

前 言

矿物外加剂是生产高强高性能混凝土的组成材料之一,也是提高混凝土耐久性的重要措施。当前广泛使用的矿物外加剂有磨细矿渣、磨细粉煤灰、磨细天然沸石、硅灰及其复合物,前三种美国、日本、英国等都已经制定了相应的标准,磨细天然沸石尚未见到国外标准,但我国已经有行业标准。本标准在大量试验研究的基础上,参考国内外有关标准,结合我国矿物外加剂的生产和使用情况,按矿物外加剂的物化和胶砂性能将其分等级。活性指数检验采用我国与国际接轨的水泥胶砂强度检验方法(ISO),其他检验采用我国现行的试验方法标准。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为标准的附录。

本标准由国家建筑材料工业局(原)提出。

本标准由全国水泥制品标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:中国建筑材料科学研究院水泥科学与新型建筑材料研究所。

本标准参加起草单位:南京水利科学研究院、同济大学混凝土材料国家重点实验室、江西同济丰宇环境股份有限公司、广东省第一建筑工程公司、江苏省建筑科学研究院、辽宁省建设科学研究院、中国建筑科学研究院、北京利立新技术开发公司、冶金部建筑研究总院、华能北京热电厂京环粉煤灰利用有限公司、元宝山发电厂粉煤灰综合利用开发公司、广东佛山瑞安建材科技有限公司、北京虹鼎机械公司、上海同济方舟特种建材有限公司。

本标准的主要起草人:田培、姚燕、李亚铃、林宝玉、王玲、李梁、张雄、缪昌文、王元、赵顺增、陆西教。

中华人民共和国国家标准

高强高性能混凝土用矿物外加剂

GB/T 18736—2002

Mineral admixtures for high strength
and high performance concrete

1 范围

本标准规定了高强高性能混凝土用矿物外加剂的定义、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输和贮存等。

本标准适用于高强高性能混凝土用磨细矿渣、磨细粉煤灰、磨细天然沸石和硅灰及其复合的矿物外加剂。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 176—1996 水泥化学分析方法(eqv ISO 680:1990)

GB/T 2419—1994 水泥胶砂流动度测定方法

GB/T 5483—1996 石膏和硬石膏

GB 8076—1997 混凝土外加剂

GB 9774—1996 水泥包装袋

GB 12573—1990 水泥取样方法

GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)(idt ISO 679:1989)

JC/T 420—1991 水泥原料中氯的化学分析方法

JC/T 667—1997 水泥粉磨用工艺外加剂

3 定义

本标准采用以下定义。

3.1 高强高性能混凝土用矿物外加剂

在混凝土搅拌过程中加入的、具有一定细度和活性的用于改善新拌和硬化混凝土性能(特别是混凝土耐久性)的某些矿物类的产品。

3.2 粒化高炉矿渣

炼铁高炉排出的熔渣,经水淬而成的粒状矿渣。

3.3 磨细矿渣

粒状高炉矿渣经干燥、粉磨等工艺达到规定细度的产品。粉磨时可添加适量的石膏和水泥粉磨用工艺外加剂。

3.4 硅灰

在冶炼硅铁合金或工业硅时,通过烟道排出的硅蒸气氧化后,经收尘器收集得到的以无定形二氧化硅为主要成分的产品。

3.5 粉煤灰

用燃煤炉发电的电厂排放出的烟道灰。

3.6 磨细粉煤灰

干燥的粉煤灰经粉磨达到规定细度的产品。粉磨时可添加适量的水泥粉磨用工艺外加剂。

3.7 天然沸石岩

指火山喷发形成的玻璃体在长期的碱溶液条件下二次成矿所形成的以沸石类矿物为主的岩石。

3.8 磨细天然沸石

以一定品位纯度的天然沸石为原料,经粉磨至规定细度的产品。粉磨时可添加适量的水泥粉磨用工艺外加剂。

3.9 复合矿物外加剂

由两种或两种以上矿物外加剂复合而成的产品。

3.10 基准胶砂

用基准水泥按规定方法配制的作为对比的胶砂。

3.11 受检胶砂

矿物外加剂以规定比例取代一定量的基准水泥后,按规定方法制备的检验用胶砂。

3.12 需水量比

受检胶砂的流动度达到基准胶砂相同流动度(即基准胶砂流动度 ± 5 mm)时两者的用水量之比,以百分数表示。

3.13 活性指数

受检胶砂和基准胶砂试件在标准条件下养护至相同规定龄期的抗压强度之比,用百分数表示。

4 分类

4.1 分类

矿物外加剂按照其矿物组成为四类:磨细矿渣、磨细粉煤灰、磨细天然沸石、硅灰。矿渣粉磨时可适量添加符合 GB/T 5483 质量要求的石膏;粉磨时加入的工艺外加剂应符合 JC/T 667 的要求。

复合矿物外加剂依其主要组份进行分类,参照该类产品指标进行检验。

4.2 等级

依据性能指标将磨细矿渣分为三级,磨细粉煤灰和磨细天然沸石分为两级。

4.3 代号

矿物外加剂用代号 MA 表示。

各类矿物外加剂用不同代号表示:磨细矿渣 S,磨细粉煤灰 F,磨细天然沸石 Z,硅灰 SF。

4.4 标记

矿物外加剂的标记依次为:矿物外加剂—分类—等级标准号

示例:Ⅰ级磨细矿渣,标记为“MASⅠ GB/T ××××—2002”

5 技术要求

5.1 矿物外加剂的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 矿物外加剂的技术要求

试验项目		指 标							
		磨细矿渣			磨细粉煤灰		磨细天然沸石		硅灰
		I	Ⅱ	Ⅲ	I	Ⅱ	I	Ⅱ	
化学性能	MgO/%	≤ 14			—	—	—	—	—
	SO ₃ /%	≤ 4			3		—	—	—
	烧失量/%	≤ 3			5	8	—	—	6
	Cl/%	≤ 0.02			0.02		0.02		0.02
	SiO ₂ /%	≥ —	—	—	—	—	—	—	85
	吸铵值/mmol/100 g	≥ —	—	—	—	—	130	100	—
物理性能	比表面积/m ² /kg	≥ 750	550	350	600	400	700	500	15 000
	含水率/%	≤ 1.0			1.0		—	—	3.0
胶砂性能	需水量比/%	≤ 100			95	105	110	115	125
	活性指数	3 d/%	≥ 85	70	55	—	—	—	—
		7 d/%	≥ 100	85	75	80	75	—	—
		28 d/%	≥ 115	105	100	90	85	90	85

5.2 总碱量

各种矿物外加剂均应测定其总碱量。根据工程要求,由供需双方商定供货指标。

6 试验方法

6.1 氧化镁、三氧化硫、烧失量

按 GB/T 176 进行。

6.2 氯离子

按 JC/T 420 进行。

6.3 硅灰中二氧化硅分析

按附录 A(标准的附录)进行。

6.4 吸铵值

按附录 B(标准的附录)进行。

6.5 比表面积

硅灰的比表面积用 BET 氮吸附法测定,磨细矿渣、磨细粉煤灰、磨细天然沸石采用激光粒度分析仪测定其粒度分布,并按仪器说明书给定的方法计算出比表面积。

6.6 含水率

按 GB/T 176 进行。

6.7 需水量比及活性指数

按附录 C(标准的附录)进行。

6.8 总碱量

按 GB/T 176 进行。

7 检验规则

7.1 编号、取样和留样

7.1.1 矿物外加剂出厂前应按同类同等级进行编号和取样,每一编号为一个取样单位。

7.1.2 硅灰及其复合矿物外加剂以 30 t 为一个取样单位,其余矿物外加剂以 120 t 为一个取样单位,其数量不足者也以一个取样单位计。

7.1.3 取样和留样

7.1.3.1 取样

取样按 GB 12573 规定进行。取样应随机取样,要有代表性。可以连续取样。也可以在 20 个以上不同部位取等量样品。每样总质量至少 12 kg,硅灰取样量可以酌减,但总质量至少 4 kg。试样混匀后,按四分法缩减取比试验用量多 1 倍的试样。

7.1.3.2 留样

生产厂每一编号的矿物外加剂试样应分为两等份,一份供产品出厂检验用,另一份密封保存 6 个月,以备复验或仲裁时用。

7.2 检验

7.2.1 出厂检验

每一编号的矿物外加剂检验项目,根据其品种按表 1 中规定的物理和胶砂性能进行检验。

7.2.2 型式检验

各类矿物外加剂按第 5 章中规定的相应项目进行检测。有下列情况之一者,应进行型式检验:

- a) 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定;
- b) 正式生产后,如材料、工艺有较大改变,可能影响产品性能时;
- c) 正常生产,一年至少进行一次检验;
- d) 产品长期停产,恢复生产时;
- e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- f) 国家质量监督机构提出进行型式检验要求时。

7.3 判定

各类矿物外加剂性能符合表 1 中相应等级的规定,则判为相应等级;若其中有一项不符合规定指标,则降级或判为不合格品。

7.4 试验报告

根据用户要求,生产厂应在矿物外加剂发出后 10 日内提供质检报告(除 28 d 活性指数外),28 d 活性指数应在发货后 32 d 内补报。矿物外加剂产品中加入其他组分的品种和数量应在试验报告中予以说明。试验报告的内容应包括第 5 章中相应矿物外加剂的性能指标。

8 复验

在产品贮存期内,用户对产品质量提出异议时,可进行复验。复验可以用同一编号封存样进行。如果使用方要求现场取样,应事先在供货合同中规定。生产厂应在接到用户通知 7 日内会同用户共同取样,送质量监督检验机构检验;生产厂在规定时间内不去现场,用户可会同质检机构取样检验,结果同等有效。

9 包装、标志、运输及贮存

9.1 包装

矿物外加剂可以袋装或散装。袋装每袋净质量不得少于标志质量的 98%,随机抽取 20 袋,其总质量不得少于标志质量的 20 倍。包装袋应符合 GB 9774 的规定。散装由供需双方商量确定,但有关散装质量的要求必须符合上述原则规定。

9.2 标志

所有包装容器均应在明显位置注明以下内容:执行的国家标准号、产品名称、等级、净质量或体积、

生产厂名。生产日期及出厂编号应于产品合格证上予以注明。

9.3 运输

运输过程中应防止淋湿及包装破损,或混入其他产品。

9.4 贮存

在正常的运输、贮存条件下,矿物外加剂的储存期从产品生产之日起计算为半年。

矿物外加剂应分类、分等级贮存在专用仓库或储仓中,不得露天堆放,以易于识别、便于检查和提货为原则。

储存时间超过储存期的产品,应予复检,检验合格后才能出库使用。

附录 A
(标准的附录)
二氧化硅含量分析方法

A1 标准试剂

盐酸:36%~38%;

硫酸:95%~98%;

氢氟酸:40%;

无水碳酸钠;

动物胶:1%。

在分析中用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+2)表示:1份体积的浓盐酸与2份体积的水相混合。

A2 分析步骤

A2.1 将试样在105℃~110℃烘干。

A2.2 称取0.5 g试样于预先放入3 g~4 g无水碳酸钠的铂坩埚中,搅拌均匀,送入预热至800℃的高温炉中,升温至1 000℃熔融30 min(空白置于近炉门处,到温度后可先取出),坩埚取出后立即倾斜放置,冷却。将坩埚置于250 mL烧杯中,加入60 mL冷的盐酸(1+2),待熔块脱离坩埚后,用水洗净坩埚,并用橡皮擦棒擦净,置于水浴上蒸发至湿盐状。在蒸发过程中,要经常搅拌溶液,使盐类成粉末状而不呈晶状析出,取下,冷却,加入6 mL~8 mL的1%动物胶溶液,空白加5 mL,充分搅匀,放置5 min以上,用水冲洗杯壁,加入20 mL热水,搅拌使盐类溶解,待沉淀沉降后趁热过滤,烧杯中沉淀全部转移入漏斗中,用2%温热盐酸洗涤至无铁离子,再用水洗涤两次。

A2.3 将沉淀连同滤纸放在铂坩埚中,低温灰化,在1 000℃灼烧30 min~50 min,干燥器中冷却,称重,再灼烧20 min~30 min,直至恒量。然后沉淀用水润湿,加4滴硫酸(1+1)和5 mL氢氟酸蒸发至冒三氧化硫白烟,最后在小电炉上使白烟冒尽。坩埚及残渣在950℃灼烧20 min称量。用差减法计算结果。

附录 B
(标准的附录)
吸铵值测定方法

B1 标准试剂

B1.1 氯化铵溶液:1 mol/L;

B1.2 氯化钾溶液:1 mol/L;

B1.3 硝酸铵溶液:0.005 mol/L;

B1.4 硝酸银溶液:5%;

B1.5 NaOH标准溶液:0.1 mol/L;

B1.6 甲醛溶液:38%;

B1.7 酚酞酒精溶液:1%。

B2 测定仪器

- B2.1 干燥器: $\phi 30\text{ cm} \sim \phi 40\text{ cm}$;
 B2.2 电炉: $300\text{ W} \sim 500\text{ W}$;
 B2.3 烧杯: 150 mL ;
 B2.4 锥形瓶: $250\text{ mL} \sim 300\text{ mL}$;
 B2.5 漏斗: $\phi 10\text{ cm} \sim \phi 20\text{ cm}$, 附中速定性滤纸;
 B2.6 滴定管: 50 mL , 最小刻度 0.1 mL ;
 B2.7 分析天平: 200 g , 感量 0.1 mg 。

B3 测试步骤

- B3.1 取通过 $80\text{ }\mu\text{m}$ 方孔筛的磨细天然沸石风干样, 放入干燥器中 24 h 后, 称取 1 g , 精确至 0.1 mg , 置于 150 mL 的烧杯中, 加入 100 mL 的 1 mol/L 的氯化铵溶液;
 B3.2 将烧杯放在电热板或调温电炉上加热煮沸 2 h (经常搅拌, 可补充水, 保持杯中溶液至少 30 mL);
 B3.3 趁热用中速滤纸过滤, 取煮沸并冷却的蒸馏水洗烧杯和滤纸沉淀, 再用 0.005 mol/L 的硝酸铵淋洗至无氯离子 (用黑色比色板滴两滴淋洗液, 加入一滴硝酸银溶液, 无白色沉淀产生, 表明无氯离子);
 B3.4 移去滤液瓶, 将沉淀移到普通漏斗中, 用煮沸的 1 mol/L 氯化钾溶液每次约 30 mL 冲洗沉淀物。用一干净烧杯承接, 分四次洗至 $100\text{ mL} \sim 120\text{ mL}$ 为止;
 B3.5 在洗液中加入 10 mL 甲醛溶液, 静置 20 min ;
 B3.6 在锥形洗液瓶中加入 $2 \sim 8$ 滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定, 直至微红色为终点 (半分钟不褪色), 记下消耗的氢氧化钠标准溶液体积。

B4 磨细天然沸石吸铵值计算

$$A = \frac{M \times V \times 100}{m}$$

式中: A ——吸铵值, $\text{mmol}/100\text{ g}$;

M —— NaOH 标准溶液的摩尔浓度, mol/L ;

V ——消耗的 NaOH 标准溶液的体积, mL ;

m ——磨细天然沸石风干样放入干燥器中 24 h 的质量, g 。

B5 测试结果处理

同一样品分别进行两次测试, 所得测试结果之差不得大于 3% , 取其平均值为试验结果。计算值取到小数后 1 位。当测试结果超过允许范围时, 应查找原因, 重新按上述试验方法进行测试。

附 录 C

(标准的附录)

矿物外加剂胶砂需水量比及活性指数的测试方法**C1 适用范围**

本附录规定了磨细矿渣、硅灰、粉煤灰、磨细天然沸石等及其复合的矿物外加剂胶砂需水量比及活性指数的测试方法。

C2 试验用仪器

采用 GB/T 17671 水泥胶砂强度检验方法 (ISO 法) 中所规定的试验用仪器。

C3 试验用材料

C3.1 水泥

采用 GB 8076—1997 附录 C 中规定的基准水泥。在因故得不到基准水泥时, 允许采用 C_3A 含量 $6\% \sim 8\%$, 总碱量 ($Na_2O\% + 0.658K_2O\%$) 不大于 1% 的熟料和二水石膏、矿渣共同磨制的强度等级大于 (含) 42.5 的普通硅酸盐水泥, 但仲裁仍需用基准水泥。

C3.2 砂

符合 GB/T 17671 规定的标准砂。

C3.3 水

采用自来水或蒸馏水。

C3.4 矿物外加剂

受检的矿物外加剂。

C4 试验条件及方法

C4.1 试验条件

试验室应符合 GB/T 17671—1999 中 4.1 的规定。试验用各种材料和用具应预先放在试验室内, 使其达到试验室相同的温度。

C4.2 试验方法

C4.2.1 胶砂配比

见表 C1。

表 C1 胶砂配比

g

材料	基准胶砂	受检胶砂				备注
		磨细矿渣	磨细粉煤灰	磨细天然沸石	硅灰	
水泥	450±2	225±1	315±1	405±1	405±1	表 C1 所示 为一次搅拌 量
矿物外加剂	—	225±1	135±1	45±1	45±1	
ISO 砂	1 350±5	1 350±5	1 350±5	1 350±5	1 350±5	
水	225±1	使受检胶砂流动度达基准胶砂流动度值±5 mm				

C4.2.2 搅拌

把水加入搅拌锅里, 再加入预先混匀的水泥和矿物外加剂, 把锅放置在固定架上, 上升至固定位置。然后按 GB/T 17671—1999 中 6.3 进行搅拌, 开动机器后, 低速搅拌 30 s 后, 在第二个 30 s 开始的同时均匀地将砂子加入。当各级砂是分装时, 从最粗粒级开始, 依次将所需的每级砂量加完。把机器转至高速再拌 30 s。停拌 90 s, 在第一个 15 s 内用一个胶皮刮具将叶片和锅壁上的胶砂刮入锅中间。在高速下继续搅拌 60 s。各个搅拌阶段, 时间误差应在 ± 1 s 以内。水泥胶砂流动度测定参照 GB/T 2419 进行。

C4.2.3 试件的制备

按 GB/T 17671—1999 中第 7 章进行。

C4.2.4 试件的养护

C4.2.4.1 试件脱模前处理和养护、脱模、水中养护按 GB/T 17671—1999 中 8.1、8.2 和 8.3 进行。

C4.2.4.2 强度和试验龄期

试体龄期是从水泥加水搅拌开始试验时算起, 不同龄期强度试验在下列时间里进行。

- 72 h±45 min;
 ——7 d±2 h;
 ——>28 d±8 h。

C5 结果与计算

C5.1 需水量比

根据表 C1 配比,测得受检胶砂的需水量,按式 C1 计算相应矿物外加剂的需水量之比:

$$R_w = \frac{W_t}{225} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C1)$$

式中: R_w ——受检胶砂的需水量比, %;

W_t ——受检胶砂的用水量, g;

225——基准胶砂的用水量, g。

计算结果取为整数。

C5.2 矿物外加剂活性指数计算

在测得相应龄期基准胶砂和试验胶砂抗压强度后,按式 C2 计算矿物外加剂的相应龄期的活性指数。

$$A = \frac{R_t}{R_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (C2)$$

式中: A ——矿物外加剂的活性指数;

R_t ——受检胶砂相应龄期的强度, MPa;

R_0 ——基准胶砂相应龄期的强度, MPa。

计算结果取为整数。