



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103043970 A

(43) 申请公布日 2013.04.17

(21) 申请号 201210588890.3

(22) 申请日 2012.12.31

(71) 申请人 中国核工业华兴建设有限公司

地址 210019 江苏省南京市建邺区云龙山路
79号

(72) 发明人 王龙 黄权 沈益军 方辉煌
李军 陶玉平 余黄昏

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任
公司 32102

代理人 何朝旭

(51) Int. Cl.

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种核电站用混凝土

(57) 摘要

本发明涉及一种混凝土,尤其是一种核电站用混凝土,属于建筑施工技术领域。本发明的配比按质量百分比计算,由以下组分组成:硅酸盐水泥 8-30%,粉煤灰 1-20%,硅粉 0.5-10%,碎石 35-55%,砂 20-40%,聚羧酸高性能减水缓凝剂 0.1-1%,水 2-15%。其有益效果是:配制的混凝土水泥用量低,且具有高强度、高弹性模量、加入硅粉和对有害成分的控制,使其具有很强的耐久性,和易性良好的特点,并可降低发生延迟钙矾石现象,具有良好的泵送性能,适用于大体积混凝土泵送施工。

1. 一种核电站用混凝土,按质量百分比计算,由以下组分组成:

硅酸盐水泥	8-30%
粉煤灰	1-20%
硅粉	0.5-10%
碎石	35-55%
砂	20-40%
聚羧酸高性能减水缓凝剂	0.1-1%
水	2-15%。

2. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:按质量百分比计算,由以下组分组成:

硅酸盐水泥	13.6%
粉煤灰	5.43%
硅粉	1.0%
碎石	44.7%
砂	29.2%
聚羧酸高性能减水缓凝剂	0.27%
水	5.8%。

3. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述硅粉等级在90U以上,比表面积为 $15000 \sim 35000 \text{ m}^2/\text{kg}$, Cl^- 含量 $\leq 0.02\%$, SiO_2 含量 $\geq 85\%$, SO_3 含量 $\leq 2.0\%$,总碱含量 $\leq 0.60\%$,f-CaO含量 $\leq 1.0\%$,含水率 $\leq 1\%$,需水量比 $\leq 125\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述碎石的粒径为 $5 \sim 20\text{mm}$,针片状含量 $\leq 8\%$,含泥量 $\leq 0.5\%$,立方体抗压强度 $\geq 105\text{MPa}$,坚固性 $\leq 5\%$,压碎指标值 $\leq 12\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述粉煤灰为I级F类。

6. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述砂的石粉含量 $\leq 5\%$,泥含量 $\leq 1\%$,泥块含量 $\leq 0.5\%$,压碎指标值 $\leq 20\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述水的pH值 ≥ 4.5 。

8. 根据权利要求1所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述聚羧酸高性能减水缓凝剂的减水率 $\geq 25\%$,含气量 $\leq 6\%$ 。

9. 根据权利要求1或2所述核电站用混凝土的制备方法,包括以下步骤:

步骤一、将所述水、碎石、砂、硅酸盐水泥和硅粉按所述质量百分比搅拌 $10 \sim 50\text{S}$;

步骤二、加入所述质量百分比的聚羧酸高性能减水缓凝剂,搅拌 $150 \sim 240$,即得成品。

一种核电站用混凝土

技术领域

[0001] 本发明涉及一种混凝土,尤其是一种核电站用混凝土,属于建筑施工技术领域。

背景技术

[0002] 高强度混凝土是指强度等级为 C60 以上的混凝土,已经广泛应用于国内民用建筑领域内,是一种新型的高技术混凝土,在大幅度提高常规混凝土性能的基础上,采用现代混凝土技术,选用优质原材料,在妥善的质量控制下制成的,具有抗压强度高,抗变形能力加强,减少结构截面尺寸;混凝土变形小,提高构件的刚性,改善混凝土变形性能;混凝土密实性好,抗渗及抗冻性能优于普通混凝土,可提高工程使用寿命的特点;高强混凝土为预应力技术提供有利条件;具有明显的技术经济效益。高性能混凝土是能在特定环境下满足特殊要求的一类混凝土,它以耐久性作为设计的主要指标,其特点为:具有很好的流变性能,不泌水,不离析,甚至可自流密实,不需要振捣即可保证混凝土施工质量;高性能混凝土硬化过程中,体积稳定,水化热低,干燥收缩小,无裂缝或少裂缝;凝结硬化后,混凝土结构密实,孔隙率低,强度高,且不易产生裂缝,且具有优异的抗渗性,抗冻性及耐久性等。在国内,当混凝土强度 > C60 级时,要使混凝土兼具高强混凝土和高性能混凝土的优点,其水泥用量需大于 $350\text{kg}/\text{m}^3$,成本较高。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是针对现有技术存在的缺陷,提出的一种核电站用混凝土,降低成本的同时兼具高强混凝土和高性能混凝土的优点。

[0004] 本发明由以下技术方案解决技术问题:一种核电站用混凝土,按质量百分比计算,由以下组分组成:

硅酸盐水泥	8-30%
粉煤灰	1-20%
硅粉	0.5-10%
碎石	35-55%
砂	20-40%
聚羧酸高性能减水缓凝剂	0.1-1%
水	2-15%。

[0005] 进一步地,按质量百分比计算,由以下组分组成:

硅酸盐水泥	13.6%
粉煤灰	5.43%
硅粉	1.0%
碎石	44.7%
砂	29.2%
聚羧酸高性能减水缓凝剂	0.27%

水

5.8%。

[0006] 上述组分中,所述硅粉等级在 90U 以上,比表面积为 $15000 \sim 35000 \text{ m}^2/\text{kg}$, Cl^- 含量 $\leq 0.02\%$, SiO_2 含量 $\geq 85\%$, SO_3 含量 $\leq 2.0\%$,总碱含量 $\leq 0.60\%$, f-CaO 含量 $\leq 1.0\%$,含水率 $\leq 1\%$,需水量比 $\leq 125\%$ 。

[0007] 4. 根据权利要求 1 所述的核电站用混凝土,其特征在于:所述碎石的粒径为 $5 \sim 20\text{mm}$,针片状含量 $\leq 8\%$,含泥量 $\leq 0.5\%$,立方体抗压强度 $\geq 105\text{MPa}$,坚固性 $\leq 5\%$,压碎指标值 $\leq 12\%$ 。

[0008] 所述粉煤灰为 I 级 F 类。

[0009] 所述砂的石粉含量 $\leq 5\%$,泥含量 $\leq 1\%$,泥块含量 $\leq 0.5\%$,压碎指标值 $\leq 20\%$ 。

[0010] 所述水的 pH 值 ≥ 4.5 。

[0011] 所述聚羧酸高性能减水缓凝剂的减水率 $\geq 25\%$,含气量 $\leq 6\%$ 。

[0012] 本发明按以下方法制备混凝土:

步骤一、将所述水、碎石、砂、硅酸盐水泥和硅粉按所述质量百分比搅拌 $10 \sim 50\text{S}$;

步骤二、加入所述质量百分比的聚羧酸高性能减水缓凝剂,搅拌 $150 \sim 240$,即得成品。

[0013] 以上成品的中心绝热温升 $\leq 40^\circ\text{C}$ 。28 天强度 75MPa (圆柱体试件强度) 以上,28 天抗拉强度 $\geq 4.5\text{MPa}$,28 天弹性模量 $\geq 39\text{GPa}$,混凝土工作时间大于等于 1.5 小时,具有良好的泵送施工性能。

[0014] 本发明通过加入大量掺合料来降低混凝土中心最高温度,控制各项原材料的碱含量、硫含量,来改变混凝土的内部微环境,使其不具备发生延迟钙矾石生成现象的条件来降低产生裂缝以及发生延迟钙矾石破坏现象的可能,提高混凝土的质量及耐久性。其具体配制原理如下:

配制高强度混凝土,当水泥、砂、骨料和外加剂确定时,一般是通过提高水泥用量和掺加矿物添加剂来实现,其中,提高水泥用量在一定范围内可提高混凝土强度,虽然满足了强度要求,但强度富余量少;这样的混凝土和易性较好,但过粘,甚至出现板结,不利于施工;水泥混凝土在浇筑后水化反应激烈,混凝土中心温度过高,容易产生温度裂缝,水化反应在混凝土内部形成的一些细微的毛细孔,也使混凝土强度达到一定极限后,无法再提高,于是加入一定量的微硅粉将空隙填满,进一步增加混凝土密实性。

[0015] 微硅粉是硅铁或金属硅生产过程中由矿热炉中的高纯石英、焦炭和木屑还原产生的工业副产品,其主要成分是 SiO_2 , 属惰性物质,与大部分酸、碱不起化学反应,硅粉颗粒的平均粒径在 $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$,约为水泥颗粒径的 $1/100$,比表面积在 $15000 \sim 35000\text{m}^2/\text{kg}$ 之间,属超细粉体材料。将微硅粉加入混凝土中大大提高了混凝土的强度和耐久性,以及可施工性。因为,硅粉颗粒填充混凝土中的颗粒空隙,提高了水泥浆体与骨料之间的粘结强度,能降低泌水,防止水分在骨料下表面聚集,有效的减少和消除沉淀及分层现象,并提高界面过渡区的密实度和减小界面过渡区的厚度,从而提高了混凝土体积密度和降低孔隙率,大大改善混凝土内部的孔结构,使混凝土更加密实,进而减少了有害离子传递速度。微硅粉在混凝土中具有火山灰反应,其与混凝土中游离的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 结合进行二次水化反应,形成稳定的硅酸钙水化物 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,减少可溶性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙矾石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的生成,增加了水化硅酸钙晶体,且新生成物强度高于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体。另外,由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量的减少,能有效提高弱酸腐蚀能力;抗盐类腐蚀,尤其是对氯盐及硫酸盐。而新的生成物

堵塞混凝土中渗透通道,大大提高混凝土的抗渗能力。然而掺加硅粉的混凝土亦存在缺陷:混凝土水化反应更激烈,中心温度高,且收缩大,极易产生裂缝。

[0016] 为改善以上缺陷,可以选择掺入粉煤灰或者矿渣粉,掺入矿渣粉后,混凝土强度基本相当,但用水量较大,保水性较差,当混凝土流动性较好时,其泌水也较严重。而加入粉煤灰后,由于粉煤灰不具有独立的水硬性,其玻璃体微珠表层活性的 SiO_2 及 Al_2O_3 通过与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应,生成品质较好的低碱性水化产物,并且粉煤灰玻璃体微珠外层有致密的玻璃质表层,阻碍了粉煤灰的二次水化,其活性效应需在后期才能表现出来,也阻碍了硅粉的水化反应,缓解了混凝土中心温度过快过高的增长。另外,粉煤灰颗粒进一步填充混凝土颗粒,使内部的颗粒级配进一步完善,从而提高了混凝土的密实性和弹性模量。因此本发明选择粉煤灰掺入混凝土中。掺加大掺量的粉煤灰和硅粉,其水化热明显降低(如水泥:粉煤灰:硅粉=320:120:25 重量比,3d 水化热为 201J/g,7d 水化热为 232 J/g;因此,该混凝土适合用于大体积混凝土施工。

[0017] 本发明的有益效果是:配制的混凝土水泥用量低,且具有高强度、高弹性模量、加入硅粉和对有害成分的控制,使其具有很强的耐久性,和易性良好的特点,并可降低发生延迟钙矾石现象,具有良好的泵送性能,适用于大体积混凝土泵送施工。

具体实施方式

实施例

[0018] (一) 对比试验

选择不同的掺料进行对比实验,掺料选择如下:

- 1) 纯水泥;
- 2) 单掺硅粉;
- 3) 双掺(硅粉和矿渣粉、硅粉和粉煤灰);

实验数据见表 1:

表 1 对比试验配合比

编号	水 kg	水泥 kg	聚羧 酸高 性能 减水 缓凝 剂 kg	矿 渣 粉 kg	微 硅 粉 kg	粉 煤 灰 kg	砂 kg	碎石 kg	坍落 度 mm	混凝土强度 MPa			28d 弹性模 量 *10 ⁴ MPa	含气 量%	7天 水化 热 J/g
										3d	7d	28d			
对比例一	138	480	5.80				705	1061	185	55.4	63.8	74.4	4.01	2.6	289
对比例二	148	370	6.88	85	25		707	1060	200	55.3	66.7	74.0	4.00	2.0	261
对比例三	140	460	6.78		25		763	1053	175	47.3	59.5	68.9	4.29	2.9	250
对比例四	146	380	6.59		25	75	707	1060	210	54.3	65.7	74.6	4.28	2.3	251
实施 例	138	325	6.48		25	130	700	1070	210	46.4	61.3	76.2	4.39	3.1	232

针对以上水胶比基本相同的方案,进行大量的配合比探索性试验和原材料对比试验,通过试验结果,大多数强度都能满足要求,对比例一,混凝土太粘,施工性能差,水化热太高,对比例二泌水保水性差,施工性不好,对比例三水化热较高,综合水化热、配合比经济性、施工性能考虑,实施例明显优于前四种。

[0019] (2) 原材料及高性能混凝土制备实施实例

矿渣粉:广东韶钢嘉羊矿渣粉生产, S95 级,其性能见表 1

表 2 矿渣粉性能

比表面积 m ² /kg	密度 g/cm ³	需水量 比%	标准稠度 用水量 (%)	SO ₃ %	流动度 比%	活性指数%	
						3d	7d
420	2.89	100	28.6	0.04	102	61	75

微硅粉:上海天恺硅粉有限公司,90U

表 3 微硅粉性能

比表面积 m ² /kg	烧失量 %	含水率 (%)	SiO ₂ %	流动度比 %	活性指数 %
20800	2.82	0.9	0.04	102	106

水泥:珠江水泥有限公司生产 P II 42.5 水泥,其性能见表 3

表 4 水泥性能

比表面积 m ² /kg	体 积 定 性	SO ₃ %	碱含量 %	水化热 kJ/kg		抗折强度 MPa		抗压强度 MPa	
				3d	7d	3d	28d	3d	28d
426	合格	2.73	0.55	224	250	6.5	9.6	35.4	61.0

粉煤灰:珠海明惠贸易有限公司生产 I 级 F 类优质粉煤灰,其性能见表 5

表 5 粉煤灰性能

细度(45um 方孔筛筛余)	烧失量	f-CaO%	需水量比 %	碱含量 %	SO ₃ %
9.0	0.62	0.28	94	0.56	0.36

砂 :台山核电现场机制砂, II 区中砂, 性能见表 6

表 6 砂的主要性能

细度模数	石粉含量 %	泥块含量 %	压碎值 %	坚固性 %	表观密度 kg/m ³
2.9	3.9	0.2	14.6	3	2600

碎石 :阳江核电现场机制碎石 5 ~ 20mm, 性能见表 7

表 7 碎石的主要性能

含泥量 %	泥块含量 %	压碎值 %	针片状颗粒含量 %	坚固性 %	表观密度 kg/m ³
0.4	0.1	8.3	2.0	3.0	2640

聚羧酸高性能减水缓凝剂 : 格雷斯中国有限公司 ADVA161C 缓凝高效减水剂, 水泥净浆流动度 341mm, 1 小时坍落度保留值为 174mm, 减水率为 33.8%, 含气量为 4.1%。

[0020] 本实施例按下述步骤制备核电站用混凝土 :

步骤一、将水、碎石、砂、硅酸盐水泥和硅粉按表 1 中配比搅拌 10 ~ 50S ;

步骤二、加入表 7 中配比的聚羧酸高性能减水缓凝剂, 搅拌 150 ~ 240, 即得成品。

[0021] 本实施例的配合比及模拟试验结果见 表 8 :

表 8 施例配合比及模拟试验结果

编号	水 kg	水泥 kg	聚羧酸高性能减水 缓凝剂 kg	微硅粉 kg	粉 煤 灰 kg	砂 kg	碎石 kg	坍 落 度 mm	混凝土强度 MPa			28d 弹模 *10 ⁴	含 气 量 %	砼结构的绝热 温升 ℃
									3d	7d	28d			
									实施 例	138	325			

表 8 所用水泥 7 天水化热 233J/g。

[0022] 本实施例的配合比及现场施工试验结果见表 9 :

表 9 施例配合比及现场施工试验结果

编号	水 kg	水泥 kg	聚羧酸高性能减水 缓凝剂 kg	微硅粉 kg	粉 煤 灰 kg	砂 kg	碎石 kg	坍 落 度 mm	混凝土强度 MPa			28d 弹模 *10 ⁴	含 气 量 %	砼结构的绝热 温升 ℃
									3d	7d	28d			
									实施 例	138	325			

表 9 所用水泥 7 天水化热 236J/g。

[0023] 通过模拟试验和现场施工试验可知, 该混凝土各项性能指标良好, 现场施工混凝土养护期间中心最高温度为 67.6℃, 按照现场养护温升的数据和现场施工用原材料和配合比, 进行快速模拟延迟钙矾石反应试验, 结果在现场施工过程中未发生延迟钙矾石生成现象, 完全满足要求。

[0024]

由上述实施例可知本发明的核电站用高性能混凝土的主要特点是 :

(1) 强度高, 可稳定达到 70MPa 以上(强度试样模型为圆柱模型 D160×320mm), 相当于

国标的 C85 (150×150×150 mm 立方体强度), 甚至 C100 的强度。

[0025] (2) 弹性模量高 (大于等于 3.9×10^4 MPa, 最高可达到 4.7×10^4 MPa)。

[0026] (3) 混凝土中有害物质含量、水泥含量均严格控制, 大体积混凝土中心最高温度不大于 80℃, 尽可能的降低了发生延迟钙矾石生成现象的风险。

[0027] (4) 设计坍落度大 (180 ± 30 mm), 流动度优, 坍落度经时变化小, 90min 坍落度可稳定保持在 180mm 左右, 且和易性良好, 表面无泌水, 适合作为泵送混凝土施工;

(5) 施工性能良好, 且水泥用量低 ($300 \sim 350 \text{kg/m}^3$), 水化热低, 适用于大体积混凝土施工。

[0028] 除上述实施外, 本产品还可以有其他实施方式。凡采用等同替换或等效变换形成的技术方案, 均落在本产品发明要求的保护范围。