对水泥体系的整体综合性能起作用,一般只能改善一二种性能,其他性能在比较好的条件下也只能保持原有水平。而利用复合外加剂可以发挥外加剂各组分的叠加效果,改善水泥体系的综合性能,消除或减轻单一外加剂的副作用,使外加剂具有多种功能。例如1979年苏联颁发的《土壤改良建设水利工程建筑用混凝土化学外加剂的应用指南》中规定优先使用复合外加剂。80年代以来在水工建设和其他工程实践中,有塑化组分和加气组分的复合外加剂已得到广泛的应用,利用超塑化剂与其他外加剂复合以配制高性能混凝土(HPC)。

(4) 利用工业废料制备减水剂。各国普遍利用造纸工业的纸浆废液来生产木质素磺酸盐减水剂,该减水剂制备容易、价格便宜、性能良好,已引起世界各国的广泛注意,并成为当今普遍使用的一种外加剂。目前,各国都很重视对木质素磺酸盐减水剂进行改性而获得分散性更好的木质素衍生物——高效减水剂,以适应各类混凝土工程的需要。

(5) 无氯非加气性减水剂的研究已引起世界各国的普遍重视。例如预应力钢筋混凝土工程要求使用无氯化物的外加剂,以防钢筋锈蚀。日本利用海砂配制混凝土,要求必须使用无氯化物的混凝土外加剂。

(6) 应用早强减水剂提高混凝土的早期强度和养护温度,已成为世界各国寒冷季节混凝土施工的重要措施。例如日本在寒冷季节施工混凝土,主要采用早强减水剂而不是防冻剂。

(7) 开发超速凝剂(1~2min内初凝)和超缓凝剂(缓凝时间达24~36h)、超早强剂,以适应特种工程的需要。例如原苏联研制出铝氧熟料与氟化钠复合的新型速凝剂,掺量为水泥重量的2.5%时可使混凝土拌合物在1~2min内终凝;应用铬酸钾、钴为主要组分的外加剂,使混凝土的一天强度达到30MPa以上。日本研制出“帕鲁埃斯”减缓收缩型早强剂,对减少混凝土的收缩裂缝效果显著。

1.3 我国混凝土外加剂的发展

1.3.1 外加剂的研究应用简况

我国对混凝土外加剂的研究已有40多年的历史,发展过程概括为三个阶段。

(1) 50年代初至60年代末为外加剂研究起步阶段。

该阶段有中国建筑材料科学研究院（原重工业部基本建设研究所）、水利科学研究院分别研究开发了松香树脂引气剂用于地面建筑工程，铁道科学研究院研究开发了木质素磺酸钙塑化剂（现在通称为木钙减水剂）用于官厅水库、佛子岭水库和长江大桥等水利桥梁混凝土工程，以及中国科学院工程力学研究所研究开发了红星型速凝剂用于隧道、矿山井巷、地下洞室等喷射混凝土工程。

（2）70 年代初至 80 年代初为外加剂研究应用的腾飞阶段。

该阶段有交通科学研究院、中国建材科学研究院、清华大学等单位研制出萘磺酸盐甲醛缩合物和磺化三聚氰甲醛树脂高效减水剂，以及引气剂、无氯早强剂、缓凝剂等，并开展混凝土外加剂应用理论和应用技术的研究。

（3）80 年代中期以来为外加剂提高性能、扩大品种和制定应用法规（标准）的阶段。

表 1—3—1 1986 年国产混凝土外加剂产品结构

序号	外加剂品种	外加剂 牌号 (种)	年生产能力		1986 年产量		掺 量 (%)	使用外加剂 的水泥量 (万 t)
			能力 (万 t/年)	百分比 (%)	产量 (万 t/年)	百分比 (%)		
1	普通减水剂	15	2.68	10.20	1.49	10.55	0.25	596
2	高效减水剂	38	2.95	11.23	1.56	11.05	0.5~0.75	312
3	早强剂	57	8.28	31.50	3.85	27.27	2~3	154
4	早强减水剂	10	1.0	3.81	0.30	2.13	2~3	12
5	缓凝剂及缓凝减水剂	18	0.58	2.21	0.11	0.78	0.15~0.3	44
6	引气剂及引气减水剂	8	0.004	—	0.004	0.03	0.005~0.01	40
7	速凝剂	12	7.00	26.63	4.5	31.87	2.5~4	150
8	膨胀剂	4	2.00	7.61	0.5	7.08	10~15	10
9	防冻剂	29	1.51	5.75	0.64	4.53	5~15	13
10	加气剂	1	0.15	0.57	0.06	0.42	—	6
11	防水剂	4	0.10	0.38	0.10	0.71	2.5~15	1
12	砂浆外加剂	3	0.03	0.11	0.006	0.04	0.005~0.01	40
13	其他外加剂	15	—	—	0.50	3.54	2.5	20
14	合计	214	26.28	100.00	13.62	100.00	—	1398

该阶段除了减水剂、早强剂、速凝剂、引气剂等的质量和应用技术有了较大提高外，防冻剂、膨胀剂、泵送剂、防水剂以及复合外加剂等得到了较大的发展，并于 1981 年制定出《混凝土外加剂国家标准》、《混凝土外加剂的分类、命名国家标准》、《混凝土外加剂匀质性试验标准》，1992 年制定出防冻剂、防水剂、膨胀剂、速凝剂、泵送剂等建材行业标准，为促进混凝土外加剂技术的发展奠定了基础。1986 年混凝土外加剂的牌号达 200 多种，外加剂年产量达 14 万 t，使用外加剂的水泥量为 1388 万 t（见表 1—3—1）。1995 年混凝土外加剂的牌号达 400 多种，外加剂年产量达 50 万 t，使用外加剂的水泥量达 5150 万 t（见表 1—3—2），外加剂的产量及使用外加剂的水泥量均为 1986 年的 3 倍以上。外加剂的主要产品

有普通减水剂、高效减水剂、膨胀剂、防裂密实剂、速凝剂、防冻剂、泵送剂、早强减水剂、缓凝减水剂、引气减水剂、早强剂、引气剂、防水剂、阻锈剂等，其中高效减水剂、膨胀剂质量已接近国际先进水平，木质素磺酸钙减水剂、速凝剂等已出口多年，受到各国的好评。

表 1—3—2 1995 年国产混凝土外加剂产品结构

序号	外加剂品种	1995 年生产能力		掺 量 (%)	使用外加剂 的水泥量 (万 t)
		产 量 (万 t/年)	百分比 (%)		
1	普通减水剂	5.5	10.68	0.25	2200
2	高效减水剂	6.0	11.65	0.5~0.75	1000
3	早强剂	5.0	9.71	2~3	200
4	早强减水剂	0.45	0.88	2~3	18
5	速凝剂	6.0	11.65	2.5~4	194
6	膨胀剂及防裂密实剂	18.0	34.95	10~15	150
7	防冻剂	5.0	9.71	5~15	68
8	泵送剂	2.5	4.85	0.2~0.5	714
9	防水剂	0.5	0.97	2.5~15	6
10	引气剂及引气减水剂	0.05	0.10	0.01	400
11	其他外加剂	2.5	4.85	2.5	100
12	合计	51.5	100.00	—	5150

1.3.2 外加剂的主要用途

近 20 年来，我国不仅在混凝土外加剂的研究方面取得了可喜的成果，并在外加剂的应用技术方面也有较大的提高，1995 年混凝土外加剂的产量比 1986 年增加了两倍，使用外加剂的混凝土量也增加了两倍，普通减水剂、高效减水剂、早强减水剂、膨胀剂、速凝剂、早强剂、防冻剂等已广泛用于高层建筑、水利工程、桥梁、道路、港口、井巷、隧道、硐室、深基础等混凝土工程，解决了不少难题，取得了良好的技术经济效益。例如：

应用木质素减水剂和高效减水剂改善混凝土的施工工艺，节省了大量水泥。据统计：使用 1t 木钙可节省水泥 20~30t，使用 1t 高效减水剂可节省水泥 30~40t。也就是说，使用减水剂成为节省水泥的重要措施。

应用早强剂和早强减水剂适应混凝土早强和增强的需要，并满足了华东、中南、西南地区及华北部分地区冬季施工的需要。

应用速凝剂满足矿山井巷、铁道和公路隧道以及各类硐室等喷射混凝土支护的需要。

应用膨胀剂和防裂密实剂满足矿井井壁和硐室混凝土支护工程防止裂缝漏水的需要。

应用亚硫酸钠复合防冻剂、硫酸钠复合防冻剂、尿素复合防冻剂等适应东北、西北、华北地区冬季混凝土施工的需要。

应用泵送剂适应高层建筑输送流态混凝土的需要。

就混凝土而言，外加剂主要用于配制高强混凝土、早强混凝土、喷射混凝土、防冻混凝土、大体积混凝土、流态混凝土、膨胀混凝土、防裂密实混凝土、耐腐蚀混凝土，以及各类特种混凝土。

(1) 配制高强混凝土。

高强混凝土的含义在我国各部门、不同时期均有差异。80年代：建工部门把30MPa级以上的混凝土作为高强混凝土，水工部门把35MPa级以上的混凝土作为高强混凝土，铁道部门把40MPa级以上的混凝土作为高强混凝土。近十几年来，由于高效减水剂的推广应用，地面高层建筑、桥梁以及不稳定地层的矿井支护工程已普遍应用30~40MPa级混凝土，目前40~60MPa级混凝土已作为商品混凝土出售，少数工程已应用70MPa级高强混凝土。

在我国高强混凝土主要用于高层建筑、桥梁、轨枕、桩、深厚冲积层矿井支护以及特种结构等混凝土工程。

(2) 配制低温早强混凝土。

低温早强混凝土是指在较低正温或较高负温下施工的混凝土。当气温较低或处于负温条件下浇筑混凝土。希望尽早承载和脱模的混凝土施工以及冻结井筒混凝土井壁施工等均要求采取早强措施，加快水泥的硬化速度，提高混凝土的早期强度以满足工程需要，或使混凝土降至负温前达到或超过临界强度。

现行《混凝土结构工程施工及验收规范》GB50204—92规定冬季浇筑的混凝土，在受冻前，混凝土的抗压强度不得低于下列规定：硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥配制的混凝土，为设计的混凝土强度标准值的30%；矿渣硅酸盐水泥配制的混凝土，为设计的混凝土强度标准值的40%，不大于C10的混凝土，不得小于 5.0N/mm^2 。黑龙江省低温建筑研究所根据试验结果，建议混凝土降至 0°C 前的临界强度值为：C20混凝土不小于 5.0N/mm^2 ，C30混凝土不小于 9.0N/mm^2 ，C40混凝土不小于 12.0N/mm^2 ，有防冻和抗渗要求的混凝土不小于 7.5N/mm^2 。

我国在气温较低（ $+5^\circ\text{C}$ ）或较高负温（ -5°C ）条件下浇筑混凝土时，一般掺用早强剂、早强减水剂、防裂密实剂以及早强剂加引气剂、早强剂加减水剂。实践表明，采用早强型外加剂能使混凝土较快地达到临界强度以满足工程需要，是经济有效的方法，而以掺入两种或两种以上的复合剂效果更佳。

(3) 配制喷射混凝土。

我国从1955年开始应用喷射混凝土作为矿山井巷、隧道以及各种硐室工程的支护，取得了初步成效，但也存在着亟待解决速凝的技术关键问题。直到1965年研制出能在5min内初凝和10min内终凝的速凝剂之后，才使喷射混凝土技术得到广泛的应用，并随着速凝剂性能的改进和喷射混凝土技术与锚杆技术相结合，锚喷技术成为矿山井巷、隧道、硐室等工程经济有效的支护型式，应用范围不断扩大。

喷射混凝土标号一般为C20~C30，其配合比（水泥：砂子：石子）约为1：2：2。为了满足喷射混凝土工艺的需要，水泥、砂子、石子及速凝剂等原材料质量必须符合要求。

水泥：选用新鲜的不低于425号普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰硅酸盐水泥，一般不用矾土水泥。

砂子：选用中砂或粗砂，含泥量不超过3%。

石子：采用坚硬的碎石或卵石，石子的最大粒径不超过20mm。卵石表面光滑，有利于

管道输送,可以减少堵管,而且流动性较好。

速凝剂:品种及掺量应满足水泥净浆水灰比=0.4时的初凝时间 $\leq 5\text{min}$ 和终凝时间 $\leq 10\text{min}$ 的要求。

(4) 配制防冻混凝土。

我国东北、西北、华北地区以及华东、中南部分地区,每年约有3~6个月处于寒冷季节,在工程建设中冬季施工是不可避免的,要千方百计地采取防冻措施进行混凝土施工。

防冻混凝土是在混凝土拌和物中掺入适量的防冻外加剂,以加快水泥的水化速度和降低混凝土中液相的冰点,提高混凝土受冻前的强度和缩短达到临界强度所需的养护时间,以及在负温条件下能使水泥水化作用继续进行,转入正温后混凝土强度能进一步增长,并达到或超过设计标号。近年来,随着我国防冻剂性能的改善,采用防冻混凝土进行冬季施工的工程量逐年增加,目前仅北京市每年应用防冻剂的混凝土量就达到150万 m^3 左右。防冻混凝土常用的防冻剂品种有JK-3、JK-6、HZ-6、JD-15、KD-1、KD-2、KD-3、DN-1、MN-F、NON-F、NC-II、SD、LJD、LJD-1。

(5) 配制大体积混凝土。

凡结构断面最小尺寸大于3m的混凝土块体一般就称为大体积混凝土。大坝、大型基础、大型桥梁以及海岸护堤等体积较大的建筑物均属于大体积混凝土。大体积混凝土可分为无钢筋的(如混凝土坝)和加钢筋的(如大型桥墩)两种。大体积混凝土施工的特点是由于内部蓄热升温以及混凝土内、外部的温差过大而容易产生裂缝,造成漏水,损害建筑物的整体性和耐久性,降低结构物承载能力。因此,无论是无钢筋的大体积混凝土(如混凝土坝体)或加钢筋的大体积混凝土(如大型桥墩),都必须解决水泥水化产生的热量以及由此而引起的混凝土体积变化,以便最大限度地减少混凝土裂缝。实践表明:采用各种外加剂或外掺料(如粉煤灰)以减少水泥量、延缓水泥水化速度、推迟热峰出现时间,从而降低温升,成为防止和减少混凝土温差裂缝的有效方法之一。大体积混凝土中常用的外加剂品种有:普通减水剂、高效减水剂、缓凝减水剂、缓凝剂、引气减水剂或引气剂。

(6) 配制流态混凝土。

流态混凝土在我国也称为大流动性混凝土。从60年代开始研究,至70年代后期开始应用泵送工艺将流态混凝土用于高层建筑和大模板施工,取得良好的技术经济效益。

①70年代后期在上海宝钢工程中应用泵送工艺输送流态混凝土。为了避免管路堵塞,主要在混凝土中掺入适量的木质素磺酸钙(简称木钙减水剂),在水灰比不变的情况下增大混凝土的塌落度,使混凝土在泵送过程中保持塌落度在13cm左右,有较好的塑性,骨料和水泥浆不发生离析,沁水率小。至80年代后期,在宝钢工程建设中用泵送工艺共输送了几百万 m^3 流态混凝土。

②1981年在北京长城饭店工程施工中,使用流态混凝土5万 m^3 。该流态混凝土采用粒径为0.5~3.2cm的卵石,细度模数为2.8~3.2的砂子,525号普通硅酸盐水泥,用灰量为391 kg/m^3 ,掺0.5%建-1型高效减水剂,混凝土塌落度为16~20cm,含气量为3%~5%,混凝土平均强度为40.2MPa。

③1983年在深圳高160m国际贸易大厦工程施工中应用泵送工艺输送C30、C40、C45的流态混凝土。该流态混凝土采用日本狮头牌和香港金鹰牌的525号普通硅酸盐水泥,细度模数为2.43的砂子和最大粒径为25mm的碎石,用灰量分别为350、390、410 kg/m^3 ,掺

建-1 型高效减水剂和木钙普通型减水剂, 混凝土塌落度为 16~20cm。滑模施工, 一次滑模面积为 1300m², 用 207 天完成 53 层高 160m 高楼的施工任务。

④1986 年在北京饭店贵宾楼工程施工时, 采用泵送早强流态混凝土, 配合比为 1 : 1.58 : 2.37, 525 号普通硅酸盐水泥, 用灰量为 450kg/m³, 在原塌落度为 3~5cm 的基准混凝土中掺 FE-A 型早强流化剂, 使混凝土的塌落度增大至 20cm 以上, 混凝土 3 天强度达 25MPa, 7 天强度达 37MPa。流态混凝土常用的外加剂品种有: 建-1 型高效减水剂、木质素磺酸钙、AE-A 型早强流化剂、YNB-1 流化剂、YNB-4 流化剂、YJ-2 流化剂、FNC 流化剂、HZ-4 流化剂。

(7) 配制膨胀混凝土。

我国从 70 年代初开始进行膨胀剂和膨胀混凝土的研究开发工作, 1974 年中国建材研究院研制出类似日本 CSA 的硫铝酸盐膨胀剂; 1978 年冶金建筑研究总院研制出脂膜石灰膨胀剂, 同年中国建筑一局科研所研制出铁屑膨胀剂; 1979 年江苏省建科所研制出矾土水泥与二水石膏复合的膨胀剂, 同年安徽省建科所研制出明矾石膨胀剂; 80 年代初同济大学研制出早强型硫铝酸盐流化剂, 长江水电科学院研制出大坝混凝土膨胀剂; 1985 年南京化工学院研制出氧化镁膨胀剂; 1985 年后中国建材研究院研制出复合膨胀剂 (CEA)、硫铝酸钙膨胀剂 (AEA)、U 型膨胀剂 (UEA) 和硅铝酸盐膨胀剂 (SAEA); 1990 年山东省建筑科学研究院研制成功 PNC 膨胀剂; 1992 年武汉一冶特种建材厂研制出 CAS 微膨胀剂; 1993 年煤炭科学研究总院北京建井研究所与中国建材科学研究院房建所共同研制出 JQ 防裂密实剂。目前, U 型膨胀剂、明矾石膨胀剂、大坝混凝土膨胀剂在屋面、水池、水塔、大型圆形结构物、地下结构物、管柱桩中以及 JQ 防裂密实剂在矿山井巷、井下硐室混凝土工程中推广应用, 取得良好的技术经济效益, 对克服和减少混凝土收缩裂缝作用显著, 膨胀剂的产量迅速增长, 1995 年产量约 18 万 t, 跃居全国各种混凝土外加剂产量之首。

1.3.3 外加剂的发展趋势

根据我国有关方面分析, 近期水泥品种不可能有较大的发展, 而混凝土外加剂的品种将显著增加, 混凝土的工艺性能和使用性能的改善将主要依靠外加剂来解决, 水泥的改性和新品种也将逐步通过外加剂来实现。

国家计委、国家物资局计施 (1986) 1109 号文规定: 到 1990 年, 我国掺外加剂的混凝土年产量占混凝土年总产量的 40% 以上, 国家重点工程要求达到 70% 左右。实际上, 1995 年的全国外加剂的年产量为 51.8 万 t, 使用外加剂的水泥量为 5150 万 t, 使用外加剂的混凝土量为 1.4 亿 m³, 掺外加剂的混凝土量只占年产总量的 25%, 国家重点工程也只占 40% 左右, 距要求指标还差得很远。按外加剂产量的排列顺序为膨胀剂 (18 万 t)、速凝剂 (6.3 万 t)、高效减水剂 (6 万 t)、普通减水剂 (5.5 万 t)、早强剂 (5 万 t)、防冻剂 (5 万 t)、泵送剂 (2.5 万 t); 按使用外加剂的水泥量排列顺序为普通减水剂 (2200 万 t)、高效减水剂 (1000 万 t)、泵送剂 (714 万 t)、引气剂及引气减水剂 (500 万 t)、早强剂 (200 万 t)、速凝剂 (194 万 t)、膨胀剂及防裂密实剂 (150 万 t)、防冻剂 (68 万 t)。从外加剂的产品结构分析: 近 10 年来膨胀剂、防冻剂、泵送剂得到很大的发展, 膨胀剂的比例由 7.08% 增加到 34.75%, 防冻剂由 4.53% 增加到 9.15%, 泵送剂由 <1% 增加到 4.83%; 普通减水剂和高效减水剂的百分比略有增加; 早强剂和速凝剂的产量虽有增加, 但百分比却大幅度下降。总之, 至 2000 年, 混凝土外加剂将有较大的发展, 随着四化建设事业的发展, 要求