

# 偏高岭土混凝土的耐久性与水化特性分析

宁波<sup>1</sup>, 刘苗苗<sup>2</sup>, 王文飞<sup>2,3</sup>

(1. 陕西铁路工程职业技术学院 测绘与检测学院, 陕西 渭南 714000;  
2. 安阳职业技术学院, 河南 安阳 455000; 3. 武汉科技大学  
资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 为了得到不同偏高岭土掺量对混凝土物理、力学性能和水化特性的影响, 开展了偏高岭土混凝土的基本物理力学实验和混凝土的水化性能实验。结果表明: 适当掺加偏高岭土来代替混凝土水泥掺料, 可以较好地提升混凝土的力学性能和工作性能。但是随着偏高岭土掺量的不断增大, 混凝土内部的水泥含量会减少以及混凝土内部的化学结合水量减少。使得其水化放热量和放热速率均减小以及水化反应生成的氢氧化钙含量减少。通过结合偏高岭土水化后 XRD 图谱分析可知, 在偏高岭土掺量为 15% 时钙矾石 XRD 图谱峰值最显著。这和前期得到混凝土力学性能达到较佳的偏高岭土掺量一致。

**关键词:** 化学结合水量; 水化产物; 水化放热速率; 放热量; XRD 图谱

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.009

中图分类号: TD98 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0049-06

“十四五”计划开展以来, 我国更加重视生态环境的保护, 更加提倡绿色发展道路<sup>[1]</sup>, 采用新的环保混凝土掺料来代替原有砂石的天然掺料且要保持混凝土的力学性能和耐久性也更加受到重视<sup>[2]</sup>。因此, 寻找一种新的掺料来代替天然砂石料就显得十分重要。其中, 偏高岭土作为一种高岭土经过煅烧脱水形成的矿物材料, 被实验证明可以用于混凝土掺料<sup>[3-4]</sup>; 偏高岭土主要矿物成分是二氧化硅和三氧化二铝, 其结构是层状结构, 但偏高岭土的结晶度较差, 其层状结构无法保持固定的形态, 因此偏高岭土具有良好的火山灰性能<sup>[5]</sup>。将具有火山灰活性的偏高岭土掺入到混凝土中, 不仅提升了混凝土整体的力学性能和耐久性, 且较好地抑制了混凝土内部碱性矿物成分化学反应的产生。同时, 大多数高岭土矿物采用集中堆积的方式, 不仅会污染空气, 长时间堆放也会浪费大量的土地资源, 也浪费了高岭土尾矿中大量的有用矿物成分<sup>[6]</sup>。因此, 将高岭土经过煅烧脱水处

理后用于混凝土掺料, 不仅能解决代替砂石的天然掺料, 也能保持混凝土的力学性能和耐久性, 同时也符合国家绿色的发展战略方针。

学者们对高岭土混凝土的性能进行了一些研究, 但是对于高岭土混凝土在水化过程中的化学结合水量和氢氧化钙含量变化规律的研究较少。因此, 本文将制备改性后高岭土的混凝土试样, 在研究偏高岭土混凝土力学性能的基础上, 对其在水化过程中的化学结合水量的变化规律、水化产物、水化放热速率和放热量进行研究, 揭示了偏高岭土混凝土水化性能, 为实际高岭土混凝土的应用做铺垫。

## 1 偏高岭土混凝土的原材料

### 1.1 偏高岭土的性质

本文所采用的偏高岭土活性指数为 110, 吸碱量 315 mg/g。经过 XRF 测试系统测得该偏高岭土的化学成分和其所占比例见表 1。

收稿日期: 2021-07-20; 改回日期: 2021-09-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1802243, 41672317); 陕西铁路工程职业技术学院中青年科技创新人才计划 (KJRC201807); 陕西省渭南市 2016 年科研计划项目 (2016KYJ-1-3); 陕西铁路工程职业技术学院 (KY2015-69)

作者简介: 宁波 (1979-), 男, 副教授, 研究方向为桥隧施工与 BIM 技术应用, 混凝土材料。

**表 1 高岭土的化学成分/%**

Table 1 Chemical composition and proportion of kaolin

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	其他
56.38	36.84	2.36	2.12	0.62	1.68

为了更好地研究偏高岭土内部所含的矿物成分，需要对其进行 XRD 实验，得到该偏高岭土的 XRD 见图 1。

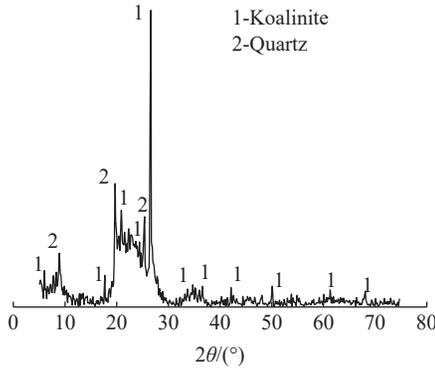


图 1 偏高岭土的 XRD  
Fig.1 XRD pattern of metakaolin

由表 1 可知，该偏高岭土主要化学成分为二氧化硅和三氧化二铝，占有化学成分总量的 93.22%。经过 XRD 实验后测定该偏高岭土的矿物成分主要有高岭石和石英。

### 1.2 其他材料的性质

水泥采用当地生产的 P.O 42.5 普通硅酸盐水泥，该水泥的标准稠度用水量为 29.10%，初凝时间为 2.67 h，终凝时间为 3.73 h，7 d 的抗压强度和抗折强度为 39.23 MPa 和 7.38 MPa，28 d 的抗压强度和抗折强度为 52.68 MPa 和 9.47 MPa。粉煤灰的密度为 2250 kg/m<sup>3</sup>，比表面积为 415 m<sup>2</sup>/kg，需水量比为 96.0%。减水剂为聚羧酸减水剂，减水率为 15.5%，泌水率比为 88.2%，含气量为 2.5%。碎石采用级配碎石，该碎石的压碎指标为 7.10%，最大碎石粒径为 25 mm，堆积密度为 1435 kg/m<sup>3</sup>。砂采用中砂，细度模数为 2.70。水采用实验室的自来水。

## 2 偏高岭土混凝土的物理力学性能

### 2.1 混凝土的坍落度

偏高岭土的掺量定为 0、5%、10%、15% 和 20%，则水泥的掺量为 100%、95%、90%、85% 和 80%，即偏高岭土掺量所占占比是按照掺加水泥质量的百分比，其余材料的质量均固定不变，来

分析偏高岭土掺量的变化对混凝土坍落度的影响，绘制出不同偏高岭土混凝土坍落度的变化规律见图 2。

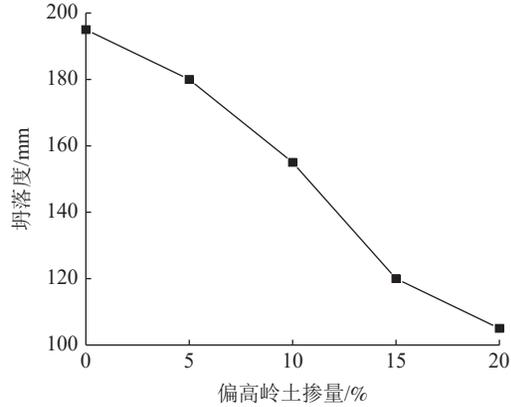


图 2 不同掺量偏高岭土混凝土坍落度的变化规律  
Fig.2 Variation law of slump of concrete with different content of metakaolin

由图 2 可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土坍落度的变化规律呈现出不断减小的趋势，而在偏高岭土掺量为 15% 时，混凝土的坍落度为 120 mm。这可能是由于制备混凝土时水灰比是固定不变的，且偏高岭土具有比水泥更大的比表面积，掺入的偏高岭土越多，使得混凝土内部被消耗的自由水越多，进而混凝土混合物更加粘稠、工作性能更差；同时，所采用的偏高岭土为片状的单层状结构的物质，在混凝土拌合过程中容易出现团聚的现象，使得在偏高岭土层与层之间会吸附一部分自由水，最终导致混凝土混合物的坍落度降低。

### 2.2 混凝土的抗压强度和抗折强度

绘制出不同偏高岭土混凝土抗压强度和抗折强度的变化规律见图 3。

由图 3 可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土的 28 d 抗压强度和抗折强度均呈现出先增大后减小的变化趋势，且在偏高岭土掺量为 15% 时取得极大值，混凝土的抗压强度为 62.72 MPa，抗折强度为 12.46 MPa。当偏高岭土掺量小于 15% 时，其内部的矿物成分二氧化硅和三氧化二铝可以在水泥水化过程中充分发挥了火山灰效应；同时，这两种物质也会与氢氧化钙等物质发生化学反应，产生的 C-S-H 凝胶和水化铝酸钙会充填在混凝土内部空隙中，使得混凝土内部结构更加密实，进而混凝土的强度得到了提升。当偏高岭土的掺量超过了 15% 时，虽然偏高

岭土具有较好的活性和火山灰效应，但是水化产物 CH 晶体已经和偏高岭土进行了二次化学反应，且当孔隙完全被充填满后，过量的偏高岭土充填在混凝土内部空隙中会破坏混凝土的微观空隙结构，使得混凝土的 28 d 抗压强度和抗折强度均开始下降。

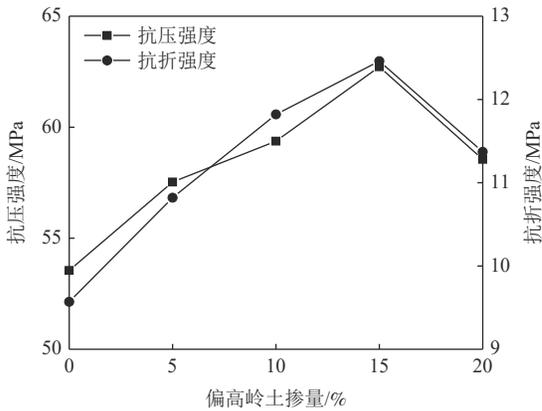


图3 不同偏高岭土混凝土抗压强度和抗折强度的变化规律

Fig.3 Variation law of compressive strength and flexural strength of different metakaolin concrete

### 2.3 混凝土的标稠用水量和凝结时间

绘制出不同偏高岭土混凝土标稠用水量和凝结时间的变化规律见图4。

由图4(a)可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土的标稠用水量呈现出不断增大的变化趋势，且在偏高岭土掺量为15%时，混凝土的标稠用水量为20.46%。这是由于偏高岭土具有比水泥更大的比表面积，且偏高岭土为片状的单层状结构的物质，在混凝土拌合过程中容易出现团聚的现象，即偏高岭土掺量越多，包裹在混凝土颗粒上的自由水分就越多，进而混凝土的标准稠用水量就越多。

由图4(b)可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土的初凝时间和终凝时间呈现出不断减小的变化趋势，且在偏高岭土掺量为15%时，混凝土的初凝时间为120 min，终凝时间为210 min。这是由于偏高岭土中的活性物质三氧化二铝和二氧化硅会与氢氧化钙等物质发生化学反应，生成了大量的胶凝物质（钙矾石），它可以较好地联结未反应的水泥颗粒和已经产生水化产物；同时，偏高岭土具有比水泥更大的比表面积，在水泥水化反应过程中也会产生晶核效应，使得水化产物快速沉淀，进而随着偏高岭土掺量

的增大，混凝土的凝结时间就越短。

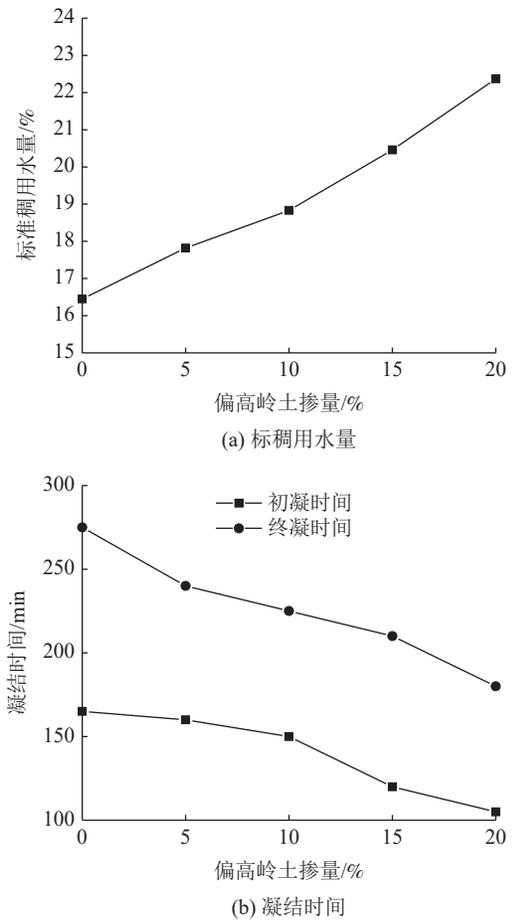


图4 不同偏高岭土混凝土标稠用水量和凝结时间的变化规律

Fig.4 Variation law of different metakaolin concrete standard thick water consumption and setting time

## 3 偏高岭土水化特性的分析

### 3.1 化学结合水量

一般情况下，可以采用化学结合水量的变化规律来反映偏高岭土混凝土内部水化反应的进程<sup>[7]</sup>。本文通过烧失量法<sup>[8]</sup>测定混凝土在进行水化反应的化学结合水量，绘制出不同养护周期和偏高岭土掺量作用下化学结合水量的变化规律见图5。

由图5可知，随着混凝土养护周期的不断增大，混凝土在进行水化反应过程中那个化学结合水量的变化规律呈现出不断增大的趋势，但是增长幅度却是越来越小，这是由于水灰比是固定不变的，混凝土水化前期的水化速度较快，消耗了混凝土大部分自由水，且随着养护时间的不断增大混凝土硬化程度也不断提升，混凝土结构的密实性更好，使得混凝土内部自有水和自由离子的

迁移、传输被限制，进而导致养护周期越长，混凝土的水化反应速率越慢，化学结合水量的增长速率也开始下降。

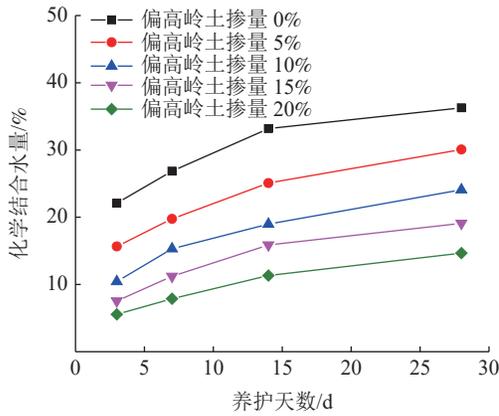


图 5 化学结合水量的变化规律  
Fig.5 Changing law of chemically bound water

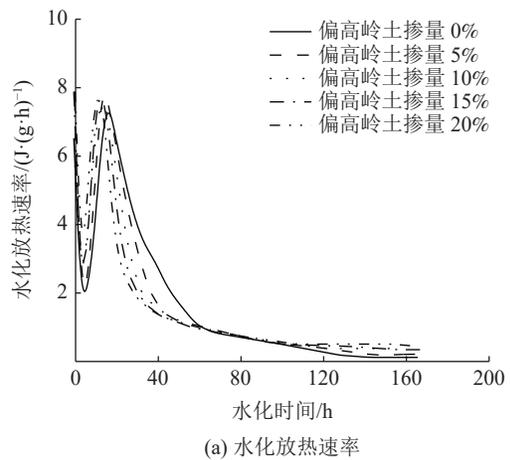
随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土在进行水化反应过程中化学结合水量的变化规律呈现出不断减小的趋势，这是由于偏高岭土的活性要低于水泥的活性，当偏高岭土掺量增多、水泥掺量减少时，混凝土内部的水化反应速率和反应程度都相对降低；同时，具有良好火山灰的效应偏高岭土会使与氢氧化硅进行化学反应，使得水化产物氢氧化钙的掺量不断降低，而水化后期还剩余大量的偏高岭土在混凝土内部也会消耗一定的化学结合水，导致了在水化过程中化学结合水的含量不断下降。

### 3.2 水化放热速率和放热量

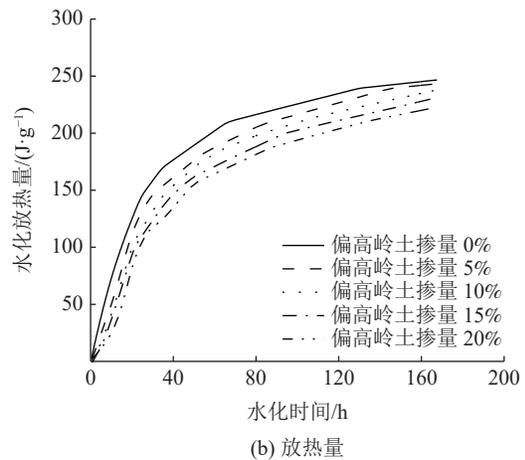
一般情况下，反映混凝土内部水泥水化特性最直接的指标是水化放热速率和放热量<sup>[9]</sup>。因此，绘制出不同偏高岭土掺量作用下水化放热速率和放热量的变化规律见图 6。

由图 6 可知，掺入偏高岭土混凝土的水化放热速率曲线的第一放热峰值和第二放热峰值对应的水化时间小于不掺加偏高岭土混凝土的水化放热速率曲线的第一放热峰值和第二放热峰值对应的水化时间，且随着偏高岭土掺量的增大，峰值对应的水化时间就越小，这是由于偏高岭土内部有活性的二氧化硅和三氧化二铝，在水泥进行水化反应的初期就会呈现出火山灰效应，使得水泥水化诱导期、加速期和减速期均小于不掺加偏高岭土的水化诱导期、加速期和减速期。

在同一水化时间作用下，随着偏高岭土掺量



(a) 水化放热速率



(b) 放热量

图 6 水化放热速率和放热量的变化规律  
Fig.6 Variation law of hydration heat release rate and heat release

的不断增大，混凝土放热量和水化放热速率变化规律是不断下降的，这是由于混凝土内部的水泥在进行水化反应后，会产生大量氢氧化钙和水化硅酸钙，这些水化产物会包裹在未反应的偏高岭土和水泥颗粒表面，阻碍了水泥和偏高岭土的进一步水化；同时，偏高岭土掺量的增大会导致水泥含量的减少，进而导致水泥水化放热量和放热速率均减小。

### 3.3 水化产物的分析

对养护 28 d 的偏高岭土混凝土进行 XRD 测定实验<sup>[10]</sup>，分析偏高岭土掺量的变化对水化产物的影响，并绘制出不同偏高岭土掺量下混凝土的 XRD 见图 7。

由图 7 可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土水化产物氢氧化钙的含量逐渐减小，但是水化硅酸钙的含量却越来越多，这是由于偏高岭土具有良好的火山灰效应，可以与水泥水化

产物氢氧化钙进行反应，生成一定量的具有胶凝性能的水化硅酸钙。同时，随着偏高岭土掺量的不断增大，钙矾石 XRD 图谱峰值变化规律呈现出先增大后减小的趋势，且在偏高岭土掺量为 15% 时钙矾石 XRD 图谱峰值最显著，这是由于偏高岭土与混凝土内部水化产物进行二次反应生成大量的钙矾石，但是随着偏高岭土掺量增多使得水泥掺量就减少，进而生成氢氧化钙和水化硅酸钙的含量减少，导致生成钙矾石的含量减少，这也证明了在偏高岭土掺量为 15%，生成的钙矾石可以充填在混凝土内部空隙中来提升混凝土的密实性，使得混凝土的抗压强度和抗折强度有所提升。

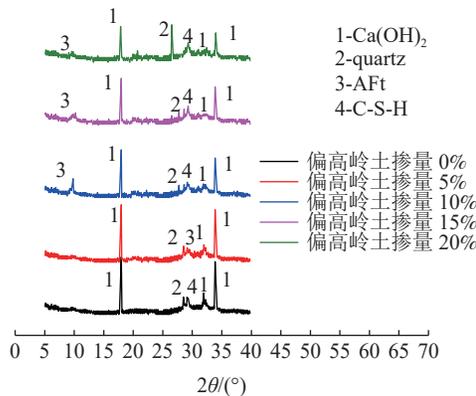


图7 不同偏高岭土掺量下混凝土的 XRD  
Fig.7 XRD patterns of concrete with different amounts of metakaolin

### 3.4 水化产物氢氧化钙含量的分析

采用热重分析方法来确定混凝土在水化反应后内部氢氧化钙的含量<sup>[11]</sup>。由于水化硅酸钙内部结合水蒸发温度的范围为 100~400℃ 和氢氧化钙热分解后蒸发水温度的范围为 400~550℃，两者之前热蒸发水的温度范围有着较大的差异，故可以认为在 400~550℃ 温度范围内所蒸发水都是氢氧化钙热分解产生的，进而可通过氢氧化钙热分解的化学公式和 400~550℃ 温度范围内所蒸发水的含量。

绘制出不同偏高岭土掺量作用下氢氧化钙含量的变化规律见图 8。

由图 8 可知，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土内部的氢氧化钙含量逐渐减小，且氢氧化钙含量下降幅度也逐渐增大，这是由于偏高岭土具有良好的火山灰效应，以及活性二氧化硅和三氧化二铝可以与水化产物氢氧化钙进行二次

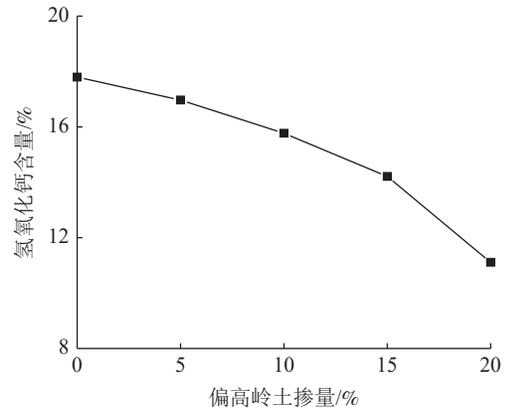


图8 不同偏高岭土掺量作用下氢氧化钙含量的变化规律  
Fig.8 Variation law of calcium hydroxide content under different content of metakaolin

化学反应，故会消耗大量的氢氧化钙，且偏高岭土掺量越多消耗的氢氧化钙就越多；同时，偏高岭土掺量的增大会导致水泥掺量的减少，进而水泥进行水化反应生成的氢氧化钙也减少。

## 4 结论

(1) 随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土坍落度的变化规律呈现出不断减小的趋势；混凝土的 28 d 抗压强度和抗折强度均呈现出先增大后减小的变化趋势，且在偏高岭土掺量为 15% 时取得极大值；混凝土的标稠用水量呈现出不断增大的变化趋势，而混凝土的初凝凝结时间和终凝凝结时间呈现出不断减小的变化趋势。

(2) 随着混凝土养护周期的不断增大，混凝土在进行水化反应过程中化学结合水量的变化规律呈现出不断增大的趋势，但是增长幅度却是越来越小；但是随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土在进行水化反应过程中化学结合水量的变化规律呈现出不断减小的趋势。

(3) 在同一水化时间作用下，随着偏高岭土掺量的不断增大，混凝土放热量和水化放热速率变化规律不断下降。

(4) 随着偏高岭土掺量的不断增大，钙矾石 XRD 图谱峰值变化规律呈现出先增大后减小的趋势，且在偏高岭土掺量为 15% 时钙矾石 XRD 峰值较显著。

(5) 偏高岭土具有良好的火山灰效应，以及活性二氧化硅和三氧化二铝可以与水化产物氢氧化钙进行二次化学反应，故会消耗大量的氢氧化

钙，且偏高岭土掺量越多消耗的氢氧化钙越多；同时，偏高岭土掺量的增大导致水泥掺量的减少，进而水泥进行水化反应生成的氢氧化钙也减少。

### 参考文献：

- [1] 宁波, 闫艳, 左夏伟, 等. 铁尾矿砂混凝土力学特性实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):159-164.
- NING B, YAN Y, ZUO X W, et al. Experimental study on mechanical properties of iron tailings concrete[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):159-164.
- [2] 李秋超, 范颖芳, 陈昊. 新拌纳米偏高岭土水泥浆流变性[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2021, 51(3):480-488.
- LI Q C, FAN Y F, CHEN H. Rheology of freshly mixed nano-metakaolin cement slurry[J]. *Journal of Southeast University(Natural Science Edition)*, 2021, 51(3):480-488.
- [3] 曾俊杰, 王胜年, 熊建波, 等. 偏高岭土对低热硅酸盐水泥水化性能的影响[J]. *混凝土*, 2020(5):69-72.
- ZENG J J, WANG S N, XIONG J B, et al. Effect of metakaolin on hydration performance of low-heat Portland cement[J]. *Concrete*, 2020(5):69-72.
- [4] 宋银星, 马芹永. 超细矿渣粉-偏高岭土-水泥注浆材料性能实验与分析[J]. *中国科技论文*, 2020, 15(3):360-365+372.
- SONG Y X, MA Q Y. Experiment and analysis of performance of ultrafine slag powder-metakaolin-cement grouting material[J]. *China Science and Technology Papers*, 2020, 15(3):360-365+372.
- [5] 王景霞, 何斌, 牛世伟, 等. 生石灰激发赤泥-粉煤灰协同水泥固化 Cu<sup>2+</sup> 污染高岭土的电化学特性[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(12):5054-5059.
- WANG J X, HE B, NIU S W, et al. Electrochemical properties of quicklime-activated red mud-fly ash synergistic cement-solidified Cu<sup>2+</sup> contaminated kaolin[J]. *Science, Technology and Engineering*, 2021, 21(12):5054-5059.
- [6] 陶涛, 杨建明, 李涛, 等. 偏高岭土和粉煤灰对大流动性磷酸钾镁水泥抗盐冻性能的影响[J]. *混凝土*, 2021(04):87-90+95.
- TAO T, YANG J M, LI T, et al. Effects of metakaolin and fly ash on salt-freezing resistance of high fluidity potassium magnesium phosphate cement[J]. *Concrete*, 2021(04):87-90+95.
- [7] 王晓敏, 郑建岚, 朱艺婷. 粉煤灰颗粒特性对再生混凝土水化性质的影响[J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 2021, 49(2):238-244.
- WANG X M, ZHENG J L, ZHU Y T. Effect of fly ash particle characteristics on hydration properties of recycled concrete[J]. *Journal of Fuzhou University(Natural Science Edition)*, 2021, 49(2):238-244.
- [8] 冯庆革, 黄小玲, 罗学波, 等. 含氯盐及不含氯盐混凝土浆体的水化进程研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2011, 36(4):683-688.
- FENG Q G, HUANG X L, LUO X B, et al. Research on hydration process of chloride-containing and chloride-free concrete paste[J]. *Journal of Guangxi University(Natural Science Edition)*, 2011, 36(4):683-688.
- [9] 谢子茜, 刘桂宾, 张天宇, 等. 钾基碱性电解水对粉煤灰混凝土性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(3):943-950+969.
- XIE Z X, LIU G B, ZHANG T Y, et al. Effects of potassium-based alkaline electrolyzed water on properties of fly ash concrete[J]. *Silicate Bulletin*, 2021, 40(3):943-950+969.
- [10] 刘盼, 常成功, 刘秀泉, 等. 粉煤灰掺量对氯氧镁水泥混凝土物理力学性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(5):1564-1572.
- LIU P, CHANG C G, LIU X Q, et al. Effect of fly ash content on physical and mechanical properties of magnesium oxychloride cement concrete[J]. *Silicate Bulletin*, 2021, 40(5):1564-1572.
- [11] 王靖, 王万金, 夏义兵, 等. 超细粉煤灰对混凝土强度及水化产物的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2016(12):24-26.
- WANG J, WANG W J, XIA Y B, et al. Effects of ultra-fine fly ash on concrete strength and hydration products[J]. *Concrete and Cement Products*, 2016(12):24-26.

(下转第 60 页)