



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116161905 B

(45) 授权公告日 2024.09.13

(21) 申请号 202111415096.4

C04B 7/26 (2006.01)

(22) 申请日 2021.11.25

C04B 18/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C04B 18/02 (2006.01)

申请公布号 CN 116161905 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2023.05.26

CN 104973848 A, 2015.10.14

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

Ling-Yu Xu. Development of engineered cementitious composites (ECC) using artificial fine aggregates.《Construction and Building Materials》.2021, 第305卷(第25期), 第1-9页.

地址 518057 广东省深圳市南山区粤海街道高新技术产业园南区粤兴一道18号香港理工大学产学研大楼205室

审查员 杨媖

(72) 发明人 戴建国 徐令宇 黄博滔

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

专利代理人 刘芙蓉

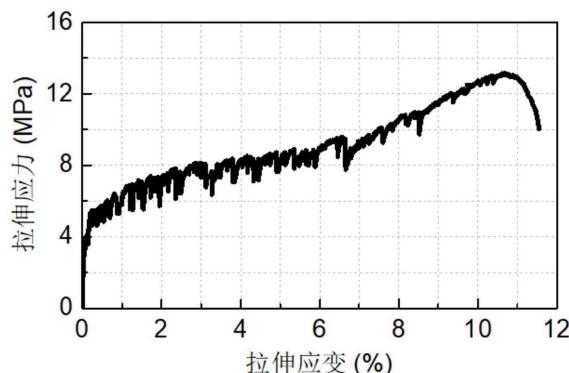
(51) Int.Cl.

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

C04B 28/00 (2006.01)

(54) 发明名称

一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法



(57) 摘要

本发明公开了一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法,制备步骤包括:制备冷固结人工骨料;将冷固结人工骨料进行预湿,达到饱和面干;将硅-铝-钙相工业废料和饱和面干冷固结人工骨料混合,并搅拌;加入水和碱激发剂,并搅拌,得到浆体;向浆体中加入短切纤维,并搅拌;经养护,获得地聚合物复合材料。所述地聚合物复合材料的抗压强度不小于80MPa,极限拉伸应变不小于1%。本发明采用基于工业废料固结而成的冷固结人工骨料,并基于此进行地聚合物基体的微观力学性能调控,从而制备得到高强高韧的地聚合物复合材料,为工业废料的高值化利用和地聚合物材料的性能优化提供了新的技术路径。

1. 一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述地聚合物复合材料包括:地聚合物基体、短切纤维和冷固结人工骨料;

所述地聚合物基体由硅-铝-钙相工业废料通过碱激发剂激发制备得到;

所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、城市生活垃圾焚烧灰、水;

所述水硬性胶凝材料占所述水硬性胶凝材料和所述城市生活垃圾焚烧灰质量之和的10% - 20%,所述城市生活垃圾焚烧灰占所述水硬性胶凝材料和所述城市生活垃圾焚烧灰质量之和的80% - 90%,所述水占所述水硬性胶凝材料和所述城市生活垃圾焚烧灰质量之和的25% - 45%;

所述冷固结人工骨料的制备方法包括步骤:在水溶液环境下拌合水硬性胶凝材料、城市生活垃圾焚烧灰,形成浆体;待浆体初步凝固之后,采用破碎装置进行破碎至所需尺寸,然后进行养护,得到所述冷固结人工骨料;

所述冷固结人工骨料的直径小于等于4.75mm;

所述冷固结人工骨料为饱和面干的冷固结人工骨料,所述饱和面干的冷固结人工骨料占所述硅-铝-钙相工业废料质量的20% - 50%;

所述冷固结人工骨料的显微硬度小于等于地聚合物基体/冷固结人工骨料界面处的显微硬度,且所述冷固结人工骨料的显微硬度小于地聚合物基体的显微硬度。

2. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述硅-铝-钙相工业废料选自粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和硅灰中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述水硬性胶凝材料为水泥。

4. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述地聚合物复合材料由以下组分制备得到:硅-铝-钙相工业废料、碱激发剂和水、短切纤维和冷固结人工骨料。

5. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述短切纤维包括聚乙烯纤维、聚乙烯醇纤维、聚丙烯纤维和玄武岩纤维中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述短切纤维长度为6-18mm,所述短切纤维占所述地聚合物复合材料体积的1.5-2.0%。

7. 根据权利要求1所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其特征在于,所述地聚合物复合材料的抗压强度不小于80MPa,所述地聚合物复合材料的极限拉伸应变不小于1%。

8. 一种权利要求1-7任一项所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

提供冷固结人工骨料,所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、城市生活垃圾焚烧灰、水;

将所述冷固结人工骨料进行预湿,直至达到饱和面干状态;

将硅-铝-钙相工业废料和处于饱和面干状态的冷固结人工骨料混合,并搅拌,得到第

一混合物；

向所述第一混合物中加入水和碱激发剂，并搅拌，得到浆体；

向所述浆体中加入短切纤维，并搅拌，得到第二混合物；

将所述第二混合物依次进行初步养护和温度养护，获得所述地聚合物复合材料；

所述冷固结人工骨料的制备方法包括步骤：在水溶液环境下拌合水硬性胶凝材料、城市生活垃圾焚烧灰，形成浆体；待浆体初步凝固之后，采用破碎装置进行破碎至所需尺寸，然后进行养护，得到所述冷固结人工骨料。

# 一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及建筑材料技术领域,尤其涉及一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法。

## 背景技术

[0002] 冷固结技术是上个世纪诞生的用于制备人工骨料的新兴技术,即通过水硬性胶凝材料的水化性能固结废料并生产可用于建造业的人工骨料。通过这一技术,不仅可以大量缓解生活及工业废料堆积问题,同时可为天然岩体稀缺的地域提供全新的骨料储备。然而,目前来说,由于冷固结人工骨料中水硬性胶凝材料含量较低(不高于20%),相对于经历长期地质作用的天然岩体而言,冷固结人工骨料的强度难以达到天然骨料的性能指标,这大大地局限了冷固结人工骨料在建筑工程中的应用范围。

[0003] 另一方面,随着低碳经济的倡导,越来越多的研究倡导采用“无水泥”的胶凝材料作为传统水泥的替代品,从而降低二氧化碳的排放量。这些“无水泥”胶凝材料中,由硅-铝相材料激发而成的地聚合物最具有代表性。通过该碱激发技术,纤维增强地聚合物复合材料(Engineered Geopolymer Composites, EGC)可由传统纤维增强水泥基复合材料演化而来,通常具有饱和开裂及应变硬化的特征。然而,目前纤维增强地聚合物复合材料的骨料通常需要采用高成本的精细石英砂,这类精细石英砂资源不仅需要由天然石英岩体经过破碎获得,并且以精细石英砂为骨料制备的地聚合物复合材料往往具有难以控制的裂缝宽度,因此采用合理可持续的方法对传统地聚合物复合材料进行进一步研发具备有益的效果和价值。

## 发明内容

[0004] 本发明的技术特点在于,提供一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法,本发明基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,实现了人工骨料的高值化应用和地聚合物材料的性能优化。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其中,所述地聚合物复合材料包括:地聚合物基体、短切纤维和冷固结人工骨料;

[0007] 所述地聚合物基体由硅-铝-钙相工业废料通过碱激发剂激发制备得到;

[0008] 所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾、水;

[0009] 所述冷固结人工骨料的显微硬度小于等于地聚合物基体/冷固结人工骨料界面处的显微硬度,且所述冷固结人工骨料的显微硬度小于地聚合物基体的显微硬度。

[0010] 可选地,所述硅-铝-钙相工业废料选自粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和硅灰中的一种或几种。

[0011] 可选地,所述水硬性胶凝材料为水泥,所述工业废料为粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和赤泥中的一种或几种,所述生活垃圾为城市生活垃圾焚烧灰。

[0012] 可选地,所述地聚合物复合材料由以下组分制备得到:硅-铝-钙相工业废料、碱激发剂和水、短切纤维和冷固结人工骨料。

[0013] 可选地,所述短切纤维包括聚乙烯纤维、聚乙烯醇纤维、聚丙烯纤维和玄武岩纤维中的一种或几种。

[0014] 可选地,所述短切纤维长度为6-18mm,所述短切纤维占所述地聚合物复合材料体积的1.5-2.0%。

[0015] 可选地,所述冷固结人工骨料的直径小于等于4.75mm。

[0016] 可选地,所述地聚合物复合材料的抗压强度不小于80MPa,所述地聚合物复合材料的极限拉伸应变不小于1%。

[0017] 一种本发明所述的基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0018] 提供冷固结人工骨料,所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾、水;

[0019] 将所述冷固结人工骨料进行预湿,直至达到饱和面干状态;

[0020] 将硅-铝-钙相工业废料和处于饱和面干状态的冷固结人工骨料混合,并搅拌,得到第一混合物;

[0021] 向所述第一混合物中加入水和碱激发剂,并搅拌,得到浆体;

[0022] 向所述浆体中加入短切纤维,并搅拌,得到第二混合物;

[0023] 将所述第二混合物依次进行初步养护和温度养护,获得所述地聚合物复合材料。

[0024] 可选地,所述冷固结人工骨料的制备方法包括步骤:在水溶液环境下拌合水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾,形成浆体;待浆体初步凝固之后,采用破碎装置进行破碎至所需尺寸,然后进行养护,得到所述冷固结人工骨料。

[0025] 有益效果:本发明利用冷固结人工骨料强度及断裂韧度相对较低的特点,将其加入地聚合物基体中,降低地聚合物基体整体的开裂韧度,从而实现基体力学性能的精细调控;同时,冷固结人工骨料与地聚合物基体之间具有很强的胶结性能,避免裂缝沿骨料-基体界面开展,从而诱使裂缝在人工骨料处开展,促进了冷固结人工骨料地聚合物复合材料产生饱和多缝开裂现象,进而基于弱骨料实现了高强高韧。除此以外,通过使用由工业副产品及废料为原材料的冷固结人工骨料,实现了工业副产品/废料的高值化利用和地聚合物材料的性能优化。

## 附图说明

[0026] 图1为本发明的具体实施例中基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料的拉伸应力与拉伸应变的曲线。

## 具体实施方式

[0027] 本发明提供了一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料及其制备方法,为了更加清楚及明确地表述本发明的目的,技术方案及效果,以下对本发明进一步详

细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0028] 本发明实施例提供一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,其中,所述地聚合物复合材料包括:地聚合物基体、短切纤维和冷固结人工骨料;

[0029] 所述地聚合物基体由硅-铝-钙相工业废料通过碱激发剂激发制备得到;

[0030] 所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾、水;

[0031] 所述冷固结人工骨料的显微硬度小于等于地聚合物基体/冷固结人工骨料界面处的显微硬度,且所述冷固结人工骨料的显微硬度小于地聚合物基体的显微硬度。

[0032] 本实施例中,利用冷固结人工骨料强度及断裂韧度相对较低的特点,将其加入地聚合物基体中,降低地聚合物基体整体的开裂韧度,从而实现基体力学性能的精细调控;同时,冷固结人工骨料与地聚合物基体之间具有很强的胶结性能,避免裂缝沿骨料-基体界面开展,从而诱使裂缝在人工骨料处开展,促进了冷固结人工骨料地聚合物复合材料产生饱和多缝开裂现象,进而基于弱骨料实现了高强高韧。除此以外,通过使用由工业副产品及废料为原材料的冷固结人工骨料,实现了工业副产品/废料的高值化利用和地聚合物材料的性能优化。

[0033] 本实施例中,利用冷固结人工骨料强度弱于地聚合物基体,同时与地聚合物基体之间具有很强的胶结性能,避免裂缝沿骨料-基体界面开展,从而诱使裂缝在人工骨料处开展,促进了人工骨料纤维地聚合物复合材料产生饱和多缝开裂现象,进而实现高强高韧。本实施例中,所述基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料,抗压强度不小于80MPa,极限拉伸应变不小于1%。

[0034] 与现有纤维增强地聚合物复合材料相比,本实施例地聚合物复合材料具有的技术优势包括:

[0035] (1)与常规只注重延性特征的纤维增强地聚合物复合材料相比,本实施例在实现高韧性的同时,实现了地聚合物高强化;

[0036] (2)采用缓凝剂,避免了高钙情况下硬化过快的缺陷;

[0037] (3)采用冷固结人工骨料,可以实现基体及界面强度的微观调控,从而获得更强且人为可控的高延性及应变硬化特性;

[0038] (4)采用基于废料的冷固结人工骨料,可降低天然资源的开采,所生产的纤维增强地聚合物复合材料也将具备更强的可持续性和绿色特征。

[0039] 本实施例中,所述地聚合物基体由硅-铝-钙相工业废料通过碱激发剂激发制备得到。在一种实施方式中,所述硅-铝-钙相工业废料选自粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和硅灰中的一种或几种。进一步地,所述硅-铝-钙相工业废料为粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和硅灰。其中,所述粉煤灰占所述硅-铝-钙相工业废料质量的47.5%,所述粒化高炉矿渣粉占所述硅-铝-钙相工业废料质量的47.5%,所述硅灰占所述硅-铝-钙相工业废料质量的5%。

[0040] 在一种实施方式中,所述碱激发剂占所述硅-铝-钙相工业废料质量的20% - 30%。

[0041] 在一种实施方式中,所述碱激发剂为工业级偏硅酸钠或偏硅酸钠与水玻璃混合物。进一步地,所述碱激发剂为偏硅酸钠与水玻璃混合物。其中,所述偏硅酸钠占所述硅-铝-钙相工业废料质量的8% - 12%,所述水玻璃占所述硅-铝-钙相工业废料质量的12% - 18%。其中,所述偏硅酸钠模数(二氧化硅与氧化钠的摩尔比)为0.94,所述水玻璃中氧化

钠、二氧化硅和水的比重分别为8.2%、26.0%和65.8%。

[0042] 本实施例中,所述冷固结人工骨料为饱和面干的冷固结人工骨料。在一种实施方式中,所述饱和面干的冷固结人工骨料占所述硅-铝-钙相工业废料质量的20%-50%。

[0043] 在一种实施方式中,所述短切纤维包括聚乙烯(PE)纤维、聚乙烯醇(PVA)纤维、聚丙烯(PP)纤维和玄武岩纤维中的一种或几种。进一步地,所述短切纤维为聚乙烯纤维。

[0044] 在一种实施方式中,所述短切纤维长度为6-18mm,所述短切纤维占所述地聚合物复合材料体积的1.5-2.0%,该纤维长度和纤维掺量可在满足流动性需求的同时,形成足够的纤维-基体桥联力,从而获得更好的应变硬化性能。

[0045] 在一种实施方式中,所述地聚合物复合材料由以下组分制备得到:硅-铝-钙相工业废料、碱激发剂和水、短切纤维和冷固结人工骨料。

[0046] 本实施例中,冷固结人工骨料以水硬性胶凝材料(如水泥)为粘合剂,其掺量不高于胶凝材料(水硬性胶凝材料+工业废料/生活垃圾)质量的20%;额外添加工业废料(如粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和赤泥中的一种或几种)或生活垃圾(如城市生活垃圾焚烧灰),加入水拌合硬化后破碎而成。所述冷固结人工骨料的显微硬度小于等于地聚合物基体/冷固结人工骨料界面处的显微硬度,且小于地聚合物基体的显微硬度。进一步地,所述水硬性胶凝材料占所述胶凝材料质量的10%-20%,所述工业废料(或生活垃圾)占所述胶凝材料质量的80%-90%,所述加入的水占所述胶凝材料质量的25%-45%。上述配比可确保冷固结人工骨料满足强度要求,同时固结大量工业废料(或生活垃圾),从而满足绿色环保的要求。

[0047] 在一种实施方式中,所述冷固结人工骨料为破碎式细骨料,其直径小于等于4.75mm。

[0048] 本实施例中,冷固结人工骨料强度弱于地聚合物基体,同时与地聚合物基体之间具有很强的胶结性能,避免裂缝沿骨料-基体界面开展,从而诱使裂缝在人工骨料处开展,促进了人工骨料地聚合物复合材料产生饱和多缝开裂现象,进而实现高强高韧。

[0049] 除此以外,本实施例还具有以下优势:

[0050] 1、本实施例采用的冷固结人工骨料可固结大量工业副产品及废料,绿色环保且可持续发展。

[0051] 2、本实施例利用冷固结人工骨料的低强度特征进行地聚合物基体的性能调控,从而促进其饱和多缝开裂,实现了工业副产品/废料的高值化利用和地聚合物材料的性能优化。

[0052] 3、本实施例提供了冷固结人工骨料的全新应用方法,为天然骨料的替代提供了新的可能,在一定程度上解决了骨料紧缺的问题。

[0053] 本发明实施例提供一种基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0054] S10、提供冷固结人工骨料,所述冷固结人工骨料包括以下组分制备得到:水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾、水;

[0055] S20、将所述冷固结人工骨料进行预湿,直至达到饱和面干状态;

[0056] S30、将硅-铝-钙相工业废料和处于饱和面干状态的冷固结人工骨料混合,并搅拌(如5-10分钟),得到第一混合物;

[0057] S40、向所述第一混合物中加入水和碱激发剂,并搅拌(约10分钟),得到浆体;

- [0058] S50、向所述浆体中加入短切纤维,并搅拌(约5分钟),得到第二混合物;
- [0059] S60、将所述第二混合物依次进行初步养护和温度养护,获得所述地聚合物复合材料。
- [0060] 步骤S10中,在一种实施方式中,所述冷固结人工骨料的制备方法包括步骤:通过在水溶液环境下拌合水硬性胶凝材料、工业废料或生活垃圾,从而形成浆体;待浆体初步凝固之后,采用破碎装置将其破碎至所需尺寸,然后进行养护,得到所述冷固结人工骨料。
- [0061] 在一种实施方式中,所述冷固结人工骨料在破碎之后于60-80°C蒸汽中养护24-48小时,之后于常温密封养护28天以上。
- [0062] 步骤S40中,在一种实施方式中,所述向所述第一混合物中加入水和碱激发剂,并搅拌(约10分钟),得到浆体的步骤,具体包括:
- [0063] 将碱激发剂和缓凝剂(如硼砂)混合,搅拌均匀,并冷却至常温,得到含缓凝剂的碱激发剂;
- [0064] 向所述第一混合物中加入水和所述含缓凝剂的碱激发剂,并搅拌(约10分钟),得到所述浆体。
- [0065] 本实施例加入缓凝剂目的在于,所述缓凝剂溶于水后可缓解地聚合物基体的凝结时间,使得搅拌更为均匀且浇筑更加便捷。
- [0066] 进一步地,所述缓凝剂占所述硅-铝-钙相工业废料质量的1%-3%。
- [0067] 步骤S60中,初步养护目的在于获得硬化的地聚合物复合材料,便于拆模;进一步温度养护目的在于使得所述地聚合物复合材料获得较高的力学性能,并提高所述地聚合物复合材料力学性能的稳定性。
- [0068] 在一种实施方式中,所述初步养护温度范围为21-25°C,养护时间为24-48小时。
- [0069] 在一种实施方式中,所述温度养护的温度范围为60°C-90°C,温度养护时间为3天。
- [0070] 下面通过具体的实施例对本发明作进一步地说明。
- [0071] 实施例:
- [0072] 本具体实施例中,冷固结人工骨料的原材料、制备方法如下:
- [0073] (1)原材料:冷固结人工骨料以水泥为粘合剂,采用粉煤灰作为固结的工业废料,其质量分别占胶凝材料(水泥+粉煤灰)的20%和80%;水占胶凝材料质量的30%。
- [0074] (2)制备方法:首先,将水泥和粉煤灰搅拌均匀,随后加入水,搅拌得到浆体;将浆体倒入模具,在室温下养护24小时,硬化后将其取出,并用破碎机破碎至4.75mm以下,在80°C蒸汽中养护24小时后,在常温下密封养护28天。得到的冷固结人工骨料的吸水率和表观密度分别为25.1%和2016kg/m<sup>3</sup>。
- [0075] 本具体实施例中,基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料的原材料、制备方法如下:
- [0076] (1)原材料:以粉煤灰、粒化高炉矿渣粉和硅灰作为硅-铝-钙相工业废料,其质量占硅-铝-钙相工业废料比重分别为47.5%、47.5%和5%,饱和面干的冷固结人工骨料质量占硅-铝-钙相工业废料质量的30%;偏硅酸钠(固体)和水玻璃(液体)的混合物作为碱激发剂,占硅-铝-钙相工业废料的比重分别为10%和15%,其中偏硅酸钠模数(碱激发剂中二氧化硅与氧化钠的摩尔比)为0.94,水玻璃中氧化钠、二氧化硅和水的比重分别为8.2%,26.0%和65.8%;硼砂作为缓凝剂,硼砂占胶凝材料(粉煤灰+粒化高炉矿渣粉+硅灰)的比

重为1%；加入额外的水的质量占胶凝材料的比重为16%；短切纤维为聚乙烯(PE)纤维，其体积占地聚合物复合材料体积的2%。

[0077] (2) 制备方法：首先，将制备得到的冷固结人工骨料进行预湿，达到饱和面干；将粉煤灰、粒化高炉矿渣粉、硅灰和饱和面干冷固结人工骨料混合搅拌8分钟，得到第一混合物；同时，将工业偏硅酸钠和水玻璃混合，并加入硼砂，搅拌均匀并冷却至常温，得到含硼砂的碱激发剂；向第一混合物中加入水和含硼砂的碱激发剂搅拌10分钟，获得均匀的浆体；向浆体中加入短切PE纤维，搅拌5分钟，得到第二混合物；将第二混合物倒入压缩和拉伸模具中，在室温下养护24小时，硬化后将其取出，在烘箱中(80°C)密封热养3天后进行测试。

[0078] 本具体实施例中，基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料测试性能如下：

[0079] 抗压强度：115.54MPa。

[0080] 抗拉强度：13.12MPa。

[0081] 极限拉伸应变：10.70%。

[0082] 极限状态时平均裂缝宽度：115.68μm。

[0083] 冷固结人工骨料显微硬度平均值：41.2。

[0084] 冷固结人工骨料-地聚合物基体界面显微硬度平均值：62.5。

[0085] 地聚合物基体显微硬度平均值：70.3。

[0086] 具体实施例中，基于冷固结人工骨料的高强高韧地聚合物复合材料应力-应变曲线如图1所示。

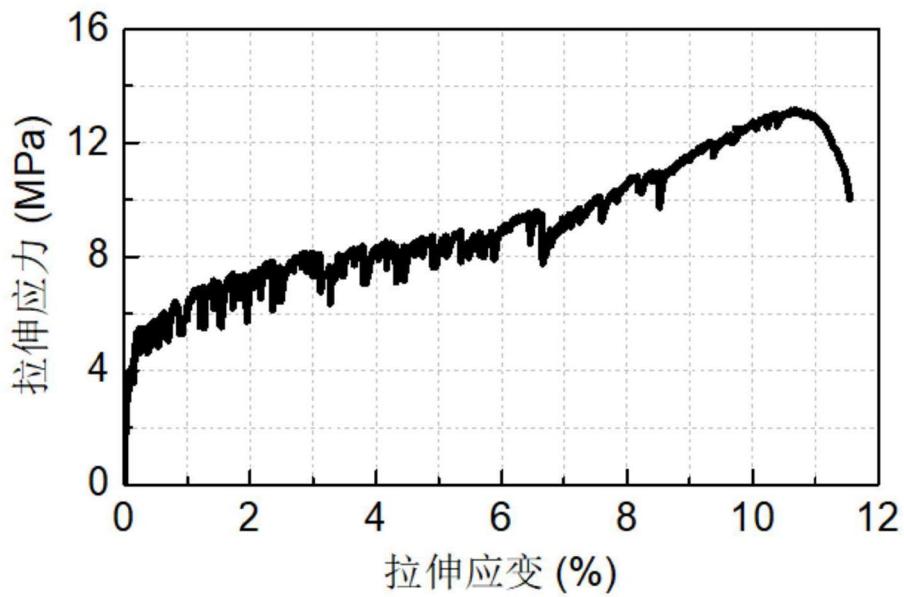


图1