



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102026932 B

(45) 授权公告日 2013.04.10

(21) 申请号 200980116825.7

*C04B 20/00* (2006.01)

(22) 申请日 2009.07.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08356110.0 2008.07.18 EP

CN 1260769 A, 2000.07.19, 说明书第1页倒数第2段, 第2页倒数第3段 - 第4页倒数第1段, 说明书第8页第2-4段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.11.10

审查员 张春荣

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/006670 2009.07.10

(87) PCT申请的公布数据

W02010/007534 EN 2010.01.21

(73) 专利权人 拉法基公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 P·福诺略萨 F·普赛尔

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限

公司 11314

代理人 程伟 王锦阳

(51) Int. Cl.

*C04B 18/08* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 5 页

(54) 发明名称

水性制剂

(57) 摘要

本发明提供一种水性泥浆;其制备方法;包含这种泥浆的混凝土;以及这种混凝土的制备方法,所述水性泥浆包含:不同于硅灰的微粒状的火山灰,所述火山灰包含80%以下的二氧化硅;和任选地,微粒状的基本上惰性的填料;所述泥浆的干物质含量为30%至90%;火山灰和填料的基本上所有的基本颗粒具有100微米以下的基本粒径;且所述颗粒具有15微米以下的平均粒径。

1. 一种水性泥浆,其包含:

- 不同于硅灰的微粒状的火山灰,所述火山灰包含 80% 以下的二氧化硅,以及
- 微粒状的基本上惰性的填料:

其中泥浆的干物质含量为 30 重量%至 90 重量%;火山灰和填料的基本上所有的基本颗粒具有 100 微米以下的基本粒径;且所述颗粒具有 15 微米以下的平均粒径。

2. 根据权利要求 1 所述的泥浆,其还包含超增塑剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的泥浆,其中所述火山灰包含 70%至 80%的无定形二氧化硅。

4. 根据前述权利要求任一项所述的泥浆,其中所述泥浆的干物质含量为 30 重量%至 70 重量%的火山灰和 70 重量%至 30 重量%的填料。

5. 根据前述权利要求任一项所述的泥浆,其中在所述泥浆中的基本颗粒的平均粒径为 5 微米以下。

6. 根据前述权利要求任一项所述的泥浆,其中总粒径范围为 0.05 微米至 100 微米。

7. 根据前述权利要求任一项所述的泥浆,其中所述填料的平均粒径 ( $d_1$ ) 与所述火山灰的平均粒径 ( $d_2$ ) 的比率为使得 ( $d_1$ ) 与 ( $d_2$ ) 之比大于或等于 7。

8. 一种如权利要求 1 所述的水性泥浆的制备方法,该方法包括在水中湿磨火山灰和任选地基本上惰性的填料。

9. 一种混凝土,其包含至多 30 重量%的如权利要求 1 所述的泥浆。

10. 一种如权利要求 9 所述的混凝土的制备方法,该方法包括混合如权利要求 1 所述的泥浆和混凝土基体的其他组分。

## 水性制剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及水性制剂,其包含微粒形式的火山灰和基本上惰性的填料,所述制剂可用于制备混凝土和灰泥。

[0002] 背景技术

[0003] 在 Lea' s Chemistry of Cement and Concrete (第四版,由 Arnold 出版)中记载了作为无机材料的天然或合成的火山灰,当其与氢氧化钙(石灰)或与可释放氢氧化钙的材料(例如波特兰水泥熔块)混合时,其在水中变硬。火山灰通常为硅质或硅质和铝质的材料,其独自地具有较少或不具有水泥价值,但是其能够在湿气的存在下在环境温度下与氢氧化钙发生化学反应以形成具有水泥性能的化合物。硅灰通常包含 80% 以上的二氧化硅,其非常广泛地用作火山灰,但是其变得日益昂贵。

[0004] 与填料相关的术语“基本上惰性的”是指填料基本上不具有火山灰的活性。

[0005] 本发明寻求提供水性制剂(泥浆),其包含微粒状的火山灰,所述火山灰包含 80% 以下的二氧化硅,所述制剂具有高的干物质含量、良好的流变性(例如为可泵送的)和/或良好的沉积特性(例如使得泥浆较少地经受火山灰的沉积和/或再附聚)。

[0006] 发明内容

[0007] 因此,本发明提供一种水性泥浆,其包含:

[0008] - 不同于硅灰的微粒状的火山灰,所述火山灰包含 80% 以下的二氧化硅,以及

[0009] - 微粒状的基本上惰性的填料:

[0010] 其中泥浆的干物质含量为 30 重量%至 90 重量%,优选 40%至 75%,火山灰和填料的基本上所有的基本颗粒具有 100 微米以下的基本粒径;且所述颗粒具有 15 微米以下的平均粒径。

[0011] 本发明的泥浆可主要由如上文所限定的水、火山灰和填料组成,或由如上文所限定的水、火山灰和填料组成。应该理解的是,在本发明的泥浆中的所有或基本上所有的基本颗粒具有 100 微米以下的粒径;存在少量但无关紧要数目的粒径大于指定值的颗粒不会显著影响泥浆的性能。在水性悬浮液中的微粒状材料,例如泥浆可包含单个的基本颗粒。单个颗粒可聚集在一起形成附聚体。附聚体可聚集在一起形成簇。除非另外指出,在本说明书和所附权利要求书中的粒径均为通过激光粒度测定仪测量的粒径。

[0012] 微粒状的火山灰优选地包含高百分比的无定形二氧化硅,例如 50 至 80%,更优选 70 至 80% 的无定形二氧化硅。为了实践的目的,结晶二氧化硅也可存在,其位于悬浮液中。

[0013] 含有 80% 以下二氧化硅的火山灰包括人造火山灰和天然火山灰。人造火山灰包括例如飞灰、谷壳灰、燃烧页岩和天然源的热活化材料。天然存在的火山灰包括:火山碎屑岩,其可为不胶结岩石(例如意大利火山灰、Tuffasche、Santorin 土和玻璃体流纹岩)和胶结岩石(例如沸石化材料,如 Trass 和凝灰岩)以及碎屑岩,其包括有机源的材料(例如硅藻土)和混合源的材料(例如硅藻泥岩和海绿云母细砂岩);也可使用火山灰的混合物。硅灰通常具有 80% 或更多的二氧化硅含量。在本发明中,火山灰不同于硅灰。而且,火山灰优选地不同于偏高岭土。

[0014] 微粒状的基本上惰性的填料可为例如研磨的天然碳酸钙 (GCC) (例如白垩、方解石、大理石或其他天然存在的碳酸钙)、沉淀的(又称作合成的)碳酸钙 (PCC)、碳酸钡、白云石、滑石、结晶二氧化硅、烟雾二氧化钛、氧化铁、氧化锰、二氧化钛、高岭土、粘土、云母、炉渣、硫酸钙、玄武岩、硫酸钡、氢氧化铝、铝土矿或其混合物。优选研磨的碳酸钙和沉淀的碳酸钙。

[0015] 填料优选具有 1 以上的 Moh 硬度。

[0016] 在本发明的泥浆中的干物质(即除了水之外的火山灰和填料)通常包含 20%至 100%的火山灰和 80%至 0%的填料,优选 20%至 80%的火山灰和 80%至 20%的填料,更优选 30%至 70%的火山灰和 70%至 30%的填料。

[0017] 基本颗粒的平均粒径优选为 10 微米以下,更优选为 5 微米以下。通过激光粒度测定仪在水中测量的总粒径范围通常为 0.05 微米至 100 微米。

[0018] 在泥浆中的固态干物质的 BET 表面积优选为 1 至 30 平方米/克,优选 1 至 20 平方米/克。

[0019] 在泥浆中的固态干物质的 Blaine 比表面积通常为 2000 至 15000 平方厘米/千克。

[0020] 为了制备本发明的微细泥浆,通常使用湿磨。本发明的湿磨寻求提供一种方法,其中:减少了附聚和/或结块;减少了碾磨过程中的温度升高;制得了具有窄粒度分布的单一材料(如火山灰)的单分散颗粒;和/或当火山灰和填料一起研磨时,通过减少火山灰的沉积和/或再附聚而稳定泥浆。

[0021] 根据本发明的进一步特征,本发明的泥浆通过在水中湿磨火山灰和基本惰性的填料的混合物而制得。碾磨机可为例如棒磨粉机、球磨机或冲击碾磨机。合适的碾磨机是已知的例如可获自 Netzsch 和 WAB 的那些。碾磨旨在制得具有高 BET 表面积、高 Blaine 表面积和/或小粒径的颗粒,所述三个参数提供了对颗粒细度的量度。BET 比表面积值反映了颗粒结构,Blaine 比表面积值反映了附聚体的分离,激光粒度测定提供了对附聚颗粒细度的量度。在本发明的泥浆中的高 Blaine 细度使得它们适合用于例如自紧密超高性能混凝土 (UHPC)。

[0022] 可在一个或多个阶段进行碾磨,这取决于起始材料和待获得的泥浆的所需性能。碾磨可影响研磨(以减小粒径)和/或均质化。

[0023] 在水性介质(通常为水)中进行湿磨。选择水性介质的 pH 以避免由于火山灰在碱性条件下的活化而引起的凝胶化或可能的硬化。碾磨过程可以是连续的或分批的。

[0024] 通常对碾磨机进行冷却以避免由于在碾磨过程中生成的热而导致的泥浆的过热。

[0025] 可通过除去水而浓缩通过碾磨获得的泥浆。这类除去(水)的已知方法包括任选地在减压下加热;使得泥浆沉积然后由表面除去液体;以及离心。

[0026] 本发明的泥浆优选为稳定的。在长期储存,例如超过一个月后,需要搅拌以再分散颗粒。

[0027] 在碾磨之前火山灰和填料可具有相似或不同的粒度。在碾磨之后火山灰和填料也可具有相似或不同的粒度。当在碾磨之前火山灰和填料具有相似的粒度时,它们在碾磨之后可具有不同的粒度,例如当火山灰和填料具有不同的硬度时。

[0028] 在本发明的泥浆中的火山灰和填料的颗粒区可相似但优选不同。粒度优选使得一

种材料（例如火山灰）的颗粒可占据另一材料的颗粒之间的空隙。当这发生时，泥浆中颗粒（干物质）的浓度可得以提高。具有相似尺寸的干的单分散颗粒的随机紧密填充的填充密度(C0)为大约0.60。当加入可填充在第一颗粒之间的空隙中的较小的第二组颗粒时，总填充密度得以增加。第一颗粒之间的间隙(1-0.6,即0.4)理想地以相似密度(0.6)进行填充,从而得到 $0.6 \times 0.4$ (即0.24)的另外的固体含量。总固体含量由此可达到0.84。当该原理应用于泥浆时,可以理解的是使用不同粒径的颗粒使得能够获得增加的固体含量。使用这种包含较少比例水的泥浆可在使用它们制备混凝土(特别是旨在具有低水/水泥(W/C)比的混凝土)时提供更多的灵活性。

[0029] 火山灰和填料的粒度测量可以相同或不同。

[0030] 在本发明的泥浆中,一种材料,例如惰性填料的平均粒径( $d_1$ )优选大于另一种材料,例如火山灰的平均粒径( $d_2$ )。

[0031]  $d_1 : d_2$ 的比率通常为使得( $d_1$ )大于或等于( $d_2$ ),优选( $d_1$ )与( $d_2$ )之比大于或等于5,更优选( $d_1$ )与( $d_2$ )之比大于或等于7。

[0032] 泥浆优选包含超增塑剂。超增塑剂可在碾磨开始时,在碾磨过程中,或者在碾磨之后,当获得所需的粒径时加入。超增塑剂通常在碾磨开始时加入。

[0033] 在本说明书和所附权利要求书中使用的术语“超增塑剂”应理解为既包含减水剂又包含超增塑剂,如在Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V. S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984中所述。

[0034] 减水剂被定义为添加剂,其使得混凝土的混合水的量通常降低10-15%以得到给定的可加工性。减水剂包括例如磺化木质素、羟基羧酸、碳水化合物和其他特定的有机化合物,例如甘油、聚乙烯醇、铝-甲基-硅酸钠、磺胺酸和酪蛋白。

[0035] 超增塑剂属于化学上不同于常规减水剂的新一类减水剂,且能够使得水含量降低大约30%。超增塑剂被广泛地分为四类:萘甲醛磺酸盐浓缩物(SNF)(通常为钠盐);或者三聚氰胺甲醛磺酸盐浓缩物(SMF);改性的木素磺化盐(MLS);及其他。更近期的超增塑剂包括多羧酸化合物,例如聚丙烯酸酯。超增塑剂优选为新一代超增塑剂,例如包含作为接枝链的聚乙二醇和主链上的羧酸官能(例如多羧酸醚)的共聚物。也可使用磷酸衍生物。还可使用聚羧酸-聚磺酸钠和聚丙烯酸钠。所需的超增塑剂的量通常取决于水泥的反应性。反应性越低,所需的超增塑剂的量越低。为了减少总碱含量,超增塑剂可作为钙盐而不是钠盐使用。

[0036] 其他添加剂可包含在本发明的组合物中,例如消泡剂(例如聚二甲基硅氧烷)。这些还包含溶液、固体形式或优选树脂、油或乳液形式的硅酮,优选在水中。更特别合适的是包含( $RSiO_{0.5}$ )和( $R_2SiO$ )结构部分的硅酮。

[0037] 在这些式中,R基团可为相同的或不同的,并优选为氢或具有1至8个碳原子的烷基,优选甲基。结构部分的数目优选为30至120。

[0038] 在最终水泥中的这种试剂的量通常为相对于水泥至多5重量份。

[0039] 本发明的泥浆优选包含粘度和/或屈服应力改性剂(通常用于增加粘度和/或屈服应力)。这类试剂包括:纤维素衍生物,例如水溶性纤维素醚,例如羧甲基钠、甲基、乙基、羟乙基和羟丙基醚;藻蛋白酸盐;和黄色素、角叉菜胶或瓜尔胶。可使用这类试剂的混合物。

[0040] 水溶性添加剂可在碾磨开始时,在碾磨过程中,或者在碾磨之后,当获得所需的粒径时加入。

[0041] 在碾磨以制备本发明的泥浆之前的惰性填料可以为颗粒状碳酸钙(例如研磨的或沉淀的)。其优选为研磨的碳酸钙。

[0042] 优选的 BET 表面积为 2-10 平方米/克,通常为 8 平方米/克以下,例如 4 至 7 平方米/克,优选 6 平方米/克以下。惰性填料可以为例如 **Durcal<sup>®</sup>** 1。

[0043] 在碾磨之前惰性填料可具有 5 微米以下,例如 1 至 4 微米的平均粒径。

[0044] 非火山灰可以为研磨的二氧化硅,例如石英,其具有 < 100 微米,优选 < 80 微米的粒径,例如可获自法国 Sifrac 的 C800,其基本上为非火山灰二氧化硅填料,并具有 1.3 微米的  $D_{90}$ 。

[0045] 在碾磨之前惰性填料也可以为沉淀的碳酸钙。单个(初级)颗粒通常具有大约 20 纳米的粒径。单个颗粒附聚成具有约 0.1 至 1 微米的(次级)粒径的簇。簇本身形成具有 1 微米以上的(三级)粒径的附聚体。在碾磨之前 BET 表面积(通过已知方法确定)可以为 20-40 平方米/克。

[0046] 在碾磨之前起始材料的浓度通常为 20 至 90%,优选 20 至 75%,更优选 20 至 60%。碾磨时间取决于起始材料和碾磨机的操作参数。固体材料在水性悬浮介质中的分散可进行大约半小时。碾磨可进行大约 2 小时。

[0047] 碾磨机可以在再循环模式下(其中将再循环产品例如经由储蓄槽返回至进料)或者在多程模式下(其中产品批量循环一次或多次)进行操作。通过合适的选择以下各项而优化碾磨:

[0048] 例如碾磨球的尺寸(这些越小,碾磨的颗粒越小);

[0049] 在碾磨的悬浮液中的固体的浓度(越稀释的悬浮液越适合碾磨);

[0050] 使用合适的研磨剂(例如超增塑剂),这确保了良好的抗絮凝作用以改进研磨的效力。

[0051] 本发明的泥浆可用于制备混凝土。以下在本说明书(包括所附权利要求书)中使用的术语“混凝土”也包括灰泥。混凝土可以为高性能混凝土(HPC),例如根据 C60/80,通常具有 50 至 100 兆帕的压缩强度,或者超高性能混凝土(UHPC),例如 **Ductal<sup>®</sup>**,通常具有大于 100 兆帕的压缩强度。混凝土还可以为自流平、自密实或自浇注的。混凝土也可以为低水泥含量混凝土或者常规混凝土,例如根据 C25/30。

[0052] 当泥浆用于制备混凝土混合物时,本发明寻求提供减少的获得设计流量或坍塌度所需的混合时间,改进的混合物的可加工性,和/或对于给定超细颗粒含量而言较高的强度(例如 HPC)。

[0053] 本发明还寻求提供一种制剂,其能适应可浇注混凝土混合物或可压制混凝土混合物(例如通过包含超增塑剂和/或另外的水)的制备;减少混合时间,已经被分散的超细材料;改进安全性,因为泥浆中的超细组分未分散至大气中,其中它们通过在制备混凝土混合物过程中可能的吸入而对健康构成危险;能够制备 UHPC 而不使用硅灰(其被认为是 UHPC 的关键组分)或制备 HPC;和/或能够制备混凝土混合物,其适合在热固化后提供良好的压缩强度(与 48 小时强度相比在固化后的强度可显著增加)。

[0054] 因此本发明提供混凝土的第一实施例,其包含至多 30 重量%的本发明的泥浆。混凝土的第一实施例可以包括例如以相对重量份计的如下组分:

[0055] 100 重量份的波特兰水泥;

[0056] 50 至 200 重量份的具有单一等级且 D10 至 D90 为 0.063 至 5 毫米的砂子,或者砂子的混合物(优选两种砂子),其中最细砂子具有 0.063 至 1 毫米的 D10 至 D90,最粗砂子具有 1 至 4 毫米的 D10 至 D90;

[0057] 至多 80 重量份的本发明的含火山灰的泥浆;以及

[0058] 优选地 0.1 至 10 重量份的减水超增塑剂。

[0059] 泥浆的量优选为至多 70 重量份,更优选为大约 30 重量份。

[0060] 砂子通常为硅砂、煅烧的铝土矿或颗粒状冶金残留物;细砂也可包含研磨的硬密矿物材料,例如研磨的玻璃化炉渣。优选的砂子混合物包括砂子的混合物(优选两种砂子),其中最细砂子具有 0.063 至 1 毫米的 D10 至 D90,最粗砂子具有 1 至 2 毫米的 D10 至 D90。

[0061] 本发明的混凝土的第一实施例可以为自浇注混凝土。

[0062] 总凝固收缩可以通过在加入泥浆之前在混合物中包含 2 至 8,优选 3 至 5,例如大约 4 份的生石灰、煅石灰或氧化钙而得以降低。

[0063] 本发明的混凝土的第一实施例还可以为高性能混凝土(HPC):这种混凝土通常具有 100 兆帕以上的压缩强度。

[0064] 本发明的泥浆还可以用于制备混凝土组合物的第二实施例,其包含以质量比例计的如下组分:

[0065] -0.2%至 25%的在超细粒径范围内的材料,其包含 D90 为 1 微米以下和/或 BET 比表面积为 5 平方米/克以上的颗粒;

[0066] -7%至 25%的选择的波特兰水泥,其包含 D90 为 30 微米以下的颗粒;

[0067] -8%至 40%的在细粒径范围内的不同于水泥的材料,其包含 D10 和 D90 为 1 微米至 120 微米,并具有 5 平方米/克以下的 BET 比表面积的颗粒;以及

[0068] -20%至 60%的平均粒径范围内的材料,其包含 D10 和 D90 为 120 微米至 5 毫米的颗粒。

[0069] 表述“选择的波特兰水泥”是指例如对水泥进行制备操作从而使得颗粒具有给定的粒度等级,例如与获得常规波特兰水泥所提供的碾磨相比更强的碾磨,选择或分筛,例如通过筛分或气动选择。

[0070] 混凝土组合物的第二实施例具有高的早压缩强度,在短期内,特别是在 48 小时后大于或等于 50 兆帕。组合物满足了制备超高性能混凝土,且具有减少的相关二氧化碳排放的需要。实际上,用于制备超高性能混凝土的(特别是)熔块的水泥的量低于通常用于制备常规超高性能混凝土的量。

[0071] 混凝土组合物的第二实施例优选包含以质量比例计的如下组分:

[0072] -10%至 20%的在超细粒径范围内的材料;

[0073] -10%至 20%的选择的波特兰水泥;

[0074] -12%至 33%的在细粒径范围内的材料;

[0075] -35%至 55%的平均粒径范围内的材料。

[0076] 混凝土组合物的第二实施例还可包含在较大粒径范围内的材料,其包含 D10 为 5 毫米以上的颗粒。

[0077] 根据本发明的一个具体实施方案,混凝土组合物的第二实施例包含以质量比例计的如下组分:

[0078] -0.1%至 20%的在超细粒径范围内的材料;

[0079] -3%至 20%的选择的波特兰水泥;

[0080] -3.5%至 32%的在细粒径范围内的材料;

[0081] -8%至 48%的在平均粒径范围内的材料;以及

[0082] -20%至 60%的在较大粒径范围内的材料。

[0083] 构成混凝土组合物的第二实施例的材料以颗粒形式存在,即单一成分的材料。粒径分布使得有可能将组分分成几个“粒径范围”,即分成基本上分开的区域。

[0084] 因此,超细粒径范围的由如下构成:

[0085] (i)D90 为 1 微米以下的颗粒,或者

[0086] (ii)BET 比表面积为 5 平方米/克以上的颗粒,或者

[0087] (iii)D90 为 1 微米以下且 BET 比表面积为 5 平方米/克以上的颗粒。

[0088] 细粒径范围对应于 D10 和 D90 为 1 微米至 120 微米,且 BET 比表面积为 5 平方米/克以下的一组颗粒。平均粒径范围对应于 D10 和 D90 为 120 微米至 5 毫米的一组颗粒。较大粒径范围对应于 D10 为 5 毫米以上的一组颗粒。

[0089] D90,又称为  $D_{.90}$ ,对应于粒径分布的第 90 百分位数,即颗粒的 90%小于 D90,10%大于 D90。类似地,D10,又称为  $D_{.10}$ ,对应于粒径分布的第 10 百分位数,即颗粒的 10%具有小于 D10 的尺寸,90%具有大于 D10 的尺寸。

[0090] 换句话说:至少 80%的在细粒径范围内的颗粒(优选至少 90%,特别优选至少 95%,或者甚至至少 99%)具有 1 微米至 120 微米的尺寸;至少 80%的在平均粒径范围内的颗粒(优选至少 90%,特别优选至少 95%,或者甚至至少 99%)具有 120 微米至 5 毫米的尺寸;至少 90%的在较大粒径范围内的颗粒(优选至少 95%,或者甚至至少 99%)具有 5 毫米以上的尺寸;以及根据对应于以上(i)和(iii)情形的具体实施方案,至少 90%的在超细粒径范围内的颗粒(优选至少 95%,特别优选至少 99%)具有 1 微米以下的尺寸。由此,四个粒径范围(超细、细、平均和较大)对应于基本上分开的尺寸区域。

[0091] 一组颗粒的 D10 或 D90 通常可通过激光粒径分析(对于 63 微米以下的颗粒)或者通过筛分(对于 63 微米以上的颗粒)加以确定。

[0092] BET 比表面积为颗粒的总真实表面积的量度,其考虑了起伏、不规则性、表面或内部空穴以及孔隙率的存在。

[0093] 根据一个可选择的具体实施方案,在细和超细范围内的颗粒的尺寸之间可存在重叠,即 10%以上的分别在超细和细范围内的颗粒可处于相同的尺寸范围内。

[0094] 其中超细和细范围的区别仅在于颗粒的 BET 比表面积而不在于颗粒的尺寸的情况的实施例可为其中超细颗粒由水合水硬性粘合剂研磨物构成的实施例。在该实施例中,对于 100 平方米/克数量级的比表面积(由于该材料的孔隙率),超细颗粒可具有 10 微米数量级的尺寸。

[0095] 在如上所限定的混凝土的第二实施例的组合物中,水泥为波特兰水泥,其选自标

准 CPA 型（人造波特兰水泥）波特兰水泥，特别地选自在欧洲标准 EN 197-1 中所述的水泥。有可能使用例如 CEM1 或 CEM2 52.5N 或 R 或 PM（对于海洋建筑物）水泥或者 PMES（对于海洋建筑物，硫酸化水）。水泥可以为 HRI 类型（高初始强度）。在某些情况下，特别是对于 CEM2 型，波特兰水泥不是由纯的熔块构成，而是以至多 37% 的量与至少一种另外的材料（炉渣、火山灰、飞灰、煅烧的片岩、石灰等）掺合后提供。在这些情况中，上述的水泥量更特别地对应于熔块量，而将另外的材料视为相关粒径范围之一。

[0096] 较大粒径范围可包括附聚体和 / 或砂砾和 / 或砾石和 / 或石屑。

[0097] 平均粒径范围可以特别地包括砂子或细砂。

[0098] 细粒径范围可以包括一种或多种选自飞灰、火山灰（天然或人造）、石灰石粉末、硅质粉末、石灰、硫酸钙（特别是无水或半水合形式的硫酸钙）、炉渣的材料。

[0099] 词语“填料”往往用于表示细粒径范围的大部分材料。

[0100] 超细粒径范围可以包括选自如下的材料：石灰石粉末、沉淀的碳酸盐、天然和人造的火山灰、浮石、研磨的飞灰、水合或碳酸化的硅质水硬性粘合剂研磨物、及其混合物或其共研磨物，以干燥或水性悬浮液形式。特别地，在超细粒径范围内的材料基本上不包括硅灰。术语“基本上不”是指硅灰的量低于超细粒径范围的材料总量的 1 重量%。

[0101] 术语“水合硅质水硬性粘合剂研磨物”特别地表示在文献 FR2708592 中描述的产品。

[0102] 任何标准增塑剂（或者超增塑剂）可以有利地加入本发明的混凝土组合物的第二实施例中，优选地以 0.05 至 3%，优选 0.5 至 2% 的浓度，该浓度以增塑剂的干提取物与混凝土组合物的质量的质量比表示。增塑剂的量还确定为糊剂的所需品质的函数，这尤其取决于是否需要自密实混凝土。坍塌度测量使得有可能确定应用于制剂中的增塑剂的类型和数量。

[0103] 本发明的混凝土的第二实施例通过混合本发明的泥浆与水泥、水、在平均粒径范围内的材料以及如果需要在较大粒径范围内的材料而制得。

[0104] 因此，对于本发明的混凝土的第二实施例而言，W/B 比率，其中 W 表示水的量，B 表示粘合剂的量（混合物的材料（波特兰水泥 + 细粒径范围））相对于标准混凝土得以降低，且通常为 0.1 至 0.5，优选 0.13 至 0.30。由于存在少量的水泥，W/C 比率（其中 W 表示水的量，C 表示水泥的量）大于标准混凝土的情况。W/C 比率优选为 0.2 至 2，特别优选 0.5 至 1。

[0105] 对于本发明的混凝土的第二实施例而言，混合水的量为 150 至 300 升 / 立方米，优选 180 至 250 升 / 立方米。

[0106] 根据一个具体实施方案，根据本发明配制的混凝土的第二实施例的组合物为涉及的不同参数（材料及其浓度的选择）综合优化的结果，从而保证优化的填充（选择粒径和选择掺合物），优化的水合化学（实际上许多组分参与反应：石灰石粉末、飞灰等），和优化的需水量。

[0107] 本发明的混凝土的第二实施例的组合物在混合后 48 小时具有大于或等于 50 兆帕的压缩强度，和 / 或在混合后 28 天具有大于或等于 100 兆帕的压缩强度，和 / 或在混合后以及在固化处理（例如在硬化后在 20°C 下 2 天，然后在 90°C 下 2 天）后具有大于或等于 120 兆帕的压缩强度。

[0108] 本发明的不同目的和优点通过完全优化所有制剂参数而获得,特别是通过:

[0109] - 开发具有划分为分开的粒径范围,特别是细范围、平均范围、较大范围和超细范围的材料的混凝土组合物,这使得不同颗粒的填充得以优化;

[0110] - 除水泥之外存在属于细粒径范围的非水泥粘合剂材料,其可相对于水泥为大部分且对其的选择及比例进行优化;

[0111] - 使用能够起到水硬性粘合作用的超细成分,特别是与火山灰反应的成分;

[0112] - 调节需水量;

[0113] - 优化不同的添加剂。

[0114] 优选地,本发明的混凝土为流体或自密实混凝土。

[0115] 本发明的混凝土可通过本领域技术人员已知的方法制备,包括混合泥浆、固体化合物和水,成型(例如模塑、浇注、注入、泵送、挤出或压延)和硬化。

[0116] 本发明还涉及由硬化的混凝土制得的物体,其包括:

[0117] -10 至 200 千克/立方米,优选 20 至 100 千克/立方米的如上所定义的在超细粒径范围内的材料;

[0118] - 选择的波特兰水泥水合物,其量对应于 130 至 350 千克/立方米,优选 150 至 300 千克/立方米的波特兰水泥的量;

[0119] -200 至 600 千克/立方米,优选 300 至 500 千克/立方米的如上所定义的在细粒径范围内的材料;

[0120] -500 至 800 千克/立方米,优选 500 至 700 千克/立方米的如上所定义的在平均粒径范围内的材料;以及

[0121] -500 至 1300 千克/立方米,优选 800 至 1100 千克/立方米的如上所定义的在较大粒径范围内的材料。

[0122] 本发明的水泥可包括金属和/或有机纤维,例如用于制备本发明的第一和第二混凝土。纤维的重量通常为 15 至 25 份/100 份水泥。以相对于最终凝固混凝土的体积表示的金属纤维的量通常为 4% 以下,例如 0.5 至 3.5%,优选大约 2%。基于相同基准表示的有机纤维的量优选为 2 至 4.5%。混凝土通常是按重量分批处理的,添加剂的重量以相对于水泥的重量而非混凝土的总重量表示。在每立方米的包含金属纤维的混凝土的第一实施例中的水泥重量为大约 750 千克/立方米。相对于水泥重量的金属纤维的重量优选为 120 至 170 千克/立方米,更优选大约 160 千克/立方米。在每立方米的包含有机纤维的混凝土的第一实施例中的水泥重量为大约 700 千克/立方米。相对于水泥重量的有机纤维的重量优选为 25 至 60 千克/立方米,更优选大约 55 千克/立方米。当包含这类纤维时,本发明的混凝土优选为超高性能混凝土;这类混凝土通常具有 100 兆帕以上,优选 150 兆帕以上的压缩强度。

[0123] 金属纤维通常选自钢纤维,例如高强度钢纤维、无定形钢纤维或不锈钢纤维。任选地,钢纤维可以用如铜、锌、镍(或它们的合金)的非铁金属涂布。

[0124] 金属纤维的单个长度(l)通常为至少 2 毫米,优选 10-30 毫米。l/d 比率(d 为纤维的直径)通常为至少 30,优选至多 100。

[0125] 可使用具有可变几何的纤维:它们在末端可以为卷曲的、皱状的或钩状的。纤维的粗糙度也可以变化和/或可以使用具有可变横截面的纤维;所述纤维可通过任何合适的技

术获得,包括通过编织或接缆数个金属线以形成绞合组件。

[0126] 在纤维与基体之间的粘合可通过数种方式(可单独或结合使用)得以促进。

[0127] 根据第一种方式,在水泥质基体中的金属纤维的粘合可通过处理纤维表面而得以促进。该纤维处理可通过一种或多种如下方法进行:纤维刻蚀;或者将无机化合物沉积在纤维上,特别是通过沉积二氧化硅或金属磷酸盐。刻蚀例如可通过将纤维与酸接触并接着通过中和而进行。

[0128] 二氧化硅可以通过将纤维与如硅烷、硅酸酯(siliconate)或硅溶胶的硅化合物接触而得以沉积。应该理解的是二氧化硅或磷酸盐基本上被限制于混凝土基体中的金属纤维的表面上,而并非均匀分散于基体中。

[0129] 磷化处理是已知的,且描述在例如 G. LORIN 的题为“The Phosphatizing of Metals”(1973), Pub. Eyrolles 的文章中。

[0130] 通常,金属硫酸盐使用磷化法沉积,其包括将预酸洗的金属纤维引入包含金属磷酸盐(优选磷酸锰或磷酸锌)的水性溶液中,然后过滤溶液以回收纤维;然后清洗纤维、中和并再次清洗。与通常的磷化法不同,获得的纤维不必进行油脂型涂饰;然而它们可以任用地用添加剂浸渍从而提供防腐蚀保护或者使得它们更易于用水泥质介质进行加工。磷化处理还可通过在纤维上涂布或喷涂金属磷酸盐溶液而进行。

[0131] 根据第二种方式,可通过将一种或多种选自沉淀的碳酸钙、在水性溶液中的聚乙烯醇、胶乳或其混合物的化合物引入组合物来促进纤维粘合至水泥质基体。

[0132] 有机纤维包括聚乙烯醇纤维(PVA)、聚丙烯腈纤维(PAN)、聚乙烯纤维(PE)、高密度聚乙烯纤维(HDPE)、聚丙烯纤维(PP)、均聚物或共聚物、聚酰胺或聚酰亚胺纤维、芳族聚酰胺纤维和碳纤维。也可以使用这些纤维的混合物。在本发明中使用的有机增强纤维可以分为:高模量反应性纤维、低模量非反应性纤维和反应性纤维。例子包括非反应性 HDPE 纤维,其模量通常高于混凝土基体的模量、非反应性聚酰胺纤维(PA),其模量通常低于混凝土基体的模量,以及 PVA 纤维,其能够与混凝土基体反应。在本说明书(包括所附权利要求书)中使用的术语“模量”是指杨氏模量(弹性模量)。

[0133] 还可以使用金属和有机纤维的混合物:由此获得“杂化”复合材料,其机械性能可根据所需性能(弹性和冷加工以及后峰性能)进行调节。

[0134] 有机纤维的存在使得有可能改变混凝土对热或火的性能。

[0135] 有机纤维的熔融使得有可能形成通路,当混凝土暴露于高温时,压力下的蒸汽或水可通过该通路逸出。

[0136] 杂化金属和有机增强成分可以通过结合具有各种性质和/或长度的纤维而制得。例子包括短 PVA 有机纤维(6 毫米)和长金属纤维(13 毫米),其可显示增强协同效应;PVA 或 HDPE 短纤维(6 毫米)和 PVA 长纤维(20 毫米)、短钢帘线(5 毫米)和 PVA 长纤维(20 毫米)。

[0137] 有机纤维可以作为单股或多股存在;单股或多股的直径优选为 10 微米至 800 微米。有机纤维还可以以织造或非织造结构的形式或者以包含不同细丝的杂化股的形式使用。

[0138] 有机纤维的单个长度优选为 5 毫米至 40 毫米。

[0139] 有机纤维的量通常为使得它们的体积在凝固后为混凝土体积的 1%至 8%,优选

为 5% 以下。使用的有机纤维的最佳量通常取决于纤维几何, 它们的化学特性和它们的内在机械性能 (例如弹性模量、流动阈值、机械强度)。

[0140]  $L/\Phi$  的比率 ( $\Phi$  为纤维直径,  $L$  为长度) 通常为至少 30, 且优选至多 300。

[0141] 使用具有不同性能的纤维的共混物使得包含它们的混凝土的性能得以改变。

[0142] 聚合物纤维对混凝土基体的粘合可通过单独或结合使用的各种方法得以促进。通过使用反应性纤维促进粘合; 粘合可通过对混凝土的热处理, 例如通过固化得以提高。粘合也可通过对纤维的表面处理而得以促进。

[0143] 纤维至水泥基体的粘合可通过在混凝土组合物中包含选自如下的化合物而得以促进: 沉淀的碳酸钙; 聚乙烯醇的水性溶液; 磷酸盐; 胶乳; 表面活性剂 (例如消泡剂或湿润剂); 或其混合物。

[0144] 纤维的平均长度  $L$  与砂子的粒径  $D$  的比率  $R$  通常为至少 5, 特别是当砂子具有 1 毫米的最大粒径时。

[0145] 在本发明的混凝土中的水泥可以为例如根据 ENV 197-1 的 I、II、III、IV 或 V 型水泥, 或者可以为用于制备灰泥的砌筑水泥。波特兰水泥包括炉渣; 硅灰; 火山灰; 飞灰; 页岩残渣; 石灰石; 和复合水泥。用于本发明的优选的水泥为 CEM I。

[0146] 根据本发明用于水泥的水 / 粘合剂的比率可随火山灰和填料的量和种类而变化。水 / 粘合剂的比率 ( $W/B$ ) (其中  $W$  为水的重量,  $B$  为用于本发明的混凝土的水泥和火山灰的组合重量) 可随火山灰和填料的量和类型而变化。水 - 粘合剂的比率通常为大约 0.7 以下, 例如大约 0.6 以下, 且为大约 0.08 以上; 其通常为 0.08 至 0.3, 优选 0.13 至 0.25, 例如大约 0.2。水 / 粘合剂的比率可使用例如减水剂和 / 或超增塑剂进行调节。

[0147] 在使用本发明的泥浆制备混凝土混合物时, 泥浆通常在聚集体之后加入或者加入预混料。泥浆可提供所有所需的水或者如果需要可以加入更多的水。在制备 UHPC 时, 所需的所有水可由泥浆提供; 对于 HPC 可单独地或通过使用更稀释的泥浆而加入更多的水。

[0148] 可采用例如以下的混合顺序: 混合基体的粉状成分; 引入泥浆和部分 (例如一半) 掺合物; 混合; 引入剩余部分的掺合物; 混合; 引入增强纤维和另外的成分; 混合。混凝土的第一和第二实施例可经受固化以改进其机械性能。固化通常在环境温度 (例如 20°C 至 90°C), 优选 60°C 至 90°C 的温度下进行。固化温度在环境压力下应小于水的沸点。固化温度通常为 100°C 以下。高压处理 (其中固化在加压下进行) 允许使用较高的固化温度。

[0149] 固化时间可以为例如 6 小时至 4 天, 优选大约 2 天。固化可以在凝固之前或之后 (优选在凝固开始后至少一天), 优选在 20°C 下在混凝土 (其老化 2 天至大约 7 天) 上开始。

[0150] 固化可以在干或湿条件下或者在交替这两种环境的循环中进行, 例如在潮湿环境下固化 24 小时, 接着在干燥环境下固化 24 小时。

[0151] 混凝土的第一和第二实施例可以为通过粘合线或通过粘合钢筋束 (tendons) 的预张的, 或者为通过单个非粘合钢筋束或通过电缆或通过鞘或条的后张的, 所述电缆包括线组件或包括钢筋束。

[0152] 预加应力, 无论是以预张形式或是以后张形式, 特别好地适合由本发明的混凝土制得的产品。

[0153] 金属预加应力电缆具有非常高的未充分利用的拉伸强度, 因为包含它们的基体的

脆性不允许优化混凝土结构元件的尺寸。

[0154] 由于该机械强度的增加而获得的体积上的减少使得能够制备预制元件。因而有可能因其轻巧而具有易于运输的长跨度混凝土元件,这特别好地适合大型结构的建造,其中广泛利用后张。在这种类型结构的情况中,就工地持续时间和组装而言,该解决方法提供特别有利的节约。

[0155] 此外,在热固化的情况中,预张或后张的使用显著降低收缩。

#### 附图说明

[0156] 通过以下非限制性的实施例以及附图 1 至 5 阐述本发明,其中附图 1 至 4 显示了泥浆的粒径分布。图 5 显示了平板的抗弯强度相对于变形的演变(实线 E),并说明了使用 YaLi 火山灰泥浆的组合物的延展性能。

#### 具体实施方式

[0157] 在包括所附权利要求书的本说明书中:

[0158] 在 20°C 下湿固化两天,接着在 90°C 下湿固化 2 天之后,在直径为 7 厘米,高度为 14 厘米的圆柱形测试样品上测量压缩强度值;施加于样品的力在测试过程中以 3.85 千牛/秒的速率增加;

[0159] 在如对于压缩强度值所述的湿固化之后,在棱柱状测试样品(在两个点支撑,测量尺寸为 4x4x16 厘米)上测量抗弯强度,在中部施加力;施加于样品的力在测试过程中以 0.05 千牛/秒的速率增加;

[0160] 除非特别说明,百分比以重量计;

[0161] 材料的表面积通过如下进行测量:

[0162] BET 法,使用 Beckman Coulter SA 3100 装置,其中氮气作为吸附气体;或者

[0163] Blaine 表面积根据欧洲标准 EN 196-6,使用 Blaine Euromatest Sintco 装置,在 20°C 和不超过 65% 的相对湿度下测量;

[0164] 在测量表面积之前,泥浆样品在 50-150°C 的温度下在烘箱中干燥至恒重(然后研磨干燥产品以制备粉末,所有粉末均能够通过 80 微米筛子);

[0165] 坍塌度值(动态,带冲击-通常为 20-,以大约 1 秒的时间间隔,或者静态无冲击)在圆形冲击台(直径 300 毫米,厚度 5.9 毫米,重量约 4.1 千克)上测量,下降大约 12 毫米。测试样品(500 毫升)使用高 50 毫米、顶部直径 70 毫米、底部直径 100 毫米的扁平圆锥形模具制备;静态值(无冲击)在脱模后在样品停止移动后测量;以及

[0166] 细颗粒(100 纳米至 100 微米)的平均粒径和分布使用 Malvern Mastersizer 2000 通过激光粒度测定仪测量(测量在稀释的样品上进行)。

[0167] 通过以下非限制性实施例说明本发明。在实施例中,所用材料可获自如下供应商:

[0168] Durcal 1 Omya, 法国

[0169] Durcal 1 具有大约 5 平方米/克的 BET 值。

[0170] Durcal 5 Omya, 法国

[0171] 超增塑剂 F2 Chryso, 法国

- [0172] HTS 水泥 Lafarge France Le Teil 水泥。
- [0173] 砂子 Be01 Sifracco, 法国
- [0174] 硅灰 (NS980) SEPR, 法国
- [0175] 硅灰 (971U) ELKEM, 挪威
- [0176] 实施例 1
- [0177] 泥浆使用 LME1 (Netzsch) 碾磨机制备。碾磨机包括卧式罐, 在该卧式罐内部, 配有穿孔盘的搅拌轴搅动一床的单峰 (monomodal) 陶瓷球, 所述陶瓷球的直径可根据所需的碾磨的需要进行选择 (最小尺寸 :0.4 毫米)。在罐端的笼系统可以使球和产品初次分离。安排在罐中心的第二静态分离系统包括具有 0.1 毫米开口的筒。碾磨机可以在再循环模式下 (其中将再循环产品经由储蓄槽直接返回至进料) 或者在 多程模式下 (其中产品批量循环一次或多次) 进行操作。通过合适的选择以下各项而优化碾磨:
- [0178] 碾磨球的尺寸 (这些越小, 碾磨的颗粒越小);
- [0179] 在碾磨的悬浮液中的固体的浓度 (越稀释的悬浮液越适合碾磨);
- [0180] 使用合适的研磨剂 (超增塑剂), 这确保了良好的抗絮凝作用以改进研磨的效力。
- [0181] 以已知的方式研磨 YaLi 火山灰以制备粒径为 80 微米以下 (所有材料通过 80 微米筛子) 的起始材料。
- [0182] 然后碾磨由此制备的起始材料以制备 6 升包含 30% 固体材料的泥浆。
- [0183] 使用氧化锆 / 二氧化硅 04/06 毫米的球。
- [0184] 加载水平为 80% (大约 1400 克)。
- [0185] 具有再循环的碾磨进行 5 小时。
- [0186] 碾磨速度 2500tpm
- [0187] 压力 0.1 巴
- [0188] 安培数 3.5A
- [0189] 泵速 2.5
- [0190] 泥浆排出量 650 克 / 分钟
- [0191] 将经碾磨的产品静置 4 周, 接着抽吸表面水以得到包含 58.7% 固体物质的泥浆产品。
- [0192] 泥浆的粒径分布在稀释的样品上测量, 所得结果通过图 1 中的虚线 A1 显示。在横坐标上绘制以微米计的粒径, 在纵坐标上绘制体积%。在湿磨之前 YaLi 火山灰的粒径分布以实线 A2 显示。
- [0193] 实施例 2
- [0194] 所用程序与在实施例 1 中所述程序类似。
- [0195] 以已知的方式研磨 Jojobera 飞灰以制备粒径为 80 微米以下的起始材料。然后使用 Netzsch 碾磨机碾磨由此制得的起始材料以制备 6 升包含 30% 固体材料的泥浆。
- [0196] 使用氧化锆 / 二氧化硅 04/06 毫米的球。
- [0197] 加载水平为 80% (大约 1400 克)。
- [0198] 具有再循环的碾磨进行 3 小时。
- [0199] 碾磨速度 2500tpm
- [0200] 压力 0.2 巴

- [0201] 安培数 3.5A
- [0202] 泵速 2
- [0203] 泥浆排出量 560 克 / 分钟
- [0204] 将制得的泥浆静置 4 周,接着抽吸表面水以得到包含 52.3% 固体物质的泥浆产品。
- [0205] 泥浆的粒径分布在稀释的样品上测量,所得结果通过图 2 中的虚线 B1 显示。在横坐标上绘制以微米计的粒径,在纵坐标上绘制体积%。在湿磨之前 Jojobera 飞灰的粒径分布以实线 B2 显示。
- [0206] 实施例 3
- [0207] 泥浆用 SEPR 的硅灰 NS980 和石灰石填料 (Durcal 1) 制备。粉末混合物包含 40% 的硅灰和 60% 的石灰石填料。以已知的方式研磨粉末混合物以制备粒径为 80 微米以下的起始材料。然后使用 Netzsch 碾磨机碾磨由此制得的起始材料以制备 6 升包含 30% 固体材料的泥浆。
- [0208] 使用氧化锆 / 二氧化硅 04/06 毫米的球。
- [0209] 加载水平为 80% (大约 1400 克)。
- [0210] 具有再循环的碾磨进行 45 分钟。
- [0211] 碾磨速度 2500tpm
- [0212] 压力 0.3 巴
- [0213] 安培数 3.5A
- [0214] 泵速 2.5
- [0215] 泥浆排出量 760 克 / 分钟
- [0216] 将制得的泥浆静置 4 周,接着抽吸表面水以得到包含 58.5% 固体物质的泥浆产品。更精确地,该泥浆包含 22.72% 的硅灰、33.98% 的石灰石填料、1.76% 的超增塑剂 (F2) 和 41.54% 的水。
- [0217] 泥浆的粒径分布在稀释的样品上测量,所得结果通过图 3 中的实线 C1 显示。在横坐标上绘制以微米计的粒径,在纵坐标上绘制体积%。
- [0218] 实施例 4
- [0219] 泥浆用 ELKEM 的硅灰 971U 和石灰石填料 (Durcal 1) 制备。粉末混合物包含 40% 的硅灰和 60% 的石灰石填料。以已知的方式研磨粉末混合物以制备粒径为 80 微米以下的起始材料。然后使用 Netzsch 碾磨机碾磨由此制得的起始材料以制备 6 升包含 30% 固体材料的泥浆。
- [0220] 使用氧化锆 / 二氧化硅 04/06 毫米的球。
- [0221] 加载水平为 80% (大约 1400 克)。
- [0222] 具有再循环的碾磨进行 45 分钟。
- [0223] 碾磨速度 2500tpm
- [0224] 压力 0.2 巴
- [0225] 安培数 3.5A
- [0226] 泵速 2.5
- [0227] 泥浆排出量 850 克 / 分钟

[0228] 将制得的泥浆静置 4 周,接着抽吸表面水以得到包含 54.5% 固体物质的泥浆产品。更精确地,该泥浆包含 20.92% 的硅灰、31.36% 的石灰石填料、2.27% 的超增塑剂 (F2) 和 45.45% 的水。

[0229] 泥浆的粒径分布在稀释的样品上测量,所得结果通过图 4 中的实线 D1 显示。在横坐标上绘制以微米计的粒径,在纵坐标上绘制体积%。

[0230] 对于制备实施例 3 和 4 的含硅灰的泥浆而言,超增塑剂的使用是必须的。相反地,制备实施例 1 和 2 的分别含 Yali 火山灰和 Jojobera 飞灰的泥浆无需超增塑剂。

[0231] 实施例 5

[0232] 使用在实施例 1 和 2 中制备的泥浆代替混凝土混合物中的硅灰,

[0233] 其具有如下组成:

[0234]	相对量
[0235] 水泥 (HTS)	1
[0236] 泥浆 (以干物质表示)	0.25
[0237] 填料 (Durcal 5)	0.3
[0238] 砂子 (BE 01)	1.37
[0239] 掺合物 (F2)	0.04
[0240] W/C	0.21

[0241] 混合在 Rayneri 混合器中进行。

[0242] 获得如下结果:

[0243]

	W/C	涂抹 (毫米)		流动时间 (秒)
		静态	在冲击之后	
获自实施例 1 的 Yali 泥浆	0.21	245	270	127
获自实施例 2 的 Jojobera 泥浆	0.21	245	265	142

[0244]

	W/C	凝固时间		压缩强度 (兆帕)		在热固化之后的抗弯强度 (兆帕)
		开始	结束	48 小时	在热固化之后	
获自实施例 1 的 Yali 泥浆	0.21	5 小时 00	-	108	209	28.3
获自实施例 2 的 Jojobera 泥浆	0.21	8 小时 50	15 小时 50	114	200	26.3

[0245] 实施例 6

[0246] 使用在实施例 3 中制备的泥浆代替混凝土混合物中的硅灰,其具有如下组成:

[0247] 相对量

- [0248] 水泥 (HTS) 1
- [0249] 泥浆 (以干物质表示) 0.23
- [0250] 填料 (Durcal 5) 0.3
- [0251] 砂子 (BE 01) 1.37
- [0252] 掺合物 (F2) 0.04
- [0253] W/C 0.21
- [0254] 混合在 Rayneri 混合器中进行。
- [0255] 实施例 7
- [0256] 使用在实施例 4 中制备的泥浆代替混凝土混合物中的硅灰, 其具有如下组成:
- [0257] 相对量
- [0258] 水泥 (HTS) 1
- [0259] 泥浆 (以干物质表示) 0.21
- [0260] 填料 (Durcal 5) 0.3
- [0261] 砂子 (BE 01) 1.37
- [0262] 掺合物 (F2) 0.04
- [0263] W/C 0.21
- [0264] 混合在 Rayneri 混合器中进行。
- [0265] 对于实施例 6 和 7 获得如下结果:
- [0266]

	W/C	涂抹 (毫米)		流动时间 (秒)
		静态	在冲击之后	
获自实施例 3 的泥浆	0.21	240	260	142
获自实施例 4 的泥浆	0.21	220	240	136

[0267]

	W/C	凝固时间		压缩强度 (兆帕)		在热固化之后的抗弯强度 (兆帕)
		开始	结束	48 小时	在热固化之后	
获自实施例 3 的泥浆	0.21	11 小时 30	17 小时 30	96.6	192	23.3
获自实施例 4 的泥浆	0.21	19 小时 00	24 小时 30	78.2	196	24.8

[0268] 由实施例 1 和 2 的泥浆制得的混凝土在热固化之后的抗弯强度高于由实施例 3 和 4 的泥浆制得的混凝土在热固化之后的抗弯强度。

[0269] 对于制备由实施例 3 和 4 的泥浆制得的混凝土, 为了获得相似的静态涂抹, 超增塑剂的加入是必须的, 尽管实施例 3 和 4 的泥浆已经包含超增塑剂。

[0270] 由实施例 1 和 2 的泥浆制得的混凝土的凝固开始时间低于由实施例 3 和 4 的泥浆制得的混凝土的凝固开始时间。由实施例 1 和 2 的泥浆制得的混凝土在 48 小时的压缩强

度高于由实施例 3 和 4 的泥浆制得的混凝土在热固化之后的压缩强度。

[0271] 实施例 8

[0272] 利用在实施例 1 中所述的 Yali 火山灰泥浆制备用耐碱玻璃纤维增强的超高性能混凝土。在将该泥浆加入混凝土组合物（如下所示）之前，通过蒸发液体将泥浆浓缩为 70 重量%的最终固体浓度。组合物在 Rayneri 混合器中通过首先充分匀质化灰泥（即水泥、泥浆、砂子、超增塑剂和水），然后在混合程序结束时加入纤维而进行混合。

[0273]

组分	用量（千克/立方米）	相对量（以重量计）
白水泥	708	1.00
Yali 火山灰泥浆（以干物质表示）	354	0.50
砂子	1012	1.43
超增塑剂	32	0.046
玻璃纤维（6 毫米）	46	0.066
W/C	198	0.28

[0274] 然后将新鲜混凝土混合物浇铸成圆柱形模具（70 毫米直径）或平板模具（尺寸为 500×450×20 毫米）。使圆柱体经受压缩强度测试，使平板经受四点弯曲测试。在水泥与水接触后 24 小时将所有样品脱模。将脱模试样在 20℃和 100%相对湿度下存储。在 28 天之后，在测试前将平板试样切成 3 片（尺寸为 450×145×20 毫米）。

[0275] 混合物的其他相关性能汇总示于下表中。

[0276]

性能	值
压缩强度, 28 天（兆帕）	180.7±3.5
抗弯强度, 28 天（兆帕）	21.1±2.0
涂抹, 在 20 次冲击之后（毫米）	230
凝固时间 - 开始（小时 / 分）	06:30
凝固时间 - 结束（小时 / 分）	12:00

[0277] 使用水硬性 DARTEC HA 250 (Zwick) 装置在四点弯曲测试中确定平板的延展（即挠曲 - 硬化）性能。图 5 显示了平板的抗弯强度相对于变形的演变（实线 E），并说明了使用 Yali 火山灰泥浆的组合物的延展性能。

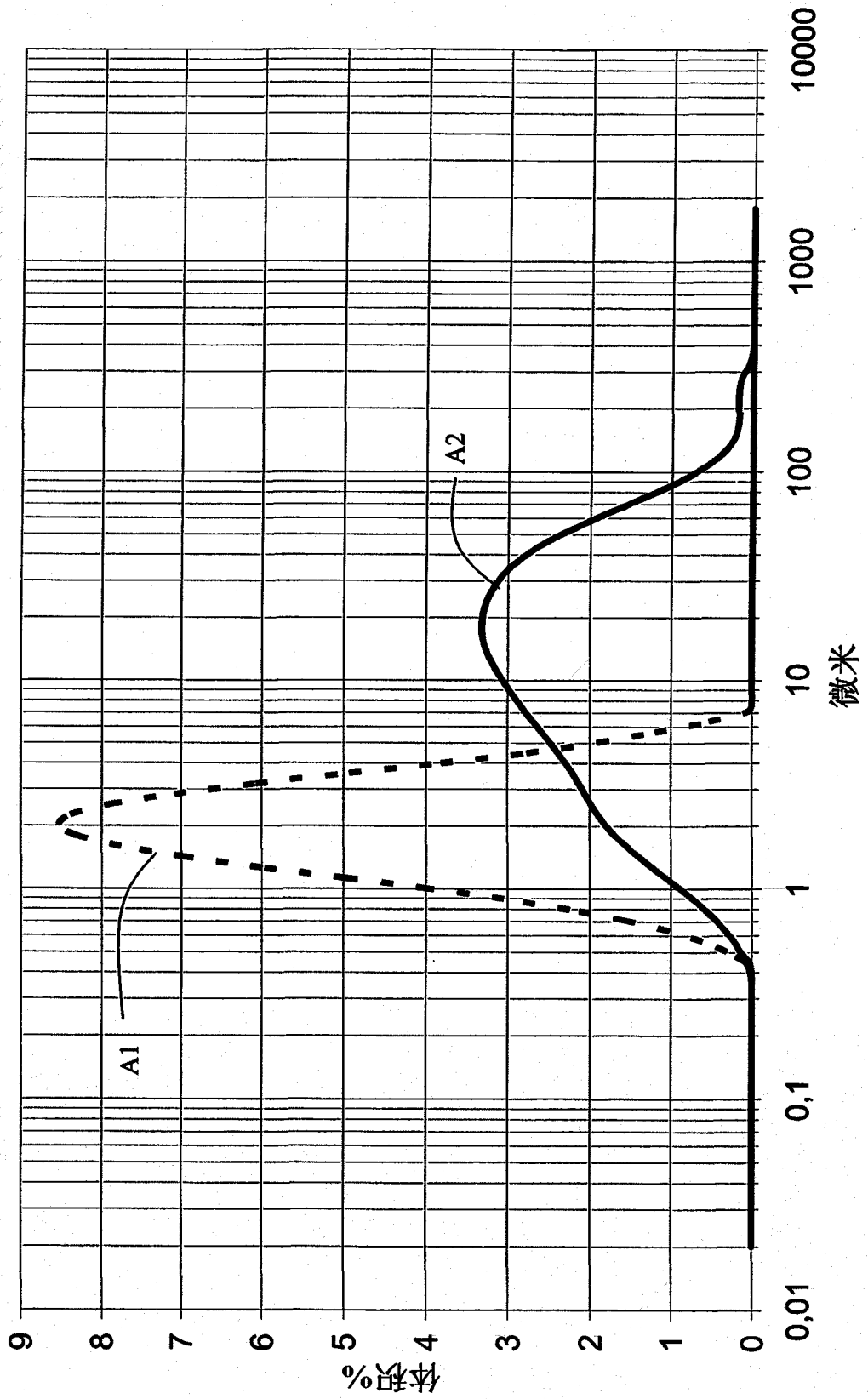


图 1

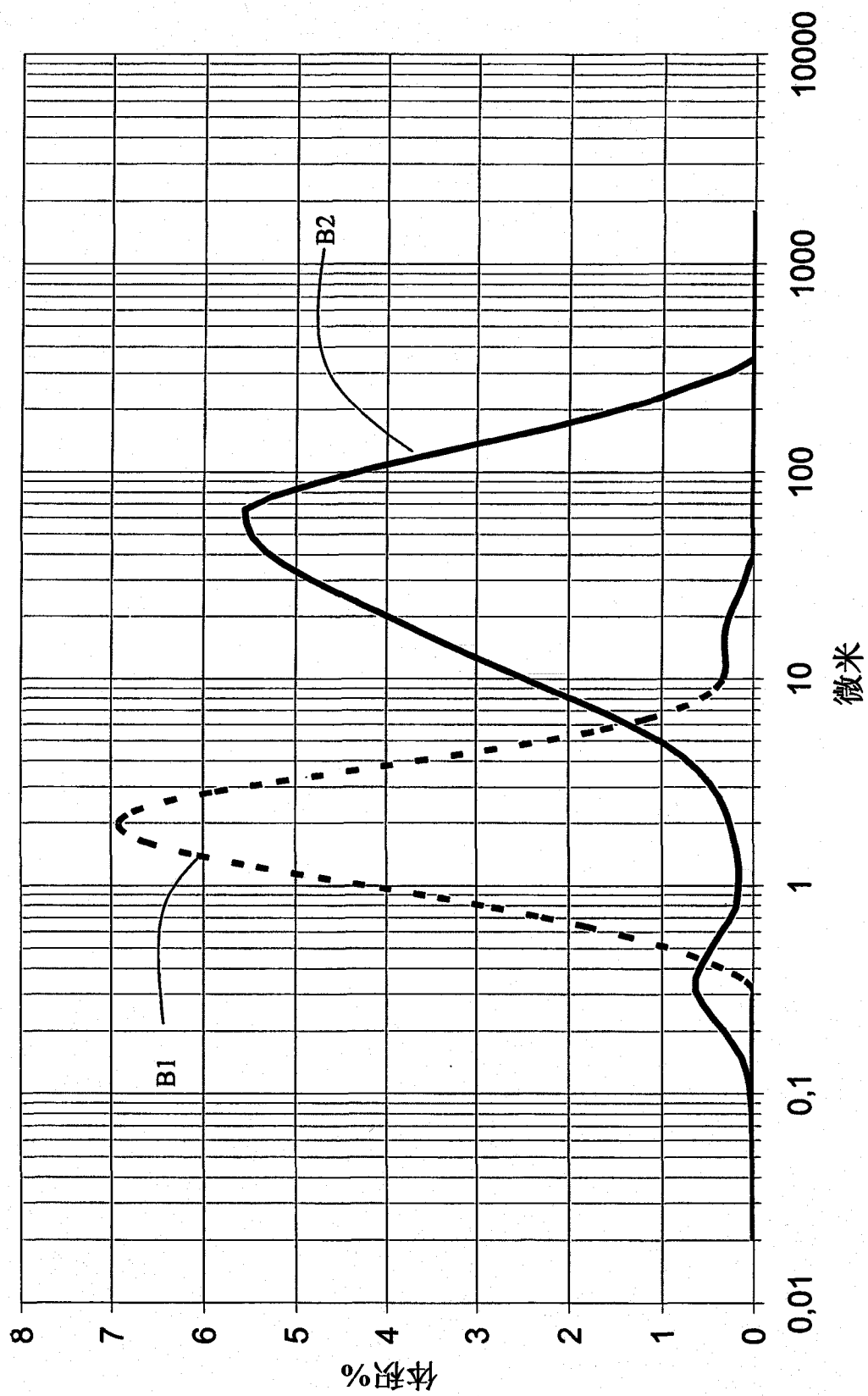


图 2

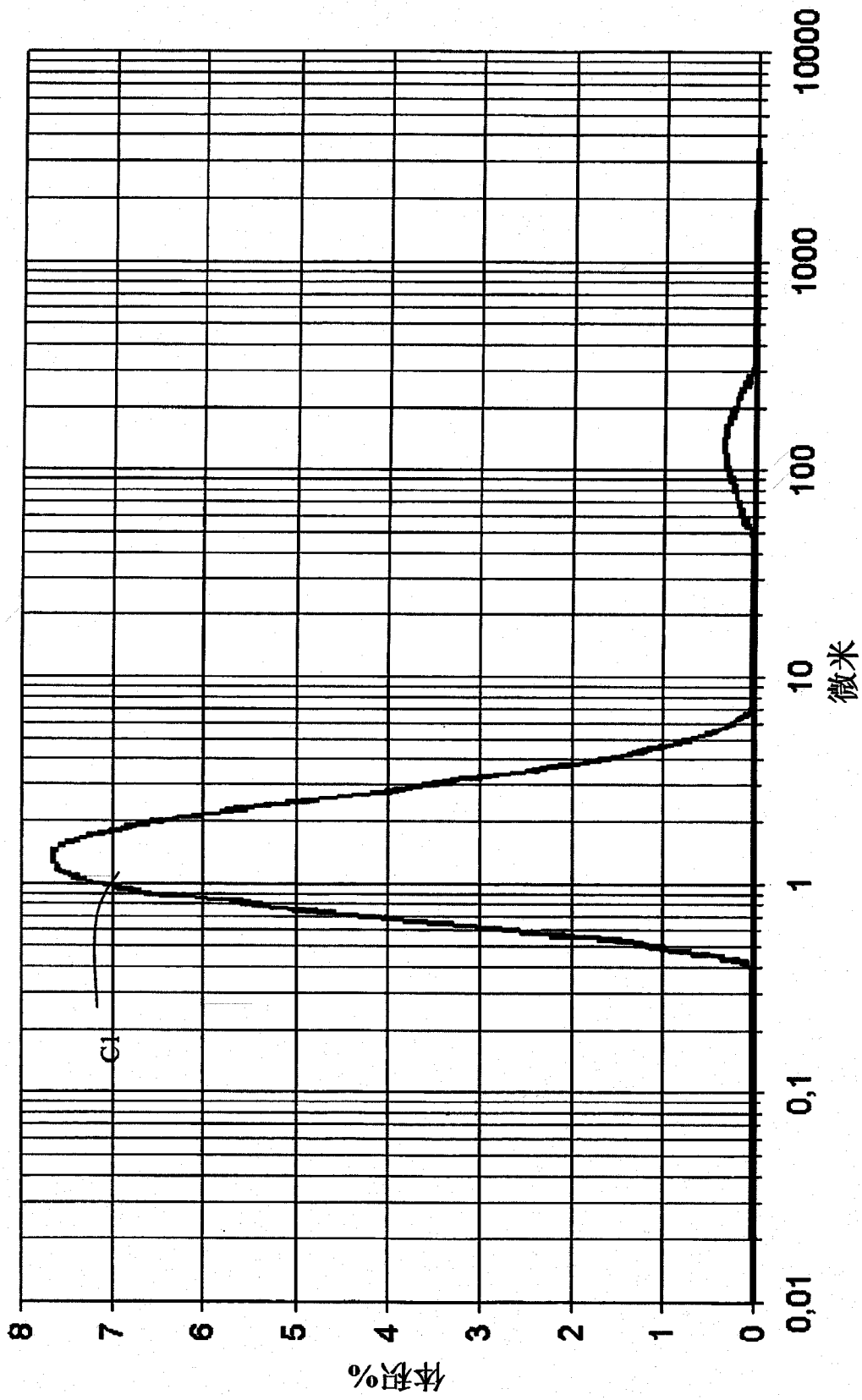


图 3

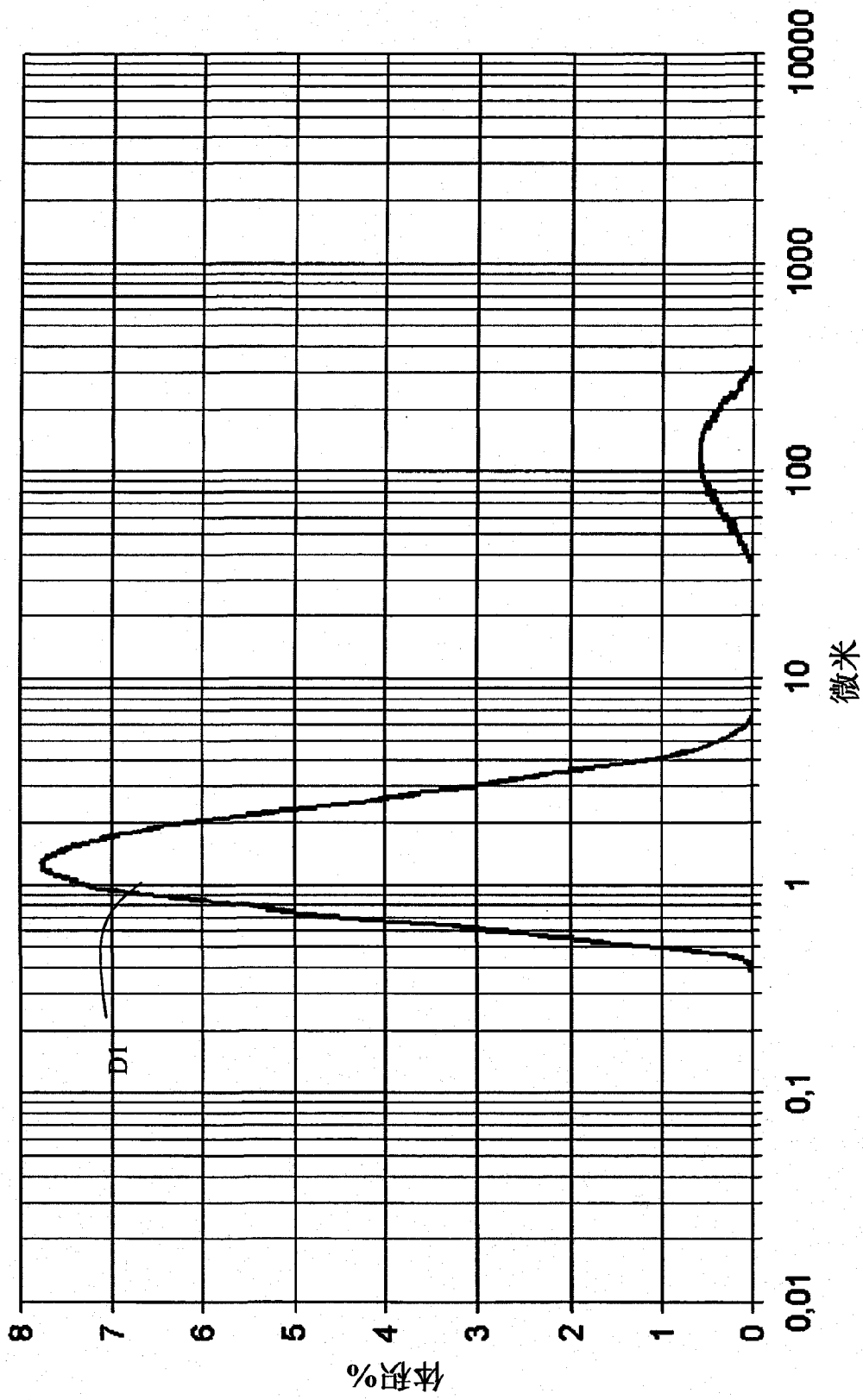


图 4

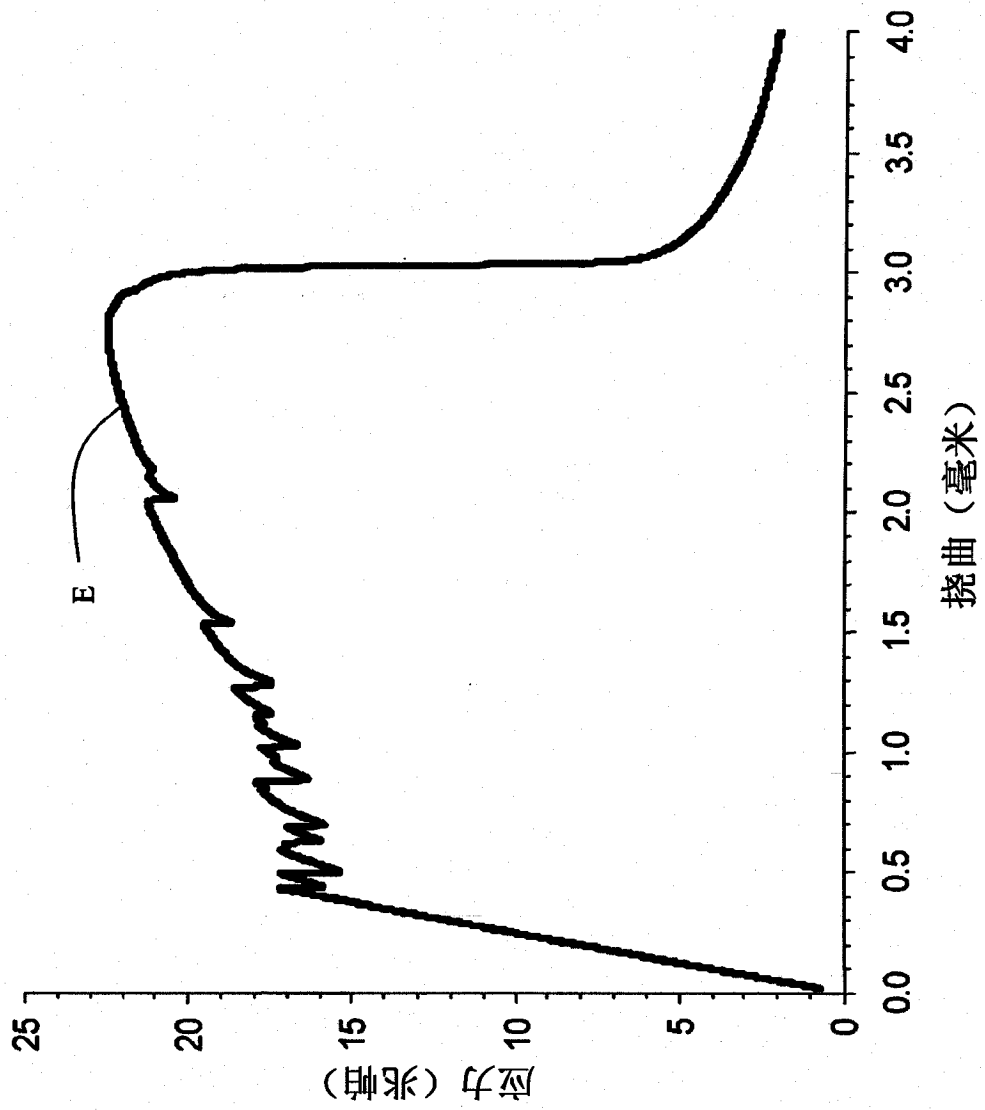


图 5