

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性能的影响

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⁻ 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 & 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⁻ 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⁻ 渗透性, 提高砼抗硫酸盐腐蚀和冻融循环性能等^[1-5]。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^[6], 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性能的影响研究作一介绍。

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

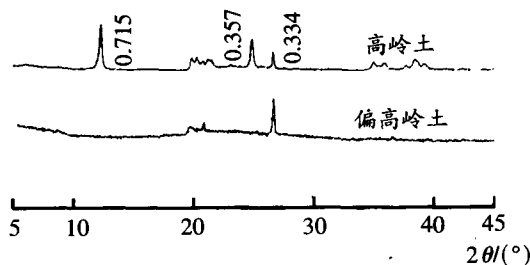


图 1 高岭土和偏高岭土的 XRD 图谱

岭石峰消失, 仅存石英特征峰, 且未产生新的衍射峰,

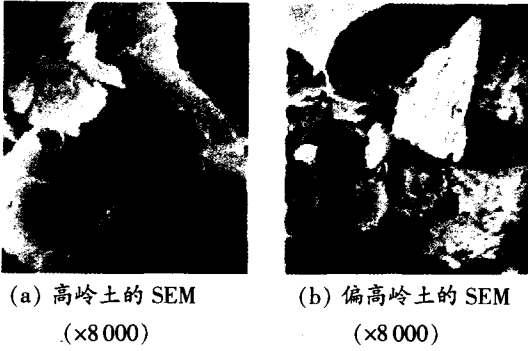


图2 高岭土及偏高岭土的SEM图谱

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。

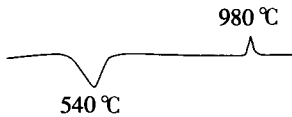


图3 高岭土的差热分析曲线

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^[1],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/m³,松堆密度1450kg/m³,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/m³,松堆密度1450kg/m³。

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5000~6000cm²/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 ₅	5	25.9	1 40	2 20
MK ₁₀	10	27.5	1 45	2 20
MK ₁₅	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 ₅	水泥+5%的MK	138.0	40.9	53.7	7.2	9.0
SF ₅	水泥+5%的SF	137.0	41.8	50.4	7.3	9.4
MK ₁₀	水泥+10%的MK	138.5	41.2	61.0	7.4	9.8
SF ₁₀	水泥+10%的SF	134.0	42.8	64.8	7.4	10.1
MK ₁₅	水泥+15%的MK	140.0	37.7	54.9	6.9	9.1

表4 砼试验配比

试验组代	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 ⁻³)		%	(kg·m ⁻³)		
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程度的下降;

(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 MK₁ 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(MK₃)56d 导电量小于 1500 库仑, 28d 龄期时也均在 2000 库仑以下, 属 Cl⁻ 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 P₁ 和 MK₁, 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 MK₁ 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 P₁ 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(MK₁ 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

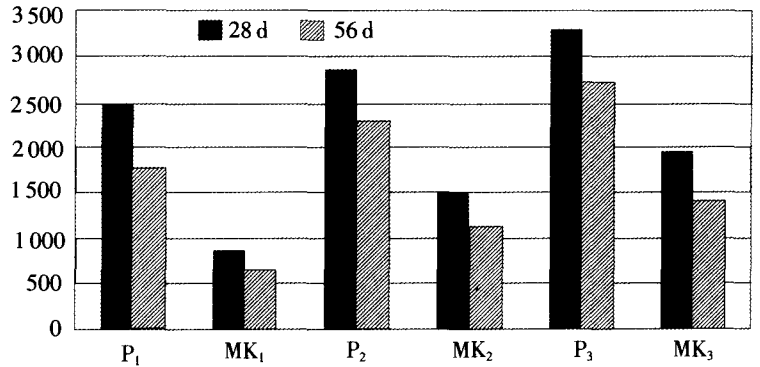


图 4 砼试件的 6h 导电量

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 ₁ (基准)	500	0	150	780	1020	3.0
	MK ₁ (偏高岭土)	425	75	150	780	1020	3.0
0.42	P ₂ (基准)	400	0	168	740	1080	1.2
	MK ₂ (偏高岭土)	340	60	168	740	1080	1.2
0.50	P ₃ (基准)	350	0	175	750	1125	0.8
	MK ₃ (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 ₁	374	66	206.8	990	0.1550
MK ₂	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)