

凝灰岩石粉对水泥基材料性能影响的研究进展

于本田¹, 刘晓林¹, 王彦鹏², 谢 超¹, 张 凯¹, 罗国栋¹

(1. 兰州交通大学土木工程学院, 兰州 730070; 2. 甘肃建投绿色建材产业发展集团有限公司, 兰州 730000)

摘 要: 将凝灰岩石粉作为矿物掺合料掺入水泥基材料中, 可实现减少水泥产量、降低 CO₂ 等温室气体排放和利用工业固废。本文综述了凝灰岩石粉在水泥基材料中的作用机理, 并系统总结了凝灰岩石粉掺入对水泥基材料的凝结时间、和易性、力学性能、耐久性能的影响规律, 给出了凝灰岩石粉制备和使用建议, 提出了凝灰岩石粉对水泥基材料性能影响研究中存在的不足, 展望了凝灰岩石粉对水泥基材料性能影响未来需要注意的研究问题。

关键词: 凝灰岩石粉; 水泥基材料; 作用机理; 力学性能; 耐久性

中图分类号: TU521 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2090-08

网络出版时间: 2023-05-04



Review on Effect of Tuff Powder on Properties of Cement-Based Materials

YU Bentian¹, LIU Xiaolin¹, WANG Yanpeng², XIE Chao¹, ZHANG Kai¹, LUO Guodong¹

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Gansu Jiantou Green Building Materials Industry Development Group, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The incorporation of tuff powder into cement-based materials as mineral admixtures can reduce cement production and greenhouse gas emissions such as CO₂, as well as utilize industrial solid waste. This review represented the mechanism of tuff powder in cement-based materials, and summarized the influence of tuff powder incorporation on the setting time, workability, mechanical properties and durability of cement-based materials. Some aspects for the preparation and use of tuff powder were given, and some problems for the effect of tuff powder on the properties of cement-based materials were proposed. In addition, some aspects for future studies on the properties of cement-based materials incorporating tuff powder were also discussed.

Keywords: tuff powder; cement-based material; mechanism of action; mechanical property; durability

随着基础设施的建设, 水泥混凝土的重要组成部分天然河砂需求量不断增大, 作为短期不可再生资源, 天然河砂的过度开采会破坏自然环境, 因此国家颁布了限制开采天然河砂的政策^[1-3]。采用石灰岩、花岗岩、凝灰岩、大理石等岩石人工破碎生产的机制砂缓解了这一问题, 但生产机制砂时会产生大约 15%~20%的与母岩相同矿物成分、粒径小于 75 μm 的石粉, 这些石粉不加以利用, 大量堆积会占用土地, 造成环境污染^[1, 3-4]。目前石灰石粉掺入

对水泥基材料的作用机理、宏微观性能影响研究较为完善, 并制定了石灰石粉在水泥基材料中应用的相关规范^[5-6], 然而针对其他岩性石粉掺入水泥基材料中的作用机理和性能影响的研究相对较少^[7]。随着机制砂产量不断增加, 各种岩性的石粉存积量逐渐增大, 近年来, 如何有效利用其他岩性石粉成为内外学者关注的热点问题。凝灰岩是火山喷发出的火山碎屑经压结和水化反应后化学胶结形成的, 具有高度多孔结构、高表面积和低密度的特点^[8],

收稿日期: 2022-11-01。 修订日期: 2022-11-30。

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目(22ZY1QA005); 中国铁路总公司科技研究开发计划项目(P2018G004); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT_15R29); 甘肃省自然科学基金项目(22JR5RA333)。

第一作者: 于本田(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-11-01. Revised date: 2022-11-30.

First author: YU Bentian (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yubentian@mail.lzjtu.cn

广泛分布于世界各地，其主要矿物有石英、长石、粘土、沸石、玻璃质等，凝灰岩主要化学成分如表 1 所示。但由于成岩年代、成岩条件等的不同，不同产地的凝灰岩化学成分含量存在差异。作为凝灰岩机制砂石生产的副产品，凝灰岩石粉呈片

状结构、棱角分明、形状不规则，其微观形貌如图 1 所示。将凝灰岩石粉掺入水泥基材料中，由于火山灰反应及微骨料填充效应可以减少泌水、离析、分层现象，从而提高水泥基材料的强度和耐久性^[17]。

表 1 不同来源凝灰岩的主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of tuff from different sources

Region	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
China Yunnan tuff ^[9]	62.60	16.95	4.98	4.80	2.34	
China western tuff ^[9]	58.08	19.67	9.86	6.15	1.18	2.38
China Jiangxi tuff ^[9]	74.99	12.87		0.08	0.11	0.21
Kenya tuff ^[9]	56.07	14.48	13.29	1.35	0.49	5.98
China Gansu tuff ^[10]	39.71	14.24	9.78	11.39	6.95	1.55
China Gansu tuff ^[11]	69.92	11.51	1.58	1.00	0.35	3.89
China southwest tuff ^[12]	58.08	19.67	9.86	6.15	1.18	
Turkey ^[13]	70.89	9.08	2.96	5.40	0.62	1.11
Indonesia ^[14]	63.18	10.25	0.83	3.93	0.18	2.81
Jordan ^[15]	45.60	14.60	14.30	9.04	9.27	3.12
China Xizang tuff ^[16]	58.08	19.67	9.86	6.15	1.18	

w is mass fraction.

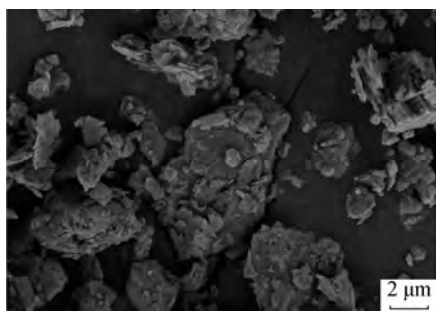


图 1 凝灰岩石粉 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of tuff stone powder

基于国内外已有研究对凝灰岩石粉在水泥基材料中的作用机理进行了归纳和评述，并分析和总结了凝灰岩石粉对水泥基材料性能影响程度与规律，在此基础上，对目前研究中尚未解决的问题及未来发展方向进行了探讨，旨在进一步推动凝灰岩石粉在水泥基材料中的应用。

1 凝灰岩石粉在水泥基材料中的作用机理

由表 1 可知，凝灰岩石粉主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 以及少量的 CaO、MgO、Na₂O 等，化学成分与表 2 中的粉煤灰、矿渣粉、硅微粉等典型火山灰掺合料基本一致，但含量不同。凝灰岩石粉的化学成分是其具有火山灰活性的基础，但是火山灰活性并不简单取决于活性氧化物的含量，还取

决于无定型硅氧四面体和铝氧四面体等玻璃体含量及玻璃体的解聚程度^[18-19]、分相结构等^[20]。研究表明富 Ca 体系的玻璃体在碱性环境下溶解要远大于富 Si 体系的玻璃体溶解，且 Al 相的存在对富 Ca 体系和富 Si 体系的玻璃体反应活性均有较大提高^[21]。对比表 1 与表 2 可以发现，矿渣粉属于富 Ca 体系的玻璃体，而粉煤灰属于有大量 Al 相的富 Si 体系，与粉煤灰相比凝灰岩石粉属于含 Al 相较少的富 Si 体系，但与硅微粉的富 Si 体系不同，凝灰岩石粉含有较多不参与水化反应的低温石英和长石^[22]，因此火山灰活性较其他典型火山灰掺合料都低。另外凝灰岩石粉颗粒越细，离子析出越快，水化反应速度加快^[23]，因此，细度大的凝灰岩石粉火山灰活性更高。凝灰岩石粉掺入水泥基材料会与水泥水化生成的 Ca(OH)₂ 及高碱性的硅酸钙(C-S-H)反应生成低碱性硅酸钙(C-S-H)，同时，活性 Al₂O₃ 也能与游离的 CaO 反应生成水化铝酸钙(C-A-H)或进一步反应生成硅铝酸钙(C-A-S-H)，影响复合胶凝体系凝结硬化后的力学性能与化学性能^[10, 12, 17, 24-26]。其次，活性较低、细小的凝灰岩石粉颗粒可以填充复合胶凝体系中的空隙，使体系内孔隙率降低，改善致密程度，减少界面过渡区泌水，降低因水化反应产生的水化热、体积收缩以及水化产物的总生成量^[27]，从而提高复合胶凝体系的耐久性和体积稳定性。因此，凝灰岩石粉在水泥基材料中的主要作用机理为火山灰作用效应和微骨料填充效应。

表 2 典型火山灰材料的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of typical volcanic ash materials

w/%

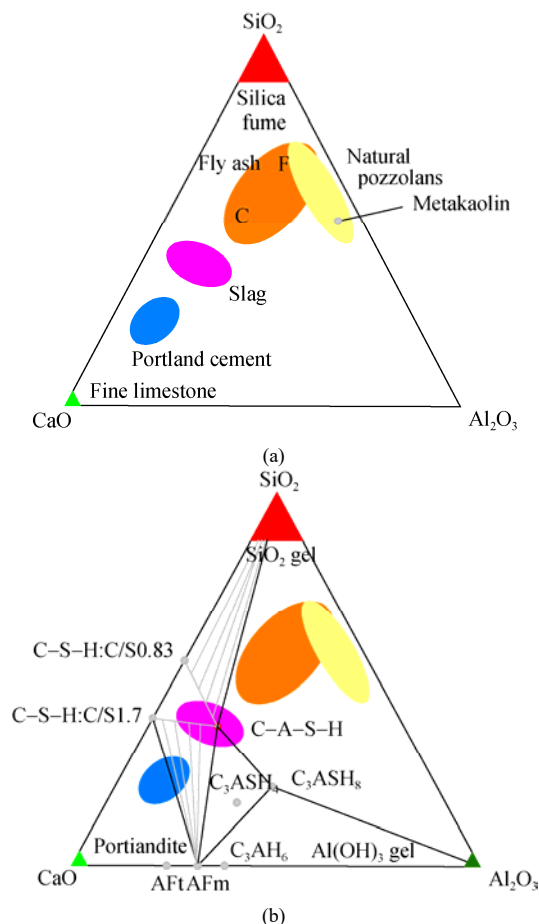
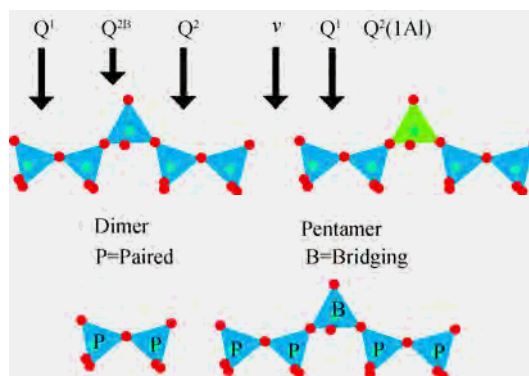
Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Silica fume ^[28]	85.0–95.0	0.5–1.7	0.1–2.0		0.1–0.9
Fly ash ^[29–30]	25.0–60.0	10.0–30.0	5.0–25.0	5.6–12.8	0.9–3.4
Blast furnace slag ^[31]	30.1–37.7	9.0–14.3	0.41–2.6	35.6–53.3	1.7–7.1

1.1 火山灰作用效应

硅酸盐水泥的钙硅比一般为 1.7^[32], 凝灰岩石粉属于富铝硅低钙的材料, 掺入后会降低复合胶凝体系的钙硅比, 从而改变水化产物的类型。尽管硅酸盐水泥和凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料的水化产物主要都是 C-S-H, 如图 2b 所示^[33], 但低钙硅比下生成的 C-S-H 的聚合度变高, 链长更长^[34]。图 3 为 Dharmawardhana^[35]建立的钙硅比小于 1.4 时的 C-S-H (I) 结构模式, 这种结构是每层的 Ca—O 堆叠形成的硅酸盐链多面体, 多个硅酸盐链结合形成 3 个四面体链结构, 层与层间靠近 Ca—O 的硅酸盐四面体是成对四面体(PT), 层间远离 Ca—O 的硅酸盐四面体是桥接四面体(BT), 相邻层的 BT 交错排列, Q^n 表示通过桥接 O 原子连接到 n 个其他四面体的硅酸盐四面体, 蓝色表示 Ca—O 层, 绿色表示铝酸盐四面体。复合体系水泥基材料钙硅比小于 1 时由 Q^2 , 即硅酸盐链中间基团控制, 且随着钙硅比降低, 硅酸盐聚合度逐步变为 Q^1 , 即硅酸盐链末端基团控制, 聚合度降低后 C-S-H 的表面积和孔隙也降低, 形貌由片状变为网状纤维。Li^[34]研究发现低钙硅比时, 硅较多且较钙先析出, 二氧化碳与钙相发生反应会使得 C-S-H 脱钙碳化分解碳酸钙, 因此低钙硅比的 C-S-H 抗碳化能力好。凝灰岩石粉中活性 SiO₂ 与水化产物 Ca(OH)₂ 反应生成 C-S-H 的同时, 会促进高硫型水化硫铝酸钙(AFm)和低硫型水化硫铝酸钙(Aft)的形成, 消耗 Ca(OH)₂^[10], 这对复合胶凝体系后期强度和耐久性有利。其次, 凝灰岩石粉-硅酸盐水泥复合胶凝体系还会生成 C-A-S-H^[33, 35–36]。由表 1 可知, 凝灰岩石粉 SiO₂ 含量较高, 掺入后使得体系中硅析出增多^[32], 导致复合胶凝体系钙硅比降低。其中的 Si 部分易被 Al 取代转化为 C-A-S-H。C-A-S-H 由于 Al 的存在比 C-S-H 多了 Al—O 和 Al—OH 键, 降低了 C-S-H 各向异性, 但 C-A-S-H 的力学性能较 C-S-H 略低, 链间距大。

1.2 微骨料填充效应

凝灰岩石粉颗粒细小, 取代部分水泥掺入水泥基材料中, 会填充水泥颗粒之间的空隙, 但随凝灰岩掺量增加, 粒间空隙随之增多。因此相同龄期

图 2 (a)胶凝材料的 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相图, (b) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中的水化产物^[33]Fig. 2 (a) CaO-Al₂O₃-SiO₂ ternary diagram of cementitious materials, (b) hydrate phases in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ system^[33]图 3 桥接单元、成对单元和空位的示意图(v)^[35]Fig. 3 Schematic representations of bridging unit, paired units and vacant site (v)^[35]

下, 凝灰岩石粉的掺量越高, 总孔隙率越大, 复合胶凝体系的总孔隙率均高于纯水泥胶凝体系, 相同掺量下, 随着龄期的增长, 掺凝灰岩石粉的水泥基材料总孔隙率降低, 但仍高于纯水泥基材, 如图 4 所示^[37]。随着龄期的增长, 大于 100 nm 的有害孔逐渐被水化产物填充变为无害孔。有害孔数量减少, 无害孔数量增加。说明凝灰岩石粉的掺入虽然提高了复合胶凝体系的总孔隙率, 但改善了孔结构, 减少了复合胶凝体系中尺寸较大孔的占比, 对提高复合胶凝体系的性能, 尤其是耐久性能的提高具有显著作用^[25]。

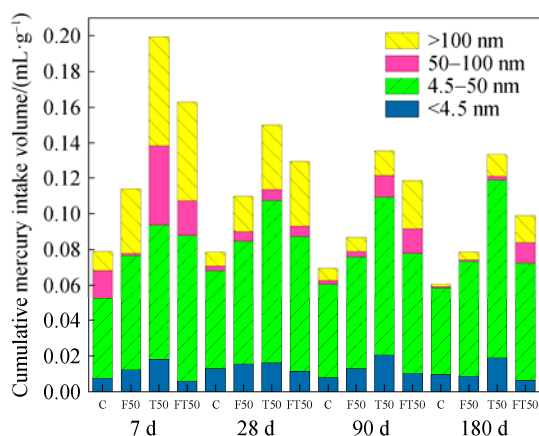


图 4 不同养护龄期时硬化浆体累计孔体积与孔径分布^[37]
Fig. 4 Cumulative pore volume and diameter distribution of hardened pastes at different curing ages^[37]

2 凝灰岩石粉对水泥基材料性能影响研究

凝灰岩石粉最早作为水泥基矿物掺合料是应用在水工混凝土中, 但当时研究较少, 且主要集中在凝灰岩的物理和化学性质, 应用技术不太成熟^[8, 38]。目前主要开展了凝灰岩石粉对水泥基材料凝结时间、和易性、力学性能、收缩性能、耐久性等方面影响的研究。

2.1 凝结时间

Turanli^[39]的研究结果表明, 掺凝灰岩石粉的复合胶凝体系初凝时间和终凝时间均比纯水泥长, 曹玺^[40]等也发现随着凝灰岩石粉掺量增加(替代硅酸盐水泥的比例为 0%、5%、15%), 初凝时间和终凝时间延长。这是因为凝灰岩石粉的掺入减缓了熟料水化反应速度, 降低了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的产生, 同时抑制了钙矾石的形成, 从而导致凝结时间延长。Li^[41]的研究却发现掺入 30%凝灰岩石粉的复合胶凝体系初

凝时间和终凝时间会缩短, 并分析是因为凝灰岩石粉的成核效应和火山灰反应, 促进了活性 SiO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生水化反应, 从而加快了 C_3S 水化反应速度, 缩短凝结时间。研究结果的不一致, 是因为凝灰岩石粉颗粒粗细对凝结时间影响较大, 凝灰岩石粉-水泥复合胶凝体系的水化 4 个阶段分别是诱导期、加速期、减速期和稳定期, 诱导期影响初凝时间, 而加速期影响终凝时间。纯水泥的诱导期时间低于凝灰岩石粉-水泥复合胶凝体系, 凝灰岩石粉中的 Al 抑制了水化产物生成, 导致诱导期延长。而适量的凝灰岩石粉掺入有利于缩短加速期, 颗粒越细的凝灰岩石粉缩短的时间就越长^[23]。从图 5 的粒径分布曲线可以看出, 由于细的凝灰岩石粉粒径分布小于粗的凝灰岩石粉和硅酸盐水泥, 比表面积更大, 碱性阳离子更容易析出, 熟料水化速度加快, 在适宜的掺量下细的凝灰岩石粉水化加速期时间更短^[23]。

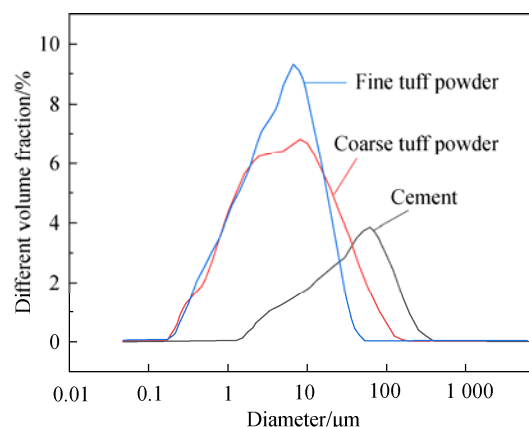


图 5 水泥和凝灰岩石粉的粒径分布^[23]
Fig. 5 Particle size distributions of cement and tuff powder^[23]

2.2 和易性

研究认为随着凝灰岩石粉的掺量增加, 凝灰岩石粉-水泥基复合胶凝体系的流动度、粘聚性会增大^[15, 42-44], 这是因为凝灰岩石粉具有多孔结构, 颗粒的粒径比水泥颗粒小、比表面积和亚甲基值 (MB) 更大, 导致需水量增加、颗粒团聚。但也有研究认为随着凝灰岩石粉在水泥基材料中的掺量增加, 复合胶凝体系流动度先增大后减小, 这是因为凝灰岩石粉具有填充效应而起到轻微减水作用, 适宜掺量下增加了复合胶凝体系的流动度, 而掺量过多会使粘聚性和屈服应力增大, 导致流动性降低^[12]。凝灰岩石粉对复合胶凝体系和易性影响的差异与细度有密切关系, 随着凝灰岩石粉的细度增加, 复合胶凝体系和易性逐渐变差^[44]。另外, 研究表明,

颗粒小于水泥颗粒的石灰石粉和凝灰岩石粉混掺取代水泥在水泥基复合材料中会发生超叠加效应,一定掺量下复合胶凝体系的流动度随着 2 种石粉掺量的增加而增大,且优于单掺两者,这是因为在适宜用量下石灰石粉、凝灰岩石粉和水泥使胶凝体系的颗粒级配得到优化^[45]。

2.3 力学性能

凝灰岩石粉的掺入对水泥基材料强度的影响取决于其化学成分^[15, 46–49],凝灰岩石粉中 SiO_2 含量高,其火山灰效应显著,利于凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料早期抗压强度发展,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 含量高利于凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料后期抗压强度的发展^[15],但碱性 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 含量高会降低复合体系的抗压强度^[48]。在水泥基材料中掺入相同质量的凝灰岩石粉、粉煤灰、花岗岩石粉的 28 d 抗压强度均低于纯水泥基材料,其中掺凝灰岩石粉的抗压强度下降最多,说明凝灰岩石粉的活性要低于粉煤灰和花岗岩石粉。相同龄期下,随着凝灰岩石粉在水泥基材料中的掺量增加,凝灰岩石粉水泥基复合材料的抗压强度降低^[10],这是因为凝灰岩石粉取代部分水泥,导致胶凝体系中水泥少且被凝灰岩石粉稀释,从而减缓了水化反应^[15, 46]。Maaitah^[49]的研究却发现随凝灰岩石粉的掺量增加,复合胶凝体系的 7 d 和 28 d 抗压强度在凝灰岩石粉掺量为 0~20% 时呈现上下波动,当超过 20% 时抗压强度不再上升,这是因为凝灰岩石粉结构多孔,其对水的吸附作用导致复合体系的水胶比降低。凝灰岩石粉的细度和养护条件对掺凝灰岩石粉-水泥基材料的抗压强度的影响也不同^[38],凝灰岩石粉细度增大会加快了 Na^+ 溶解而温度升高会促进水泥水化和凝灰岩石粉的火山灰反应速度^[12]。采用蒸汽养护时,凝灰岩石粉可以加快凝灰岩石粉-水泥基材料早期强度发展,显著提高后期抗压强度。

凝灰岩石粉对复合体系的弹性模量的影响有限,是因为在凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料中弹性模量主要由骨料的弹性模量决定^[50]。

2.4 收缩性能

由于凝灰岩石粉取代部分水泥及其在水泥基材料中的微骨料填充效应,加之一些凝灰岩石粉含有少量活性高的沸石矿物^[50],凝灰岩石粉颗粒呈粗糙不规则形态等原因导致随着凝灰岩石粉掺量的增加,复合体系的需水量增加,自由水含量减少^[41],使凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料化学收缩减小。凝

灰岩石粉颗粒一般小于水泥颗粒,达到相同流动性时需水量大,加之活性较低,早期水化反应慢,因此干燥收缩明显增大^[51]。但凝灰岩石粉掺量较大时,由于对水泥基的填充作用已接近饱和,多余的凝灰岩石粉则“游离”状态存在于水化产物之中,形成大量微小孔隙,增加了水分迁移路线的曲折性,延缓了复合体系内部水分向外界环境散失的速度,从而抑制了干燥收缩的增长^[12]。另外,在水化后期凝灰岩石粉发生火山灰反应,二次水化生成的 C-S-H 凝胶与水化产生的钙矾石、氢氧化钙等共同与凝灰岩石粉颗粒相互搭接并包裹在一起填充复合体系的连通孔隙,优化了孔隙结构^[25, 51],因此随着水化龄期的增长,凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料干燥收缩增长速率也会变缓。

2.5 耐久性

凝灰岩石粉对水泥基材料的耐久性影响主要是凝灰岩石粉在复合胶凝体系的填充效应^[52–53]和火山灰效应^[16, 53–55]引起的。凝灰岩石粉的掺入虽然填充了复合体系部分孔隙,但随着凝灰岩石粉掺量的增多,填充作用达到饱和,多余的凝灰岩石粉以“游离”状态存在于水化产物之中,形成大量微小孔隙,使复合胶凝体系的孔隙率增大^[50, 56],而半径为 0.181 nm 的氯离子可在这样的微小孔隙中迁移,导致凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料的抗氯离子渗透能力降低。凝灰岩石粉对复合胶凝体系抗氯离子渗透的影响,随着凝灰岩石粉掺量的变化而变化,存在一个最优掺量。

随着凝灰岩石粉掺量增加,凝灰岩石粉水泥基材料在硫酸盐侵蚀下体积膨胀率随之降低,随着龄期的延长,抗硫酸盐侵蚀能力提高^[39]。凝灰岩石粉替代水泥掺入,降低了 C_3A 和 C_3S 的含量^[57],水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFt 减少^[25, 52, 57],使水泥基中发生硫酸盐腐蚀反应物浓度降低,随着凝灰岩石粉的二次水化反应,活性的 SiO_2 、 Al_2O_3 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成的水化产物将凝灰岩石粉和水泥水化产物紧密相连填充孔隙^[25, 50],并消耗掉了一部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,因此其抗硫酸盐侵蚀能力提高。

由于水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 少,而且二次水化又消耗掉了一部分,因此凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料的抗碳化能力较差^[25, 52]。而凝灰岩石粉的微骨料填充作用使凝灰岩石粉-硅酸盐水泥基材料更加密实且孔结构由大孔转变为小孔,因此具有较好的抗冻性能^[25, 52]。

3 凝灰岩石粉的制备与使用建议

凝灰岩石粉的火山灰活性和微骨料填充效应均与其细度密切相关,在一定范围内,凝灰岩粉颗粒越细、比表面积越大,其化学活性越好。由于凝灰岩石粉的火山灰活性低于粉煤灰、粒化高炉矿渣粉、硅灰,因此发挥其活性需要研磨得更细。另外,水泥的粒径一般为 $5\sim 30\ \mu\text{m}$,粉煤灰的粒径一般为 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ ^[58],基于颗粒紧密堆积密度理论,达到最紧密堆积要求小于 $10\ \mu\text{m}$ 颗粒达到 51.7%^[59],因此,颗粒粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的凝灰岩石粉掺入到水泥基材料中会起到更好效果。早期在水泥基材料中掺加的凝灰岩石粉主要是将天然凝灰岩石破碎,粉磨至一定细度后再使用^[15, 55, 60],且粉磨时间与石粉颗粒分布呈明显的相关性^[61]。已有研究中的凝灰岩石粉比表面积一般介于 $300\sim 800\ \text{m}^2/\text{kg}$ 之间,比表面积约 $600\ \text{m}^2/\text{kg}$ 时,凝灰岩石粉中玻璃相和沸石等有效活性离子析出和参与水化反应较快,活性相对较高^[12, 22, 38, 45]。进一步提高凝灰岩石粉的比表面积势必就需要延长粉磨时间,但由于凝灰岩中沸石和云母矿物的存在,比表面积过大的凝灰岩石粉具有较强的吸附性,会使较细的颗粒发生团聚现象,研究发现相对于比表面积为 $590\ \text{m}^2/\text{kg}$ 的凝灰岩石粉,比表面积为 $805\ \text{m}^2/\text{kg}$ 的凝灰岩石粉对水泥基材料的强度提升并不大^[23],但需水量随之增大^[24],粉磨成本明显增加。

随着干法制备凝灰岩机制砂石的推广,采用静电除尘或风选机收集到的细颗粒粉末称为机制砂凝灰岩石粉,机制砂凝灰岩石粉的比表面积一般为 $270\sim 370\ \text{m}^2/\text{kg}$ ^[41],粒形为尖锐的片状,粒径 $\geq 75\ \mu\text{m}$ 的颗粒含量在 20%~30%之间^[62],但粒度分布范围较宽。虽然掺入具有完善水泥基材料骨料颗粒和填充水泥颗粒空隙的潜在作用,但由于颗粒偏粗,其火山灰活性较低,微骨料填充效果有限。所以对凝灰岩机制砂生产中得到的原粉直接用到水泥基材料中的研究较少,其作为掺合料取代水泥时,替代量仅能为 5%~8%,并随着掺量增加复合胶凝体系的流动性和力学性能显著降低^[63]。因此李杨等^[24]和 LI 等^[41]采用球磨机将初始比表面积较小的机制砂凝灰岩原粉进行二次粉磨得到更大比表面积的凝灰岩石粉,发现粉磨过程虽然凝灰岩的化学成分和物相组成没发生变化,但机械力作用对凝灰岩石粉起到物理活化的效果,研究得到在掺量为 30%时,随着凝灰岩石粉比表面积的增大,复合胶凝体系的

水化程度、强度不断增大,当凝灰岩石粉比表面积达到 $700\ \text{m}^2/\text{kg}$ 时,水化反应程度和强度达到峰值。由此可见,将机制砂石生产得到的凝灰岩石粉二次粉磨后使用,在提高其火山灰作用效应和微骨料填充作用的同时,能耗也较采用凝灰岩直接破碎粉磨有较大的降低,且避免了其对土地占用和环境污染的问题。

凝灰岩石粉原材料来源广泛,性能差异较大,使用时首先应严格按照相关规范进行反应质量指数测定,即 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 总含量的测定,但氧化物含量并不能简单的等同为无定型的玻璃体含量,因此凝灰岩石粉的 28 d 活性指数对凝灰岩的火山灰活性评价更为直观。由于凝灰岩石粉的火山灰活性与微骨料填充效应,其掺入水泥基材料中对工作性、力学性能、耐久性能有一定的提升改善作用,但其水化反应速度相对人工火山灰材料慢,因此凝灰岩石粉可广泛用于对早期强度要求不高,需降低水化热、控制温度收缩裂缝的混凝土坝体、大型混凝土基础等大体积混凝土中,且应当适当延长养护时间。研究也表明将凝灰岩石粉、粉煤灰、矿渣粉共掺会增强凝灰岩石粉的反应活性,提升效果更好^[11]。

4 结束语和展望

2016~2021 年中国每年的水泥产量约 23 亿 t,产生的二氧化碳排放量约 13 亿 t,约占建材行业总碳排放的 80%,是建材碳减排的重点和难点。采用生产机制砂石产生的凝灰岩石粉取代水泥制备水泥基材料一方面可降低建材行业的二氧化碳排放量,另一方面可利用工业废渣,从而减少占用土地、污染环境。凝灰岩石粉对水泥基材料性能的影响,主要是火山灰效应和填充效应协同引起的,并与凝灰岩石粉掺量、颗粒粗细、化学组成、MB 值密切相关。尽管目前对凝灰岩石粉-水泥基复合材料性能的研究已经取得了一些结果,但仍存在部分问题亟需进一步开展深入研究。

1) 目前研究中大多集中在凝灰岩石粉掺入水泥基材料对性能的影响,研究凝灰岩石粉在水泥基材料中活性反应的机理较少,仍需进一步研究明确。

2) 凝灰岩石粉活性较低,因此需要研究出有效、经济的凝灰岩石粉活性激发方法,增大其水泥取代量,甚至直接取代水泥成为一种新型的胶凝材料。

3) 粉煤灰、矿粉等与凝灰岩石粉共同掺入水泥基材料可以提升凝灰岩石粉的活性, 但掺凝灰岩石粉、硅灰、粉煤灰和矿渣粉等多元复合胶凝体系的活性指标评价方法、协同作用机理还有待完善。

参考文献:

- [1] LI H J, HUANG F L, CHENG G Z, et al. Effect of granite dust on mechanical and some durability properties of manufactured sand concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 109: 41–46.
- [2] 甘珑. 凝灰岩机制砂水泥混凝土材料特性及流变性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.
GAN Long. Study on the material properties and rheological properties of tuff manufactured sand cement concrete (in Chinese, dissertation). Xi'an: Chang'an University, 2021.
- [3] SHEN W G, LIU Y, WANG Z W, et al. Influence of manufactured sand's characteristics on its concrete performance[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 172: 574–583.
- [4] WU J, SHEN W, ZHAO D, et al. Particle characterization of manufactured sand and its influence on concrete properties[J]. *Materials*, 2022, 15: 4593.
- [5] 全国水泥标准化技术委员会. GB/T 35164—17用于水泥、砂浆和混凝土中的石灰石粉[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [6] 中华人民共和国住房和城乡建设部. JGJT 318—14 石灰石粉在混凝土中应用技术规程[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2014.
- [7] NAKAYENGA J, CIKMIT A A, TSUCHIDA T, et al. Influence of stone powder content and particle size on the strength of cement-treated clay[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 305: 124710.
- [8] 木士春. 凝灰岩的物理化学性质及其开发利用[J]. *中国矿业*, 2000, 9(3): 20–23.
MU Shichun. China Min Mag (in Chinese), 2000, 9(3): 20–23.
- [9] 元强, 杨珍珍, 史才军, 等. 天然火山灰在水泥基材料中的应用基础[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(8): 2379–2392.
YUAN Qiang, YANG Zhenzhen, SHI Caijun, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2020, 39(8): 2379–2392.
- [10] 王旭昊, 侯鑫, 甘珑, 等. 凝灰岩石粉在复合胶凝材料中的火山灰活性及水化性能评估[J]. *材料导报*, 2022, 36(16): 147–154.
WANG Xuhao, HOU Xin, GAN Long, et al. *Mater Rep (in Chinese)*, 2022, 36(16): 147–154.
- [11] 于子豪, 张彤炜, 张彤文, 等. 凝灰岩石粉制备胶凝材料及激发剂模数对抗压强度的影响[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(12): 2100–2110.
YU Zihao, ZHANG Tongwei, ZHANG Tongwen, et al. *Chin J Eng (in Chinese)*, 2022, 44(12): 2100–2110.
- [12] SHI Y, LI X, LI Y, et al. Effect of tuff powder mineral admixture on the macro-performance and micropore structure of cement-based materials[J]. *Front Mater*, 2020, 7: 595997.
- [13] ÇAVDAR A, YETGIN Ş. Availability of tuffs from northeast of Turkey as natural pozzolan on cement, some chemical and mechanical relationships[J]. *Constr Build Mater*, 2007, 21(12): 2066–2071.
- [14] BUDIANTA W. Uptake capacity of zeolitic tuff from Gunungkidul, Indonesia for environmental and agriculture application[J]. *Earth Env Sci*, 2021, 686: 012020.
- [15] ABABNEH A, MATAKKAH F. Potential use of Jordanian volcanic tuffs as supplementary cementitious materials[J]. *Case Stud Constr Mat*, 2018, 8: 193–202.
- [16] PENG S T, LI X, WU Z Y, et al. Study of the key technologies of application of tuff powder concrete at the Daigo hydropower station in Tibet[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 156: 1–8.
- [17] AL-ZOU'BY J, AL-ZBOON K K. Effect of volcanic tuff on the characteristics of cement mortar[J]. *Eur J Environ Civ En*, 2014, 60: 279–284.
- [18] OEY T, TIMMONS J, STUTZMAN P, et al. An improved basis for characterizing the suitability of fly ash as a cement replacement agent[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100: 4785–4800.
- [19] THOMSEN R M, SKIBSTED J, YUE Y. The charge-balancing role of calcium and alkali ions in per-alkaline aluminosilicate glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2018, 122(12): 3184–3195.
- [20] KINNUNEN P, SREENIVASAN H, CHEESEMAN C R, et al. Phase separation in alumina-rich glasses to increase glass reactivity for low-CO₂ alkali-activated cements[J]. *J Clean Prod*, 2019, 213: 126–133.
- [21] SNELLINGS R. Surface chemistry of calcium aluminosilicate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98: 303–314.
- [22] 张思. 凝灰岩粉掺和料对水工混凝土性能影响研究[D]. 武汉: 长江科学院, 2016.
ZHANG Si. Study on The Influence of Tuff Power Admixture on The Performance of Hydraulic Concrete (in Chinese, dissertation). Wuhan: Changjiang River Scientific Research Institute, 2016.
- [23] LIU S, FANG P, WANG H, et al. Effect of tuff powder on the hydration properties of composite cementitious materials[J]. *Powder Technol*, 2021, 380: 59–66.
- [24] 李杨, 李明霞, 李家正, 等. 粉磨作用对火山灰凝灰岩性能影响的研究[J]. *长江科学院院报*, 2023, 40(5): 173–177.
LI Yang, LI Mingxia, LI Jiazheng, et al. *J Yangtze River Sci Res Inst (in Chinese)*, 2023, 40(5): 173–177.
- [25] LU X, PEI L, PENG S T, et al. Hydration, hardening mechanism, and performance of tuff normal concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2021, 33(5): 04021063.
- [26] BALOG A A, COBÎRZAN N, ACIU C, et al. Valorification of volcanic tuff in constructions and materials manufacturing industry[J]. *Proced Technol*, 2014, 12: 323–328.
- [27] 史才军, 王德辉, 贾煌飞, 等. 石灰石粉在水泥基材料中的作用及其耐久性的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1582–1593.
SHI Caijun, WANG Dehui, JIA Huangfei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(11): 1582–1593.
- [28] MEHTA A, ASHISH D K. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review[J]. *J Build Eng*, 2020, 29: 100888.
- [29] TEMUJIN J, SURENJAV E, RUESCHER C, et al. Processing and uses of fly ash addressing radioactivity (critical review)[J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 866–882.
- [30] AUGHENBAUGH K L, STUTZMAN P, JUENGER M C G. Identifying glass compositions in fly ash[J]. *Front Mater*, 2016, 3: 1.
- [31] CAHYANI R A T, RUSDIANTO Y. An overview of behaviour of concrete with granulated blast furnace slag as partial cement replacement[J]. *Earth Env Sci*, 2021, 933: 012006.
- [32] WANG Y, LÜ L, HE Y, et al. Effect of calcium silicate hydrate seeds on hydration and mechanical properties of cement[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2021, 36(1): 103–110.
- [33] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244–1256.
- [34] LI J, YU Q J, HUANG H L, et al. Effects of Ca/Si ratio, aluminum and magnesium on the carbonation behavior of calcium silicate hydrate[J]. *Materials*, 2019, 12(8): 1268.
- [35] DHARMAWARDHANA C C, MISRA A, CHING W Y. Theoretical

- investigation of C-(A)-S-H(I) cement hydrates[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 184: 536–548.
- [36] WILSON W, RIVERA-TORRES J M, SORELLI L, et al. The micromechanical signature of high-volume natural pozzolan concrete by combined statistical nanoindentation and SEM-EDS analyses[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 91: 1–12.
- [37] 李响, 李正平, 田德智, 等. 水泥-凝灰岩-粉煤灰复合胶凝材料硬化浆体微观结构特征[J]. *长江科学院院报*, 2018, 35(5): 115–119.
LI Xiang, LI Zhengping, TIAN Dezhi, et al. *J Yangtze River Sci Res Inst (in Chinese)*, 2018, 35(5): 115–119.
- [38] 杨建. 凝灰岩粉作为水工混凝土掺和料的可行性研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2018.
YANG Jian. Feasibility study on using tuff powder as hydraulic concrete admixture (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang university, 2018.
- [39] TURANLI L, UZAL B, BEKTAS F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements[J]. *Cem Concr Res*, 2005, 35(6): 1106–1111.
- [40] 曹玺, 夏德春, 尹武晓, 等. 凝灰岩石粉和VF防裂剂对水泥浆体水化特性的影响[J]. *红水河*, 2016, 35(1): 38–41, 58.
CAO Xi, XIA Dechun, YIN Wuxiao, et al. *Hongshui River (in Chinese)*, 2016, 35(1): 38–41, 58.
- [41] Li H J, Wang Z, Sun R R, et al. Effect of different lithological stone powders on properties of cementitious materials[J]. *J Clean Prod*, 2021, 289(2): 125820.
- [42] 王振, 李化建, 黄法礼, 等. 不同岩性石粉-水泥胶砂流动性和力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(5): 1585–1590.
WANG Zhen, Li Huajian, Huang Fali, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2019, 38(5): 1585–1590.
- [43] 张恒春, 季锡贤, 唐方宇, 等. 凝灰岩石粉作为混凝土掺和料可行性试验研究[J]. *施工技术*, 2017, 46(S1): 282–285.
ZHANG Hengchun, JI Xixian, TANG Fangyu, et al. *Constr Technol (in Chinese)*, 2017, 46(S1): 282–285.
- [44] 孙茹茹, 袁政成, 黄法礼, 等. 不同岩性石粉对水泥-石粉复合浆体工作性能的影响[J]. *铁道建筑*, 2020, 60(11): 153–158.
SUN Ruru, YUAN Zhengcheng, HUANG Fali, et al. *Railway Engineer (in Chinese)*, 2020, 60(11): 153–158.
- [45] 龙行, 熊冲, 任龙芳. 石灰石粉-凝灰岩石粉复合掺合料技术指标研究[J]. *建材世界*, 2022, 43(1): 13–16.
LONG Xing, XIONG Chong, REN Longfang. *World Build Mater (in Chinese)*, 2022, 43(1): 13–16.
- [46] ABALI Y, BAYCA S U, TARGAN S. Evaluation of blends tincal waste, volcanic tuff, bentonite and fly ash for use as a cement admixture[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 131: 126–130.
- [47] BIRICIK H, SANRI KARAPINAR I. Pozzolanic activity of central Anatolian volcanic tuff and its usability as admixture in mortar[J]. *Adv Cem Res*, 2020, 32(3): 91–100.
- [48] TURKMENOG A G. Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements Assessment of their petrographical properties[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32: 629–637.
- [49] MAAITAH O N, HADI N A A, ABDELHADI M. Utilization of natural and industrial mineral admixtures as cement substitutes for concrete production in Jordan[J]. *J Civ Eng Constr Technol*, 2015, 6(4): 51–58.
- [50] XIA J L, GUAN Q F, ZHOU Y X, et al. Use of natural pozzolans in high-performance concrete for the Mombasa–Nairobi railway[J]. *Adv Cem Res*, 2021, 33(7): 318–330.
- [51] 尹武晓, 蒋林华, 陈敏, 等. 凝灰岩石粉和VF防裂剂对水泥基材料收缩性能的影响[J]. *混凝土*, 2017(1): 90–93.
YIN Wuxiao, JIANG Linhua, CHEN Min, et al. *Concrete (in Chinese)*, 2017(1): 90–93.
- [52] POTAPOVA E, KRIVOBORODOV Y, SAMCHENKO S, et al. Properties of cement with addition of volcanic tuffs and zeolite[J]. *Matec Web Conf*, 2017, 106: 03026.
- [53] FAZILATI M, GOLAFSHANI E M. Durability properties of concrete containing amorphous silicate tuff as a type of natural cementitious material[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 230: 117087.
- [54] YU L H, ZHOU S X, LI L L. Evaluation of pozzolanic activity of volcanic tuffs from Tibet, China[J]. *Adv Cem Res*, 2017, 29(4): 137–146.
- [55] MEZIANI M, LEKLOU N, CHELOUAH N, et al. Mechanical and thermal modification of mordenite-rich tuff and its effect on cement pastes[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 318: 126008.
- [56] MEZIANI M, AMIRI O, LEKLOU N, et al. Transport properties study of supplementary cementitious materials: case of tuff, limestone filler and granodiorite[J]. *J Adhes Sci Technol*, 2019, 33(3): 286–300.
- [57] WANG Y, JI X, TANG F Y, et al. Study on Mechanical Properties and Durability of Tuff Stone Powder Concrete[C]// 5th International Conference on Machinery, Beijing, China, 2017: 882–886.
- [58] 刘数华, 阎培渝. 石灰石粉对水泥浆体填充效应和砂浆孔结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2008(1): 69–72+77.
LIU Shuhua, YAN Peiyu. *J Chin Ceram Soc*, 2008(1): 69–72+77.
- [59] 郝彤, 田文琴, 曹力强, 等. 大掺量废弃花岗岩石粉对砂浆力学性能影响[J]. *混凝土*, 2021, 337(3): 103–106+111.
HAO Tong, TIAN Wenqin, CAO Liqiang, et al. *Concrete (in Chinese)*, 2021, 337(3): 103–106+111.
- [60] YU L H, ZHOU S X, DENG W W. Properties and pozzolanic reaction degree of tuff in cement-based composite[J]. *Adv Concr Constr*, 2015, 3(1): 71–90.
- [61] 肖佳, 何彦琪, 郭明磊. 石粉粉磨时间与其颗粒分布特性的相关性[J]. *中国粉体技术*, 2017, 23(5): 49–53.
XIAO Jia, HE Yanqi, GUO Minglei. *Chin Powder Sci Technol (in Chinese)*, 2017, 23(5): 49–53.
- [62] 蔡基伟. 石粉对机制砂混凝土性能的影响及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
CAI Jiwei. Research of Effects and Mechanism of Micro Fines on Manufactured Fine Aggregate Concretes (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [63] 王旭昊, 甘珑, 余海洋, 等. 石粉含量对C45凝灰岩机制砂混凝土性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(3): 775–783+820.
WANG Xuhao, GAN Long, YU Haiyang, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2021, 40(3): 775–783+820.