

《快硬水泥及早强剂资料汇编》续集

中国建筑材料科学研究院技术情报中心

一九八八年四月

致 读 者

1986年3月我院出版《快硬水泥及早强剂资料汇编》后，很受读者欢迎，经再版，很快售完。为适应当前对“快硬水泥”、“早强水泥”、“早强剂”等文献的需要。我们从馆藏中选出“快硬水泥混凝土的现状”、“快硬水泥”、“超早强水泥”等13篇资料，整理成《快硬水泥及早强剂资料汇编》续集，供读者选用。

中国建筑材料科学研究院技术情报中心

资料组 1988.4

陆爱池 整 理

目 录

1. 快硬水泥混凝土的现状	1
2. 快硬水泥	11
3. 利用高铝煤矸石生产快硬水泥	15
4. 325 [#] 快硬硅酸盐水泥质量技术鉴定资料汇编	20
5. 用普通熟料生产高强快硬水泥	35
6. 提高熟料标号, 生产525R普通水泥	42
7. 利用粉煤灰代粘土配料生产425R粉煤灰硅酸盐水泥	57
8. 超早强水泥	75
9. 生产R型早强水泥工艺措施探讨	81
10. 我厂生产早强型水泥的技术措施	88
11. 利用高铝页岩低温煅烧含氮硫早强水泥熟料的研究	93
12. DH-1混凝土早强剂的性能研究及作用机理初探	109
13. NX水泥超快硬化剂的工程应用试验	123

快硬水泥混凝土的现状

天津市住宅研究所 田允寿

水泥砼是当代最重要的建筑材料。据统计, 1980年全世界平均每人每年砼的消耗量达1.55吨之多, 一些发达的工业国家高达3~4吨。随着经济的发展, 土建工程的规模越来越大。现浇砼及装配式砼建筑工程的发展, 要求砼在施工后的短时间内能达到快硬早强性能, 从而加速施工模板的周转和缩短施工周期; 并要求以不蒸养或以较低温度较短时间的蒸养来生产砼构件。据调查, 每1吨水泥用来制成砼构件时的蒸养煤耗约300公斤, 我国每年约有100万吨水泥用于蒸养砼构件, 即约有30万吨的烟煤消耗于砼的蒸养。因此, 从节省能源和加快施工速度来说, 生产和推广快硬水泥砼是甚为重要的。

国内外快硬水泥的种类较多, 一般可分为以下几类:

- (1) C_3A 、 C_3S 体系的快硬硅酸盐水泥;
- (2) 以 CA 、 CA_2 为主体的高铝水泥;
- (3) 以 C_4A_3S 为主要矿物组成的硫铝酸盐快硬水泥;
- (4) 以 C_3S 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 为主要组成的氟铝酸钙型快硬水泥。

上述四类快硬水泥中，后两类水泥强度的增长以小时指标来计算，所以也称之为“小时水泥”。

以下分别介绍我国试制和生产的几种快硬水泥的新品种。

1. 特快硬调凝铝酸盐水泥

特快硬调凝铝酸盐水泥是建材研究院于1970年研制成功的，是属于铝酸盐水泥系统的一个新品种。其化学成分大致为：

SiO_2 2~6%； Al_2O_3 42~48%； CaO 34~38%；
 SO_2 7~11%。

水泥熟料的主要矿物是铝酸一钙（CA）、二铝酸钙（ CA_2 ）和硅铝酸二钙（ C_2AS ）。

CA、 CA_2 和 CaSO_4 在水拌和后，在促硬剂的激发下，五分钟左右就开始水化反应，迅速生成大量的六角柱状钙矾石和水化氧化铝凝胶及其晶体。钙矾石在水泥浆体塑性状态时，首先起着凝结作用，然后构成强度骨架被同时形成的水化氧化铝凝胶和未水化的CA等矿物填充，起到密实水泥石结构的作用。

因此，特快硬调凝铝酸盐水泥在不加缓凝剂时，初、终凝时间只有3~5分钟；加入缓凝剂后可控制在20~30分钟。其1~2小时软练抗压强度达15.5~27.0兆帕，抗折强度达3.0~5.0兆帕，2小时抗压强度可达28天强度的40%左右。

特快硬调凝铝酸盐水泥砵具有微膨胀性能，28天膨胀率为0.0144%，而同条件下的硅酸盐水泥砵为0.0011%，因此具

有补偿收缩的特性，使水泥石具有良好的致密性和抗渗性，在水压大于40个大气压时，试体的渗透高度仅为总高度的 $\frac{1}{4}$ 。

由于水化热的释放在1~2小时内达到高峰，其量为7天水化热量的70~80%，使砼温度升高，因此在负温下施工，砼仍能发挥较高的小时强度。

该水泥的液相PH值约为11.8，比硅酸盐水泥略低一点，因此砼早期对钢筋有轻微的锈蚀。

特快硬调凝铝酸盐水泥主要用于一些紧急抢修、抢建、堵漏和低温工程上。现在上海白水泥厂及苏州光华水泥厂均有生产。

2. 硫铝酸盐水泥

硫铝酸盐早强水泥于1974年由建材院研制而成。熟料主要矿物组成为 C_4A_3S 、 $\beta-C_2S$ 。它的水化物主要是钙矾石、铝胶及水化硅酸钙凝胶。

硫铝酸盐早强水泥早期强度发挥快，并有很高的抗拉强度（见表1）。

表 1

水泥标号	抗压强度 (兆帕)			抗拉强度 (兆帕)		
	12小时	1天	3天	12小时	1天	3天
425	30	35	42.5	5.5	6.0	6.5
525	40	45	52.5	6.5	7.0	7.5

因此, 硫铝酸盐早强砵由于早期水化热高, 在冬季砵拌和物中心的最高温度可达 30°C , 适于负温施工。

由于钙矾石的生成具有微膨胀性能, 硫铝酸盐早强水泥净浆在水中养护时的膨胀率为: 1天不小于 0.05% ; 28天不大于 0.50% 。因此, 可用于抗渗堵漏工程和生产自应力砵制品。

硫铝酸盐早强砵具有良好的耐氯化钠、硫酸钠和硫酸镁等盐类的化学腐蚀性能。但该水泥碱度较低, 不宜使用于对钢筋防锈严格要求的钢筋砵结构工程。

现在生产硫铝酸盐早强水泥的厂家有: 石家庄水泥制品厂、上海白水泥厂、天津特种水泥厂等。

同济大学还试制成功以 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 、 C_2S 、 CA 为主要矿物组成的硫铝酸盐型超早强水泥, 其强度发展极快, 曾应用于一些重要的抢修、堵漏工程。

3. 快硬高强无收缩硅酸盐水泥

快硬高强无收缩硅酸盐水泥又称浇筑水泥。这是一种改性的硅

酸盐水泥，其组成为优质的硅酸盐水泥熟料、二水石膏和膨胀剂，还有部分高碱性粒化高炉矿渣。具有凝结时间正常，早期强度增长快，后期强度高的特点（见表2）。

表 2

凝 结 时 间		抗折强度（兆帕）			抗压强度（兆帕）		
初凝	终凝	1天	3天	28天	1天	3天	28天
0:40	1:05	4.9	7.4	9.3	23.0	39.8	64.6

该水泥一般在砼中水泥用量为350公斤/米³时，可获得400号以上的砼；水泥用量为450公斤/米³左右时可获得3天强度大于200号的砼。

快硬高强无收缩硅酸盐水泥具有微膨胀性能，主要发生在硬化的早期，1天至3天的膨胀值达28天的50~75%以上，14天达28天的90%以上，而且基本趋于稳定，后期不再继续发展。

因此，快硬高强无收缩硅酸盐水泥对于工程浆锚节点结构钢筋之间的锚固连接具有独特的功能。

由于该种水泥的碱度高，对钢筋抗锈蚀能力强，钢筋砼的耐久性好。这是其他铝酸盐型和硫铝酸盐型水泥所难以媲美的。

4. 氟铝酸钙快凝快硬水泥

氟铝酸钙型水泥是近几十年发展起来的一种新型水泥。1969

年美国波特兰水泥协会在硅酸盐水泥熟料的矿物组成中引进了氟铝酸钙的矿物组成，研制成了调凝水泥。日本在引进美国上述专利的基础上，于1971年研制成了以硅酸三钙(C_3S)和氟铝酸钙($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$)为主要矿物的超速硬水泥。

由于该水泥中的 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 矿物加水后立即水化，和加入的硬石膏、水泥本身释出的 $Ca(OH)_2$ 很快生成含有32个结晶水的硫铝酸钙($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)和部分含有12个结晶水的硫铝酸钙($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)，使砼具有很高的小时强度。西德、日本、奥地利等国就利用该水泥的小时强度高而生产装配式预制构件。

西德用氟铝酸钙水泥生产砼预制构件，取消热养护，简化了生产工艺，节省了能源。生产中砼的水泥用量为340~500公斤/米³，水灰比为0.35~0.60，环境温度为16~31℃。

日本曾采用该类水泥拌制砼，每米³砼的水泥用量为500公斤，在65℃的温度下养护1小时后，放置4小时，砼的抗压强度达到34兆帕。在寒冷的季节，不用热养护一昼夜就可以进行两个周期的作业。

我国七十年代，建材院研制了以 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 及 C_3S 为主要矿物的氟铝酸钙水泥。在琉璃河中间试验厂、光华水泥厂、吴淞水泥厂、兰溪水泥厂进行了生产。

天津市住宅研究所82年与建材院协作研制的氟铝酸钙型制品

用超快硬水泥其性能见表 3。

(表 3 见下页)

5. 快硬性矿物掺和料

使用快硬水泥或特快硬水泥来获得快硬砼需要专门生产这种水泥的厂家,而采用快硬性矿物掺和料可使广泛使用的普通水泥达到快硬的目的。

1930年法国开始对钙矾石进行了研究,目前,美国、苏联和日本都生产以这种矿物为主要成分的掺和料。在水泥砼中掺入适量的这类掺和料可获得促凝促硬性(1~2小时)、超早强性(10小时以内)。日本有电化QT快硬剂、超高强掺和料电化Σ1000,后者可使砼1天抗压强度达75兆帕。快硬性掺和料电化ES,掺入砼中可以加固结构物、抢修临时损坏的工程以及堵漏,其凝结时间可控制在1~20分钟,4小时的抗压强度可达10~15兆帕。

天津市住宅研究所与建材院合作研制的快硬性掺和料主要矿物组成为: $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 和 C_2S 及 C_4AF 。

将该快硬性掺和料掺入硅酸盐水泥或矿渣水泥中,则凝结时间随其掺量的加大而缩短,其初凝为10分钟左右,终凝时间为20~30分钟,掺入快硬性掺和料后水泥软练强度发挥迅速加快(见表4)。

表 3

编 号	比面积 cm ² /g	凝 结 时 间		抗折强度 (兆帕)			抗压强度 (兆帕)		
		初凝	终凝	7小时	1天	28天	7小时	1天	28天
8163	3509	25分	47分	3.4	4.3	8.9	15.6	22.6	55.8
8164	4057	22分	34分	3.5	4.7	9.0	18.0	24.4	58.8

表 4

掺入量 %	水 泥 抗 压 强 度 (兆帕)									
	掺入硅酸盐水泥中					掺入矿渣水泥中				
	7小时	24小时	28天	16月	7小时	24小时	28天	16月	7小时	24小时
0	0	5	40.5	53.2	0	3	44.5	64.5		
15	8	12	47.8	57.7	7	9	47.0	63.5		
25	15	20	44.6	59.2	10	15	45.0	65.2		
35	20	30	39.2	51.2	13	18	40.4	66.0		

采用双快掺和料曾先后在天津市房管局砼构件厂和北京三间房构件厂进行试验。掺入425号矿渣水泥内，采用1:1.94:3.6:0.53的砼配合比预制砼梁及空心楼板。砼成型后4小时砼试块强度达9.7~10兆帕，1天强度为23~24兆帕。由于在普通水泥中掺入快硬性矿物掺和料与水作用后1小时就能生成大量的三硫型水化硫铝酸钙，形成水泥石骨架，继而水泥中的硫酸盐矿物的水化使之不断密实，因而掺快硬性掺和料的水泥砼不但小时强度高而且后期也有很高的强度。

上海水泥厂生产的SH水泥超早强外掺剂在硫酸盐水泥或普通水泥中掺入量为水泥用量的15~25%，能在1分钟内发生凝结，并于1小时后获得10兆帕以上的抗压强度。曾应用于上海黄浦江大桥伸缩缝的路面抢修工程、上海市隧道公司和市人防的防水堵漏工程，效果都很好。

6. 铝酸盐水泥的改性

高铝水泥具有较好的早强性能这是众所周知的，但由于长期强度的不稳定性，故不能用于对耐久性要求较高的结构工程。

国内外学者对高铝水泥长期强度下降的原因作了研究，认为由于亚稳型的水化铝酸钙 $CAH_{10} \cdot C_2AH_8$ 转变为稳定的立方晶型的 C_3AH_6 ，凝胶 $Al_2O_3 \cdot aq$ 也转变成结晶体 AH_3 ，与此同时有大量的游离水析出，使水泥孔隙率增加。

南京化工学院闵盘荣、吴承祯等总结了国外学者对改善高铝水

泥耐久性的一些措施,研究了高铝水泥—硅酸盐水泥—石膏组成的复合水泥的早强性能和耐久性。提出当高铝水泥为60~70%、硅酸盐水泥为5~20%、600℃下煅烧成的无水石膏为20~35%时的复合水泥的水化产物主要为钙矾石、硅酸钙凝胶,不含低碱性水化铝酸钙。因此,复合水泥的强度是稳定的。其早强性能见表5。

表 5

编 号	配合比 % AC : PC : CS	抗压强度 (兆帕)			
		1 天	3 天	7 天	28 天
A	100:0:0	34.8	38.2	43.8	46.7
AS-3	75:5:20	37.1	37.7	48.0	57.6
AS-4	60:20:20	32.8	34.9	44.1	58.0
AS-5	60:5:35	35.1	49.3	50.6	64.1

注: AC—高铝水泥; PC—硅酸盐水泥;
CS—硫酸钙。

由表5可见:以高铝水泥为基础的复合水泥,其早期强度接近或超过高铝水泥,而长期强度亦是稳定的,这为研究耐久性能良好的高铝水泥型早强水泥提供了一条可行的途径。

快 硬 水 泥

普通硅酸盐水泥是在化学组成为 SiO_2 21~41%、 Al_2O_3 4~7%、 CaO 63~66%、 Fe_2O_3 2~4% 的熟料中加入少量石膏磨细而成。

快硬硅酸盐水泥是在约 1500°C 温度下，烧成为 SiO_2 19~22%（比普通硅酸盐水泥低1~2%）、 CaO 为 64~66%（比普通硅酸盐水泥的稍高）的熟料，再添加少量的石膏，充分磨细而成。

普通硅酸盐水泥和快硬硅酸盐水泥其主要矿物组成是 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ，其次的矿物组成是 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

表 1

矿物组成	普通硅酸盐水泥(%)	快硬硅酸盐水泥(%)	本发明特殊熟料(%)
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	40~55%	55~65%	0
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	20~35%	10~20	50~65
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	8~12	8~12	20~40
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	6~10	6~10	5~15

本发明特殊熟料的主要矿物组成是 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，未含有普通硅酸盐水泥所具有的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。普通硅酸盐水泥、快硬硅酸盐水泥和特殊熟料的矿物组成见表1。

本发明的快硬水泥是在铝含量较高的粘土添加石灰石，于 $1280 \sim 1350^\circ\text{C}$ 较低温度下烧成 SiO_2 14~22%、 Al_2O_3 10~18%、 Fe_2O_3 2~6% 和 CaO 53~62% 的特殊熟料，然后加入少量石膏，再按5~50%的比例，与普通硅酸盐水泥熟料或普通硅酸盐水泥混合磨细而成。

特殊熟料与普通硅酸盐水泥不同的是，不含 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，主要是由 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 矿物组成。特殊熟料的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量在50%以上，有 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量在20~40%，而普通硅酸盐水泥的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量则在10~35%， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量则在8~12%，但特殊熟料未含有 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

因此，特殊熟料与普通硅酸盐的性能不相同，具有瞬凝性，不能直接作为水泥使用。即使添加少量石膏，瞬凝性不会有什么改变。

但是，按5~50%的比例，将含有少量石膏的特殊熟料与普通硅酸盐水泥熟料或普通硅酸盐水泥混合，不仅可产生出早期强度，而且可充分保持后期强度。

快硬硅酸盐水泥早期强度高与 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的水化相关，普通

硅酸盐水泥含有40~45%的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，而快硬硅酸盐水泥却含有55~60%的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。后期强度取决于 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，普通硅酸盐水泥含有20~35%的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，而快硬硅酸盐水泥仅含有10~20%的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

在普通硅酸盐水泥中添加5~50%的特殊熟料后， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量显著增大， $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量相应减少， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与石膏和水起反应，生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ 即钙矾石，适宜调节水泥的凝结，同时促使早期强度的产生。因此在普通硅酸盐水泥中混合5~50%的含少量石膏的特殊熟料，还可使水泥中的 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量增多，致使钙矾石的生成量增大而使其中早期强度得到提高。总之，快硬硅酸盐水泥的快硬性是由增大 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量来达到的，而本发明快硬水泥早期强度的提高是由增大普通水泥中 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量，取代 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 来达到的。

以上可归纳为下列两种特征：快硬硅酸盐水泥的快硬性是由于它的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量比普通硅酸盐水泥的大10%所致，而本发明这种混合快硬水泥的快硬性是由于10% $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 被 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 取代所致。但是，过去为了使快硬硅酸盐水泥中的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量增大10%，需要在比普通硅酸盐水泥烧成温度还稍高的1500℃温度下长时间煅烧，而特殊熟料只需在1280~1350℃温度下煅烧，便可使 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 含量

增大，因此要比普通硅酸盐水泥烧成温度低 $100\sim270^{\circ}\text{C}$ ，极有利于节约燃料。按标准要求，普通硅酸盐水泥的布莱思细度为 $2500\text{厘米}^2/\text{克}$ ，快硬硅酸盐水泥的布莱思细度在 $3300\text{厘米}^2/\text{克}$ 以上，因此要制得快硬硅酸盐水泥，应充分细磨。这是因为 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 呈细粉末状能促使与水反应的面积增大，得到快硬性，但特殊熟料是以与水反应性高的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为主要组成，因此布莱思细度为 $3000\text{厘米}^2/\text{克}$ 即可，所以粉磨电耗也就低。

据观察，特殊熟料水化很快，出现瞬凝现象，得不到强度，但在特殊熟料中添加少量石膏，再与普通硅酸盐水泥混合，可使两种材料的水化作用效果得到相综合地发挥，既具有缓凝性，又具有高早期强度。因 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的作用而产生早期强度与水化时钙矾石生成量增大有关，因此使水泥具有膨胀水泥的性能。所以用特殊熟料制得快硬水泥不会出现干燥收缩。砂浆试体的风干膨胀收缩率仅为 $+0.02\sim0.1\%$ 。

陈冀宇译自(日)特开昭54~15521