

[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 200510101480.1

[51] Int. Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 14/04 (2006.01)

C04B 111/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441537C

[22] 申请日 2005.11.25

[21] 申请号 200510101480.1

[73] 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381 号

[72] 发明人 杨医博 梁松 莫海鸿 陈尤雯

[56] 参考文献

CN 1277945A 2000.12.27

CN 1092752A 1994.9.28

CN1133269A 1996.10.16

CN1065446A 1992.10.21

CN 1121056A 1996.4.24

CN 1201020A 1998.12.9

审查员 刘瑞华

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司
代理人 何淑珍

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥

[57] 摘要

本发明公开了一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，包括：硅酸盐水泥熟料、混合材料、石膏和助剂，根据需要还可包括短切纤维。采用本发明，通过在水泥厂内将各种材料按优化比例进行配比，得到的水泥除强度和体积稳定性满足普通硅酸盐水泥要求外，用其配制的混凝土的抗氯离子性能要远优于普通硅酸盐水泥。与其它抗氯离子侵蚀混凝土配制技术相比，本发明使用容易，只要控制水灰比一个指标，即可非常方便的配制出抗氯离子性能优良的混凝土，使抗氯离子侵蚀混凝土的配制回归为普通混凝土的配制，而且抗氯离子侵蚀混凝土的生产和质量控制也大大简化，从而大大降低抗氯盐侵蚀混凝土的技术门槛，并能有效降低抗氯盐侵蚀混凝土的工程造价，促进其推广应用。

1、一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，其特征在于原材料的质量比如下：

水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：石灰石：石膏：助磨剂=26：50：14：

4：5：1，所述助磨剂为三乙醇胺。

2、一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，其特征在于原材料的质量比如下：

水泥熟料：粉煤灰：石膏：阻锈剂：膨胀剂：助磨剂=54：30：4：8：3：

1，所述助磨剂为二乙醇胺。

3、一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，其特征在于原材料的质量比如下：

水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：石灰石：石膏：助磨剂：表面活性剂
=25：60：4：5：5：0.7：0.3，并掺加了水泥体积比0.5%的短切纤维，所述
助磨剂为二乙醇胺，表面活性剂为烷基羧酸盐。

4、一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，其特征在于原材料的质量比如下：

水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：硅灰：石灰石：火山灰质混合材料：
钢渣：石膏：助磨剂：表面活性剂：激发剂=18：34：25：5：5：5：3：3.5：
0.7：0.3：0.5，并掺加了水泥体积比1.5%的短切纤维，所述助磨剂为二乙醇
胺，表面活性剂为萘磺酸盐，激发剂为硫酸钙。

一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥

技术领域

本发明属于硅酸盐水泥领域，具体涉及一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥。

背景技术

在氯盐环境（如海洋环境、除冰盐环境、盐碱地环境以及水中和土中含有大量氯离子的环境等）中采用钢筋混凝土结构已经有上百年的历史，但以普通硅酸盐水泥制备混凝土时，由于混凝土的抗氯离子侵蚀能力较差，结构中的钢筋很快锈蚀，从而导致建筑物的过早破坏。据调查，采用普通硅酸盐水泥制备的钢筋混凝土结构，在海洋环境中的耐久寿命往往只有 20 年左右，远不能达到耐久寿命 50 年甚至更长的要求。

为解决这一问题，最初是采用矿渣水泥，研究和工程实践均表明，采用大掺量矿渣的矿渣水泥能够提高海洋环境中建筑物的耐久寿命。但矿渣水泥具有泌水率大的缺点，这使得矿渣水泥的应用非常有限。矿渣水泥的另一个非常重要的问题是矿渣水泥是以强度来进行评定的，由于矿渣质量以及掺量的变化，其抗氯离子性能并不稳定。在我国，矿渣水泥中矿渣掺量通常在 50% 以下，有些甚至只有 20%~30%，这也导致矿渣水泥的抗氯离子性能较普通水泥改善较少。

由于单单采用选择水泥的方法不能解决混凝土的抗氯盐侵蚀问题，采用矿物掺合料技术来解决混凝土抗氯盐侵蚀问题成为 20 世纪中后期以来的一个主要发展方向。在 20 世纪 90 年代以后，高性能混凝土概念的提出和对混凝土耐久性重视程度的增加，粉煤灰、矿渣微粉、硅灰等矿物掺合料在混凝土中的应

用得到很大的发展，并逐渐发展出了大掺量矿渣微粉抗氯离子侵蚀混凝土、大掺量粉煤灰抗氯离子侵蚀混凝土、硅灰抗氯离子侵蚀混凝土、复合矿物掺合料抗氯离子侵蚀混凝土等技术。

目前，抗氯盐侵蚀混凝土的生产方式仍主要是以矿渣微粉、粉煤灰、硅灰矿物掺合料中的一种或多种部分取代水泥的方法在工地现场进行，这种方法存在诸多问题，如粉煤灰等矿物掺合料的质量保证、多种矿物掺合料共同使用时其配比的均匀性、矿物掺合料和水泥以及外加剂之间的相容性、矿物掺合料掺量的有效控制等等。这些问题的存在严重制约了抗氯盐侵蚀混凝土的工程应用。

为解决上述问题，目前也有少量的厂家在工厂预制复合矿物掺合料，然后到工地现场和水泥、砂石、化学外加剂等原材料共同搅拌制备抗海水腐蚀混凝土。这种抗海水腐蚀混凝土制备方式较工地现场复配复合矿物掺合料的方法有了一定进步，但仍存在以下三个问题。

- (1) 由于不同厂家生产的水泥质量参差、性能各异，所以采用工厂预制复合矿物掺合料的方法仍未从根本上解决水泥、矿物掺合料以及外加剂之间的相容性问题，仍需进行大量的试验验证，从而浪费大量人力物力，增加工程成本。
- (2) 矿物掺合料掺量难以控制，由于矿物掺合料通常需外运，其价格往往较水泥为高，施工单位往往为降低混凝土生产成本，而私自降低矿物掺合料用量。
- (3) 由于不同厂家生产的水泥质量和矿物掺合料质量不同，因此每个具体工程都要对水泥、矿物掺合料和化学外加剂的相容性进行研究，并需进行专门的抗氯盐侵蚀混凝土配合比设计，这一方面增加了成

本，另一方面也造成了抗氯盐腐蚀混凝土的技术门槛太高，只能在大型工程中得到应用，难以大面积推广使用。

为了彻底解决氯盐环境下钢筋混凝土结构耐久性的问题，在氯盐环境地区大面积推广抗氯盐腐蚀混凝土，就必须将抗氯盐侵蚀混凝土变为一种价格相对较低，而且容易实现的技术，抗氯盐硅酸盐水泥就是实现这一目标的关键。

发明内容

本发明的目的在于提供一种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，该硅酸盐水泥不仅有足够的强度和体积稳定性，更为重要的是有抗氯离子侵蚀能力。

本发明的抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥，是通过硅酸盐水泥熟料、混合材料、石膏和助剂的优化配比，按一定的单独粉磨、共同粉磨以及混合工艺生产的具有抗氯离子性能的通用特种水泥。

抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥具有高的抗氯离子侵蚀能力，用其配制的混凝土（试验用混凝土配比为：水泥 410kg，中砂 660kg，5-25mm 碎石 1180kg，水 148kg，混凝土坍落度为 40-60mm，可掺加萘系高效减水剂以满足混凝土和易性要求）56d 龄期抗氯离子性能（ASTM1202 电量法）小于 1500 库仑。根据电量值，可将其分为中抗氯盐硅酸盐水泥（电量值为 1000~1500 库仑）和高抗氯盐硅酸盐水泥（电量值小于 1000 库仑）。

本发明的抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥的组分及含量如下：

组分	含量（重量%）
硅酸盐水泥熟料	14~94
混合材料	5~85
石膏	1~10

助剂

0~15

所述混合材料是粒化高炉矿渣、粉煤灰、火山灰质混合材料、硅灰、偏高岭土、沸石粉、钢渣、粒化精炼铬铁渣、粒化增钙液态渣、化铁炉渣、粒化碳素铬铁渣、粒化高炉钛矿渣、石灰石、砂岩、废陶瓷、窑灰中的一种或一种以上。

当采用粒化高炉矿渣、钢渣、粒化精炼铬铁渣、粒化增钙液态渣、化铁炉渣、粒化碳素铬铁渣、粒化高炉钛矿渣作为混合材料时，宜将其单独粉磨，比表面积宜在 $200\sim 2000\text{m}^2/\text{kg}$ 范围内。

这些混合材料多是工业废渣或天然材料，对于减少水泥熟料的消耗，减轻环境负荷，实现水泥工业的可持续发展有重要意义。有些种类的混合材料（如粒化高炉矿渣、粉煤灰、硅灰、偏高岭土等）具有改善水泥抗氯离子性能的作用，另一些种类的混合材料（如石灰石等）则具有取代水泥熟料、调整水泥强度等级、改善水泥颗粒级配的作用。通过这些混合材料种类和数量的优化配比，一方面可以保证水泥具有较高的抗氯离子性能，具有足够的强度和体积稳定性；另一方面可以最大限度的利用工业废渣和当地原材料，从而降低成本和保护环境。

所述助剂是助磨剂、表面活性剂、激发剂、混凝土外加剂中的一种或一种以上。其中助磨剂主要起加速粉磨过程的作用，如三乙醇胺、二乙醇胺等；表面活性剂主要起分散作用，如烷基羧酸盐、萘磺酸盐等；激发剂主要起激发组分活性作用，如硫酸钙等；混凝土外加剂主要起调节水泥应用性能的作用，如改善混凝土拌和物流变性能、调节水泥的凝结时间、改善混凝土耐久性等，其主要品种有减水剂、高效减水剂、早强剂、缓凝剂、引气剂、阻锈剂、膨胀剂、

保水剂、减缩剂等，为它们中的一种或一种以上。

另外，可根据需要在水泥中再掺加体积掺量为 0~2% 的短切纤维，以增强水泥的抗裂能力。

根据所选择的混合材料和助剂的种类，可以选择所有材料共同粉磨、部分材料单独粉磨后再共同粉磨、部分材料单独粉磨后再和其他材料混合、部分材料共同粉磨后再和其他材料混合等方法进行生产。

对通过上述某种生产方法生产的抗氯盐硅酸盐水泥进行物理性能测试，测试结果见表 1。

表 1 水泥物理性能对比

项目		P. O 32.5R	P. II 42.5R	中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1	高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1
细度 ^[1]		4.4%	326 m ² /kg	2.8%	3.2%
凝结时间	初凝时间	5h10min	1h25min	3h45min	3h15min
	终凝时间	5h55min	2h15min	4h40min	4h20min
安定性（沸煮法）		合格	合格	合格	合格
抗折强度，MPa	3d	5.0	7.7	4.5	5.2
	28d	7.5	9.6	7.8	8.0
抗压强度，MPa	3d	22.5	40.1	18.5	22.4
	28d	40.0	60.4	40.4	42.0
混凝土 ^[2] 56d 电量值，库仑		3370	1982	1105	850

注：[1] 除 P. II 42.5R 水泥的细度用比表面积表示外，其余水泥细度均为 80 微米筛余。

[2] 试验用的混凝土配比为：水泥 410kg，中砂 660kg，5-25mm 碎石 1180kg，水 148kg，混凝土坍落度为 40-60mm，可掺加萘系高效减水剂以满足混凝土和易性要求。

由表 1 可见，中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 和高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 的细度、凝结时间、安定性、强度等物理性能指标满足普通硅酸盐水泥 32.5R 强度等级的要求，而且用其配制的混凝土抗氯离子侵蚀性能（电量值在 800 库仑以上时，电量值越小，则抗氯离子能力越强；电量值低于 800 库仑时，混凝土具有很高的抗氯离子能力）要远优于强度等级为 32.5R 的普通硅酸盐水泥，也较 42.5R 强度等级的 II 型硅酸盐水泥为优。

根据中国土木工程学会标准 CCES 01-2004 《混凝土结构耐久性设计与施工指南》的要求，用于设计使用年限为 50 年的 D 级环境（环境等级分为 A~F 六级，其中 A 级环境作用程度可忽略，F 级环境作用程度极端严重，D 级环境如近海或海洋环境的水下区等）中钢筋混凝土建筑物的混凝土 56d 龄期电量值需小于 1500 库仑。根据表 1 的结果，常用的 32.5R 普通硅酸盐水泥和 42.5R II 型硅酸盐水泥均不能达到这个要求，即用这些水泥配制的混凝土不能用于这些环境下的钢筋混凝土建筑物。

采用中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 配制的混凝土 56d 电量值低于 1200 库仑，根据中国土木工程学会标准 CCES 01-2004 《混凝土结构耐久性设计与施工指南》的要求，该混凝土可用于设计使用年限为 100 年的 D 级（如近海或海洋环境的水下区等）及以下的环境中钢筋混凝土建筑物。

采用高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 配制的混凝土 56d 电量值低于 1000 库仑，根据中国土木工程学会标准 CCES 01-2004 《混凝土结构耐久性设计与施工指南》的要求，该混凝土可用于设计使用年限为 50 年的 E 级（如非炎热地区的近海或海洋环境的水位变化区和浪溅区等）及以下的环境中钢筋混凝土建筑物，也可用于设计使用年限为 100 年的 D 级及以下的环境中钢筋混凝土建筑物。

本发明的抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥的优点如下：

- (1) 本发明使用容易，只要控制水灰比一个指标，就可以很方便的配制出抗氯离子性能优良的混凝土，从而使得抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥大面积推广变为可能；
- (2) 抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥的质量更容易保证，由于工地现场不再进行水泥和矿物掺合料的搭配，从而可以有效解决矿物掺合料和水泥

的相容性问题、矿物掺合料和水泥的质量稳定性问题以及矿物掺合料掺量不足等问题；

- (3) 抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥的成本更低，由于抗氯盐水泥是由水泥厂规模化进行生产，而且可以充分利用当地的原材料，从而可以最大可能的降低胶凝材料的价格；
- (4) 采用抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥后，由于不用将矿物掺合料和水泥单独储存和混合，混凝土原材料的储存和计量设备可以更为简化，而且混凝土搅拌时间可以缩短，从而进一步降低工程造价；
- (5) 用抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥配制的抗氯盐侵蚀的混凝土的质量更容易检测，对于特定的抗氯盐硅酸盐水泥而言，用其配制的混凝土强度与水胶比直接相关，从而可以很方便的从强度预测混凝土的抗氯离子侵蚀能力；
- (6) 采用本发明，可促进散装水泥的推广，减少水泥和矿物掺合料包装袋的消耗；
- (7) 采用本发明，可大幅提高水泥的抗氯离子侵蚀能力，从而大幅提高在氯离子侵蚀环境中钢筋混凝土建筑物的耐久寿命，减少建筑物拆除重建的次数，大量节约水泥熟料、砂石骨料等原材料和工程投资，经济效益和社会效益非常显著。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步阐述，但并不限制本发明内容。

实施例 1

中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 的原材料质量比为水泥熟料：粒化高炉矿渣：

粉煤灰：石灰石：石膏=26：35：27：5：7。其性能测试值见表1。

实施例 2

高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 1 的原材料的质量比为水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：石灰石：石膏：助磨剂=26：50：14：4：5：1，助磨剂为三乙醇胺。其性能测试值见表 1。

实施例 3

中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 2 的原材料质量比为水泥熟料：粉煤灰：石膏：阻锈剂：膨胀剂：助磨剂=54：30：4：8：3：1，助磨剂为二乙醇胺。其性能测试值见表 2。

实施例 4

高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 2 的原材料质量比为水泥熟料：硅灰：石膏：高效减水剂：助磨剂=91.5：5：2：0.5：1，助磨剂为三乙醇胺。其性能测试值见表 2。

实施例 5

中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 3 的原材料质量比为水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：石灰石：石膏：助磨剂：表面活性剂=25：60：4：5：5：0.7：0.3，并掺加水泥体积比 0.5%的短切纤维，助磨剂为二乙醇胺，表面活性剂为烷基羧酸盐。其性能测试值见表 2。

实施例 6

高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 3 的原材料质量比为水泥熟料：粒化高炉矿渣：粉煤灰：硅灰：石灰石：火山灰质混合材料：钢渣：石膏：助磨剂：表面活性剂：激发剂=18：34：25：5：5：5：3：3.5：0.7：0.3：0.5，并掺加水泥体

积比 1.5%的短切纤维，助磨剂为二乙醇胺，表面活性剂为萘磺酸盐，激发剂为硫酸钙。其性能测试值见表 2。

表 2 抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥物理性能

项目		中抗氯盐水泥 2	高抗氯盐水泥 2	中抗氯盐水泥 3	高抗氯盐水泥 3
细度 (80 微米筛余)		3.6%	2.8%	4.0%	4.9%
凝结 时间	初凝时间	3h15min	1h45min	3h40min	3h45min
	终凝时间	4h30min	2h35min	5h10min	4h40min
安定性 (沸煮法)		合格	合格	合格	合格
抗折强度, MPa	3d	4.2	6.9	4.0	4.0
	28d	7.0	8.7	6.8	7.2
抗压强度, MPa	3d	16.8	29.1	16.5	17.6
	28d	38.6	51.8	36.9	39.0
混凝土 ^[1] 56d 电量值, 库仑		1309	690	1158	926

注: [1] 试验用的混凝土配比为: 水泥 410kg, 中砂 660kg, 5-25mm 碎石 1180kg, 水 148kg, 混凝土坍落度为 40-60mm, 可掺加萘系高效减水剂以满足混凝土和易性要求。

由表 2 可见, 两种中抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥和高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 3 的细度、凝结时间、安定性、强度等物理性能指标满足普通硅酸盐水泥 32.5R 强度等级的要求; 高抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥 2 的细度、凝结时间、安定性、强度等物理性能指标满足普通硅酸盐水泥 42.5R 强度等级的要求。四种抗氯盐侵蚀的硅酸盐水泥配制的混凝土均具有较高的抗氯盐侵蚀能力。

根据环境条件和建筑物耐久寿命, 选用高抗氯盐硅酸盐水泥或中抗氯盐硅酸盐水泥, 按规定的水胶比进行应用就可以方便的配制出抗氯离子侵蚀混凝土, 从而促进抗氯离子侵蚀混凝土的大量推广应用, 提高氯盐环境下钢筋混凝土建筑物的耐久寿命。