

建筑施工工程师技术丛书

混凝土外加剂原理与应用

张冠伦 编著

中国建筑工业出版社

建筑施工工程师技术丛书

混凝土外加剂原理与应用

张冠伦 编著

中国建筑工业出版社

本书是建筑施工工程师技术丛书之一，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，特别对掺减水剂混凝土的性能和应用技术作了详细阐述。为方便读者查找，书后的附录中列出了各种混凝土外加剂的技术标准和全国混凝土外加剂的生产企业。

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。

建筑施工工程师技术丛书
混凝土外加剂原理与应用
张冠伦 编著

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 8¹/₈ 字数: 218千字

1989年8月第一版 1989年8月第一次印刷

印数: 1—7,170 册 定价: 5.50元

ISBN7—112—00682—1/TU·476—

(5802)

出版说明

当前，新技术革命浪潮冲击着一切经济部门，建筑业也不例外。许多现代化的科学技术方法和管理手段正逐步地应用在建筑业中，取得了越来越大的经济效益。党的十一届三中全会以来，我国的建筑事业得到了蓬勃发展，各种现代化的建筑如雨后春笋，逐年增多。常年奔波在施工生产第一线的建筑施工工程师们，担负着繁重而复杂的施工任务。他们渴望学习新技术，提高业务水平；渴望更新自己的知识以适应现代化的要求。从科学技术的发展和四化建设的需要考虑，对在职科技人员进行继续教育的重要性和迫切性也日益突出。为此，我们组织出版了这套丛书，希望这套书能对他们有所裨益，并在工程实践中广泛应用新技术，建造出更多优良的工程，取得更佳的经济效益。

城乡建设环境保护部曾委托同济大学、重庆建筑工程学院、哈尔滨建筑工程学院从一九八一年开始举办建筑施工工程师进修班。这套丛书就是根据这些班的教学内容，结合当前施工技术的发展，将施工新技术、新材料、新结构的课题适当加多，以同济大学的老师为主组织编写的。可作为工程师进修班的教材，也可作为建筑施工工程师和有关人员自学参考。计划列题十余种，三年左右出齐。成书时尽量做到内容完整系统，文字叙述深入浅出，以便于现场施工工程师和技术员自学。当然，书中的内容选材是否适当，能否满足读者的要求，还希望广大读者提出意见，以便我们改进。谢谢！

城乡建设环境保护部干部局

中国建筑工业出版社

1986年6月

前 言

混凝土是一类量大面广的建筑材料。数十年来，混凝土技术进入了新的发展阶段，其应用范围也在进一步扩大。目前，混凝土已应用于高层建筑、大跨度桥梁、海洋开发和核反应堆等土木、建筑工程。新结构、新工艺的发展，要求混凝土具有调凝、降低水化热、大流动度、早强、高强、轻质和高耐久性等性能。同时，要求制备能耗低、成本低、适于快速施工的混凝土。上述材性及工艺目标的实现，往往离不开外加剂所作的“贡献”。

混凝土外加剂是一门新的并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，当然不会一样，尤其对外加剂混凝土的性能与应用技术的认识，有待进一步深化，以便更好地开发应用混凝土外加剂，期待在混凝土施工中取得更好的技术经济效益。

本书论述了掺减水剂混凝土外加剂的发展、基本作用原理和混凝土的性能和应用技术。同时，为方便查阅和选用适宜的外加剂，特将混凝土外加剂的技术标准、全国混凝土外加剂生产企业简明表等列于附录中。

在撰写本书过程中，笔者较注重吸收国内外同行新近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。

在本书出版之际，笔者向曾为本书提供文献资料并给于热情帮助的专家、学者表示诚挚的谢意。

混凝土外加剂技术发展日新月异，有些已较成熟和完整，但

目 录

第一章 绪论	1
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
第二章 水泥混凝土材料	7
2.1 水泥	7
2.1.1 硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥	7
2.1.2 掺混合材料的硅酸盐水泥	24
2.2 集料	28
2.2.1 集料的作用和类别	28
2.2.2 集料的主要技术性质	29
2.3 混凝土拌合用水	40
2.4 混凝土外加剂	40
2.5 普通混凝土配合比设计	40
2.5.1 新拌混凝土的和易性及其影响因素	40
2.5.2 硬化混凝土的强度及影响因素	42
2.5.3 混凝土配合比设计	45
第三章 混凝土减水剂的物理化学性质	54
3.1 表面活性剂的基本性质和作用	54
3.1.1 表面活性剂	54
3.1.2 表面活性剂的基本性质和作用	56
3.1.3 几类表面活性剂基团对水泥水化的影响	64
3.2 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	66
3.2.1 流变学大意	67
3.2.2 新拌混凝土的流变方程	68
3.2.3 新拌混凝土流变参数 τ_0 与 η 的含义	70
3.2.4 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响	70

3.3 减水剂对新拌混凝土的作用机理	72
3.3.1 塑化—减水作用	72
3.3.2 调凝作用	75
第四章 混凝土减水剂	76
4.1 减水剂对新拌混凝土性能的影响	77
4.1.1 对混凝土和易性的影响	77
4.1.2 对混凝土减水率的影响	80
4.1.3 对混凝土泌水性的影响	82
4.1.4 对水泥水化热的影响	84
4.1.5 对混凝土凝结时间的影响	84
4.1.6 对水泥水化过程中pH值的影响	88
4.1.7 对混凝土含气量的影响	89
4.2 减水剂对硬化混凝土物理力学性能的影响	90
4.2.1 对水泥石结构的影响	90
4.2.2 对抗压强度的影响	92
4.2.3 对抗拉强度的影响	95
4.2.4 对弹性模量的影响	95
4.2.5 对极限拉伸应变及泊桑比的影响	96
4.2.6 对收缩及徐变的影响	97
4.2.7 对疲劳性能的影响	101
4.3 减水剂对混凝土耐久性能的影响	104
4.3.1 减水剂对混凝土抗冻融性能的影响	105
4.3.2 减水剂对混凝土抗渗性能的影响	108
4.3.3 减水剂对混凝土碳化及钢筋锈蚀的影响	109
4.4 常用的几类混凝土减水剂	112
4.4.1 木质素系减水剂	112
4.4.2 萘磺酸盐系减水剂	114
4.4.3 水溶性密胺树脂类减水剂	118
4.4.4 其他类减水剂	118
4.5 掺减水剂混凝土的配合比设计调整	120
4.5.1 减水增强	120
4.5.2 节省水泥	120
4.5.3 改善新拌混凝土的和易性	121

4.5.4 计算实例	122
第五章 混凝土引气剂及引气减水剂	126
5.1 引气量与气泡分布状态	127
5.1.1 影响引气量的因素	127
5.1.2 气泡分布状态及其影响	131
5.2 引气剂对混凝土性质的影响	132
5.2.1 对和易性的影响	132
5.2.2 对泌水、沉降的影响	133
5.2.3 对凝结硬化以及力学性质的影响	134
5.2.4 对耐久性的影响	134
5.2.5 掺引气剂混凝土的变形特征	138
5.3 引气剂的应用	140
5.3.1 应用范围	140
5.3.2 注意事项	140
第六章 混凝土调凝剂	142
6.1 无机盐类调凝剂的作用原理	142
6.1.1 电解质盐类对水泥-水体系凝聚过程的影响	142
6.1.2 难溶电解质的溶度积规则	144
6.2 速凝剂	146
6.2.1 品种及组成	146
6.2.2 速凝增强作用原理	147
6.2.3 速凝剂对混凝土性质的影响	150
6.2.4 速凝剂的应用	151
6.3 早强剂(加速剂)	152
6.3.1 早强剂的分类	152
6.3.2 氯化钙早强剂	153
6.3.3 三乙醇胺复合早强剂	158
6.3.4 硫酸盐复合早强剂	159
6.3.5 硫酸盐类早强剂对混凝土性质的影响	165
6.4 缓凝剂	168
6.4.1 种类及组成	168
6.4.2 缓凝剂作用机理假说	169
6.4.3 缓凝剂对混凝土性质的影响	170

6.4.4 缓凝剂的使用	170
第七章 其他类混凝土外加剂	172
7.1 膨胀剂	172
7.1.1 硫铝酸钙类膨胀剂	172
7.1.2 石灰类膨胀剂	173
7.1.3 铁粉类膨胀剂	173
7.2 防水剂	174
7.2.1 无机质防水剂	174
7.2.2 有机质防水剂	175
7.3 加气剂(发气剂)及泡沫剂	176
7.3.1 加气剂(发气剂)	176
7.3.2 泡沫剂	177
7.4 阻锈剂	177
7.5 碱—集料反应抑制剂	178
第八章 混凝土外加剂应用技术	179
8.1 外加剂的掺量	180
8.2 减水剂对水泥的适应性	184
8.3 减水剂掺加技术	185
8.3.1 先掺法	186
8.3.2 同掺法	186
8.3.3 后掺法	187
8.4 混凝土坍落度损失的控制	189
第九章 外加剂在混凝土工程中的应用	192
9.1 高强混凝土	192
9.1.1 高强混凝土的配制	192
9.1.2 高强混凝土的主要性能	194
9.1.3 高强混凝土的应用	197
9.1.4 施工注意事项	197
9.2 中、低标号混凝土	199
9.2.1 常温下外加剂的选用	199
9.2.2 夏季和冬季施工用外加剂的选用	200
9.3 大体积混凝土	209
9.3.1 大体积混凝土中外加剂的作用	209

9.3.2 应用实例.....	212
9.4 防水混凝土.....	214
9.4.1 引气剂防水混凝土.....	215
9.4.2 减水剂防水混凝土.....	217
9.4.3 三乙醇胺防水混凝土.....	218
9.4.4 氯化铁防水混凝土.....	219
9.5 泵送混凝土.....	220
9.6 流态混凝土.....	223
9.7 蒸养混凝土.....	225
9.8 引气塑化砂浆.....	228

附录

附录1 混凝土外加剂的技术标准.....	230
附录2 我国混凝土外加剂生产企业简明表.....	234
参考文献.....	249

第一章 绪 论

1.1 混凝土外加剂的现状与发展

混凝土是已有一个半世纪历史的传统材料，估计在今后相当长的历史时期内，它仍将是一类主要的建筑材料。随着科学技术的不断发展，对混凝土的性能提出了各种新的更高的要求。从本世纪四十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内部结构。这对于混凝土技术来说，亦可称为是一次革命。

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，延缓或降低水化热，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，还是在六十年代开始。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、联邦德国、苏联、英国等外加剂的使用率大致占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同外加剂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 β -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不引气（引气量小于2%）等特点。适宜于制备高强（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-2和JN等品种。

1964年联邦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_3A ）含量高的水泥制品的适应性较好，能制备高强或大流动性混凝土。我国所生产的同类产品有SM等品种。

六十年代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NO89。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，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，使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，施工效率大大提高。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性能的要求。商品混凝土的迅速发展，减水剂起着十分重要的作用。

我国在五十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，以及以纸浆废液为原料的塑化剂。近十五年来，国内的研究单位、高等院校和生产使用单位，相继从事混凝土外加剂的研究、开发和推广应用。据1987年苏州水泥制品研究院高级工程师张云理同志的统计，目前我国从事混凝土外加剂的生产企业已有100余家，产品牌号达200余个，年生产能力可达22万吨。可以说品种较齐全，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外销，在早强减水剂、防冻剂、速凝剂和膨胀剂等方面有所创新。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。但总体来说，我国在混凝土外加剂的应用范围仍不太广泛，应用外加剂的水泥量仅占水泥总量的15%左右。国家计委要求在“七、五”期末，混凝土外加剂的使用量占整个混凝土量的40%，其中，重点

工程要求达70%。

由于近几年来，混凝土外加剂的发展较为迅速，因而存在盲目发展产品；不少生产企业的技术及管理水平比较低下；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，有待从事混凝土外加剂方面工作的研究、生产和推广应用等各界人士共同努力。相信不会太久，我国在混凝土外加剂的发展方面，必将会出现一个崭新的局面。

1.2 混凝土外加剂的定义及分类

混凝土外加剂的确切定义，目前仍不统一。根据中华人民共和国国家标准“混凝土外加剂的分类、命名与定义”提出如下定义。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。掺量一般不大于水泥重量的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，混合材料的掺量均较大（远远大于5%），并且大多在生产水泥过程中掺入的。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和硬化性能的外加剂。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 Accelerator 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的体积膨胀的外加剂。

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。

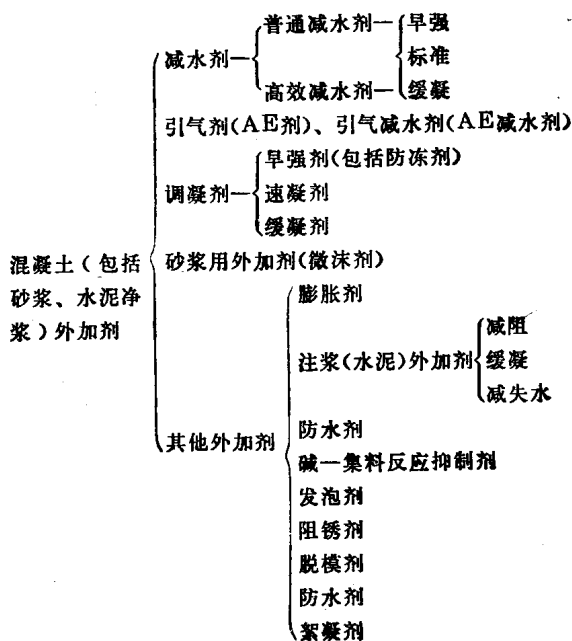
速凝剂 (Flash Setting Admixture)：能使混凝土迅速硬化的外加剂。

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

表1-1为混凝土外加剂分类。

混凝土外加剂分类一览表

表 1-1



第二章 水泥混凝土材料

由胶结材（无机的、有机的或无机有机复合的）、颗粒状集料以及必要时加入化学外加剂和矿物掺合料组分、经合理配合的混合料，加水拌合硬化后形成具有堆聚结构的复合材料称为混凝土。目前应用最广的仍然是由无机胶结材制成的混凝土，其中尤以普通混凝土的历史最为悠久，应用最广泛，用量最多。

普通混凝土是指由水泥、粗细集料（碎石或卵石及硅质砂）加工拌和，经水化硬化而成的一种人造石，主要作为结构材料使用。

普通混凝土的力学性能和耐久性与所选用的组成材料有着密切的关系。

2.1 水 泥

2.1.1 硅酸盐水泥与普通硅酸盐水泥

凡以适当成分的生料烧至部分熔融，所得以硅酸钙为主要成分的硅酸盐水泥熟料，加入适量石膏，磨细制成的水硬性胶凝材料，称为硅酸盐水泥。由硅酸盐水泥熟料，掺入不大于15%的活性混合材或不大于10%的非活性混合材以及适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料称为普通硅酸盐水泥。

一、硅酸盐水泥的生产及矿物组成

硅酸盐水泥的生产可概括为两磨一烧，生产工艺流程见图2-1。

生料在煅烧过程中，分解出氧化钙、氧化硅、氧化铝和氧化铁。随着温度的升高，氧化钙将与氧化硅、氧化铝和氧化铁相结合，形成以硅酸钙为主要成分的熟料矿物。水泥形成的热化学反