



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105272027 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 27

(21) 申请号 201510611561. X

(22) 申请日 2015. 09. 23

(71) 申请人 江苏苏博特新材料股份有限公司

地址 210013 江苏省南京市鼓楼区北京西路
12 号

(72) 发明人 刘建忠 张倩倩 刘加平 韩方玉
沙建芳 石亮

(51) Int. Cl.

C04B 28/04(2006. 01)

C04B 14/06(2006. 01)

C04B 14/48(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土及其制备方法,各组成成分以质量份计算:水泥 100 份,掺合料 15~70 份,纳米材料 1~5 份,降粘剂 1~20 份,砂 110~290 份,纤维 20~50 份,高效减水剂 2~5 份,粉体分散剂 0.1~0.5 份,水 15~25 份。本发明所述的超高性能混凝土具有超高的力学性能,标准大气压的环境下 85℃~90℃ 热养护后抗压强度达 300MPa 以上、抗折强度大于 55MPa,此外还具有优异的工作性能以及超高耐久性能。

1. 一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土,其特征在于:包括以下成分,各种成分以质量份计算:

水泥	100 份,
掺合料	15~70 份,
纳米材料	1~5 份,
降粘剂	1~20 份,
砂	110~290 份,
纤维	20~50 份,
高性能减水剂	2~5 份,
粉体分散剂	0.1~0.5 份,
水	15~25 份;

所述水泥为强度等级 52.5 及以上的硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥;

所述掺合料为硅灰、超细矿粉、超细偏高岭土的任意两种或三种材料的混合物,且掺合料比表面积大于 $10000\text{m}^2/\text{kg}$;

所述纳米材料选自纳米二氧化硅、纳米碳酸钙、纳米金属氧化物中一种或两种任意比例混合,且平均粒径为 $15\text{nm}\sim 100\text{nm}$;

所述降粘剂选自矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂的任意一种或两种组合;

所述矿物降粘剂为超细粉体与硫酸盐以任意比例配制而成,平均粒径为 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,所述超细粉体为超细石灰石粉、超细石英粉、超细沸石粉、超细玻璃粉、超细滑石粉的一种或多种混合,所述硫酸盐为硫酸钙、硫酸钠的一种或两种混合;

所述有机无机复合液态降粘剂为纳米二氧化硅、无机盐、有机助剂以及水以任意比例配制而成,所述的无机盐选自硫酸盐或碳酸盐的一种或两种混合,所述有机助剂为苯磺酸钠、腐植酸钠、纤维素醚及其衍生物类、生物聚合物、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯中的一种或两种混合;

所述砂选自连续级配石英砂、金刚砂、刚玉砂、碳化硅的任意一种或两种混合,混合后最大粒径小于 5mm ;

所述纤维为金属纤维,长度 $3\sim 12\text{mm}$,直径 $0.1\sim 0.3\text{mm}$;

所述高性能减水剂为羧酸类高性能减水剂,减水率 $\geq 35\%$;

所述粉体分散剂选自六偏磷酸钠、氯化钠、硝酸钾、柠檬酸钠、聚丙烯酸钠、阿拉伯树胶、油酸、聚乙二醇等的一种或多种组合。

2. 根据权利要求 1 所述的超高性能混凝土,其特征在于,包括以下成分,各种成分以质量份计算:

水泥	100 份,
掺合料	28 份,
纳米材料	2 份,
降粘剂	7 份,
砂	230 份,
纤维	30 份,
高性能减水剂	3 份,

分散剂 0.2 份，
水 21 份。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的超高性能混凝土，其特征在于，所述矿物降粘剂的组分及各组分质量比为超细石灰石粉：超细玻璃粉：超细滑石粉：硫酸钙 = 35 : 35 : 28 : 2，平均粒径为 $8\ \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的超高性能混凝土，其特征在于，所述有机无机复合液态降粘剂中硫酸盐选自硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫酸铝的任意一种或多种组合，碳酸盐选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾的任意一种或多种组合。

5. 根据权利要求 4 所述的超高性能混凝土，其特征在于，所述有机无机复合液态降粘剂的组分及各组分质量比为纳米二氧化硅：硫酸钾：碳酸钠：聚丙烯酸钠：聚丙烯酸酯：水 = 1 : 6 : 2 : 0.8 : 0.2 : 90。

6. 权利要求 1 至 5 任一项所述的超高性能混凝土的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 所述的超高性能混凝土在制备时先将水泥、掺合料、纳米材料、矿物降粘剂、粉体分散剂、砂和纤维混合均匀后再加入水、有机无机复合液体降粘剂以及高性能减水剂搅拌至少 2 分钟；

(2) 搅拌完成后，将步骤 (1) 所述的混合料浇筑入模，24h 后拆模，放入 $85^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的蒸养箱或是水养箱中，标准大气压的环境下养护 48h~72h。

一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于建筑材料技术领域,涉及一种超高性能混凝土,具体涉及一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土及其制备方法。

背景技术

[0002] 超高性能混凝土(Ultra high performance concrete,简称UHPC)具有比强度高,负荷能力大,节省资源和能源、耐久性优异的特点,能满足土木工程轻量化、高层化、大跨化和高耐久化的要求,是混凝土科技发展的主要方向之一。此外,UHPC 具有的超高抗渗、高耐腐蚀、高抗爆和高抗电磁干扰等优异性能,可用于核电站安全壳和核废料储存容器,防止核泄漏;可用于极端严酷环境基础设施、石油平台、油气管道显著提高耐久性。因此UHPC在国防、核电、海洋平台等特种工程中也具有重要的战略意义。

[0003] 以活性粉末混凝土(Reactive Powder Concrete,简写RPC)为主要代表的超高性能混凝土,其通过细化粒径来提高致密性,达到提高力学性能的目的。专利CN200810073539公开了一种超高强活性粉末混凝土及其制备方法,通过高温养护($\geq 200^{\circ}\text{C}$)制备了抗压强度180~500MPa的RPC材料,该专利中RPC采用 200°C 以上高温非常压养护,养护工艺复杂,生产成本低,且未考虑由于低水胶比导致的浆体粘度高施工难问题。专利98812724.5公开了一种金属纤维增强混凝土,采用波特兰水泥、石英粉、硅灰以及硅灰石以及云母等骨料,通过 90°C 热养护制备了200MPa强度等级的RPC材料;但该材料整体性能特别是其抗压、抗折强度仅达一般RPC材料水平,力学性能无重要突破。专利CN200710044923公开了一种自密实纤维增强活性粉末混凝土及其制备方法,考虑了RPC材料工作性能施工难的问题,通过新型减水剂使得混凝土可以依靠自重达到自密实,然而该材料强度低,仅有120MPa。

发明内容

[0004] 针对现有技术中,超高性能混凝土采用常规养护方式强度普遍不高,200MPa以上需要采用高温或加压养护等问题;此外,由于超低水胶比以及超细粉体颗粒导致的粘度大,施工困难差等问题突显,严重阻碍了超高性能混凝土的推广应用。针对上述问题,本发明提供一种常压养护抗压强度300MPa以上的超高性能混凝土及其制备方法,不仅采用常规养护强度可达300MPa,且具有优异的施工性能。

[0005] 本发明所述一种抗压强度300MPa以上超高性能混凝土包括以下成分,各种成分以质量份计算:

[0006]

水泥	100 份,
掺合料	15~70 份,
纳米材料	1~5 份,
降粘剂	1~20 份,
砂	110~290 份,
纤维	20~50 份,
高性能减水剂	2~5 份,
粉体分散剂	0.1~0.5 份,
水	15~25 份;

[0007] 所述水泥为强度等级 52.5 及以上的硅酸盐水泥或普通硅酸盐水泥；

[0008] 所述掺合料为硅灰、超细矿粉、超细偏高岭土的任意两种及以上材料的混合物，且掺合料比表面积大于 $10000\text{m}^2/\text{kg}$ ；

[0009] 所述纳米材料具有亲水性，选自纳米二氧化硅、纳米碳酸钙、纳米金属氧化物中一种或两种任意比例混合，且平均粒径为 $15\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ；

[0010] 所述降粘剂选自矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂的任意一种或两种组合；

[0011] 所述矿物降粘剂为超细粉体与硫酸盐以任意比例配制而成，平均粒径为 $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ，所述超细粉体为超细石灰石粉、超细石英粉、超细沸石粉、超细玻璃粉、超细滑石粉的一种或多种混合，所述硫酸盐为硫酸钙、硫酸钠的一种或两种混合；

[0012] 所述有机无机复合液态降粘剂为纳米二氧化硅、无机盐、有机助剂以及水以任意比例配制而成，所述的无机盐选自硫酸盐或碳酸盐的任意一种或两种组合，所述有机助剂为苯磺酸钠、腐植酸钠、纤维素醚及其衍生物类、生物聚合物、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯中的一种或两种混合；

[0013] 所述砂选自连续级配石英砂、金刚砂、刚玉砂、碳化硅的任意一种或两种混合，混合后最大粒径小于 5mm ；

[0014] 所述纤维为金属纤维，长度 $3 \sim 12\text{mm}$ ，直径 $0.1 \sim 0.3\text{mm}$ ；

[0015] 所述高性能减水剂为羧酸类高性能减水剂，减水率 $\geq 35\%$ ；

[0016] 所述粉体分散剂选自六偏磷酸钠、氯化钠、硝酸钾、柠檬酸钠、聚丙烯酸钠、阿拉伯树胶、油酸、聚乙二醇等的一种或多种组合。

[0017] 作为优选，本发明所述的超高性能混凝土包括以下成分，各种成分以质量份计算：

[0018]

水泥	100 份,
掺合料	28 份,
纳米材料	2 份,
降粘剂	7 份,
砂	230 份,
纤维	30 份,
高性能减水剂	3 份,
分散剂	0.2 份,
水	21 份。

[0019] 作为优选,本发明所述矿物降粘剂优选组分及各组分质量比为超细石灰石粉:超细玻璃粉:超细滑石粉:硫酸钙=35:35:28:2,平均粒径 $8\mu\text{m}$;

[0020] 作为优选,本发明所述有机无机复合液态降粘剂中硫酸盐选自硫酸钠、硫酸钾、硫酸钙、硫酸铝的任意一种或多种组合,碳酸盐选自碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾的任意一种或多种组合。

[0021] 作为优选,本发明所述有机无机复合液态降粘剂优选组分及各组分质量比为纳米二氧化硅:硫酸钾:碳酸钠:聚丙烯酸钠:聚丙烯酸酯:水=1:6:2:0.8:0.2:90;

[0022] 本发明所述的一种抗压强度 300MPa 以上超高性能混凝土的制备方法包括如下步骤:

[0023] (1) 所述的超高性能混凝土在制备时先将水泥、掺合料、纳米材料、矿物降粘剂、粉体分散剂、砂和纤维混合均匀后再加入水、有机无机复合液体降粘剂以及高性能减水剂搅拌至少 2 分钟;

[0024] (2) 搅拌完成后,将步骤(1)所述的混合料浇筑入模,24h 后拆模,放入 $85^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的蒸养箱或是水养箱中,标准大气压的环境下养护 48h \sim 72h。

[0025] 本发明所述的有益效果为:

[0026] (1) 通过超细粉体掺合料以及纳米材料,优化胶凝材料颗粒级配提高堆积密实度并提高了胶凝体系活性,改善了超高性能混凝土微观结构;

[0027] (2) 此外,采用粉体分散剂提高了超高粉体和纳米颗粒的分散性,使其填充作用以及活性充分发挥,同时减少了混凝土中因超细颗粒团聚导致的“空洞”,减少了混凝土内部缺陷,提高了混凝土密实性,显著提升了混凝土强度;

[0028] (3) 采用降粘剂可增加颗粒表面水膜层厚度以及减小间隙液粘度,因此可改善由于超低水胶比以及超细粉体导致的超高性能混凝土粘度大问题,工作性能得到改善;此外,降低混凝土粘度有利于改善大掺量纤维导致的团聚以及分散不均等问题,提高了纤维的增强增韧效果;

[0029] (4) 除此之外,本发明采用了石英砂、金刚砂等硬度较高砂以及纤维,通过高硬度骨架增强作用以及纤维阻裂增韧作用,进一步提升了超高性能混凝土力学性能。

[0030] 通过上述技术措施,制备的超高性能混凝土在 $85^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 常压环境下养护 48h \sim

72h, 抗压强度达 300MPa 以上、抗折强度大于 55MPa, 且具有优异的工作性能和超高耐久性。

具体实施方式

[0031] 为了更充分的解释本发明的实施, 提供下述超高强混凝土制备实施例。这些实施例仅仅是解释, 而不是限制本发明的范围。

[0032] 实施例中的“水泥”为 P·II 52.5 硅酸盐水泥。

[0033] 实施例中的“掺合料”为硅灰、超细矿粉、超细偏高岭土的混合物, 比例为 50 : 30 : 20, 比表面积为 12800m²/kg。

[0034] 实施例中的“纳米材料”为亲水性纳米二氧化硅, 平均粒径 40nm。

[0035] 实施例中“矿物降粘剂”由超细石灰石粉、超细玻璃粉、超细滑石粉、硫酸钙配制而成, 比例为 35 : 35 : 28 : 2, 平均粒径 8 μm。

[0036] 实施例中“有机无机复合液态降粘剂”由纳米二氧化硅、硫酸钾、碳酸钠、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸酯、水配制而成, 比例为 1 : 6 : 2 : 0.8 : 0.2 : 90。

[0037] 实施例中“粉体分散剂”为六偏磷酸钠。

[0038] 实施例中“高性能减水剂”为羧酸类高性能减水剂, 减水率 45%。

[0039] 实施例中“纤维”为长 12mm、直径 0.2mm 的高强微细钢纤维。

[0040] 表 1 各实施例中的超高性能混凝土各组分含量

[0041]

实施例 组分	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
水泥	100	100	100	100	100	100	100	100	100
掺合料	15	28	70	15	70	15	70	28	15
纳米材料	2	5	1	5	1	1	2	5	2
降粘剂	20	1	7	20	1	1	20	7	7
砂	230	230	230	110	290	290	110	110	230
纤维	30	50	30	50	20	20	50	50	30
高性能减水剂	2	2	3	2	3	5	3	5	5

[0042]

粉体分散剂	0.2	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.2	0.5	0.2
水	21	25	25	21	25	15	25	21	15

[0043] 实施例 1 中降粘剂为矿物降粘剂; 砂为石英砂和金刚砂按质量 20 : 80 比例混合。

[0044] 实施例 2 中降粘剂为有机无机复合液态降粘剂; 砂为石英砂和金刚砂按质量 20 : 80 比例混合。

[0045] 实施例 3 中降粘剂为矿物降粘剂; 砂为石英砂和金刚砂按质量 20 : 80 比例混合。

[0046] 实施例 4 中降粘剂由矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂两种组成, 比例为

90 :10 ;砂为石英砂。

[0047] 实施例 5 中降粘剂为有机无机复合液态降粘剂 ;砂为金刚砂。

[0048] 实施例 6 中降粘剂为有机无机复合液态降粘剂 ;砂为金刚砂。

[0049] 实施例 7 中降粘剂由矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂两种组成,比例为 70 :30 ;砂为石英砂。

[0050] 实施例 8 中降粘剂由矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂两种组成,比例为 50 :50 ;砂为石英砂。

[0051] 实施例 9 中降粘剂由矿物降粘剂和有机无机复合液态降粘剂两种组成,比例为 30 :70 ;砂为石英砂和金刚砂按质量 20 :80 比例混合。

[0052] 对比例

[0053] 表 2 各对比例中的超高性能混凝土各组分含量

[0054]

组分 \ 对比例	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
水泥	100	100	100	100	100
掺合料	0	15	15	15	15
纳米材料	2	0	2	2	2
降粘剂	20	20	0	20	20
砂	230	230	230	230	230
纤维	30	30	30	30	30
高性能减水剂	2	2	2	2	2
粉体分散剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0
水	21	21	21	21	21

[0055] 对比例 1: 缺少掺合料,其它组分与实施例 1 相同。

[0056] 对比例 2 :缺少纳米材料,其它组分与实施例 1 相同。

[0057] 对比例 3 :缺少降粘剂,其它组分与实施例 1 相同。

[0058] 对比例 4 :砂为普通河砂,其它组分与实施例 1 相同。

[0059] 对比例 5 :缺少粉体分散剂,其它组分与实施例 1 相同。

[0060] 上述实施例 1-9 中的超高性能混凝土和对比例 1-5 中的超高性能混凝土在制备时先将水泥、掺合料、纳米材料、矿物降粘剂、分散剂、砂和纤维混合均匀后再加入水、有机无机复合液体降粘剂以及高效减水剂等搅拌 3 分钟 ;然后将混合料浇筑入模 24h 后拆模,放入 85℃ 的水养箱中,标准大气压的环境下养护 72h。

[0061] 应用例

[0062] 用实施例 1-9 和对比例 1-5 中的超高性能混凝土进行混凝土工作性能和力学性能对比试验。

[0063] 超高性能混凝土流动度试验按 GB50119-2003 进行,其中截锥圆模的尺寸改为 :高度 60mm,上口直径 70mm,下口直径 100mm。

[0064] 超高性能混凝土抗压强度和抗折强度试验按 GB/T 17671-1999 《水泥胶砂强度检测方法 ISO 法》进行。

[0065] 超高性能混凝土的粘度试验测试了超高性能混凝土中浆体部分(去除砂和纤

维),粘度通过浆体流变仪测试结果获得,用塑性粘度表征;本发明的超高性能混凝土中浆体粘度通过净浆流变仪(Brookfield公司生产的R/S-SST软固测试体流变仪)进行测试。

[0066] 试验结果如下:

[0067] 表3 实施例中超高性能混凝土的工作性能和力学性能

[0068]

性能 \ 实施例	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
流动度 /mm	270	280	270	260	280	260	280	270	260
粘度 /Pa.s	5.9	6.3	7.3	6.5	7.6	7.9	5.9	6.1	7.8
抗压强度 /MPa	305.4	311.3	318.6	307.7	323.4	340.7	305.3	306.8	315.2
抗折强度 /MPa	59.7	58.4	60.8	63.4	60.1	62.4	64.8	65.6	61.7

[0069] 表4 对比例中超高性能混凝土的工作性能和力学性能

[0070]

性能 \ 对比例	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
流动度 /mm	240	250	230	260	260
粘度 /Pa.s	7.6	5.7	11.5	5.9	6.2
抗压强度 /MPa	250.3	276.3	293.4	256.8	288.7
抗折强度 /MPa	41.8	51.2	55.2	42.9	40.5

[0071] 从实验结果可以看出,采用本发明的掺合料、纳米材料、粉体分散剂、降粘剂、砂,并通过调整纤维用量、用水量以及高效减水剂用量制备的超高性能混凝土标准大气压的环境下 85℃~90℃热养护后抗压强度 300MPa 以上、抗折强度大于 55MPa,且具有高流动度和低粘度的特点。

[0072] 对比例 1 中缺少掺合料,其它组分与实施例 1 相同,性能数据显示:缺少掺合料后,混凝土抗压强度和抗折强度远低于实施例 1。超细粉体掺合料优化胶凝材料颗粒级配提高堆积密实度并具有较高的水化活性,因此缺少掺合料后混凝土强度显著降低。

[0073] 对比例 2 中缺少纳米材料,其它组分与实施例 1 相同,性能数据显示:缺少纳米材料后,混凝土抗压强度和抗折强度远低于实施例 1。纳米材料具有极高的填充效应并显著了提高胶凝材料体系活性,因此纳米材料后混凝土强度显著降低。

[0074] 对比例 3 中缺少降粘剂,其它组分与实施例 1 相同,性能数据显示:缺少降粘剂后,混凝土粘度显著高于实施例 1。降粘剂增加颗粒表面水膜层厚度以及减小间隙液粘度,显著降低了混凝土粘度,因此缺少降粘剂后粘度增加。此外,降低混凝土粘度有利于改善大掺量纤维导致的团聚以及分散不均等问题,提高了纤维的增强增韧效果,因此缺少降粘剂后强

度略有降低。

[0075] 对比例 4 中采用普通河砂,其它组分与实施例 1 相同,性能数据显示:采用河砂后,混凝土抗压强度和抗折强度显著低于实施例 1。砂在混凝土中起重要的骨架作用,因此砂的自身强度对混凝土强度有重要的影响,因此采用强度较低的河砂后,混凝土强度显著降低。

[0076] 对比例 5 中缺少粉体分散剂,其它组分与实施例 1 相同,性能数据显示:缺少粉体分散剂后混凝土抗压强度和抗折强度明显低于实施例 1。粉体分散剂提高了超高粉体和纳米颗粒的分散性,使其填充作用以及活性充分发挥,同时减少了混凝土中因超细颗粒团聚导致的“空洞”,减少了混凝土内部缺陷,提高了混凝土密实性,因此缺少粉体分散剂后混凝土强度降低。