

建筑工程情报资料

第8505号

内部资料

出国参观考察报告

(瑞典混凝土外加剂及硅粉应用技术)

一九八四年八月

前 言

1983年12月3日—12月22日，城乡建设环境保护部科技局派出了“混凝土外加剂技术考察组”赴瑞典进行了为期十七天的专业考察。参加考察的单位和人员有科技局陈丽英、上海市建筑科学研究所陆继光，重庆建筑工程学院丁济新等三位同志。

这次考察的主要内容是了解有关瑞典混凝土外加剂的科研、生产、管理情况和混凝土掺合料（硅粉等）的研究应用情况。参观了瑞典水泥混凝土研究所，瑞典国家试验研究所，AB公司的混凝土外加剂生产厂以及应用外加剂的混凝土搅拌站与建筑工地等。通过这次考察，较系统地了解瑞典混凝土外加剂，硅粉等应用技术的发展状况，促进了我国与瑞典同行的相互了解，并增进了两国人民间的友谊。回国后，我们将在瑞典期间的所见所闻以及瑞方赠送的资料加以综合整理，供国内建筑界同行参考。由于我们考察时间短暂，见闻有限，不妥之处望能批评指正。

城乡建设环境保护部科技局“赴瑞混凝土外加剂技术考察组”

一九八四年八月

目 录

一、瑞典混凝土外加剂应用的概况	(1)
二、瑞典混凝土外加剂科研动向	(2)
1、木质素磺酸盐减水剂的改性	(2)
2、缓凝剂选择及混凝土凝结时间的测定方法	(2)
3、流动混凝土的应用技术研究	(2)
4、早强剂、加气剂以及冬季混凝土施工的研究	(3)
三、瑞典混凝土外加剂的生产与产品	(4)
1、外加剂的生产设施	(4)
2、外加剂的主要品种	(4)
3、外加剂产品的管理	(7)
四、硅粉的性能与应用技术	(9)
1、硅粉的基本性能	(10)
2、掺硅粉混凝土及其应用	(11)
3、硅粉的运输与装卸	(13)
五、混凝土中钢筋的锈蚀试验研究	(13)
1、影响钢筋锈蚀的因素	(13)
2、钢筋锈蚀的测试方法	(16)

一、瑞典混凝土外加剂应用的概况

当前世界一些先进国家在混凝土中应用外加剂的情况,根据瑞典1982年资料可分三类:
广泛应用的国家:掺外加剂的混凝土占混凝土总量的75—90%。这类国家有挪威、日本、美国和澳大利亚。

具有一定应用规模的国家:掺外加剂的混凝土占混凝土总量的40—75%,这类国家有丹麦、瑞典、西德、苏联。

少量应用的国家:掺外加剂的混凝土占混凝土总量的10—40%,这类国家有英国、法国、意大利和芬兰。

目前瑞典有外加剂生产厂及销售公司共十四家(其中七家为外国公司,分别属于挪威、丹麦、比利时、芬兰、奥地利等)。

外加剂产品可分为五大类88个品种,即引气剂18种、减水剂32种、超塑化剂24种、早强剂6种、缓凝剂8种。

一九八二年瑞典全国混凝土生产量为650万立方米,其中有383.5万立方米使用了外加剂,占混凝土生产总量的58%,如扣掉掺氯化钙的混凝土外,则掺外加剂混凝土量占总量的43.6%(见表1)

瑞典使用各类外加剂的混凝土量

表 1

外 加 剂 品 种	使用外加剂混凝土量(万米 ³)	所 占 比 例 (%)
引 气 剂	5 7 . 5	8 . 9
减 水 剂	1 6 0 . 0	2 4 . 6
超 塑 剂	5 1 . 0	7 . 8
缓 凝 剂	1 5 . 0	2 . 3
合 计	2 8 3 . 5	4 3 . 6

*注:不包括掺氯化钙为基础的早强剂混凝土。

瑞典混凝土外加剂应用特点:(1)瑞典外加剂种类虽多,但在实际工程中广泛应用的为引气剂、减水剂(超塑化剂)及早强剂三种。由于瑞典地处北欧,气候寒冷,在外墙及道路桥梁等工程中应用要求混凝土有一定的耐久性,混凝土应具有一定的含气量,所以引气剂的使用量较大,为了配合冬季施工的需要,经常采用混凝土早强剂与减水剂复合使用。

(2)瑞典有三个水泥厂,年生产能力为320万吨。由于市场需求量较少,实际年生产量仅为220万吨。该国使用外加剂的目的主要是为了改善混凝土施工性能和使用性能,如提高混凝土的耐久性,抗渗性以及改善工人劳动条件,节约劳动力。

(3)瑞典各工地使用的混凝土大多为商品混凝土。82年全国各地有预拌混凝土厂215个,

年产混凝土350万立方米；预拌厂具有较好的使用外加剂的条件，加料设施完善，因此可以稳定准确地使用外加剂，保证混凝土质量。

二、瑞典混凝土外加剂科研动向

该项研究工作主要在瑞典水泥混凝土研究所进行。该所成立于一九四二年，现有职工43人，分成研究、咨询、服务三个部门。主要任务是进行水泥、混凝土及有关材料的基础研究与应用技术研究；培养研究人员及技术人员；交流情报及咨询服务；参加国内、国际标准的制定工作。研究规划及研究课题主要由瑞典建筑研究委员会（BFR）和瑞典技术发展局（STU）以及水泥混凝土研究基金会等科研经费提供单位共同商量确定。因此科研项目一般是密切结合水泥混凝土生产与应用的需要。近年来，该所开展有关混凝土外加剂方面的主要课题有以下几个：

1、木质素磺酸盐减水剂的改性

进行木质素磺酸盐中不同分子量的组分对新拌混凝土性能影响的试验研究，以探索提高木质素磺酸盐减水剂性能（缩短缓凝时间，增大减水率）的技术措施。CBI与乌普萨拉大学合作，在试验室用凝胶色谱法对不同分子量的木质素磺酸盐进行分离，随后用不同分子量（M小于1000，1000~5000，5000~10000，10000~50000，大于50000等五种）的木质素磺酸盐掺入水泥净浆以及混凝土中进行试验，发现低分子量木质素磺酸盐质量较差，应予排除。但是在工业生产中如何进行分离仍处于试验阶段。他们准备从芬兰引进压滤法分离木质素磺酸盐的技术专利，除去低分子量的组分，使木质素磺酸盐减水剂中的含糖量降低到2%以下。

2、缓凝剂选择以及凝结时间的测试方法

为了满足滑模施工以及混凝土施工接缝的要求，需要用缓凝剂延长凝结时间。CBI对多种类型的混凝土（木质素磺酸盐类，羧基羧酸类以及磷酸盐类）进行了不同水泥品种适应性的比较试验，得出有效地控制混凝土凝结时间的缓凝剂是磷酸盐。例如气温35°C时，混凝土掺入磷酸盐类缓凝剂1、2、3%，其缓凝时间分别为10.5、23、33小时。而木质素磺酸盐

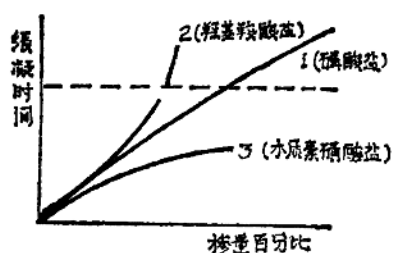


图1 缓凝剂对凝结时间的影响

即使增大掺量仅能延长缓凝时间20小时左右，同时掺磷酸盐缓凝剂的混凝土28天强度不仅不降低，且能提高5~15%（见图1）。

在缓凝剂对混凝土凝结时间影响的测试方法研究中，进行了混凝土坍落度、贯入阻力以及混凝土温度变化的对比试验。结果得出混凝土温升与混凝土凝结时间有较好的线性关系，可根据混凝土温升，用测温的自动记录装置方便地得出混凝土凝结时间。

3. 流动混凝土的应用技术研究

瑞典的流动混凝土用量约为预拌混凝土量的10%，并有日益增长的趋势。在瑞典流动混凝土的定义是：采用审定合格的超塑化剂，使坍落度增至为150~260毫米或扩散度增至到450~660毫米的混凝土。他们将流动混凝土分为三种：a. 半流动混凝土 坍落度150~200毫米或扩散度为450~530毫米；b. 全流动混凝土 坍落度200~240毫米或扩散度为530~620

毫米；c. 特种流动混凝土 坍落度 >240 毫米或扩散度为 >620 毫米。最常用的是前两种，只有在个别情况下，并需经过试验方可采用特种流动混凝土。

为了防止流动混凝土在运输过程中发生混凝土离析，规定混凝土混合物中必须保证细颗粒含量（指水泥及细集料中 0.25 毫米以下颗粒）不得低于规定的数量。其具体规定为：当粗集料最大颗粒粒径为 32 毫米时，要求半流动、全流动、特种流动混凝土的细颗粒含量分别不少于 350 、 400 、 450 公斤/米³，而对于粗集料最大粒径为 16 毫米的，则其相应的数值为 390 、 440 和 490 公斤/米³。为了使混凝土有较好的稳定性，还要求降低粗集料含量 $2\sim6\%$ 。

为了评定流动混凝土坍落度的变化情况，提出了流动时间（即坍落度损失的时间）的概念，即混凝土坍落度减少三厘米或扩散度减少六厘米所需要的时间。采用瑞典水泥试验结果，其流动时间当温度在 20°C 时，对三聚氰胺类外加剂为 $1/4\sim3/4$ 小时，对萘系减水剂为 $1/2\sim1$ 小时，对木质素磺酸盐类为 $3/4\sim1\ 1/4$ 小时，为了克服掺入减水剂，特别是加入三聚氰胺类超塑剂后坍落度损失较快的问题，他们除了在生产工艺上进行改革（如采用在施工现场加超塑剂）外，还采用超塑化剂与缓凝剂，复合使用。（见图2）。

流动混凝土的运输采用敞篷式运输车或搅拌车进行。其中，全流动混凝土用敞车运输时必须增加细颗粒含量，且运输距离限制在 10 公里以内，而对特别流动混凝土，则必须采用搅拌车运送。

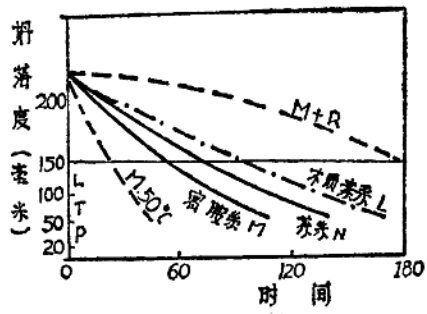


图2 掺外加剂混凝土坍落度的损失

对于流动混凝土稳定性的评定方法，是采用 150 毫米立方体试件，在维勃（Vebe）仪上振动后测定其砂浆层厚度与空白混凝土进行比较，加以评定。根据试验，掺外加剂的混凝土坍落度为 20 厘米时振动 120 秒，砂浆厚度为 28 毫米，而同样坍落度空白混凝土则为 40 毫米。

根据资料介绍采用流动混凝土可提高劳动生产率，减轻劳动强度，增加生产能力，减少工时，降低噪音。所生产的混凝土结构质量好，采用泵送时对泵的磨损小。但是在经济上虽然由于生产率增加，减少工时，节约了部分成本，但由于减水剂费用较高，一般略高于普通混凝土。目前流动混凝土在瑞典广泛使用于地坪，墙体及钢筋密集的构件施工中。

4. 早强剂、加气剂以及冬季混凝土施工的研究

瑞典地处北欧，冬季时间长，如何保证冬季施工的质量是一个需要认真对待的问题，也是瑞典重点的研究课题。目前在冬季施工方面主要采用热拌混凝土；预拌混凝土的温度由预拌混凝土厂根据所供应场地距离确定，到现场混凝土浇注温度可达 30°C 。配合使用三聚氰胺超塑化剂和氯化钙（用于内墙、地板）用量为水泥重的 1.2% 及 1.5% 。

在现场浇注振捣后，采用加热保温，使混凝土强度继续增长。措施有：模板保温，在钢模板外衬有厚度为 50 毫米的聚苯乙烯泡沫塑料隔热层。在浇注后的混凝土表面复以 10 毫米聚苯乙烯泡沫塑料，防止混凝土热量损失，同时采用红外线加热方法使混凝土保持一定温度。经过这些保温措施，混凝土在浇注一天后其温度仍可保持在 10°C 左右。使混凝土强度尽早达到 5 兆帕，保证不因早期冰冻而引起破坏。

为了保证混凝土的耐久性，主要是抗冻性，瑞典有关标准要求对在严寒条件下使用的混凝土其含气量应不低于 4.5% 。因此，在混凝土中广泛应用引气剂，以满足抗冻的要求。

根据研究,由于实际使用中混凝土在加入引气剂后其原始含气量可达到标准要求的4.5%,但采用振捣器密实后,实际含气量往往低于这一水平。所以,对于采用文沙树脂引气剂混凝土,在采用振动台捣实成型试件时要求含气量不低于5.5%,采用5厘米直径插入式振捣器时含气量不低于4.5%,而在采用插入式振捣器振捣后又用振动台成型的试件,其混凝土含气量应大于5%。由于文沙树脂与超级塑化剂复合使用引起的含气量和气孔系统的变化,上述对空气含量要求的三种情况下,分别为8.5%、7.5%、6%。

三、瑞典混凝土外加剂的生产与产品

1. 外加剂的生产设施

这次考察我们到了马尔默市瑞典一家最大的外加剂厂(该厂属于水泥AB公司,公司是综合性企业下设水泥厂、石灰厂及外加剂厂)。该厂的外加剂生产需要的原材料品种较多,他们在生产中主要采取复合技术,原材料由世界各地选择最优品种购入,生产厂只进行配料、混合、搅拌、包装和进行少量的简易反应。可以生产出对产品质量有保证的,性能稳定的产品,该厂产品有50种(其中粉状产品35种,液状产品15种)日产量为10~20吨,年产2000吨。生产厂房及仓库面积共约600平方米,液状产品车间主要设备为大型混合装置,4000公升反应釜4个,30000公升储罐两个;粉状产品车间有一台卧式粉状混合装置以及两台包装机(袋装及罐装各一),生产工人4名,负责两个车间的生产,另有5名试验研究人员负责控制产品质量,进行产品检测和对用户需要的产品进行研究。每月生产计划包括产品品种和数量都是根据水泥公司销售计划而定,具有较大的灵活性。

2. 外加剂的主要品种

(1) 引气剂:(BARRA 55L)为棕色液体,密度 1060kg/m^3 ,酸碱度(pH值)12,能溶于水。它是以树脂为基础的引气剂,能在混凝土中引入微小气泡($20\sim 100\mu$),能提高混凝土的抗冻融性能。实验室试验和工程中的试验得出下列图示掺与不掺BARRA55混凝土冻融试验结果。

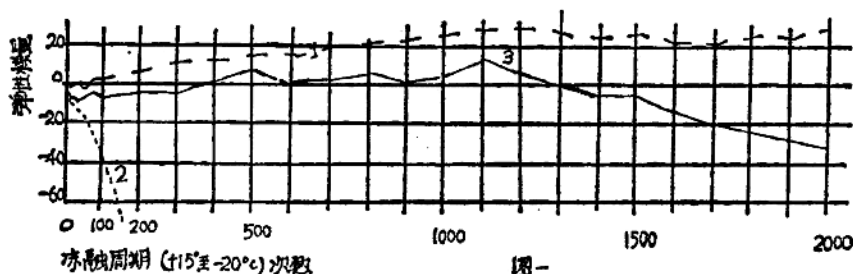


图3 掺BARRA55混凝土冻融试验

- 1—存放于水中时弹性模量的变化
- 2—不掺外加剂混凝土冻融试验原弹性模量的减少
- 3—掺BARRA55混凝土在不断续冻融试验时的变化

图3 波特兰水泥250的抗冻性,集料最大颗粒尺寸120毫米

由图可见,不掺外加剂混凝土弹性模量在110冻融周期后即降至50%以下,而掺BARRA—55的混凝土在2000次冻融循环后下降仅30%。同时可改善混凝土的稳定性。增加抵抗解冻

盐和侵蚀水作用，可用于道路、桥梁、机场跑道等。使用时与搅拌水一起加入，用量取决于所要求的空气含量，水泥组成及成型时的温度（温度升高10℃，引入空气量可增加1%）。具体用量，需经试验确定，通常用量为水泥重量的0.03~0.05%，有少量塑化作用，可节约用水量5~8%。

(2) 减水剂 (Barra YP) (液状) pH-7

瑞典减水剂以木质素系减水剂为主，它能改善混凝土的工作度及稳定性，减水率可达15~20%。可用于泵送混凝土，适用于施工场地狭窄及钢筋密集的结构构件，也可用于制品浇注，水下浇注及地板找平。使用时与拌合水一起加入，其用量为水泥重量的0.3~1.0%。同时，许多木质素系减水剂的缓凝作用，特别是无意中采用过多的数量时，会产生一定的危险，造成工程质量事故。但是，可以采用适量的促凝剂复合来加以控制。这些促凝剂或是起催化作用，或是直接与水和水泥起作用。

例如BARRAPLAST02，以硬脒和无机盐为基础的塑化剂，它对凝结和硬化过程几乎没有作用，此处采用的仍然是低塑性混凝土（集料0~30毫米），每米³300公斤波特兰水泥，对所有用量，减水率约为8%，由图4可见，甚至在20倍常规用量时，24小时和90天之后，强度均有增加。

(3) 超塑化剂 (Flyttillsats V20)

半合成的以三聚氰胺树脂为基础的外加剂。系红色液体，容重1120kg/m³、pH值-8，能溶于水，也有粉状产品，有少量缓凝作用，但能加速强度的发展，可与引气剂复合作用，其用量为水泥重量的1.5~3.0%。其主要特点是掺有这种超级塑化剂的混凝土坍落度损失很小。见下表。适用于泵送混凝土狭窄的工作面和钢筋密集的结构中，也可用于地坪及水下浇注。

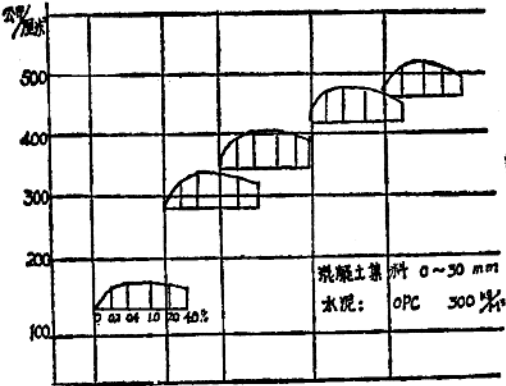


图4 BARRAPLAST02对强度的影响

掺超级塑化剂混凝土的坍落度变化 表2

	坍落度变化 (cm)			
	15分钟	45分钟	75分钟	105分钟
未 掺	8.0	6.0	5.0	4.0
掺2.5%	24.0	23.0	21.0	19.0

* 水泥用量kg/m³，水灰比0.69~0.70

(4) 缓凝剂: (Barralent R)

粉状或液状pH值-7，其缓凝可达48小时，适用于滑模施工，浇注整体结构，道路工

程，可用于施工缝。由图一5、图一6可见，缓凝作用与温度及水泥品种有关，缓凝时间取决于缓凝剂的用量，如当缓凝剂用量为1%，气温为20℃时，缓凝时间可达8小时，如用量为2%，则缓凝时间达15小时。并可提高混凝土的后期强度。7~10天时的强度与空白混凝土相等，28天时其强度可高于空白混凝土5~15%。其适宜用量为0.3~1.5%（最大掺量不超过3%）。

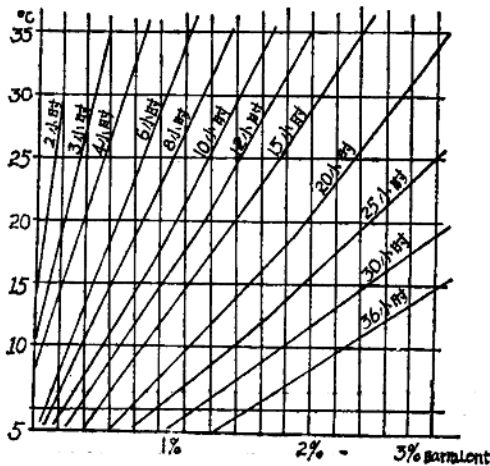


图5 混凝土缓凝时间与缓凝用量温度的关系

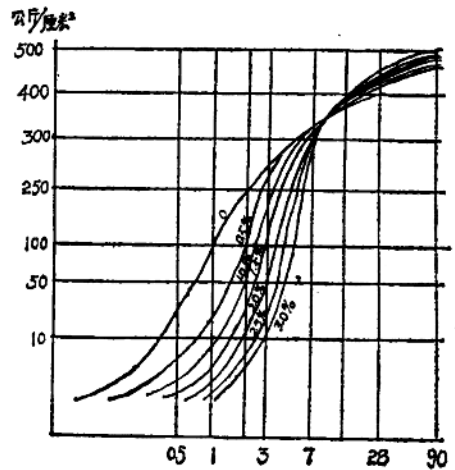


图6 混凝土强度与掺量关系

(5) 防冻剂

氯盐，特别是氯化钙多年来被用作抗冻外加剂的早强成份，目前许多国家中禁止采用，因为它对钢筋混凝土或予应力混凝土有锈蚀作用。已经进行了许多研究来生产无氯防冻剂，例如，碱性盐、铝酸盐、硅酸盐、硫酸盐和硝酸盐。Cementa公司研制成无氯防冻剂BARRAFROST。为了试验BARRAFROST的效果，对掺与不掺这一防冻剂的多种混凝土在不同温度下强度发展进行了研究。为了简化起见，只介绍-6℃以下P300混凝土的试验结果。（图7）

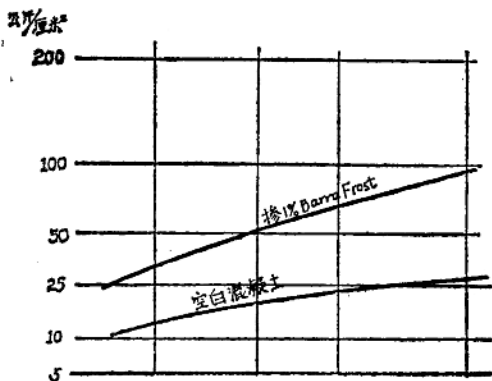


图7 掺与不掺BARRAFROST的混凝土强度发展

* 混凝土

PC300

集料0—30毫米

工作度低塑性

水泥Hololabark

存放温度：-6℃

(6) 粘接剂：液状pH—4 (Cementa Vidha ffare)

以聚乙烯比咯烷酮为基础的聚丙烯乳液，白色，容重1080kg/m³，pH—4；能提高混凝土砂浆塑性，改善粘接性，具有耐化学侵蚀作用，减少起尘，用于修理混凝土及混凝土地板，粘结剂与水的比例为1:1~1:6。

(7) 防干缩剂, 液体, pH—5

以合成水溶性聚乙二醇为主要成份, 可延缓混凝土的干燥, 使水份均匀分布, 防止边角起翘, 收缩裂缝。使用时一般浇注6~10小时或一天后即可滚刷或喷涂。

(8) 膨胀剂:

为水泥砂掺料的混合物, 最大颗粒尺寸1 mm, 最高强度28天50兆帕 ($500\text{kg}/\text{cm}^2$), 一天后30兆帕 ($300\text{kg}/\text{cm}^2$)。掺料起膨胀作用, 可改善混合物性能, 有耐冰冻作用。膨胀力不超过模板的承受能力时, 对混凝土质量无影响。具有良好的粘接性能。可得到无孔隙表面, 防止钢筋锈蚀, 适用于浇注钢支柱或混凝土支柱的基础、桥梁、发动机机座及混凝土构件等, 也可用于修理、灌浆。

3、外加剂产品的管理

瑞典混凝土外加剂产品, 有一套严密的管理制度。每种外加剂投入生产前, 必须取得国家建筑规划局颁发的产品合格证书, 才能得到使用部门的信任。根据1983年11月规划局制定的“混凝土外加剂审定规则”规定, 混凝土外加剂产品要取得合格证必须通过以下步骤:

(1) 委托检测机构进行产品检测

首先由生产厂向国家试验研究所提出产品质量检测的申请, 并提交样品与产品说明书。瑞典国家试验研究所隶属于国家工业部, 是瑞典在建材试验, 检测和测量技术方面的官方组织。

提交的产品说明书一般应包括下列项目:

- ①类型, 颜色和形态。
- ②推荐用量, 主要作用和次要的副作用。
- ③外加剂主要化学成份: 氯含量、干燥物含量, pH值, 密度等。
- ④有关法规认为有害健康与环境的物质含量及采用外加剂的必要防护措施。
- ⑤混凝土混合物温度对外加剂作用的影响及过量外加剂的作用。
- ⑥施加方法 (设备, 溶液的稀释方法, 加入次序, 加料设备的情况)。
- ⑦运输和储存注意事项 (需否搅动, 防冷和防热, 储存期限)。

(2) 产品检测

①检测的项目

由国家试验研究所对样品进行系统检测, 混凝土外加剂检测的主要项目:

i 外加剂化学成分的氯离子含量

ii 新拌混凝土的容重, 含气量、泌水性, 凝结时间、坍落度损失 (扩散度), 均匀性, 工作度。

iii 硬化混凝土的立方体强度、抗冻、收缩等。

有的项目试验需采用三种掺量 (即空白、标准掺量及加倍用量)。详见表—3。

②基准混凝土的要求。

产品检测一般采用基准混凝土, 即试验用的原材料、配合比、以及搅拌方法都是固定不变。

i 材料

水泥	波特兰水泥 (P型、标准级)
集料 0—8 毫米	天然细集料
集料 8~32 毫米	天然花岗石材料, 60~80% 破碎石。

产品试验项目

表 3

试验项目	外加剂类型					
	引气剂	减水剂	超塑剂(a)	早强剂	缓凝剂	复合剂(b)
含氯量	√(c)	√	√	√	√	—
混凝土混合物 工作度(用水量)	3 (d)	3	3	3	3	2 (e)
扩展度	—	—	3	2	—	(2)(f)
均匀性	—	—	3	—	—	(2)
密度	3	3	3	3	3	2
含气量	3	3	3	3	3	2
泌水量	2	2	3	2	3	2
坍落度损失	2	3	3	3	3	2
凝结时间	3	3	3	3	3	2
硬化混凝土 立方体强度	3	3	3	3	3	2
收缩	2	2	2	3	2	—
抗冻性	2	—	—	—	—	2

a)对类超塑剂作简化试验,即只作空白与参考用量。 b)指减水剂或超塑剂与引气剂复合 c)√表明应测定含氯量 d)3表明测空白、参考用量与双倍用量 e)2表明测空白与参考用量 f)()表明是对超塑剂与引气剂复合进行试验

并要求集料颗粒级配如下表:

表 4

筛孔尺寸(毫米)	过筛量(%)	容许偏差(%)
32	100	— 3
16	68	± 3
8	52	± 3
4	42	± 2
2	34	± 2
1	24	± 2
0.5	16	± 1
0.25	6	± 1
0.125	2	± 1

ii 基准混凝土配合比

基准混凝土分成A型及B型二种。A型基准混凝土用于所有外加剂的试验，但不用于引气剂及其与其他外加剂复合的情况。B型基准混凝土用于引气剂及其与其他外加剂复合的试验。

基 准 混 凝 土 配 合 比

表 5

基 准 混 凝 土	水 泥 (kg/M ³)	细 物 料 (kg/M ³)	集 料 (kg/M ³)	水 灰 比	坍 落 度 (cm)
A 型	240±5	360±20	1970	约0.7	8±1
B 型	350	460±30	1865	0.45±0.02	8±1

注：超级塑化剂检测时，一般先使混凝土的坍落度达到 8 ± 1 cm，再加入超级塑化剂，使混凝土的扩展度达到50~80cm。

iii 搅拌

组成材料加入强制式搅拌机搅拌3分钟，即可出料。若是超级塑化剂试验，一般是混凝土先搅拌3分钟，加入超级塑化剂后再搅拌3分钟。

(3) 生产厂(车间)现场检查

生产厂与检测机构签订关于生产检测的协议书，由监测机关派专员对外加剂生产厂(车间)生产控制及管理情况进行现场检查。检查内容除包括原材料品质，配合比，工艺流程、生产设备等生产控制情况外，还包括检测仪器的精确度，管理报告、报表以及现场抽样进行性能试验，每年到厂检查1~2次，并规定，如发现性能及操作管理达不到原有要求，可建议发证单位吊销合格证书。

(4) 提请国家规划局审批

在完成上述程序后，由生产厂或经销人向国家规划局提出，并提出以下文件。

i 产品检测报告

ii 产品说明书

iii 检测部门的推荐书

iv 申请人与检测机关签订的关于检测的协议书。

v 产品标记(商标及类型牌号标记等)。

经审批合格后，颁发证书。瑞典已有八个混凝土外加剂厂生产的数十种外加剂产品取得合格证书。

四、硅粉的性能与应用技术

近几年来，瑞典已在商品混凝土中广泛应用一种新型的混凝土掺合料——硅粉，使用量达2万吨左右。硅粉是冶金厂生产硅铁和工业硅过程中产生的废灰。当硅石、焦炭和生铁在电炉中共冶，温度达到 $1700^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 以上，部分硅与空气中氧反应生成一氧化硅，一氧化硅烟气在上升过程中进一步氧化成二氧化硅，并冷却凝聚成细微的球状颗粒，用收尘器加

以回收，就得到灰色的细粉末——硅粉。

早在二十多年前，人们就知道硅粉是一种优良的火山灰质材料，到了七十年代末，北欧（挪威、瑞典、丹麦）、北美（加拿大、美国）对硅粉的基本物理化学性能及用作混凝土掺合料进行大量的研究。现将瑞典水泥、混凝土研究所进行的一些研究结果介绍如下：

1、硅粉的基本性能

硅粉是一种火山灰质材料，但在化学组成及颗粒粒径与粉煤灰等不完全相同，（见表一6图—8）。

由表一6及图—8可见，硅粉是以 SiO_2 为主要成分，占86~95%，容重小，但比表面积极大，是粉煤灰的50—100倍。同时通过筛分试验得出，硅粉的颗粒粒径绝大多数在 $0.1\mu\text{m}$ 以下。

硅粉等化学组成

表6

材料组成	普通波特兰水泥	高炉矿渣	粉煤灰	硅粉
CaO(%)	60—67	32—48	3—7	0.1—0.6
SiO_2	17—28	28—40	40—55	86—96
Al_2O_3	2—8	10—22	20—30	0.2—0.6
Fe_2O_3	0—6	4.0	5—10	0.3—1.0
MgO	0.1—4.0	2—16	1—4	0.3—3.5
SO_3	1—4	3.0	0.4—2.0	—
Na_2O	—	—	—	0.5—1.8
K_2O	0.2—1.5	3.0	1—5	1.5—3.5

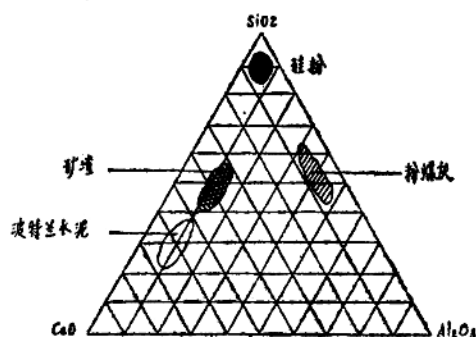


图8 硅粉的 SiO_2 - CaO - Al_2O_3 相图

硅粉的物理特性

表 7

项 目 \ 材 料	水 泥	矿 渣	粉煤灰	硅 粉
比重 (kg/m^3)	3150	2900	2100	2100
容重 (kg/m^3)	1200—1400	1000—1200	900—1000	200—300
烧失量 (%)	—	—	12	2—4
比表面积 (m^2/kg)	200—500	—	200—600	20000

硅粉粒径分布

表 8

筛孔孔径(μm)	<0.05	<0.10	<0.20	<0.50
百分比	20	70	95	99

2. 掺硅粉的混凝土及其应用

由于硅粉颗粒细微，比表面积大，即使在常温下也具有很大的火山灰活性。同时硅粉呈微小的球状（图 9），能改善混凝土拌合料并提高硬化混凝土的性能，可配制特种类型的混凝土

(1) 和易性好，泌水率低

在混凝土中掺入水泥重量 5~10% 的硅粉，可提高混凝土拌合物粘聚性，降低泌水性和离析现象。在瑞典 70% 的予拌混凝土都由有橡胶衬垫的畚箕式翻斗车运到土地，这就要求混凝土具有良好的粘聚性，在混凝土运输中不离析，因此瑞典不少的予拌混凝土公司都在商品混凝土中掺入 4% 左右的硅粉，即使配制坍落度大于 15cm 的流动性混凝土，经半小时的翻斗车运输，混凝土仍具有良好的和易性，没有明显的离析。但是，泌水性的降低，使混凝土表面出现塑性收缩裂缝的可能性增大，因此必须注意混凝土的湿养护，即使在温和的气候条件下，浇注混凝土之后也需要立即覆盖表面，这是十分重要的。

(2) 可节约水泥

硅粉是一种具有优良火山灰效应的火山灰质材料，可作为混凝土掺合料，节约水泥用量。根据 CBI 试验结果，硅粉可代替水泥 10~30%。水灰比 ≥ 0.55 的混凝土，硅粉的“活性指数”可达到 $k=3$ ，也就是一公斤硅粉可替代三公斤水泥，而不会改变混凝土强度。有些预

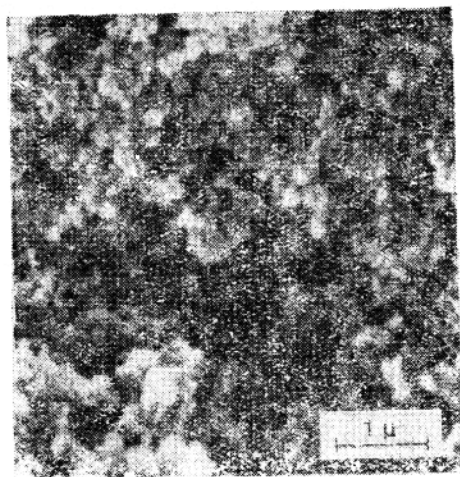


图 9 硅粉的形貌

拌混凝土也用此法节约水泥。

(3) 早强与高强

若将硅粉与超级塑化剂复合使用，可使混凝土需水量降低至0.13—0.20，配制出具有早强与高强的特种混凝土。见表9

混凝土抗压强度

表9

试验龄期 (天)	抗压强度 (公斤/厘米 ²)
1	663
7	965
28	1137
90	1174
128	1267

由上表可见，掺硅粉混凝土一天抗压强度可达400—600kg/cm²，二十八天抗压强度可达1000kg/cm²以上。运用于预制混凝土构件厂生产1000~2000kg/cm²的超高强混凝土，以及公路、桥梁的抢修工程。

(4) 具有良好的耐久性

混凝土中只要掺入少量硅粉，即能具备较高的抗渗能力。这是由于硅粉具有大量无定形的二氧化硅，极大的比表面积，优良的火山灰性质，使混凝土孔隙减少的缘故（图10）。在含水泥100公斤/立米混凝土中加入10%硅粉后，渗透能力从 1.6×10^{-7} 米/秒下降到 4.0×10^{-10} 米/秒。它适用于易受氯化物腐蚀或油渗透的桥石板和车库结构。

挪威试验还表明，掺硅粉混凝土具有良好的抵抗化学侵蚀的作用。用15%硅粉取代普通硅酸盐水泥，经26年的暴露结果表明，与抗硫酸盐水泥（C₃A含量小于5%）的性能相同。

瑞典水泥混凝土研究所对掺硅粉的混凝土的抗碳化性方面的工作仍在进行中，尚未得出结论。初步试验结果表明：掺与不掺硅粉，混凝土的碳化速率似乎没有明显差别。若混凝土中掺硅粉取代大量水泥，湿养护时间短，就可能会有较大的碳化速率。当然用硅粉配制高强混凝土，不减少水泥，其碳化速度就很小。对一些掺硅粉混凝土工程调查（龄期2年~5年）。其结果表明，钢筋基本处于钝态。瑞典CBI为保证掺硅粉混凝土的耐久性，对混凝土水灰比提出了下列要求。

表10

混凝土使用环境	水泥 (OPC) W/OPC	水泥 (OPC) + 粉煤灰 (FA) W/OPC+0.3FA	水泥 (OPC) + 硅粉 (SF) W/OPC+SF
严重侵蚀环境 (桥梁等)	≤0.50	≤0.45	≤0.45
中等侵蚀环境 (楼板等)	≤0.6	≤0.6	≤0.6
不受侵蚀环境	—	≤0.9	≤0.9

注：加粉煤灰后混凝土含气量减少1%左右，应适当增加引气剂的用量。

3. 运输与装卸

由于硅粉细度大，重量轻，就产生运输与装卸问题。瑞典硅粉的运输有干湿两种方法，湿法是在硅粉中加入50%水及稳定剂配成为灰浆，便于运输与泵送。在挪威、加拿大，为了解决运输问题，研究使用了粉末压实工艺，已取得专利权。压实工序在硅铁厂进行，压实后的硅粉容重增加了三倍，但不影响硅粉品质。目前，瑞典广泛使用的硅粉仍是未经压实的松散硅粉。运输有气送式的筒状散装车与大口袋运输二种。用大口袋装卸时必须要有切包机，筒形贮藏仓及运输装置。

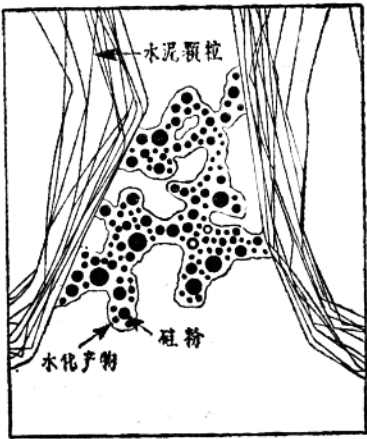


图10 硅粉分割水泥孔隙示意图

五、混凝土中钢筋的锈蚀

自1975年以来，瑞典水泥混凝土研究所与芬兰、丹麦长期合作进行“混凝土中钢筋的锈蚀”研究课题。研究目标是确定混凝土原始环境、混凝土质量、保护层、裂缝宽度等因素对混凝土中钢筋锈蚀速度的影响，并据此阐明钢筋在混凝土中锈蚀的机理。

1. 影响钢筋锈蚀的因素

钢筋埋入混凝土中，因周围混凝土孔隙中溶液为高碱性，pH值在13和14之间，使钢材表面钝化而防止其锈蚀。当大气中二氧化碳的渗入使混凝土碳化而变为中性；或由于其他侵蚀物质（如Cl⁻等）的侵入，使钢筋表面的钝化膜破坏。钢筋的锈蚀是一个电化学反应，锈蚀速度还由阳极和阴极之间的反应情况，如阴极区O₂及水的供应，混凝土的温度与湿度等条件决定。因此，钢筋在混凝土中的锈蚀可分为两个阶段，即i, 锈蚀起始期或引发期，ii, 加速期。图示如下：

(1) 二氧化碳浓度及氯含量

在引发期中，混凝土由于大气中CO₂的碳化作用而中性化。碳化速度与大气中CO₂的浓度，混凝土吸附CO₂的能力以及CO₂的扩散速度有关。大气中的CO₂浓度为0.03—0.1%。混凝土吸附CO₂的能力是和混凝土中氢氧化钙的数量和水泥水化程度有关。瑞典的标准波特兰水泥，其中CaO的含量约65%，水化程度，对一年以上的混凝土，如下表所示。

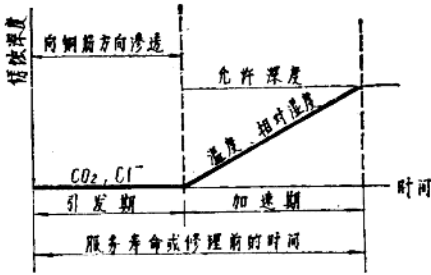


图11 混凝土中钢筋锈蚀的过程

波特兰水泥的大致水化程度 (Byfors, 1980) 表11

水 灰 比	水化程度 (%)
0.4	60
0.6	70
0.8	80

CO₂的扩散是混凝土水灰比和含水量的函数，根据O₂的扩散试验确定。（采用O₂是因为CO₂与混凝土要发生作用，试验方法见下文介绍。）

混凝土中O₂的扩散系数与水灰比及相对湿度的关系如图12，图13所示。

在引发期中，混凝土中氯的浓度过高也会引起锈蚀，一般把钢材周围混凝土中氯含量达到使钢筋开始锈蚀的浓度称为临界浓度。Cl⁻的临界浓度与OH⁻浓度值有关。据 Hansmann (1977) 当氯的浓度与OH⁻浓度的比值超过 $\frac{Cl^-}{CoH^-}=0.61$ 时，就要发生锈蚀。

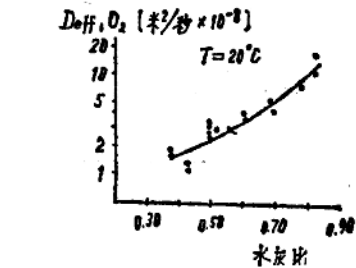


图12有效扩散系数与水灰比的关系
(1年试件20°RH50° 下测得)

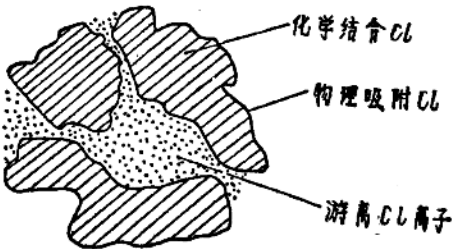


图14混凝土中三种不同形式的氯

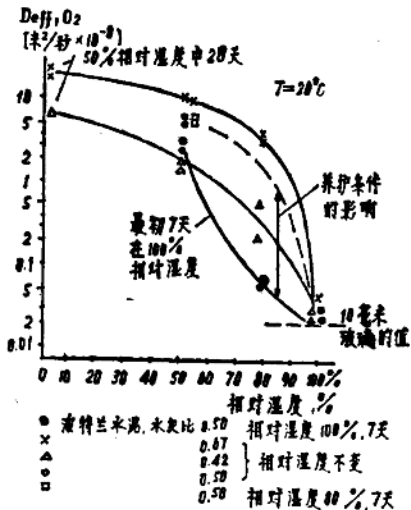


图13 有效扩散系数与相对湿度关系
(试件龄期6—12个月，测量温度20°C)

氯在混凝土中有三种形式：化学结合的、物理吸附的和游离的。不同相之间保持一定的平衡，但只有游离氯才影响埋入混凝土的钢材，游离氯与结合氯之间有一定关系，它们之间的比可用一系数k_α表示，即

$$K_{\alpha}=\frac{C_{\text{游离}}\cdot 10^{-4}}{\frac{C_{\text{结合}}}{C_{\text{总}}}\cdot C\%}$$

式中C_{游离}，C_{结合}，C_总分别表示游离、结合和总的氯浓度，以毫克/升表示，其中C_总=C_{结合}+C_{游离}。

C%为氯含量，按水泥重量的%计。

例如，对水灰比0.4，0.6的波特兰水泥砂浆K_α=0.7。

根据试验结果认为对氯离子含量的极限值，按其水泥品种，水灰比不同而有不同的要求（见表12）。