

中图分类号: TQ172

文献标识码: B

文章编号: 1007-0389(2007)03-0069-04

# 偏高岭土对砼耐久性影响

刘 艳, 张树河, 郑连成(山东恒建工程监理咨询公司, 山东 潍坊 261061)

**摘要:** 偏高岭土(MK)是高岭土经 700℃煅烧得到的活性铝硅酸盐矿物材料。试验以 5%~25% 偏高岭土超细粉等量替代水泥, 参照美国 ASTM C1202, C441 和我国砼抗冻性试验方法 T0564-2003 对砼的耐久性进行了检测。结果表明: 砼中掺加偏高岭土微细粉后, 7d, 28d 强度有较大提高; 其抗 Cl<sup>-</sup> 渗透性、抑制碱-骨料反应及抗冻融循环等性能也均优于基准砼; 砼流动性优于同掺量硅灰试件, 但较基准试件略有下降。

**关键词:** 偏高岭土; 砼耐久性; 碱骨料反应; 导电量; 冻融循环

## Effect of Metakaolin Powder on Durability of Concrete

Liu Yan, Zhang Shuhe, Zheng Liancheng(Hengjian Engineering Consulting &amp; Supervision Corporation, Shandong, weifang 261061)

**Abstract:** Metakaolin is a kind of active aluminosilicate mineral material produced by calcinate kaolin clay at 700℃. In the experiment, 5~25% cement was replaced with superfine metakaolin powder to produce concrete, and according to ASTM C1202, C441 and Chinese national standard T0564-2003, we tested the concrete durability. The results show that after the metakaolin powder was added, the new concrete strength at 7 and 28 days increased a lot, and the performance of Cl<sup>-</sup> penetration resistance, alkali-aggregate reaction restrain and freeze-thaw circle resistance were also better than the blank sample; and the fluidity of the new concrete was higher than that of the silica fume incorporated concrete, though a little lower than the blank sample concrete.

**Keywords:** metakaolin; concrete durability; alkali-aggregate reaction; charge passed; freeze-thaw circle

## 0 前言

高岭土( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )经加热处理可得到偏高岭土(以下简称“MK”)。以 MK 超细粉等量取代砼中的水泥, 不仅可以提高砼的早期强度, 还可以大幅度提高砼的耐久性, 抑制砼碱-骨料反应, 降低砼的 Cl<sup>-</sup> 渗透性, 提高砼抗硫酸盐腐蚀和冻融循环性能等<sup>[1-5]</sup>。我国的苏、浙、闽、赣、晋、鲁、辽、吉、川、滇、粤、桂、内蒙古等省区均有丰富的高岭土资源<sup>[6]</sup>, 特别

是可用高岭土尾矿等废弃物制造 MK 超细粉, 既可以提高砼耐久性, 也提高了资源利用率, 具有重要的社会效益和环境效益。本文就进行的偏高岭土超细粉对水泥和砼耐久性影响研究作一介绍。

## 1 试验材料与内容

### 1.1 试验材料

试验主要原材料包括偏高岭土和水泥, 化学成分见表 1。

表 1 水泥和偏高岭土的化学组成质量分数

材料名称	$w(SiO_2)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(K_2O+Na_2O)$	烧失量	其他
偏高岭土	60.27	28.08	1.90	2.38	1.46	0.1~0.2	1.0~1.2	1.0~2.0
P.O 42.5 水泥	20.36	5.04	3.70	62.04	2.85	0.81	2.67	

### 1.1.1 偏高岭土

高岭土种类较多, 典型化学式为  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 。根据 1:1 型高岭土单位层的排列方式不同, 可将其分为高岭石类和多水高岭土类; 前者如高岭石、地开石、珍珠石(珍珠陶土), 后者如多水高岭土和水合多水高岭土等。高岭土经 700℃ 加热变成偏高岭土, 两者 XRD 图谱见图 1, SEM 图谱见图 2, 高岭土的差热分析曲线分析见图 3。

由图 1 可知, 高岭土经处理变成偏高岭土后, 高

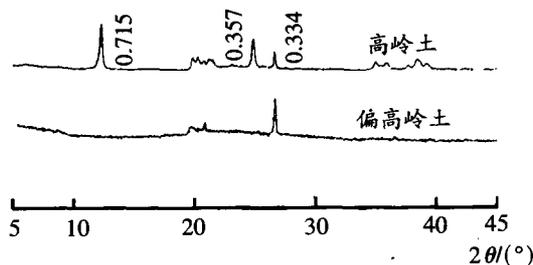


图 1 高岭土和偏高岭土的 XRD 图谱

岭石峰消失, 仅存石英特征峰, 且未产生新的衍射峰,

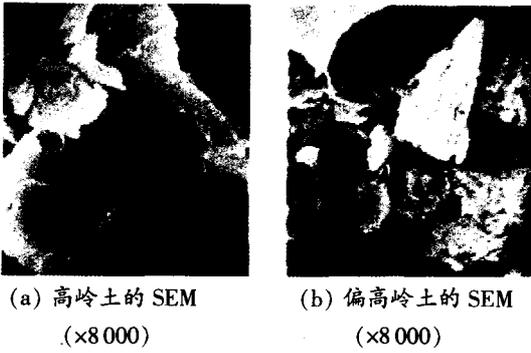


图2 高岭土及偏高岭土的 SEM 图谱

其它峰值也未发生明显变化,说明高岭土脱水后主要转变成非晶态无定型物质,反应活性大大提高。

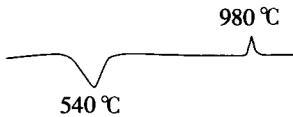


图3 高岭土的差热分析曲线

从图2的 SEM 照片图中可知:

(1) 高岭土中含有比较多的结晶高岭石,结晶好的高岭石多呈规则的六边形,此外还有球状、书册状和不规则片状晶形。

(2) 偏高岭土中主要是非晶态和无定型物质,由于脱去结晶水,多呈不规则碎片状,增加了比表面积和反应活性。

各种高岭土具有大致相同的差热曲线(见图3)。图3中吸热谷温度为540℃,主要是高岭土脱去羟基发生吸热反应所致<sup>[1]</sup>,但随高岭土结晶程度的不同,脱羟基吸热谷最大温度可在590~635℃之间变化;在900~1000℃有一尖而高的放热峰,是由于脱羟基的高岭土(偏高岭土)生成Al-Si尖晶石、结晶差的莫来石等新相的放热反应。

1.1.2 水泥和骨料

试验使用了山东铝业公司生产的P.O42.5水泥(成分见表1),粗骨料是石灰石碎石,粒径5~20mm,表观密度2600kg/m<sup>3</sup>,松堆密度1450kg/m<sup>3</sup>,空隙率45%。细骨料包括标准砂和河砂中砂,后者细度模数2.6,密度2600kg/m<sup>3</sup>,松堆密度1450kg/m<sup>3</sup>。

1.2 试验内容与方法

(1) 掺加MK后胶砂需水量。参照GB2419-水泥胶砂流动度试验方法,分别以5%,10%及15%的MK(比表面积5000~6000cm<sup>2</sup>/g)等量取代水泥(P.O42.5),测定其标准稠度用水量,见表2。

(2) MK不同掺量对砂浆抗压、抗折强度影响。参照GB/T17671-1999,水泥胶砂强度检验方法(ISO方法),以5%,10%,15%MK及10%硅粉(SF)分别等量取代砂浆中的水泥,调整用水量使砂浆流动度与基准同为138mm,将试件按标准成型和养护,检测标养7d与28d后试件抗压强度,见表3。

(3) MK对砼增强效果。按照不同配比配制砼,标养到规定龄期后检测抗压强度,配比见表4,结果见表5和表6。

(4) MK对砼耐久性的影响。砼抗氯离子渗透性检测方法采用ASTM C1202标准进行,抑制碱骨料反应试验采用ASTM C441标准进行,砼抗冻融循环

表2 掺加MK净浆的需水量与凝结时间

试件	MK取代水泥量/%	标准稠度需水量/%	凝结时间	
			初凝 h min	终凝 h min
基准	0	25.7	1 37	2 12
MK <sub>5</sub>	5	25.9	1 40	2 20
MK <sub>10</sub>	10	27.5	1 45	2 20
MK <sub>15</sub>	15	28.1	1 53	2 30

表3 流动度不变时砂浆强度

编号	胶凝材料	流动度 mm	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
			7d	28d	7d	28d
基准	基准水泥	138.0	43.4	57.5	7.3	9.1
MK <sub>5</sub>	水泥+5%的MK	138.0	40.9	53.7	7.2	9.0
SF <sub>5</sub>	水泥+5%的SF	137.0	41.8	50.4	7.3	9.4
MK <sub>10</sub>	水泥+10%的MK	138.5	41.2	61.0	7.4	9.8
SF <sub>10</sub>	水泥+10%的SF	134.0	42.8	64.8	7.4	10.1
MK <sub>15</sub>	水泥+15%的MK	140.0	37.7	54.9	6.9	9.1

表4 砼试验配合比

试验组代号	编号	水胶比	单方砼材料用量					高效减水剂掺量/%
			水泥	水	超细粉	砂	碎石	
			(kg·m <sup>-3</sup> )		%	(kg·m <sup>-3</sup> )		
A	1	0.42	400	168		800	1000	1.0
	2	0.42	340	168	15(MK)	800	1000	1.2
	3	0.42	340	168	15(SF)	800	1000	1.5
B	4	0.40	430	172		740	1100	1.0
	5	0.40	408.5	172	5(MK)	740	1100	1.0
	6	0.40	387.0	172	10(MK)	740	1100	1.0
	7	0.40	365.5	172	15(MK)	740	1100	1.5

表 5 表 4 中 A 组砼强度试验结果

编号	砼拌合物性能	砼 3d 抗压强度		砼 7d 抗压强度		砼 28d 抗压强度	
		绝对值/MPa	相对值/%	绝对值/MPa	相对值/%	绝对值/MPa	相对值/%
1	坍落度 19 cm, 泌水、板结	20.1	100	35.3	100	37.4	100
2	坍落度 16 cm, 轻微泌水	28.5	142	47.7	135	61.1	163
3	坍落度 5 cm, 不泌水	26.4	131	42.3	120	52.4	140

表 6 表 4 中 B 组砼试件强度

编号	砼拌合物性能	砼 28d 抗压强度		砼 28d 抗折强度		砼 90d 抗压强度		砼 90d 抗折强度	
		绝对值	相对值	绝对值	相对值	绝对值	相对值	绝对值	相对值
		MPa	%	MPa	%	MPa	%	MPa	%
4	坍落度 19 cm, 泌水	46.0	100	4.6	100	58.5	100	5.7	100
5	坍落度 16 cm, 微泌水	47.5	103	4.7	102	59.2	112	5.8	102
6	坍落度 15 cm, 不泌水	62.3	135	6.1	132	65.6	101	6.4	113
7	坍落度 15 cm, 不泌水	65.4	142	6.4	138	70.4	120	7.0	124

试验采用我国快冻法 T0564-2003 检测标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 需水量

标准稠度用水量和凝结时间结果见表 2。由表 2 可知, 以 15% 的 MK 等量取代水泥后, 标准稠度用水量约提高 3%, 凝结时间延长 20 min 左右。

### 2.2 砂浆强度

由表 3 可见:

(1) 适当调节用水量使含 MK 及 SF 砂浆流动度不变(230 ml)时, 相应砂浆 7d 抗折强度与基准样相近;

(2) 以 10% MK 取代水泥后, 砂浆 7d 抗压比基准砂浆低, 但 28d 抗压、抗折强度均高于基准砂浆约 10%;

(3) 掺加偏高岭土和硅灰后, 7d 抗压强度较低的原因是, MK 和硅灰需水量较大, 达到相同流动度需水量较基准砂浆高, 因此水胶比增加。

### 2.3 对砼的增强效果

从表 4 配合比看, 水胶比分别为 0.42 和 0.40, 同时都加入了适量的减水剂, 以保持砼具有相同的流动性。

由表 5 可知, 水胶比同为 0.42 时(A 级样), 砼中掺加 15% 偏高岭土和适量减水剂后坍落度可以达到 16 cm, 与基准接近, 远好于相同掺量硅灰的效果; 含 15% MK 砼比基准样约多用 20% 的高效减水剂, 但无泌水和板结现象。

掺 SF 的砼, 虽高效减水剂的用量较大, 但其拌

合物的坍落度很低。从砼强度来看, 掺 MK 砼的 3d, 7d 与 28d 强度均比基准砼强度有大幅度提高; 而且比相同掺量硅粉的砼 3d, 7d, 28d 强度也高 10% 左右。

由表 6 可见, 随着 MK 取代水泥量由 5%~15%, 砼的抗压和抗折强度均有大幅度提高, 一般以 15% 的 MK 等量取代水泥为最优。

### 2.4 MK 对砼耐久性的影响

#### 2.4.1 导电量试验

砼抗氯离子渗透性检测按照 ASTM C1202 方法进行, 成型  $\varnothing 100 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$  的砼试件, 标养 28d 和 56d, 切取  $\varnothing 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  的试件, 经真空脱水后饱水 18h, 测定 6h 总导电量。

对水胶比为 0.3, 0.42 和 0.50 的砼, 分别以 15% MK 等量取代砼中的水泥, 测定基准砼与掺 MK 砼的导电量, 试验砼配合比如表 7, 试验结果见图 4。

由图 4 可见:

(1) 无论 28d 还是 56d 的砼, 掺加 MK 超细粉砼的导电量均比基准砼有较大幅度的下降;

(2) 水胶比为 0.30, 0.42 和 0.50 的基准砼的导电量(28d)均超过 2000 库仑, 水胶比 0.50 时则达到 3300 库仑, 属于氯离子渗透性“中等”的砼;

(3) 水胶比为 0.30 的 MK<sub>1</sub> 砼 28d 导电量低于 1000 库仑, 属于氯离子渗透性“很低”的砼; 水胶比为 0.42 时 28d 和 56d 导电量低于 1500 库仑, 水胶比 0.50 的砼(MK<sub>3</sub>)56d 导电量小于 1500 库仑, 28d 龄期时也均在 2000 库仑以下, 属 Cl<sup>-</sup> 渗透性“低”的砼。

2.4.2 抗冻融性能

砼抗冻性根据 T0564-2003 水泥砼抗冻性试验方法(快冻法)进行, 试验用砼配比同表 7 中水胶比为 0.30 的 P<sub>1</sub> 和 MK<sub>1</sub>, 分别成型 100 mm × 100 mm × 400 mm 试件各三条, 标养 28 d 进行快速冻融试验。结果为参加 15% 偏高岭土的 MK<sub>1</sub> 试件快速冻融循环达到 150 次时, 冻弹模仍大于 60%; 而相应的基准砼 P<sub>1</sub> 仅 120 次冻融循环, 冻弹模即小于 60%。

2.4.3 抑制碱-硅反应

本试验用 ASTM C441 方法评价矿物质掺合料对 ASR 膨胀的抑制效果。以硅质玻璃砂为骨料, 经成型后养护至 14 d 龄期, 测定 ASR 膨胀。

当膨胀值 < 0.10% 时, 则该掺合料能有效抑制 ASR 膨胀。配合比及检测结果见表 8。

由表 8 可见, 以 15% 的 MK 超细粉(MK<sub>1</sub> 试样)取代水泥后, 膨胀值为基准砂浆的 57%; 以 25% MK 超细粉取代水泥后, 膨胀率低于 0.1%。说明 MK 超细粉的掺入能有效抑制 ASR 膨胀。

3 结论

(1) 以 5%~15% MK 超细粉等量取代水泥后, 砂浆和砼的流动性有所下降, 但远好于同掺量硅灰的砂浆和砼;

(2) 含 MK15% 的砼, 标养 56 d 龄期的导电量仅为基准砼的一半左右;

(3) 在不引气的情况下, 含 MK15% 的砼抗冻融性能优于基准砼;

(4) 含 MK25% 的砼, 可以有效抑制 ASR 的有害膨胀, 其 14 d 膨胀率为基准试件的 20.9%;

(5) MK 对砼具有很好的增强效果, 特别是对低水灰比(≤0.42)的砼, 增强效果更显著。

参考文献

[1] 戴长禄, 钟洪祥, 潘节文, 等. 高岭土[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983.1-6  
 [2] Khatib, JM, Wild S.. Pore size distribution of metakaolin

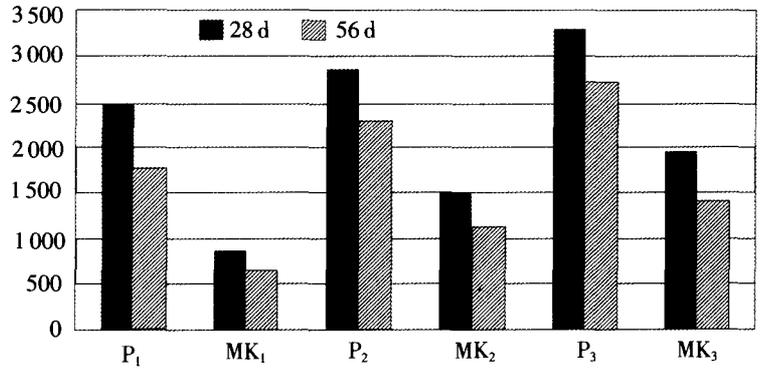


图 4 砼试件的 6h 导电量

表 7 导电量试验的砼配合比

水胶比	混凝土编号	单方砼材料用量					高效减水剂掺量/%
		水泥	MK 细粉	水	砂	碎石	
0.30	P <sub>1</sub> (基准)	500	0	150	780	1020	3.0
	MK <sub>1</sub> (偏高岭土)	425	75	150	780	1020	3.0
0.42	P <sub>2</sub> (基准)	400	0	168	740	1080	1.2
	MK <sub>2</sub> (偏高岭土)	340	60	168	740	1080	1.2
0.50	P <sub>3</sub> (基准)	350	0	175	750	1125	0.8
	MK <sub>3</sub> (偏高岭土)	298	52	175	750	1125	0.8

表 8 ASTM C441 快速法砂浆试件配比及 14 d 膨胀率

试样代号	水泥	MK	水	五级石英玻璃砂	14 d 膨胀率/%
基准样	440	0	206.8	990	0.3743
MK <sub>1</sub>	374	66	206.8	990	0.1550
MK <sub>2</sub>	330	110	206.8	990	0.0783

paste[J]. Cement and concrete research, 26(10):1 545-1 553.rs. radical concrete technology  
 [3] J.A. Kostuch, V. Walters, T.R.Jones. High performance concretes incorporating metakaolin; A review. R.K.Dhir, M.R. Jones (Eds.).concrete 2000, Vol.2, E&FN Spon, London, 1993, 1 799-1 811  
 [4] K. A. Gruber, Terry Ramlochan, Andrea Boddy, R.D.Hooton, M.D.A.Thomas. increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin[J]. Cement and concrete composites 23 (2001): 479-484  
 [5] Gruber KA, Sarkar SL. Exploring the pozzolanic activity of high reactivity metakaolin[J]. World cement. 1996,27(2):78-80

(编辑: 沈 新)(收修改稿日期: 2007-03-22)