

文章编号: 1005-0523(2015)06-0038-06

水泥基材料中火山岩火山灰反应的效益

喻乐华, 李琳国, 管亮亮, 何兵兵, 廖妙星

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 基于水泥基材料强度由水泥的水化反应和火山灰质材料的火山灰反应(二次水化反应)共同构成之概念, 测试掺火山岩粉末的水泥砂浆力学强度计算, 表征单位火山岩的火山灰反应之效益。结果表明火山岩火山灰反应的效益随着水泥基材料中掺量增大而减小, 同掺量情况下随着水化时间延长而减小。这些关系可用拟合回归方程量化表达。研究的火山岩火山灰反应效益可知大多数情况下火山岩替代水泥会对水泥基材料强度有降低影响, 掺量越大强度降低幅度也越大。研究成果有助于工程上优化选择火山灰质材料在水泥基材料中的应用。

关键词: 火山岩; 火山灰反应; 水泥基材料; 效益

中图分类号: TU528 文献标志码: A

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2015.06.007

研究和开发天然材料用作水泥基材料中辅助胶凝材料的首要任务是评判其质量优劣, 通常采用实验容易测试的力学性能相关参数作为判定指标。例如, 美国 ASTM C 618-00《Standard Specification for Coal Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete》用砂浆抗压强度来评估火山灰质材料的火山灰活性。中国建工行业标准 JG/T 315-2011《用作水泥砂浆及混凝土的天然火山灰质材料》主要以掺天然火山灰质材料水泥砂浆抗压强度比换算的活性指数作为评判标准, 其临界值 ≥ 65 可适宜用作水泥基材料的辅助胶凝材料。Takemoto and Uchikawa^[1]也强调天然或人工火山灰水泥质量应该通过力学强度测试来评价。蒲心诚^[2]认为在无活性矿物掺合料的混凝土中其强度来源完全基于水泥的水化反应; 在掺有活性矿物掺合料的混凝土中, 强度来源由水泥的水化反应和火山灰效应(主要为二次水化反应)共同构成。实际上, 水泥基材料性能本质上由水泥的水化反应和火山灰质材料的火山灰反应的结果决定, 而这种结果可以通过多种参数表现在不同的性质方面^[3-4], 如通过砂浆或混凝土抗压强度反映在力学性能方面^[5], 或通过酸溶解测定的反应程度体现在化学性能方面^[6-7]。Lothenbach 等^[8]和 Snellings 等^[9]总结并评述了该领域的主要成果。

基于水泥基材料强度由水泥的水化反应结果和火山灰质材料的火山灰反应结果共同构成的概念, 通过测试掺火山岩粉末的水泥砂浆力学强度用于计算并表征单位火山岩的火山灰反应之效益大小, 分析讨论火山岩火山灰反应的效益与水泥基材料中掺量、水化时间的关系。探讨应用火山灰反应效益的参数在工程上优化使用火山灰质材料。

1 材料和实验方法

1.1 样品采集

江西位于中国东南部中生代晚期构造岩浆带的西部, 中生代晚期火山岩系发育, 构成了以中酸性火山侵入岩为主体大小不一的十几个火山盆地, 并在空间上形成南、北两个火山岩带。本研究在南部的三南(龙

收稿日期: 2015-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51168015)

作者简介: 喻乐华(1962—), 男, 教授, 研究方向为建筑材料。

南、全南、定南)—寻乌火山岩带地区调研基础上,选择具有代表性的火山岩类型采集 2 个样品:样品 A 熔结凝灰岩和样品 B 晶屑熔结凝灰岩,分别采自安远县蔡坊乡渍脑村和寻乌县南桥镇古坑石场。

1.2 火山岩性能测试

1.2.1 火山岩化学成分分析

采集火山岩样品按照 GB/T14506.28--2010 进行主要化学成分分析。

1.2.2 火山岩岩相学分析

在岩石采集现场观察基础上,运用偏光显微镜对火山岩样品切磨的光薄片进行岩相学分析,主要内容包括估测玻璃体基质所占比例、非玻璃体的类型(晶体矿物、岩屑或角砾)及其比例、岩石结构构造等。

1.2.3 火山岩粉末 XRD 分析

火山岩粉末 XRD 分析进行物相鉴定,利用各种物相特征的衍射谱准确鉴定火山岩中各晶态的矿物品种。

1.3 火山岩粉末砂浆强度测试

1.3.1 粉末制备

火山岩样品经破碎后用球磨机研磨成粉末,其颗粒粒径分布如图 1 所示。

1.3.2 火山岩粉末/水泥砂浆强度测试

火山岩的火山灰反应对水泥基材料结构形成过程所产生的效果,宏观上将体现在对力学性能所产生的影响,砂浆强度分析法是评价各种掺合料火山灰活性反应最常用、简便的一种方法。参照国家行业标准 JG/T 315—2011《水泥砂浆和混凝土用天然火山灰质材料》的方法,以一定比例(10%,20%,30%,40%,50%)火山岩粉末等量替代水泥,按标准方法测定在 7,28,90 d 掺火山灰质材料的水泥胶砂强度与同条件的基准纯水泥胶砂强度。实验采用 ISO 标准砂和中国联合水泥集团有限公司及山东鲁城水泥有限公司联合生产的基准水泥即 P. 42.5 级硅酸盐水泥。

具体测试操作程序如下:以火山岩粉末等量替代水泥 30% 的水泥砂浆为例,试件材料组成配比如表 1 所示;用行星式搅拌机将称量的各种材料混合搅拌均匀;装入 160 mm×40 mm×40 mm 钢模经振捣机振捣成型;在室温环境(20±2)°C 带模养护 24 h 后脱模;将成型好的砂浆试件送入标准养护水箱温度(20±1)°C 养护分别至 7,28,90 d 进行抗折强度和抗压强度测试。

表 1 火山岩替代 30% 水泥的砂浆材料配比

Tab.1 Proportion of cement mortar blended with 30% volcanic rock

材料	水泥	火山岩粉末	ISO 标准砂	水
质量/g	315	135(30%)	1 350	225

2 结果及其讨论

2.1 火山岩性能

2.1.1 化学成分

各种火山岩样品的化学成分分析结果见表 2。

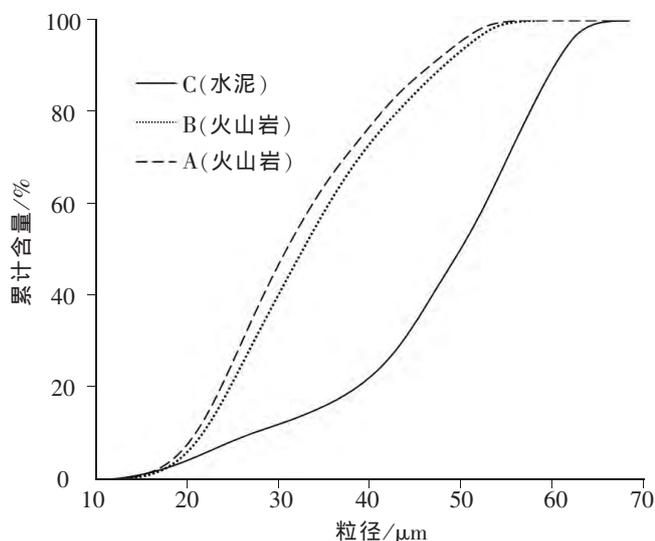


图 1 粉末粒径分布

Fig.1 Powder particle size distribution

表2 火山岩化学成分(WT%)
Tab.2 Chemical composition of volcanic rocks and cement(% by mass)

序号	编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	烧失量
1	A	73.98	12.58	4.85	2.80	0.49	0.26	1.87	1.92
2	B	74.81	11.15	5.63	2.09	1.39	0.16	3.55	1.71
3	C(水泥)	25.26	6.38	-	0.56	54.67	2.68	4.05	2.59

表中数据显示火山岩化学组成均具有富含硅质或硅铝质特点,即符合条件:SiO₂>65%(WT)或SiO₂+Al₂O₃>85%(WT),它们在化学组成方面具备用作火山灰质材料的潜质。

2.1.2 岩相特征

在岩石采集现场观察基础上,运用偏光显微镜对火山岩样品切磨的薄片进行岩相学分析,结果表明:基质含量>70%,主要为火山尘(灰);主要斑体种类为晶屑、岩屑、玻屑;玻屑呈不规则状,基本脱玻化;晶屑以石英为主,钾长石少量,常见熔蚀成次圆状;岩屑以酸性火山岩为主;火山尘(灰)呈霏细状,有脱玻化现象。

2.1.3 XRD 分析结果

火山岩粉末 XRD 图谱如图 2 所示。由各岩石 XRD 分析得知火山岩中矿物种类为石英、透长石、拉长石。

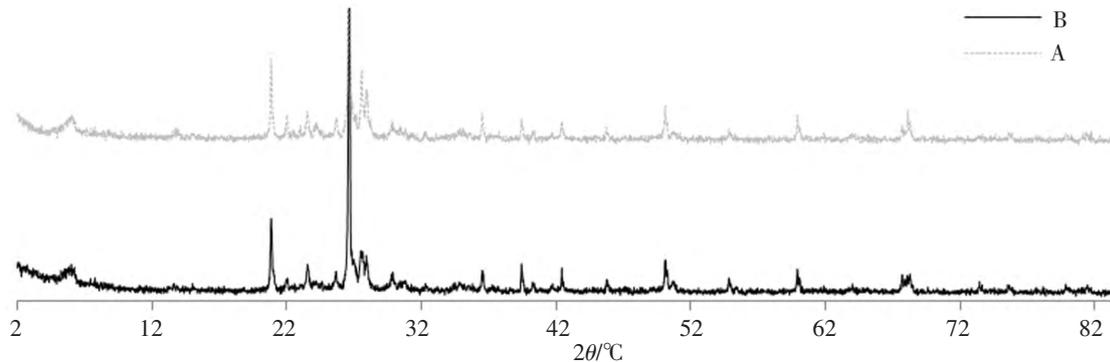


图2 火山岩粉末 XRD 图谱
Fig.2 XRD Patterhs of volcanic rocks

2.2 火山岩粉末/水泥砂浆强度

掺火山岩粉末的水泥砂浆在各种掺量和龄期的力学强度测试结果列表 3。

表3 火山岩粉末/水泥砂浆强度测试结果
Tab.3 The tested results of strength of volcanic rock/cement mortar

序号	样品	火山岩含量/%	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
			7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
0	C(水泥)	0	37.3	53.5	63.9	7.2	7.9	9.5
		10	43.1	54.1	60.4	7.1	8.4	8.6
		20	40.1	53.9	60.1	6.7	7.9	8.8
1	A	30	33.5	44.0	53.2	6.2	7.5	8.1
		40	33.6	48.0	50.0	5.6	7.1	7.4
		50	25.9	38.5	43.2	4.6	5.6	7.3
		10	44.2	57.1	64.3	6.9	8.5	9.4
		20	40.2	50.5	59.7	6.1	7.8	9.0
2	B	30	31.3	44.7	50.2	6.6	7.2	8.1
		40	32.2	41.3	46.6	5.5	6.4	8.0
		50	29.8	39.5	40.3	4.6	5.7	6.9

2.3 火山岩火山灰反应的效益

2.3.1 表征火山岩火山灰反应效益之指标

在水泥基材料中通常用测试掺火山灰质材料水泥砂浆的力学强度来计算火山灰反应指标,并以此表征、厘定其火山灰反应效益的大小。基于水泥基材料强度由水泥的水化反应结果和火山灰质材料的火山灰反应结果共同构成的概念,提出了量化表示火山岩在水泥基材料中火山灰反应效益的系列指标。在此设定水泥在有无掺合料情况下对强度的贡献效果是一样的。

1) 水泥比强度(f_c):单位水泥用量对水泥基材料提供的强度,在此即纯水泥砂浆中每一份水泥提供的强度,MPa。

$$f_c = F_c / 100 \quad (1)$$

式中 F_c 为纯水泥砂浆强度,MPa。

2) 火山岩比强度(f_p):单位火山岩用量对水泥基材料提供的强度,在此即火山岩/水泥砂浆中每一份火山岩提供的强度,MPa。

火山岩/水泥砂浆中全部火山岩提供的总强度 F_p

$$F_p = F_c - f_c(100 - q) \quad (2)$$

式中: F_p 为火山岩/水泥砂浆强度,MPa; q 为胶凝材料中火山岩占百分数,%。则火山岩/水泥砂浆中单位火山岩提供的强度 f_p 为

$$f_p = F_p / q \quad (3)$$

3) 火山岩火山灰反应的效益(P):火山岩/水泥砂浆中单位火山岩提供的火山灰反应之效益,%。

$$P = (f_p - f_c) / f_c \quad (4)$$

2.3.2 火山岩的火山灰反应效益

根据上述各公式和表3数据计算的火山岩火山灰反应效益结果如表4所示。

表4 火山岩火山灰效益

Tab.4 Effect of pozzolanic reaction for the volcanic rocks

序号	样品	火山岩含量/%	抗压强度/MPa			抗折强度/MPa		
			7 d	28 d	90 d	7 d	28 d	90 d
1	A	10	0.95	0.60	0.29	155	11	-55
		20	0.51	0.56	0.45	37	4	-30
		30	0.25	0.22	0.28	-34	-59	-56
		40	0.28	0.40	0.29	-25	-26	-54
		50	0.15	0.24	0.23	-61	-56	-65
2	B	10	1.06	0.90	0.68	183	67	6
		20	0.52	0.39	0.43	39	-28	-33
		30	0.17	0.24	0.18	-54	-55	-71
		40	0.24	0.23	0.21	-34	-57	-68
		50	0.22	0.26	0.17	-40	-52	-74

表4显示火山岩比强度随着掺量增大而减小,但该变化规律在水化后期(90 d)表现不明显,这可能是水泥基材料中CH浓度相对降低使火山岩粉末未能充分参与二次水化从而比强度有所下降。在同掺量情况下,火山岩在小掺量的情况下比强度随着水化时间延长而减小,而大掺量时比强度与水化时间没有明显的关系。

2.3.3 火山灰反应效益的分析

图3显示了各种掺量火山岩粉末在水泥砂浆不同龄期的火山灰反应效益的变化情况。

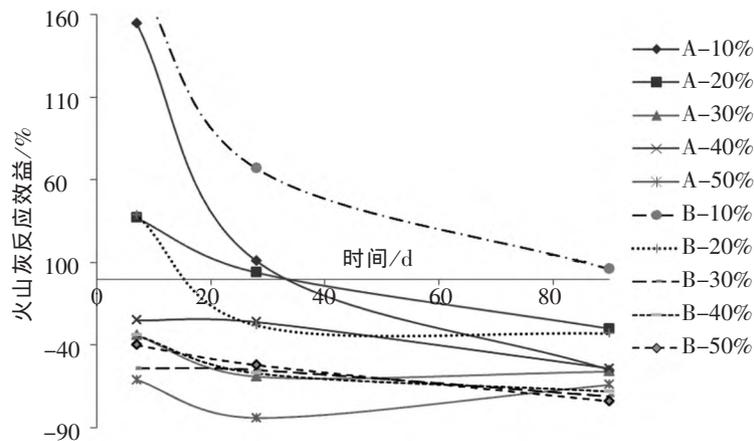


图3 火山岩火山灰反应效益与时间的关系

Fig.3 Relationship between pozzolanic reaction effect and time for the volcanic rocks

从图3可知,总体上火山岩的火山灰反应效益随着水泥基材料中环境的不同是有所差异,即随着火山岩掺量增大而减小,同掺量情况下随着水化时间延长而减小。上述变化趋势在火山岩低掺量情况下表现突出,而在掺量 $\geq 30\%$ 时显得不甚明显;同时,火山岩的火山灰反应效益在前期(28 d前)变化较大,而在后期(28 d后)则趋于平缓。究其原因可能是水泥基材料中在大掺量或同掺量的后期情况下CH浓度相对降低,使火山岩粉末未能充分参与二次水化从而使火山岩的火山灰反应效果有所下降。因此,要使火山岩的火山灰反应效益得到充分发挥必须考虑最大限度地改善水泥基材料中CH浓度等相关环境。

火山灰反应效益值的符号正或负是火山岩比强度相当于水泥比强度大或小;也就是与水泥相比较,单位火山岩火山灰反应对强度的贡献是较大或较小,由此得知火山岩替代水泥对水泥基材料强度是积极的提高(正)作用还是消极的降低效果。从表5和图3可见,在火山岩大掺量($\geq 30\%$)替代水泥情况下火山灰反应效益均为负值,即火山岩替代水泥对水泥基材料强度是消极的降低效果;只有火山岩低掺量替代水泥早期(7 d或28 d部分)火山灰反应效益为正值,意味着这些火山岩低掺量替代水泥可使水泥基材料早期强度提高以加速施工进度;从水泥基材料最终产品(90 d)结果看,只有火山岩B替代水泥10%时火山灰反应效益为正值,也就是说大多数情况下火山岩替代水泥对水泥基材料强度有降低影响,掺量越大强度降低幅度也越大。

2.3.4 火山岩火山灰反应效益与掺量、龄期的量化关系

参照有关混凝土抗压强度与掺合料掺量、养护龄期相关方程模型^[8],设计水泥基材料中火山岩火山灰反应效益与掺量、水化时间的相关回归方程型式为 $P = At^Bq^C$,其中A,B,C为常数项;t为龄期,q为掺量。用SPSS软件处理即得拟合回归方程式为

$$P = -70.811t^{0.294}q^{-0.639} \quad (5)$$

其复相关系数 $R=0.54$ 。

3 结论

上述分析研究结果可总结如下结论:

根据水泥基材料强度由水泥的水化反应结果和火山灰质材料的火山灰反应(二次水化反应)结果共同构成的概念,可通过测试掺火山岩的水泥砂浆强度来计算、表征、厘定单位火山岩的火山灰反应效益。

火山岩的火山灰反应效益随着水泥基材料中环境的不同是有所差异,即随着火山岩掺量增大而减小,同掺量情况下随着水化时间延长而减小。这可能是水泥基材料中在大掺量或同掺量的后期情况下CH浓度

相对降低使火山岩粉未能充分参与二次水化导致结果。火山岩火山灰效益与掺量、龄期的关系可用拟合回归方程量化表示。

火山岩火山灰反应效益值的计算结果表明大多数情况下火山岩替代水泥会对水泥基材料强度有降低影响,掺量越大强度降低幅度也越大。

参考文献:

- [1] TAKEMOTO K, UCHIKAWA H. Hydration of pozzolanic cement[J]. International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, 1980(1): 1-15.
- [2] 蒲心诚. 应用比强度指标研究活性矿物掺合料在水泥与混凝土中的火山灰效应[J]. 混凝土与水泥制品, 1997(3): 6-14 .
- [3] 喻乐华, 欧辉, 周双喜, 等. 用作混凝土掺合料的火山岩的组成与火山灰活性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1387-1394.
- [4] 喻乐华. 现代混凝土进展及应用[J]. 华东交通大学学报, 2010, 27(4): 1-6.
- [5] YU LH, OU H, LEE L.L. Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(1): 76-79.
- [6] 周双喜, 喻乐华, 邓文武. 火山岩火山灰活性及其反应动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(12): 1-5.
- [7] YU LEHUA, ZHOU SHUANGXI, DENG WENWU. Properties and pozzolanic reaction degree of tuff [C]// The Proceedings of 2014 International Conference on Advances in Concrete Construction, Busan, Korea, 2014.
- [8] LOTHENBACH B, SERIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41: 1244-1256.
- [9] SNELLINGS R, MERTENS G, ELSEN J. Supplementary cementitious materials[J]. Review Mineral and Geochemistry, 2012(74): 211-278.
- [10] MOHAMMAD M SMADI, RAMI H HADDAD. The use of oil shale ash in Portland cement concrete[J]. Cement & Concrete Composites, 2003, 25(1): 43-50.

Effect of Pozzolanic Reaction of Volcanic Rocks in Cement-based Material

Yu Lehua, Li Linguo, Guan Lianlian, He Bingbing, Liao Miaoxing

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Based on the concept that strength of cement-based material results from hydration of cement and pozzolanic reaction of pozzolans (secondary-hydration reaction), the mechanical strength of cement mortar blended with volcanic rock powder was tested, and effect of pozzolanic reaction of volcanic rock was calculated by using the strength values. The results show that the effect of pozzolanic reaction for volcanic rocks in cement-based material decreases as the dosage of volcanic rock increases and the hydration time prolongs. The relationships among them are expressed quantitatively by using fitting regression equation. It finds out that from the effect values of pozzolanic reaction, in most cases, replacement of cement by volcanic rocks results in reducing impacts on strength of cement-based material, and the higher the replacement volume is, the greater the strength decreases.

Key words: volcanic rock; pozzolanic reaction; cement-based material; effect

(责任编辑 刘棉玲)