

混凝土外加剂的 原理与应用

陈建奎 编著

中国计划出版社

1997 北 京

3-2263

混凝土外加剂的 原理与应用

陈建奎 编著

中国计划出版社

1997 北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

混凝土外加剂的原理与应用/陈建奎编著. —北京: 中国计划出版社,
1996. 12
ISBN 7-80058-500-X

I. 混… II. 陈… III. 混凝土-加剂 IV. TU528.042

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 15427 号

混凝土外加剂的 原理与应用

陈建奎 编著



中国计划出版社出版

(地址: 北京市西城区月坛北小街 2 号 3 号楼)

(邮政编码: 100837 电话: 68580048)

新华书店北京发行所发行

北京华星计算机公司排版

世界知识印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 15.75 印张 408 千字

1997 年 4 月第一版 1997 年 4 月第一次印刷

印数 1—5000 册



ISBN 7-80058-500-X/T·108

定价: 28.00 元

序

水泥混凝土是当代最大宗的人造建筑材料。我国水泥年产量已超过 4 亿吨, 约占世界年产水泥的 $1/3$; 混凝土用量也为世界各国之冠, 从国家重点建设工程到村镇建筑, 都大量采用。

自从 1824 年波特兰水泥问世以来, 混凝土与钢筋混凝土应用愈来愈广泛, 混凝土科学技术也不断地取得进步。本世纪 30 年代开始采用的以引气剂与塑化剂为主的混凝土外加剂技术, 对优质混凝土的四大要素, 即耐久性、强度、工作性与经济性, 产生了十分明显甚至是决定性的作用。时至今日, 外加剂已成为现代混凝土不可缺少的组分; 掺加优质外加剂已成为混凝土改性的一条必经的技术途径。

在 60 多年的混凝土外加剂发展过程中, 引气剂的使用对提高混凝土的耐久性起到最显著的作用, 掺加极小剂量 ($0.002\% \sim 0.01\%$) 的引气剂, 在混凝土中引入大量微气泡, 在最佳含气量 (约 $4\% \sim 6\%$) 的情况下, 混凝土抗冻融循环破坏的能力可提高 10 倍以上, 从而大大增加混凝土的耐久性; 同时对工作性和均匀性也有明显改善, 有利于工程质量的提高。60 年代初问世的高效减水剂 (或称超塑化剂) 给混凝土的改性带来了重大的突破。掺加少量 (1% 左右) 的高效减水剂, 采用常规的混凝土工艺, 就能配制得 28 天抗压强度达 $60 \sim 120 \text{ MPa}$ 的高强度混凝土。70 年代初出现了以超塑化剂配制的流态混凝土, 已广泛应用。进入 90 年代, 由美国首先提出的高性能混凝土 (High Performance Concrete, 简称 HPC) 的新概念, 其基本要求是混凝土应具有良好的耐久性、工作性和强度。促使高强度混凝土向高性能混凝土发展的动力是建筑工程发展的需要, 如高层化、大荷载、大跨度、大体积、快速、

目 录

序

第一章 混凝土外加剂发展概况	(1)
第一节 混凝土外加剂的历史和发展过程	(1)
第二节 混凝土外加剂的定义、分类和作用	(5)
第二章 表面活性剂和水泥分散剂	(11)
第一节 表面活性剂	(11)
第二节 水泥分散剂	(17)
第三节 水泥分散剂的分子结构与性能的关系	(20)
第三章 水泥分散体系中的吸附现象和动电现象	(43)
第一节 水和水膜层的结构和性质	(43)
第二节 表面活性剂在水泥上的吸附	(47)
第三节 水泥分散体系的动电性质	(55)
第四章 分散剂对水泥分散体系性质的影响	(72)
第一节 水泥分散剂的分散作用	(72)
第二节 分散体系的稳定性	(80)
第三节 水泥凝胶体的流变性质	(84)
第五章 水泥混凝土凝结和硬化的调节	(93)
第一节 水泥凝结的物理本质	(93)
第二节 水合离子对水泥分散体塑性和凝结的影响	(96)
第三节 促凝剂和早强剂	(101)
第四节 速 凝 剂	(112)
第五节 缓 凝 剂	(115)
第六章 引气剂和引气减水剂	(124)
第一节 气泡的形成和稳定	(124)

第二节	混凝土含气量及气泡分布	(129)
第三节	引气混凝土的性能	(140)
第四节	引气剂和引气减水剂的应用	(146)
第五节	高效引气减水剂	(150)
第七章	普通减水剂和高效减水剂	(160)
第一节	减水剂的作用、分类和基本性能	(160)
第二节	木质素磺酸盐减水剂	(169)
第三节	多元醇系减水剂	(185)
第四节	低聚糖系减水剂	(200)
第五节	高效减水剂	(207)
第六节	木质素磺酸盐改性方法	(222)
第八章	高强混凝土及其应用	(232)
第一节	高强混凝土组成材料的选择	(232)
第二节	高强混凝土配合比	(238)
第三节	高强混凝土的性能	(254)
第四节	高强混凝土的应用	(286)
第五节	无宏观缺陷水泥 (MDF)	(291)
第九章	流态混凝土及其应用	(297)
第一节	流态混凝土的定义和概况	(297)
第二节	流态混凝土的组成和配合比	(299)
第三节	流态混凝土的性能	(303)
第四节	流态混凝土的应用	(315)
第五节	水下浇注混凝土	(319)
第六节	自流平材料	(327)
第十章	高性能混凝土及其应用	(336)
第一节	高性能混凝土的定义和特点	(336)
第二节	高性能混凝土的原材料和配合比	(338)
第三节	HPC 配合比设计	(349)
第四节	HPC 的性能及应用	(354)

第五节	HPC 在我国的研究与开发	(362)
第十一章	复合外加剂原理和应用	(370)
第一节	外加剂对水泥水化、硬化和水泥石强度的影响	(370)
第二节	无机电解质与减水剂复合	(374)
第三节	减水作用的调整	(379)
第四节	水泥石孔结构的调整	(382)
第十二章	混凝土防冻剂以及冬季施工	(390)
第一节	混凝土冬季施工	(390)
第二节	混凝土防冻剂及其掺量	(395)
第三节	冬季施工时混凝土的临界强度 (R_{kp})	(406)
第四节	复合防冻剂	(408)
第十三章	其它外加剂	(416)
第一节	水溶性聚合物外加剂	(416)
第二节	膨胀剂及其应用	(422)
第三节	防水剂	(427)
第四节	加气剂和起泡剂	(434)
第十四章	混凝土外加剂应用中的几个问题	(439)
第一节	混凝土外加剂的选择、掺量和使用方法	(440)
第二节	减水剂对水泥的适应性	(443)
第三节	混凝土外加剂对蒸汽养护的适应性	(450)
第四节	混凝土的碱-集料反应问题	(455)
附：	混凝土外加剂应用技术规范 (GBJ 119-88)	(462)

第一章 混凝土外加剂发展概况

混凝土外加剂 (Concrete Additives) 是现代混凝土不可缺少的组分之一, 是混凝土改性的一种重要方法和技术。掺少量外加剂可以改善新拌混凝土的工作性能, 提高硬化混凝土的物理力学性能和耐久性。同时, 外加剂的研究和应用促进了混凝土生产和施工工艺, 以及新型混凝土品的发展。90 年代初出现的高性能混凝土 (High Performance Concrete, 以下简称 HPC) 就是新型复合超塑化剂与混凝土材料科学相结合的成功范例。许多国家将 HPC 作为跨世纪的新材料, 投入大量人力物力进行研究和开发, 部分国家已开始用于一些重要工程。我国武汉工业大学北京研究生部从 1993 年开始研究 HPC 及其使用的新型复合超塑化剂 (CSP), 并已用于京津地区的重大市政工程和建筑工程, 其中包括北京三环路和京通快速公路建设中的 16 座大型立交桥的后张预应力混凝土盖梁和箱梁、梁柱, 以及大型建筑物的混凝土基础连续浇筑 (连续浇灌 10000 m^3 混凝土)。近三年来应用 HPC 的总量约 250000 m^3 。

第一节 混凝土外加剂的历史和发展过程

作为近代胶凝材料的波特兰水泥, 自 1824 年英阿斯普丁 (J. Aspdin) 首先获得专利以来, 水泥混凝土得到了广泛的应用, 成为主要的建筑材料之一。从广义上讲, 早在合成的胶凝材料之前, 以天然的胶凝材料配制的混凝土就已使用外加剂进行改性。公元前, 在当时的胶凝材料石灰中就混有猪油的迹象。在罗马时代, 也曾经把牛血、牛油、牛奶和尿之类的东西混入火山灰里。我国的劳动人民早在秦代 (公元前 221 年) 修建万里长城时就掺用糯米

汁。宋代（公元 1170 年）建筑和州城曾采用糯米-石灰。明代《天工开物》中记载用石灰 1 份加黄土河砂 2 份，外加糯米、羊桃藤汁拌匀制贮水池。

波特兰水泥具有实用性，与石膏作调凝剂有关。1885 年人们就已知掺用硬化调节剂氯化钙。1895 年开始有疏水剂、塑化剂，到 1910 年成为工业产品。混凝土的流化剂（超塑化剂）在 1935 年就取得了专利。

近代混凝土外加剂的发展有 60 多年的历史。本世纪 30 年代初，美国、英国、日本等已经在公路、隧道、地下工程中使用防冻剂、引气剂、塑化剂和防水剂。早期使用的外加剂主要是氯化钙、氯化钠、松香酸纳、木质素磺酸盐和硬脂酸皂等化学物质。60 年代，混凝土外加剂得到较快发展。1962 年，日本的服部健一等将萘磺酸甲醛高缩合物（聚合度 $n \approx 10$ 核体）用于混凝土分散剂，在 1964 年已作为商品销售（日本花王石碱公司）。几乎与此同时，1963 年，联邦德国研制成功三聚氰氨磺酸盐甲醛缩聚物。同时出现的还有多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物。由于这三种外加剂对水泥有强的分散作用，减水率高达 20%~30%，而不同于普通的塑化——减水剂，当时称为高效减水剂或超塑化剂，此名称一直沿用到现在。高效减水剂的问世，是继钢筋混凝土、预应力钢筋混凝土之后，在混凝土改性上的第三次突破。当时，日本首先将高效减水剂用高强度混凝土，掺 1%~2% 的高效减水剂，在普通工艺条件下，配制抗压强度 80~120 MPa 高强混凝土。世界上日本首先应用高强混凝土，1966 年开始生产预应力混凝土桩柱（强度 75 MPa），1969 年开始大量生产 AC 桩柱（强度 95 MPa）。特别是由于铁桥的噪音公害，需要超高强混凝土（90 MPa），建造桁架结构大跨度的混凝土桥（如日本的岩鼻桥），以混凝土代替钢铁的事例，已引起世界的重视。当时就有人预言，如果混凝土的抗压强度达到 100 MPa，其预应力钢筋混凝土结构在比强度上可以与钢结构相抗衡。理由是，钢材的抗压强度约为 300 MPa、密度为 7.8，而

高强混凝土抗压强度 100 MPa、容重 2.4，则二者的比强度相近（即 $\frac{300}{7.8} \approx \frac{100}{2.4}$ ）。而目前用高效减水剂配制的超高强混凝土的 28 d 强度最高达到 132 MPa，其比强度远超过钢材，使其成为轻质高强的材料。

1971 年至 1973 年，德意志联邦共和国首先将超塑化剂（“Melment”——三聚氰胺系）研制成功流态混凝土，即坍落度 6~8 cm 的基准混凝土掺流化剂后变成坍落度 18~22 cm 的流态混凝土，这样使新拌混凝土能“自流”或进行泵送，垂直泵送的最高高度为 310 m。流态混凝土的应用，改善了混凝土的工作性能和施工工艺，方便了混凝土拌合、运输、浇灌、振捣等操作，具有节能、省工、省力、高效的效果。同时还促进了集中搅拌的商品混凝土的发展。

在 70 年代到 80 年代，针对高强混凝土存在的问题（如抗冻性、体积稳定性等）以及流态混凝土存在的问题（如坍落度损失及解决办法、泌水与离析、耐久性等），许多国家（包括我国）进行了大量基础研究，同时在应用技术方面也进行了大量的工作，并积累了大量实际工程应用的经验。事物的发展总是从量变到质变，当高强混凝土和流态混凝土的规律研究清楚之后必然产生质的飞跃。90 年代初由美国首先提出高性能混凝土 HPC 的新概念，其基本内容是研究和开发具有早强、高强、工作性好和耐久性好的混凝土。同时，美国、加拿大、日本、英国、法国等相继制定了研究和开发 HPC 的计划，并认为 HPC 将成为跨世纪的新材料。毫不夸张地说，如果把高效减水剂看成是混凝土改性的第三次突破，那么 HPC 是传统混凝土迈向现代化的重大变革。随着建筑向高层化、大型化的发展，HPC 的应用将成为混凝土应用的主流。

在混凝土发展过程中，引气剂也起到了十分重要的作用。由于使用引气剂才使混凝土成为耐久性好的建筑材料。掺入少量引气剂（0.002%~0.006%），将使混凝土的抗冻融性提高十几倍，

因而使混凝土构筑物的使用寿命可达 100 年。过去人们认为由于掺入引气剂使混凝土含气量达到 5% 左右，这样必然会降低混凝土的强度。但是，引气减水剂在引气的同时，并未降低混凝土强度。特别应当指出的是，80 年代末在日本出现的高效引气减水剂有很好的减水作用，能满足日本标准 JASS 5 中所规定的混凝土单位用水量必须小于 185 kg/m^3 的要求，提高混凝土耐久性，并且能取代流化剂以满足商品混凝土搅拌站直接生产流态混凝土的要求，即不用后掺法，解决坍落度损失。此外，还能配制高强混凝土。因此，高效引气减水剂同新型复合超塑化剂一样，成为配制 HPC 不可少的组分之一。

80 年代之前，单一成份的外加剂还有一定的市场，进入 90 年代几乎所有的商品外加剂都是复合外加剂。因此，高效能、多功能复合外加剂的研究、开发和应用是今后的发展方向。

当前世界一些先进国家混凝土外加剂的应用情况大体可分为三类。第一类是广泛应用的国家和地区，掺外加剂的混凝土量占混凝土总量的 75%~90%，这些国家有日本、挪威、美国、澳大利亚等。第二类是有一定程度的应用，占混凝土总量的 40%~75% 的国家，有丹麦、瑞典、德国、俄罗斯等。第三类是少量应用的国家，占混凝土总量的 10%~40%，这类国家有英国、法国、意大利、芬兰等。我国掺外加剂的混凝土量不到混凝土总量的 10%。

我国 50 年代初开始使用混凝土外加剂，主要品种有松香热聚物和松香皂类的引气剂、纸浆废液（木质素磺酸钙）塑化剂、防冻剂（以氯盐为主）等，主要用于水工、港工混凝土工程以及建筑工程冬季施工。60 年代，我国外加剂的研究和应用几乎处于停顿，只有速凝剂和糖钙研制成功并通过了有关技术鉴定。进入 70 年代，由原建材部建筑材料科学研究院、清华大学、原建材部江西水泥制品研究所等单位率先研制萘系和三聚氰胺系高效减水剂。此后，许多科研单位也从事高效减水剂的研究和应用。70 年代到 80 年代初的 10 年间，是我国研制高效减水剂高潮时期，国

外典型三类高效减水剂，即萘系、多环芳烃和三聚氰胺都研制成功并投入工业生产，相继通过技术鉴定的产品达 10 多种。这时，高效减水剂与日本的差距只相差 10 年，而早于前苏联 5 年。由于商品化、产品的标准化、系列化，应用技术落后等原因，外加剂的推广应用较慢。进入 80 年代，改革开放，经济发展，推动了混凝土外加剂向产业化和商品化发展。同时制定了外加剂的国家标准和各外加剂建材行业标准，促进了外加剂推广使用，外加剂的各个品种也发展较快。80 年代是我国外加剂迅速发展的时期，外加剂的应用占混凝土总量约 10%。随着建筑向高层化发展，以及混凝土生产向集中搅拌的商品混凝土发展，在我国的大城市（如北京、上海、天津、广州等）和沿海开放地区，外加剂使用率在 70% 以上，和发达国家相差不大，但从全国利用外加剂的平均水平来看，外加剂的应用还是较落后的。

第二节 混凝土外加剂的定义、分类和作用

一、混凝土外加剂的定义和分类

根据我国现行国家标准《混凝土外加剂分类、命名与定义》GB 8075-87，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，掺量不大于水泥质量的 5%（特殊情况除外）。

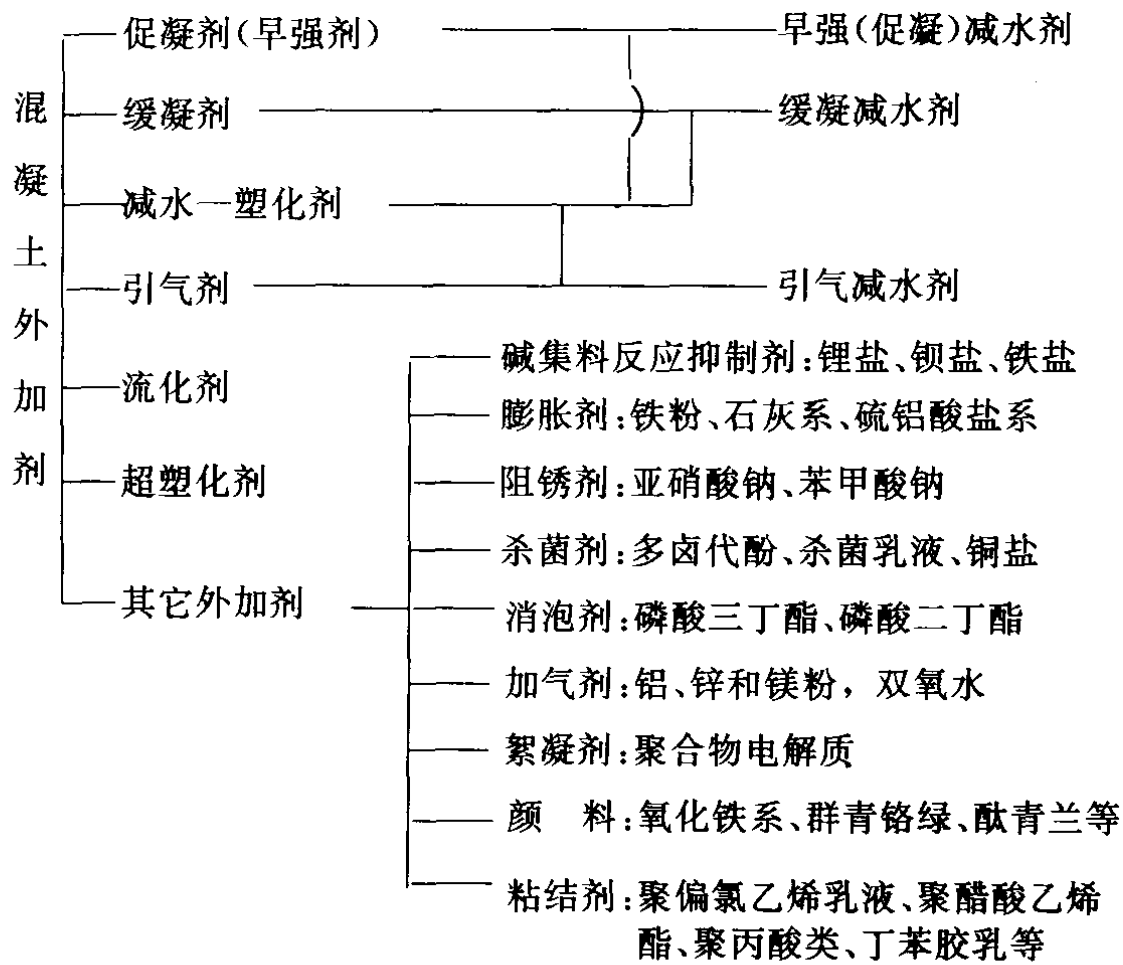
混凝土外加剂按其主要功能分为四类：

1. 改善混凝土拌合物流变性能的外加剂。包括各种减水剂、引气剂和泵送剂等。
2. 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。
3. 改善混凝土耐久性的外加剂。包括引气剂、防水剂和阻锈剂。
4. 改善混凝土其它性能的外加剂。包括加气剂、膨胀剂、防冻剂、着色剂、防水剂和泵送剂等。

具体到每种外加剂的名称和定义参见国家标准 GB 8075-87。

标准中所包括的内容是基本的，而不是所有的，实际生产和应用的外加剂往往超过标准的范围，但都应符合标准的基本要求。

现将外加剂品种分类列举如下：



二、使用外加剂的主要目的

1. 改善新拌混凝土、砂浆、水泥浆的性能

- (1) 不增加用水量而提高和易性、或和易性相同时减少用水量；
- (2) 缩短或延长初凝时间；
- (3) 减少或避免沉陷或产生微小膨胀；
- (4) 改变泌水率或泌水量，或两者同时改变；
- (5) 减小离析；
- (6) 改善渗透性与可泵性；
- (7) 减小坍落度损失率。

2. 改善硬化混凝土、砂浆、水泥浆的性能

- (1) 延缓或减少水化热；
- (2) 加速早期强度增长率；
- (3) 提高强度（压、拉或弯曲）；
- (4) 提高耐久性或抵抗严酷的暴露条件，包括防冻盐的应用；
- (5) 减小毛细管水的流动；
- (6) 降低液相渗透力；
- (7) 控制碱与某些集料成分反应产生的膨胀；
- (8) 配制多孔混凝土；
- (9) 提高混凝土与钢筋的粘结力；
- (10) 增加新老混凝土粘结力；
- (11) 改善抗冲击与抗磨损的能力；
- (12) 阻止埋在混凝土中金属的锈蚀；
- (13) 配制彩色混凝土或砂浆。

现将各种混凝土外加剂的主要作用和成分列入表 1-1 中。

各种外加剂的主要成分和主要作用 表 1-1

外加剂 品 种	主 要 作 用	主 要 成 分
早强剂	(1) 提早拆模； (2) 缩短养护期使混凝土不受冰冻或其它因素的破坏； (3)提前完成建筑物的建设与修补； (4) 部分或完全抵消低温对强度发展的影响； (5) 提前开始表面抹平； (6) 减少模板侧压力； (7) 在水压下堵漏效果好	可溶性无机盐:氯化物、溴化物、氟化物、碳酸盐、硝酸盐、硫代硫酸盐、硅酸盐、铝酸盐和碱性氢氧化物 可溶性有机物:三乙醇胺、甲酸钙、乙酸钙、丙酸钙和丁酸钙、尿素、草酸、胺与甲醛缩合物
速凝剂	喷射混凝土、堵漏或其它特殊用途	铁盐、氟化物、氯化铝、铝酸钠和碳酸钾
引气剂	引气、提高混凝土工作度和粘聚性、减少离析与泌水、提高抗冻融性和耐久性	木材树脂盐、合成洗涤剂、木质素磺酸盐、蛋白质的盐、脂肪酸和树脂酸及其盐

续表 1-1

外加剂 品 种	主 要 作 用	主 要 成 分
减水剂和 调 凝 剂	减水、缓凝、早强、缓凝减水、早强减水、高效减水、高效缓凝减水	(1) 木质素磺酸盐; (2) 木质素磺酸盐的改性或衍生物; (3) 羟基羧酸及其盐类; (4) 羟基羧酸及其盐的改性或衍生物; (5) 其它物质: ①无机盐: 锌盐、硼酸盐、磷酸盐、氯化物; ②铵盐及其衍生物; ③碳水化合物、多聚糖酸和糖酸; ④水溶性聚合物, 如纤维素醚、密胺衍生物、萘衍生物、聚硅氧烷和磺化碳氢化合物
高效减水剂 (超塑化剂)	高效减水; 提高流动性; 或二者结合	(1) 萘磺酸盐甲醛缩合物; (2) 多环芳烃磺酸盐甲醛缩合物; (3) 三聚氰胺磺酸盐甲醛缩聚物; (4) 其它
加气剂 (起泡剂)	在新拌混凝土浇注时或浇注后水泥浆凝结前产生气泡, 减少混凝土沉陷和泌水, 使混凝土更接近浇注时的体积	过氧化氢、金属铝粉、吸附空气的某些活性炭
灌浆外 加 剂	粘结油井、在油井中远距离泵送	缓凝剂、凝胶、粘土、凝胶淀粉和甲基纤维素; 膨润土; 增稠剂; 早强剂、加气剂
膨胀剂	减小混凝土干燥收缩	细铁粉或粒状铁粉与氧化促进剂; 石灰系; 硫铝酸盐系
粘结剂	增加混凝土粘结性	合成乳胶、天然橡胶胶乳
泵送剂	提高可泵性、增加水的粘度, 防止泌水、离析、堵塞	(1) 合成或天然水溶性聚合物, 增加水的粘度; (2) 有机絮凝剂; (3) 高比表面无机材料: 膨润土、二氧化硅、石棉粉、石棉短纤维等; (4) 水泥外掺料: 粉煤灰、水硬石灰、石粉等

续表 1-1

外加剂 品 种	主 要 作 用	主 要 成 分
着色剂	各种颜色的混凝土和砂浆	灰到黑：氧化铁黑、矿物黑、碳黑； 蓝：群青、酞青蓝； 浅红到深红：氧化铁红； 棕：氧化铁棕、富锰棕土、烧褐土； 乳白、奶白、米色：氧化铁黄； 绿：氧化铬绿、酞青绿； 白：二氧化钛
絮凝剂	增加泌水速度、减少泌水能力、减小流动性、增加粘度、早强	聚合物电解质
灭菌剂和 杀 虫 剂	阻止和控制细菌和霉菌在混凝土墙板和墙面上生长	多卤化物、狄氏剂乳液和铜化合物
防潮剂	减小水渗入混凝土的速度或减小水在不饱和混凝土内从湿到干的传导速度	皂类、丁基硬脂酸、某些石油产品
减渗剂	减小混凝土的渗透性	减水剂、氯化钙
减少碱-集 料反应的 外 加 剂	减小碱-集料反应的膨胀	锂盐、钡盐，某些引气剂、减水剂、缓凝剂、火山灰
阻锈剂	防止钢筋锈蚀	亚硝酸钠、苯甲酸钠、木质素磺酸钙、磷酸盐、氟硅酸盐、氟铝酸盐

参 考 文 献

- (1) 吴中伟:《水泥基本复合材料科学导论》, 武汉工业大学北京研究生部“讲义”, (1984)
- (2) 陈建奎:“混凝土外加剂概论”, 武汉工业大学北京研究生部“讲义”, (1983)
- (3) 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》GB 8075-87
- (4) 中华人民共和国国家标准《混凝土外加剂应用技术规范》GBJ 119-88
- (5) 美国混凝土学会 212 委员会报告《混凝土外加剂》、《混凝土外加剂应用指南》, 中国建筑科学研究院混凝土研究所印, (1983)
- (6) [日] 材料学会编:《混凝土化学外加剂》, 唐必豪译, 中国建筑工程出版社, (1980)
- (7) 陈嫣兮、陈建奎:《中国大百科全书》土木工程卷《混凝土外加剂》条目, 中国大百科全书出版社, (1987)
- (8) 黄大能等编著:《混凝土外加剂应用指南》, 中国建筑工程出版社, (1989)