

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710051238.7

[51] Int. Cl.

C04B 18/12 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

C04B 14/04 (2006.01)

C04B 22/08 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01)

C04B 16/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007年8月1日

[11] 公开号 CN 101007715A

[22] 申请日 2007.1.9

[21] 申请号 200710051238.7

[71] 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路122号

[72] 发明人 胡曙光 金宇 谢先启 陈跃庆
肖龙鸽 马保国 高英力

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 唐万荣

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

[54] 发明名称

盾构管片高抗渗混凝土掺合料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种盾构管片混凝土掺合料及其制备方法。盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成，各原料所占质量百分比为：矿渣25% - 40%、粉煤灰40% - 50%、硅灰15% - 25%、功能调节组份3% - 6%；其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂36 - 40%、防水剂48 - 51%、增韧剂10 - 15%。本发明的盾构管片高抗渗混凝土掺合料使用在盾构管片混凝土中，能提高抗渗性且脱模强度能满足盾构管片生产的需要。

1. 盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成，各原料所占质量百分比为：矿渣 25%-40%、粉煤灰 40%-50%、硅灰 15%-25%、功能调节组份 3%-6%；其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂 36-40%、防水剂 48-51%、增韧剂 10-15%。

2. 根据权利要求 1 所述的盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于：所述的增强剂是硝酸铁、硫酸钙按质量 1: 1-2 复配而成。

3. 根据权利要求 1 所述的盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于：所述的防水剂是水泥基渗透结晶型防水材料。

4. 根据权利要求 1 所述的盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于：所述的增韧剂是混杂纤维，混杂纤维由 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维复配而成，3mm 的改性聚丙烯纤维与 10mm 的改性聚丙烯纤维的质量比为 (1-2):1。

5. 根据权利要求 1 所述的盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于：所述的粉煤灰的比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法，其特征在于它包括如下步骤：

1) 按各原料所占质量百分比为：矿渣 25%-40%、粉煤灰 40%-50%、硅灰 15%-25%、功能调节组份 3%-6% 选取矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料，其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂 36-40%、防水剂 48-51%、增韧剂 10-15%；

2) 预先将硅灰与增韧剂混合拌匀；

3) 将矿渣、增强剂、防水剂混磨，至比表面积 $\geq 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 后加入粉煤灰混磨，再加入预制的硅灰和增韧剂混磨均匀，得产品。

盾构管片高抗渗混凝土掺合料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种盾构管片混凝土掺合料及其制备方法。

背景技术

随着我国城镇化的发展，城镇交通也向立体化方向发展。地下隧道作为立体化交通的一部分，对缓解我国城市交通拥堵状况将起到重要作用。地下隧道要求作为结构构件的混凝土具有良好的抗渗性能；同时盾构工法又是目前隧道工程的主流技术，盾构管片是其最重要和最关键的结构构件。因而盾构管片混凝土抗渗性高低，将直接影响隧道质量及其服役寿命。

对于盾构管片来说，提高管片抗渗性的举措分为两类：一是在管片迎水面涂刷防水材料，其防水材料一般为有机成份，有机材料在防水效果上优于一般无机非金属材料，但是使用有机材料缺点也很明显，有机材料与构成管片的混凝土属于不同的材料体系，其界面效应不容忽视；另外有机材料易老化而使防水处理失效，使管片安全服役寿命受其制约。二是使用自防水混凝土，自防水以提高管片结构材料本体抗渗性为目的，其技术措施一是在混凝土中加入膨胀剂，通过生成钙矾石晶体填充混凝土的孔隙结构，提高混凝土密实度。但膨胀剂生成的钙矾石晶体体积会发生膨胀，影响混凝土的体积稳定性从而降低混凝土耐久性；或是在混凝土中加入防水剂，防水剂一般采用无机材料如氯盐防水剂、水玻璃类防水剂，这两者会向混凝土中引入有害离子(钠离子和氯离子)，目前提高混凝土抗渗性，一般采用的技术手段是单掺或双掺辅助胶凝材料(如粉煤灰、矿渣、硅灰)、优化骨料级配及降低水灰比来实现。这些技术手段的核心都是从改善混凝土的孔结构及减小混凝土的界面薄弱区入手，例如粉煤灰作为火山灰质材料，其二次水化反应可以填充胶凝孔，其微集料效应也可有效阻断体系内连通的毛细孔；矿渣可以与水泥水化形成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，可以打破 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 定向排列，减少界面薄弱区；硅灰的微集料填充作用、晶种作用可大幅提高胶凝体系的密实性及减少 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体尺寸等等。盾构管片作为预制构件，其养护制度为蒸养，对管片早期强度要求较高(脱模强度要大于 15MPa)，而上述单掺或双掺辅助类胶凝材料，提高抗渗性的前提是掺量(粉煤灰一般在 30%左右，矿粉掺量更高)，硅灰的虽然掺量较小(5%-8%)，但硅灰会增加混凝土的早期自收缩，产生微裂纹。而增加辅助胶凝材料会减少一次水化相水泥的用量，影响脱模强度。对脱模强度的要求，势必对材料组份中二次水化相的掺量产生限制。因而使用传统的配置高性能混凝土的技术路线制备盾构管片高抗渗混凝土将无法满足不同工程要求。

发明内容

本发明的目的在于提供一种抗渗性高的盾构管片高抗渗混凝土掺合料及其制备方法，其脱模强度能满足盾构管片生产的需要。

为了实现上述目的，本发明所采用的技术方案是：盾构管片高抗渗混凝土掺合料，其特征在于它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成，各原料所占质量百

分比为：矿渣 25%-40%、粉煤灰 40%-50%、硅灰 15%-25%、功能调节组份 3%-6%；其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂 36-40%、防水剂 48-51%、增韧剂 10-15%。

所述的增强剂是硝酸铁、硫酸钙按质量 1: 1-2 复配而成。

所述的防水剂是水泥基渗透结晶型防水材料(粉剂)。

所述的增韧剂是混杂纤维，混杂纤维由 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维复配而成，3mm 的改性聚丙烯纤维与 10mm 的改性聚丙烯纤维的质量比为 (1-2):1。聚丙烯纤维表面需做改性处理以增强其与胶凝体系的握裹力。

所述的粉煤灰的比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$ ，性能应符合 GB1596-2005 标准规定。

上述盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法，其特征在于它包括如下步骤：

1) 按各原料所占质量百分比为：矿渣 25%-40%、粉煤灰 40%-50%、硅灰 15%-25%、功能调节组份 3%-6%选取矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料，其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂 36-40%、防水剂 48-51%、增韧剂 10-15%；

2) 预先将硅灰与增韧剂混合拌匀，使纤维分散；

3) 将矿渣、增强剂、防水剂混磨，至比表面积 $\geq 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 后加入粉煤灰混磨，再加入预制的硅灰和增韧剂混磨均匀，得产品。

本发明提供的盾构管片高抗渗混凝土掺合料使用方法是，在配制混凝土过程中，按照重量比采用 30%-50%的盾构管片高抗渗混凝土掺合料等量替代水泥。

本发明的特点是：

1. 针对盾构管片的特定要求设计，能满足盾构管片实际生产过程的需要，具体体现在：考虑到盾构管片的生产方式，能够提供足够的脱模强度；针对盾构管片使用环境特点，重点满足盾构管片对抗渗性的需求。

2. 抗渗性能可梯次实现，即矿物掺合料的微集料效应的一次填充，二次水化相水化产物对胶凝材料体系孔隙的填充，水泥基渗透型结晶材料在整个体系中分散，其遇水可反应生成晶体填充孔隙，达到长期抗渗效果。

3. 硅灰的纳米尺寸效应使其可大幅提高混凝土的密实度，从而提高混凝土的抗渗性，但硅灰降低了体系的粘聚性，在水化反应进程中会带来微裂纹，提供了水份和有害离子的快速通道，增韧剂复掺纤维的加入，可以细化裂纹，起到补偿作用。

4. 所述功能调节组份，既能实现各自功能，又能相互促进。增强剂使用硝酸铁，能与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应，促进早期的水化反应进程；同时其反应产物氢氧化铁胶体可封闭毛细孔达到抗渗的作用，提高了抗渗性。水泥基渗透结晶型材料可起到对水泥水化的催化作用，也可加速早期水化进程。增韧剂纤维不但可减少体系水化反应体积变化带来的微裂纹，经表面处理过的纤维，由于和胶凝体系的握裹力增强，能减少由于界面效应所带来的胶凝材料总孔隙率增大，提高了抗渗性。

现有技术中，中国专利 02137419.8 采用矿渣微粉 60%-80%、粉煤灰 10%-30%、硅灰 0-15%、

助剂 1%-5%制备高性能海工混凝土专用掺合料, 本发明与专利 02137419.8 的区别是: 本发明与其在矿物掺合料的组成上有所差别, 所用粉煤灰比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$, 只需拌和均匀即可; 最重要的区别在于功能调节组份(对应于该专利助剂), 本发明在生产过程中不需助磨剂, 提高脱模强度的技术是依靠增强剂组份中的硝酸铁与水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应, 通过消耗反应产物加快水化进程; 同时另一组份硫酸钙中的硫酸根会与水泥中的 C_3A 结合形成 AFt 来提供早期强度。本发明与该专利另外一点重要区别在于, 尽管都依靠二次水化产物填充胶凝材料体系中的孔隙, 但是本发明功能调节组份中的水泥基渗透结晶型物质遇水会反应, 生成晶体填充孔隙, 达到长期抗渗的效果。而且, 盾构管片对抗渗性能的要求管片材料应不开裂, 而功能调节组份中使用的增韧剂可较好满足这一要求。本发明专门为盾构管片材料所设计, 比中国专利 02137419.8 具有更强的针对性。

附图说明

图 1 是本发明盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备工艺流程图。

具体实施方式

为了更好地理解本发明, 下面结合实施例进一步阐明本发明的内容, 但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

实施例 1-2:

1、盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法, 它包括如下步骤:

1)、按表 1 的原材料配比混合制备该掺合料:

表 1 掺合料各组份质量百分数

实施例	矿渣微粉	粉煤灰	硅灰	硝酸铁	硫酸钙	水泥基渗透结晶型粉末	混杂纤维
1	32%	48%	15.5%	0.75%	1%	2.25%	0.5%
2	27%	42%	25%	0.75%	1.5%	2.95%	0.8%

混杂纤维为 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维以 2:1 比例复配, 所使用的聚丙烯纤维表面需经过改性处理。硝酸铁和硫酸钙使用工业纯化学品。

2)、将硅灰和混杂纤维按比例加入搅拌机中拌合, 混杂纤维需手工分散后再加入, 利用硅灰颗粒小的特点使纤维尽量分散均匀。

3)、将矿渣微粉、硝酸铁、硫酸钙、水泥基渗透结晶型粉末按比例混磨, 再加入粉煤灰混合, 至比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$, 再将预先拌合好的硅灰和混杂纤维加入混磨均匀(其详细的工艺流程见图 1), 得产品。

2、盾构管片高抗渗混凝土掺合料的性能测试:

将制备好的盾构管片高抗渗混凝土掺合料按 30%比例等量替代水泥, 按照《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T50081-2002) 及中国土木工程学会标准 (CCES2004-01) 成型 $100\times 100\times 100\text{mm}$ 试样进行测试; 按照美国 ASTM C1202 标准成型 $\Phi 100\times 200\text{mm}$ 试样, 配合比及测试结果如表 2。为对比说明, 采用纯水泥试样进行了对比试验。养护制度与预制管片生产采用制度一致, 即成型后蒸养 11h, 然后水养至 7d, 再标养至 28d。

表 2 各组配比及测试结果

编号	水泥	HIS 实施例 1	HIS 实施例 2	砂	石	水	脱模强 度	$D_{\text{eff}}(\times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s})$	库仑量
1	540	0	0	676	1013	162	35.0	14.3	721
2	378	162	0	676	1013	162	28.0	4.47	137
3	378	0	162	676	1013	162	22.3	0.91	25

注：HIS 即盾构管片高抗渗混凝土掺合料。

由测试结果可知，尽管脱模强度有所降低，但仍能满足盾构管片生产的需要，其氯离子扩散系数和电通量均大幅降低，说明盾构管片高抗渗混凝土掺合料提高了混凝土的抗渗性。

为说明盾构管片高抗渗混凝土掺合料的梯次抗渗效应，对实验组（编号）2 进行了脱模后、14d 龄期、28d 龄期的氯离子扩散系数的测试，并以实验组 1 作对比。测试结果见表 3。

表 3 不同龄期的氯离子扩散系数测试结果

编号	$D_{\text{eff}}(\times 10^{-13} \text{m}^2/\text{s})$		
	11h	14d	28d
1	28.57	20.16	14.3
2	39.14	10.13	4.47
3	30.72	5.28	0.91

实验结果表明，脱模时由于一次水化相的减少，使用盾构管片高抗渗混凝土掺合料的试样其氯离子扩散系数值还大于纯水泥试样，此时结构还未完全密实化，仅依靠矿物掺合料的物理填充尚不足以使混凝土具有高的抗渗性。水化 14d 后，二次水化使得使用盾构管片高抗渗混凝土掺合料的试样的氯离子扩散系数值大幅降低，此时已低于对比纯水泥试样 28d 的测试值。当水化龄期至 28d 时，盾构管片高抗渗混凝土掺合料的氯离子扩散系数已远低于纯水泥，说明该盾构管片高抗渗混凝土掺合料可实现长期抗渗。并且其中功能调节组份的防水剂还具有遇水反应，可封闭一些可能的渗水通道，具有一定的自修复功能。

实施例 3:

盾构管片高抗渗混凝土掺合料，它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成，各原料所占质量百分比为：矿渣 25%、粉煤灰 47%、硅灰 25%、功能调节组份 3%；其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂，增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为：增强剂 36%、防水剂 51%、增韧剂 13%。

所述的增强剂是硝酸铁、硫酸钙按质量 1:1 复配而成。所述的防水剂是水泥基渗透结晶型防水材料(粉剂)。所述的增韧剂是混杂纤维，混杂纤维由 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维复配而成，3mm 的改性聚丙烯纤维与 10mm 的改性聚丙烯纤维的质量比为 1:1。聚丙烯纤维表面需做改性处理以增强其与胶凝体系的握裹力。所述的粉煤灰的比表面积大于 $4500 \text{cm}^2/\text{g}$ ，性能应符合 GB1596-2005 标准规定。

上述盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法，它包括如下步骤：

- 1) 按各原料配比选取各原料;
- 2) 预先将硅灰与增韧剂混合拌匀, 使纤维分散。
- 3) 将矿渣、增强剂、防水剂混磨, 至比表面积 $\geq 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 后加入粉煤灰混磨, 再加入预制的硅灰和增韧剂混磨均匀, 得产品。

实施例 4:

盾构管片高抗渗混凝土掺合料, 它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成, 各原料所占质量百分比为: 矿渣 40%、粉煤灰 40%、硅灰 15%、功能调节组份 5%; 其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂, 增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为: 增强剂 40%、防水剂 48%、增韧剂 12%。

所述的增强剂是硝酸铁、硫酸钙按质量 1: 2 复配而成。所述的防水剂是水泥基渗透结晶型防水材料(粉剂)。所述的增韧剂是混杂纤维, 混杂纤维由 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维复配而成, 3mm 的改性聚丙烯纤维与 10mm 的改性聚丙烯纤维的质量比为 2:1。聚丙烯纤维表面需做改性处理以增强其与胶凝体系的握裹力。所述的粉煤灰的比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$, 性能应符合 GB1596-2005 标准规定。

上述盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法, 它包括如下步骤:

- 1) 按各原料配比选取各原料;
- 2) 预先将硅灰与增韧剂混合拌匀, 使纤维分散;
- 3) 将矿渣、增强剂、防水剂混磨, 至比表面积 $\geq 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 后加入粉煤灰混磨, 再加入预制的硅灰和增韧剂混磨均匀, 得产品。

实施例 5:

盾构管片高抗渗混凝土掺合料, 其特征在于它主要由矿渣、粉煤灰、硅灰和功能调节组份原料混磨制备而成, 各原料所占质量百分比为: 矿渣 29%、粉煤灰 50%、硅灰 15%、功能调节组份 6%; 其中功能调节组份为增强剂、防水剂和增韧剂, 增强剂、防水剂、增韧剂所占功能调节组份质量百分比为: 增强剂 36%、防水剂 49%、增韧剂 15%。

所述的增强剂是硝酸铁、硫酸钙按质量 1: 1.5 复配而成。所述的防水剂是水泥基渗透结晶型防水材料(粉剂)。所述的增韧剂是混杂纤维, 混杂纤维由 3mm 的改性聚丙烯纤维和 10mm 的改性聚丙烯纤维复配而成, 3mm 的改性聚丙烯纤维与 10mm 的改性聚丙烯纤维的质量比为 1.5:1。聚丙烯纤维表面需做改性处理以增强其与胶凝体系的握裹力。所述的粉煤灰的比表面积大于 $4500\text{cm}^2/\text{g}$, 性能应符合 GB1596-2005 标准规定。

上述盾构管片高抗渗混凝土掺合料的制备方法, 其特征在于它包括如下步骤:

- 1) 按各原料配比选取各原料;
- 2) 预先将硅灰与增韧剂混合拌匀, 使纤维分散;
- 3) 将矿渣、增强剂、防水剂混磨, 至比表面积 $\geq 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 后加入粉煤灰混磨, 再加入预制的硅灰和增韧剂混磨均匀, 得产品。

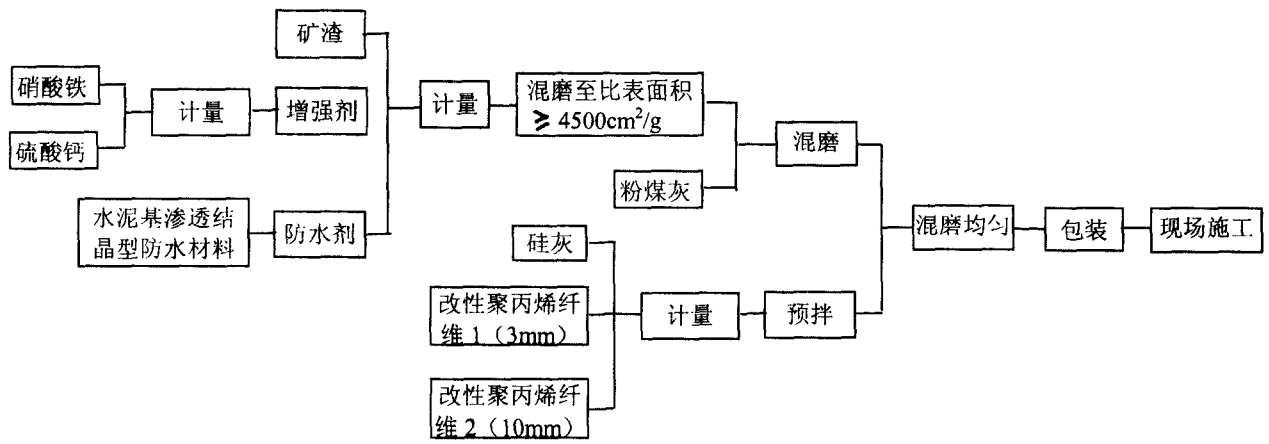


图 1