

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510131686.9

[51] Int. Cl.

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

C04B 111/21 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509690C

[22] 申请日 2001.3.26

[21] 申请号 200510131686.9

分案原申请号 01807357.3

[30] 优先权

[32] 2000.3.29 [33] GB [31] 0007621.6

[73] 专利权人 克内奥斯公司

地址 法国讷伊

[72] 发明人 A·G·康斯坦丁诺 C·道

C·H·R·H·芬蒂曼

M·R·霍 K·L·斯克里文内尔

[56] 参考文献

JP54101827 A 1979.8.10

JP5293426 A 1977.8.5

USE OF FLY ASH, BLAST FURNACE SLAG,
AND CHEMICAL GYPSUM FOR THE SYNTHESIS
OF CALCIUM SULFOALUMINATE - BASED CE-
MENTS. G., BELZ, ET, AL. 5TH INTERNA-
TIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA
FUME, SLAG AND NATURAL POZZOLANS IN
CONCRETE, 第 1 卷第 SP.153 期. 1995

审查员 周 英

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称

不风化的粘结体

[57] 摘要

一种不风化的粘结体是由铝酸钙源、硅酸钙源、硫酸钙源和活性二氧化硅源形成的，这些成分的相对比例应使得经水合后能形成单硫酸盐 ($C_3A \cdot Cs \cdot 12H$) 和水合氧化铝 (AH_3)。也揭示了形成所述粘结体的水硬性粘结料和浆料，以及形成所述粘结体的方法。所述粘结体除了呈现的低风化性能外，还保留了满意的物理性质，尤其是对自然风化环境的良好耐久性。

1. 一种用于形成不风化粘结体的水硬性粘结料，以水硬性粘结料的总重量计，它包含 10~49 重量%的活性二氧化硅源，以下述 (i)、(ii) 和 (iii) 的总重量计，其余物质包括：

(i) 40~90 重量%选自铝酸钙水泥或铝酸钙水泥熟料或选自硫铝酸钙水泥或硫铝酸钙水泥熟料的铝酸钙源，所述铝酸钙源至少含有 25% 的氧化铝或其 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例至少为 3；

(ii) 5~55 重量%作为硅酸钙源的波特兰水泥或水泥熟料；

(iii) 3~50 重量%至少含有 25% SO_3 的硫酸盐源，

所述各成分的相对比例应使得水合后能形成单硫酸盐和水合氧化铝。

2. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征为所述各成分的相对比例应使得水合后形成钙矾石作为形成所述单硫酸盐的中间物。

3. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征为所述各成分的相对比例应使得水合后还另外形成水铝黄长石和水合硅酸钙。

4. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征为所述各成分的相对比例应使得水合后不形成氢氧化钙。

5. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征是所述硫酸盐源为硬石膏、石膏或石膏半水合物。

6. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征是所述硅酸钙源是波特兰水泥。

7. 权利要求 1 所述的水硬性粘结料，其特征是所述活性二氧化硅是造粒高炉炉渣磨碎料或火山灰成分。

8. 权利要求 7 所述的水硬性粘结料，其特征是所述火山灰成分选自变高岭石、飘尘、热解法二氧化硅和珍珠岩细粒。

9. 如前面任一项权利要求所述的水硬性粘结料，其特征为以粘结料总重量计，总的氧化铝含量至少为 15 重量%。

10. 一种形成不风化粘结体用的水性浆料，其特征在于它是往如权利要求 1~9 任一项所述的水硬性粘结料加水形成的，所述各成分的相对比例

应使得水合后能形成单硫酸盐和水合氧化铝。

11. 权利要求 10 所述的浆料,其特征为其所含水对粘结料的重量比在 0.2 到 1.0 之间。

12. 权利要求 11 所述的浆料,其特征为其所含水对粘结料的重量比在 0.28 到 0.68 之间。

13. 权利要求 10、11 或 12 任一项所述的浆料,其特征为它还包含与水硬性粘结料的重量比高达 6 的骨料。

14. 权利要求 10 所述的浆料,其特征为骨料与水硬性粘结料的重量比高达 2。

15. 权利要求 10 所述的浆料,其特征为它还包含选自颜料、细沙、结霜性能改善剂、流变改性剂、增塑剂、促进剂、抗分层添加剂、消泡剂、表面性能改善剂、疏水剂、耐酸剂以及它们的混合物。

16. 一种权利要求 10~15 任一项所述浆料固化时形成的不风化的粘结体。

17. 权利要求 16 所述的粘结体,其特征为完全水合后其密度至少为 1.8 千克/米³。

18. 权利要求 16 或 17 所述的粘结体,其特征为完全水合后与水接触时体积膨胀小于 5%。

19. 权利要求 16 或 17 所述的粘结体,其特征为完全水合后孔隙率小于 30%。

20. 形成权利要求 16~19 任一项所述不风化粘结体的方法,其特征为所述粘结体是在混凝土制品上施加涂层构成的,所述方法包括用权利要求 10~15 任一项的浆料涂覆刚制得的或已硬化混凝土制品的外表面,在相对湿度为 75% RH~100% RH、温度为 0℃~50℃的条件下固化所述制品和涂层 30 分钟~24 小时。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其特征为所述混凝土制品选自屋瓦、板、覆盖层和墙壁。

不风化的粘结体

本申请是国际申请号为 PCT/GB01/01301，国际申请日为 2001 年 3 月 26 日的 PCT 国际专利申请进入中国阶段后的国家申请号为 01807357.3，发明名称为“不风化的粘结体”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及不风化的粘结体(cementitious bodies)，具体涉及形成所述粘结体的水硬性粘结料和浆料，以及形成此粘结体的方法。

背景技术

风化，即在混凝土或砌筑制品表面出现粉状碳酸钙或其他相对不溶性盐的现象，在混凝土工业中是常见的问题。这些盐并非有意产生的，虽然一般不会引发重大破坏，但会影响制品的美观。

风化经常发现是由制品中的游离氢氧化钙和大气中的二氧化碳反应产生的方解石(碳酸钙)。游离氢氧化钙是由波特兰水泥的正常水合反应产生的，并往往向制品的表面移动，因为在表面才能和大气二氧化碳反应。风化出现的时间早晚不同，能紧接在制品成形后就出现，或者是制品在被安装之后才出现。例如，混凝土屋瓦就是会出现风化的制品。“风化”这里用的词语并不包括因其他机理产生的粘结制品较轻微的泛白现象。

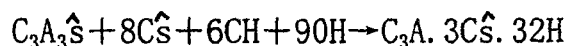
风化或多或少难以消除的，视所处的环境情况而异。有些处理如酸洗处理，其作用仅仅是暂时的，等过了一段时间之后问题又会出现。

在制品中加入能堵塞制品中孔隙的细小填充料如热解法二氧化硅、变高岭石、石灰石填料或聚合物可以减轻风化程度，但并不能消除风化。一种高成本的防止风化的方法是在制品上涂覆一层不渗透的聚合物，但是要确保薄聚合物涂层的不渗透性是不容易的。

另外一种减轻也不是完全消除制品风化方法是在其组成中包括一种富含活性二氧化硅的材料。氢氧化钙能优先和过多的活性二氧化硅反应，由此阻止它和大气二氧化碳的反应。

下文所用的符号是水泥化学家常用的，其中 $C=CaO$ 、 $S=SiO_2$ 、 $A=Al_2O_3$ 、 $s=SO_3$ 和 $H=H_2O$ 。

我们知道英国专利 GB 2099808B(Chichibu 水泥 KK)揭示了一种声称不会风化的水硬性水泥。该水泥包含指定相对量的硫铝酸钙或铝酸钙化合物、硅酸钙化合物、硫酸钙、造粒的高炉炉渣和少量的羟基羧酸。此专利声称,为了确保不产生风化,重要的是要使系统中存在的氢氧化钙与硫铝酸钙($C_3A_3\hat{S}$)和生石膏($C\hat{S}H_2$)反应消耗掉而生成钙矾石($C_3A \cdot 3C\hat{S} \cdot 32H$),该反应式如下:



羟基羧酸据称是为了减少制品中氢氧化钙的生成,使上述反应能进行完全。

然而我们发现虽然羟基羧酸和钙矾石的生成可以消除 CH 的析出,并由此减少风化,但是由这种水泥制得的制品,其物理性质对许多用途是不够的。尤其我们发现,根据这一配方制备的组合物存在尺寸不稳定性,即在潮湿环境下会膨胀,而且孔隙率较高。和普通灰泥相比,发现这些性质对其他性质如强度、渗透性、耐酸性和置于水中时较高的浸出率都有不利的影响。而且我们发现,这种开放式结构有碳酸化从而降低耐久性的缺点。

发明内容

本发明的目的是制造一种粘结体,该粘结体减轻或消除了风化,而同时仍保持了满意的制品物理特性。

本发明的另一个目的还提供一种用于形成上述不风化粘结体的水硬性粘结料。

本发明的再一个目的是提供一种用于形成上述不风化粘结体的水性浆料。

本发明更进一步的目的是提供一种形成上述不风化粘结体的方法。

我们惊奇地发现当所述的成分以经水合后不仅能形成钙矾石、而且也能形成矿质单硫酸盐和水合氧化铝的相对比例存在时,就能达到上述那些目的及其他的益处。

因此,根据本发明第一方面,提供一种用于形成不风化粘结体的水硬性粘结料,它至少包括如下成分,即硅酸钙源、铝酸钙源、硫酸盐源和活性二氧化硅源,这些成分的相对比例应使得水合后能形成单硫酸盐($C_3A \cdot C\hat{S} \cdot 12H$)和水合氧化铝(AlH_3)。

我们已经发现,这不仅能达到减轻风化的所需效果、浸出率低,耐酸性好,

尺寸稳定性也很好，而且老化时也能获得优良的强度增长和良好的保留强度。

虽然可以用分开的氧化钙源和活性二氧化硅源作为成分来生成硅酸钙水合物，但优选使用已经含有水合硅酸钙的原料。类似地，虽然可以用分开的氧化钙源和氧化铝源作为成分来生成铝酸钙，但优选使用已经含有铝酸钙的原料。

硅酸钙源可以是波特兰水泥。所述波特兰水泥除了含有硅酸钙以外还含有多种物质，包括铝酸钙和硫酸钙。然而，为了确保水合时能生成单硫酸盐和水合氧化铝，另外再额外加入铝酸钙源和硫酸盐源。

铝酸钙源或额外的铝酸钙源可以是铝酸钙水泥或水泥熟料，或者是硫铝酸钙水泥或水泥熟料。实例包括 Secar 51、Ciment Fondu 或 CSA 水泥熟料，其中氧化铝含量至少 25%。

硫酸盐源或额外的硫酸盐源可以是硫酸钙源，例如选自硬石膏、石膏和石膏半水合物(塑模石膏)、合成硫酸钙或硫酸铝或硫酸铵。

活性二氧化硅源适宜用造粒高炉炉渣磨碎料或者其次是火山灰成分，如变高岭石、飘尘、热解法二氧化硅和珍珠岩细粒。在典型的水硬性粘结料中，以干混料的总重量计，发现高炉炉渣的含量约在 15%~35%时比较合适，其较高含量的更适宜于整体制品，而较低含量的优选用作屋瓦上的涂料。

使用时，本发明的水硬性粘结料用水或含有附加成分的水性组合物混合，于是开始水合过程。使用充足的水，就形成了浆料，它是对许多用途包括用于不风化涂料直至混凝土构件如屋瓦的适当形式。

根据本发明第二个方面，提供一种用于形成不风化粘结体的水性浆料，所述浆料至少由如下成分组成，即硅酸钙源、铝酸钙源、硫酸钙源和活性二氧化硅源，这些成分的相对比例应使得能在硬化的浆料中形成单硫酸盐和水合氧化铝。

上述浆料适宜通过往预混的干粘结料中加水来形成。

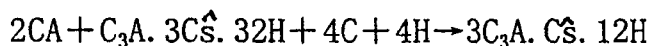
上述浆料中的水含量适宜为水对粘结料的比例为 0.2~1.0，更适宜为 0.28~0.68。

水硬性粘结料或浆料中的各成分，其适宜的相对比例应使得水合后另外还能生成水铝黄长石(C_2ASH_9)(又称为钙黄长石水合物)和水合硅酸钙。而且基本

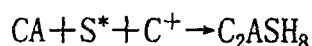
上不生成氢氧钙石(CH)。

虽然这里并不要什么理论解释,我们认为在水合的初始阶段中,硫酸钙连同铝酸钙都消耗掉,生成了钙矾石。

我们发现钙矾石能接着和溶液中存在的钙离子和铝离子(如铝酸钙水合生成的)反应,生成单硫酸盐:



剩余铝酸钙的水合最终形成水铝黄长石,此时波特兰水泥水合释放出活性二氧化硅和二氧化硅。水铝黄长石的生成之前是亚稳定铝酸钙水合物如在硫酸钙含量很少的混合物中, C_2AH_8 和 CAH_{10} 的生成。



*来自活性二氧化硅或波特兰水泥

+来自波特兰水泥的石灰源

在此情况下,铝酸钙可以直接反应生成稳定相 C_3AH_6 ,而不会接着反应生成水铝黄长石。例如,在水合时是高的环境温度情况下就是如此。

为了确保在浆料中生成钙矾石、单硫酸盐、水合氧化铝和水铝黄长石,波特兰水泥(用作硅酸钙源)、附加铝酸钙、附加硫酸盐和活性二氧化硅的相对含量都需要仔细选定。发现粘结料由如下成分形成时,能获得满意的结果。

5%,更好至少 20%至 40%,更好不超过 55%作为硅酸钙源的波特兰水泥或水泥熟料;

40%~90%选自铝酸钙水泥或水泥熟料、硫铝酸钙水泥或水泥熟料作为附加铝酸钙源,更适宜至少 50%,至多 75%,该铝酸钙源中含有至少 25%氧化铝,或者 C/A 比例小于 3;

3%~50%,更适宜 5%~50%的附加硫酸盐源如硫酸钙,其中至少含有 25% SO_3 ;

上述的百分含量是以铝酸钙、硫酸盐和波特兰水泥的总重量为基准的。

活性二氧化硅的优选含量,根据它的来源情况以粘结性干混料的总重量计,可在从 10%,更适宜至少约为 15%,到不高于 49%,更适宜至多 35%的范围内。

以粘结料总重量计,氧化铝的总含量适宜至少为 15%。

水合反应后,本发明中水硬性粘结料的固化时间按 EN196 VICAT 方法测定小于 2 小时。发现可以加入添加物来改变此固化时间。

本发明制品中存在的各个相即钙矾石、单硫酸盐、水合氧化铝(氧化铝凝胶或三水合氧化铝)和水铝黄长石(若有的话)可以通过 X-射线衍射、差热分析和扫描电子显微镜的二次电子成像法进行测量。

发现虽然钙矾石在本发明指定组成范围内是早期形成的相,但是它通过溶液可进一步与钙和铝的氧化物(来自剩余的未反应铝酸钙)进行反应,形成单硫酸盐。在最终制品中这两者的相对比例取决于制品组成在本专利指定范围内。在有些组成中,钙矾石经 28 天后可以完全消耗,但是保留了它仍然存在的迹象,如微孔中有其结晶。然而,在此系统中可证明在钙矾石先形成以后单硫酸盐就生成,而与水合一段时间如 7 天或 28 天后钙矾石剩余的多少无关。

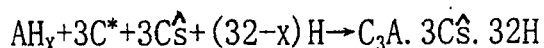
水合氧化铝可测知的存在证实在硬化浆料中基本上没有剩余的 CH,这是因为这些相在一起并不稳定。这就证实了此粘结料在熟石灰的碳酸化作用下不会风化。

根据本专利制得的硬化浆料不会出现如英国专利 GB 2099808(Chichibu 水泥 K K)所述的在潮湿环境中出现的有害膨胀。

根据我们的发现,各活性组分的完全水合通常并不发生。在初始硬化阶段的末期,原先可用的湿气被用于水合物的形成,而其一部分通过表面蒸发离开系统留下孔隙。在这种情况下有一些原料没有反应。这一点在水泥化学中是很正常的,且在潮湿环境中这些组分以后的水合反应通常不会引起膨胀。这是因为新的水合物只能在可利用空间如微孔中形成,而一旦在微观结构中没有空隙时,水合物的析出就停止。

但是人们熟知有个例外,即在后期固体基质中有钙矾石形成,在某些条件下这会导致显著的膨胀,引起早期形成的微观结构很大程度上的破坏。

在下述浆料中我们研究了这种现象,在该浆料中形成了致密钙矾石和水合氧化铝基质,在铝酸钙和其他物质反应完全后,在浆料中仍然存在剩余的硫酸钙和钙离子源(如波特兰水泥)。我们发现,在湿气存在条件下各组分在后期会反应形成钙矾石。就此可以写出许多可能的反应,下面是一个代表性的例子。



*通过溶液来自反应性波特兰水泥

我们认为,正是后期钙矾石的形成导致了如英国专利 GB 2099808(Chichibu 水泥 K K)所述的组合物膨胀。本发明的组合物不会留下剩余、未反应的硫酸钙,这

是因为它在反应的早期就完全消耗，形成了钙矾石和随后产生的单硫酸盐。

在附图 1 中将进一步说明本发明，此图是硫酸钙(Cs)/铝酸钙水泥(CAC)/波特兰水泥体系(PC)的说明性三组分图。

除了对活性二氧化硅源如造粒炉渣磨碎料明了其作用外，我们还发现该组分会降低系统中钙的活性，以及伴随着的因和未结合的硫酸钙反应而在后期生成的钙矾石所导致膨胀的危险。

除了不易风化外，我们还惊奇地发现本发明的材料在抗浸出性和耐弱酸($\text{pH}>4$)腐蚀性能上的巨大改善。我们发现这种性能改善归功于水合氧化铝的存在，它在此 pH 值条件下不会溶解，并能堵塞微观结构中的孔隙，用于保护材料不受侵蚀。

所述的浆料可以进一步包含选自如下所列的附加成分，这些成分加在干粘结料中或水性组合物中形成浆料或可处理成形的混合料。

根据粘结体所需的用途，可以加入颜料。例如，当粘结体是用作屋顶的涂料时，可加入颜料，其含量以总的固体量计，可高达 5%。

为了提高粘结体的耐酸性和冰冻-融化性能，可以加入细沙。通过优化细沙的类型和加入量可以提高其耐久性。但过多的砂会导致表面粗糙。沙子的存在也能改善浆料的流变性能。也能使用其他流变改性剂。

为了改善粘结体结霜性能，可以按此类材料行业文献所示加入其他一些添加物和填料。

为了降低水含量而有能保持满意的流变性，可往浆料中加入增塑剂。

但是，有些增塑剂可能会导致表面特性变差。因此使用增塑剂并不是必需的。而且，增塑剂会起到抑制剂的作用，即最终会使硬化时间延长。

本发明的水硬性粘结料可以用于形成范围很广的粘结体，它们可以是制品的一个组成部分，尤其是构成制品的外露表面部分，也可以是整体制品。通常是往干粘结料中加入水或水性组合物来形成粘结体，或者是仅加入足够量来形成可加工成形的混合料或者是加入多量来形成浆料供使用，还可以另外加入一些成分，让此组合物硬化。

根据本发明第三个方面，提供一种不风化的粘结体，由至少下述成分形成，即硅酸钙源、铝酸钙源、硫酸盐源、活性二氧化硅源，所用的这些成分的相对比例应使得能在粘结体中有钙矾石、单硫酸盐和水合氧化铝。

本发明的粘结体呈现出低的风化性。粘结体的风化程度可以使用“泡沫”试验来有效测定。在此试验中，将样品面朝下放置在充满水的泡沫材料或海绵上 1 星期。试验在 10°C 下进行。风化程度是通过定性观察，也可使用比色计半定量测量其亮度改变值来评价。若颜色变浅即变白，就显示表面上出现了沉淀物即风化。

可加入粘结料中的其他成分包括骨料如粗沙或砾石，形成混凝土制品。骨料对水泥的比例适宜高达 6，更适宜高达 2。

完全水合后，本发明粘结体的物理性质适宜如下：表面硬度为 2H 以上，更佳为 9H 以上(使用铅笔划痕法)；密度至少为 1.8 千克/米³；与水接触后的体积膨胀低于 5%，更佳低于 1%；孔隙率低于 30%，更佳低于 20%。

根据本发明再一个方面，提供一种形成不风化粘结体的方法，包括固化至少由如下成分形成的水性组合物，这些成分是硅酸钙源、铝酸钙源、硫酸盐源和活性二氧化硅源，所述这些成分的相对比例应使得在浆料中存在钙矾石、单硫酸盐和水合氧化铝。

当粘结体是上面有的涂层的混凝土制品如屋瓦、板、覆盖层、墙壁时，所述方法是用本发明浆料涂覆刚制得混凝土制品的外表面，在相对湿度为 75%RH~100%RH、温度为 0°C~50°C 的条件下进行固化 1~24 小时。浆料可以通过挤出法施加在屋瓦上，尤其当浆料的流动半径为 80mm 以上时，可用涂布刀或毛刷施加。

当粘结体是整体制品时，往模具中加入包含可加用成分如所需骨料的水性混合物，然后在室温下(宜避免温度低于 0°C)，相对湿度低于 50%RH 的条件下固化。固化时间可以是 30 分钟到 3 小时，虽然最终的物理性质至少需在 7 天后才能达到。

具体实施方式

现在将用以下非限制性实施例对本发明进行进一步说明。以下实施例中所述的配方示于附图 1 中。

实施例 1

作为本发明一个实施例的配方，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物并浇注形成小块样品：

Secar 51	45.6%
硬石膏	9.0%

波特兰水泥	20.4%
造粒高炉炉渣磨碎料	25.0%

以 0.7 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。上述浆料具有 1.8 的密度和 49% 的孔隙率(对应于骨料水泥比例为 1 的灰泥配方中的大约 25%)。此样品在泡沫试验中未出现风化,置于水中后体积膨胀基本为零。而且和以下对比实施例 5 相比,潮湿和干燥都不会使样品受损。

粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察均证实了钙矾石、单硫酸盐、水合氧化铝和水铝黄长石的存在。

实施例 2

作为本发明另一实施例的配方,混合以下成分形成水硬性粘结料组合物并浇注形成小块样品:

Secar 51	60.0%
硬石膏	7.0%
波特兰水泥	8.0%
造粒高炉炉渣磨碎料	25.0%

以 0.32 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。此样品在泡沫试验中未出现风化,置于水中后体积膨胀基本为零。而且和以下对比实施例 5 相比,潮湿和干燥都不会使样品受损。

粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察均证实在早期存在钙矾石、单硫酸盐、水合氧化铝和水铝黄长石。并且没有发现氢氧化钙。

实施例 3

作为恰好在本发明规定组成范围内配方的一个实施例,混合以下成分形成水硬性粘结料组合物浇注形成小块样品:

Secar 51	34.0%
硬石膏	37.0%
波特兰水泥	4.0%
造粒高炉炉渣磨碎料	25.0%

以 0.45 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。此样品在泡沫试验中未出现风化，置于水中后体积膨胀基本为零。而且潮湿和干燥都不会使样品受损。

粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察均证实了存在钙矾石、一些单硫酸盐、少量水合氧化铝。没有发现氢氧化钙。

实施例 4

作为用本发明配方的粘结料制得的灰泥强度增长试验的一个实施例，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物：

Secar 51	45.6%
硬石膏	13.0%
波特兰水泥	20.4%
造粒高炉炉渣磨碎料	21.0%

用砂和水根据 EN196 程序(砂/粘结料比例为 3，水/粘结料的比例为 0.5)与上述粘结料组合物混合制得灰泥。根据 EN196 的要求混合在一起形成灰泥组合物并进行测试，结果发现这种灰泥不仅不膨胀，且在早期其强度增长很快，6 小时压缩强度即为 15.5 兆帕斯卡，而且在达到 28 天后强度进一步增长得很好，达到 49 兆帕斯卡。

对比例 5

作为 GB 2099808 配方的一个例子，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物：

Secar 51	18.0%
硬石膏	39.0%
波特兰水泥	18.0%
造粒高炉炉渣磨碎料	24.0%
柠檬酸钠	1.0%

以 0.7 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。此浆料的密度很低，且触感相当软。其制成的样品在接触水后会快速膨胀，导致碎裂。这可以通过将此组合物形成灰泥来改善，但是其性质仍旧不满意。其粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察证实了存在钙矾石但没有检测到水合氧化铝和水铝

黄长石。

对比例 6

作为 GB 2099808 配方的又一个例子，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物：

Secar 51	20.0%
硬石膏	14.2%
波特兰水泥	20.0%
造粒高炉炉渣磨碎料	44.8%
柠檬酸钠	1.0%

用砂和水根据 EN196 程序(砂/粘结料比例为 3，水/粘结料的比例为 0.5)与上述粘结料组合混合物制得灰泥。虽然发现这种灰泥是不膨胀的，但其强度增长和波特兰水泥相比较慢，在 28 天后仅有 26 兆帕斯卡。这对于许多混凝土用途是不够的，因为孔隙率也较高的缘故。此对比例可以和实施例 4 进行比较。

对比例 7

作为容易风化和膨胀的配方的一个例子，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物：

Secar 51	6.7%
硬石膏	50.7%
波特兰水泥	42.6%
造粒高炉炉渣磨碎料	25.0%

以 0.45 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。此浆料的密度很低，且触感相当软。其制成的样品在接触水后会发生快速膨胀，导致体积增大并碎裂变成浆状。粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察证实了存在钙矾石，但同时还有多量的氢氧化钙和石膏一起形成。并且没有检测到水合氧化铝和水铝黄长石。

试看图 1，粗线的三角形 10 显示了本发明的边界条件。三个黑点 12、14、16 各自指示钙矾石、单硫酸盐和钙矾石+ AH_3 的位置。虚线 18 显示钙矾石膨胀二次形成的边界，沿着箭头 20 的方向移动会出现更大的膨胀。细线 22 显示氢氧钙石风化

形成的边界，沿着箭头 24 的方向移动会出现程度更大的风化。许多七角形中的数字是指各实施例相对比例的近似位置。在图 1 中并未显示 GGBS 的含量。

对比例 8

作为 GB 2099808 配方的一个例子，混合以下成分形成水硬性粘结料组合物：

Secar 51	15.6%
硬石膏	34.2%
波特兰水泥	25.2%
造粒高炉炉渣磨碎料	25.0%

以 0.7 份水对 1 份粘结料的比例向上述粘结料加水混合制得浆料。此浆料的密度很低，且触感相当软。其制成的样品在接触水后会发生快速膨胀，导致碎裂。这可以通过将此组合物形成灰泥来改善，但是其性质仍旧不满意。其粘结体的 X-射线衍射和扫描电子显微镜观察证实了存在钙矾石和一些石膏，但并未检测到水合氧化铝和水铝黄长石。

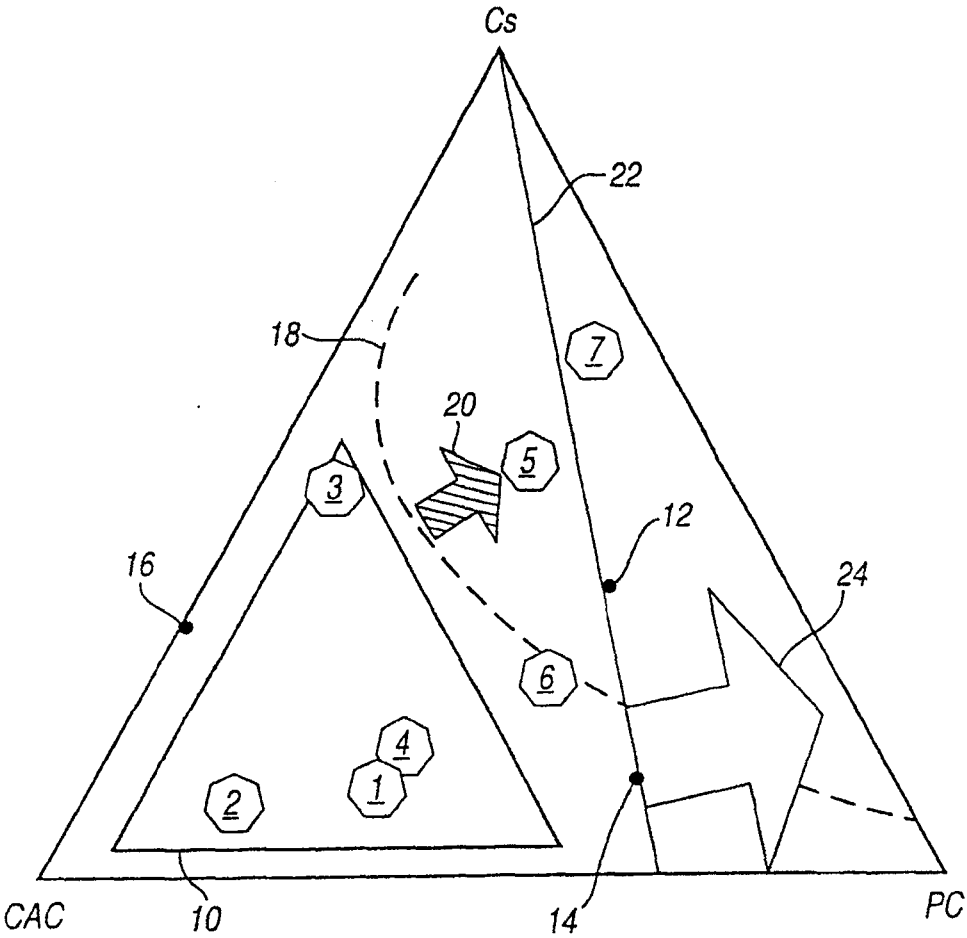


图 1