

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C04B 14/04
C04B 22/00 C04B 22/06

[21] 申请号 96195243.1

[43]公开日 1998年8月5日

[11] 公开号 CN 1189815A

[22]申请日 96.3.4

[30]优先权

[32]95.5.10 [33]US[31]08/438,291

[86]国际申请 PCT/US96/02928 96.3.4

[87]国际公布 WO96/35648 英 96.11.14

[85]进入国家阶段日期 98.1.4

[71]申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 J·M·加迪斯

E·M·加尔内尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 控制混凝土因碱-硅石反应而膨胀的方法

[57]摘要

一种水泥组合物,该组合物包含曾加热到至少1000℃的锂辉石,该锂辉石能抑制混凝土因碱-硅石反应而膨胀。本发明也提供一种减少水泥组合物膨胀的方法。

权 利 要 求 书

1. 一种改良水泥, 该水泥中包含约 1 ~ 6 % (重量), 经热处理的锂辉石的水凝水泥, 其中所述锂辉石曾加热至足以引起 α -锂辉石向 β -锂辉石的相转变的温度。

5 2. 权利要求 1 的掺和剂, 其中所述锂辉石的加热温度至少约为 1000°C。

3. 权利要求 1 的掺和剂, 其中所述锂辉石的加热温度约为 1100°C ~ 1200°C。

10 4. 一种水泥组合物, 该组合物包含水凝水泥粘结剂, 含有足够量能与组合物中的碱起反应发生膨胀的硅石的骨料, 和锂辉石, 该锂辉石曾加热至足以引起 α -锂辉石向 β -锂辉石相转变的温度, 锂辉石的含量能有效地减少因硅石与碱反应所引起的膨胀。

5. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中的所述的锂辉石被加热到至少 1000°C 左右的温度。

15 6. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中所述锂辉石加热温度约为 1100°C ~ 约 1200°C。

7. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中所述锂辉石加入量, 以组合物中水凝水泥的重量计约为 1 % ~ 10 %。

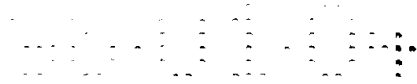
20 8. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中所述锂辉石的颗粒度约为 1 ~ 10 μ m。

9. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中所述锂辉石曾被加热到至少 1000°C 左右, 其含量为组合物中水凝水泥重量的约 2 % ~ 约 6 %, 其颗粒度约为 1 ~ 10 μ m。

25 10. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中的组合物是一种混凝土, 该混凝土中包含水凝水泥、细骨料、粗骨料和水, 而至少有一种骨料含有足够量能与碱发生反应的硅石。

11. 权利要求 4 的水泥组合物, 其中的组合物是一种灰浆, 该灰浆包含水凝水泥、细骨料和水, 细骨料中含有足够量能与碱发生反应的硅石。

30 12. 一种减少水泥组合物因碱-硅石反应而引起膨胀的方法, 该方法包括往水泥组合物中加入锂辉石, 该水泥组合物中含有足够量能与水泥中的碱发生反应引起膨胀的硅石的骨料, 其中所述锂辉石加热至足以引起 α -锂辉石向 β -锂辉石相转变的温度, 锂辉石的加入量能有效地减少因硅石与



碱反应的引起的膨胀。

13. 权利要求 12 的方法，其中的锂辉石加入量为水凝水泥重量的约 1 % ~ 10 %。

5 14. 权利要求 12 的方法，其中的锂辉石被加热到至少约 1000°C 左右的温度。

15. 权利要求 12 的方法，其中锂辉石的颗粒度约为 1 ~ 10 μ m。

16. 权利要求 12 的方法，其中所述锂辉石曾被加热到至少 1000°C 左右，其加入量为被处理组合物中水凝水泥重量的约 2 % ~ 6 %，其颗粒度约为 1 ~ 10 μ m。

说明书

控制混凝土因碱-硅石反应而膨胀的方法

发明领域

5 本发明涉及用于水泥组合物的掺和剂，该掺和剂包含可减少膨胀的锂辉石。更详细地说，本发明是涉及一种水泥掺和剂及掺和后所生成的改良水泥组合物，该组合物能抑制混凝土因碱-硅反应而发生裂缝。

发明背景

众所周知，混凝土的变质是由于某些水凝水泥成份与混凝土混合物骨料中所存在的成份之间的化学反应引起的。众所周知，某些物质能与水泥中的碱性物质起反应。这些物质包括各种形式的硅石，诸如蛋白石、玉髓、鳞石英和方晶石。例如，众所周知，当骨料中所固有的水合硅石在高PH值的情况下(高PH值是由于水泥中碱性化合物所带来的羟基离子所引起的)与钠或钾接触时，就生成了碱性硅酸盐。碱也可源于外部，诸如防冻盐和海水，同时也可源于内部，诸如掺和剂、粉尘和耐碱的骨料。这种“碱
10 硅石反应”的碱性硅酸盐产物会形成一种遇水就会膨胀的膨胀凝胶体，沉积在混凝土所含有的骨料颗粒内部和表面。在潮湿的条件下，这种凝胶体的膨胀最终会产生足够的压力，导致混凝土块产生有害的裂缝和膨胀。

为了防止这种“碱-硅石反应”，日本公开于专利昭62-278151主张在制备混凝土的过程中，往水泥中加入 Li_2O 。更具体是说，是往含有骨料的水凝水泥中加入0.01~5%重量的 Li_2O ，上述骨料是会引发有害反应的。已公开的锂源包括氧化锂云母、叶状长石、氧化锂辉石(即天然的锂辉石矿，这是 α -锂辉石)，这些锂中含有4~9.5% Li_2O ；和透锂长石。据文献报导，上述锂源优选的是以粉末的形式加入以便与水泥形成均匀的混合物。
20

25 美国专利3,331,695中公开了一种灰浆(水泥、砂和水)和水泥浆(水泥和水)的组合物，若往这种水泥组合物水泥中加入水泥粘结剂干重的0.1~20%的锂辉石($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)，即可加快其固化速度。这项3,331,695专利的水泥组合物中不含有硅石型骨料，这种硅石型骨料能参与有害的碱-硅石反应导致破裂和膨胀。

30 因此，本发明的目的是提供一种能抑制碱-硅石反应的水泥掺和剂。本发明的另一目的是提供一种能抑制因碱-硅石反应而产生裂缝和膨胀的改良混凝土组合物。



发明概述

本发明提供一种水泥的掺和剂，该掺和剂由经热处理的锂辉石组成，下文将详细描述，这种锂辉石能抑制因碱-硅石反应而引起的水泥膨胀，形成改良的水泥组合物。本发明还提出一种减少水泥膨胀的方法。

5 附图简述

图1是一个曲线图，比较了不同水泥组合物的膨胀效应，一种水泥组合物含有未经处理的锂辉石，另一种水泥组合物含有本发明提出的热处理过的锂辉石。

发明详述

10 在此和后面的权利要求中所用的“水泥组合物”一词是指那些组合物，这些组合物中包含水凝水泥粘合剂和至少是足量的一种骨料，该骨料中含有一定量的硅石，其量足以引发碱-硅石反应。这种骨料可以是，例如，粉尘、硅石尘雾、高炉矿渣和硅石含量高的粗粒骨料等。一般来说，可以用于本发明的水泥组合物是一种混凝土，该混凝土由水凝水泥(一般是硅酸盐水泥)、细粒骨料(例如砂子)、粗粒骨料(例如粗砂)和水组成，虽然也可以
15 可以使用由包含水凝水泥、硅石含量较高，能引起碱-硅石反应的细骨料和水组成的灰浆。这种组合物可另外包含其它掺和剂，诸如消泡剂、加气剂或脱气剂、固化促进剂、固化抑制剂、减水剂、超级增塑剂及其它本领域技术人员所熟悉的用来改变组合物性质的组份。本发明水泥组合物可由
20 将所需量的某些材料，例如水凝水泥、水和细粒和/或粗粒骨料进行混合而成，其加入量和选用的材料按所需制备的特定水泥组合物要求而定。

会引起碱-硅石反应膨胀的硅石最低含量因硅石类型和水泥组合物中硅石颗粒度的不同而异。例如，非常细的反应性骨料(小于约45微米或小于325美国标准筛目)是不会膨胀的，但它是凝硬性的，因此，可加到水泥
25 粘结剂中。另一方面，蛋白石——一种反应性很强的水合硅石，当其用量为2%左右时，或大于水泥组合物中骨料的总重量时就能引起膨胀。本领域技术人员采用已知的，诸如ASTM C-227或C-441等试验方法很容易就能确定，所用的硅石类型和用量是否足以引起因碱-硅石反应而导致的膨胀。

30 本发明人发现，天然锂辉石按下述方法进行热处理后会发相转变，从 α -锂辉石转变成 β -锂辉石，这种锂辉石能提供一种材料，该材料能显著地减少水泥因碱-硅石反应所引起的膨胀。

该锂辉石应加热至至少 1000°C，优选的加热至大约 1100°C。优选的是加热至 1200°C 以上，但应避免加热至约 1400°C 以上，以免缔合的矿物质杂质(脉石)熔融，这会导致因相转变而引起结块，而不是破裂。锂辉石应加热至足够长时间，使整个锂辉石块都得到热处理，使其达到理想的热处理温度。因此，本发明以锂辉石为基础的水泥掺和剂是传统的锂辉石，
5 该锂辉石需加热至至少 1000°C，但不应超过约 1400°C，优选的加热温度是约 1100°C ~ 约 1200°C。

这种经过热处理的锂辉石产品在掺入水泥组合物之前应该是一种自由流动的粉末。经热处理的锂辉石优选的是研磨至大约 1 ~ 10μm 的颗粒度，
10 其用量约为 1 ~ 10%，以水泥组合物中所含的干水泥重量计，而优选的用量是干水泥重量的 2 ~ 6% 左右。现已经发现，往水泥中加入这个数量的经热处理的锂辉石后，基本上能抑制因碱-硅石反应而发生的膨胀。例如，按 ASTM - 227 方法测定，将膨胀率限制在约 0.075% 以下是容易达到的。

以下是后面实例中所用的测定方法概述。下文及实例中所用的全部份数和百分比，除非另有说明，都是以重量计，所举的实施例只是用于阐明的目的，而并不是用来限制权利要求中所定义发明内容。

按照 ASTM C - 109 第 10.1.1 节方法制备灰浆。水/水泥比为 0.485，砂/水泥比为 2.75，其中 10% 重量的砂用 CE Minerals 公司的 - 20 + 50 TECOSIL 熔融硅石取代。灰浆中加入了氢氧化钠，总碱量以水泥的重量百分比表示，包括水泥中原来就存在的碱。
20

灰浆按 ASTM C - 305 方法进行混合。使用一台 Hobart 搅拌机，该搅拌机带有符合所需尺寸的搅拌浆和料斗。混合方法如下：

- 将水加到干混合料斗中
- 水泥加到料斗中，以缓慢速度起动搅拌机，运行 30 秒钟
- 25 — 然后在 30 秒钟过程中加入砂子，同时搅拌机慢速运行
- 搅拌机切换至中速运行 30 秒钟
- 搅拌机停车 1.5 分钟
- 在中速下最后搅拌 1 分钟

锂辉石盛于一只直径 23/4"×11/8"的高铂盘中，置于马弗炉中在 1050 ~
30 1100°C 下加热约 1 小时。

按 ASTM C - 490 第 4 节方法制做模子，但是模内不涂矿物油。模子用厚聚乙烯薄膜做衬里。

5 浇铸水泥棒后，模子按 ASTM C - 227，第 8.1 节方法贮存。模子中的水泥棒在 73.4°F 和 100 % 湿度下贮存 24 小时。然后将水泥棒从模中脱下，按 ASTM C - 227，第 8.2 节方法，在 100°F 和 100 % 湿度下垂直地存放在一个金属贮存箱中。该贮存箱在打开之前不进行冷却。每隔 7 天监测一次水液面，但箱子不必在每次测定之后都清洗。

10 水泥棒按 ASTM C490，第 4.5 节方法用一只长度比例仪来测量。为简化仪器的读数起见，用 Chicago Instrument 公司的 # DP×100 型数字刻度盘来取代长度比例仪上的刻度盘。长度校准器用符合 ASTM C - 490，第 4.5.3 节方法的基准棒来校准。当水泥棒从模中脱下来后就开始做第一次测量，这个测量值就用做基准测量值。每隔 7 天测量一次，直至其膨胀率已达到很大，毫无疑问已发生破裂为止。当膨胀率始终保持很小时，就可减少测量次数。膨胀率以起始长度测量值的变化百分比表示。

实施例

15 按上述步骤制做水泥棒，在加入砂子后，但还没有明显的混合之前，就往搅拌料斗中分别加入不同数量热处理的和未经处理的锂辉石。按上述 ASTM C - 227 方法存放水泥棒，并观察其膨胀情况。结果如图 1 所示。

加入 1 % 热处理的锂辉石可使膨胀率下降 50 % 以上，加入 2 % 和 3 % 热处理的锂辉石就几乎可以完全控制膨胀。与此对比，加入 1 %、2 % 和 3 % (以水泥计) 未经处理的锂辉石 (-325 目)，对膨胀的影响甚微。

20 图 1 形象地示出了该实施例的结果。图中的每一点是代表 4 根水泥棒平均试验值。该图清楚表明，当加入 1 %、2 % 和 3 % (重量) 未处理的锂辉石时，C - 109 水泥棒基本上不受影响，而采用本发明的热处理锂辉石，基本上抑制了膨胀。含热处理的样品 (特别是那些含量为 2 % 和 3 % (重量) 的样品) 在 12 个月内都基本上没有发生膨胀。

25

说明书附图

