



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107512887 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201710702353.X

(22)申请日 2017.08.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107512887 A

(43)申请公布日 2017.12.26

(73)专利权人 西安建筑科技大学
地址 710055 陕西省西安市碑林区雁塔路
13号

(72)发明人 郑山锁 董方园 龙立 张晓辉
刘巍 郑捷 李强强 黄威曾
陈家悦 秦卿 李健 宋明辰

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200
代理人 姚咏华

(51)Int.Cl.

C04B 28/04(2006.01)

C04B 16/02(2006.01)

C04B 18/10(2006.01)

C04B 14/02(2006.01)

(56)对比文件

CN 104030634 A,2014.09.10,

CN 1843904 A,2006.10.11,

CN 106431137 A,2017.02.22,

CN 106396555 A,2017.02.15,

审查员 周洋

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土及其制备方法,所述混凝土的质量份组成如下:水泥560份、水64份、碎石900份、细骨料780份、粉煤灰75份、稻壳灰63份、硅灰145份、减水剂16份、激发剂11份、纤维素纤维1.7份、钢纤维78份、羟基改性碳纳米管分散液50份,氧化石墨烯分散液52份、消泡剂2.9份。制备的混凝土具有较高的韧性和耐久性能,与型钢之间具有较高的粘结强度,抗压强度达到235.48MPa,抗折强度达到48.23MPa,劈拉强度达到22.95MPa,与型钢之间的粘结强度达到9.24MPa,氯离子抗渗等级达到VI级。用于型钢混凝土组合结构中,能够有效发挥型钢与混凝土之间的协同工作性能,弥补型钢与混凝土粘结性能差、无法充分发挥二者各自的力学性能的不足。

1. 一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,纤维混凝土包括下述质量份数的原料:

水泥560份、水64份、碎石900份、细骨料780份、粉煤灰75份、稻壳灰63份、硅灰145份、减水剂16份、激发剂11份、纤维素纤维1.7份、钢纤维78份、羟基改性碳纳米管分散液50份,氧化石墨烯分散液52份、消泡剂2.9份;

所述纤维素纤维为UF500纤维素纤维,长度为2-3mm,直径为15-20 μm ,抗拉强度 $\geq 900\text{MPa}$,弹性模量 $\geq 8.5\text{GPa}$,断裂延伸率达到10%,比重为1.1g/cm³;

所述钢纤维为平直型镀铜微丝钢纤维,长度12-15mm,直径为0.18-0.24mm,纤维的抗拉强度不小于3000MPa;

所述稻壳灰是由稻壳在650-800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下经过焚烧、使用球磨机研磨30-40min制得的灰粉色粉末,其二氧化硅含量为93.6%,粒径为5-25 μm ,比表面积大于70m²/g。

2. 根据权利要求1所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,所述水泥为P·I62.5R级硅酸盐水泥,其与聚羧酸系减水剂相容性良好;

所述细骨料采用质量比为6:4的质地坚硬的河砂和级配良好的优质石英砂,河砂细度模数为2.8-3.2,石英砂中二氧化硅含量不小于98%,粒径为0.3-0.6mm,密度为2.62g/cm³;

所述碎石选择级配良好、致密坚硬、表面粗糙的玄武岩碎石,按照连续粒级 $\Phi 5-\Phi 10$ 投料,母体岩石强度不低于300MPa,最大粒径为10mm;

所述的粉煤灰采用电厂优质I级特细粉煤灰,需水量比不大于95%,比表面积应大于600m²/kg;

所述硅灰中二氧化硅的质量百分比不小于93%,火山灰活性指数大于95%,平均粒径0.1 μm -0.15 μm ,比表面积大于20m²/g;

所述减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7.5,减水率在30%以上,7d、28d抗压强度比不小于180%;

所述消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂;

所述激发剂为有机-无机复合激发剂,按照下述质量百分比计的原料复配而成:

98%的水玻璃,2%的三乙醇胺;

所述水玻璃溶液的模数为1.2,是由工业氢氧化钠和市售的模数为3.4的水玻璃溶液配制而成。

3. 根据权利要求1所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,所述羟基改性碳纳米管分散液是通过下述方法制得的:

1) 配制浓度为2.0M的NaOH水溶液,称取2份多壁碳纳米管加入100份配制的NaOH水溶液中,超声处理5min;将碳纳米管分散液倒入高压反应釜,密封后180 $^{\circ}\text{C}$ 反应120min;后冷却至室温,离心分离,加入去离子水稀释并洗涤,除去清液;再超声10min,搅拌,偏氯乙烯滤膜过滤,所得固态产物水洗至滤液为中性;40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,得到表面含羟基含氧官能团的改性多壁碳纳米管;

2) 称取步骤1)中制备的表面含羟基含氧官能团的改性多壁碳纳米管、表面活性剂0.5份、消泡剂0.1份和去离子水98份,将表面活性剂、消泡剂和改性碳纳米管依次分散到去离子水中,搅拌,使碳纳米管被表面活性剂水溶液完全浸湿;超声处理30min;之后对分散液进行离心沉降;

3) 将上层液体过300目滤布,得到碳纳米管分散液1;将底部沉淀团聚的碳纳米管按照步骤2)再次进行超声60min,得到碳纳米管分散液2,碳纳米管分散液1和2中羟基改性多壁碳纳米管在水中能够均匀稳定分散。

4. 根据权利要求3所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,所述多壁碳纳米管平均管径为40-50nm,长度为10-20 μ m,纯度 \geq 98%;

所述表面活性剂为聚乙二醇辛基苯基醚,pH=7.0,浊点63 $^{\circ}$ C;

所述消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂。

5. 根据权利要求1所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,所述氧化石墨烯分散液通过下述方法得到:

(1) 在1份氧化石墨烯粉末中加入100份去离子水,使用超声机超声分散30min,得到分散均匀的氧化石墨烯分散液;

(2) 将0.1份减水剂加入到50份去离子水中,搅拌均匀,然后加入步骤(1)制备的氧化石墨烯分散液,搅拌90s,得到氧化石墨烯分散液。

6. 根据权利要求5所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,其特征在于,所述氧化石墨烯为粉末状,纯度 \geq 98%,直径10 μ m-20 μ m,其表面具有大量的含氧基团,在水中具有较高的分散度;

所述减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7。

7. 一种权利要求1-6任一项所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将称量好的质量份数为11份的激发剂和2.9份消泡剂加入总水量的25%的水中,记为水溶液1,将16份减水剂、50份羟基改性碳纳米管分散液和52份氧化石墨烯分散液加入到总水量50%的水中,记为水溶液2;

2) 称取780份按质量比为6:4配置的河砂和石英砂、9900份碎石、1.7份纤维素纤维和78份镀铜微丝钢纤维依次加入到搅拌机中,均匀搅拌3-5min;

3) 然后,依次加入560份水泥、75份粉煤灰、63份稻壳灰、145份硅灰,再将步骤1)中配制的水溶液1加入到搅拌机中,均匀搅拌3-4min;

4) 随后向搅拌机中加入步骤1)中的水溶液2,均匀搅拌3-5min;

5) 最后观察拌合物的流动性,继续加入总水量剩余的25%的水,均匀搅拌3-5min,出料,即得到所制备的混凝土拌合料;并成型、养护。

8. 一种权利要求1-6任一项所述的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的成型养护方法,其特征在于,采用蒸汽养护法,包括下述步骤:

将混凝土拌和物浇筑到铸铁模具中成型、振实,在温度为 $20\pm 2^{\circ}$ C、相对湿度 \geq 95%的标准养护室中静置1d,拆模,将混凝土移至高温养护设备中,以每小时10 $^{\circ}$ C升温速度加热至90 $^{\circ}$ C,恒温养护2d,以与升温速度相同的速度降温至室温后,在标准养护室的饱和石灰水溶液、溶液温度为 $20\pm 2^{\circ}$ C水池中养护至所需龄期。

一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新型建筑材料领域,是一种含粗骨料并掺稻壳灰、纤维素纤维、钢纤维、改性碳纳米管和氧化石墨烯的高强度、高韧性和高耐久性的超高性能混凝土,具体涉及一种具有高韧性的含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土及其制备方法。

背景技术

[0002] 普通混凝土和水泥基材料的抗拉强度低,韧性差,硬化过程中或外部荷载作用下会产生大量微裂缝,使 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等有害离子和 CO_2 等有害气体侵入混凝土内部,加快混凝土结构的侵蚀,严重影响混凝土或水泥基复合材料结构的耐久性,降低结构服役寿命。

[0003] 碳纳米管是一种具有纳米级别直径和微米级别长度的一维纤维材料,其长径比高达100-1000,弹性模量(可达到1TPa左右)大约是钢材的5倍而密度却只是钢材的1/6;碳纳米管的拉伸强度则可达到60GPa-150GPa,压缩强度为100GPa-170GPa,断裂应变在30%-50%范围。因其优异的物理、力学性能,使碳纳米管成为理想的复合材料增强纤维。但是,由于碳纳米管表面完整光滑、缺陷少、缺少活性基团,在水及各种溶液或复合材料中的相对溶解度较低,加之碳纳米管之间存在较大的范德华力、表面处存在很大的表面自由能,因此碳纳米管之间极易发生自发的团聚或缠绕,严重影响碳纳米管在某些聚合物中的均匀分散。本发明使用表面活性剂对多壁碳纳米管进行分散和超声处理,在不切断碳纳米管且不破坏其表面结构的基础上,得到能够在水中稳定分散的改性多壁碳纳米管分散液,从而使其能够用于混凝土中,充分发挥其微纤维增韧作用。

[0004] 而石墨烯也是现有材料中强度和硬度最高的晶体结构,抗拉强度和弹性模量分别可达到125GPa和1.1TPa。单层石墨烯厚度仅为约0.35nm,是目前发现的自然界中最薄的二维材料,具有较高的比表面积,能很好的与聚合物结合。但是由于石墨烯面内是 sp^2 杂化结构,纳米粒子间存在很强的分子引力引起相互吸附,造成石墨烯团聚在一起,不能稳定分散在聚合物中并发挥其作用,甚至会引起基体内部出现缺陷。而经过氧化处理的石墨烯单片表面引入了很多羟基、羧基等含氧官能团,使其能够均匀分散在水中,但是氧化石墨烯在碱性条件下容易发生絮凝,这对于氧化石墨烯在水泥中分散不利,甚至会引起混凝土的强度损失。本发明通过添加分散剂制备了能够在水泥中稳定分散的氧化石墨烯分散液,使其能够用于混凝土中,改善混凝土的综合性能。

[0005] 现有研究中含粗骨料的超高性能混凝土脆性明显,抗变形能力差,限制了该类混凝土在实际工程中的应用,本发明在混凝土中加入适量的微丝钢纤维,在满足材料工作性能的基础上,提高混凝土的强度并大幅度提升混凝土的韧性,制备出抗压强度在200MPa以上的、含粗骨料的、具有高韧性和超高耐久性的超高性能纤维混凝土。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土及其制

备方法,通过添加具有火山灰效应、物理填充效应和“内养护作用”的稻壳灰,具有增韧作用和“内养护作用”的纤维素纤维,具有抗裂增韧作用的钢纤维,以及可发挥微纤维填充增韧效应的改性碳纳米管和氧化石墨烯等,各组分之间协同改善混凝土性能,进而配制成一种具有高强度、高体积稳定性、高耐久性 & 较高韧性的C230强度等级的超高性能纤维混凝土。

[0007] 为实现上述目的,本发明公开的技术方案是:

[0008] 一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土,纤维混凝土包括下述质量份数的原料:

[0009] 水泥560份、水64份、碎石900份、细骨料780份、粉煤灰75份、稻壳灰63份、硅灰145份、减水剂16份、激发剂11份、纤维素纤维1.7份、钢纤维78份、羟基改性碳纳米管分散液50份,氧化石墨烯分散液52份、消泡剂2.9份。

[0010] 所述水泥为P·I62.5R级硅酸盐水泥,其与聚羧酸系减水剂相容性良好。

[0011] 所述细骨料采用质量比为6:4的质地坚硬的河砂和级配良好的优质石英砂,河砂细度模数为2.8-3.2,石英砂中二氧化硅含量不小于98%,粒径为0.3-0.6mm,密度为2.62g/cm³。

[0012] 所述碎石选择级配良好、致密坚硬、表面粗糙的玄武岩碎石,按照连续粒级Φ5-Φ10投料,粗骨料母体岩石强度不低于300MPa,最大粒径为10mm。

[0013] 所述的粉煤灰采用电厂优质I级特细粉煤灰,需水量比不大于95%,比表面积应大于600m²/kg。

[0014] 所述硅灰中二氧化硅的质量百分比不小于93%,火山灰活性指数大于95%,平均粒径0.1-0.15μm,比表面积大于20m²/g。

[0015] 所述减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7.5左右,减水率在30%以上,7d、28d抗压强度比不小于180%。

[0016] 所述消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂。

[0017] 所述稻壳灰是由稻壳在650-800℃的温度下经过焚烧、使用球磨机研磨30-40min制得的灰粉色粉末,其二氧化硅含量为93.6%,粒径为5-25μm,比表面积大于70m²/g。

[0018] 所述减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7.5,减水率在30%以上,7d、28d抗压强度比不小于180%。

[0019] 所述激发剂为有机-无机复合激发剂,按照下述质量百分比计的原料复配而成:98%的水玻璃,2%的三乙醇胺;

[0020] 进一步的,所述水玻璃溶液的模数为1.2,是由工业氢氧化钠和市售的模数为3.4的水玻璃溶液配制而成。

[0021] 所述纤维素纤维为UF500纤维素纤维,长度为2-3mm,直径为15-20μm,抗拉强度≥900MPa,弹性模量≥8.5GPa,断裂延伸率达到10%,比重为1.1g/cm³。

[0022] 所述钢纤维为平直型镀铜微丝钢纤维,长度12-15mm,直径为0.18-0.24mm,纤维的抗拉强度不小于3000MPa。

[0023] 所述羟基改性碳纳米管分散液是通过下述方法制得的:

[0024] 1) 配制浓度为2.0M的NaOH水溶液,称取2份多壁碳纳米管加入100份配制的NaOH水溶液中,超声处理5min;将碳纳米管分散液倒入高压反应釜,密封后180℃反应120min;后冷却至室温,离心分离,加入去离子水稀释并洗涤,除去清液;再超声10min,搅拌,偏氯乙烯滤

膜过滤,所得固态产物水洗至滤液为中性;40℃下干燥12h,得到表面含羟基等含氧官能团的改性多壁碳纳米管;

[0025] 2)称取步骤1)中制备的表面含羟基等含氧官能团的改性多壁碳纳米管、表面活性剂0.5份、消泡剂0.1份和去离子水98份,将表面活性剂、消泡剂和改性碳纳米管依次分散到去离子水中,搅拌,使碳纳米管被表面活性剂水溶液完全浸湿;超声处理30min;之后对分散液进行离心沉降;

[0026] 3)将上层液体过300目滤布,得到碳纳米管分散液1;将底部沉淀团聚的碳纳米管按照步骤2)再次进行超声60min,得到碳纳米管分散液2,碳纳米管分散液1和2中羟基改性多壁碳纳米管在水中能够均匀稳定分散。

[0027] 所述多壁碳纳米管平均管径为40-50nm,长度为10-20 μm ,纯度 $\geq 98\%$ 。

[0028] 所述表面活性剂为聚乙二醇辛基苯基醚,pH=7.0,浊点63℃。

[0029] 所述消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂。

[0030] 所述氧化石墨烯分散液通过下述方法得到:

[0031] (1)在1份氧化石墨烯粉末中加入100份去离子水,使用超声机超声分散30min,得到分散均匀的氧化石墨烯分散液;

[0032] (2)将0.1份减水剂加入到50份去离子水中,搅拌均匀,然后加入步骤(1)制备的氧化石墨烯分散液,搅拌90s,得到氧化石墨烯分散液。

[0033] 进一步的,所述氧化石墨烯为粉末状,纯度 $\geq 98\%$,直径10 μm -20 μm ,其表面具有大量的含氧基团,在水中具有较高的分散度;

[0034] 进一步的,所述减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7。

[0035] 本发明还提供了一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的制备方法,包括如下步骤:

[0036] 1)将称量好的质量份数为11份的激发剂和2.9份消泡剂加入总水量25%的水中,记为水溶液1,将16份减水剂、50份羟基改性碳纳米管分散液和52份氧化石墨烯分散液加入到总水量50%的水中,记为水溶液2;

[0037] 2)将称取的780份细骨料(河砂、石英砂的质量比6:4)、900份碎石、1.7份纤维素纤维和78份镀铜微丝钢纤维依次加入到搅拌机中,均匀搅拌3-5min;

[0038] 3)然后,依次加入560份水泥、75份粉煤灰、63份稻壳灰、145份硅灰,再将步骤1)中配制的水溶液1加入到搅拌机中,均匀搅拌3-4min;

[0039] 4)随后向搅拌机中加入步骤1)中的水溶液2,均匀搅拌3-5min;

[0040] 5)最后观察拌合物的流动性,继续加入总水量剩余的25%的水,均匀搅拌3-5min,出料,得到所制备的混凝土拌合料;并成型、养护。

[0041] 所述的制备方法中混凝土采用蒸汽养护,具体的成型与养护方法如下:

[0042] 将混凝土拌和物浇筑到铸铁模具中成型、振实,在温度为20℃ \pm 2℃、相对湿度 $\geq 95\%$ 的标准养护室中静置1d,拆模,将混凝土移至高温养护设备中,升温加热(升温速度为每小时10℃)至90℃,恒温养护2d,降温(降温速度为每小时10℃)至室温后,在标准养护室的水池(水池中为饱和石灰水溶液,溶液温度为20℃ \pm 2℃)中养护至所需龄期。

[0043] 本发明首次使用纤维素纤维、钢纤维、稻壳灰、改性碳纳米管、氧化石墨烯、水泥、粉煤灰、石英砂、河砂、碎石、化学外加剂(包括减水剂、激发剂、消泡剂)、水制备了一种具有

高体积稳定性、高韧性、高耐久性、超高强度的含粗骨料的C230强度等级的超高性能纤维混凝土,克服了普通混凝土脆性大、易开裂、耐久性差等不足。

[0044] 本发明的有益效果是:

[0045] 1) 本发明中使用了纤维素纤维和镀铜微丝钢纤维,利用二者之间的协同作用,在混凝土结构受力过程中,形成不同的防线,可有效抑制微观裂缝和宏观裂缝的出现及发展,大幅度提高混凝土的抗裂韧性和变形能力,尤其是在型钢混凝土组合结构中,可提高型钢与混凝土之间的协同变形能力。此外,纤维素纤维具有独特的纤维空腔结构和巨大的比表面积,其空腔结构能够储存部分水分,起到“内养护作用”,促进混凝土的水化进程。因此,纤维素纤维能够提高混凝土的力学性能以及抗裂、抗渗和抗冻融等耐久性能。

[0046] 2) 本发明中由稻壳燃烧、研磨得到的稻壳灰含有90%以上的二氧化硅,具有较高的火山灰活性,稻壳灰的颗粒细小(颗粒为5-25 μm),稻壳灰颗粒内部的多孔隙和网道结构使其具有巨大的比表面积,能够达到70 m^2/g 。因此,掺入稻壳灰可使胶凝材料颗粒更加均匀,级配良好,可起到填充密实效应,增加混凝土的粘聚性;其次,由于稻壳灰内部大量的微孔结构能够蓄水,起到“内养护作用”;另外,由于稻壳灰具有与硅灰相似的火山灰活性,能够代替部分甚至全部硅灰,与混凝土体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成致密坚硬的水化硫铝酸钙,提高混凝土强度、耐久性能;最后,稻壳灰作为农业废料,将其处理后作为建筑材料替代部分水泥,可减少由于稻壳焚烧和水泥生产过程中的 CO_2 排放量,进而降低混凝土造价,实现农业废物的再利用,达到节能环保的目的。

[0047] 3) 本发明使用表面活性剂对多壁碳纳米管进行分散和超声处理,在不切断碳纳米管且不破坏其表面结构的基础上,得到能够在水中稳定分散的改性多壁碳纳米管分散液。由于碳纳米管的纳米尺寸效应和表面效应,作为纳米级纤维起到桥联作用,控制纳米级裂缝的出现和发展,增加了水泥基体材料的强度等;另外,碳纳米管的微填充效应,能够填充混凝土内部的大部分有害孔隙,增加混凝土的密实度,改善混凝土韧性、耐久性能等各方面性能。

[0048] 4) 本发明通过添加分散剂制备了能够在水泥中稳定分散的氧化石墨烯分散液。氧化石墨烯一方面起到纳米填充作用,另一方面其表面的含氧官能团能够与水泥水化产物氢氧化钙、钙矾石、水化硅酸钙等进一步反应,改变水泥水化晶体产物的形状,增强水泥基体的韧性,使混凝土结构具有较高的抗折与抗压强度等,并增强混凝土与型钢之间的粘结性能。

[0049] 为了克服普通混凝土和高性能混凝土的脆性以及现有纤维混凝土与水泥基复合材料的缺点,采用具有蓄水功能和增韧作用的纤维素纤维以及具有超细微孔结构的稻壳灰(具有多孔结构的稻壳灰可吸收水分),两种材料的“内养护作用”能够促进胶凝材料的水化进程;另外,通过在混凝土中加入改性碳纳米管和氧化石墨烯这两种组分,以改善混凝土的韧性,并使胶凝材料在水化过程中水化的更加充分,改善水化产物的晶体形状乃至混凝土内部结构的致密程度,减少 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 等有害离子的侵入,最终达到提高混凝土的强度和耐久性能,并提升其韧性、塑性和抗拉强度之目标。

[0050] 上述措施均能有效提高混凝土的抗压强度、韧性、变形能力、耐久性能等,并增强混凝土与型钢之间的粘结强度和协同变形能力。通过本发明所述方法制备得到的含粗骨料的C230强度等级的超高性能混凝土,28d龄期立方体抗压强度达到235.48MPa,抗折强度达

到48.23MPa,劈拉强度达到22.95MPa,与型钢之间的粘结强度达到9.24MPa,氯离子抗渗等级达到VI级(28d非稳态氯离子迁移系数 $D_{RCM} < 10 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$),氯离子渗透量基本可忽略。本发明制备出了具有超高强度、高体积稳定性、高耐久性和高韧性的超高性能纤维混凝土,其原材料易得、制备工艺简单,符合可持续发展和现代绿色建筑材料应用及推广的要求,是一种绿色环保的新型高性能纤维混凝土材料。

具体实施方式

[0051] 下面结合具体实施方式,利用实施例进一步详述本发明,以使本发明的优势更易于被本领域技术人员理解,但并不用于限制本发明的保护范围。

[0052] 本发明一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的制备方法,包括如下步骤:

[0053] 1) 将称量好的质量份数为11份激发剂和2.9份消泡剂加入总水量25%的水中,记为水溶液1,将16份减水剂、50份羟基改性碳纳米管分散液和52份氧化石墨烯分散液加入到50%的水中,记为水溶液2;

[0054] 2) 将称取的780份细骨料(河砂、石英砂的质量比6:4)、900份碎石、1.7份纤维素纤维和78份镀铜微丝钢纤维依次加入到搅拌机中,均匀搅拌3-5min;

[0055] 3) 然后,依次加入560份水泥、75份粉煤灰、63份稻壳灰、145份硅灰,把步骤1)中配制的水溶液1加入到搅拌机中,均匀搅拌3-4min;

[0056] 4) 随后向搅拌机中加入步骤1)中的水溶液2,均匀搅拌3-5min;

[0057] 5) 最后观察拌合物的流动性,继续加入总水量剩余的25%的水,均匀搅拌3-5min,出料,得到所制备的混凝土拌合料;并成型、养护。

[0058] 所用制备方法中混凝土采用蒸汽养护,具体的成型与养护方法如下:

[0059] 将混凝土拌和物浇筑到铸铁模具中成型、振实,在温度为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\geq 95\%$ 的标准养护室中静置1d,拆模,将混凝土移至高温养护设备中,升温加热(升温速度为每小时 10°C)至 90°C ,恒温养护2d,降温(降温速度为每小时 10°C)至室温后,在标准养护室的水池(水池中为饱和石灰水溶液,溶液温度为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)中养护至所需龄期。

[0060] 所用水泥为P·I62.5R级硅酸盐水泥,其与聚羧酸系减水剂相容性良好。

[0061] 所用细骨料采用质量比为6:4的质地坚硬的河砂和级配良好的优质石英砂,河砂细度模数为3.0,石英砂中二氧化硅含量不小于98%,粒径为0.3-0.6mm,密度为 $2.62\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0062] 所用碎石选择级配良好、致密坚硬、表面粗糙的玄武岩碎石,按照连续粒级 $\Phi 5-\Phi 10$ 投料,粗骨料母体岩石强度不低于300MPa,最大粒径为10mm。

[0063] 所用粉煤灰采用电厂优质I级特细粉煤灰,需水量比不大于95%,比表面积应大于 $600\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0064] 所用硅灰中二氧化硅的质量百分比不小于93%,火山灰活性指数大于95%,平均粒径0.1-0.15 μm ,比表面积大于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0065] 所用减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%,pH值为7.5,减水率在30%以上,7d、28d抗压强度比不小于180%。

[0066] 所述消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂。

[0067] 所用稻壳灰是由稻壳在650-800 $^\circ\text{C}$ 的温度下经过焚烧、使用球磨机研磨30-40min

制得的灰粉色粉末,其二氧化硅含量为93.6%,粒径为5-25 μm ,比表面积大于70 m^2/g 。

[0068] 所用激发剂为有机-无机复合激发剂,按照下述质量百分比计的原料复配而成:98%的水玻璃,2%的三乙醇胺;

[0069] 所用水玻璃溶液的模数为1.2,是由工业氢氧化钠和市售的模数为3.4的水玻璃溶液配制而成。

[0070] 所用纤维素纤维为UF500纤维素纤维,长度为2-3mm,直径为15-20 μm ,抗拉强度 \geq 900MPa,弹性模量 \geq 8.5GPa,断裂延伸率达到10%,比重为1.1 g/cm^3 。

[0071] 所用钢纤维为平直型镀铜微丝钢纤维,长度12-15mm,直径为0.18-0.24mm,纤维的抗拉强度不小于3000MPa。

[0072] 所用羟基改性碳纳米管分散液是通过下述方法制得的:

[0073] 1) 配制浓度为2.0M的氢氧化钠水溶液,称取2份多壁碳纳米管加入100份配制的氢氧化钠水溶液中,超声处理5min;将碳纳米管分散液倒入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜,密封后180 $^{\circ}\text{C}$ 反应120min;结束后冷却至室温进行离心分离(离心速率为2000 r/min ,离心时间30min),然后加入去离子水稀释并洗涤,除去清液,反复2次;随后再超声处理10min,搅拌后通过直径为0.2 μm 的偏氯乙烯滤膜过滤,所得固态产物用去离子水清洗至滤液 $\text{pH}=7$;在真空烘箱中40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥12h,得到表面含羟基等含氧官能团的改性多壁碳纳米管。

[0074] 2) 称取步骤1)中制备的表面含羟基等含氧官能团的改性多壁碳纳米管、表面活性剂0.5份、消泡剂0.1份和去离子水98份,将表面活性剂、消泡剂和改性碳纳米管依次分散到去离子水中,搅拌,使碳纳米管被表面活性剂水溶液完全浸湿;超声处理30min;之后对分散液进行离心沉降(离心速率为2000 r/min ,离心时间30min)。

[0075] 3) 离心结束后,将上层液体过300目滤布,得到碳纳米管分散液1;将底部沉淀(即团聚的碳纳米管)按照步骤2)再次进行超声处理60min,得到碳纳米管分散液2,碳纳米管分散液1和2中羟基改性多壁碳纳米管在水中能够均匀稳定分散。

[0076] 所用多壁碳纳米管平均管径为40-50nm,长度为10-20 μm ,纯度 \geq 98%。

[0077] 所用表面活性剂为聚乙二醇辛基苯基醚, $\text{pH}=7.0$,浊点63 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0078] 所用消泡剂采用美国瀚森AXILAT DF6352DD消泡剂。

[0079] 所用氧化石墨烯分散液通过下述方法得到:

[0080] (1) 在1份氧化石墨烯粉末中加入100份去离子水,使用超声机超声分散30min,得到分散均匀的氧化石墨烯分散液;

[0081] (2) 将0.1份减水剂加入到50份去离子水中,搅拌均匀,然后加入步骤(1)制备的氧化石墨烯分散液,搅拌90s,得到氧化石墨烯分散液。

[0082] 所用氧化石墨烯为粉末状,纯度 \geq 98%,直径10-20 μm ,其表面具有大量的含氧基团,在水中具有较高的分散度;所用减水剂为聚羧酸系高性能减水剂,固含量为20%, pH 值为7。

[0083] 下面给出具体实施例来进一步说明本发明制备方法。

[0084] 本实施例所述一种含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的配合比(按各组分质量的份数计)如下:

[0085] 水泥560份、水64份、碎石900份、细骨料780份、粉煤灰75份、稻壳灰63份、硅灰145

份、减水剂16份、激发剂11份、纤维素纤维1.7份、钢纤维78份、羟基改性碳纳米管分散液50份,氧化石墨烯分散液52份、消泡剂2.9份。

[0086] 本实施例所述含粗骨料的C230强度等级超高性能纤维混凝土的性能测试结果如表1所示。

[0087] 表1 C230强度等级超高性能混凝土基本性能

[0088]

坍落度/mm	28d 立方体抗压强度/MPa	劈拉强度/MPa	抗折强度/MPa	与型钢之间的粘结强度/MPa	28d 非稳态氯离子迁移系数 $D_{RCM}/(10^{-14}m^2/s)$	抗氯离子渗透等级
90	235.48	22.95	48.23	9.24	10	VI

[0089] 从上述表1可以看出,本发明C230强度等级超高性能纤维混凝土是一种性能良好的混凝土,可以作为现代绿色建筑材料应用。

[0090] 以上所述仅为本发明的实施例,是结合具体的优化实施方式对本发明的进一步详细说明,不能因此限制本发明的保护范围,本领域相关的技术人员利用本发明公开的内容与方法,或者不脱离本发明构思的前提下,做出简单的变化或替换,都应当视为在本发明的保护范围内。本发明的保护范围应当以所公开权利要求界定的保护范围为准。