

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103242015 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 14

(21) 申请号 201310157466. 8

(22) 申请日 2013. 04. 28

(71) 申请人 三峡大学

地址 443002 湖北省宜昌市大学路 8 号

(72) 发明人 彭艳周 彭刚 徐港 柯锦
唐俊峰 肖文 李念 孙珩 张丹
周怡龙

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所
42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

C04B 28/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种掺磷渣活性粉末混凝土及制备方法

(57) 摘要

本发明在利用磷渣粉的胶凝性能基础上,通过材料的复合技术,用磷渣粉、硅灰、水泥、石英砂、钢纤维,在常压 80 ~ 95℃ 蒸汽养护条件下制得了高抗压强度的活性粉末混凝土。本发明得到的活性粉末混凝土抗压强度 $\geq 180\text{MPa}$ 、抗折强度 $\geq 25\text{MPa}$, 属于 RPC200 级。同时,其抗冻等级 $\geq \text{F350}$, 氯离子迁移系数(RCM 法) $D_{\text{RCM}} \leq 1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$, 抗氯离子渗透性能达 RCM-V 级,具有优良的抗冻性和抗氯离子渗透性,促进磷渣的高效率利用,节约资源能源、保护环境。

1. 一种掺磷渣活性粉末混凝土,由水泥、磷渣粉、硅灰、减水剂、石英砂、水和钢纤维为原料制备而成,其特征在于,各组分的质量配比为:水泥 45 ~ 60 份,磷渣粉 25 ~ 40 份,硅灰 10 ~ 18 份,水泥、磷渣粉和硅灰三种组分的总量为 100 份;减水剂 2 ~ 3 份,石英砂 90 ~ 110 份,水 14 ~ 16 份,钢纤维 7.8 ~ 23.4 份,其中,减水剂、石英砂、水、钢纤维为占水泥、磷渣粉和硅粉的总重量。

2. 根据权利要求 1 所述的掺磷渣活性粉末混凝土,其特征在于,水泥为硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥,28 天抗压强度 $\geq 50\text{MPa}$,磷渣粉的比表面积 $\geq 390\text{m}^2/\text{kg}$,流动度比 $\geq 95\%$, P_2O_5 含量 $\leq 3.5\%$,硅灰的比表面积 $\geq 18000\text{m}^2/\text{kg}$,其 SiO_2 含量 $\geq 90\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的掺磷渣活性粉末混凝土,其特征在于,硅灰的比表面积 $\geq 18000\text{m}^2/\text{kg}$,其 SiO_2 含量 $\geq 90\%$,减水剂为非缓凝型聚羧酸系高性能减水剂,其减水率 $\geq 30\%$,石英砂粒径范围 0.16 ~ 0.63mm,钢纤维直径 0.2mm 左右,长度为 13mm,长径比 > 55 ,抗拉强度 $\geq 1800\text{MPa}$ 。

4. 一种制备权利要求 1 中掺磷渣活性粉末混凝土的方法,其特征在于,1) 物料的充分混合:将称好的水泥、磷渣粉、硅灰、石英砂和钢纤维依次加入搅拌机中干拌 2-3min;再缓慢倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌直至出现浆体;2) 浇注成型:将搅拌均匀后的拌和物浇注于 40mm×40mm×160mm 三联试模内,在混凝土试验用振动台上振动 150-200s 成型,置于温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 95% 以上的条件下养护,2d 后脱模;3) 养护:将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 3-4h 内缓慢匀速地升温至 80 ~ 95℃并恒温养护 72 ~ 96h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品。

5. 一种制备权利要求 1 中掺磷渣活性粉末混凝土的方法,其特征在于,1) 物料的充分混合:将称好的水泥、磷渣粉、硅灰和石英砂依次加入搅拌机中干拌 2-3min;缓慢倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌直至出现浆体,再均匀撒入钢纤维并继续搅拌;2) 浇注成型:将搅拌均匀后的拌和物浇注于 40mm×40mm×160mm 三联试模内,在混凝土试验用振动台上振动 150-200s 成型,置于温度 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 95% 以上的条件下进行养护,2d 后脱模;3) 养护:将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 3-4h 内缓慢匀速地升温至 80 ~ 95℃并恒温养护 72 ~ 96h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品。

6. 根据权利要求 8 或 9 中所制备的掺磷渣活性粉末混凝土,其特征在于掺磷渣活性粉末混凝土的抗压强度 $\geq 180\text{MPa}$,抗折强度 $\geq 25\text{MPa}$ 。

7. 根据权利要求 8 或 9 中所制备的掺磷渣活性粉末混凝土,其特征在于掺磷渣活性粉末混凝土的抗冻等级 $\geq \text{F350}$,氯离子迁移系数 $D_{\text{RCM}} \leq 1.0 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}$,抗氯离子渗透性能达 RCM-V 级。

一种掺磷渣活性粉末混凝土及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料领域,属于一种具有超高强度和超高耐久性的水泥基复合材料,具体涉及一种掺磷渣粉的活性粉末混凝土及其制备方法。

背景技术

[0002] 活性粉末混凝土 (Reactive Powder Concrete, 简称 RPC) 是法国 Pierre Richard 等人在 20 世纪 90 年代率先研制成功的一种新型超高性能水泥基复合材料。由于其超高的力学性能和优异的耐久性,在现代土木、石油、核电、市政、海洋工程及军事设施等工程中具有非常广阔的应用前景。

[0003] RPC 的超高性能与所用活性组分及成型养护工艺密切相关。研究资料表明,传统 RPC 的活性组分主要是水泥、硅灰和石英粉,其单方混凝土的水泥用量比普通混凝土高得多(通常 $800 \sim 1000\text{kg}/\text{m}^3$),硅灰掺量 20% 以上,石英粉掺量达 18%,致使其成本较高。此外,有时在制备过程中还需采用预压、高温 ($200 \sim 250^\circ\text{C}$) 等成型和养护方式,对成型设备的要求较高,导致 RPC 成本更高、能耗更大,一定程度上限制了其推广应用。因此,使用与实际应用相符、且满足 RPC 制备原理的活性组分,设法降低 RPC 材料中水泥、硅灰和石英粉的用量,采用适宜的养护制度,是我国活性粉末混凝土研究与应用的重要方向之一。

[0004] 有研究者在水泥基体中复合使用其他活性矿物,在降低 RPC 成本等方面进行了有益的工作。研究成果起到了降低 RPC 成本、节约资源能源、保护环境的作用,但所用活性材料主要限于超细矿渣粉、超细粉煤灰及硅灰等,而且,其中仍然包括石英粉。有研究表明,活性粉末混凝土中的磨细石英粉在 200°C 及以上的高温蒸压养护时才能观测到明显的反应迹象,而在常压蒸汽养护 (100°C 及以下) 条件下,石英粉的反应活性很低,这就使得常压蒸汽养护条件下制备的 RPC 材料中,石英粉颗粒与水泥基体存在明显的界面过渡区。另外,虽然硅灰和矿渣粉是目前公认效果最佳的活性材料,但由于它们数量有限,如我国硅灰资源匮乏,价格昂贵,目前已不能满足混凝土工程的需求。其它活性材料,如火山灰、硅藻土、沸石粉、浮石粉和稻壳灰等,也存在资源分布与总数不足的问题。

[0005] 磷渣是黄磷工业产生的废渣。我国各地磷渣的化学成分相似,主要为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 等,其中, SiO_2 、 CaO 总量大多在 85% 以上, SiO_2/CaO 比(硅钙比)为 $0.8 \sim 1.4$ 。熔融磷渣采用水淬冷却时,形成粒化磷渣,具有与粒化高炉矿渣相似的玻璃体结构,其玻璃体含量高达 90% 以上。因此,从化学组成看,粒化磷渣(以下简称磷渣)具有潜在的胶凝性,具备作为活性组分用于 RPC 材料中的条件。但是,目前尚未见将磷渣作为活性组分用于 RPC 的文献报道。这一方面是由于磷渣中 Al_2O_3 含量较低、含有一定量 P_2O_5 、F 等成分,使其活性,尤其是早期活性较低;另一方面也由于在磷渣对高强、超高强混凝土材料的水硬化特征及其对微观结构的影响规律和机理等方面缺乏更深入、系统的理论研究与创新。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种掺磷渣活性粉末混凝土及其制备方法。

[0007] 在利用磷渣粉的胶凝性能基础上,通过材料的复合技术,用磷渣粉、硅灰、水泥、石英砂、钢纤维,在常压 80 ~ 95℃ 蒸汽养护条件下制备活性粉末混凝土。本发明得到的活性粉末混凝土抗压强度 $\geq 180\text{MPa}$ 、抗折强度 $\geq 25\text{MPa}$,属于 RPC200 级。同时,其抗冻等级 $\geq \text{F350}$,氯离子迁移系数(RCM 法) $D_{\text{RCM}} \leq 1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$,抗氯离子渗透性能达 RCM-V 级,具有优良的抗冻性和抗氯离子渗透性。

[0008] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:掺磷渣活性粉末混凝土,其材料由水泥、磷渣粉、硅灰、减水剂、石英砂、拌和水及钢纤维经一定成型和养护工艺制备得到。各组分的质量配比为:水泥 45 ~ 60 份;磷渣粉 25 ~ 40 份;硅灰 10 ~ 18 份;减水剂 2 ~ 3 份;石英砂 90 ~ 110 份;拌和水 14 ~ 16 份;钢纤维 7.8 ~ 23.4 份;且水泥、磷渣粉、硅灰 3 种组分的总量为 100 份;减水剂、石英砂、拌和水、钢纤维为占水泥、磷渣粉、硅灰的重量份。其中水泥为硅酸盐水泥,其 28d 抗压强度 $\geq 50\text{MPa}$;磷渣粉的比表面积 $\geq 390\text{m}^2/\text{kg}$,流动度比 $\geq 95\%$, P_2O_5 含量 $\leq 3.5\%$;硅灰的比表面积 $\geq 18000\text{m}^2/\text{kg}$, SiO_2 含量 $\geq 90\%$;减水剂为非缓凝型聚羧酸系高性能减水剂,减水率 $\geq 30\%$;石英砂的粒径范围 0.16 ~ 0.63mm;钢纤维直径 0.2mm 左右,长度为 13mm,长径比 > 55 ,抗拉强度 $\geq 1800\text{MPa}$ 。

[0009] 为了实现上述目的,本发明是这样实现的:掺磷渣活性粉末混凝土可采用以下两种方法之一制备:

[0010] 1. 将称好的水泥、磷渣粉、硅灰、石英砂和钢纤维加入搅拌机中干拌 2-3min,缓慢地倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌至出现浆体;搅拌均匀后将拌和物浇注于试模内,在混凝土试验用振动台上振动 150 ~ 200s 成型,并置于温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 95% 以上的条件下养护,2d 后脱模;将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 3 ~ 4h 内缓慢匀速地升温至 80 ~ 95℃ 并恒温养护 72 ~ 96h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品,其抗压强度 $\geq 180\text{MPa}$ 、抗折强度 $\geq 25\text{MPa}$,同时,其抗冻等级 $\geq \text{F350}$,氯离子迁移系数(RCM 法) $D_{\text{RCM}} \leq 1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$,抗氯离子渗透性能达 RCM-V 级,具有优良的抗冻性和抗氯离子渗透性。

[0011] 2. 将称好的水泥、磷渣粉、硅灰和石英砂加入搅拌机中干拌 2-3min,缓慢倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌直至出现浆体,再均匀撒入钢纤维并继续搅拌;搅拌均匀后将拌和物浇注于试模内,在混凝土试验室用振动台上振动 150-200s 成型,并置于温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 95% 以上的条件下进行养护,2d 后脱模;将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 3 ~ 4h 内缓慢匀速地升温至 80 ~ 95℃ 并恒温养护 72h ~ 96h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品。其抗压强度 $\geq 180\text{MPa}$ 、抗折强度 $\geq 25\text{MPa}$,同时,其抗冻等级 $\geq \text{F350}$,氯离子迁移系数(RCM 法) $D_{\text{RCM}} \leq 1.0 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$,抗氯离子渗透性能达 RCM-V 级,具有优良的抗冻性和抗氯离子渗透性。

[0012] 本发明的显著特点和优点是,采用磷渣粉代替石英粉、部分水泥和硅灰,于 80 ~ 95℃ 的常压蒸汽养护条件下制得了抗压强度 200MPa 级的活性粉末混凝土,它具有优良的抗冻性和抗氯离子渗透性。本发明还能促进磷渣的高效率利用,节约资源能源、保护环境。

具体实施方式

[0013] 实例 1 (本实例中有两个产品,其编号分别记为 1-1,1-2):

[0014] 掺磷渣粉活性粉末混凝土,它由水泥、磷渣粉、硅灰、减水剂、石英砂、拌和水和钢纤维采用以下方法制备得到:

[0015] 1) 原料的称量:按表 1 所示的配比称取各组分。其中,水泥为 P. 042. 5,其 28d 抗压强度 51. 0MPa;磷渣粉比表面积 $397\text{m}^2/\text{kg}$,流动度比 96%;硅灰的比表面积 $20000\text{m}^2/\text{kg}$, SiO_2 含量 91%;减水剂为非缓凝型聚羧酸系高性能减水剂,减水率 30%;石英砂粒径范围 $0.16 \sim 0.63\text{mm}$;钢纤维为表面镀铜平直微细钢纤维,直径 0. 2mm,长度为 13mm,抗拉强度 2800MPa。

[0016] 表 1 掺磷渣活性粉末混凝土的配合比(表中所示为各组分质量的份数)

[0017]

编号	水泥	磷渣粉	硅灰	石英砂	钢纤维	水	减水剂
1-1	60	25	15	90	7. 8	14	2. 5
1-2	60	25	15	90	7. 8	16	2

[0018] 2) 搅拌、浇注成型:将称好的水泥、磷渣粉、硅灰、石英砂和钢纤维加入搅拌机中干拌 2-3min,缓慢地倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌至出现浆体;搅拌均匀后将拌和物浇注于三联试模 ($40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 160\text{mm}$) 内,在混凝土试验用振动台上振动 180s 成型,并置于温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 95% 以上的恒温恒湿标准养护箱中,2d 后脱模。

[0019] 3) 养护:将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 3h 内缓慢匀速地升温至 80°C 并恒温养护 96h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品,产品实施结果见表 2。

[0020] 表 2 实例 1 中各产品的实施结果

编号	强度 /MPa		抗冻等级	氯离子迁移系数(RCM 法) $/\times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$
	抗折	抗压		
1-1	29.3	201.6	>F350	0.6
1-2	27.8	187.0	>F350	0.7

[0022] 实例 2 (本实例中亦有两个产品,其编号分别记为 2-1, 2-2):

[0023] 掺磷渣活性粉末混凝土,它由水泥、磷渣粉、硅灰、减水剂、石英砂、拌和水及钢纤维采用以下方法制备得到:

[0024] 1) 原料的称量:按表 3 所示的配比称取各组分。

[0025] 表 3 掺磷渣活性粉末混凝土的配合比(表中所示为各组分质量的份数)

[0026]

编号	水泥	磷渣粉	硅灰	石英砂	钢纤维	水	减水剂
2-1	50	35	15	100	15. 6	14	2. 5
2-2	50	35	15	100	15. 6	16	2

[0027] 其中,水泥为 P. 052. 5 水泥,28d 抗压强度 58. 3MPa;磷渣粉比表面积 $397\text{m}^2/\text{kg}$;流动度比 96%;硅灰的比表面积 $20000\text{m}^2/\text{kg}$, SiO_2 含量 96. 9%;减水剂为非缓凝型聚羧酸系高

性能减水剂,减水率 30%;石英砂粒径范围 0.16 ~ 0.63mm;钢纤维为表面镀铜平直微细钢纤维,直径 0.2mm,长度为 13mm,抗拉强度 2800MPa。

[0028] 2)搅拌、浇注成型:将称好的水泥、磷渣粉、硅灰、石英砂和钢纤维加入搅拌机中干拌 2-3min,缓慢地倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌至出现浆体;搅拌均匀后将拌和物浇注于三联试模(40mm×40mm×160mm)内,在混凝土试验用振动台上振动 180s 成型,并置于温度(20±2)℃、相对湿度 95% 以上的恒温恒湿标准养护箱中,2d 后脱模。

[0029] 3)养护:将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 4h 内缓慢匀速地升温至 95℃并恒温养护 72h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品。

[0030] 具体实施结果见表 4。

[0031] 表 4 实例 2 中各掺磷渣活性粉末混凝土产品的实施结果

编号	强度 /MPa		抗冻等级	氯离子迁移系数(RCM 法) / $\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
	抗折	抗压		
[0032] 2-1	33.4	208.4	>F350	0.5
2-2	31.6	195.7	>F350	0.6

[0033] 实例 3 (本实例中仍有两个产品,其编号分别记为 3-1,3-2):

[0034] 掺磷渣活性粉末混凝土,它由水泥、磷渣粉、硅灰、减水剂、石英砂、拌和水及钢纤维采用以下方法制备得到:

[0035] 1)原料的称量:按表 5 所示的配比称取各组分。其中,水泥为 P052.5 水泥,28d 抗压强度 58.3MPa;磷渣粉比表面积 423m²/kg;流动度比 98%;硅灰的比表面积 20000m²/kg, SiO₂ 含量 96.9%;减水剂为非缓凝型聚羧酸系高性能减水剂,减水率 30%;石英砂粒径范围 0.16 ~ 0.63mm;钢纤维为表面镀铜平直微细钢纤维,直径 0.2mm,长度为 13mm,抗拉强度 2800MPa。

[0036] 表 5 掺磷渣活性粉末混凝土的配合比(表中所示为各组分质量的份数)

[0037]

编号	水泥	磷渣粉	硅灰	石英砂	钢纤维	水	减水剂
3-1	45	40	15	110	23.4	14	3
3-2	45	40	15	110	23.4	16	2.5

[0038] 2)搅拌、浇注成型:

[0039] 将称好的水泥、磷渣粉、硅灰和石英砂加入搅拌机中干拌 2-3min,缓慢倒入减水剂与水的混合液,继续搅拌直至出现浆体,再均匀撒入钢纤维并继续搅拌;搅拌均匀后将拌和物浇注于试模内,在混凝土试验室用振动台上振动 150-200s 成型,并置于温度(20±2)℃、相对湿度 95% 以上的条件下进行养护,2d 后脱模。

[0040] 3)养护:将脱模后的混凝土移入混凝土蒸汽养护设备中,在 4h 内缓慢匀速地升温至 95℃并恒温养护 72h,待其缓慢冷却至室温后,即得产品。

[0041] 具体实施结果见表 6。

[0042] 表 6 实例 3 中各掺磷渣活性粉末混凝土产品的实施结果

[0043]

编号	强度 /MPa		抗冻等级	氯离子迁移系数(RCM 法) $/\times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
	抗折	抗压		
3-1	35.9	209.6	>F350	0.5
3-2	36.2	189.3	>F350	0.5