[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1029223C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87103962.1

[51]Int.Cl[6]

[45]授权公告日 1995 年 7 月 5 日

C04B 28/18

[24]颁证日 95.4.7

[21]申请号 87103962.1

[22]申请日 87.6.2

[30]优先权

[32]86.6.2 [33]AT[31]A1474-86

[32]86.10.13[33]CH[31]4078-86

[73]专利权人 雷德科公司 地址 比利时博斯畔卡佩尔

[72]发明人 卡尔·基希迈尔

汉斯·于尔根·米科

布鲁诺·瓦茨卡 约瑟夫·施图丁卡

卡尔·施米特-亨科

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曾恒兴

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 生产成型制品的混合料

[57]摘要

制造纤维水泥制品的混合料，它除有最低量为5%（重量）的具有火山灰活性的冷凝硅灰之外，还含有一定量的石灰石粉。用此混合料可以获得既具有高强度性能又不因表面裂纹而相应变脆的产品。

用此混合料制造水泥基成型制品的方法是，此含水混合料用模板成型，并在 70—90℃和最好同时加压的条件下保持 5-24 小时，使其凝硬。

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种按湿法生产的含纤维的水硬性成型制品的混合料，其中以干混合料重量计含有20-85%水泥作为水硬性胶凝材料、5-20% 的纤维和/ 或纤维类制品和具有火山灰活性的高活性冷凝硅灰，其特征在于该混合料含有干混合料重量的5-40%的具有火山灰活性的冷凝硅灰和干混合料重量的5-35% 的石灰石粉。

2. 根据权利要求1 的混合料，其特征在于含有干混合料重量的10 - 25%石灰石粉。

3. 根据权利要求1 混合料，其特征在于含有干混合料重量的5-10%的具有火山灰活性的冷凝硅灰。

4. 根据权利要求1 的混合料，其特征在于水泥含量为干混合料重量的30-70%。

5. 根据权利要求4 的混合料，其特征在于水泥含量为干混合料重量的45-70%。

6. 根据权利要求1 的混合料，其特征在于纤维是由纤维素纤维组成。

7. 根据权利要求6 的混合料，其特征在于纤维素纤维的含量为干混合料重量的5-15% 。

8. 根据上述任何一项权利要求的混合料，其特征在于该混合料还进一步含有絮凝剂、早强剂和/ 或改善和易性的试剂。

9. 根据权利要求1 的混合料，其特征在于它含有5-10%(重量) 具有火山灰活性的冷凝硅灰、10-35%(重量) 的石灰石粉、50-70% (重量) 的水泥和5-12%(重量) 的纤维素纤维，所有上述重量百分数均以干混合料总重量计。

10. 制造权利要求1 所述含纤维的水硬性成型制品混合料的方法，其特征在于配制一种水悬浮体，该水悬浮体以干混合料重量计含有20-85%水泥作为水硬性胶凝材料、5-20% 的纤维和/ 或纤维类制品以及具有火山灰活性的高活性冷凝硅灰，所述的混合料含有干混合料重量的5－40%具有火山灰活性的冷凝硅灰和干混合料重量的5-35% 的石灰石粉，将该水悬浮体部份脱水，加工成所需形状，并使其在温度70-90 ℃下保持5 至24小时以便凝硬。

11. 根据权利要求10的方法，其特征在于制品在成型凝硬过程中同时受到加热作用和加压作用。

12. 根据权利要求10的方法，其特征在于成型制品加压成型后被置于加热隧道窑中硬化。

13. 根据权利要求10的方法，其特征在于制品在热模板中成型硬化。

14. 根据权利要求13的方法，其特征在于对模板加压以压紧成型制品。

15. 根据权利要求13或14的方法，其特征在于加热处理，以及如果需要加压处理，均在已堆垛的模板与模板之间处理成型制品。

说　明　书

生产成型制品的混合料

本发明是关于生产含纤维的水硬性成型制品的一种混合料，特别用湿法生产这种混合料，该混合料包括：含石灰和／或析出石灰的水硬性胶凝材料、纤维和／或纤维类制品—特别是纤维素纤维—以及具有火山灰活性的高活性的冷凝硅灰，如果需要还可含有普通填充料和／或外加剂特别是混和辅助外掺料、改善流变性和／或改善结构的试剂。

按照已知的湿法，这种混合料在抄取法制板机中进行脱水和成形。众所周知，继之水泥可在室温下或升高的温度下，例如在４０—１００℃下，发生凝结，此时空气的相对湿度应超过８５％。在水硬性胶凝材料凝结之后，可在室温下或在蒸压釜中湿热状态下发生硬化过程。

在此方法中所用的粉末状硅酸是一种特别细的微粒产品，它可在例如硅　　电冶金时大量获得。已知这种硅灰（amorphous silica）具有火山灰活性。按国际用法，这种产品被称做“冷凝硅灰（condensed silica fume— CSF）”，而在德语中这一术语为“Kondensierter Kieselsaeurestaub or kieselsaeurerauch”。在此方法中还可应用其他类似材料，诸如硅藻土和天然火山灰。

至今在这种混合料中CSF的使用量相对于干混合料为５—４０％（重量）。虽然由此种混合料制造的成型制品显示出理想的强度特性，但它变得很脆，并往往导致裂纹，甚至受到很小的作用，例如在其表

面涂覆前的干燥期间，湿度的变化就可能导致这种情况的发生。另一缺点是生产率降低，因为按湿法生产时CSF对该混合料的脱水作用有不利影响。

在研究过程中发现，最终成型制品变脆并形成裂纹的这种倾向，可通过加入具有火山灰活性的高活性冷凝硅灰（CSF）就能够避免，其用量小于5%（相对于干混合料重量）。但可惜另一方面，这种混合料通常不可能具有足够令人满意的强度值，所以象这样一般性的有利结果也不能解决问题。

然而现在已惊人地发现，如果在含有普通数量CSF的混合料中加入石灰石粉，由于获得良好的强度值而又克服了所述缺点，则最终成型制品中上面指出的变脆和形成裂纹的倾向，以及这类混合料和易性（Workability）削弱等问题均可以避免，或者至少可以显著地改善。

因此符合本发明的这种混合料其特征在于，具有火山灰活性的冷凝硅灰，其含量相对于干混合料至少为5%（重量），而且此混合料还包括外加一定量的石灰石粉。

石灰石粉在水泥工业中是一种众所周知的填充料，然而它惊人的性质是能消除由于加入CSF而引起的脆化问题。已知的其他填充料，例如石英粉，就不显示这种性质。

本发明的目的也是应用符合本发明的混合料生产成型水泥基制品，特别是板材例如波形板。根据本发明，成型制品由加水混合料模制成形，此混合料在70—90℃温度下进行凝结，时间为5—24小时。

成型制品在进行加热作用时，最好同时加压，加压也可在加热窑中于水硬化之前进行。

成型制品可以单个或堆叠起来放在例如加热模型之间，在模型之间成型制品也可予以加压。

在以下各段中，根据试验将对本发明予以详细说明。为进行试验，在抄取法制板机中制做了试样板材。将这些板材加压和在７０—９０℃温度，空气相对湿度不低于８５%的条件下放置８至２４小时。在过了２８天并在水中浸泡２４至４８小时，使试件完全润湿之后，即在饱和水的条件下对试件进行抗挠强度的测试。在“Instron 1125”试验机中加载荷并自动记录应力应变曲线。载荷以匀速增加或用十字头以２０毫米／分的变形速度增加。根据应力应变曲线所得数据计算试件的弹性模量。根据奥地利标准化方法OeNORM B 3522进行了比重和吸水率的测定。

为测定板材开裂情况，将试板在水中和空气中交替地存放，两者温度均为７０℃。水养护时间为３天，空气养护时间为４天。每次循环之后均用目测法检查试板的裂纹情况。

在所进行的试验中应用下列原料：

a）波特兰水泥D275H，比表面（Blaine count）3000厘米^2／克，

b）石灰石粉（$CaCO_3$含量＞９５%），比表面（Blaine）3500厘米^2／克，

c）CSF市售产品Fesilur ７５（SKW Trostberg），比表面约２０米^2／克 （SiO_2含量＞８３%），

d）精制至(refinedto)20-40 °SR的硫酸盐纤维素(sulphate cellulose)。

所得结果汇编于下列表１中。

表　1

混合料编号	1	2	3	4	5	6	7
波特兰水泥	93	85	78	72	92,3	88,2	84,5
纤维素	7	6,5	6,3	6,2	7,7	7,4	7,0
CSF	0	8,5	15,7	21,8	0	4,4	8,5
石灰石粉						0	
抗挠强度　牛顿／毫米^2	17,7	23,6	34,1	32,8	20,5	23,7	26,4
弹性模量　千牛顿／毫米^2	18,0	15,0	14,6	16,3	13,8	16,0	18,4
比重　千克／升	1,66	1,65	1,62	1,56	1,74	1,74	1,75
吸水率	10,0	16,4	18,0	17,7	17,8	18,8	18,5
无裂纹经过的循环次数	4	6	3	3	5	*	7

表　1　（续）

混合料编号	8	9	10	11	12	13
波特兰水泥	77,9	76,9	68,9	69,3	61,5	56,0
纤维素	6,5	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
CSF	15,6	15,4	8,0	13,8	12,3	10,0
石灰石粉		0	15,4	9,2	18,5	26,3
抗挠强度　牛顿／毫米^2	29,5	25,6	26,0	27,4	26,1	27,4
弹性模量　千牛顿／毫米^2	20,3	18,1	19,1	18,7	15,7	22,8
比重　千克／升	1,77	1,71	1,68	1,70	1,70	1,66
吸水率	18,0	20,2	21,2	20,2	20,6	22,1
无裂纹经过的循环次数	4	3	*	*	*	*

*）甚至循环１０次之后也无裂纹

正如所见，抗挠强度随着CSF含量的增加而提高，这个事实过去已知。然而与此同时开裂敏感性也增加了。意外的是加入少量的CSF可使开裂敏感性降低。这很可能说明CSF与混合料中纤维间存在相互作用，因而改善了纤维与基材间的结合，由于这种作用尽管有一定量的CSF，但不足以引起基材变脆。然而，这样能获得的抗挠强度也是不足的。

更令人惊奇的事实是石灰石粉能抵消由于CSF高含量而引起的基材变脆倾向。此现象可假设是一种稀释作用，由于此作用尽管水泥含量较低，然而板材的抗挠强度仍近似保持不变。

当CSF含量超过5%（重量）时，按照本发明加入石灰石粉量以5—35%（重量）为好，尤以10—25%（重量）更好。

当使用石灰石粉时，CSF的含量有可能在很宽的范围内变化，其范围以5—40%（重量）为好，尤以5—10%（重量）更好。

与此类似，在符合本发明的混合料中水硬性胶凝材料的含量也可在很宽的范围内变化，这通常要考虑到应用混合料以及其他组分的目的，其含量可为20—85%（重量），以在30—70%（重量）范围内变化为好，尤以在45—70%（重量）为更好。

根据本发明的混合料，其纤维的含量应为5—20%（重量），其最低含量应为5%（重量），尤以5—15%（重量）的纤维素纤维为最好。正如已经表明的那样，低含量的CSF，特别是在与纤维素纤维结合中，将产生有利的结果。

根据本发明，特别适宜制造纤维水泥成型构件的混合料应含有5—10%（重量）具有火山灰活性的冷凝硅灰；10—35%（重量）的石灰石粉；50—70%（重量）的水泥和5—12%（重量）的

纤维（纤维素纤维）。上述所有百分数均为相对于干混合料。

以这种混合料为基础的成型制品在水硬化时不需要很贵的蒸汽养护（蒸压），就可获得高强度性质和无缺陷表面。

作为普通外加剂前面已经指出有混和辅助外掺料以及流变性改进剂和结构改进剂，它还可包括早强剂和絮凝剂以及其他外掺料，例如硅灰石、粘土、云母、蛭石、硅藻土、珍珠岩、粉煤灰和类似物。

根据本发明，上述混合料应用于制造成型构件，特别是板材，例如纤维水泥波形板。

根据本发明，制造水泥基成型制品的方法是配制一种水悬浮体，该水悬浮体包括含石灰和／或析出石灰的水硬性胶凝材料、纤维和／或纤维类制品以及具有火山灰活性的高活性冷凝硅灰，如果需要也可含有普通填充料和／或外加剂，特别是拌和外掺料、改善流变性和／或改善结构的试剂，所述混合料含有相对于干混合料不少于５％（重量）的具有火山灰活性的冷凝硅灰，此外还含有石灰石粉，其含量相对于干混合料为５—３５％（重量），将该水悬浮体部份脱水，加工成所需形状，并使其在温度７０—９０℃下保持５至２４小时进行凝硬。

令人惊奇地发现，若将尚未养护的成型制品在模制成型期间和／或之后同时进行机械加压和加热处理，即同时加压和加热，所获得的成型制品与现有的技术状况相比，其结构和机械性能均有本质上的改善。

这种情况一方面是基于本发明的混合料，另一方面也基于作业程序。甚至在没有蒸汽养护的条件下，成型制品在几小时之后就已经达到其最终强度性能的９０—９５％，因而可以获得比现有技术性能显

著好的运输和储存条件。

本作业程序对成型制品的热利用很有利，其途径是通过加压和模制成形设备，特别是通过预热加压模板，最好将其装配成循环系统，用此系统有利于为加压模板沿部份回路提供隔热设备，以减少与成型制品无关的任何热传导损失。

下面将以一个实施例为基础较详细地阐明按照本发明的方法：

将一种含有波特兰水泥、具有火山灰活性的冷凝硅灰、石灰石粉、纤维素纤维和水的混合料置于抄取法制板机中混揉成制造板材用的羊毛状物料，将其从机器中取出，温度约为２３℃，经加压模板预热至约９０℃，按已知方式集成混合堆垛。其后将此混合物堆垛加压约４０分钟，再包封于保温材料中，并静置约８小时。在卸垛时模制板材和加压模板两者的温度均为６０℃。此时模制板材已超过其最终强度值的９０%，并将其运送至仓库。随后清洗加压模板此时其温度降至４０℃，随之再将其预热至约９０℃，并重新组集成混合堆垛重复成形过程。对于模制成型板材可观测到优良的强度值以及大为降低的吸水率和显著的耐老化长期稳定性。

此外，所描述的方法还具有节能的优点，因为只在很短的反应时间之后加压模板便可立即重新拆装，水泥水化作用产生的内在热量将不会损失，且对加压模板仅有很小的温差需要重新补充加热。此外还可能预热已放入被加压材料的模板。

向成型制品传热的加压模板或模板部件可以不同方法预热。已发现当使用加压模板时电感应加热特别方便，此时这种热处理最好是仅在模板的一个侧面加热。这种方法特别适合于预热加压模板，且此模板已装有由新鲜纤维水泥预制成型的制品。