

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 7/02

C04B 7/19 C04B 28/04

C04B 18/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805537.6

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185176C

[22] 申请日 1998.5.25 [21] 申请号 98805537.6

[30] 优先权

[32] 1997.5.27 [33] JP [31] 137254/1997

[32] 1998.3.30 [33] JP [31] 84796/1998

[32] 1998.3.31 [33] JP [31] 85357/1998

[32] 1998.3.31 [33] JP [31] 86682/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1998/002322 1998.5.25

[87] 国际公布 WO1998/054106 日 1998.12.3

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.26

[71] 专利权人 住友大阪水泥股份有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 五十田达夫 长冈诚一 山本贵宪

秋山达志 安本礼持

审查员 阎 娜

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

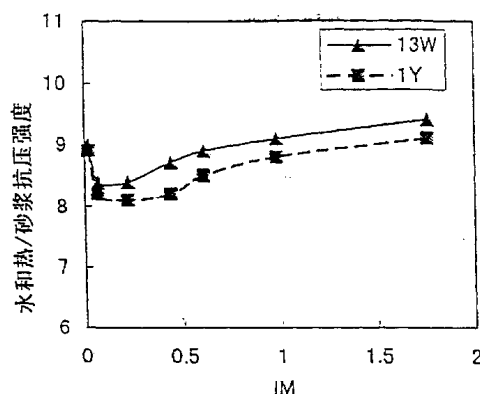
代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 25 页 附图 10 页

[54] 发明名称 水泥熟料和含有该水泥熟料的水泥

[57] 摘要

本发明涉及大体积混凝土、高强度混凝土、高流动性混凝土、不收缩性混凝土、高耐久性混凝土等土木、建筑领域，以及挤压成形和抄浆等建材等上用混凝土的改进。当水泥熟料中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 之比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 处于 0.05 ~ 0.62 之间时，能够进一步增加高强度和高流动性混凝土强度，提高水泥的流动性并维持长期强度，同时还能抑制水合热。



- 1、一种水泥熟料，其特征在于所说的水泥熟料中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 之比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 处于 0.05 ~ 0.62 之间、且 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量为 35 ~ 75 重量%。
- 2、一种水泥，其特征在于含有其中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 之比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 处于 0.05 ~ 0.62 之间、且 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量为 35 ~ 75 重量%的水泥熟料。
- 3、按照权利要求 2 所述的水泥，其特征在于可以用于大体积混凝土中。
- 4、按照权利要求 2 所述的水泥，其特征在于可以用于高强度和高流动性混凝土中。
- 5、按照权利要求 4 所述的水泥，其特征在于其中混有 2 ~ 25 重量% 的粒径为 $20\ \mu\text{m}$ 以下的飞灰。
- 6、按照权利要求 5 所述的水泥，其特征在于其中混有 10 ~ 60 重量% 布莱恩比表面积为 $5000 \sim 10000\ \text{cm}^2/\text{g}$ 的高炉炉渣细粉。
- 7、一种高强度和高流动性混凝土，其特征在于由权利要求 2 ~ 6 中任何一项记载的水泥和分散剂所组成。
- 8、按照权利要求 7 所述的高强度和高流动性混凝土，其特征在于其中的水灰比处于 30% 以下。

水泥熟料和含有该水泥熟料的水泥

技术领域

本发明涉及水泥熟料及含该水泥熟料的水泥；更详细地讲，本发明涉及高强度和高流动性混凝土、大体积混凝土、不收缩性混凝土、高耐久性混凝土等土木、建筑领域，以及挤压成形和抄浆等建材等上使用的混凝土的改进。

技术背景

近年来，随着建筑、施工技术合理化和省力化的推进，对水泥的需求也多样化和复杂化起来，而且在高层钢筋混凝土和充填钢管混凝土（CFT）等构件上开始应用高强度和高流动性混凝土，并在混凝土大坝和大构件尺寸混凝土构件等上开始应用所谓的大体积混凝土。

为了使混凝土高强度化必须降低水灰比，结果混凝土粘性增大使流动性丧失，因而使泵的输送性能恶化和施工性能降低。

此外，降低水灰比将导致增加水泥量，结果使水合反应时发热量增大，进而导致经历高温加热过程的实际构件的强度显现性降低。

鉴于这些问题，在高层钢筋混凝土构件和充填钢管混凝土构件施工中使用普通波特兰水泥时，一般只用在设计基准强度为 45 牛顿/mm² 场合下。也就是说，设计基准强度为 60 牛顿/mm² 场合下，必须使水灰比降低到接近 30%，结果导致混凝土粘性提高和流动性丧失，难用泵输送。

此外，使用混合水泥的情况下，与普通波特兰水泥相比虽然相同水灰比下混凝土粘性降低，但是由于强度显现性比普通波特兰水泥差，所以与普通波特兰水泥相比，要得到相同的强度必须减小水灰比，结果只能用于与普通波特兰水泥具有相同强度水平的场合下。

与此相比，与普通波特兰水泥相比，具有相同水灰比的低热波特

兰水泥制成的混凝土粘性降低,但是由于强度显现性也相同,所以与普通波特兰水泥相比,在高强度领域,具体讲只要是设计基准强度不高于 60 牛顿/ mm^2 的,都可以用泵输送。

而且从降低水合热的观点来看,应当使用低热波特兰水泥。

然而,即使使用这种低热波特兰水泥,粘性降低得也不够,当设计基准强度达到 80 牛顿/ mm^2 (水灰比 25%左右)时,因粘性增加得难于用普通泵输送,所以有受到输送泵种类和输送条件限制的问题。

此外,与普通波特兰水泥和高炉水泥等相比,低热波特兰水泥还有初期强度低的问题。要解决此问题,一种可行的方法是增大提高初期强度所需的细度并提高 SO_3 量。

但是,增大细度和提高 SO_3 量虽能提高强度,但是水合热却会增加,而且水泥的流动性也将降低。

总之,要进一步提高高强度和高流动性混凝土的强度,必须提高包含水泥粘合料在内物料全体的流动性,并保持混凝土流动性不变,同时进一步降低单位水量,或者抑制包含水泥在内的粘合料全体所产生的水合发热量,提高粘合料强度显现性。

但是,流动性和强度是性质相反的两种性质,具有一方提高另一方降低的关系。因此,同时解决这两个课题并不容易。此外,要完成降低水合热这个课题十分困难,而已有技术难于全部解决这些课题。

近年来,虽然也使用各种高流动性混凝土和高强度混凝土,但是这些混凝土除了具有优良性能,尚存在混凝土自收缩性(因水泥水合反应开始凝结后产生的体积减小现象)大这个问题。

另一方面,构件断面大的混凝土构件因水泥的水合热在中心附近积累而使内部温度上升,在这种上升和冷却过程中,于浇注混凝土的外侧(与外部气体接触的部分)与内部之间会产生相当大温差,并出现部分变形,即容易产生所谓“温度裂纹”的现象。

在这种温度裂纹能够预测的情况下,在设计和施工上必须对大体积混凝土作适当处理。

防止大体积混凝土构件产生温度裂纹的方法虽然有多种,但是据

认为采用发热量少的水泥是最有效和最经济的途径。

发热量少的水泥有，在波特兰水泥中混入大量高炉炉渣细粉和/或飞灰的混合水泥，但是这种水泥的缺点是表现的初期强度小且脱模慢和耐久性差等。

为了解决此问题，有人用低热波特兰水泥，但是即使使用这种低热波特兰水泥发热量降低得也不够，所以抑制温度裂纹产生的效果不充分。

此外，大体积混凝土中也存在上述自收缩现象。也就是说以前报导的裂纹事件，不能只用上述那种温差的原因来解释，自收缩作用对这种裂纹现象也可能有很大影响。

发明的公开

本发明目的在于为了进一步增大高强度和高流动性混凝土的强度，完成同时提高水泥流动性和维持长期强度以及抑制水合热这一课题。

本发明的其他目的在于提供一种低水灰比下显示高流动性和低粘性，即使经历受热过程的场合下也能显示出高强度，而且自收缩量低的高强度和高流动性混凝土使用的水泥。

本发明的另一目的在于提供一种对于温度裂纹和自收缩作用而产生裂纹的抑制作用优良的大体积混凝土使用的水泥。

本发明为了达到上述目的，其特征在于所说的水泥熟料中的 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 之比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 处于 0.05~0.62 之间。

已知水泥中的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (以下记作 C_3A) 水合反应活性高，水合热大，而且自收缩量也高，制造中等热波特兰水泥和低热波特兰水泥的情况下，使 C_3A 含量从普通波特兰水泥的 9 重量%左右减少到 2~4 重量%的程度。

当水泥熟料中的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下记作 IM) 处于 0.62 附近时，用伯格公式计算出的间隙物质，仅形成斜硅钙石 (C_4AF)，而在计算上不形成 C_3A 。

通过进一步降低 IM, 间隙物质将变成 C_6AF_2 , 进而变成 C_2F 组成的斜硅钙石。

因此, 在制造水合反应活性高、水合热也大的混凝土时, 通过使混合料中吸水量高且自收缩最大的 C_3A 降低到零, 可以提高流动性和降低自收缩作用。

此外, 随着 IM 的降低, 斜硅钙石的组成也从 C_4AF 转变成 C_6AF_2 , 水泥的水合热降低, 流动性提高。

而且, 由于自收缩作用 C_3A 最大, C_4AF 次之, C_6AF_2 最小, 所以上述的组成变化将导致进一步降低自收缩性。

因而本发明查明, 除了仅使 C_3A 降低到零产生的效果之外, 再通过降低水泥熟料的 IM 使斜硅钙石组成产生变化, 是解决本课题的有效手段。

不仅如此, 当间隙物质是 C_2F 组成的斜硅钙石 (IM=0 附近) 时, 由于砂浆压缩强度提高得不充分, 所以将 IM 值设定在 0.05 附近。据认为, 这是因为除了微量成份在 $2CaO \cdot SiO_2$ (以下记作 C_2S) 中固溶量变化的影响之外, 由于水泥熟料中 Al_2O_3 量减少, 使 C_2S 结晶增大, 水泥粉碎过程中 C_2S 粉碎难也是原因之一。

本发明中最好使 C_2S 含量处于 35~75 重量%范围内。

水泥熟料中的 C_2S 含量, 若低于 35 重量%, 则 C_3S 含量就会相对增大, 混凝土的发热量加大, 经历加热过程情况下的强度显现性低, 与低热波特兰水泥相比混凝土的绝热温度上升比强度 (与绝热下温度每上升 $1^\circ C$ 相当的强度) 不增大。

反之, 超过 75 重量%时, 强度显现速度减缓, 不能得到预定的强度。而且, 与低热波特兰水泥相比, 混凝土的绝热温度上升比强度并不增大。

这种混凝土的温度上升比强度, 是混凝土温度裂纹抵抗性指标。

混凝土对温度裂纹的抵抗性, 随着混凝土的拉伸强度与相应应力之比的增大而增加。

也就是说, 若强度相同而相应应力越小, 或者若相应应力相同而

拉伸强度越大，则对温度裂纹的抵抗性越高。

此外，在构件的各种条件相同的情况下，相应应力随混凝土发热量的增大而增大。

关于混凝土对温度裂纹抵抗性的详细评价，虽然必须采用有限因素法等温度应力解析法进行，但是在比较混凝土本身的温度裂纹抵抗性时，可以简单地利用与绝热下温度上升 1°C 相当的强度（压缩）作为指标。

这是因为拉伸强度与抗压强度之间具有相关关系的缘故。

而且，在本发明中还可以在含有其中 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 计处于 0.05~0.62 之间的水泥熟料的水泥组合物中，配入 2~25 重量%粒径 $20\mu\text{m}$ 以下的飞灰。

之所以配入粒径 $20\mu\text{m}$ 以下的飞灰，是因为若粒径处于 $20\mu\text{m}$ 以下，则飞灰可以充填到水泥颗粒之间，因填料的效果可以在不提高粘度的条件下来提高流动性。

而且，之所以配入 2~25 重量%飞灰，是因为若飞灰配入量低于 2 重量%，则得不到充分的填料效果，反之若超过 25 重量%，则强度的出现速度减慢，不能得到预定强度。

此外，作为这种飞灰的代用品，也可以配入 10~60 重量%的布莱恩比表面积为 $5000\sim 10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的高炉炉渣细粉。

高炉炉渣细粉的布莱恩比表面积若高于 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ ，则在水泥颗粒之间充填高炉炉渣后，由于具有填料的效果，能够在粘度不上升的条件下提高流动性，但是若超过 $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ ，则为了在混凝土中获得预定加工性能，必须增加分散剂使用量，因而不经济。

当高炉炉渣的配入量不足 10 重量%时，得不到充分的填料添加效果，反之若超过 60 重量%，则强度显现速度减慢，不能得到预定强度。

此外，本发明中还可加入分散剂。

所说的分散剂是一种在低水灰比下分散水泥颗粒，减小水泥浆料的塑变值，和确保流动性而使用的物质，其组成只要是能够分散水泥颗粒的物质就没有特别限制，可以使用市售的高性能减水剂和高性能

AE 减水剂等。

将本发明的水泥用于高强度和高流动性混凝土的情况下，对于水泥、水、骨料和分散剂的组合并没有特别限制，但是用于比显著增加混凝土粘性的水灰比数值 30%低的高强度和高流动性混凝土上，是最有效的。

综上所述，本发明中因为使熟料的组成按照 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 计处于 0.05 ~ 0.62 之间，所以能够同时解决过去所不能解决的课题，即不但能提高水泥的流动性和维持长期强度，而且能抑制水合热。其结果，能够解决过去低热波特兰水泥的问题和添加飞灰等情况下的问题，因而能够提供一种适于高强度和高流动性混凝土使用的熟料组合物。

此外，能够提供一种在低水灰比下显示出高流动性和低粘性，即使经历加热过程也能显示高强度和高流动性的混凝土。

因此，即使对于设计基准强度高达 80 牛顿/平方毫米的高强度和高流动性混凝土，也能在并不限制输送泵的种类和输送条件的情况下进行施工，而且对能够使用的骨料也没有限制，容易制造高强度和高流动性的混凝土。

由于能够减小自收缩量，所以在防止自收缩引起的裂纹的同时，还能提高耐久性，有助于高强度·高流动性混凝土的高机能化。

此外，由于大体积混凝土构件对温度裂纹的抵抗性提高，因而能够减少缓和温度裂纹通常并用的其他对策，可以经济地减少温度裂纹现象出现。

附图的简要说明

附图 1 是表示 IM 和水合热与砂浆抗压强度 (C_3S 15 重量%) 之间关系曲线图。

附图 2 是表示 IM 和水合热与砂浆抗压强度 (C_3S 35 重量%) 之间关系曲线图。

附图 3 是表示 IM 和水合热与砂浆抗压强度 (C_3S 55 重量%) 之间关系曲线图。

附图 4 是表示 IM 与砂浆流动 (C_3S 15 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 5 是表示 IM 与试块面积 (C_3S 15 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 6 是表示 IM 与砂浆流动 (C_3S 35 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 7 是表示 IM 与试块面积 (C_3S 35 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 8 是表示 IM 与砂浆流动 (C_3S 55 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 9 是表示 IM 与试块面积 (C_3S 55 重量%) 之间关系曲线图。
 附图 10 是自收缩量测定结果的曲线图。

实施发明的最佳方式

以下说明本发明的实施例。

(试验例 1)

使用试剂配制水泥熟料原料, 在电炉中 1450°C 温度下煅烧 1 小时后, 从电炉中取出于空气中急冷, 得到了表 1~3 所示的实施例 1~12 组成的熟料以及对照例 1~9 组成的熟料。

表 1

熟料的化学组成 (重量%)						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
对照例 1	28.0	4.2	2.4	63.5	1.0	0.38
对照例 2	27.6	3.8	3.5	63.4	1.0	0.36
实施例 1	28.0	2.9	4.7	62.7	1.0	0.40
实施例 2	27.9	2.3	5.4	62.5	1.0	0.42
实施例 3	27.9	1.3	6.8	62.3	1.0	0.38
实施例 4	27.7	0.5	7.9	62.0	1.0	0.40
对照例 3	27.8	0.1	8.3	61.7	1.0	0.52

表 2

熟料的化学组成 (重量%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
对照例 4	25.4	4.7	2.7	65.0	1.2	0.40
对照例 5	25.3	4.0	4.0	64.4	1.2	0.39
实施例 5	25.5	3.2	5.2	63.9	1.2	0.38
实施例 6	25.5	2.6	6.0	63.7	1.2	0.41
实施例 7	25.5	1.5	7.5	63.3	1.2	0.42
实施例 8	25.4	0.5	8.9	63.0	1.2	0.37
对照例 6	25.5	0.2	9.3	62.9	1.2	0.43

表 3

熟料的化学组成 (重量%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
对照例 7	23.5	5.1	2.9	66.3	1.3	0.36
对照例 8	23.6	4.2	4.3	65.7	1.3	0.42
实施例 9	23.7	3.3	5.4	65.3	1.3	0.38
实施例 10	23.8	2.7	6.2	65.1	1.3	0.40
实施例 11	23.7	1.7	7.6	64.8	1.3	0.43
实施例 12	23.7	0.6	9.0	64.3	1.3	0.38
对照例 9	23.5	0.2	9.6	64.5	1.3	0.41

在具有实施例 1~12 以及对照例 1~9 中组成的熟料中, 加入石膏, 按照换算成 SO₃ 使其含量为 2 重量%, 经试验研磨机粉碎, 制成 C₃S 量和 IM 不同的 21 种水泥。

其矿物组成示于表 4~6 中。

表 4

	矿物组成 (重量%)		IM
	C ₃ S	C ₂ S	
对照例 1	14	70	1.75
对照例 2	18	66	1.09
实施例 1	16	68	0.62
实施例 2	17	67	0.43
实施例 3	16	68	0.19
实施例 4	17	67	0.06
对照例 3	16	68	0.01

表 5

	矿物组成 (重量%)		IM
	C ₃ S	C ₂ S	
对照例 4	36	46	1.74
对照例 5	37	44	1.00
实施例 5	37	45	0.62
实施例 6	37	45	0.43
实施例 7	36	46	0.20
实施例 6	36	46	0.06
对照例 6	35	47	0.02

表 6

	矿物组成 (重量%)		IM
	C ₃ S	C ₂ S	
对照例 7	53	27	1.76
对照例 8	54	27	0.98
实施例 9	55	26	0.61

实施例 10	54	27	0.44
实施例 11	54	27	0.22
实施例 12	53	28	0.07
对照例 9	56	25	0.02

水泥的细度以布莱恩比表面积计处于 2900 ~ 3000 cm^2/g 之间。

就上述实施例 1 ~ 12 以及对照例 1 ~ 9 的熟料测定了水合热和砂浆的抗压强度，并计算出其比值。

按照 JIS 中 R5203-1995 测定了水合热。

而且，按照 JIS 中 R5201-1992 测定了砂浆的抗压强度。

测定结果示于表 7 ~ 9 中。

表 7

	水合热 (J/g)				砂浆抗压强度				水合热/砂浆抗压强度			
	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y
对照例 1	176	252	307	334	4.7	18.6	36.8	43.8	37.4	13.5	8.3	7.6
对照例 2	172	230	285	323	4.2	15.2	37.3	44.0	41.0	15.1	7.6	7.3
实施例 1	164	227	283	315	3.8	16.5	38.7	44.8	43.2	13.8	7.3	7.0
实施例 2	146	218	260	298	4.5	15.2	36.4	43.6	32.4	14.3	7.1	6.8
实施例 3	139	200	240	284	4.6	14.7	35.5	43.4	30.2	13.6	6.8	6.5
实施例 4	136	192	228	275	4.5	13.5	33.6	40.5	30.2	14.2	6.8	6.8
对照例 3	139	189	222	270	4.2	11.3	25.3	34.4	33.1	16.7	8.8	7.8

表 8

	水和热 (J/g)				砂浆抗压强度				水和热/砂浆抗压强度			
	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y
对照例 4	219	273	341	358	8.3	27.3	43.8	46.9	26.4	10.0	7.8	7.6
对照例 5	198	264	335	348	7.4	25.6	43.3	47.2	26.8	10.3	7.7	7.4
实施例 5	186	259	318	334	7.1	25.1	42.5	46.8	26.2	10.3	7.5	7.1
实施例 6	172	246	301	318	6.7	24.8	41.9	45.8	25.7	9.9	7.2	6.9
实施例 7	158	231	279	299	6.5	24.3	40.9	44.3	24.3	9.5	6.8	6.7
实施例 8	152	228	271	298	6.3	23.3	39.2	43.7	24.1	9.8	6.9	6.8
对照例 6	148	223	265	295	6.0	21.2	34.5	38.6	24.7	10.5	7.7	7.6

表 9

	水和热 (J/g)				砂浆抗压强度				水和热/砂浆抗压强度			
	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y	1W	4W	13W	1Y
对照例 7	351	405	430	441	22.7	41.3	45.9	48.2	15.5	9.8	9.4	9.1
对照例 8	335	390	418	432	21.8	40.2	45.7	49.1	15.4	9.7	9.1	8.8
实施例 9	318	375	411	418	21.7	39.6	46.0	48.9	14.7	9.5	8.9	8.5
实施例 10	308	356	388	399	21.0	38.3	44.8	48.5	14.7	9.3	8.7	8.2
实施例 11	285	343	369	383	20.6	37.9	43.9	47.3	13.8	9.1	8.4	8.1
实施例 12	279	335	359	371	19.8	36.3	42.8	45.3	14.1	9.2	8.4	8.2
对照例 9	263	328	347	359	17.5	33.7	38.5	40.3	15.0	9.7	9.0	8.9

正如表 7~9 说明的那样, 与对照例 1~9 相比, 实施例 1~12 中水合热/砂浆抗压强度之比数值小, 对水合热的产生具有抑制效果。

特别是对于材龄 13 周和 1 年的水合热/砂浆抗压强度之比, 如附图 1~3 所示, 对于 C_3S 含量为 15、35 和 55 重量%来说, 在 IM 值处于 0.05~0.62 范围内均减小。

此外, 还就实施例 1~12 以及对照例 1~9 测定了流动度和试块面

积。

(试块面积的测定方法)

向 200 毫升烧杯中加入含有减水剂的 70 毫升捏合水，大约在 10 秒中内再向其中加入 200 克水泥，用人工搅拌器剧烈搅拌 1 分 50 秒钟后，制成灰浆。

用勺将这种灰浆流到塑料板上的微型塌落度试验锥上，用小刮刀将微型塌落度试验锥中的灰浆充分混合后，将上面压平，自加入水泥开始 3 分钟后向上牵引微型塌落度试验锥。

测量于塑料板上延伸灰浆的长径和短径，计算出试块面积。

(流动度测定方法)

按照 JIS 中 R5201-1992 测定了流动度。

也就是说，在用干布仔细擦拭过并放在流动度试验台上中央位置上的流动锥内，装入两层样品。用捣棒端在每层样品整个表面上捣实 15 次，每次捣入该层大约 1/2 厚度为止，最后补足不足的部分并铲平。

装料后从流动锥上方取出，在 15 秒钟内使之作 15 次下落运动，样品扩展后按照最大扩展的方向和与之垂直的方向测定直径，以毫米为单位取整数测得的平均值，作为流动度值。

测定结果示于表 10-12 之中。

表 10

	流动度(mm)	试块面积(cm ²)
对照例 1	254	41
对照例 2	253	47
实施例 1	268	65
实施例 2	270	80
实施例 3	272	89
实施例 4	270	92
对照例 3	265	84

表 11

	流动度(mm)	试块面积(cm ²)
对照例 4	250	43
对照例 5	253	50
实施例 5	270	66
实施例 6	273	77
实施例 7	275	83
实施例 8	275	87
对照例 6	267	83

表 12

	流动度(mm)	试块面积(cm ²)
对照例 4	255	38
对照例 5	258	45
实施例 5	264	62
实施例 6	275	75
实施例 7	277	81
实施例 8	273	88
对照例 6	265	85

表 10 表示实施例 1~4 以及对照例 1~3, 即 C_3S 量处于 15 重量%左右的二钙硅酸盐水泥的试验结果。

砂浆的流动度和试块面积在 IM 处于 0.05~0.62 范围内都增大, 从附图 4 和附图 5 能够明确说明这一点。

尤其是加入混合剂后作为流动性指标的试块面积, 在 IM0.62 附近显著增大。因此可以看出, 实施例 1~4 与对照例 1 和 2 显著不同。

此外, 表 11 表示实施例 5~8 以及对照例 4~6, 即 C_3S 量处于 35 重量%左右的低热至中热型水泥的试验结果。

即使在表 11 的结果 (C_3S 量为 35 重量%左右时) 中, 如附图 6 和 7 所示, 砂浆的流动度和试块面积在 IM 处于 0.05 ~ 0.62 范围内都增大, 尤其是试块面积在 IM0.62 附近显著增大。因此, 实施例 5 ~ 8 和对照例 4 和 5 明显不同。

此外, 表 12 中示出了实施例 9 ~ 12 以及对照例 7 ~ 9 中得到的 C_3S 量为 55 重量%左右普通型水泥的试验结果。

由表 12 的结果 (C_3S 量为 55 重量%左右) 也可以发现, 如附图 8 和 9 所示, 砂浆流动度和试块面积在 IM 处于 0.05 ~ 0.62 范围内都大, 而且试块面积在 IM0.62 附近显著增大。因此, 实施例 9 ~ 12 和对照例 7 和 8 明显不同。

(试验例 2)

使用水泥、细骨料、粗骨料、混合剂和水组成的材料, 用双螺杆强制型捏合混合机, 对水灰比为 30、25 和 20%, 单位水量为 175 千克/ m^3 的混凝土进行捏合, 并使用旋转粘度计, 按照两点法测定了表观粘度, 并按 JIS A1108 测定了抗压强度。

此外, 还按照社团法人日本熟料工学协会的《水泥糊料、砂浆、混凝土的自收缩和自膨胀试验方法 (案) 》, 对水灰比 30%、单位水量 175 千克/ m^3 、单位水泥量 580 千克/ m^3 的混凝土, 进行了自收缩量测定。

作为使用材料中的水泥, 使用的是在表 13 所示矿物组成的 7 种熟料 (实施例 13 ~ 实施例 16 以及对照例 10 ~ 12) 中, 加入 1.0% 石膏 (换算为 SO_3 含量) 并经粉碎的物质。

水泥的细度, 按布莱恩比表面积计为 3100 ~ 3300 cm^2/g 。

细骨料, 使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的物质。

粗骨料, 使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的物质。

分散剂使用了作为高性能 AE 减水剂的 FP300UB (FPK 制造), 其添加量应使混凝土的滑坡流动度达到 $60 \pm 5cm$ 。

所说的水使用了自来水。

试验结果示于表 13 和图 10 之中。

表 13 中的数据清楚地说明, 在 IM 值超过 0.62 的对照例 10 和 11 中, 表观粘度降低得不充分, 而在 IM 值处于 0.62 以下的实施例 13~16 中, 表观粘度显著降低。

另一方面, 在 IM 值低于 0.06 的对照例 3 中, 强度显现性差。

此外, 从附图 10 可以看出, 在 IM 值超过 0.62 的对照例 10 和 11 中自收缩性显著, 而在 IM 值处于 0.62 以下的各实施例中, 自收缩性显著降低。

表 13

W/C (%)		矿物组成 (重量%)		IM	表现粘度 (kgf. cm. min)	抗压强度 (N/mm ²)	
		C ₃ S	C ₂ S			28 天	91 天
30	对照例 10	36	46	1.74	1.76	80.1	96.5
	对照例 11	37	44	1.00	1.43	78.8	94.1
	实施例 13	37	45	0.62	0.66	76.5	92.3
	实施例 14	37	45	0.43	0.59	75.9	91.9
	实施例 15	36	46	0.20	0.61	76.1	91.6
	实施例 16	36	46	0.05	0.62	75.5	90.9
	对照例 12	35	47	0.02	0.78	71.2	83.4
25	对照例 10	36	46	1.74	2.46	95.3	112
	对照例 11	37	44	1.00	1.98	92.6	109
	实施例 13	37	45	0.62	1.24	91.7	107
	实施例 14	37	45	0.43	1.21	90.6	106
	实施例 15	36	46	0.20	1.19	90.4	106
	实施例 16	36	46	0.05	1.06	89.9	105
	对照例 12	35	47	0.02	1.27	81.6	94.4
20	对照例 10	36	46	1.74	不能测定	113	132
	对照例 11	37	44	1.00	不能测定	108	127
	实施例 13	37	45	0.62	2.57	104	125
	实施例 14	37	45	0.43	2.46	103	124
	实施例 15	36	46	0.20	2.41	103	122
	实施例 16	36	46	0.05	2.42	102	122
	对照例 12	35	47	0.02	2.98	88.4	97.2

(试验例 3)

使用水泥、细骨料、粗骨料、混合剂和水组成的材料，用双螺杆强制型捏合混合机，对水灰比为 25%，单位水量为 175 千克/m³ 的混凝土进行捏合，并按 JIS A1108 测定了抗压强度。

作为使用材料中的水泥，使用的是在表 14 所示矿物组成的 5 种熟料(实施例 17~19 以及对照例 13~14)中，加入换算成 SO₃ 含量为 1.0% 石膏并经粉碎的物质。

水泥的细度，按布莱恩比表面积计为 3100~3300 cm²/g。

细骨料，使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的。

而且粗骨料，使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的。

分散剂使用了作为高性能 AE 减水剂的マイテイエー3000S (花王株式会社制)，其添加量应使混凝土的滑坡流动度达到 60±5cm。

水使用了自来水。

采用两种方法对抗压强度试验样品进行养护，即 20℃ 下水中标准养护法，以及为确认经历加热过程后抗压强度采用的简易绝热养护法：将样品放入 10 厘米发泡ステロール容器中，空间中充填发泡ステロール珠粒进行养护的方法。

在简单绝热养护法过程中，使用热电偶测定了混凝土温度。

试验结果示于表 14 之中。

表 14

	矿物组成 (重量%)		IM	最高温度 (℃)	抗压强度(N/mm ²)			
	C ₃ S	C ₂ S			标准养护		简易绝热养护	
					28 日	91 日	28 日	91 日
对照例 13	50	31	0.21	76	107	119	96	98
实施例 17	46	36	0.20	67	99	116	101	121
实施例 18	36	46	0.19	60	91	111	96.7	123
实施例 19	18	64	0.20	41	85	118	91.2	127
对照例 14	11	70	0.21	35	62	93	83.5	97

表 14 中的数据清楚地说明, 在 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量处于 35 重量%以上的实施例 17~19 以及对照例 14 的情况下不成问题, 而在不足 35 重量%的对照例 13 的情况下, 由于 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量相对增加, 所以经历加热过程情况下的强度显现性降低。

另一方面, 在 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量超过 65 重量%的对照例 14 的情况下, 强度显现明显减慢。

(试验例 4)

使用水泥、细骨料、粗骨料、混合剂和水组成的材料, 用双螺杆强制型捏合混合机, 对水灰比为 50%, 单位水量 175 千克/ m^3 , 单位水泥量 350 千克/ m^3 的混凝土进行捏合, 然后使用空气循环式绝热温度上升装置测定了绝热下温度的上升量, 并按 JIS A1108 测定了抗压强度。

作为使用材料中的水泥, 使用的是在表 15 所示矿物组成的 7 种熟料(实施例 20~23 以及对照例 15~17)中, 加入换算成 SO_3 含量为 1.0% 石膏并经粉碎的物质。

水泥的细度, 按布莱恩比表面积计为 $3100 \sim 3300 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

细骨料, 使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的。

而粗骨料, 使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的。

分散剂使用了作为高性能 AE 减水剂的ボゾリス No70 (NMB 制), 其添加量为水泥的 0.25 重量%。

水使用了自来水。

试验结果示于表 15 中。

表 15 中数据清楚说明, 在 IM 值超过 0.05 以上和 0.62 以下实施例 20~23 的情况下, IM 降低对强度显现性没有影响, 绝热下的温度上升量减少, 绝热下温度上升比强度增大。

与此相反, 在 IM 不足 0.05 的对照例 17 的情况下, 由于强度显现性低, 所以材龄达到 28 日之前绝热下温度上升比强度降低。

另一方面, 在 IM 值超过 0.62 的对照例 15 和 16 的情况下, 绝热下温度上升量增大。

表 15

	矿物组成		IM	绝热下温度 上升量	抗压强度			绝热下温度上升比强度		
	(重量%)				(N/mm ²)			(N/mm ² /℃)		
	C ₃ S	C ₂ S								
				(℃)	7 日	28 日	91 日	7 日	28 日	91 日
对照例 15	36	46	1.74	50.3	15.5	33.2	50.8	0.31	0.66	1.01
对照例 16	37	44	1.00	49.8	15.3	33.6	51.6	0.31	0.67	1.04
实施例 20	37	45	0.62	47.2	15.1	33.9	52.3	0.32	0.72	1.11
实施例 21	37	45	0.43	46.9	15.1	34.1	52.6	0.32	0.73	1.12
实施例 22	36	46	0.20	46.2	14.9	34.0	52.2	0.32	0.74	1.13
实施例 23	36	46	0.05	46.0	14.8	34.4	53.1	0.32	0.75	1.15
对照例 17	35	47	0.02	45.7	12.6	30.8	50.1	0.28	0.67	1.10

(试验例 5)

使用水泥、细骨料、粗骨料、混合剂和水组成的材料，用双螺杆强制型捏合混合机，对水灰比为 50%，单位水量 175 千克/m³，单位水泥量 350 千克/m³ 的混凝土进行捏合，然后使用空气循环式绝热温度上升试验装置测定了绝热温度的上升量，并按 JIS A1108 测定了抗压强度。

作为使用材料中的水泥，使用的是在表 16 所示矿物组成的 5 种熟料(实施例 24~26 以及对照例 18~19)中，加入换算成 SO₃ 含量为 1.0% 石膏并经粉碎的物质。

水泥的细度，按布莱恩比表面积计为 3100~3300 cm²/g。

细骨料，使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的。

而粗骨料，使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的。

分散剂使用了作为 AE 减水剂的ボゾリス No70 (NMB 制)，其添加量为水泥的 0.25 重量%。

水使用了自来水。

试验结果示于表 16 中。

表 16

	矿物组成		IM	绝热下温度 上升量 (℃)	抗压强度			绝热下温度上升比强度		
	(重量%)				(N/mm ²)			(N/mm ² /℃)		
	C ₃ S	C ₂ S			7 日	28 日	91 日	7 日	28 日	91 日
对照例 18	46	36	0.21	55.2	18.1	36.4	51.1	0.33	0.66	0.93
对照例 24	36	46	0.20	46.2	14.9	34.0	52.2	0.32	0.74	1.13
实施例 25	18	64	0.20	32.9	11.1	32.1	53.8	0.34	0.98	1.64
实施例 26	8	75	0.20	25.3	7.8	29.4	55.1	0.31	1.16	2.18
对照例 19	4	78	0.21	23.7	1.6	24.8	50.4	0.07	1.05	2.13

正如表 16 中数据说明的那样, 即使 IM 值为 0.2, 在 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量不足 45 重量%的对照例 18 的情况下, 强度显现速度虽然加快但是由于绝热下温度上升量增大, 所以材龄 7 日后的绝热下温度上升比强度降低。

反之, 在 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量超过 75 重量%的对照例 19 的情况下, 虽然绝热下温度的上升量减小, 但是由于强度显现速度减慢, 所以材龄 7 日的绝热下温度上升比强度显著降低。

(试验例 6)

使用水泥、细骨料、粗骨料、混合剂和水组成的材料, 按照社团法人日本熟料工学协会的《水泥糊料、砂浆、混凝土的自收缩和自膨胀试验方法(案)》, 对水灰比 30%、单位水量 175 千克/m³、单位水泥量 580 千克/m³的混凝土进行了自收缩量测定。

作为材料中的水泥, 使用表 15 所示矿物组成的 7 种熟料(实施例 20~23 以及对照例 15~17)中, 加入换算成 SO₃ 为 1.0%的石膏并经粉碎的物质。

水泥的细度, 按布莱恩比表面积计为 3100~3300 cm²/g。

细骨料, 使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的。

而粗骨料, 使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的。

分散剂使用了作为高性能 AE 减水剂的 FP300UB (FPK 制) , 其添加量应使混凝土的滑坡流动度达到 $60 \pm 5\text{cm}$.

水使用了自来水.

试验结果示于表 10 中.

正如表 10 中数据说明的那样, 在 IM 超过 0.62 的对照例 15 和 16 场合下自收缩虽然显著, 但是 IM 值处于 0.62 以下的各实施例和对照例 17 场合下, 自收缩量明显减小.

但是, 在对照例 17 的情况下, 强度显现性降低的情况如上述试验例 4 中说明的那样.

(试验例 7)

使用上述实施例 15 中 C_3S 为 36 重量%、 C_2S 为 46 重量%和 IM 为 0.20 的水泥, 用双螺杆强制型捏合混合机, 对水灰比 20%, 单位水量为 175 kg/m^3 的混凝土进行捏合, 并使用旋转粘度计, 按照两点法测定了表观粘度, 并按 JIS A1108 测定了抗压强度.

细骨料, 使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的.

而粗骨料, 使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的.

分散剂, 使用了作为高性能 AE 减水剂的 FP300UB (FPK 制) , 其添加量应使混凝土的滑坡流动度达到 $60 \pm 5\text{cm}$.

水使用了自来水.

此外, 飞灰使用了以下三种.

(1) 非分级品 (JIS 品)

(2) $30 \mu\text{m}$ 分级品

(3) $20 \mu\text{m}$ 分级品

高炉炉渣细粉使用了以下三种.

(4) 布莱恩比表面积约 $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的

(5) 布莱恩比表面积约 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的

(6) 布莱恩比表面积约 $10000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的

按照下述条件改变混合材料的种类和混合比例, 将其作为实施例 27 ~ 35 和对照例 20 ~ 32.

未混合混合材料的 (混合材料是飞灰的)	对照例 20
(1) 混合 10%非分级品	对照例 21
20%	对照例 22
(2) 混合 10% 30 μm 分级品	对照例 23
20%	对照例 24
(3) 混合 1% 20 μm 分级品	对照例 25
2%	实施例 27
15%	实施例 28
25%	实施例 29
30%	对照例 26
(4) 布莱恩比表面积约 4500 cm^2/g 的	
混入 10%	对照例 27
30%	对照例 28
(5) 布莱恩比表面积约 5000 cm^2/g 的	
混入 5%	对照例 29
10%	实施例 30
30%	实施例 31
60%	实施例 32
70%	对照例 30
(6) 布莱恩比表面积约 10000 cm^2/g 的	
混入 5%	对照例 31
10%	实施例 33
30%	实施例 34
60%	实施例 35
70%	对照例 32

试验结果示于表 17 之中。

表 17

W/C (%)	混合材料 种类		混合材料 混合比例 (%)	分散剂使 用量(Cx%)	表现粘度 (kgf·cm ·min)	抗压强度 (N/mm ²)	
						28日	91日
20	无	对照例 20	0	1.4	2.41	103	122
	①	对照例 21	10	1.4	2.22	-	-
		对照例 22	20	1.4	2.16	-	-
	②	对照例 23	10	1.4	1.98	-	-
		对照例 24	20	1.4	1.89	-	-
	③	对照例 25	1	1.4	2.15	-	-
		实施例 27	2	1.2	1.24	100	123
		实施例 28	15	1.1	0.66	95.6	121
		实施例 29	25	1.1	0.62	88.7	117
		对照例 26	30	1.1	0.58	84.2	108
	④	对照例 27	10	1.3	1.88	-	-
		对照例 28	30	1.2	1.82	-	-
	⑤	对照例 29	5	1.3	1.94	-	-
		实施例 30	10	1.3	1.02	104	126
		实施例 31	30	1.2	1.07	99.8	124
		实施例 32	60	1.1	0.86	88.7	122
		对照例 30	70	1.1	0.77	76.5	106
	⑥	对照例 31	5	1.3	1.93	-	-
		实施例 33	10	1.5	0.92	107	130
		实施例 34	30	1.6	0.83	104	124
		实施例 35	60	1.6	0.67	98.8	117.6
		对照例 32	70	1.6	0.89	75.3	101

表 17 中数据说明, 与未混合混合材料的对照例 20、混合飞灰非分级品的对照例 21 和 22 以及混合 $30\mu\text{m}$ 分级品的对照例 23 和 24 相比, 混合 $20\mu\text{m}$ 分级品的实施例 27~ 实施例 29 的情况下, 表观粘度明显降低。

而且, 即使在混合 $20\mu\text{m}$ 分级品的情况下, 在混合比例低于 2% 的对照例 25 中也几乎没有出现表观粘度降低效果, 而在超过 25% 的对照例 26 中, 强度显现性变劣。

另一方面, 使用高炉炉渣细粉的情况下, 在布莱恩比表面积低于 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的对照例 27 和对照例 28 中表观粘度并未降低, 而在布莱恩比表面高于 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 和低于 $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 的实施例 30~ 实施例 32 以及实施例 33~ 实施例 35 中, 表观粘度显著降低。

而且, 即使混合了高于 $5000\text{ cm}^2/\text{g}$ 和低于 $10000\text{ cm}^2/\text{g}$ 高炉炉渣细粉的情况下, 在高炉炉渣细粉的混合比例低于 10% 的对照例 29 和对照例 31 中, 也几乎没有出现表观粘度降低效果, 而在超过 60% 的对照例 30 和对照例 32 中强度显现性变劣。

此外还发现, 布莱恩比表面积一旦超过 $10000\text{ cm}^2/\text{g}$, 为获得同一滑坡流动度数值所需加入的、作为分散剂使用的高性能 AE 减水剂的用量, 就有显著增加的趋势。

(试验例 8)

使用水泥、细骨料、粗骨料、分散剂和水组成的材料, 用双螺杆强制型捏合混合机对水灰比为 20%, 单位水量 $175\text{ 千克}/\text{m}^3$ 的混凝土进行捏合, 并按 JIS A1108 测定了抗压强度。

所用材料中的水泥, 使用在表 18 所示矿物组成的 5 种熟料 (实施例 36~ 实施例 40) 中, 加入换算成 SO_3 为 1.0% 石膏并经粉碎的物质。

水泥的细度, 按布莱恩比表面积计为 $3100\sim 3300\text{ cm}^2/\text{g}$ 。

细骨料, 使用了野洲川产的河砂中比重为 2.59 的。

而粗骨料, 使用了高规产的碎石中比重为 2.70 的。

分散剂使用作为 AE 减水剂的 マイテ イー 3000S (花王株式会社制), 其添加量应使混凝土的滑坡流动度达到 $60\pm 5\text{cm}$ 。

水使用了自来水。

作为相对于水泥组合物的混合材料，使用了飞灰的 $20\mu\text{m}$ 分级品。

采用两种方法对抗压强度试验样品进行了护，即 20°C 下水中标准养护法，以及为确认经历加热过程后抗压强度采用的简易绝热养护法：将样品放入 10 厘米发泡ステロール容器中，空间中充填发泡ステロール珠粒进行养护的方法。

在简单绝热养护过程中，用热电偶测定了混凝土温度。

试验结果示于表 18 中。

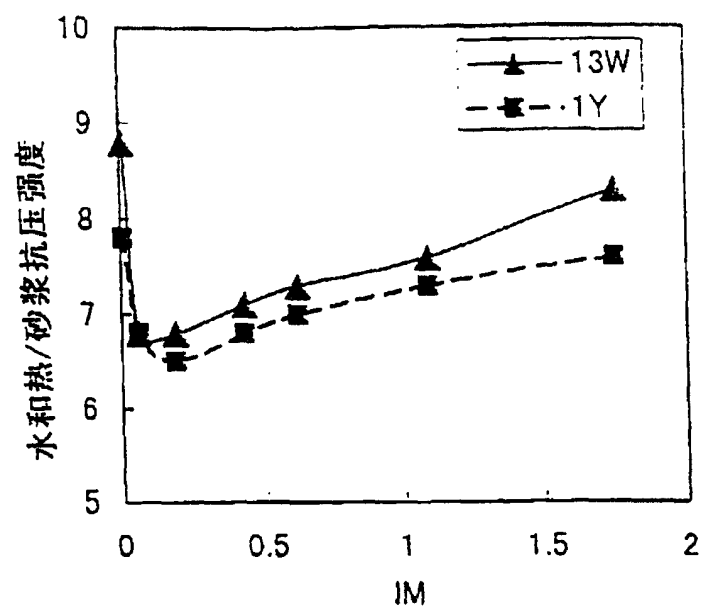
表 18

	矿物组成 (重量%)		IM	混合材 料混合 比例	最高温 度 (℃)	抗压强度(N/mm ²)			
	C ₃ S	C ₂ S				标准养护		简易绝热养护	
						28 日	91 日	28 日	91 日
对照例 36	50	31	0.21	15	71	112	129	102	104
实施例 37	46	36	0.20	15	63	104	126	100	119
实施例 38	36	46	0.19	15	57	95.6	121	96.7	124
实施例 39	18	64	0.20	15	38	83.2	118	91.2	127
对照例 40	11	70	0.21	15	33	64.6	96.7	83.5	101

表 18 说明，各实施例中均得到了大体一致的抗压强度。

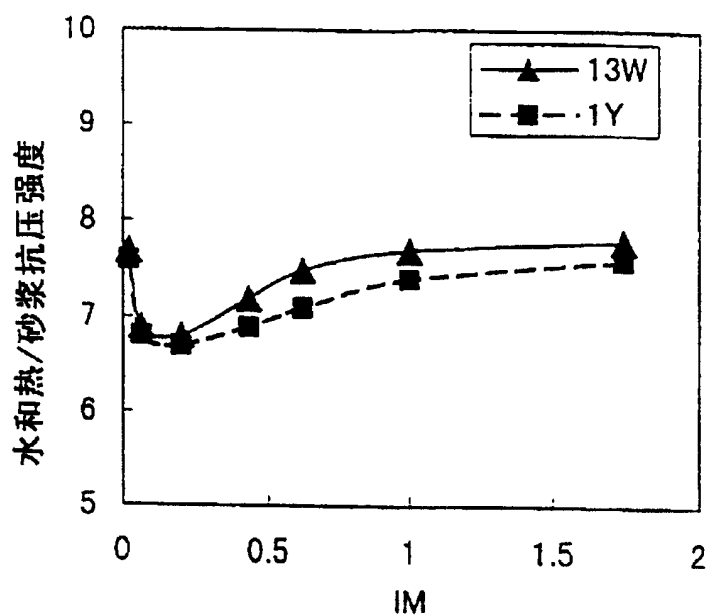
但是， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量低于 35 重量%的情况下， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增加，经历了加热过程后强度显现性稍低。

而且， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量超过 65 重量%的情况下，强度显现减慢。



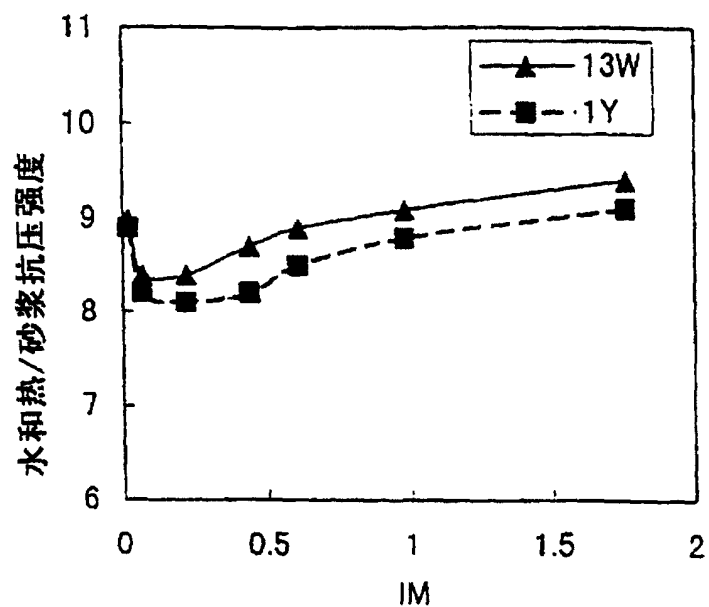
IM 与 (水和热/砂浆抗压强度)
之间的关系 (C_3S 15wt%)

图 1



IM 与 (水和热/砂浆抗压强度)
之间的关系 (C₃S 35wt%)

图 2



IM 与 (水和热/砂浆抗压强度)
之间的关系 (C₃S 55wt%)

图 3

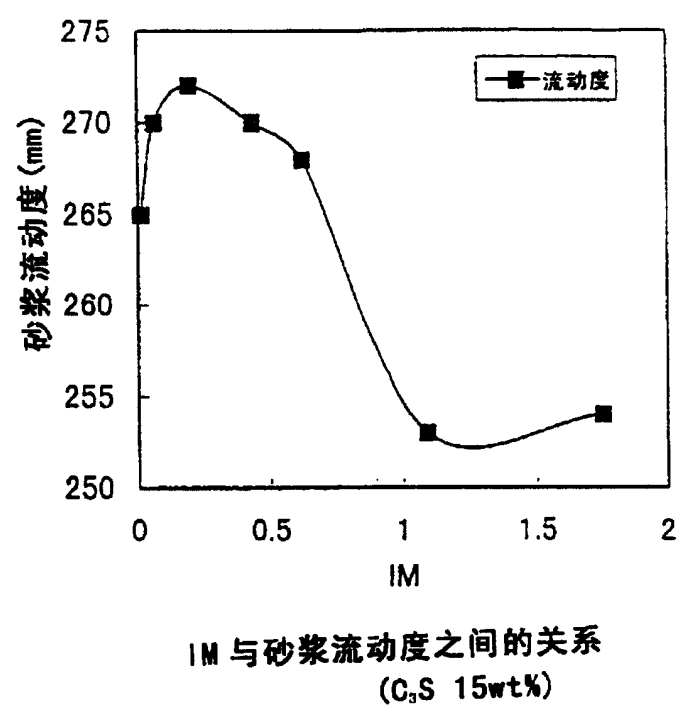
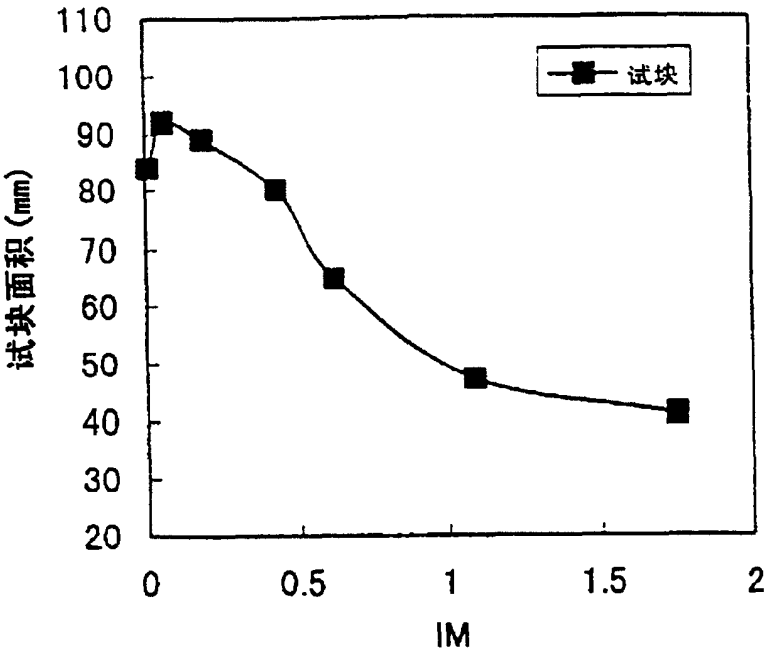


图 4



IM 与试块面积之间的关系
(C₃S 15wt%)

图 5

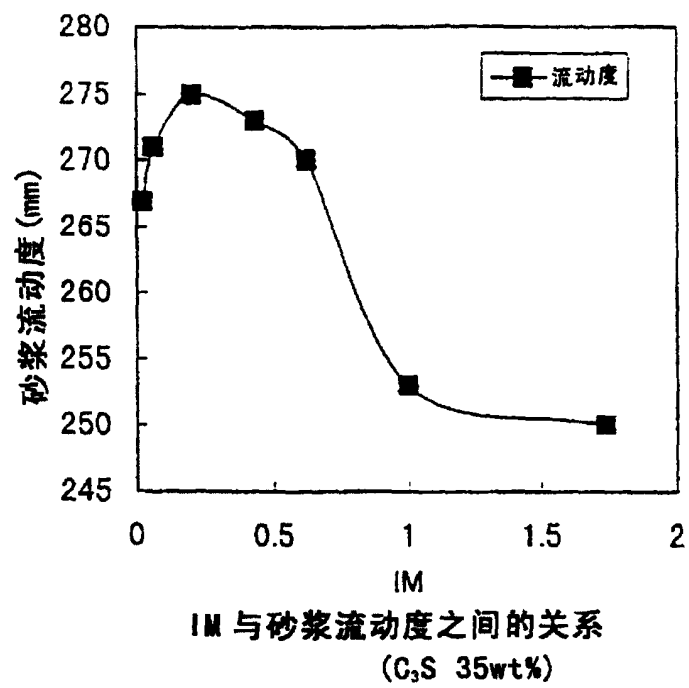
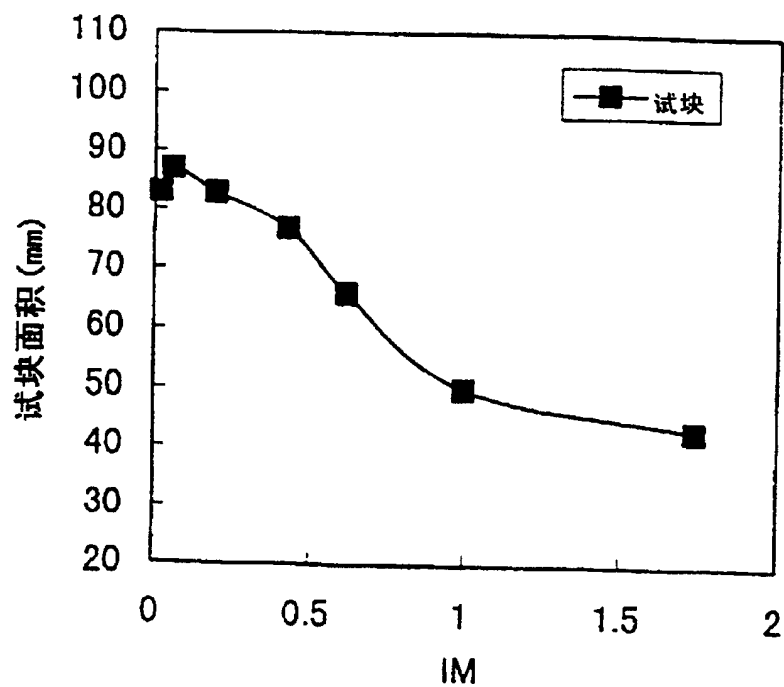


图 6



IM 与试块面积之间的关系
(C₃S 35wt%)

图 7

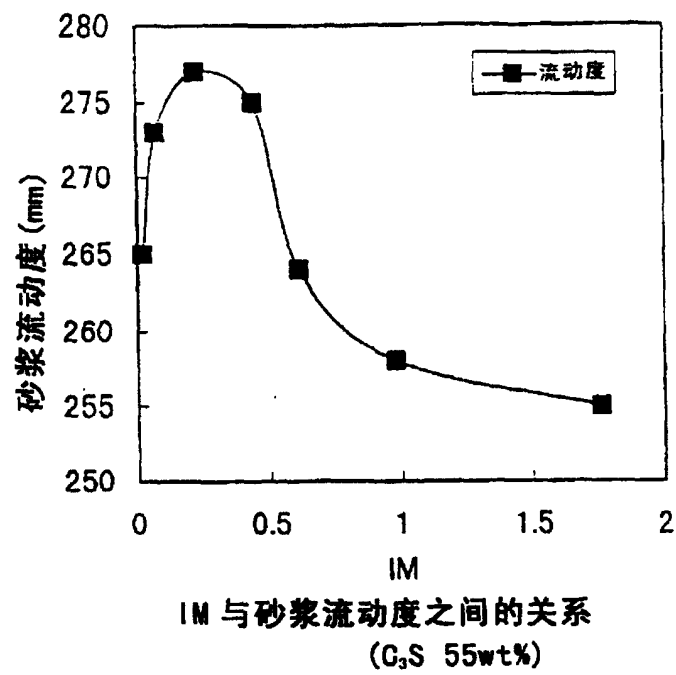
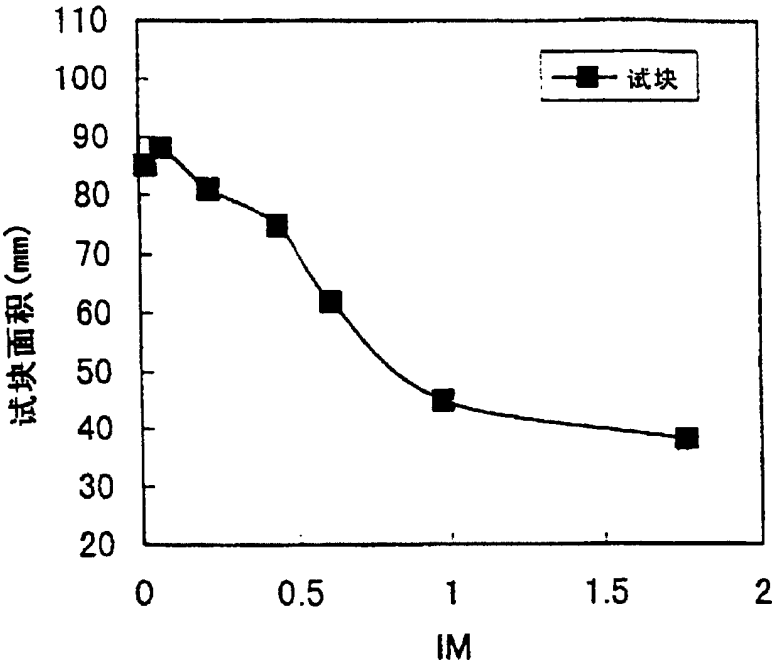


图 8



IM 与试块面积之间的关系
(C₃S 55wt%)

图 9

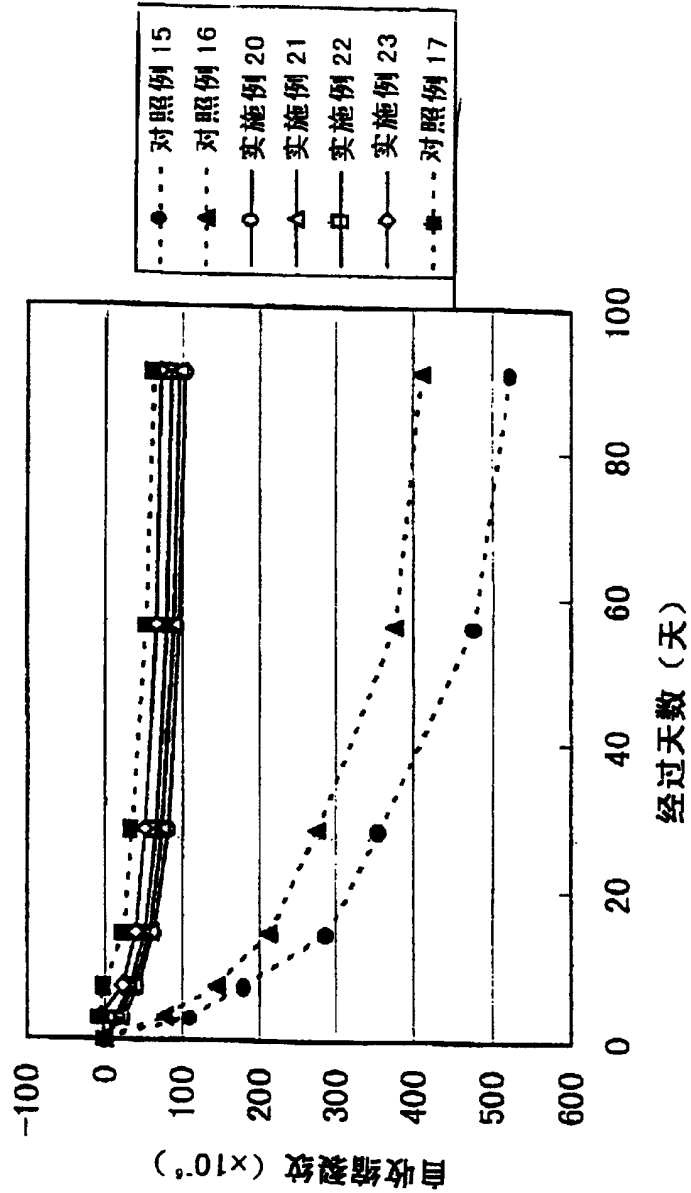


图 10