

PENGZHANGJI JIQI
BUCHANG SHOUSHUOHUNNINGTU

膨胀剂及其 补偿收缩混凝土

游宝坤 李乃珍 著

中国建材工业出版社

膨胀剂及其补偿收缩混凝土

游宝坤 李乃珍 著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

膨胀剂及其补偿收缩混凝土/游宝坤, 李乃珍著. —北京:
中国建材工业出版社, 2005.1

ISBN 7-80159-851-2

I. 膨... II. ①游 ②李 III. 膨胀水泥 IV. TQ172.74

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 137910 号

膨胀剂及其补偿收缩混凝土

游宝坤 李乃珍著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 12.25

插 页: 1

字 数: 303 千字

版 次: 2005 年 3 月第 1 版

印 次: 2005 年 3 月第 1 次

定 价: 27.00 元

网上书店: www.ecool100.com

本书如出现印装质量问题, 由我社发行部负责调换。联系电话: (010) 88386904

谨以此书

纪念中国混凝土科学一代宗师、我国膨胀剂和自应力
混凝土研究奠基人，中国工程院资深院士吴中伟教授



吴中伟院士（前右二），游宝坤（后左三）与部分中外专家
在北京国际水泥及混凝土学术交流会上的合影（1993年）

序

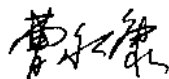
收缩是一般水泥混凝土的通病。水泥混凝土的收缩往往会产生裂缝。较宽较深的裂缝使钢筋混凝土中的钢筋发生锈蚀，缩短工程结构的使用寿命，裂缝又使工程发生渗漏，裂、渗成为使用水泥混凝土的工程结构中棘手的两大问题。因此，人们希望有一种减小收缩或者是能够膨胀的水泥。

1935年，法国人亨利·洛西（H. Lossier）研究成功了硅酸盐类膨胀水泥。但是由工厂生产的膨胀水泥很难适应各种工程及其所处环境的需要。20世纪60年代，日本率先开发成功并生产了膨胀剂，以外加剂形式在现场将膨胀剂掺入混凝土中搅拌，改变膨胀剂的掺入量就能调节混凝土的膨胀率。同期，中国建筑材料科学研究院的自应力混凝土项目组，曾将不同量的硅酸盐自应力水泥掺入砂浆或混凝土中，配制成膨胀水泥砂浆或膨胀水泥混凝土，用于工程防水、填缝和堵漏等。但是我国真正实际的膨胀剂是本书作者之一游宝坤教授等人于1974年研制的类似日本CSA的硫铝酸钙膨胀剂。

游宝坤教授从事膨胀水泥和膨胀剂的研究已40余年。1986年，游宝坤、吴万春与本书另一作者李乃珍教授级高级工程师等人，共同研制成功了UEA膨胀剂，并成为我国膨胀剂的主导产品。随后，在吴中伟院士支持下成立了“科龙抗裂防渗技术中心”，开展补偿收缩混凝土应用技术研究，开发出了补偿收缩混凝土结构自防水技术、超长钢筋混凝土结构无缝设计及施工方法和采用膨胀剂、掺合料同缓凝减水剂一起掺加的“三掺”方法的大体积混凝土裂渗控制技术，促进了我国各种膨胀剂的研制和应用，涌现出了游宝坤、李乃珍等一批学术带头人，使我国膨胀剂的推广应用达到了一个崭新高度，走在世界的前列。

然而，任何一种新材料、新技术的应用总有一定的局限性，在解决某些工程结构的裂渗方面，补偿收缩混凝土可与其他工程结构裂缝控制技术和纤维配合使用，定会受到事半功倍的效果。

《膨胀剂及其补偿收缩混凝土》一书，是一部既有理论知识又有丰富的生产、应用经验的著作，对膨胀剂的研究、生产与应用具有很高的参考价值和指导意义。



2004年9月

（曹永康教授，中国建筑材料科学研究院原副院长、中国硅酸盐学会混凝土与水泥制品分会理事长）

感 谢

这本著作包含老一辈专家和同事们的科研成果，它是集体智慧的结晶。我们特别感谢吴中伟、黄大能、曹永康、薛君珩、陈雯浩、赵宇平、苏慕珍等水泥混凝土化学专家提供的理论研究基础。十分感谢中国建材院的同事们，王延生、吴万春、韩立林、张桂清、顾亨吉、陈富银、黄春江、江云安、王栋民、吴兆琦、姚燕、隋同波、李光明、李应权、赵顺增、方瑞良、董同刚、张利俊、何丹、马丽媛、侯维红、周建启、凌良敏、夏京生、吴瑞、邵中军、王保安、刘立、白杰、丁锐、席耀忠、刘江宁、于发明、全欣、马魁宏、赵海洋、嵇琳、张淑珍等同志对膨胀剂的研制和补偿收缩混凝土的开发应用作出了不可磨灭的成绩。

1988年，中国建筑材料科学研究院成立科龙抗裂防渗技术开发中心，这是我国混凝土膨胀剂生产和科研单位的第一个联合体，国内知名建筑科研院所（所）参与了补偿收缩混凝土的研究与开发应用，作出了许多成绩，发表了许多论文，是这本著作的重要参考文献，为本书增添了生动实在的营养。其主要人员有：符萍芳、陈嫣兮、顾德珍、张耀凯、仲晓林、冯浩、叶宏临、杨思忠、陈恩义、廉慧珍、阎培渝、路来军、刘崇熙、吴超寰、林宝玉、胡玉初、周保卫、陆善后、顾政民、吴菊珍、金树清、刘莉芳、缪昌文、张栋林、陈鹏声、林文东、何玉珍、周爱如、屈志中、叶明、李明柱、李莉、刘松柏、方春霖、肖保怀、强令文、孟昭富、陈再富、谢友均、陈普法、李际春、王勇、赵炎龙、黄祖骥、李奕光、杨文武、曹洪翔、李为、朱艾路、戚积纶、刘复明、卓文仁、刘群贤、袁兵、葛鸿生、陈靖、冯旗、鲁统卫、周惠南、史如平、朱卫中、杨永健、卫亮、过寿先、冯金之、龙志谋、李光达、包科祥、张明征等，我们十分感谢他们的辛勤劳动和作出的成绩。

科研成果转化为生产力，离不开从事混凝土膨胀剂生产的企业家和技术人员，十分感谢他们提供了优良的膨胀剂和售后服务，使我国补偿收缩混凝土得到广泛的应用。其主要人员有：杨信符、雷秀英、纪创新、高振华、李广孝、王保全、刘绪光、赵学义、齐冬友、黄善良、罗嗣海、王振财、刘翰祥、王介仁、王志洪、韩兆华、冯心礼、潘先文、张志强、王民豪、邓崇宝、张顺宝、张荣祥、苏坤建、徐奇威、王勇、李德胜、张生、蒋圣华、段利生、卢坚、董兰女、丁小富、许明志、苑立东、张存让、彭云山、郑孔锡、苏广义、毛志新、傅永亮、蔡九德、鲁统卫、武新力、李群芳、闵宝琦、高德武、柯穗城、姜治邦等。

我们更为感谢难以数计的国内众多设计院（所）的建筑结构设计师和施工界的工程技术人员，在补偿收缩混凝土的开发应用中，他们给予了大力支持，提出过许多宝贵建议与技术观点。以膨胀加强带取代后浇带的无缝设计就是北京市建筑设计院为我们提出的研究课题，现今已成为补偿收缩混凝土应用的一个亮点，是我国首创的新技术。

我们希望从事科研、设计、生产、施工的同仁们相互支持，同心协力使混凝土膨胀剂和补偿收缩混凝土的应用技术推陈出新，不断取得更好的成绩。

作者

2004年10月12日

前 言

钢筋混凝土结构产生裂缝的原因很复杂。自从有水泥混凝土以来，裂缝问题一直困扰着人们，不论何种原因引起的体积不稳定，都能导致裂缝。但最常见的是在限制条件下因混凝土收缩而引起的开裂。国内外不少学者企图从不同角度解决收缩裂缝，但至今只有膨胀混凝土或称补偿收缩混凝土取得明显实效。补偿收缩就是用限制条件下的膨胀来补偿（抵消）这种收缩，从而减免裂缝的发生与发展。至于荷载裂缝当由结构设计来控制。在吴中伟院士补偿收缩混凝土理论的指导下，我国的学者对膨胀水泥、自应力水泥、混凝土膨胀剂及其混凝土性能研究和实用化取得了举世瞩目的成就，为建筑结构裂渗控制提供了新的技术途径。2003年，我国膨胀剂年用量达60万吨，居世界之首。广大混凝土科技工作者，迫切希望对膨胀剂与补偿收缩混凝土有比较全面、比较深入的了解，截止如今，我国还没有一部这一专题的著作，与补偿收缩混凝土发展的大好形势很不相称。在这种情况下，我们作为多年从事该专业科研与生产的老科技工作者，主动地承担了本书的编著责任，自2003年5月起至2004年5月，历时一年，终于定稿。

本书简要介绍了国内外膨胀水泥和混凝土膨胀剂的发展概况与生产技术，阐述了水化理论和膨胀原理，阐述了补偿收缩混凝土的最新理论和抗裂防渗原理，通过大量试验数据较详尽地介绍了混凝土的变形性能、强度性能及其他物理性能，介绍了补偿收缩混凝土的应用技术以及国内外近百项典型的的不同结构工程的应用实例。此外，收录了混凝土膨胀剂国家标准和应用技术规范，同时，提出了存在问题和发展方向。因此，本书基本反映了我国膨胀剂与补偿收缩混凝土的发展概貌。

本书共分十三章，第一、二、三、四、五、十一、十二、十三章由游宝坤撰写，第六、七、八、九、十章由李乃珍撰写。这本著作既是国内同仁研究、生产膨胀—自应力水泥和混凝土膨胀剂以及对补偿收缩混凝土研究和开发应用的技术结晶，也是我们数十年工作的技术总结。

补偿收缩混凝土是现代混凝土科学的一个重要分支，发展我国的补偿收缩混凝土是一种事业和责任。可以认为，本书是吴中伟院士《补偿收缩混凝土》专著（1979）的延伸，是理论与实践相结合的明证，希望本书的出版，能对补偿收缩混凝土的发展增添助力，希望能使读者有所裨益，希望今后能有更多的作者新著面世。愿以本书献给我国的混凝土科技工作者，献给我国膨胀剂和补偿收缩混凝土发展作出业绩的同事们和朋友们。

在本书的编著及出版过程中，得到中国建材工业出版社陈永山编辑的指导和关怀，得到北京中岩特材公司及石家庄市功能建材有限公司的大力支持，特致感谢。

由于作者水平有限，难免有疏漏与不当之处，敬请读者指正。

游宝坤 李乃珍
2004年10月12日

目 录

第一章 概论	1
第一节 膨胀水泥发展概述	1
第二节 混凝土膨胀剂发展概述	2
第三节 膨胀混凝土的研究与发展	4
一、膨胀混凝土类型	4
二、膨胀混凝土研究概况	5
第二章 混凝土膨胀剂的水化反应及其膨胀机理	8
第一节 膨胀剂的化学组成	8
一、硫铝酸钙类膨胀剂	8
二、氧化物类膨胀剂	10
第二节 钙矾石的物化性能及其膨胀机理	11
一、钙矾石的晶体结构	11
二、水化硫铝酸钙的生成条件	12
三、钙矾石的热稳定性	13
四、钙矾石在冻融循环下的稳定性	14
五、钙矾石的化学稳定性	15
六、钙矾石的膨胀机理	15
第三节 氧化钙膨胀机理	19
第四节 氧化镁膨胀机理	21
第五节 双膨胀源膨胀机理	22
第三章 补偿收缩混凝土基础理论	23
第一节 传统的补偿收缩模式	23
第二节 正确的补偿收缩模式	24
一、膨胀—收缩全过程中的各种变形	24
二、二种限制程度的补偿收缩模式	25
第三节 冷缩与干缩的联合补偿	27
第四章 补偿收缩混凝土裂渗控制技术	32
第一节 混凝土的收缩变形与裂缝	32
一、混凝土的收缩变形	32
二、混凝土的徐变	34

三、混凝土的变形与开裂	35
四、有害裂缝与无害裂缝	36
第二节 补偿收缩大体积混凝土抗裂原理	37
一、温差裂缝产生的原因	37
二、补偿收缩大体积混凝土抗裂原理	38
第三节 补偿收缩混凝土结构自防水原理	39
一、防水新概念	39
二、结构自防水的发展概况	40
三、补偿收缩混凝土结构自防水技术	40
第四节 补偿收缩混凝土无缝设计施工原理与方法	42
一、无缝设计的含义和理论依据	42
二、无缝施工方法	44
第五节 补偿收缩混凝土工程应用技术要点	46
一、补偿收缩混凝土的膨胀性能	46
二、膨胀加强带的设置	47
三、与补偿收缩混凝土相宜的配筋方式	48
四、施工与养护	48
五、裂缝事故分析与治理	49
第五章 补偿收缩混凝土抗裂计算	51
第一节 限制膨胀率设计	51
一、标准状态下限制膨胀率的数学表达式	51
二、限制膨胀率的影响因素	52
三、限制膨胀率多系数方程	54
第二节 限制收缩率计算	54
第三节 混凝土极限延伸值与徐变	55
第四节 大体积补偿收缩混凝土抗裂计算	56
一、中心最高温度计算	56
二、混凝土结构抗裂分析计算	57
第六章 混凝土膨胀剂的生产	59
第一节 混凝土膨胀剂产品大类	59
一、硫铝酸钙类膨胀剂	59
二、氧化钙类膨胀剂	60
三、硫铝酸钙—氧化钙类膨胀剂	60
四、膨胀剂产品的技术进步与发展动向	60
五、关于液态膨胀剂	62
第二节 膨胀剂的主要衍生产品	62
一、多功能混凝土膨胀剂	62
二、防水剂与防裂抗渗剂	63
三、灌浆与锚固材料	63
四、自应力剂与灌注桩膨胀剂	64

第三节 膨胀剂的原材料	64
一、铝质原料	64
二、硫质原料	66
三、钙质原料	66
第四节 膨胀剂的生产工艺	67
一、膨胀剂生产工艺流程	67
二、主要生产设备	68
第五节 膨胀剂质量控制	69
一、质量控制点分布	69
二、原材料的化学成分控制	69
三、生产过程的例行控制	70
四、成品检验	70
五、混凝土试验	71
第六节 膨胀剂细度的技术意义	71
一、比表面积对膨胀性能的影响	71
二、颗粒级配对膨胀性能的影响	71
第七节 膨胀剂配比设计	73
一、理论依据	73
二、理论配比计算与修正	74
三、确定产品配比的技术要点	75
第七章 试验方法	76
第一节 膨胀剂检验用基准水泥	76
一、基准水泥	76
二、B 法使用的类基准水泥	76
第二节 掺膨胀剂混凝土的试验规定	77
第三节 膨胀剂的细度测定	77
一、膨胀剂细度的表示方式	77
二、比表面积的测定	78
三、细度的测定	78
第四节 凝结时间的测定	78
第五节 膨胀剂限制膨胀率的测定	78
一、方法要点	79
二、注意事项	79
第六节 膨胀剂的强度测定	80
一、方法要点	80
二、注意事项	80
第七节 膨胀剂的化学分析	81
一、分析方法概述	81
二、出厂产品的化学分析	82
第八章 混凝土膨胀剂的性能	83
第一节 普通水泥的变形	83

一、水泥净浆的变形	83
二、水泥砂浆的变形	84
第二节 膨胀水泥与自应力水泥变形	84
一、膨胀水泥的变形	84
二、自应力水泥的变形	85
第三节 膨胀剂的变形性能	86
一、膨胀变形的主要影响因素	86
二、胀缩可逆性	90
三、膨胀指数	91
四、膨胀速度与长期体积稳定性	91
第四节 强度性能	92
一、自由强度与限制强度	92
二、膨胀剂掺量对强度的影响	92
三、长期强度	93
第五节 水化热	94
第六节 风化性能	94
第九章 补偿收缩混凝土的性能	96
第一节 新拌混凝土工作性能	96
一、砂浆流动度	96
二、混凝土坍落度	96
三、凝结时间	97
四、含气量	98
五、泌水性	98
第二节 普通混凝土的变形	98
第三节 补偿收缩混凝土的变形性能	99
一、膨胀变形的主要影响因素	99
二、膨胀速度和长期变形	108
三、膨胀落差	108
四、混凝土与砂浆的限制膨胀率关系	110
五、弹性模量	110
六、徐变	111
第四节 强度性能	111
一、抗压强度	111
二、粘结强度	114
三、其他强度	114
第五节 抗渗性	115
第六节 抗冻性	116
第七节 碳化试验	116
第八节 抗化学侵蚀性能	117
一、抗酸、碱侵蚀性能	117

二、抗硫酸盐侵蚀性能	117
第九节 耐磨性	118
第十节 膨胀剂与纤维的复合使用	118
一、钢纤维	118
二、化学纤维	119
第十一节 对碱-集料反应的影响	119
第十章 补偿收缩混凝土的制备与施工	120
第一节 补偿收缩混凝土配合比设计	120
一、配合比设计原则	120
二、限制膨胀率指标设计	120
三、膨胀剂内掺量设计	121
四、膨胀剂用量计算	122
五、配合比的调整与确定	122
第二节 原材料的选用	123
一、膨胀剂	123
二、水泥	124
第三节 施工与养护	125
一、混凝土的拌制	125
二、浇筑	125
三、养护	125
第四节 质量控制	126
第十一章 补偿收缩混凝土的工程应用	127
第一节 国外的工程应用	127
一、美国	127
二、前苏联	128
三、日本	128
第二节 中国的工程应用	131
一、建筑工程	131
二、水工工程	137
三、预应力工程	139
四、水电工程	142
五、地铁工程	144
六、桥梁和道路工程	148
七、核电站工程	151
八、体育场馆工程	152
九、港工工程	154
十、应用高性能混凝土的工程	156
十一、灌注桩工程	159
十二、二次灌注工程的应用	160
十三、在水泥制品中的应用	161

第十二章 补偿收缩混凝土的发展前景	163
第一节 膨胀剂生产的发展方向	163
第二节 补偿收缩混凝土的发展前景	164
第十三章 混凝土膨胀剂标准及应用技术规范	166
第一节 产品标准与有关规范简介	166
一、产品标准	166
二、有关规范	166
第二节 混凝土膨胀剂标准	167
第三节 混凝土膨胀剂应用技术规范	173
第四节 补偿收缩混凝土膨胀率及干缩率的测定方法	176
第五节 灌浆用膨胀砂浆竖向膨胀率的测定方法	177
第六节 混凝土膨胀剂应用技术规范条文说明	179
参考文献	183

第一章 概 论

普通水泥混凝土由于干缩和冷缩等原因，往往导致开裂和劣化。人们希望有这样一种水泥，它在凝结硬化时能产生一定量的膨胀，以抵消其收缩，从而消除因混凝土收缩而引起的各种弊端。从另一种角度，人们探索能否用水泥水化所产生的膨胀来张拉钢筋，以达到机械预应力的目的。

在水泥水化硬化过程中，能产生一定体积膨胀的混凝土通称膨胀混凝土，在钢筋限制下，其膨胀转化为预压应力。国际上一般按建立的预应力值大小划分，能在混凝土中建立 $0.2 \sim 0.7 \text{ MPa}$ 预压应力、以补偿混凝土收缩为目的的称为补偿收缩混凝土，能在混凝土建立 $1.5 \sim 6.0 \text{ MPa}$ 预压应力、以达到机械预应力为目的的称为自应力混凝土。

配制补偿收缩混凝土时，都用混凝土膨胀剂，也可用膨胀水泥；配制自应力混凝土时，都用自应力水泥，也可用混凝土膨胀剂。

第一节 膨胀水泥发展概述

关于膨胀和自应力水泥的发展历史，已有不少文献报导。通过实践和研究，人们逐渐认识到除了有各种因素会导致水泥混凝土收缩之外，确也存在着一些使水泥混凝土体积发生膨胀的物理化学变化。如海水侵蚀会使水泥混凝土膨胀，水泥中有过高的游离石灰或方镁石时也会使水泥混凝土膨胀、开裂以致破坏，对这些现象的深入研究和解释，孕育了膨胀和自应力水泥的诞生。

1890 年，凯特劳脱 (C. Candlot) 首先发现铝酸三钙和硫酸钙能形成钙矾石。

1892 年，米却利斯 (W. Michaelis) 提出钙矾石是造成硅酸盐水泥混凝土在含硫酸盐介质中产生膨胀、破坏的原因，即所谓的“水泥杆菌”。

1936 年，法国洛西 (H. Lossier) 是最早认识到钙矾石具有消除水泥收缩和产生预应力的学者，他发明了膨胀水泥。它由硅酸盐水泥、膨胀剂和矿渣组成，膨胀剂是用矾土、石膏和白垩土磨成生料再加以煅烧而制得，但未正式生产。

1958 年，美国的克莱恩 (A. Klien) 在此基础上开发了 K 型膨胀水泥，1964 年正式投入生产，通过在波特兰水泥熟料中加入适量的膨胀剂而制成。膨胀剂的配制和煅烧是使其中具有适量的无水硫铝酸钙 ($3\text{CA} \cdot \text{CaSO}_4$ ，简写 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)、 CaSO_4 和 CaO ，可以根据所需要的膨胀值调节膨胀剂的掺入量，以制得能够补偿收缩的膨胀水泥或自应力水泥。

美国还曾开发了一种以 C_3A 含量较高的硅酸盐水泥熟料为基体、适当增加石膏掺加量的 S 型膨胀水泥，但其性能不如 K 型膨胀水泥，1973 年后中止生产。

1945 年，前苏联 В. В. Михайлов 也根据铝酸三钙和硫酸钙能形成钙矾石的原理，研制成功不透水膨胀水泥。1955 年，他又发明 M 型膨胀水泥，它由硅酸盐水泥、铝酸盐水泥和石膏按一定比例共同粉磨而成。

上世纪 50 年代,前苏联的布德尼可夫 (Будников) 和克拉夫钦柯 (Кравченко) 发明了石膏矾土膨胀水泥,它由铝酸盐水泥和石膏共同粉磨而成。

上世纪 60 年代,前苏联库塔切拉德捷 (Кутацеладзе) 等研制成功用煅烧明矾石和石膏作膨胀组分的明矾石膨胀水泥。

我国从上世纪 50 年代起,研究和生产了多种类型的膨胀水泥。1957 年中国建筑材料科学研究院左万信等研究成功回转窑烧结法制造铝酸盐水泥,为各种膨胀水泥的研究与生产奠定了基础。50 年代末,以铝酸盐水泥为膨胀组分,先后研制成功石膏矾土膨胀水泥和硅酸盐膨胀水泥。60 年代初,研制成功以矿渣为基础的矿渣膨胀水泥。70 年代研制成功用于混凝土大坝的低热微膨胀矿渣水泥。

制造自应力混凝土压力管的自应力水泥,首先研制成功于类似 M 型膨胀水泥的自应力硅酸盐水泥。70 年代后,发明了基于低碱度条件下形成钙矾石相的两种新型自应力水泥,即自应力铝酸盐水泥和自应力硫 (铁) 铝酸盐水泥。

上世纪 70 年代,中国建筑材料科学研究院王延生、游宝坤、张桂清等用不煅烧明矾石和石膏为膨胀组分,研制成功明矾石膨胀水泥,成为应用于补偿收缩混凝土的主要膨胀水泥品种。此外,还研制成功以硅酸盐水泥为基础掺入少量氧化钙的浇筑水泥,和掺入少量氧化镁的镁质油井膨胀水泥等。

据资料报导,1973 年美国膨胀水泥的产量约 40 万 t,近年有所下降,前苏联膨胀和自应力水泥的产量约 40 万 t,我国膨胀和自应力水泥的产量约 20 万 t,全世界约 100 万 t 左右。

第二节 混凝土膨胀剂发展概述

混凝土膨胀剂 (Expansive Agent for Concrete) 是在膨胀水泥基础上发展而来的一种混凝土外加剂,在现场掺入硅酸盐水泥中可拌制成膨胀混凝土。日本是最先开发膨胀剂的国家,1962 年,日本大成建筑技术研究所购买了美国 A. Klein 的 K 型膨胀水泥专利,在此基础上,研制成功硫铝酸钙膨胀剂 (Calcium Sulfo-Aluminate, 简称 CSA),它是用石灰石、矾土和石膏配制成生料,经电融烧制成一种含有无水硫酸钙 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 、CaO 和 CaSO_4 的熟料,然后粉磨成膨胀剂。1969 年,日本水泥公司出售名为“阿沙那波卡”CSA 的膨胀剂。在水泥中内掺 CSA (等量取代水泥重量) 8% ~ 10% 可拌制成补偿收缩混凝土,内掺 15% ~ 25% 可拌制成自应力混凝土。

1970 年,日本小野田水泥公司开发成功石灰系膨胀剂,它是用石灰石、石膏和黏土配制成生料,经 1400℃ 左右煅烧成含有游离氧化钙 40% ~ 50% 的膨胀熟料,再经粉磨制成石灰系膨胀剂。它通过 CaO 水化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使混凝土产生膨胀,在水泥中掺入 7% ~ 10% 可制得补偿收缩混凝土。应该指出,由于 CaO 水化后的稳定性受许多因素影响, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的胶凝性和防渗性较差,抗硫酸盐侵蚀性能不良,石灰系膨胀剂在日本的销量呈下降趋势。

近年,俄罗斯、美国、澳大利亚、保加利亚等也开展了混凝土膨胀剂的研制,它们分别用含铝矿渣、含铝酸钙的工业废渣、硫铝酸钙熟料、煅烧明矾石和煅烧高岭土等作膨胀组分,膨胀源为钙矾石。

上世纪 90 年代后期, 美国的 P.K.Mehta 等为解决大体积混凝土温差裂缝问题, 提出在水泥中掺入 5% 的 MgO, 只要 MgO 煅烧控制在 900 ~ 950℃ 的温度范围内, 物料粒径在 300 ~ 1180 μ m, MgO 所产生的膨胀速率是符合补偿大体积混凝土冷缩要求的。1997 年日本电气化学工业公司推出“电化 CSA 100R”新型膨胀剂, 以 30kg/m³ 替代水泥, 使水泥的水化速度减缓, 抑制了温升, 在混凝土最高温度降至常温过程中, 由于 CSA 水化产生的膨胀能在温度下降时也会持续, 从而缓和温度下降的体积收缩, 防止大体积混凝土开裂。

我国从 70 年代进行混凝土膨胀剂的研究 1974 年, 中国建筑材料科学研究院游宝坤、邓慎操和陈全行等研制成功类似日本 CSA 的硫铝酸钙膨胀剂, 与日本电融法的区别是, 采用回转窑烧制法制成 CSA 熟料, 粉磨至比表面积为 2000 ~ 3000cm²/g 而制成膨胀剂。

1979 年, 安徽省建筑科研院金树青、刘莉芳等在明矾石膨胀水泥基础上研制成功明矾石膨胀剂 (EA-I), 由不煅烧明矾石与石膏粉磨而成, 在水泥中掺入 15% ~ 18%, 可拌制成补偿收缩混凝土。由于其掺量大、碱含量高, 目前已被淘汰。

1985 年后, 中国建筑材料科学研究院王延生、张桂清、江云安等研制成功氧化钙 - 硫铝酸钙型的复合膨胀剂 (CEA), 用含 t - CaO 为 40% ~ 50% 的膨胀熟料, 与明矾石和石膏粉磨而成。其后, 又研制成功用铝酸盐水泥熟料、明矾石和石膏磨制而成的铝酸钙膨胀剂 (AEA)。1986 年游宝坤、韩立林、吴万春和李乃珍等研制成功 U 型膨胀剂 (UEA), 用特制硫铝酸盐熟料、明矾石和石膏粉磨而成。UEA、AEA 和 CEA 二种产品均通过部级技术鉴定, 其中 UEA 膨胀剂及其应用获国家科技进步二等奖, UEA 和 AEA 是国内膨胀剂的主导产品, 生产厂家约 30 个, 占国内总销量的 80% 左右。

与此同时, 同济大学研制出早强型硫铝酸盐膨胀剂, 长江科学院研制出大坝混凝土膨胀剂。1985 年, 南京化工学院研制成功氧化镁膨胀剂, 用于水电站坝基混凝土。

1990 年, 山东省建筑科研院研制成功以明矾石和石膏为主原料的 PNC 膨胀剂, 1992 年, 山东省建材研究院研制成功 JEA 膨胀剂, 浙江工业大学研制出 TEA 膨胀剂, 江西省建材院开发了 HEA 膨胀剂等, 这些膨胀剂均属硫铝酸钙类, 掺量为 10% ~ 12%。

1992 年我国制定了《混凝土膨胀剂》(JC 476) 建材行业标准, 统一了试验方法和技术指标, 但对膨胀剂掺量和碱含量未作规定, 标准水平较低, 对质量较差的膨胀剂约束力不够。随着我国对混凝土碱 - 集料反应的重视, 1998 年对该标准进行了修订, 规定膨胀剂的碱含量 $\leq 0.75\%$, 标准检验时的内掺量不得大于 12%。1999 年, 为与国际接轨, 我国实施 ISO 水泥标准, 因此, 在 2001 年对该标准进行第三次修订 (JC 476—2001), 对膨胀剂质量提出了更高的要求。

以中国建筑材料科学研究院为代表, 对混凝土膨胀剂进行了深入持续的研究, 实现了产品的更新换代。中国建筑材料科学研究院分别以特制铝酸钙水泥熟料和铝酸钙 - 硫铝酸钙水泥熟料作为膨胀组分, 研制出掺量为 6% ~ 8% 的高性能膨胀剂 (UEA - H), 又名 ZY 膨胀剂。唐山北极熊特种水泥公司对硫铝酸钙水泥熟料进行改性, 将该熟料与石膏、石灰石磨制成 CAS 膨胀剂。石家庄市功能建材公司以铝酸盐熟料、硫铝酸盐熟料、石膏和分散剂磨制成 FEA 膨胀剂。天津豹鸣建材公司、重庆江北特材公司和南京特材公司等生产出了低碱低掺量 UEA 膨胀剂, 广西云燕特种水泥公司生产出了低掺量 AEA 膨胀剂。

20 年的努力, 我国混凝土膨胀剂的发展经历了高碱高掺、中碱中掺和低碱低掺的三个质量阶段, 如表 1-1 所列; 膨胀剂的主要组成列于表 1-2。

表 1-1 膨胀剂发展的三个质量阶段

阶 段	年 份	碱含量 (%)	掺量 (%)	品 牌 代 表
高碱高掺	1980~1985	18~20	15~20	EA-L
中碱中掺	1986~1997	0.80~1.0	10~12	UEA-I、UEA-II、AEA、CEA、PNC
	1998~2000	0.50~0.75	10~12	UEA-III、AEA、CEA、PNC、HEA
低碱低掺	2000~	0.25~0.50	6~8	UEA-H、ZY、CSA、FEA

表 1-2 我国主要膨胀剂的组成情况

膨胀剂品种	品 牌	基 本 组 成	标准掺量 (%)	碱含量 (%)	膨胀水化产物
明矾石膨胀剂	EA-L	明矾石、石膏	15	18~20	钙矾石
U-I型膨胀剂	UEA-I	硫铝酸盐熟料、明矾石、石膏	12	1.0~1.5	钙矾石
U-II型膨胀剂	UEA-II	硫酸铝盐熟料、明矾石、石膏	12	0.8~1.2	钙矾石
U-III型膨胀剂	UEA-III	硅铝酸盐熟料、明矾石、石膏	12	0.5~0.75	钙矾石
U-IV型膨胀剂	UEA-H	硫酸钙-硫铝酸钙熟料、石膏	8	0.3~0.5	钙矾石
铝酸钙膨胀剂	AEA	铝酸盐水泥、明矾石、石膏	8	0.5~0.7	钙矾石
分散性膨胀剂	FEA	铝酸盐-硫铝酸盐熟料、石膏、分散剂	8	0.5~0.7	钙矾石
复合膨胀剂	CEA	石灰系熟料、明矾石、石膏	8	0.5~0.7	氢氧化钙、钙矾石

我国膨胀剂开发较晚,1990年销量为1.8万t。随着掺膨胀剂的补偿收缩混凝土结构自防水、超长结构无缝设计和施工方法以及大体积混凝土裂渗控制三大应用技术的推广,膨胀剂的销量逐年递增,1994年达18万t,1998年达30万t,2003年达60万t,居世界同类产品之首,见图1-1所示。

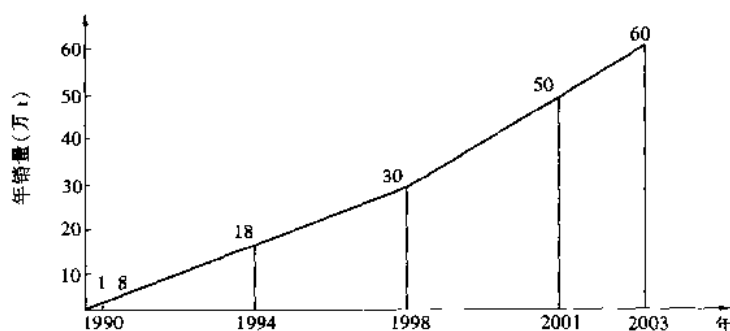


图 1-1 混凝土膨胀剂的年销量增长趋势

第三节 膨胀混凝土的研究与发展

一、膨胀混凝土类型

研究膨胀混凝土的目的,一是为了减免普通混凝土的收缩开裂,二是探索能否利用水泥水化所产生的膨胀来张拉钢筋,以简化预压应力工艺。在20世纪30~60年代,随着各种膨