

建筑施工工程师技术丛书

# 混凝土外加剂 原理与应用

(第二版)

张冠伦 王玉吉 孙振平 编著

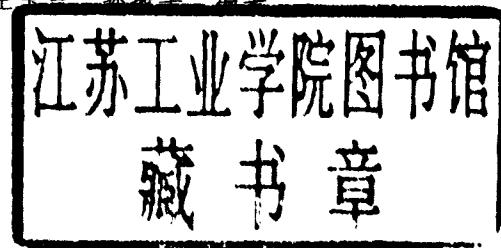


中国建筑工业出版社

# 混凝土外加剂原理与应用

(第二版)

张冠伦 王玉吉 孙振平 编著



中国建筑工业出版社

(京) 新登字 035 号

本书介绍了混凝土外加剂的定义、分类、性能、基本作用原理和在工程中的应用。重点论述了混凝土减水剂的性能及其应用技术。附录中列出了混凝土外加剂的技术标准和应用技术规范。

近年来，混凝土外加剂发展很快，应用越来越广泛。本书第二版对外加剂在混凝土工程中的应用增加了不少内容，以供读者学习、参考。

本书可供从事土木、建筑工程管理及施工、混凝土材料及制品的研究、设计、生产等方面的技术人员参考，也可供有关院校师生阅读。

\* \* \*

责任编辑：唐炳文

建筑施工工程师技术丛书

混凝土外加剂原理与应用

(第二版)

张冠伦 王玉吉 孙振平 编著

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

新华书店 经销

北京顺义县燕华印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/16 版；10 字数：265 千字

1996年6月第二版 1996年6月第二次印刷

印数：7,171—11,770 册 定价：16.00 元

ISBN 7-112-02554-0

TU·1959 (7635)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题，可寄本社退换

(邮政编码 100037)

## 第二版出版说明

建筑施工工程师技术丛书自1986年初版发行以来，深受在施工生产第一线的建筑施工工程师的欢迎。这些工程技术人员常年担负着繁忙而复杂的工程任务，无暇博览群书。这套丛书帮助他们用有限的时间，学习建筑工程的新技术，更新自己的知识结构，更好地适应现代化建筑施工技术的要求。因此，这套丛书对于在职科技人员的继续教育，起了积极地作用。同时，这套丛书也成为大专院校工民建专业学生的选修教材。

但是，丛书第一版出版至今已经八年。这八年的时间，在改革开放大潮的推动下，我国的建筑事业蓬勃发展，兴建了许多高新建筑，促使新材料、新工艺、新技术不断涌现，并形成了许多新的成套技术。在此期间，国家颁发了新的设计、施工标准规范。这些新的变化，使本套丛书第一版的内容已显得陈旧，不能满足建筑工程技术人员学习、更新知识的欲望。为此，我们组织了本套丛书第二版的修订。

本套丛书第二版，着重补充近几年我国建筑工程施工技术与管理方法的最新成果和成熟的施工经验，以及高新技术在建筑工程中的应用，适当介绍国外的最新技术，并按新颁国家标准、规范的要求进行修订。对第一版中存在的问题，本次修订时也尽可能一一作了订正。

我们希望本套丛书第二版，继续对现场施工工程师们学习新技术有所裨益。同时，我们也欢迎广大读者对本套丛书的内容提出宝贵意见，以便我们改进。谢谢！

## 再 版 前 言

混凝土是一类量大面广、已有二百来年历史的传统材料，预计在今后相当长的历史时期，它仍将是一类主要的建筑材料。混凝土已广泛应用于耸立云端的高层建筑、大跨度桥梁、水工大坝及海洋资源开发和核反应堆等土木建设工程项目中。因此，可以毫不夸张地说，天涯海角都有混凝土的存在，混凝土技术的进步已和近代物质文明紧密联系在一起了。新结构、新的施工技术，要求混凝土拥有调凝、早强、高强、水化热低、大流动度、轻质、低脆性和高耐久性等性能，同时要求制备能耗低、成本低、适于快速泵送施工和经济性良好的混凝土。上述材性及工艺目标的实现，往往离不开混凝土外加剂所作的“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。现在，愈来愈多的人承认外加剂是混凝土中除水泥、砂、石和水之外不可缺少的第五种组分，这的确是认识上的很大进步。但是，人们对外加剂的认识深度，当然不会相同，对掺外加剂混凝土的性能及应用技术方面，有待进一步深化，以便更有效地开发利用，期待在混凝土工程建设中取得更好的技术、经济效益。

本书着重论述混凝土减水剂的主要性能及其应用技术，同时对混凝土外加剂的发展、对水泥混凝土的基本作用原理以及对其他类型外加剂的特性也作了简要讨论。为方便查阅，特将相继颁布的混凝土外加剂技术标准和应用技术规范列于附录中。

在撰写本书过程中，笔者较注重吸收国内外同行们新近发表的在理论研究和应用技术方面的成果，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。

本书可供从事土木、建筑工程管理及施工、混凝土材料及制品的研究、设计、生产等方面的技术人员参考，也可供有关大专院校、中等专业学校、土建实验室工程师技术培训班的师生作为教材或教学参考用书。

在本书再版之际，笔者向曾为本书提供文献并给予热情帮助的专家、学者表示诚挚的谢意。本书的第二章及附录由王玉吉编写，9·4节由孙振平编写，其余章节由张冠伦编写。

混凝土外加剂技术发展日新月异，有些内容已较成熟和渐趋完整，但有些内容则还只有零星资料，限于笔者水平，再加上时间仓促，因此，错误和不妥之处在所难免，衷心欢迎读者批评指正。

# 目 录

<b>第一章 绪 论 .....</b>	<b>1</b>
1·1 混凝土外加剂的现状与发展 .....	1
1·2 混凝土外加剂的定义及分类 .....	4
<b>第二章 水泥混凝土材料 .....</b>	<b>7</b>
2·1 水泥 .....	7
2·1·1 硅酸盐水泥和普通硅酸盐水泥 .....	7
2·1·2 掺混合材料的硅酸盐水泥 .....	24
2·2 骨料 .....	27
2·2·1 骨料的作用和类别 .....	27
2·2·2 骨料的主要技术性质 .....	28
2·3 混凝土拌合用水 .....	39
2·4 混凝土外加剂 .....	39
2·5 混凝土的质量控制 .....	39
2·5·1 强度分布概率——正态分布 .....	40
2·5·2 强度平均值、标准差、变异系数 .....	41
2·5·3 概率分布函数 .....	42
2·5·4 强度保证率 .....	43
2·5·5 混凝土的配制强度 .....	44
2·6 普通混凝土的配合比设计 .....	44
2·6·1 新拌混凝土的和易性及其影响因素 .....	45
2·6·2 硬化混凝土的强度及影响因素 .....	46
2·6·3 混凝土配合比设计 .....	49
<b>第三章 混凝土减水剂的物理化学基础 .....</b>	<b>57</b>
3·1 物质表面的概念 .....	57
3·2 表面活性剂的基本性质和作用 .....	59
3·2·1 表面活性剂 .....	60

3·2·2 表面活性剂的基本性质和作用	61
3·2·3 几类表面活性剂基团对水泥水化的影响	69
3·3 水泥颗粒吸附减水剂后的物理化学性质	71
3·3·1 粉体粒子表面的吸附	71
3·3·2 水泥胶粒的动电性质	74
3·3·3 分散与凝聚	76
<b>第四章 混凝土减水剂</b>	<b>82</b>
4·1 减水剂对新拌混凝土的作用机理	83
4·1·1 塑化—减水作用	83
4·1·2 调凝作用	86
4·2 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	87
4·2·1 流变学大意	87
4·2·2 新拌混凝土的流变方程	89
4·2·3 新拌混凝土流变参数 $\tau_0$ 与 $\eta$ 的含义	90
4·2·4 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	91
4·3 减水剂对新拌混凝土性能的影响	92
4·3·1 对混凝土和易性的影响	92
4·3·2 对混凝土减水率的影响	96
4·3·3 对混凝土泌水性的影响	98
4·3·4 对水泥水化热的影响	100
4·3·5 对混凝土凝结时间的影响	101
4·3·6 对水泥水化过程中 pH 值的影响	104
4·3·7 对混凝土含气量的影响	105
4·4 减水剂对硬化混凝土物理力学性能的影响	106
4·4·1 对水泥石结构的影响	107
4·4·2 对混凝土抗压强度的影响	109
4·4·3 对混凝土抗拉强度的影响	112
4·4·4 对混凝土弹性模量的影响	112
4·4·5 对极限拉伸应变及泊桑比的影响	113
4·4·6 对收缩及徐变的影响	114
4·4·7 对疲劳性能的影响	118
4·5 减水剂对混凝土耐久性能的影响	121
4·5·1 对抗冻融性能的影响	122

4 · 5 · 2 对抗渗性能的影响 .....	125
4 · 5 · 3 对碳化及钢筋锈蚀的影响 .....	126
<b>4 · 6 常用的几类混凝土减水剂 .....</b>	<b>129</b>
4 · 6 · 1 木质素系减水剂 .....	129
4 · 6 · 2 萍藻酸盐系减水剂 .....	131
4 · 6 · 3 水溶性密胺树脂系减水剂 .....	135
4 · 6 · 4 其他类减水剂 .....	136
<b>第五章 混凝土引气剂及引气减水剂 .....</b>	<b>138</b>
5 · 1 引气量与气泡分布状态 .....	139
5 · 1 · 1 影响引气量的因素 .....	139
5 · 1 · 2 气泡分布状态及其影响 .....	144
5 · 2 引气剂对混凝土性质的影响 .....	145
5 · 2 · 1 对和易性的影响 .....	145
5 · 2 · 2 对泌水、沉降的影响 .....	146
5 · 2 · 3 对凝结硬化以及力学性质的影响 .....	146
5 · 2 · 4 对耐久性的影响 .....	147
5 · 2 · 5 掺引气剂混凝土的变形特征 .....	151
5 · 3 引气剂的应用 .....	152
5 · 3 · 1 应用范围 .....	152
5 · 3 · 2 注意事项 .....	153
<b>第六章 混凝土调凝剂 .....</b>	<b>155</b>
6 · 1 无机盐类调凝剂的作用原理 .....	155
6 · 1 · 1 电解质盐类对水泥-水体系凝聚过程的影响 .....	155
6 · 1 · 2 难溶电解质的溶度积规则 .....	157
6 · 2 速凝剂 .....	159
6 · 2 · 1 品种及组成 .....	159
6 · 2 · 2 速凝增强作用原理 .....	160
6 · 2 · 3 速凝剂对混凝土性质的影响 .....	163
6 · 2 · 4 速凝剂的应用 .....	164
6 · 3 早强剂（加速剂） .....	165
6 · 3 · 1 早强剂的分类 .....	165
6 · 3 · 2 氯化钙早强剂 .....	165
6 · 3 · 3 三乙醇胺复合早强剂 .....	171

6·3·4 硫酸盐复合早强剂	171
6·3·5 硫酸盐类早强剂对混凝土性质的影响	178
<b>6·4 缓凝剂</b>	<b>180</b>
6·4·1 种类及组成	180
6·4·2 缓凝剂作用机理假说	181
6·4·3 缓凝剂对混凝土性质的影响	182
6·4·4 缓凝剂的使用	183
<b>第七章 其他类混凝土外加剂</b>	<b>185</b>
7·1 膨胀剂	185
7·1·1 硫铝酸钙类膨胀剂	185
7·1·2 石灰类膨胀剂	186
7·1·3 铁粉类膨胀剂	186
7·2 防水剂	187
7·2·1 无机质防水剂	188
7·2·2 有机质防水剂	188
7·3 加气剂(发气剂)及泡沫剂	189
7·3·1 加气剂(发气剂)	189
7·3·2 泡沫剂	190
7·4 阻锈剂	191
7·5 碱—骨料反应抑制剂	191
<b>第八章 混凝土外加剂应用技术</b>	<b>193</b>
8·1 外加剂掺量	196
8·2 减水剂对水泥的适应性	199
8·3 减水剂掺加技术	200
8·3·1 先掺法	201
8·3·2 同掺法	202
8·3·3 后掺法	203
8·4 混凝土坍落度损失的控制	204
<b>第九章 外加剂在混凝土工程中的应用</b>	<b>208</b>
9·1 高强混凝土	208
9·1·1 高强混凝土的配制	209
9·1·2 高强混凝土的主要性能	218
9·1·3 高强混凝土的应用	221

9·1·4 施工注意事项 .....	224
9·2 中、低强度等级混凝土 .....	225
9·2·1 常温下外加剂的选用 .....	226
9·2·2 夏季和冬季施工用外加剂的选择 .....	227
9·3 大体积混凝土 .....	336
9·3·1 大体积混凝土中外加剂的作用 .....	237
9·3·2 应用实例 .....	240
9·4 高抗渗、低收缩混凝土 .....	241
9·4·1 短论 .....	241
9·4·2 普通防水混凝土 .....	245
9·4·3 引气剂防水混凝土 .....	250
9·4·4 减水剂防水混凝土 .....	252
9·4·5 三乙醇胺防水混凝土 .....	254
9·4·6 氯化铁防水混凝土 .....	255
9·4·7 膨胀防水混凝土 .....	256
9·4·8 高抗渗、低收缩混凝土 .....	262
9·5 泵送混凝土及流态混凝土 .....	268
9·5·1 泵送混凝土 .....	268
9·5·2 流态混凝土 .....	275
9·6 蒸养混凝土 .....	277
9·7 引气塑化砂浆 .....	279
附录 .....	282
附录 1 混凝土外加剂标准 (GB8076—87) .....	282
附录 2 混凝土防冻剂标准 (JC475—92) .....	283
附录 3 砂浆、混凝土防水剂标准 (JC474—92) .....	284
附录 4 混凝土膨胀剂标准 (JC476—92) .....	286
附录 5 混凝土泵送剂标准 (JC473—92) .....	287
附录 6 喷射混凝土用速凝剂标准 (JC477—92) .....	288
附录 7 混凝土外加剂应用技术规范 (GBJ119—88) .....	289
参考文献 .....	305

# 第一章 絮 论

## 1·1 混凝土外加剂的现状与发展

随着科学技术的不断发展，人们对混凝土的性能提出各种新的更高的要求。从本世纪 40 年代开始推广混凝土外加剂以来，它的进展不但从微观、亚微观层次改变了硬化混凝土的内部结构，并且在工艺过程中改变了新拌混凝土的结构。这对于混凝土技术来说，亦可称为是一次飞跃。

混凝土（包括砂浆及净浆）中合理掺加一定量的外加剂，可达到提高混凝土早期或各龄期强度、改善施工操作条件、降低水化热、调节凝结时间、改善泵送性、节约水泥用量和节能等目的。最早使用的外加剂主要为氯化钙、氯化钠和石膏等无机盐类。1935 年美国的 E·W·Scripture 首先研制成以木质素磺酸盐为主要成分的塑化剂。而混凝土外加剂的迅速开发和应用，还是在 60 年代开始。随着混凝土制品种类的日益增多，结构物的日益复杂并向大型化发展，出现了许多超大型的特种混凝土结构物（如海上钻采平台、大跨度桥梁、运输液化气的水泥船、贮油罐和大型钢筋混凝土塔等）。这些新型混凝土制品和特殊工程，仅仅依靠已有的振动、加压、真空等工艺已不再能满足施工的要求，迫切需要为混凝土制备及施工提供性能各异的多种外加剂。

据不完全统计，目前全世界混凝土外加剂产品已达四、五百种之多。北欧、日本、澳大利亚等国家已几乎在所有的水泥混凝土工程及制品中使用各种减水剂或其他外加剂。美国、加拿大、德国、俄罗斯、英国等国家，外加剂在混凝土中的使用率大致为

50%~80%，其他国家采用外加剂的比例也在与日俱增。在外加剂的添加方法上，也正在不断革新，有的采用在混凝土拌合时或拌合前添加的同掺法、先掺法，有的采用在混凝土拌合后经一定时间，才一次或分数次添加的后掺法，也有采用在制造水泥过程中添加的成为新品种水泥。从外加剂的功能和广泛被应用来看，当代混凝土材料与技术的发展与外加剂的开发和应用技术的进步是分不开的。

1962年日本花王石碱公司的服部健一博士等首先研制成以 $\beta$ -萘磺酸甲醛缩合物钠盐为主要成分的减水剂，简称萘系减水剂。这类减水剂具有减水率高、基本上不影响混凝土的凝结时间和引气量低（引气量小于2%）等特点，适用于制备高强（抗压强度达100MPa）或大流动性（坍落度可达20cm以上）混凝土。我国所生产的同类产品有NF、FDN、SN-2、UNF等品种。

1964年德国研制成磺化三聚氰胺甲醛树脂减水剂，简称密胺树脂系减水剂。该类减水剂与萘系减水剂同样具有减水率高、早强效果好、低引气量等特点，同时对蒸养混凝土制品和铝酸盐（主要为C<sub>3</sub>A）含量高的水泥混凝土适应性较好，能制备高强或大流动性混凝土。我国生产的同类产品有SM等品种。

60年代原苏联研制成一种由环氧氯丙烷与甲苯二胺聚合而成的水溶性环氧树脂外加剂，简称N089。这种外加剂对混凝土具有良好的增强效果，尤其能使混凝土的抗折强度显著提高。此外，也能使混凝土的抗裂、抗渗等性能得到显著改善。

美国、日本等国家为改善混凝土的和易性、耐久性及其他物理力学性能，广泛采用引气减水剂（Air Entraining Admixtures），简称AE剂。我国所生产的该类产品有CON-A、KF等引气剂和微沫剂。

为满足混凝土工程中速凝、早强、缓凝、引气等不同要求，各种有机及无机物复合的外加剂不断涌现。当然，目前应用最为广泛的还是木质素磺酸钙减水剂，即木钙减水剂。

由于萘系和密胺树脂系等高效减水剂对混凝土改性方面的重

要贡献，使减水剂成为继钢筋混凝土和预应力混凝土之后，混凝土发展史中又一次重大的技术突破。以高效减水剂的研制和应用为标志，混凝土技术进入由塑性→干硬性→流动性的第三代。

随着混凝土材料科学的发展，近代测试手段的采用，开展多学科的研究（界面物理化学、水泥化学、胶体化学、混凝土学等），使混凝土外加剂技术成为材料科学与工程的一个重要分支。

随着减水剂应用技术的发展，推动了混凝土新工艺的不断进步。混凝土中掺加适量的减水剂可制备自密实、大流动性混凝土，施工中可采用泵送浇注新工艺，生产效率大大提高。滑模及大模板施工工艺中采用复合早强减水剂不但可提高混凝土的早期强度，节省模板和加快模板周转，而且还可以使新拌混凝土具有较好的和易性，满足保水性和粘稠性等方面的要求。商品混凝土的迅速发展，减水剂起着十分重要的作用。

我国在 50 年代开始生产和使用以松香皂为主要成分的引气剂，以氯盐为主要成分的早强剂，以及以纸浆废液为主要成分的塑化剂。近 20 年来，国内的研究单位、高等院校和生产使用部门，相继从事混凝土外加剂的研究、开发和推广应用。据不完全统计，目前我国从事混凝土外加剂的生产企业已有 300 余家，产品牌号达 200 余个。可以说我国外加剂品种较齐全，研究和生产已具有相当高的水平，如高效减水剂和木质素磺酸钙减水剂已达到国外同类产品的先进水平并已有部分出口。在早强减水剂、防冻剂、速凝剂和膨胀剂等复配技术方面有所创新。总之，我国在混凝土外加剂的研究、生产、推广应用等诸方面已取得可喜的成绩。但总的来说，我国外加剂的应用范围还不太广泛，应用外加剂的水泥量仅占水泥总量的 20% 左右。北京、上海、广州等城市及水电工种中混凝土外加剂的使用量占整个混凝土量的 40% 以上。其中，重点工程已达 70% 以上。

由于近几年来混凝土外加剂的发展较为迅速，因而存在着盲目发展产品，不少生产企业技术及管理水平较低，某些产品的质量不够稳定，使用技术较落后等问题。所有这些问题，有待于从

事混凝土外加剂研究、生产和推广使用等各界人士去解决。相信不会太久，我国在混凝土外加剂的发展方面，必将出现一个崭新的局面。

## 1·2 混凝土外加剂的定义及分类

国际标准化组织 ISOTC71/Sc3 从 1980 年开始讨论了混凝土外加剂的国际标准。经在挪威奥斯陆和瑞士日内瓦二次会议后，提出混凝土外加剂的定义如下：

“在混凝土、砂浆、净浆拌和时或在额外增加的拌和操作中掺加等于或少于水泥重量 5%，使混凝土的正常性能得以按要求改性的一种产品”。

我国按国际标准化组织所提出的混凝土外加剂定义的原则，制订并颁布了国家标准 GB8075—87，其定义如下：“混凝土外加剂是在拌制混凝土过程中掺入，用以改善混凝土性能的物质。掺量不大于水泥重量的 5%（特殊情况除外）”。

按上述定义，混凝土外加剂与水泥混合材料有所区别。一般混合材料掺量均较大（远远大于 5%），并且大多在生产水泥过程中掺入。为满足水泥性能的特殊要求而掺加的少量物质，如调凝剂石膏和助磨剂等，一般都不划归为混凝土外加剂的范畴。

混凝土外加剂按其主要功能分为四类：

改善混凝土拌合物流变性能的外加剂。包括各种减水剂、引气剂或泵送剂等。

调节混凝土凝结时间、硬化性能的外加剂。包括缓凝剂、早强剂和速凝剂等。

改善混凝土耐久性的外加剂。包括引气剂、防水剂和阻锈剂等。

改善混凝土其他性能的外加剂。包括加气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、防水剂和泵送剂等。

混凝土外加剂的具体名称及定义如下：

**普通减水剂 (Water-Reducing Admixture)**: 在混凝土坍落度基本相同的条件下，能减少拌合用水量的外加剂。

**早强剂 (Hardening Accelerate Admixture)**: 加速混凝土早期强度发展的外加剂。

**缓凝剂 (Set Retarder Admixture)**: 延长混凝土凝结时间的外加剂。

**引气剂 (Air Entraining Admixture)**: 在搅拌混凝土过程中能引入大量均匀分布、稳定而封闭的微小气泡的外加剂。

**高效减水剂 (Superplasticizer Admixture)**: 在混凝土坍落度基本相同的条件下，能大幅度减少拌合用水量的外加剂。

**早强减水剂 (Hardening Accelerating and Water Reducing Admixture)**: 兼有早强和减水功能的外加剂。

**缓凝减水剂 (Set Retarding and Water—Reducing Admixture)**: 兼有缓凝和减水功能的外加剂。

**引气减水剂 (Air Entraining and Water—Reducing Admixture)**: 兼有引气和减水功能的外加剂。

**防水剂 (Water Repellent Admixture)**: 能降低混凝土在静水压力下透水性的外加剂。

**阻锈剂 (Anti—Corrosion Admixture)**: 能抑制或减轻混凝土中钢筋或其他预埋金属锈蚀的外加剂。

**加气剂 (Gas Forming Admixture)**: 混凝土制备过程中因发生化学反应放出气体而使混凝土中形成大量气孔的外加剂。

**膨胀剂 (Expanding Admixture)**: 能使混凝土产生一定体积膨胀的外加剂。

**防冻剂 (Anti—Freezing Admixture)**: 能使混凝土在负温下硬化，并在规定时间内达到足够防冻强度的外加剂。

**着色剂 (Colouring Admixture)**: 能制备具有稳定色彩混凝土的外加剂。

**速凝剂 (Flash Setting Admixture)**: 能使混凝土迅速硬化的外加剂。

泵送剂 (Pumping Admixture)：能改善混凝土拌合物泵送性能的外加剂。

混凝土外加剂分类如下：

