



北京建筑大学学术著作出版基金资助出版

# 骨料与聚羧酸减水剂 的适应性及工程应用

Adaptability of Aggregate and Polycarboxylate Superplasticizer and  
Engineering Application

王林 著



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

非外借



北京建筑大学学术著作出版基金资助出版

# 骨料与聚羧酸减水剂 的适应性及工程应用

Adaptability of Aggregate and Polycarboxylate Superplasticizer and  
Engineering Application

王林 著



中国电力出版社  
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

## 内 容 提 要

本书总结了作者近年来对骨料与聚羧酸减水剂之间适应性的研究成果,对黏土与聚羧酸减水剂之间的适应性、骨料的品性对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响及石灰石粉在掺聚羧酸减水剂混凝土中的应用等方面进行了系统和全面的阐述。全书共分为4章,内容包括概述、黏土矿物对聚羧酸减水剂性能的影响及抑制措施、不同品性骨料对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响、石灰石粉在掺聚羧酸减水剂混凝土中的应用等。

本书可供混凝土结构设计单位、混凝土原材料供应企业、混凝土搅拌站、施工单位、监理单位、检测与建筑质量管理机构、政府建设管理部门的科研、技术与管理人员,以及高等学校的教师、研究生、本科生参考,也可作为高等学校硕士研究生课程、本科生选修课程教材使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

骨料与聚羧酸减水剂的适应性及工程应用/王林著. —北京:中国电力出版社,2017.8  
ISBN 978-7-5198-0985-0

I. ①骨… II. ①王… III. ①混凝土工程—骨料—研究 ②混凝土—减水剂—研究  
IV. ①TU528.041 ②TU528.042.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第172612号

---

出版发行:中国电力出版社

地 址:北京市东城区北京靖西街19号(邮政编码100005)

网 址:<http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑:未翠霞 (010-63412611)

责任校对:王开云

装帧设计:王英磊

责任印制:杨晓东

---

印 刷:汇鑫印务有限公司

版 次:2017年8月第一版

印 次:2017年8月北京第一次印刷

开 本:787毫米×1092毫米 16开本

印 张:7.5

字 数:181千字

定 价:48.00元

---

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

## 序

近几年来，我国混凝土产业正经历着很大变化，相关技术也得到迅猛发展。由于我国基础设施建设规模很大，而钢筋混凝土是最主要的结构形式，2014年我国水泥年产量近25亿t，水泥和混凝土用量约占世界总量的60%。每年用于混凝土、砂浆及交通工程的砂石骨料约为150亿t，这样巨量的天然资源消耗和生态影响造成天然河砂品质显著下降，含泥量越来越高，河道生态严重破坏。政府相关部门开始强力限制河道采砂。在这样的背景下，机制砂正迅速成为主要建筑砂源。由于加工机制砂的岩石种类很多，同岩种不同矿山岩石情况差异也很大，加工设备和工艺不同，导致机制砂品质及对于混凝土的影响大不相同。可以说，天然砂品质降低和机制砂的广泛应用使现代混凝土更为复杂。外加剂技术的发展是以聚羧酸减水剂的不断进步和广泛应用为标志的，这种被称为高性能减水剂的化学外加剂促使现代混凝土技术和工程效果达到了新的高度。所以说，目前混凝土产业除胶凝材料以外的两大物质基础就是聚羧酸减水剂和机制砂石骨料。

现代混凝土是基于减水剂技术发展和广泛应用基础上的多组分混凝土。目前，我国混凝土产业和技术正围绕着推广高性能混凝土技术这个中心，进行转型升级和供给侧改革。在这个过程中，我们必须明确由于骨料品质的多样性对混凝土带来的影响、变化及其机理。这其中骨料与聚羧酸减水剂的相互适应性，即相容性的研究尤为重要，因为越来越高的工作性要求是现代预拌混凝土的客观现实。我们首先必须在满足施工要求的混凝土拌和物性能前提下讨论问题。因此这就是本书出版的学术价值和工程意义。

王林博士，湖北黄冈人。先后在石家庄铁道大学、清华大学和中国矿业大学完成本科、硕士和博士阶段的学习，长期从事水泥基材料的教学和研究工作，专业基础扎实，学术思路活跃。王林博士围绕聚羧酸减水剂与骨料相容性问题的研究历经近7年，取得的科研成果对于我们了解高含泥量天然砂、典型岩石种类加工的机制砂石骨料与聚羧酸减水剂的适应性及其机理、开发多功能性外加剂与聚羧酸减水剂协同保证现代混凝土的技术效果、同时明确不同黏土种类及含量砂对混凝土的影响规律及合理的控制阈值具有重要意义和价值。这是一本针对当前混凝土产业和技术焦点问题非常有参考价值的专著，值得混凝土学界和业界同仁阅读和学习。

宗少民

2017年于北京

# 前 言

骨料与聚羧酸减水剂是当代混凝土中两种非常重要的原材料。骨料在混凝土中起到骨架及体积稳定性作用，限制混凝土的收缩，防止开裂。减水剂在混凝土中也发挥了极其重要的作用，减水剂的使用，可以实现混凝土的高流态，可以获得更低的水胶比，从而配制出高强混凝土。近年来，由于基建工程量巨大，每年的砂石消耗量也巨大，优质的砂石资源越来越少，多数砂石粒形和级配不够合理。另外，砂石中的含泥量偏高，这不仅降低了混凝土的强度和耐久性，增大了混凝土的干缩，同时泥土对掺减水剂的混凝土和易性也有非常显著的影响，特别是掺聚羧酸减水剂的混凝土。以北京地区为例，混凝土搅拌站和构件厂，所用砂石含泥量都在5%以上，有的砂石含泥量高达10%，即使这样，多数地区的砂石原料还是供不应求。目前商品混凝土中虽然砂石含泥量高，但为了节省成本，很少有企业用水对砂石进行冲洗，这样就导致混凝土工作性不好或者坍落度损失过大，混凝土施工性能不良及耐久性差。聚羧酸减水剂减水率高，副作用小，作为提高混凝土施工性能的主要组分，是未来减水剂发展的主要方向，现已经越来越广泛应用于商品混凝土中。另外，骨料的品性、含泥量等因素都会影响骨料与聚羧酸减水剂之间的适应性。

本书介绍了聚羧酸减水剂及骨料的技术进展，阐述了不同种类黏土矿物对水泥净浆及砂浆流动性的影响规律，比较了萘系、脂肪族及聚羧酸减水剂与黏土矿物的适应性，探讨了黏土矿物对不同分子结构聚羧酸减水剂分散性能的影响规律，论述了黏土矿物与聚羧酸减水剂之间的相互作用机理，提出了改善黏土矿物对聚羧酸减水剂性能影响的措施；同时介绍了骨料品质对混凝土和易性及强度的影响及石灰石粉对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏与错误之处，敬请国内外同仁批评指正。

王林  
于北京

# 目 录

序  
前言

<b>第 1 章 概述</b> .....	1
1.1 聚羧酸减水剂的技术进展 .....	2
1.2 混凝土用骨料的技术发展 .....	8
参考文献 .....	16
<b>第 2 章 黏土矿物对聚羧酸减水剂性能的影响及抑制措施</b> .....	18
2.1 黏土矿物对聚羧酸减水剂分散性能的影响 .....	18
2.2 黏土矿物与不同种类减水剂及不同分子结构聚羧酸减水剂适应性 .....	27
2.3 影响黏土矿物吸附聚羧酸减水剂的因素及改善措施 .....	34
2.4 黏土矿物与聚羧酸减水剂相互作用机理 .....	54
2.5 本章小结 .....	60
参考文献 .....	62
<b>第 3 章 不同品性骨料对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响</b> .....	64
3.1 不同材性粗骨料对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响 .....	64
3.2 新疆地区卵石品质分析及对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响 .....	75
3.3 本章小结 .....	83
参考文献 .....	83
<b>第 4 章 石灰石粉在掺聚羧酸减水剂混凝土中的应用</b> .....	85
4.1 概述 .....	85
4.2 石灰石粉在混凝土中的应用现状 .....	86
4.3 超细石灰石粉在掺聚羧酸减水剂混凝土中的应用研究 .....	87
4.4 石灰石粉在自密实混凝土中的应用 .....	109
4.5 本章小结 .....	114
参考文献 .....	114

# 第 1 章

## 概 述

骨料是混凝土中体积用量最大的材料，在混凝土中起到骨架及体积稳定性的作用，限制混凝土收缩。混凝土中骨料占其体积的 60%~80%，国内大多技术人员过去没有认识到骨料的重要性，仅仅把骨料当作一种惰性填充料，骨料的品质也一直不太好。随着人们逐渐认识到骨料对混凝土强度、尺寸稳定性以及耐久性的重要影响，骨料的质量也慢慢被人们所重视。骨料除了影响硬化混凝土的这些重要性质之外，在混凝土拌和物的成本以及工作性上也有重要作用，因此必须像重视水泥一样重视骨料。

目前，天然优质的骨料已经越来越少，而预拌混凝土不断使用品质较差的骨料，在国家不断强调环保的前提下，天然的砂石很多地区已不让开采。随着混凝土技术的不断发展，机制砂石、金属尾矿骨料及建筑垃圾骨料等人工骨料逐渐在工程中得到了应用。然而，这些骨料在应用过程中也会产生一定的问题，例如，砂石的级配问题，机制砂中的石粉含量问题，砂石中的含泥量问题等，这些问题处理不好，都会制约人工骨料在混凝土中的使用。

高效减水剂的发明和使用，使得混凝土许多技术和理念发生了根本性的变化，并使得混凝土在较低用水量的情况下实现高流态；同时，高效减水剂，使得混凝土的水胶比大大降低，降低了混凝土强度对水泥强度及骨料强度的依赖性。

聚羧酸减水剂是近几年发展起来的新型减水剂，与传统的木质素系减水剂、萘系减水剂相比，其减水率更高，环保性好，综合性能优异，被称为第三代减水剂。聚羧酸减水剂被公认为是今后混凝土外加剂的发展方向，在我国的发展还处于初始阶段。我国聚羧酸减水剂的研究始于 20 世纪 90 年代中后期，其工业化生产及应用于 21 世纪初期，目前在一些铁路客运专线、调水工程、港口码头、水电大坝、市政等工程中得到广泛使用<sup>[1-1]</sup>。

聚羧酸减水剂的重要特点之一是其分子结构的可设计性强，理论上具有无限的结构和性能设计空间。因此，为了适应工程的需要，通过分子结构设计，可以合成早强、保坍及减缩等类型的聚羧酸减水剂。然而，制约聚羧酸减水剂广泛使用的一个突出问题是它的普适性不强，聚羧酸减水剂与混凝土其他原材料之间存在很大的适应性问题<sup>[1-1],[1-2]</sup>。

聚羧酸减水剂与胶凝材料的适应性一直是行业研究的热点，文献资料非常多，特别是聚羧酸减水剂与水泥之间的适应性问题一直受到工程界及学术界的关注，不仅如此，聚羧酸减水剂与骨料之间也存在适应性问题，骨料的品种、骨料的表面构造、骨料中的含泥量及石粉含量等都影响聚羧酸减水剂的性能。另外，在生产机制砂过程中，势必会产生石粉，大量的试验表明，适量的石粉含量对混凝土的和易性是有利的；同时，骨料的强度、粒形、级配等在不同程度上影响着混凝土的性能。本书将详细探讨不同种类的黏土对聚羧酸减水剂性能的影响规律，探讨其影响机理，提出抑制砂石中黏土的方法；并介绍石粉在

掺聚羧酸减水剂混凝土中的应用情况；还将选择不同品质的骨料，介绍不同品质骨料对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响。

## 1.1 聚羧酸减水剂的技术进展

外加剂是在混凝土搅拌前或拌制过程中掺入的，用以改善混凝土性能的重要原材料组分。混凝土外加剂的特点是掺量小、作用大，有些人将其喻为食品中的调味品。混凝土外加剂的主要作用是改善混凝土性能，促进混凝土施工技术革命，推动混凝土行业的技术进步，节约资源，保护环境，有一定的经济效益和环境效益。减水剂在我国的推广应用已有几十年时间，从最初的木质素磺酸钙普通减水剂，发展到今天使用的聚羧酸减水剂，由几种发展到目前的 14 大类几百个品种，产量由近千吨发展到百万吨，发展速度快，使用范围广。添加了减水剂后，混凝土的配合比设计更加合理，混凝土的强度和耐久性得到提高。然而，如果减水剂使用不当，则往往达不到预期的效果，甚至会带来质量隐患和出现质量事故，因此现阶段来说，如何在工程中应用好减水剂、协调好减水剂与其他原材料之间的关系，至关重要。

推广聚羧酸减水剂具有重要的工程意义和环境意义。首先，聚羧酸系高性能减水剂的推广应用是提高我国现代混凝土技术水平及提高我国混凝土整体质量的必然要求，对于提高我国混凝土的耐久性，进而提高我国建设工程的服务年限，以及建设节能、节材、节地的节约型社会具有重要意义。其次，聚羧酸系高性能减水剂之所以能作为萘系等第二代减水剂理想的更新换代产品，是由其自身的高性能决定的。与萘系等第二代减水剂相比，聚羧酸减水剂掺量低，减水率高，更环保，冬季不结晶。聚羧酸系高性能减水剂性能的提高是全面的，是质的提高。

聚羧酸减水剂是 20 世纪 80 年代后期发展起来的带有侧链的高分子结构的新型高性能减水剂。从聚羧酸减水剂的发明到现在，聚羧酸减水剂已经经历了几十年的不断发展与改善，尤其是进入 21 世纪后，由于高性能混凝土这一概念已经被人们广泛接受，混凝土结构的设计更加强调耐久性，这也促使聚羧酸减水剂进入了快速发展阶段。尽管我国聚羧酸系减水剂发展起步较晚，但目前已经在国内大型工程中大量应用，如杭州湾跨海大桥、洋山深水港码头、苏通大桥、上海磁悬浮列车轨道等混凝土工程都使用了聚羧酸高性能减水剂。最近几年，聚羧酸减水剂的市场份额越来越大，在各种工程中都有广泛的使用。

### 1.1.1 聚羧酸减水剂的定义

聚羧酸减水剂是一种高效减水剂，也称为聚羧酸酯类高效减水剂。关于聚羧酸减水剂的定义，在《聚羧酸高性能减水剂》(JG/T 223—2007) 中规定，聚羧酸系高性能减水剂是由含有羧基的不饱和单体和其他单体共聚而成，使混凝土在减水、保坍、增强、收缩及环保等方面具有优良性能的系列减水剂。聚羧酸系高性能减水剂是由酯类大单体与其他单体共聚而成，所以也被称为聚羧酸酯类高性能减水剂（简称为 PCE）。这种减水剂在英国、澳大利亚、加拿大等国家被称为超塑化剂，在德国被称为超流化剂，在日本被称为高性能减水剂或高性能 AE 减水剂，所以聚羧酸减水剂有时也被称为聚羧酸系塑化剂。



之所以将聚羧酸减水剂定义为高性能减水剂，而不是沿用传统高效减水剂的概念，主要是因为聚羧酸减水剂作为新一代的减水剂不仅具有较高的减水率，而且因为其具有掺量低、新拌混凝土坍落度保持能力好、硬化混凝土收缩小、碱含量低、无氯和清洁环保等特性，适合配制高性能混凝土。聚羧酸系高性能减水剂首先应用于对工作性、耐久性和力学性能要求较高的高性能混凝土材料，如铁路、水电工程、跨海大桥和重要基础设施工程的混凝土，它主要服务于高性能混凝土中。随着预拌混凝土技术的不断发展，聚羧酸减水剂基本在各个级别的混凝土中都得到使用。

### 1.1.2 聚羧酸减水剂的结构特征

聚羧酸减水剂是具有梳形分子结构的梳形接枝共聚物，主链一般为含有双键的单体，例如，聚丙烯酸盐或聚丙烯酸酯、马来酸酐、甲基丙烯酸、烯丙基苯磺酸等单体，通过共聚形成的乙烯基链；侧链一般为聚氧乙烯/丙烯接枝侧链。并且其大分子主链上一般都接枝不同的极性较强的活性基团，如羧基、磺酸基等，侧链也带有亲水性的活性基团。

J. Plank 等将聚羧酸系减水剂分为四类：①甲基丙烯酸/烯酸甲酯共聚物；②烯丙基醚共聚物；③酰胺/酞亚胺类共聚物；④两性型共聚物，其分子式分别如图 1-1 (a) ~ (d) 所示。目前，市场上绝大多数聚羧酸系减水剂为第①类和第②类，因为它们的价格上具有很强的优势；第③类和第④类尽管具有独特的分散性能，但由于价格相对较高，且技术要求高，目前还应用较少。

以目前应用较多的图 1-1 (b) 为例，聚羧酸系高性能减水剂聚合物大分子结构遵循一定的规则，主要包括：碳-碳主链，羧酸系列以碳链为骨架，在分子单元上某些位置枝节活性基团或支链，多由不饱和酸或醚、酯类组成。羧酸为主导官能团，醚、酯、酰胺类非主导官能团。常用原料有不饱和的丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、酸酐，聚苯烯类磺酸盐、醇类、胺类、酚类以及烯烃等。减水剂的分子结构是具有两亲性的，因此其具有高分子表面活性剂性质，具体体现在微观上是其对水泥微粒吸附、分散、润湿、渗透功能；在宏观上表现为对水泥水化过程的改变、对混凝土流变性能的改变，其作用结果是赋予混凝土优良的工作性能和经济性能。

减水剂的减水效果取决于水泥颗粒的分散性和分散稳定性。水泥粒子的分散稳定性又取决于吸附表面活性剂的电斥力和立体稳定效应。聚羧酸减水剂其分散作用机理是非水溶性的聚丙烯酸盐或酯等，在水泥浆体的碱性环境中缓慢溶解，聚合物分子因分散而变为带羧基、酰胺基、羟基等活性官能团的分散剂，从而保持混凝土的高流动性。羧酸分子结构中主链、侧链长度对减水剂的分散性、分散保持性能、水泥水化有重要影响。具有长侧链、短主链、高磺酸基密度结构的聚羧酸系减水剂的分散性能好。侧链越长，分散性越好，主要原因是分子链间的立体排斥力的作用。聚羧酸减水剂按主链所用原材料不同分为丙烯酸、甲基丙烯酸系和马来酸酐、马来酸系。从性能上来说，聚羧酸减水剂是一种分子结构为含羧基的接枝共聚物的表面活性剂，在混凝土中有很高而又相对持久的减水作用。

聚羧酸高性能减水剂的理想结构应该是线形多支链的共聚物，疏水链段较短，亲水醚支链较长，分子量要求一定范围，在水中可以舒展，在水泥浆体中如梳状结构。一般的聚



羧酸减水剂用于水泥时会延缓水泥硬化，因为羧酸阴离子对水泥的吸附性强，阻碍被吸附的水泥粒子与水反应引起延缓硬化。如果采用不饱和羧酸与不饱和羧酸聚乙醇酯的共聚物作为减水剂，由于共聚物分子中除羧酸外还有非离子，减弱了羧酸对水泥粒子的强吸附，降低了延缓硬化作用。同时引入醚支链亲水基而形成立体位阻，使水泥粒子分散稳定，说明在聚羧酸系减水剂中引入醚长支链的必要性，此外醚长支链还有消泡作用。聚羧酸减水剂主要的结构性能总结为：

(1) 梳形的聚羧酸系高性能减水剂分子结构可分为三个层次，其中聚乙烯结构线性主链为分子结构中心层，与部分疏水基一起，可以阻止水分子渗透，起隔离水泥与水的作用；PEO长侧链形成溶剂化扩散层，可提供较大的空间位阻斥力，降低浆体的黏度，增加减水分散效果；羧酸基、磺酸基、氨基、羧基、酯基等短侧链构成绒化紧密层，可以增强静电斥力作用，大大降低水泥浆体的屈服剪切应力，并长时间地保持混凝土的流动性。

(2) 水泥与矿物超细粉在水中可能产生正电性或负电性的颗粒表面，粒子吸附聚羧酸系减水剂形成胶团结构，同时存在静电斥力和立体位阻双重作用。即使水泥粒子胶团结构中的绒化紧密层静电势能较高，由于PEO溶剂化扩散层较厚，在溶剂化层以外的滑移面即Zeta电位仍可能较小。

(3) 使吸附在水泥颗粒表面减水剂总的数量减少是提高减水剂的减水率和混凝土坍落度保持性能的重要途径，因此在分子侧链上设计引入强极性的阴离子基团羧基、磺酸基、阳离子基团氨基和非离子基团聚氧化乙烯基等效果较好。

### 1.1.3 聚羧酸减水剂在混凝土中的性能特点

聚羧酸减水剂作为新一代减水剂，较之传统的减水剂在应用上已经体现出其优异的性能特点。对其性能优势总结如下：

(1) 减水率高。在掺量较低时，减水率也较高。一般情况下，当掺量为胶凝材料质量的0.2%~2.5%（只有萘系减水剂的1/2~2/3）时，减水率在25%~45%，因此小掺量下即可大幅度降低混凝土的水胶比，这就为大量掺入各种矿物掺合料提供了良好的条件。大量矿物掺合料的使用，一方面节约了混凝土生产成本，减少水泥用量；降低水化热；另一方面又消耗了大量的粉煤灰、矿渣、沸石粉、钢渣粉等工业废料，减少对环境的污染。同时，大掺量的矿物掺合料也会提高混凝土的耐久性能，这在配制高强以及高性能混凝土方面具有独特的优势。

(2) 混凝土坍落度损失小。保持混凝土坍落度的性能好，可以做到120min之内基本无损失。

(3) 分子结构上的自由度大，实现减水剂的高性能化的潜力更大。

(4) 提高混凝土的早期强度和耐久性能。聚羧酸减水剂用于混凝土时，水泥颗粒分散的较为均匀，其表面被水颗粒包围，增大了接触面积，加快了水泥的水化速度，原来高强度等级混凝土中的孔隙都由未水化的水泥颗粒填充，现在因为水泥水化速度快，水化产物填充了孔隙，所以造成掺聚羧酸减水剂的混凝土早期强度增长较快。同时，水泥水化较充分，孔隙就被填充密实，水泥石结构孔隙率较低，从而提高混凝土的抗渗透性能，进而提高耐久性能。

(5) 产品绿色环保。聚羧酸减水剂合成时不采用甲醛，环境污染小，产品无毒无害，是绿色环保产品，有利于建筑行业的可持续发展。同时可以大力推广使用大掺量矿物掺合料，如粉煤灰、矿渣、钢渣等工业废料，实现大掺量矿物掺合料技术的可行性。

(6) 经济效益好，工程综合造价低于其他类型减水剂。

聚羧酸高效减水剂在使用时更方便、安全、高效，但也有一定的局限性，在施工生产中可能遇到下列问题：

(1) 聚羧酸减水剂比较敏感，掺量少不容易出来流动性，掺量一旦过大，就可能会出现离析、泌水及扒底的现象。因此聚羧酸减水剂的掺量一定要适宜。

(2) 用聚羧酸减水剂配制高强混凝土，还是难于解决混凝土黏度过大的问题。虽然用聚羧酸减水剂用来配制 C60 混凝土已经不是什么难事，但是高强混凝土黏度过大的问题一直不好解决。

(3) 水泥与聚羧酸减水剂之间的适应性不是很好，或者是聚羧酸减水剂缓释功能太强，可能会导致混凝土拌和物坍落度突然变大，滞后泌水。

(4) 硬化后表面有气泡。因为使用时为了便于施工，减水剂的掺量加大。因此要严格按配合比施工，改进施工工艺，加强施工管理。

(5) 混凝土凝结硬化慢。当减水剂的掺量加大或者是养护温度不够时，应延长养护时间。

#### 1.1.4 聚羧酸减水剂的作用机理

羧基 ( $-\text{COOH}$ )、羟基 ( $-\text{OH}$ )、氨基 ( $-\text{NH}_2$ )、聚氧烷基 ( $-\text{O}-\text{R}$ )<sub>n</sub> 等极性基团通过吸附、分散、润湿、润滑等表面活性作用，使得水泥颗粒分散并且具有流动性能，并通过减少水泥颗粒间摩擦阻力，降低水泥颗粒与水界面的自由能来增加新拌混凝土的和易性。羧酸根离子使水泥颗粒带上的负电荷在水泥颗粒之间产生静电排斥作用并使水泥颗粒分散，增大水泥颗粒与水的接触面积，使水泥充分水化。在扩散水泥颗粒的过程中，凝聚体所包围的游离水被释放，改善了混凝土的和易性，进而减少了拌和用水量。

支链的空间位阻作用也可以用来解释聚羧酸减水剂的分散作用，即高分子吸附于水泥颗粒表面，其伸展进入溶液的支链产生了空间位阻使粒子不能彼此靠近，从而使水泥颗粒分散并稳定。聚羧酸减水剂吸附在水泥颗粒表面，在水泥颗粒表面形成一层具有一定厚度的聚合物加强水化膜。水化膜层的强度取决于聚合物的亲水能力和亲水侧链的长度、亲水基团的浓度。当水泥颗粒靠近时，吸附层开始重叠，由此在颗粒之间产生斥力作用，重叠越多，斥力越大。聚羧酸盐系减水剂分子中含有较多的支链，当它们吸附在水泥颗粒表层后，可以在水泥表面上形成较厚的立体包层，从而使水泥达到较好的分散效果，在小掺量下即可起到显著的分散效果。聚羧酸系减水剂成梳状吸附在水泥层上，由于其空间作用使得水泥颗粒分散，减少凝聚。另外，聚羧酸减水剂的亲水性长侧链在水化产物中仍可以伸展开，因此聚羧酸减水剂受到水泥水化反应的影响较小，可以长时间地保持优异的减水分散效果，使坍落度损失减小，从而可以保持分散体系的稳定性。

#### 1.1.5 聚羧酸减水剂的相容性

按照《混凝土外加剂应用技术规范》(GB 50119—2013)，将经检验符合有关标准的聚

羧酸减水剂，掺加到按规定可以使用该品种外加剂的水泥所配制的混凝土（砂浆）中，如果能产生预期的效果就认为其与水泥的适应性是良好的；相反，如果不能产生预期的效果，则存在着不适应性。

### 1. 聚羧酸减水剂与水泥的相容性

(1) 水泥组成对相容性的影响。水泥的基本矿物组成会因为对聚羧酸减水剂的吸附能力的不同，直接影响到聚羧酸减水剂的适用性。铝酸盐矿物对聚羧酸减水剂的吸附程度大于硅酸盐相矿物，主要是因为  $C_3A$  对聚羧酸减水剂的选择性吸附使得吸附量显著增加，会降低减水剂的减水效果。因此，在聚羧酸减水剂掺量相同的情况下，在  $C_3A$ 、 $C_4AF$  质量分数较高的水泥浆体中，聚羧酸减水剂的分散效果差； $C_3A$  含量低而  $C_3S$  含量高的水泥与聚羧酸减水剂的适应性好。水泥中  $C_3A$  的含量越低，减水剂与水泥的适应性越好；当水泥中  $C_3A$  的含量高时，减水剂的使用效果较差。一些试验表明， $C_3A$  含量高的水泥，水化后将形成大量的钙矾石，需消耗大量的水，使混凝土的流动性度降低，所以需增加减水剂的用量，这是因为减水剂溶解后，优先选择性地吸附在  $C_3A$  或其初期水化物表面，从而使对其他粒子产生分散作用的有效的减水剂量相应减少。

(2) 水泥碱含量的影响。现代工程普遍采用纯硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥，而这类水泥的碱含量是比较高的。加上砂、石或外掺材料等也都带有一定数量的碱。碱含量对减水剂与水泥的适应性有很大影响，试验表明，掺量一样的同种减水剂，采用碱含量高的水泥，其水泥净浆的流动性就较差，塑化效果亦差。

(3) 水泥细度的影响。当水泥细度增加时，水泥比表面积增大，因此，就需要有更多的分散剂的分子吸附在水泥颗粒表面，才能达到预期的使用效果。水泥颗粒越细，其净浆流动稳定性越差，要有好的流动性，则所需的减水剂就增多。

(4) 石膏结构特征。石膏控制硅酸盐水泥的凝结时间与硬化速度，一般会以二水石膏、半水石膏、可溶性或不可溶性硬石膏（无水石膏）等几种形式存在。由于它们的溶解度和溶解速度是不相同的，在混合物  $C_3A$  与硫酸根离子之间的平衡将直接影响减水剂的使用效果。

### 2. 聚羧酸减水剂与矿物掺合料的相容性

由于减水剂的快速发展，掺合料越来越多地应用于混凝土中：粉煤灰和矿渣粉大量应用于中低等级混凝土中，硅灰大量应用于超高强混凝土中。

水泥中掺加粉煤灰，其颗粒形状多为球形，表面包裹着致密的玻璃相，吸水率也较小（优质粉煤灰），其微珠效应有助于增加新拌水泥基材料的流动性能。粉磨粒化高炉矿渣颗粒达到一定细度后可使其原有的粗糙的不规则外表面形状得到明显改善，并具有斥水作用，对减水剂的吸附作用也小。掺加粒化高炉矿渣可以适当改善水泥浆体的流动性。石灰石粉对减水剂的吸附作用也较小，但会加速 1h 初始水泥水化过程。另外，沸石和煤矸石对减水剂的吸附性较强，其相容性较差。

### 3. 聚羧酸减水剂与骨料的相容性

骨料的岩性及表面结构、骨料的含泥量及机制砂中的石粉含量都会影响骨料与聚羧酸减水剂之间的适应性，本书将重点介绍骨料的含泥量对聚羧酸减水剂性能的影响，并探索其机理，提出抑制黏土的方法；同时介绍不同品质骨料对掺聚羧酸减水剂性能的影响。对于机制砂中的石粉，目前争论不一，有的认为应该予以剔除，有的认为对和易性有利，本书将重点介绍典型石粉对掺聚羧酸减水剂混凝土性能的影响。

## 1.2 混凝土用骨料的技术发展

### 1.2.1 骨料的定义及分类

骨料是用于拌制混凝土或砂浆的砂、碎石或砾石的总称，即在混凝土中起骨架或填充作用的粒状松散材料。

普通混凝土用骨料，也称为集料，按骨料粒径分为细骨料和粗骨料。粒径大于4.75mm的颗粒称之为粗骨料，包括卵石和碎石。卵石是由岩石自然风化，水流搬运和分选，堆积形成的岩石颗粒。碎石是由天然岩石，卵石或者矿山废石经机械破碎，筛分制成的岩石颗粒。粒径小于4.75mm的骨料为细骨料，它包括天然砂和机制砂。天然砂是自然形成的，经人工开采和筛分的粒径小于4.75mm的岩石颗粒，包括河砂、湖砂、山砂、淡化海砂，但不包括软质、风化的岩石颗粒。机制砂是经土处理，由机械破碎、筛分制成的粒径小于4.75mm的岩石。

### 1.2.2 骨料中的常见问题

#### 1. 骨料的粒形与级配

2011年3月至5月期间，作者分别对东疆、南疆及北疆地区的卵石骨料进行了调研，一共取了11个样，经过筛分后，只有4个样级配满足国标的要求，所取的卵石骨料主要来源于当地的砂石厂及混凝土搅拌站。这也正好反映了现在的混凝土骨料生产厂的一些现状，很多骨料厂家不懂规范，不按规范去执行，导致现在的砂石骨料级配、粒形很差，满足不了规范要求。级配的不合理对混凝土和易性和耐久性影响非常大，不仅会增加单方混凝土的浆体量，对于混凝土的体积稳定性也十分不利。

在混凝土配合比设计中应优先选用连续级配。良好的骨料级配可以控制用水量。现代混凝土倾向于用户选择单粒级粗骨料，在混凝土搅拌站进行分仓存储，按合理级配计量下料。例如，选择5~10mm、10~20mm两个单粒级或5~10mm、10~16mm、16~25mm三个单粒级分仓存储，按低松堆空隙率和有利于和易性为原则，进行级配、计量、下料。这样可以有效保证混凝土粗骨料的良好级配。

《建设用卵石、碎石》(GB/T 14685—2011)将卵石、碎石按技术要求分为Ⅰ类、Ⅱ类和Ⅲ类。其中Ⅰ类适用于C60以上的混凝土；Ⅱ类适用于C30~C60的混凝土；Ⅲ类适用于C30以下的混凝土。已经将松堆空隙率列入粗骨料分级指标，见表1-1。

表 1-1

连续级配松散堆积空隙率

类别	Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类
空隙率 (%)	≤43	≤45	≤47

粗骨料的颗粒级配很重要，级配在很大程度上决定着混凝土配合比设计的技术路线。粗骨料级配良好时，松堆空隙率低，就能有效地减少水泥用量，从而节约资源，降低排放。例如美国、日本，粗骨料松堆空隙率在36%~42%。而我国粗骨料松堆空隙率一般在42%~50%，这就导致我国混凝土配制时砂率高，浆体多，水泥用量大，混凝土不仅成本

高，而且体积稳定性也较差。

对于细骨料而言，颗粒级配是指不同粒径砂相互间搭配情况。良好的级配能使砂的空隙率和总表面积均较小，从而使所需的胶凝材料浆量较少，并且能够提高混凝土的密实度，并进一步改善混凝土的其他性能。在传统混凝土中砂粒之间的空隙是由水泥浆所填充，为达到节约水泥的目的，就应尽量减少砂粒之间的空隙，因此就必须有大小不同的颗粒搭配。从图 1-2 可以看出，如果是单一粒径的砂堆积，空隙最大，如图 1-2 (a) 所示；两种不同粒径的砂搭配起来，空隙就减少了，如图 1-2 (b) 所示；如果三种不同粒径的砂搭配起来，空隙就更小了，如图 1-2 (c) 所示。

反映骨料质量的首要指标不是强度，而是级配和粒形。使用级配和粒形良好的骨料可以得到最小用水量的拌和物。可见骨料的粒形与级配同样重要。我国标准对粒形的要求太低，例如，《普通混凝土用砂、石质量标准及检验方法标准》(JGJ 52—2006) 中允许粗骨料针片状含量上限

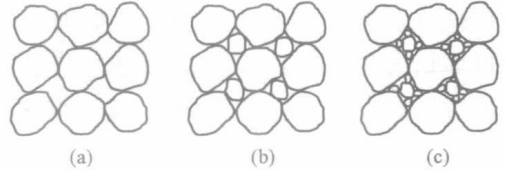


图 1-2 砂的颗粒级配

为 25%，这对我国骨料加工质量非常不利。碎石或卵石的针状颗粒是指颗粒的长度大于该颗粒的平均粒径 2.4 倍，片状颗粒是指颗粒的厚度小于该颗粒平均粒径的 0.4 倍。国外细长或者刀形颗粒应该尽可能避免，或者限制不超过骨料总质量的 15%。这不仅对粗骨料重要，而且对机制砂也同样重要。在欧美，扁平、片状骨料包括非常不规则的骨料的质量分数一般不超过 20%，而我国有时高达 80%。骨料粒形不好，直接导致浆骨比增多，对混凝土和易性、强度和耐久性都产生不良影响。例如，扁平、细长骨料宜在一个平面定向，在其下部有水空隙形成。粒形对混凝土抗折强度影响更大，尤其是在高强混凝土中。

目前这一状况有所改观，《建设用卵石、碎石》(GB/T 14685—2011) 对针片状指标的要求见表 1-2。其实，仅仅要求针片状含量对于改善骨料粒形是不够的，有些骨料虽然没有达到针片状颗粒的程度，但属于非常不规则骨料，对混凝土性能不利，今后还应对非常不规则骨料含量进行限制，对于提高粗骨料产品质量，更好地保证混凝土性能可以起到促进作用。

表 1-2 针、片状颗粒含量

类别	I	II	III
针、片状颗粒总含量 (按质量计,%)	≤5	≤10	≤15

对于机制砂，也需要控制粒形，这对于保证混凝土拌和物性能很重要。

## 2. 骨料中的含泥量

近年以来，由于基建工程量巨大，每年的砂石消耗量大，优质的砂石资源越来越少，多数砂石粒形和级配不够合理。另外，砂石中的含泥量偏高，这不仅降低了混凝土的强度和耐久性，增大了混凝土的干缩，而且泥土对掺减水剂的混凝土和易性有非常显著的影响，特别是聚羧酸减水剂。以北京地区为例，混凝土搅拌站和构件厂的砂石含泥量都在 5% 以上，有的砂石含泥量高达 10%，即使这样，多数地区的砂石原料还是供不应求。目前商品混凝土中虽然砂石含泥量较高，但为了节省成本，很少有企业用水对砂石进行冲洗，这样就导致很多掺聚羧酸减水剂的混凝土工作性不好或者坍落度损失过大，混凝土施

工性能不良及耐久性差<sup>[1-3]</sup>。聚羧酸减水剂减水率高，副作用小，作为提高混凝土施工性能的主要组分，是未来减水剂发展的主要方向，现已经越来越广泛应用于商品混凝土中。当混凝土体系中的含泥量较高时，会出现聚羧酸减水剂减水率不足、坍落度损失大等现象<sup>[1-4]</sup>。如何解决好黏土矿物与聚羧酸减水剂的适应性问题为聚羧酸减水剂能否大量推广使用的一个重要因素。

含泥量是混凝土用砂石骨料质量标准中一项常用的指标。由于砂石多为天然地方性材料，材质随成因、产地、采集、堆运等情况的不同而经常变化，常常会遇到含泥量超过标准规定的情形，甚至不得不舍近求远、停工待料或采取水力冲洗等办法，不仅增加费用，而且往往影响正常施工。因此，如何正确认识砂石含泥量及其对混凝土性能的影响，并针对具体情况采取相应有效措施是十分必要的。通常把砂石中含的“泥”定义为采用规定的试验方法可冲洗出的粒径小于某一规定数值的黏土、淤泥、尘屑。“黏土”一般是指岩石经长期化学和生物风化作用破碎、变质而形成的粒径在 0.005mm 以下的、以二次从生矿物质为主的微细颗粒。“淤泥”是指颗粒比砂小而比黏土大的土粒，其粒径范围在土力学、土壤学中规定为 0.05~0.005mm，是指岩石在机械或物理作用下形成的原生矿物质的细碎微粒。“屑”是指既非黏土也非淤泥的粒径小于某一界限的细碎云母片、非矿物性渣滓等，一般来说含量不多。

### 1.2.3 机制砂

细骨料的品质不仅直接影响新拌混凝土的工作性，影响混凝土的浆骨比，最终将影响混凝土的耐久性。我们长期使用的河砂技术优势是明显的，其具有光滑的表面，粒形良好，吸水性相对较小。尤其对于泵送混凝土的施工性能与硬化性能有利。但目前可用河砂级配不合理，且过细、含泥量高，影响混凝土强度与体积稳定性。随着优质河砂资源的枯竭，机制砂已经和正在成为混凝土生产的主要砂源。围绕机制砂加工产业的迅速发展，我们面临一个重大机会，如果我们做得好，中国混凝土骨料的质量将实现跨越性提高，这对中国混凝土产业和结构工程质量具有战略意义。

利用机制砂制备混凝土具有资源优势，可利用各种废弃资源，同时，表现出价格或成本差别较大的特点。机制砂采用机械化生产，可以做到颗粒级配合理，颗粒级配、粒形可调，当然，相对于河砂，机制砂粒形不够圆滑，颗粒尖锐有棱角，表面粗糙。同样砂率时表面积较大，总体看吸水性大于河砂。机制砂制备首先要严格选择母岩，禁止用风化严重的泥质砂岩或其他山岩加工机制砂，因为会严重影响混凝土和易性、强度和耐久性。控制办法就是检测其坚固性与压碎指标，不合格的不能使用。

伴随机制砂的生产和使用，就出现了石粉。石粉是小于 75 $\mu\text{m}$  的颗粒，但石粉与天然砂中的泥成分不同、粒径分布不同，在混凝土中所起的作用也不同，石粉与机制砂化学成分相同，适量石粉对混凝土是有益的。现代混凝土设计理念强调骨料之间空隙最小，密实度最高。石粉可以提高粉体密实度，配制中低强度等级混凝土时可以增加粉体用量，即在低水泥用量情况下，配制出工作性符合要求的混凝土。对于高等级混凝土，硅质石粉含量宜严格控制，如果是钙质石粉含量可以控制在 7%~10%，对降低拌和物黏性具有显著效果。

当然不是说所有石粉都可用，控制的关键指标是亚甲蓝值。亚甲蓝值是用于判定机制



砂中粒径小于  $75\mu\text{m}$  颗粒的吸附性能的指标。当亚甲蓝值较低时石粉需水行为好,对混凝土具有正面影响,反之,则负面影响大。总体上看,钙质石粉优于硅质石粉,原因在于其分散性好、吸附性低。出于混凝土结构耐久性的考虑,在低温硫酸盐环境中机制砂石灰石粉含量宜进行必要的控制。

GB/T 14684—2011 规定,一般情况下,石粉含量可以控制在 10% 以下,但当亚甲蓝值高于 1.4 时做如表 1-3 的规定。当亚甲蓝值高于 1.4 时建议冲洗掉石粉。

表 1-3 石粉含量和泥块含量 (MB 值 > 1.4 或快速法试验不合格)

类别	I	II	III
石粉含量 (按质量计,%)	$\leq 1.0$	$\leq 3.0$	$\leq 5.0$
泥块含量 (按质量计,%)	0	$\leq 1.0$	$\leq 2.0$

机制砂在全国得到迅速发展,北京、上海、重庆、天津都以国标为依据,制定了机制砂的地方标准,河南和贵州修订了机制砂的地方标准。建筑、交通等行业标准中增加和修订了机制砂的内容。目前,北京每年约 3000 万 t 的建筑用砂中绝大部分为机制砂。在已有的工程实践中,用机制砂已配制出了从 C10~C70 的普通混凝土和泵送混凝土,泵送最大高度达 400m,配制出跨度达 64m 的预应力混凝土梁。在试验室设计强度 C100 的机制砂混凝土,90d 实际强度达到 155MPa。机制砂已广泛应用在混凝土结构、砂浆和制品中,但在应用中应注意以下几个问题。

(1) 混合砂质量的控制问题。大部分地区都是由用户分别购入机制砂和天然砂,然后在使用时将两种砂按比例混合以后用于混凝土的配制当中。这种使用方法在很多地方取得了一定的效果,一定程度上缓解了用砂紧张的矛盾;然而,从质量控制的角度来看,混合砂的质量最后由用户自己进行把关,用户不仅对进场的机制砂和天然砂需要复检,还要对混合砂进行质量控制,由于混合砂的质量受天然砂和机制砂本身质量的影响较大,所以这种控制完全是被动和无奈的。

因此,应根据不同砂的颗粒级配及相关参数准确配制高品质的混合砂,尽量保证:①颗粒级配合理,粗细适中;②质量稳定,缓解优质天然砂资源匮乏的局面;③提高废弃资源的再利用率,保护环境。

(2) 机制砂的级配、粒形问题。机制砂因所用原材料的成分及石质、生产设备、工艺等因素影响,会在粒形、级配、坚固性、石粉含量等方面都有很大的差别,如果也简单和凑合使用就会产生明显不同。粒形和级配良好的机制砂配制混凝土需水量小,和易性好。

国标中在机制砂的技术要求中做出了明确规定。比如,用压碎指标来控制软质岩、风化岩,针片状颗粒含量、规定级配不合格的机制砂不允许使用。目前,利用石屑制成的机制砂很多,一些级配或粒形不合格的石屑作细骨料,使用结果是和易性很差,强度也不高,由此就认为机制砂不行或比不上天然砂,这是一种误解。机制砂与天然砂本质的区别就在于其多项指标都是要控制和可控的,所以只要生产工艺先进合理,控制严格,就可以生产出品质优良的机制砂。达不到机制砂技术要求的,不能迁就使用,否则,就很难保证使用效果。解决的办法就是要保证其基本的粒形、合适的级配与适量的石粉。

(3) 正确认识和使用石粉的问题。一些机制砂生产企业,为了使机制砂的外观好看或迎合用户的要求,就洗去石粉,这给机制砂石粉的利用带来了不利的影