

HUNNINGTUWAIJIAJI
XINGNENG JI YINGYONG

混凝土外加剂性能及应用

主编 石人俊

编著者 石人俊 陈嫣兮 陈曼卿
张冠伦 熊大玉 申建蒙

中国铁道出版社

HUNNINGTUWAIJIAJI
XINGNENG JI YINGYONG

混凝土外加剂性能及应用

主编 石人俊

编著者 石人俊 陈嫣兮 陈曼卿
张冠伦 熊大玉 申建蒙

中国铁道出版社

内 容 提 要

本书是作者汇总了多年积累的从事早强剂、引气剂、减水剂等材料的研究成果，并参考了国内外大量的文献资料编著而成的。

全书分七章，主要包括混凝土外加剂的物理化学性质及对混凝土作用的机理；早强剂、引气剂、减水剂等外加剂的品种及效应；混凝土外加剂在高强度、泵送、滑模施工、蒸汽养护、抗冻融、防水等混凝土中的具体应用。作者还根据自己的体验，对于减水剂品种与水泥品种的关系及最佳掺量、混凝土中钢筋锈蚀及氯离子含量的限值、硫酸盐对混凝土性能的影响及允许掺量等问题进行了探讨。

本书可作为土建工程技术人员和从事混凝土工作的试验人员、工人学习和参考。

混凝土外加剂性能及应用

石人俊 主编

石人俊 张冠伦 陈嫣兮 编著
熊大玉 陈曼卿 申建蒙

中国铁道出版社出版

责任编辑 李云国 封面设计 王毓平

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本：787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张：9.375 字数：208千

1985年1月第1版 第1次印刷

印数：0001—15,000册 定价：1.50元

序

从1824年波特兰水泥诞生之日起，以水硬性水泥为胶结料的混凝土就开始成为全世界重要建筑材料之一。随着水泥生产工艺和混凝土应用技术的发展，混凝土在建筑材料中的地位日益提高。到1980年为止，世界混凝土的总产量估计已接近30亿立方米。到本世纪末，人们估计混凝土产量还将成倍增加。

混凝土外加剂的问世也已有半个世纪的历史。最初，人们只是从提高早期强度和满足冬季施工的要求出发，发展了以氯盐为原料的早强抗冻剂。到30~40年代，开始出现为改善混凝土工作性而以木质素磺酸盐为主要成份的塑化剂，为提高耐久性而以松香树脂为原料的引气剂等。但到60年代以后，随着混凝土结构的日趋复杂，混凝土构件品种的日益增多，以及构筑物向大型化发展，为了满足许多特殊工程的需要，迅速出现了例如以萘磺酸盐甲醛缩合物和磺化三聚氰胺甲醛树脂为原料的高效减水剂。由于高效减水剂对混凝土改性方面的重要贡献，使外加剂成为继钢筋混凝土和预应力混凝土后的混凝土发展史中又一次重大技术突破。目前工业发达国家已几乎没有不掺外加剂的混凝土，而外加剂确已成为混凝土的第五组份了。

我国近年来在外加剂的科研和发展上已取得一定成效。首先，人们对于外加剂对混凝土的改性、水泥的节约、混凝土施工技术及工程质量的提高，已开始有了比较普遍的认识。各有关部门都已配备一定力量组织生产和使用外加

剂。外加剂的品种和牌号也正日益增多，应用技术也正逐步提高。专门研究推广外加剂的学术团体也已建立，各种学术交流及技术培训班的活动受到广泛的欢迎。

然而我国外加剂的发展还远不能满足“四化”建设的需要，与一些工业发达国家的差距尚很大。主要是我们还缺乏统一的外加剂质量国家标准，品种还远不齐全，应用技术还未普遍掌握，生产成本还太高，以及质量还不稳定等等。

《混凝土外加剂性能及应用》一书的出版，无疑将对我国混凝土外加剂的发展产生一定的促进作用。本书特点是作者汇总了多年积累的从事早强剂、引气剂、减水剂等应用技术的研究成果，并参考了国内外大量有关文献资料编写而成，因此不仅内容比较丰富，而且具有较多实用价值。

由于外加剂在我国尚处于初创阶段。正如作者提到的，一些理论上的问题还需要进一步探索，某些应用技术，特别是对我国掺加各种混合材料的水泥的适应性问题等都尚待积累更多经验后作出更详尽的报道。当然，就外加剂品种而论，随着我国“四化”建设的进展，等待着我们的的是加速扩充以满足各方面的需要。

中国土木工程学会混凝土
外加剂委员会主任委员 黄大能

1983年8月于北京

前 言

混凝土在土木建筑工程中是一项应用范围广、使用量大的建筑材料，它的应用范围和使用数量仍在逐年扩大发展。混凝土学者们预测到本世纪末混凝土材料将仍是土木建筑工程的主要建筑材料之一。

近年来混凝土技术进入了新的发展阶段，混凝土的应用范围也进一步扩大。目前混凝土已应用于高层建筑、大跨度桥梁、海洋开发、超低温技术和核反应堆等方面，例如：跨度240m的桥梁，高520m的塔，65000t的液态石油贮存加工船，海上采油平台和海底油罐等。混凝土新结构、新工艺的发展，对混凝土材料也提出更高的要求。这些要求包括混凝土具有调凝（缩短或延长凝结时间）、延缓或减少水化热、大流动度、早强、高强、轻质、高耐久等性能。同时要求制备混凝土时能耗低、成本低、适于快速施工。

外加剂是混凝土工艺学的一项新技术。目前几乎很大部分混凝土、砂浆和净浆的硬化前后的性能是通过外加剂技术加以改变的，所以外加剂已受到混凝土工程界的极大重视。国外已有混凝土外加剂商品三百余种，据1975年报导，日本使用外加剂的混凝土已占总使用量的80%、澳大利亚占75%、美国占65%、西德占50%、意大利占25%、苏联占25%、英国占12%。预测到九十年代初使用外加剂的混凝土将占总量的70~80%以上，外加剂将成为混凝土的第五种组成材料。

我国混凝土外加剂的发展大致可分为二个阶段。第一阶段是五十年代初建筑材料科学研究院（原重工业部基本建设

研究所)和水利科学研究院研究应用松香树脂类引气剂;铁道科学研究院研究应用木质素磺酸盐塑化剂,并开始推广应用于官厅水库、佛子岭水库和武汉长江大桥等工程。第二阶段是七十年代,交通部、建材部等单位研究应用萘磺酸盐甲醛缩合物和磺化三聚氰胺甲醛树脂高效能减水剂,同时也开展了新品种的引气剂和各种复合剂的应用研究,以及外加剂的应用理论和应用技术的研究。这时外加剂的生产数量和品种发展很快,并且开始大量推广应用于海港、建筑、水利、桥梁等混凝土工程,取得良好的技术经济效果。

应该注意到外加剂的作用随工程使用材料及现场施工条件的不同而异,因此选用外加剂品种和掺量时应根据工程使用的材料及现场施工条件来评定。任意选用一种外加剂往往会达不到预期的效果,有时还可能产生有害的影响,这点应引起混凝土工程技术人员的注意。

作者试图总结多年从事混凝土外加剂——早强剂、引气剂、减水剂及复合剂等方面应用研究工作,并参考国内外有关的技术文献资料而编写《混凝土外加剂性能和应用》一书,希望对我国混凝土外加剂技术的推广应用能起点滴作用。

混凝土外加剂的应用理论和应用技术涉及到物理、化学、力学等为基础的许多学科领域,因此,本书在编写过程中感到即使只论述科研成果,仍有许多部分未能完全消化或理解,有待于进一步研究和探讨。因限于作者的学识水平,难免会有谬误之处,欢迎读者批评指正。

书中有不少内容引用许多单位的研究成果或个人的论文著作。这些单位有:建筑科学研究院、水利水电科学研究院、冶金部建筑研究总院、建筑材料科学研究院、铁道部科学研究院、上海市建筑科学研究所、同济大学、南京水利科

目 录

第一章	概述	1
第二章	表面活性剂的物理化学性质	5
	一、表面活性剂的性质	5
	二、水泥分散体系的性质	18
	三、减水剂对混凝土作用的机理	23
第三章	早强剂	37
	一、概述	37
	二、早强剂的品种及其效应	38
	三、复合早强剂的品种及其效应	51
第四章	引气剂	65
	一、概述	65
	二、引气剂定义和种类	67
	三、引气混凝土空气含量的影响因素	67
	四、引气剂对混凝土拌合物性能的影响	75
	五、对混凝土耐久性的影响	80
	六、力学性能与变形特征	97
第五章	减水剂	110
	一、概述	110
	二、减水剂的定义及分类	111
	三、对新拌混凝土性能的影响	112
	四、掺减水剂混凝土的物理力学性能	137
	五、掺减水剂混凝土的耐久性能	163
	六、复合型减水剂—多功能减水剂	169

第六章 外加剂在混凝土工程中的应用	191
一、高强度混凝土	191
二、中、低强度混凝土	205
三、泵送混凝土	209
四、冬季施工混凝土	221
五、滑模施工混凝土	232
六、多年冻土地区的基础混凝土	239
七、蒸汽养护混凝土	244
八、防水混凝土	248
九、抗冻融混凝土	253
十、引气塑化砂浆	258
第七章 外加剂的应用注意事项及几个问题探讨	261
一、应用注意事项	261
二、减水剂品种与水泥品种的关系及最佳掺量的 探讨	263
三、混凝土中钢筋锈蚀的研究概况与氯离子含量 限值建议	275
四、硫酸盐对混凝土性能的影响及其允许掺量	284

第一章 概 述

(一) 使用外加剂的目的

混凝土、砂浆或净浆的很大一部分性能可通过外加剂得到改变。使用外加剂的一些主要目的归纳起来有：

1. 改善和易性。在相同用水量时可提高和易性或在相同和易性时可减少用水量；
2. 减少离析，降低泌水量，提高匀质性；
3. 减少或避免骨料沉降；
4. 调节（缩短或延缓）初、终凝时间；
5. 改善泵送性；
6. 延缓或减少水化热；
7. 提高早期或后期强度；
8. 调节（提高或降低）变形能力；
9. 补偿收缩或微膨胀；
10. 减少干缩和徐变；
11. 提高混凝土与钢筋的粘结力；
12. 阻止预埋金属的锈蚀作用；
13. 提高抗冻融和防冻剂的防冻能力；
14. 增强抗渗性和抗环境水化学侵蚀；
15. 控制碱与活性骨料的膨胀反应。

(二) 使用外加剂的经济问题

在评定一种外加剂时，不仅根据它的技术效应，同时要根据它的经济效益。使用外加剂可以获得改善混凝土一种或多种性能，即加速台座和模板周转、减少或取消蒸汽养护、

要节约水泥、提高劳动生产率等。比较掺用外加剂的收益是否能抵消附加费用(外加剂料费和运杂费)的增加,掺用了外加剂而允许采用新型结构或经济的施工方法所取得的经济收益也应一并考虑。

应当说明,有时也可能用其他技术措施同样得到外加剂相似的结果,此时应根据经济指标选择采用那种技术措施。

(三) 外加剂的应用问题

外加剂技术简便易行,它不需要复杂的机具设备。一般来说合理应用外加剂将可配制优质而又经济的混凝土。倘若使用不当,就会达不到预期的效果,而且有可能造成危害。

应用外加剂时应该注意制造厂商提供的注意事项。同时对每一种外加剂通过适当的标定试验。实践证明外加剂的效应是随试验材料和条件不同而异。工程用外加剂评定试验最好以现场所用的材料及施工条件进行试验,它包括水泥品种和用量、骨料、拌和水、混凝土配合比,混凝土拌和、输送、灌注、振捣方法及施工中可能遇到的最高和最低温度等。同时还应注意外加剂的制备、储存、配料和掺加方法,配料设备应符合一定的公差标准,这样才能保证质量控制,使混凝土性能适合要求。

(四) 外加剂分类

外加剂的分类方法基本上有两种。一种是以外加剂的作用和效果;另一种是以外加剂的主要组份,化学作用或物理化学作用。

我国习惯于按外加剂对混凝土、砂浆或净浆的一种或多种作用和效果进行分类。如早强剂、引气剂、减水剂(塑化剂)、高效能减水剂(超塑化剂)、早强减水剂、缓凝减水剂、引气减水剂、缓凝剂、速凝剂、起泡剂(加气剂)、防水剂、防冻剂、膨胀剂、防锈剂、粘结剂等。

国际标准化组织ISO/DIS7690拟定的关于“混凝土、砂浆及灌注用净浆外加剂的定义及分类”按外加剂对混凝土、砂浆或净浆性能的影响分类:

1. 改善新拌混凝土、砂浆或净浆流变性能的外加剂,如塑化剂(减水剂)、引气剂、灌浆剂、超塑化剂(高效能减水剂)、保水剂等;
2. 调节混凝土、砂浆或净浆凝结和硬化时间的外加剂,如促凝剂、早强剂、缓凝剂;
3. 调节混凝土、砂浆或净浆含气量的外加剂,如引气剂、加气剂、发泡剂;
4. 改善混凝土、砂浆或净浆物理力学性能的外加剂,如引气剂、减水剂、灌浆剂、粘结剂;
5. 改善混凝土、砂浆或净浆抗侵蚀作用的外加剂,如阻锈剂;
6. 使混凝土、砂浆或净浆具有特种性能的外加剂,如引气剂、发泡剂、着色剂、速凝剂。

按常用引气剂化学成分分类:

1. 松香树脂盐类(松香皂类);
2. 合成洗涤剂;
3. 木质素磺酸盐类;
4. 石油磺酸盐类;
5. 脂肪酸和树脂酸盐类;
6. 蛋白性物质盐类;
7. 磺化碳氢化合物的有机盐类。

常用减水剂按其化学成分分类:

1. 木质素磺酸盐或其衍生物为主分的;
2. 高级多元醇的磺酸盐为主分的;
3. 含氧有机酸为主分的;

4. 烷基丙烯磺酸盐为主分的;
5. 聚氧化乙烯烷基醚为主分的;
6. 多环芳香族聚合物的磺酸盐为主分的;
7. 蜜胺树脂磺酸盐甲醛缩合物为主分的。

第二章 表面活性剂的 物理化学性质

混凝土外加剂可分为具有表面活性作用的（减水剂和引气剂）、无机电解质盐类以及有机与无机相结合的复合外加剂等三大类。不同类型的外加剂，在混凝土中所起的作用也各不相同。在混凝土外加剂中，表面活性剂占有极重要的位置。表面活性剂可以用来作为混凝土减水剂、引气剂、起泡剂、消泡剂和调凝剂等等。无论是普通表面活性剂或是高分子表面活性剂，它们的合成或天然产品大都可以用作混凝土的外加剂。现就表面活性剂的物理化学性质及其对混凝土的作用加以叙述。

一、表面活性剂的性质

表面活性剂的基本作用，是降低分散体系中两相界面的界面自由能，提高分散体系的稳定性。表面活性剂具有各式各样的分子结构，因而也带来各自性能的差异。因此研究表面活性剂性质时，必须注意它与分子结构间的关系，以及它们对水泥水化反应的影响。

（一）表面活性剂的种类

两种物相不同物质的接触面称为界面。界面两边的相各显示其不同的性质，例如，气—液、固—液、液—液等界面。表面活性物质是一种能溶解在液相中并且吸附在相界面上，从而显著降低界面能的物质。

表面活性剂的种类很多，但是它们的分子构造基本上都

是由两部分组成：一端含有极性基团（亲水基），另一端含有非极性基团（憎水基、亲油基），如图 2—1 所示。

表面活性剂的分类方法很多，可按化学结构，合成方法，性能，用途，所采用的主要原料或其组合情况来分类。但最常用和最方便

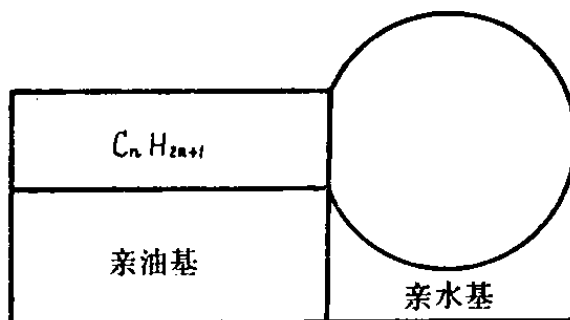
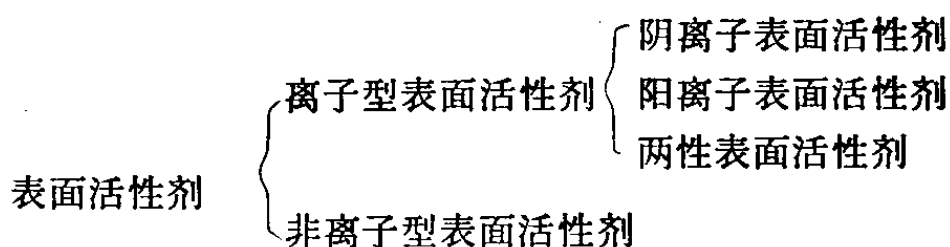


图 2—1 表面活性剂分子结构

的方法是按离子的类型分类。表面活性剂溶于水时，亲水基团在溶液中，凡能电离生成离子的称为离子型表面活性剂；凡不能电离生成离子的称为非离子型表面活性剂。



阴离子表面活性剂 此类表面活性剂中，主要是羧酸脂、硫酸脂及烷基芳香族磺酸盐、木质素磺酸盐等。

阴离子表面活性剂的亲水基一端能解离出阴离子，而使亲水基团上带负电荷。混凝土中所使用的减水剂主要是阴离子表面活性剂。

阳离子表面活性剂 此类表面活性剂中，绝大部分是含氮化合物，有机胺衍生物。

阳离子表面活性剂的亲水基团能解离出阳离子，而使其亲水基团带正电荷。它的另一特点，是易吸附于固体表面，从而有效地改变固体性质。这种活性剂可用作浮选、胶化及颜料分散剂。

两性表面活性剂 两性表面活性剂的亲水基一端，既能解离出阴离子又能解离出阳离子。这种活性剂是具有二种亲

水基团的表面活性剂。两性表面活性剂中有羧酸盐型和磺酸盐型两种。

非离子型表面活性剂 非离子型表面活性剂，其亲水基不是离子型的，而是不能解离的极性基——羧基和醚基。因此不受介质 pH 值和电解质的影响，在溶液中的稳定性高。

非离子型表面活性剂，主要有乙二醇型和多元醇型。

由于表面活性剂分子是由憎水性和亲水性两部分所组成，而且这两部分处于一定的平衡状态，具有适度的溶解性。所以，溶液一般都带胶体性质。在液体表面和界面进行正吸附，而且能显示出各种各样的表面活性。

(二) 表面活性剂的基本性质

1. 表面吸附与表面能、表面张力的关系

表面活性剂的最重要性质就是降低表面自由能，表面能反映了两相接触表面的特殊性质。由于处在界面上的分子与内部分子所处的地位不同，内部分子所受到的四面八方的作用力是平衡的，因而互相抵消使它处于一个稳定的地位。界面上的分子，它所受的力，在界面以外的方向与内部方向往往是不平衡的，因而具有表面能。从热力学原理可知，任何一个体系都有向着自由能减小方向自发进行的过程。对于气—液界面来说，液体分子内部引力要远远大于气体分子对它的引力，因而在界面上液体分子尽可能要缩小其界面面积。这种力就叫表面张力。液体在不受重力作用时，总是要保持表面最小的球形就是这个道理。对固—液界面来说，由于固体表面不能改变其固有的形状，其表面能降低常常表现为对液体中表面活性剂的吸附。当然，在液体表面上，吸附表面活性物质也能减低表面张力。

表面活性剂的作用，就在于它在界面上进行的特殊吸附。吸附的结果是表面能降低，因而产生了一系列的表面效

应，诸如分散、湿润、起泡、加溶、乳化、洗涤和润滑等等。

当表面活性剂溶液经过吸附后，如果表面层中的浓度，大于溶液中的浓度，结果使表面张力降低。这种吸附叫正吸附。反之，当表面层的浓度小于溶液中的浓度，叫负吸附，结果表面张力增加。因此，吸附现象与表面张力有密切关系。对吸附作用，Gibbs曾提出如下公式：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

式中 Γ ——表面吸附量（克分子/厘米²）；

C ——溶液浓度（克分子/升）；

σ ——表面能（尔格/厘米²，达因/厘米）；

T ——绝对温度；

R ——气体常数（ 8.31×10^7 尔格/度·克分子）。

$\frac{d\sigma}{dc}$ ——表面张力的改变率，表示该物质的表面活性的大小。当 $\Gamma > 0$ 时，是正吸附，表面张力随浓度的增加而减小。产生这种吸附的物质就是表面活性剂。

表面活性剂改变表面张力的作用，和它浓度的大小有一定关系，如图 2—2 所示。一般都是开始时，表面张力随表面活性剂浓度的增加而急剧下降，以后则大体上保持不变，如图 2—3 所示。

极稀溶液，相当于纯水的表面张力（72 达因/厘米）。在表面活性剂浓度极低时，空气和水的界面上，还没有聚集很多的表面活性剂，因此，空气和水几乎

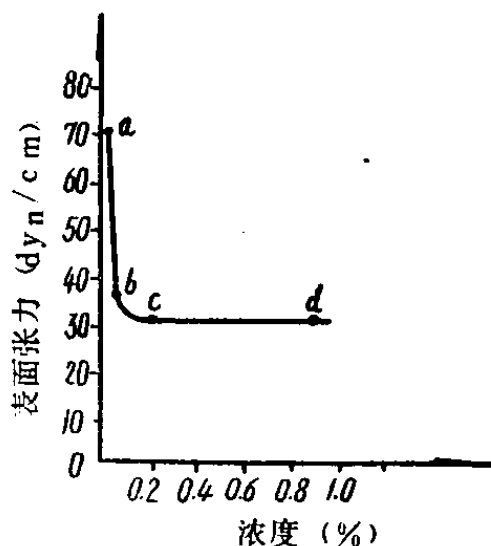


图 2—2 浓度与表面张力间的关系