

张冠伦 张云理 编著

混凝土 外加剂

原理及其应用技术

6892

上海科学技术文献出版

混 凝 土 外 加 剂

·原理及其应用技术·

张冠伦 张云理 编著

上海科学技术文献出版社

1985

L

混 凝 土 外 加 剂
• 原理及其应用技术 •
张冠伦 张云理 编著
责任编辑：池文俊

上海科学技术文献出版社出版
(上海市武康路2号)
新华书店上海发行所发行
江苏南漕印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.75 字数 235,000
1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷
印数：1—17,700

书号：15192·409 定价：1.80 元

《科技新书目》99-238

序

混凝土是一类量大而面广、已有二百来年历史的传统材料，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。但历史总不会停留在一个水平上，混凝土作为一种颗粒型复合材料，要从材料科学的高度，根据材料不同层次的组分与结构来研究它的性质，认识它们之间的关系，从而逐步达到按指定使用要求，设计其力学行为，发挥它的潜力，改善它的性能，节省能源，并按此要求设计工艺过程进行加工，最终获得合乎使用要求的材料。若以上述要求来衡量，混凝土的确还很年轻，它大大落后于金属、高分子、陶瓷等材料的进展。

当然，混凝土按其自己的历史来说，亦并不是没有重大进展的，预应力混凝土是以宏观结构的层次，从外部改变了混凝土的力学性质，但是基本上没有触动混凝土本身。四十年代末至五十年代初开始推广混凝土外加剂以来，这方面的进展不但从微观、亚微观层次改变了硬化混凝土的内部结构，并且亦在工艺过程中改变了新拌混凝土的内部结构，从而改变了它们的工艺性质。这对于混凝土来说，亦可称为是一次革命。

现在，愈来愈多的人承认外加剂是混凝土中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，这本小册子中把外加剂的作用，从表面物理化学的自然科学基础角度去认识与讨论，那怕是初步的，这对于推动混凝土的研究按材料科学的方向发展，是很有得益的。而且这本小册子所覆盖的面亦相当宽，尚有不少应用技术

实例。这对于混凝土外加剂的全面理解与正确使用，都会起积极的作用。

我高兴看到这本书的问世，并乐为之序。

黄蕴元

一九八四年四月

前 言

本书主要阐述了混凝土外加剂的发展动态, 减水剂的物理化学基础, 混凝土减水剂、引气剂和调凝剂的作用原理及其对混凝土性能的影响, 混凝土外加剂的应用技术等内容, 并对其他类外加剂亦作了简要介绍。为方便读者查阅, 特将混凝土外加剂的质量标准及标准中提到的几个试验方法, 国内混凝土外加剂的研究及生产情况和混凝土配合比设计等内容列于附录中。

在撰写本书过程中, 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。

本书可供从事建筑工程, 混凝土材料及制品的研究、设计、生产和管理等方面的工程技术人员参考, 也可供有关大专院校、中等专业学校和混凝土外加剂原理及其应用技术短训班的师生作为教材或教学参考用书。

在本书正式出版之际, 笔者向曾为本书提供文献资料并乐于热情帮助的专家, 特别要向黄大能、石人俊、陈嫣兮、卢璋、吴绍章、陈建奎、覃维祖、顾德珍、熊大玉、周惠南、王春发及“混凝土减水剂试验方法编写组”的同志表示最诚挚的谢意。同时, 要向在百忙中为本书撰写“序”的同济大学黄蕴元教授表示深切的谢忱。

混凝土外加剂是一门新的并涉及面较为广泛的材料科学分支, 国内外至今公开出版该类较为系统的专著甚少。笔者为繁荣混凝土外加剂的研究与应用略尽微力, 乃尝试撰写了本书。限

于水平,书中缺点甚至谬误在所难免,恳请读者批评指教。

本书由张冠伦负责主编并编写其中第一章至第六章和附录,张云理编写第七章至第九章。

笔 者

一九八四年四月

目 录

第一章 概论

- 1.1 混凝土外加剂的发展概况.....1
- 1.2 混凝土外加剂的定义及分类.....7
 - 1.2.1 外加剂的定义7
 - 1.2.2 外加剂的分类8

第二章 混凝土减水剂的物理化学基础

- 2.1 物质表面的概念11
- 2.2 表面张力(表面能)14
- 2.3 表面(界面)活性剂的基本性质和作用15
 - 2.3.1 表面活性剂15
 - 2.3.2 表面活性剂的基本性质和作用20
 - 2.3.3 几类表面活性剂基团对水泥水化的影响24
- 2.4 水泥颗粒吸附减水剂后的物理化学性质26
 - 2.4.1 粉体粒子表面的吸附26
 - 2.4.2 水泥胶粒的动电性质29
 - 2.4.3 分散与凝聚33
 - 2.4.4 减水剂对新拌混凝土流变性质的影响39

第三章 混凝土减水剂

- 3.1 减水剂对新拌混凝土的作用47
 - 3.1.1 减水剂对新拌混凝土的作用机理47
 - 3.1.2 减水剂对新拌混凝土性质的影响52
- 3.2 减水剂对水泥水化进程的影响57
 - 3.2.1 减水剂对水泥水化速度的影响59

3.2.2	减水剂对水泥水化过程中 pH 值的影响	63
3.2.3	减水剂对水泥水化过程中水化热的影响	64
3.3	减水剂对硬化混凝土的影响	65
3.3.1	减水剂对硬化混凝土物理力学性能的影响	67
3.3.2	减水剂对水泥石结构的影响	77
3.4	常用的几类混凝土减水剂	80
3.4.1	木质素系减水剂	80
3.4.2	萘系减水剂	84
3.4.3	水溶性树脂(密胺树脂)类减水剂	89
3.4.4	其他类减水剂	90

第四章 混凝土引气剂及引气减水剂

4.1	概述	93
4.2	引气作用原理	94
4.2.1	界面活性与气泡的稳定性	94
4.2.2	混凝土中气泡的稳定性	95
4.3	引气量与气泡分布状态	96
4.3.1	影响引气量的因素	96
4.3.2	气泡分布状态及其影响	99
4.4	引气剂对混凝土性质的影响	99
4.4.1	和易性	99
4.4.2	泌水、沉降收缩	100
4.4.3	强度与干缩	100
4.4.4	耐久性	100
4.5	引气剂及引气减水剂的应用	101
4.5.1	应用范围	101
4.5.2	注意事项	101
4.6	几种引气剂的制造过程简介	102
4.6.1	松香热聚物类	102

4.6.2	非离子型表面活性剂	103
4.6.3	烷基苯磺酸盐类	103
第五章 混凝土调凝剂		
5.1	调凝剂的基本作用原理	105
5.1.1	电解质盐类对水泥-水体系凝聚过程的影响	105
5.1.2	难溶电解质的溶度积规则	107
5.2	速凝剂	109
5.2.1	品种及组成	110
5.2.2	速凝增强作用原理	110
5.2.3	速凝剂对混凝土性质的影响	115
5.2.4	速凝剂的适用范围	117
5.3	早强剂	117
5.3.1	早强剂的一般情况	117
5.3.2	氯化钙早强剂	118
5.3.3	三乙醇胺复合早强剂	119
5.3.4	硫酸盐复合早强剂	120
5.3.5	早强剂对混凝土性质的影响	132
5.3.6	氯盐、硫酸盐的限值问题	133
5.4	缓凝剂	137
第六章 其他类混凝土外加剂		
6.1	膨胀剂	140
6.1.1	硫铝酸钙类膨胀剂	140
6.1.2	石灰类膨胀剂	141
6.1.3	铁粉类膨胀剂	141
6.2	防水剂	142
6.2.1	无机质防水剂	143
6.2.2	有机质防水剂	143
6.3	加气剂(发气剂)和泡沫剂	145
6.3.1	加气剂(发气剂)	145

6.3.2	泡沫剂	146
6.4	阻锈剂	146
6.5	碱-集料反应抑制剂	147
第七章 混凝土外加剂应用技术概论		
7.1	应用技术的意义	149
7.2	应用技术研究的主要内容	152
7.3	混凝土外加剂应用技术要点	154
第八章 混凝土外加剂的应用技术		
8.1	外加剂的适宜掺量	155
8.1.1	减水剂的适宜掺量	155
8.1.2	引气剂的适宜掺量	165
8.1.3	外加剂的一般掺量与限制	167
8.2	外加剂对水泥的适应性	168
8.2.1	概述	168
8.2.2	不同水泥对减水剂使用效果的影响	168
8.2.3	提高减水剂对水泥适应性的初步试验	175
8.2.4	讨论	178
8.3	减水剂掺加技术	179
8.3.1	引言	179
8.3.2	先掺法	182
8.3.3	同掺法	185
8.3.4	滞水法、后掺法	187
8.3.5	减水剂后掺法作用机理的讨论	198
第九章 外加剂的选择与应用实例		
9.1	大体积混凝土	204
9.1.1	大体积混凝土用外加剂	204
9.1.2	应用实例	207
9.2	防水混凝土	208

9.2.1	防水混凝土用外加剂	208
9.2.2	应用实例	210
9.3	高强混凝土	211
9.3.1	高强混凝土用外加剂	211
9.3.2	应用实例	213
9.4	早强混凝土	213
9.4.1	早强混凝土用外加剂	313
9.4.2	应用实例	218
9.5	夏季和冬季施工用混凝土	218
9.5.1	夏季施工用混凝土外加剂	218
9.5.2	冬季施工用混凝土外加剂	219
9.6	泵送混凝土	220
9.6.1	泵送混凝土用外加剂	220
9.6.2	应用实例	221
9.7	流态混凝土	221
9.8	蒸养混凝土	223
9.8.1	蒸养混凝土用外加剂	223
9.8.2	应用实例	224
9.9	自然养护的预制混凝土	225
9.9.1	概述	225
9.9.2	应用指南	226
9.10	大模板施工用混凝土	229
9.11	滑模施工用混凝土	230
9.12	钢丝网水泥制品	231
9.12.1	概述	231
9.12.2	减水剂在钢丝网水泥造船中应用指南	233
9.13	其它混凝土	235
9.13.1	喷射混凝土	235

9.13.2 耐盐腐蚀的混凝土	237
9.13.3 爆扩桩、灌注桩混凝土	237
9.13.4 无收缩自流性灌浆料	238
附录 1 混凝土外加剂技术标准	240
附录 2 掺减水剂混凝土的几个试验方法	252
附录 3 国内混凝土外加剂一览表	266
附录 4 普通混凝土的配合比设计	275
参考文献	293

第一章 概 论

1.1 混凝土外加剂的发展概况

混凝土外加剂的应用已有 50—60 年的历史,若追溯到石膏作为调凝剂在水泥工业中的应用,那外加剂就和水 泥“同 龄”。水泥是由英国的泥瓦工 J. 阿斯普丁 (J. Aspdin) 在 1824 年首先获得专利的。至于砂浆和混凝土的发展,当然是随着水泥生产的发展而发展起来的。目前,全世界年产水泥约为 10 亿吨,预计到本世纪末,年产量将增加到 18 亿吨左右。这些水泥大致可配制成 120 亿吨的混凝土。因此,如何正确使用水泥和配制具有各种性能的混凝土,无论在技术上或经济上都具有十分重要的意义。

混凝土中使用外加剂已被公认为是提高混凝土的强度、改善性能、节约水泥用量及节省能耗等方面的有效措施。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。二十世纪三十年代,美国、英国、日本等国家已相继在公路、隧道、地下等工程中开始使用引气、防冻等外加剂。1935 年美国 E. W. 斯克里普彻 (Scripture) 首先研制成木质素磺酸盐为主要成分的塑化剂。而混凝土外加剂得到迅速发展和应用,还是在六十年代以后的事。随着混凝土制品品种日益增多、结构日趋复杂、构筑物向大型化发展,出现了许多超大型的特种结构物(如海上钻采平台,大跨度桥梁,运输液化天然气的水泥船,贮油罐和混凝土塔等),仅仅依靠振动、加压、真空等工艺已不能满足工程施工

的要求。

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,1982 年仅日本商售外加剂就有 206 种。北欧(挪威、丹麦等)、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、英国等国家,在水泥混凝土中外加剂的使用率,一般为 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,有的在现场添加(在混凝土拌和时或拌和前),有的在制造水泥的过程中添加,成为新品种水泥。从外加剂的品种和使用量来看,当代混凝土材料与技术的发展与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(Water-reducing admixtures),商品名称“迈蒂”。这种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。适宜于制备高强或大流动性混凝土(抗压强度可达 1000 kg/cm^2 或坍落度为 20 cm 以上)。我国所生产与“迈蒂”同类的产品有 NF, FDN, SN-2, UNF 和 JN 等。

1964 年联邦德国研制成磺化三聚氰胺甲醛树脂减水剂,商品名称“美尔门脱”。此类减水剂与“迈蒂”减水剂同样拥有减水率高,早强效果好,不引气等特点,同时对蒸养混凝土制品的适应性较好,也能制备高强或大流动性混凝土。我国与“美尔门脱”同类的产品有 SM 减水剂等。

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 No 89 树脂。这种外加剂对混凝土拥有良好的增强效果,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、抗渗等性能得到明显改善。

为了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。

美国、日本等国家使用引气剂，引气减水剂(air entraining admixtures)，简称 AE 剂较为广泛。混凝土中掺入引气剂或引气减水剂可大大改善混凝土的和易性及其他物理力学性能。我国已研制成的该类产品有 CON-A，KF 等引气减水剂和微沫剂。

外加剂，特别是减水剂已成为混凝土中除水泥、水、砂、石之外的第五种重要组成材料。在现代混凝土材料与技术领域里，欲生产高质量的混凝土，已几乎没有不使用外加剂的。

减水剂，尤其是高效减水剂又称超塑化剂(Superplasticizer admixtures)应用技术的发展，把水泥应用科学和混凝土生产技术推向一个新的阶段。由于高效减水剂以及各种复合外加剂的优良性能，使人们发现，依靠化学能来改善新拌混凝土的工作性和混凝土的筑性能具有特殊意义。混凝土制品生产工艺中较普遍存在的“流水不畅、振耳欲聋、雾海航行”等问题，若使用减水剂必将得到大大改善。因此，如果说十九世纪中叶法国首先出现的钢筋混凝土是水泥应用科学技术发展史上的第一次重大突破，以及 1928 年法国的 E. 弗雷西纳特(Freyssinet)创始的预应力技术是水泥应用科学技术发展史上的第二次重大突破的话，那末近二十年来树脂、聚合物、浸渍混凝土以及外加剂的发展，尤其是高效减水剂的出现，它对混凝土的改性及改进工艺等方面的成果，应该说是水泥应用科学技术发展史上的第三次重大突破。以高效减水剂的研制和应用为标志，使混凝土技术进入塑性→干硬性→流动性的第三代。

随着混凝土材料科学的发展，采用近代测试手段，进行多学科的研究(界面物理化学、水泥化学、胶体化学、混凝土学等)，使

混凝土外加剂科学将成为材料科学的一个重要分支。

改善混凝土的性能是近半个世纪来，混凝土研究工作的中心课题之一。目前主要围绕着提高混凝土的抗拉强度与改善其脆性，加快现场施工速度，提高混凝土的耐久性以及减轻混凝土的自重等方面展开。外加剂虽不能说是解决上述问题的“万能剂”，但可以认为是解决上述问题的一个重要而可行的方法。

随着科学技术的进步，对混凝土工程的性能要求更加多样化，因此出现了许多特殊品种的混凝土。如贮存液化天然气的超低温混凝土、防辐射线混凝土等，均需要采用特殊材料或特种工艺来制备具有特定性能的混凝土。由于减水剂及复合外加剂的使用，可制备缓凝、早强、速凝等调凝、调硬混凝土；油井、耐热、防火、防水、防潮等调温、调湿混凝土；收缩补偿、膨胀、自应力等调胀缩混凝土；耐海水、耐气候、耐腐蚀等调耐久性混凝土。因而可能不需要一一去研制和生产各种特种水泥(必要的除外)而用掺外加剂来制备拥有特殊性能要求的混凝土，即可以改变以往依靠水泥矿物组成变化来发展水泥品种的途径，转而主要依靠掺外加剂来扩充水泥品种、实现制备具有多种功能的混凝土材料。

混凝土中掺加引气减水剂，一方面它能使混凝土中的微细气泡均匀分布以提高抗冻和抗渗等能力，另一方面由于它的分散作用而带来减水增强效果。因而，既改善了新拌混凝土的和易性，又提高了混凝土的耐久性。

混凝土中掺加高效减水剂、早强减水剂可使混凝土的一天强度提高一倍以上，二十八天的强度仍可增加 20% 左右，这样，使配制高强或超高强混凝土就易于实现。混凝土强度的提高，不仅扩大了混凝土的服务范围，而且在一定程度上可改变目前结构工程中存在的“肥梁，胖柱，深基础”的状况。因此，既减轻