

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.01.020

# 纳米高岭土颗粒改性水泥基复合材料的性能

范颖芳, 张世义

(大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026)

**摘要:**研究了纳米高岭土颗粒对不同龄期水泥基材料微观结构(微孔结构、微观结构)及物理力学性能(工作性、抗弯强度、抗压强度、氯离子渗透性)的影响。结果表明,纳米高岭土颗粒的填充效应及其对水泥水化的促进作用改善了水泥基材料的微观孔结构,限制了氯离子在水泥基材料中的渗透扩散。当高岭土为水泥质量的1%时,水泥浆1、3、7、90 d抗弯强度分别提高30.41%、39.04%、36.27%和38.32%;当高岭土为水泥质量的5%时,水泥砂浆氯离子扩散系数降低53.03%;混凝土氯离子扩散系数随高岭土掺量增加呈指数递减;当高岭土为水泥质量的5%时,氯离子扩散系数降低18.87%;抗压强度分别提高28.4%;改性混凝土28 d抗压强度与混凝土氯离子扩散系数呈线性增加关系。

**关键词:**纳米高岭土;水泥基材料;工作性;强度;渗透性;SEM;氯离子;RCM

**中图分类号:**TU52 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2014)01-0130-08

## Mechanical and Chloride Diffusion Behavior of Kaolinite Clay Modified Cement-Based Material

Fan Yingfang, Zhang Shiyi

(Traffic Equipment and Ocean Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, P. R. China)

**Abstract:** The effects of kaolinite clay on the microstructure (pore structure, internal structure) and mechanical properties (workability, early-age and long-term flexural strength, chloride diffusion property) of the cementitious composites were tested. It is shown that the addition of clay improves the micro-pore structure in the cement paste and limits the introduction of chloride ions. As a result, it is suggested that the kaolinite clay would act as both filler and accelerator of cement hydration. Compared with the control specimen, the flexural strength of cement paste with 1% kaolinite clay increased by 30.41%, 39.04%, 36.27% and 38.32% at 1, 3, 7 and 90 curing ages, respectively. The 28-day flexural strength increased slightly. It is observed that the clay modified cement mortar has lower chloride diffusion coefficient values compared to the plain mortar, and the 28-day DCI of cement mortar decreased by 53.03% with 5% clay. Compared with the controlled sample, the increase in compressive strength and the reduction in chloride diffusion coefficient of the concrete with 5% clay addition is 28.4% and 18.87% respectively. The chloride diffusion coefficient of concrete decreases with the amount of clay addition exponentially. The 28-day compressive strength increases linearly with the chloride diffusion coefficient of the concrete.

**Key words:** kaolinite clay; cement-based material; workability; strength; permeability; SEM; chloride; RCM

收稿日期:2013-03-21

基金项目:国家自然科学基金(51178069);教育部新世纪优秀人才基金(NCET-11-0860);辽宁省杰出青年学者基金

作者简介:范颖芳(1972-),女,教授,博士生导师,主要从事混凝土结构耐久性和修复技术、高性能水泥基材料性能、混凝土早期/长期性能测试技术研究,(E-mail)fanyf72@aliyun.com。

严重暴雪和特大暴雪将造成交通路网陷于瘫痪状态,为及时通车,传统的氯盐型融雪剂成为融雪的首选材料。然而随着大雪的消融,诸多公路基础设施遭到损坏,融雪剂对公路桥梁等基础设施耐久性的长期负面影响已经引起土木工程界的关注。尽管氯盐类融雪剂对混凝土结构和环境带来巨大的损坏,但从融雪效能、速度、方便快捷到成本效益的比较,目前在世界范围内仍难以取代。

据估算,美国每年因氯盐腐蚀破坏环境的成本占 GNP 的 4%(相当于美国国防开支);氯盐融雪剂造成哥本哈根地区 102 座桥中 50% 出现严重的钢筋锈蚀;法国每年冬季消耗 150 万 t 氯盐类融雪剂,耗资 4 亿法郎。中国化冰盐使用时间较其他国家短,混凝土结构损坏尚未完全显现;但化冰盐造成北京西直门老立交桥在使用 20 a 便被迫拆除的工程实例足以给我们警示。据报导,近年来中国冬季融雪剂的用量逐年增加。2001 年北京市使用融雪剂 1 000 t 左右,2002 年增至 7 000 t;2008 年中国南方特大雪灾,仅京珠高速公路洒落近千吨融雪剂;2009 年 2 月北京 3 场降雪便消耗融雪剂 9 000 多 t;2010 年中国遭遇大面积大雪和历史上罕见低温天气,仅 1 月份北京首场降雪便消耗融雪剂 3 万 t;2011 年中国再次大面积遭遇大雪,融雪剂不得不广泛使用。近年来,不少发达国家致力于开发新型环保型融雪材料,但终因价格和适用性等原因无法推广。因此,如何通过提高混凝土材料的抗氯离子渗透特性以从根本上减小或避免其对土木工程的损坏十分重要。

中国正处于经济高速发展时期,诸多耗资巨大的重要构筑物,如跨海大桥、海底隧道、海上采油平台、海港、近海与海岸工程等已经或正在兴建,其中混凝土结构始终是普遍采用的结构形式。然而,海洋环境、融雪环境中水分和氯离子渗透至混凝土内部将直接导致钢筋锈蚀、混凝土开裂,进一步加速钢筋锈蚀,形成恶性循环致使混凝土结构劣化,甚至引发灾难性事故的工程案例不胜枚举。自 20 世纪 50 年代至今,氯离子在普通混凝土中渗透作用成为普遍关注的课题,学者们在氯离子扩散模型、氯离子渗透预测、裂缝对氯离子渗透影响、荷载对氯离子渗透作用影响等方面开展了广泛的试验研究、理论分析和数值模拟,取得了丰硕的成果。然而,如何从材料层次出发,通过提高材料抗氯离子渗透特性以从根本上改善混凝土结构耐氯盐侵蚀性能的研究尚有待开展。

氯离子在水泥基材料中的扩散性能受水灰比、水泥类型、混凝土配合比、养护条件等诸多因素有

关。在实际工程中,在混凝土中掺加不同种类的塑化剂降低混凝土氯离子渗透性,造成材料强度和延性降低。随着纳米技术在土木工程中的应用,学者们对混凝土中掺加纳米  $\text{SiO}_2$ 、纳米  $\text{TiO}_2$ 、纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和高岭土颗粒来改善混凝土性能,研究了不同纳米颗粒对水泥基材料增韧机理、物理力学性能等<sup>[1-4]</sup>方面的影响。He 等<sup>[5]</sup>研究了蒙脱粘土、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等不同纳米颗粒对水泥砂浆抗氯离子渗透性的影响,研究表明当纳米颗粒掺量为水泥质量 1% 时,蒙脱粘土改性水泥砂浆 28 d 氯离子扩散系数最小。另外,Tregger 等<sup>[6]</sup>和 Morsy 等<sup>[7]</sup>研究表明纳米高岭土的双层结构能有效阻碍氯离子的渗透。因此,鉴于粘土材料低廉的价格,采用纳米高岭土改善水泥基材料的氯离子渗透性必将有十分广阔的应用前景。然而,目前有关纳米高岭土改性水泥基材料氯离子渗透性、纳米高岭土最佳掺量等方面的定量研究成果尚较缺乏。

为了研究高抗氯离子渗透性水泥混凝土,将纳米高岭土掺入水泥基材料,研究纳米高岭土颗粒对水泥基材料氯离子渗透性的改善效果,基于前期有关纳米高岭土在水泥基材料中分散性研究成果<sup>[8]</sup>,确定了提高水泥砂浆、水泥混凝土氯离子渗透性的高岭土最佳掺量,探讨了高岭土改性水泥基材料(包括水泥净浆、水泥砂浆和水泥混凝土)工作性、强度和氯离子渗透性;从微观角度揭示高岭土颗粒对水泥基材料性能的改性机理。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原料

试验用水泥为小野田 PO42.5R 普通硅酸盐水泥,其化学成分详见表 1。所用纳米颗粒材料为纳米高岭土,是纳米高岭土原矿用破碎机进行粗、中碎以后,采用冲击磨进行一段超细粉碎,然后经煅烧精制而成,其理论化学组成为  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>[9]</sup>。利用扫描电镜和 XRD 观测,可以得到纳米高岭土微观形貌(如图 1 所示),其化学成分和主要技术参数分别列于表 1 和表 2。

### 1.2 试样制备

试验中试件水胶比为 0.5,纳米高岭土掺量为水泥质量的 1%、3%、5%、7% 和 9%,试验中采用 ISO 标准;制作水泥砂浆试件时,水泥与砂质量比为 1:3;水泥混凝土配合比为 350:175:619:1 256。为了使高岭土在水泥基材料中均匀分散,浇筑水泥浆和砂浆试件时,仅将高岭土分散于水溶液,并在搅拌机中快速搅拌 5 min;采用人工拌制混凝土制备混

凝土试件,首先将高岭土分散于水溶液,并在搅拌器中快速搅拌 5 min;而后利用超声分散方法分散 20 min。用于水泥浆、水泥砂浆、水泥混凝土抗压强度试验分别采用棱柱体试模(40 mm×40 mm×160 mm)和立方体试模(150 mm×150 mm×150 mm),渗透性试验混凝土试件采用 Φ100 mm×50 mm 的圆柱体试模。混凝土试件浇筑成型后,24 h 拆模,在标准养护条件下(温度 20±3℃,相对湿度 95%)养护至规定龄期进行力学性能和氯离子渗透性实验研究。

表 1 PO42.5R 水泥和纳米高岭土的化学成分(重量)

组成	水泥/%	纳米高岭土/%
CaO	59.30	0.28
SiO <sub>2</sub>	21.91	47.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.27	41.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.78	0.30
MgO	1.64	0.03
SO <sub>3</sub>	2.41	
K <sub>2</sub> O		0.58
TiO <sub>2</sub>		0.02
Na <sub>2</sub> O		0.06

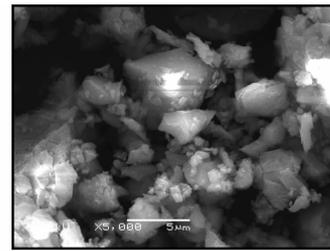
表 2 纳米高岭土的性能参数

相对密度	平均粒径/nm	pH 值
2.58	370	7.9

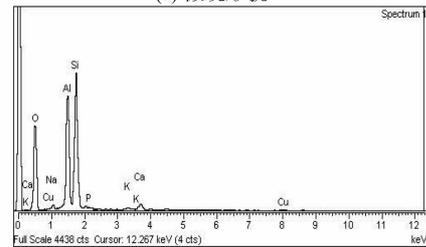
### 1.3 分析与测试

1.3.1 压汞试验(MIP) 孔径尺寸、孔径分布以及孔隙之间连贯性是影响水泥基材料氯离子渗透性能的主要因素<sup>[10]</sup>。纳米高岭土颗粒粒径小,掺进水泥材料中能够改变其孔隙结构体系。因此,从微观层次观察纳米高岭土颗粒对水泥基材料孔结构特性的影响对于揭示纳米改性水泥基材料物理力学性能意义重大。水蒸汽吸附试验法、氮吸附试验法和压汞试验法(MIP)是目前测试水泥基材料孔结构特性的常用方法<sup>[11-12]</sup>。采用 MIP 实验方法在 II 9220 型自动压汞仪(压力达 400 MPa)上完成不同掺加量纳米高岭土水泥浆孔结构的发展规律。

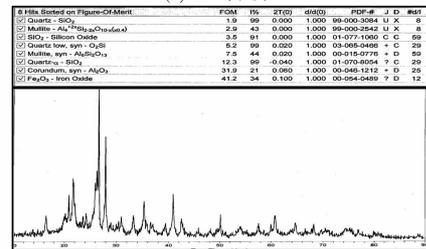
1.3.2 电镜扫描分析(SEM) 电镜扫描分析方法能够很好地揭示材料的微观结构<sup>[13]</sup>。为了清楚地了解纳米高岭土对水泥基材料微观结构的影响,采用 JSM-6360LV 电镜扫描系统对不同掺量纳米高岭土改性水泥基材料进行微观结构分析,试验中加速电压为 20 kV,同时利用 EDS 方法分析混凝土内部



(a) 微观形貌



(b) EDS分析



(c) XRD谱

图 1 高岭土粉末 SEM/EDS 和 XRD 谱

化学成分含量。为确保水泥基试件具备较好的导电性,试验前首先将测试试件表面喷金 5~10 nm。

1.3.3 氯离子渗透性能分析 为了评价水泥基材料氯离子渗透性能,学者们相继提出美国国有公路运输管理局协会标准测试方法<sup>[14]</sup>、体相扩散方法<sup>[15]</sup>(NordTestNTBuild 443),美国测试和材料协会标准测试方法<sup>[16]</sup>、电迁移技术、快速试验法<sup>[17-18]</sup>,电阻率测试技术<sup>[19]</sup>,压力渗透技术等一系列方法。本文利用 Tang 等<sup>[17]</sup>提出的快速氯离子渗透法(RCM)测试不同水泥基试件的氯离子渗透性能,其测试原理是利用外界溶液的浓度梯度驱动氯离子在水泥基材料中的传输,通过外加电场电位梯度加速氯离子的移动速度,根据 Nernst-Planck 方程可得氯离子扩散系数为

$$D_{RCM} = 2.872 \times 10^{-6} \frac{Th(x_d - a\sqrt{x_d})}{t}$$

$$a = 3.338 \times 10^{-3} \sqrt{Th} \quad (1)$$

其中: $D_{RCM}$ 为 RCM 测试的氯离子渗透系数, $m^2/s$ ;  $T$ 为溶液的初始和最终温度的平均值, $K$ ;  $h$ 为测试试件的高度, $m$ ;  $x_d$ 为氯离子扩散深度, $m$ ;  $t$ 为通电时间, $s$ ;  $a$ 为常数。

试验中采用 RCM-DAL 型氯离子扩散系数测定仪、DS-5510DTH 型超声波清洗机(图 2),施加

初始电流与测试时间详见表 3。在通电一定时间后(取决于施加电流),将测试试件劈开,利用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液滴定断裂面,15 min 后测试氯离子渗透深度。

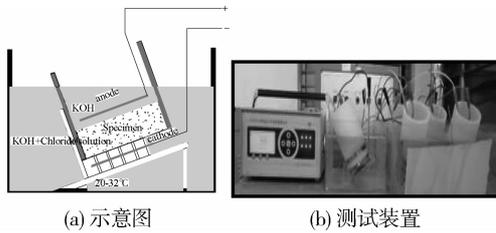


图 2 RCM-DAL 氯离子扩散系数测定仪

表 3 初始电流和试验时间

电流/mA	时间/h
$I_0 < 5$	168
$5 \leq I_0 < 10$	96
$10 \leq I_0 < 30$	48
$30 \leq I_0 < 60$	24
$60 \leq I_0 < 120$	8
$120 \leq I_0$	4

## 2 试验结果分析与讨论

### 2.1 纳米高岭土对水泥浆微观结构的影响

利用电镜扫描方法(SEM)对不同高岭土掺量水泥浆进行微观结构分析,可以得到内部微观结构形貌如图 3 所示,能谱分析(EDS)得到不同高岭土掺量水泥浆化学元素含量见表 4。

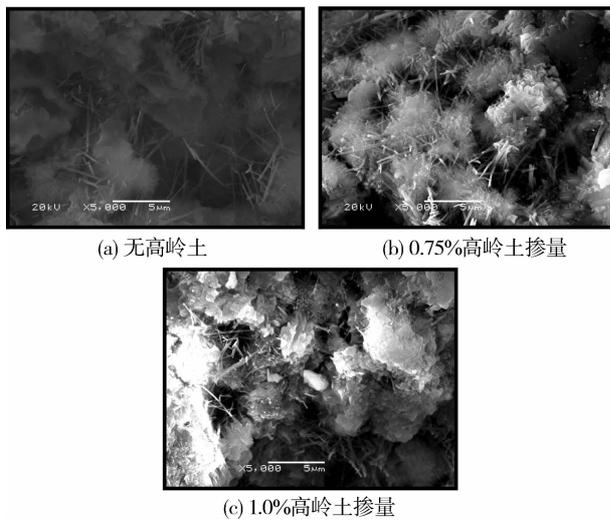


图 3 SEM 微观形貌

由图 3 可以看出,普通水泥微观结构比较疏松,可见松散状分布的针棒状 AFt 晶体和方板状 C—H 晶体,内部有较多连通孔隙;纳米高岭土颗粒加入

后,AFt 晶体和 C—H 晶体发育较好,相互搭接紧密,C—S—H 凝胶主要以颗粒状为主,并紧密堆积在一起,孔隙比较规整,内部微观结构更密实。可以推断:如同火山灰材料<sup>[20]</sup>,纳米高岭土促进了水泥的水化反应,促使 C—S—H 凝胶的生成;同时,纳米颗粒填充水泥内部孔隙,使得水泥浆内部连通孔隙及总孔隙减少,内部结构更为密实<sup>[8]</sup>。此外,可以看出当高岭土掺量为 1% 时,水泥材料微观结构较 0.75% 高岭土掺量水泥更为密实。

表 4 水泥浆的化学成分

元素	高岭土掺量/%		
	0.00	0.75	1.00
CaK	46.14	49.61	45.97
OK	31.11	27.08	33.58
SiK	13.94	14.02	12.02
AlK	2.52	3.15	2.80
KK	2.30	2.34	1.62
FeK	1.98	1.96	1.88
SK	1.09	1.00	0.96
MgK	0.92	0.84	1.17

### 2.2 高岭土对水泥微孔结构的影响

通过不同掺量高岭土改性水泥试件 MIP 试验,得到不同掺量高岭土改性水泥试件内部孔结构的总比孔容、最可几孔径、孔径分布、孔隙率、平均孔直径、中孔直径(体积)等参数(表 5);可以绘出不同掺量高岭土改性水泥浆孔径分布积分曲线和孔径分布微分曲线(图 4);水泥浆中微孔结构和孔隙率与高岭土掺量之间的关系如图 5 所示。

表 5 水泥和纳米高岭土孔结构特性

试件编号	粘土掺量/%	总进汞体积/(mL·g <sup>-1</sup> )	中孔直径(面积)/nm	孔隙率/%	平均孔径/nm	中孔直径/nm
NCM0	0	0.003 1 (0.00)	349.92 (0.00)	28.42 (0.00)	40.7 (0.00)	121.6 (0.00)
NCM1	0.75	0.003 5 (12.90)	151.04 (-56.83)	26.47 (-6.86)	35.7 (-12.29)	92.9 (-23.60)
NCM2	1	0.002 4 (-22.58)	151.01 (-56.84)	23.17 (-18.48)	32.3 (-20.64)	69.0 (-43.26)

可以看出,纳米高岭土改善了水泥浆的孔隙结构。当高岭土掺量为 1% 时,水泥浆孔隙率降低 18.48%,平均孔直径分别降低 20.64%;随着高岭土掺量的增加,水泥浆孔隙率、平均孔直径逐渐降低。

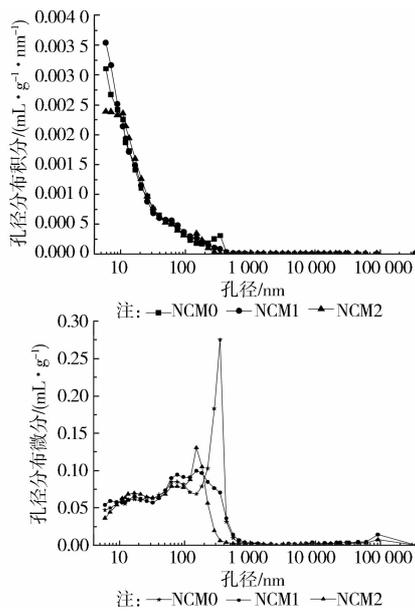


图 4 孔直径分布累积函数

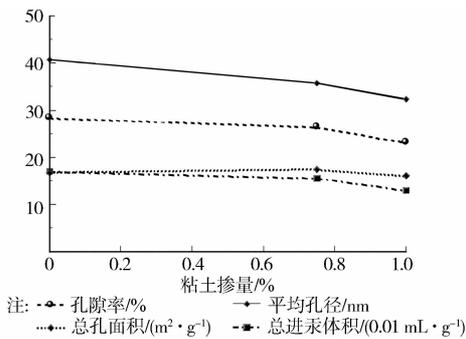


图 5 纳米高岭土添加量与孔结构特性之间的关系

### 2.3 高岭土对水泥工作性能的影响

为了解纳米高岭土改性水泥浆的工作性能,分别研究高岭土掺量对水泥浆流动性,标准稠度用水量,凝结时间和安定性的影响规律。

2.3.1 流动性和标准稠度用水量 根据中国现行规范《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTGE 30—2005)<sup>[21]</sup>的相关规定,测试不同高岭土掺量(1%、3%、5%、7%、9%)水泥浆流动性和标准稠度用水量,测试结果详见表 6 和图 6。

表 6 水泥浆的流动性和标准稠度用水量

试件编号	粘土掺量/%	流动度/cm	标准稠度用水量/kg
CM0	0	18.70	133.25
CM1	1	16.83	147.11
CM2	3	16.25	149.07
CM3	5	15.68	154.11
CM4	7	15.13	157.85
CM5	9	14.30	162.07

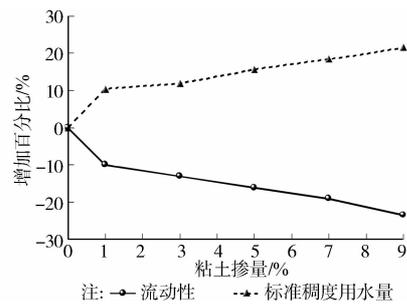


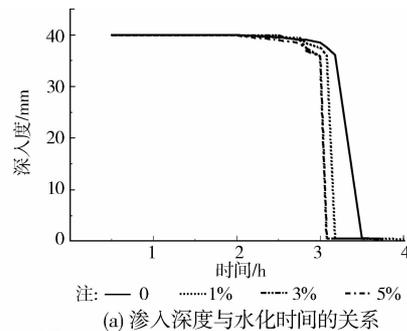
图 6 水泥浆纳米高岭土与流动性和标准稠度用水量关系

由上述结果可得出:纳米高岭土降低了水泥浆的流动性,高岭土掺量为 1% 时,水泥浆流动度减小 10%;随着高岭土掺量的增加,水泥浆流动性逐渐减小,标准稠度用水量逐渐增加。流动性的降低和标准稠度用水量的增加主要源于高岭土所引起的水分挥发作用<sup>[6]</sup>。高岭土掺量与流动性降低率、标准稠度用水量增长率之间呈线性关系。

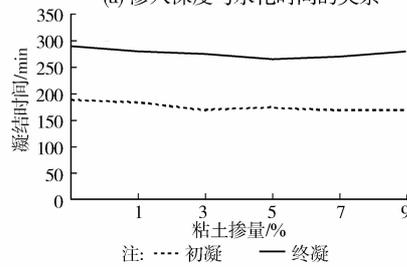
2.3.2 凝结时间 利用维卡试验法测试纳米高岭土(0、1%、3%、5%、7%、9%)水泥浆凝结时间,测试结果如表 7 和图 7 所示。

表 7 纳米高岭土改性水泥浆凝结时间

粘土掺量/%	0	1	3	5	7	9
初凝时间/min	190	185	170	175	170	170
终凝时间/min	290	280	275	265	270	280



(a) 渗入深度与水化时间的关系



(b) 高岭土添加量与凝结时间的关系

图 7 水泥浆凝结时间

可以看出,纳米高岭土对水泥材料的凝结时间影响很小。

2.3.3 安定性 根据中国现行规范《公路工程水泥

及水泥混凝土试验规程》(JTGE 30—2005)相关规定,用煮沸法对不同高岭土掺量水泥进行安定性试验,图 8 为试样外貌。

可以看出,掺入纳米高岭土水泥试件经过 3 min 煮沸后,无开裂、翘曲等现象。因此,纳米高岭土对水泥安定性无不良影响。

## 2.4 纳米高岭土改性水泥基材料强度

2.4.1 水泥浆抗弯强度 根据中国现行规范《公路工程水泥及水泥混凝土试验规程》(JTGE30—2005)相关规定,测试高岭土掺量分别 0、1%、3%和 5%混凝土试件在标准条件下养护不同龄期(1、3、7、14、28 和 90 d)抗弯强度,测试结果列于表 8。

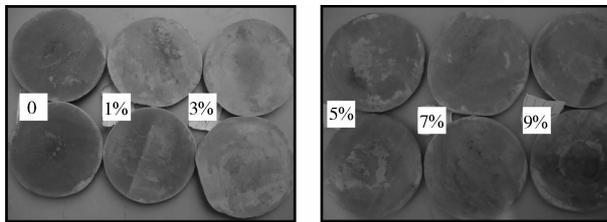


图 8 水泥浆安定性

表 8 水泥浆抗弯强度 MPa

测试 龄期/d	高岭土掺量/%			
	0	1	3	5
1	1.94 (0.00)	2.53 (30.41)	2.36(21.65)	2.78(43.30)
3	4.56 (0.00)	6.34 (39.04)	5.17(13.38)	5.79(26.97)
7	6.01 (0.00)	8.19 (36.27)	6.94(15.47)	7.66(27.45)
14	6.19 (0.00)	7.33 (18.42)	9.21(48.79)	9.22(48.95)
28	7.48 (0.00)	7.58 (1.34)	7.89 (5.48)	7.28(-2.67)
90	7.75 (0.00)	10.72 (38.32)	10.17(31.23)	9.01(16.26)

注:抗弯强度增长率(FSIR)=(改性试样抗弯强度-普通试样抗弯强度)/普通试样抗弯强度×100%

1)早期抗弯强度 不同掺量水泥浆抗弯强度与高岭土掺量之间的关系见图 9。

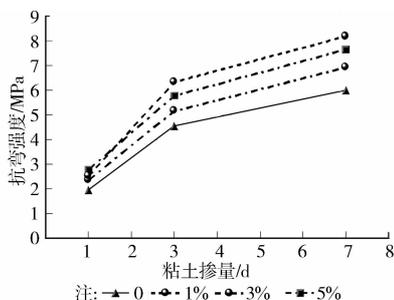


图 9 水泥浆早期抗弯强度

由图 9 可以看出,纳米高岭土提高了水泥浆早期强度。当高岭土掺量为水泥质量的 1%时,水泥

浆 1、3、7 d 抗弯强度分别提高 30.41%、39.04%和 36.27%。高岭土掺量对水泥浆早期抗弯强度的增长顺序为:1%纳米高岭土改性水泥>5%纳米高岭土改性水泥>3%纳米高岭土改性水泥>水泥净浆。

2)长期抗弯强度 由表 8 给出不同掺量纳米高岭土改性水泥浆不同龄期抗弯强度的试验结果,可以看出:当高岭土掺量为 1%和 3%时,改性水泥浆 90 d 抗弯强度分别增加 38.32%和 31.23%;不同掺量水泥浆 90 d 抗弯强度的顺序是:1%纳米高岭土改性水泥>3%纳米高岭土改性水泥>5%纳米高岭土改性水泥>水泥净浆。

2.4.2 混凝土抗压强度 不同高岭土掺量立方体水泥混凝土试件在标准条件下养护 28 d,利用 YAW-YAW2000A 型压力机测试混凝土抗压强度。试验过程按照中国现行规范(GB/T 50081—2002)<sup>[22]</sup>,加载率为 0.5 MPa/s。试验得到的混凝土抗压强度列于表 9,抗压强度与高岭土掺量之间的关系如图 10 所示。

表 9 28 d 混凝土抗压强度 MPa

测试 龄期/d	高岭土掺量/%			
	0	1	3	5
28	29.6	33.1	33.6	38.0

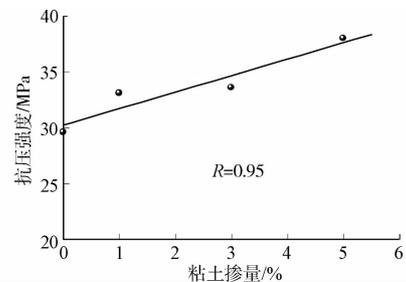


图 10 混凝土抗压强度与高岭土掺量之间的关系

由图 10 可以看出,当高岭土掺量为水泥质量的 1%、3%和 5% 时,其抗压强度较未掺加高岭土水泥混凝土分别提高 11.8%、13.5%和 28.4%。抗压强度与纳米高岭土的掺量呈线性递增关系。

## 2.5 纳米高岭土改性水泥基材料氯离子渗透性

2.5.1 水泥砂浆氯离子渗透性 基于 RCM 测试方法,可以得到不同高岭土掺量水泥砂浆在不同龄期(14、28 和 56 d)氯离子渗透深度,计算得到相应的氯离子渗透系数。不同掺量水泥砂浆氯离子渗透系数的退化率(RDCR)列于表 10,水泥砂浆氯离子渗透系数与高岭土掺量之间的关系如图 11 所示。

表 10 水泥砂浆氯离子渗透系数  
( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (RDCR)

试件编号	粘土掺量/%	龄期/d		
		14	28	56
CC0	0	$1.722\ 12 \times 10^{-11}$ (0.00)	$1.588\ 67 \times 10^{-11}$ (0.00)	$9.416\ 72 \times 10^{-12}$ (0.00)
CC1	1	$1.704\ 80 \times 10^{-11}$ (-1.01)	$1.171\ 20 \times 10^{-11}$ (-26.28)	$9.187\ 54 \times 10^{-12}$ (-2.43)
CC2	3	$1.529\ 98 \times 10^{-11}$ (-11.2)	$1.127\ 45 \times 10^{-11}$ (-29.03)	$7.457\ 76 \times 10^{-12}$ (-20.80)
CC3	5	$1.657\ 65 \times 10^{-11}$ (-3.74)	$7.462\ 35 \times 10^{-11}$ (-53.03)	$8.089\ 48 \times 10^{-12}$ (-14.09)
CC4	7	$2.057\ 55 \times 10^{-11}$ (19.48)	$1.102\ 16 \times 10^{-11}$ (-30.62)	$8.868\ 87 \times 10^{-12}$ (-5.82)
CC5	9	$1.885\ 32 \times 10^{-11}$ (9.48)	$1.218\ 77 \times 10^{-11}$ (-23.28)	$8.711\ 26 \times 10^{-12}$ (-7.49)

注:氯离子渗透系数退化率(RDCR)=(纳米高岭土改性试件-未改性试件系数)/未改性试件系数 $\times 100\%$

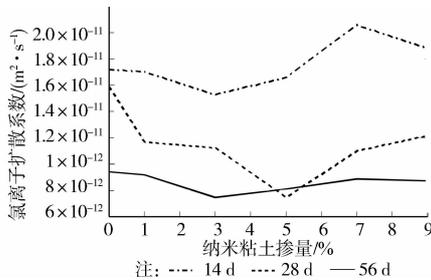


图 11 高岭土掺量与不同龄期纳米高岭土改性砂浆氯离子渗透系数之间的关系

由不同养护时间水泥砂浆氯离子渗透系数的发展规律,可以看到:纳米高岭土改性水泥砂浆较普通水泥砂浆的氯离子渗透系数低。当高岭土掺量为 1%、3%和 5%时,水泥砂浆 28 d 氯离子渗透系数分别降低 26.28%、29.03%和 53.03%。

2.5.2 水泥混凝土氯离子渗透性 利用 RCM 方法,测定对掺加不同质量分数高岭土改性水泥混凝土 28 d 氯离子扩散系数(表 11);氯离子扩散系数与高岭土掺量之间的关系如图 12 所示。

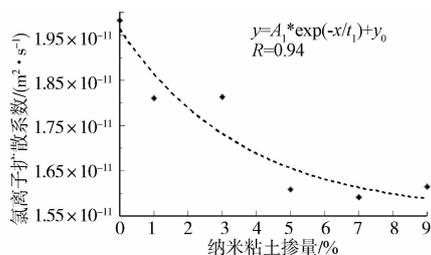


图 12 高岭土掺量与纳米高岭土改性混凝土 28 d 氯离子渗透系数之间的关系

由图 12 可以看出,水泥混凝土氯离子渗透系数与高岭土掺量呈指数递减关系。当高岭土掺量为水

泥质量的 1%和 5%时,氯离子渗透系数分别降低 8.68%和 18.87%。当高岭土掺量超过 5%时,纳米高岭土改性水泥混凝土的氯离子渗透系数变化不大。

表 11 混凝土 28 d 氯离子渗透系数

试件编号	粘土掺量/%	氯离子扩散系数/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	减小百分比/%
CC0	0	$1.982\ 62 \times 10^{-11}$	0.00
CC1	1	$1.810\ 58 \times 10^{-11}$	8.68
CC2	3	$1.813\ 43 \times 10^{-11}$	8.53
CC3	5	$1.608\ 40 \times 10^{-11}$	18.87
CC4	7	$1.591\ 32 \times 10^{-11}$	19.74
CC5	9	$1.614\ 81 \times 10^{-11}$	18.55

## 2.6 混凝土抗压强度与氯离子渗透性的关系

不同掺量水泥混凝土与普通混凝土抗压强度与氯离子扩散系数之间的关系如图 13 所示。

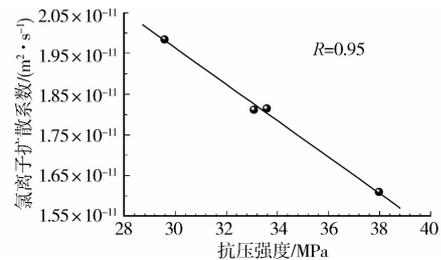


图 13 氯离子渗透系数与抗压强度之间的关系

由图 13 看出,纳米高岭土改性水泥混凝土 28 d 抗压强度与氯离子渗透系数之间呈线性递增关系。因此,纳米高岭土能够同时提高混凝土抗氯离子渗透性和强度,能够满足氯盐环境下混凝土结构承载力和耐久性要求。

## 3 结论

为改善氯盐环境下混凝土结构耐久性,针对某纳米高岭土改性水泥基材料的物理力学性能和耐久性进行了全面试验研究。结果表明,所提出纳米高岭土改性水泥基材料的物理力学性能和耐久性得到了全面改善,主要结论包括:

1)纳米高岭土改善了水泥浆微孔结构。掺加 1%高岭土水泥浆孔隙率降低 18.48%,平均孔径、中值孔径和最可几孔径分别降低 20.64%、43.26%和 56.84%;孔直径的减小将降低氯离子渗透系数。SEM 研究表明:纳米高岭土能够加快水泥水化过程,并且能够填充水泥浆内部细小孔隙。

2)纳米高岭土提高了水泥浆早期和长期抗弯强度,掺加 1%高岭土水泥浆 1、3、7、90 d 抗弯强度分

别提高 30.41%、39.04%、36.27%和 38.32%;标准稠度用水量和水泥浆凝结时间略有变化,水泥安定性不受影响。

3) 纳米高岭土改性水泥砂浆氯离子渗透性得到改善,掺加 3%高岭土改性水泥砂浆 28、56 d 氯离子扩散系数  $D_{Cl^-}$  分别降低 29.03%和 20.80%;掺加 5%高岭土改性水泥砂浆 28 d 氯离子扩散系数  $D_{Cl^-}$  降低 53.03%。

4) 纳米高岭土改性水泥混凝土抗压强度和氯离子渗透性得到改善。掺加 1%和 5%高岭土混凝土抗压强度分别提高 11.8%和 28.4%,氯离子扩散系数分别降低 8.68%和 18.87%;混凝土氯离子渗透系数与高岭土掺量呈指数递减关系;混凝土 28 d 抗压强度与氯离子扩散系数之间呈线性增加关系。

#### 参考文献:

- [1] Tregger N, Pakula M, Shah S P. Influence of micro- and nanoclays on fresh state of concrete [R]. Transportation Research Record, 2010, 2141: 68-74.
- [2] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete-A review [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24:2060-2071.
- [3] Goh S W, Akin M, You Z, et al. Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro- or nano-modified asphalt mixture [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 195-200.
- [4] Zhang M, Li H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 608-616.
- [5] He X, Shi X. Chloride permeability and microstructure of Portland cement mortars incorporating nanomaterials [J]. Journal of the Transportation Research Board, 2008: 13-21.
- [6] Tregger N A, Pakula M E, Shah S P. Influence of clays on the rheology of cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40: 384-391.
- [7] Morsy M S, Alsayed S H, Aqel M. Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary portland cement mortar [J]. International Journal of Civil & Environmental Engineering, 2010, 10 (1): 23-27.
- [8] Fan Y, Zhang S, Luan H. Influence of nano-clay addition on porosity of cement paste at early age [C]// 2011 International Conference on Mechanical, Industrial, and Manufacturing Engineering, Melbourne (Australia), 2011.
- [9] Varga G. The structure of kaolinite and metakaolinite [J]. Épitoanyag, 2007, 59(1): 6-9.
- [10] Cement Concrete & Aggregates Australia. Chloride resistance of concrete [S]. 2009.
- [11] Abell A B, Willis K L, Lang D A. Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211: 39-44.
- [12] Kumara R, Bhattacharjee B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 417-424.
- [13] Rendell F, Jauberthie R, Grantham M. Deteriorated concrete, inspection and physicochemical analysis [M]. Thomas Telford Publishing, London, UK, 2002.
- [14] AASHTO T277-07 Standard method of test for rapid determination of the chloride permeability of concrete [S]. 2012.
- [15] Nordtest Method: Accelerated chloride penetration and hardened concrete [S]. Nordtest NT Build 443, ESPO, Finland, 1995.
- [16] ASTM C1202-97 Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration [S]. ASTM International, Philadelphia, 1997.
- [17] Tang L, Nilsson L O. Rapid determination of chloride diffusivity of concrete by applying an electric field [J]. ACI Materials Journal, 1992, 49 (1): 49-53.
- [18] Spiesz P, Ballari M M, Brouwers H J H. RCM: A new model accounting for the non-linear chloride binding isotherm and the non-equilibrium conditions between the free- and bound-chloride concentrations [J]. Construction and Building Materials, 2012, 27: 293-304.
- [19] Stanish K D, Hooton R D, Thomas M D A. Testing the chloride penetration resistance of concrete: a literature review [R]. FHWA Contract DTFH61-97-R-00022 "Prediction of Chloride Penetration in Concrete". University of Toronto, Ontario, Canada, 2002.
- [20] Müller C J. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics [D]. University of Karlsruhe, Swiss, 2005.
- [21] JTGE 30-2005 公路工程水泥及水泥混凝土试验规程 [S]. 北京:人民交通出版社,2005.
- [22] GB/T 50081-2002 普通混凝土力学性能试验方法标准 [S]. 北京:中国建筑工业出版社,2002.