doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.10.011

陶泥对混凝土抗冻性能影响

程云虹[1], 黄 菲[1], 徐龙硕[1], 侯建龙[1], 李光禄[2]

(1.东北大学 资源与土木工程学院,110819 沈阳;2.东北大学 理学院, 110819 沈阳)

摘 要: 为探讨陶泥作为辅助胶凝材料对混凝土抗冻性能的影响,采用快冻法进行混凝土抗冻试验.设计两类混凝土,即未掺引气剂和掺引气剂,每类中分别包含 12 组混凝土,其中,基准混凝土 1 组,陶泥和粉煤灰分别取代水泥 10%,20%,30%,40%的混凝土各 4 组;陶泥和粉煤灰共同取代水泥(10%(陶泥)+20%(粉煤灰),20%(陶泥)+10%(粉煤灰),20%(陶泥)+20%(粉煤灰))的混凝土 3 组.试验结果表明: 未掺引气剂时,以陶泥取代水泥量 30%的混凝土抗冻性能最佳,其他取代量的混凝土抗冻性能与基准混凝土抗冻性能相当;取代水泥量为 20%时,陶泥混凝土抗冻性能略低于粉煤灰混凝土抗冻性能,其他取代量时,陶泥混凝土抗冻性能与粉煤灰混凝土抗冻性能相当;复掺陶泥和粉煤灰的混凝土的抗冻性能与相同取代量的单掺陶泥或粉煤灰的混凝土的抗冻性能相当;掺加引气剂可以显著提高陶泥混凝土的抗冻性能.故陶泥取代水泥后,混凝土抗冻性没有降低,并且在某些取代量时有所提高.

关键词: 陶泥;混凝土;抗冻性;二次水化反应

中图分类号: TU528.1; X705 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2015)10-0055-04

Effects of ceramic polishing powder on frost resistance of concrete

CHENG Yunhong[1], HUANG Fei[1], XU Longshuo[1], HOU Jianlong[1], LI Guanglu[2]

(1.College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, 110819 Shenyang, China;
2.School of Sciences, Northeastern University, 110819 Shenyang, China)

Abstract: The paper discussed the effects of ceramic polishing powder, a type of supplementary cementing material, on concrete frost resistance. More specifically, two kinds of concrete (without air entraining admixture and with air entraining admixture) were developed, and for each case, there were 12 groups of concrete, including 1 group of control concrete, 4 groups of concrete mixed with ceramic polishing powder, 4 groups of concrete mixed with fly ash, and 3 groups of concrete mixed with ceramic polishing powder and fly ash simultaneously, but the cement substitution rate in each group were different. The concrete frost resistance tests were carried out, and some valuable results are obtained. Firstly, when there is not mixed air entraining admixture, the frost resistance of concrete with ceramic polishing powder is the best one, in which the substitution rate of cement with ceramic polishing powder is 30%, and with other substitution rate, the frost resistance of concrete with ceramic polishing powder is the same as that of control concrete. Secondly, when there is not mixed air entraining admixture, the frost resistance of concrete with fly ash is better than that of concrete with ceramic polishing powder, in which the substitution rate of cement with fly ash is 20%, and with other substitution rate, the frost resistance of concrete with ceramic polishing powder is the same as that of concrete with fly ash. In addition, when there is not mixed air entraining admixture, the frost resistance of concrete mixed with ceramic polishing powder and fly ash simultaneously is the same as that of concrete mixed with either. Finally, air entraining admixture can improve the frost resistance of ceramic polishing powder concrete obviously. Therefore, frost resistance of concrete mixed with ceramic polishing powder is the same as or better than that of control concrete.

Keywords: ceramic polishing powder; concrete; frost resistance; secondary hydration reaction

收稿日期: 2014-07-03.
基金项目: 国家自然科学基金(51078065);固体废物处理与资源化教育部重点实验室开放基金(12zxgk01);辽宁省自然科学基金(201102064).
作者简介: 程云虹(1964—),女,博士,副教授;
黄 菲(1959—),女,教授,博士生导师.
通信作者: 程云虹,cyh_neu@163.com.

陶泥是陶质抛光砖在生产过程中经研磨抛光产生的废粉,亦称抛光砖粉.研磨抛光工序通常将从砖坯表面去除 0.5~0.7 mm 表面层,有时由于烧成变形大,甚至要刮去高达 1~2 mm 厚的表面层[1].陶瓷抛光砖是我国最大的建筑陶瓷产品之一,年产量已

达8 亿 m^2 以上,每生产 1 m^2 抛光砖产生废粉1.9 kg 左右,因此陶瓷抛光砖粉排放量惊人[2].陶泥作为最主要的陶瓷废弃物之一,目前尚无较为有效的处理方法.

基于陶泥自身的粒度、成分及活性,本文将其作为混凝土辅助胶凝材料配制混凝土.由于混凝土在土木工程中用量巨大,陶泥作为其组分用量将会十分可观,这对于陶泥的资源化利用是非常有益的.以往有关陶泥的研究主要集中在陶泥性能分析[3-6],在混凝土材料方面,研究较多的是陶泥对混凝土强度的影响,而陶泥对混凝土耐久性的影响研究较少[2,7-8].本文通过大量科学试验,对比粉煤灰混凝土,对陶泥混凝土的抗冻性能进行试验及理论研究.

1　原材料及混凝土配合比

1.1　原材料

1)混凝土基本组成材料包括水泥、细骨料、粗骨料及水,其技术性能指标见文献[9].

2)陶泥.取自辽宁省某陶瓷企业.其粒径分布如图 1 所示,化学成分见表 1, 主要矿物成分为石英及莫来石.依据文献[10-11]进行活性试验,活性试验表明,陶泥具有潜在的水硬性,火山灰性试验合格,水泥胶砂 28 d 抗压强度比(陶泥取代水泥 30%)为 86.62%.参照GB/T1596—2005《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》对陶泥进行了主要技术性能测试,结果如下:45 μm 方孔筛筛余 5.7%,烧失量5.23%,强度活性指数 86.6%,安定性合格.

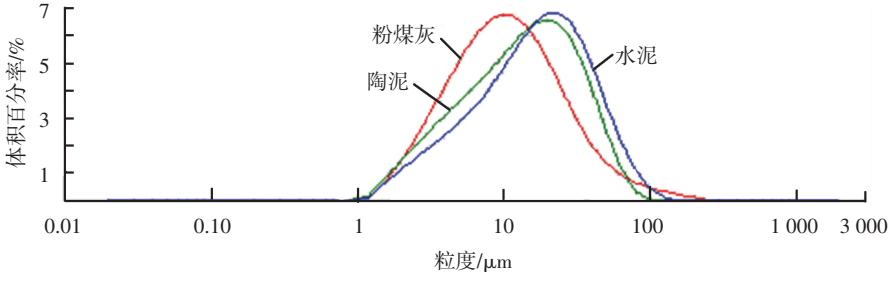


图 1　陶泥颗粒激光粒度分析(与粉煤灰及水泥颗粒对比)

表 1　陶泥化学成分的质量分数　　%

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	LOI
69.02	16.04	0.63	4.08	3.15	1.84	0.73	0.23	5.23

3)粉煤灰. 沈海热电厂优质Ⅰ级粉煤灰,密度 2 220 kg/m^3,45 μm 方孔筛筛余 9.7%,化学成分见文献[9].

4)引气剂. 日本产花王混凝土高效引气剂,适宜掺量为水泥质量的 0.1%~0.3%.

1.2　混凝土配合比

设计两类混凝土,即未掺引气剂和掺引气剂,每类混凝土中分别包含 12 组,其中基准混凝土 1 组,陶泥取代水泥混凝土 4 组(取代量分别为 10%,20%,30%,40%),粉煤灰取代水泥混凝土 4 组(取代量分别为 10%,20%,30%,40%),陶泥和粉煤灰同时取代水泥混凝土 3 组(取代量分别为 10%(陶泥)+20%(粉煤灰),20%(陶泥)+10%(粉煤灰),20%(陶泥)+20%(粉煤灰)).基准混凝土设计强度等级 C30,坍落度 70~90 mm,掺引气剂的混凝土设计冻融循环次数为 300 次.混凝土配合比见表 2.

表 2　混凝土配合比

编号	水泥/(kg·m^{-3})	水/(kg·m^{-3})	砂/(kg·m^{-3})	石/(kg·m^{-3})	引气剂/(g·m^{-3})	陶泥/(kg·m^{-3})	粉煤灰/(kg·m^{-3})
C-0(C′-0)	414.0	215	656	1 116	0(82.8)	0	0
CC-1(CC′-1)	372.6	215	656	1 116	0(82.8)	41.4	0
CC-2(CC′-2)	331.2	215	656	1 116	0(82.8)	82.8	0
CC-3(CC′-3)	289.8	215	656	1 116	0(82.8)	124.2	0
CC-4(CC′-4)	248.4	215	656	1 116	0(82.8)	165.6	0
FC-1(FC′-1)	372.6	215	656	1 116	0(82.8)	0	41.4
FC-2(FC′-2)	331.2	215	656	1 116	0(82.8)	0	82.8
FC-3(FC′-3)	289.8	215	656	1 116	0(82.8)	0	124.2
FC-4(FC′-4)	248.4	215	656	1 116	0(82.8)	0	165.6
FCC-1(FCC′-1)	289.8	215	656	1 116	0(82.8)	41.4	82.8
FCC-2(FCC′-2)	289.8	215	656	1 116	0(82.8)	82.8	41.4
FCC-3(FCC′-3)	248.4	215	656	1 116	0(82.8)	82.8	82.8

注:C-0 为基准混凝土;CC-1(CC′-1),CC-2(CC′-2),CC-3(CC′-3),CC-4(CC′-4)分别为陶泥取代水泥 10%,20%,30%,40%的混凝土;FC-1(FC′-1),FC-2(FC′-2),FC-3(FC′-3),FC-4(FC′-4)分别为粉煤灰取代水泥 10%,20%,30%,40%的混凝土;FCC-1(FCC′-1),FCC-2(FCC′-2),FCC-3(FCC′-3)为陶泥和粉煤灰同时取代水泥的混凝土,取代量分别为 10%(陶泥)+20%(粉煤灰),20%(陶泥)+10%(粉煤灰),20%(陶泥)+20%(粉煤灰).表中括号内编号代表掺引气剂混凝土.

2　结果及分析

2.1　试验结果

试验依据文献[12]进行抗冻试验的快冻法进行，以试件达到设计冻融循环次数或试件相对动弹性模量下降到 60%或试件质量损失达到 5%作为停止试验依据.试验结果见表 3.

表 3　混凝土冻融循环次数

编号	n/次	编号	n/次	编号	n/次	编号	n/次	编号	n/次	编号	n/次
C-0	50	CC-4	50	FC-4	50	C′-0	300	CC′-4	300	FC′-4	300
CC-1	50	FC-1	50	FCC-1	75	CC′-1	300	FC′-1	300	FCC′-1	300
CC-2	50	FC-2	75	FCC-2	75	CC′-2	300	FC′-2	300	FCC′-2	300
CC-3	75	FC-3	75	FCC-3	50	CC′-3	300	FC′-3	300	FCC′-3	300

注：表中 n 为最高冻融循环次数.

由表 3 可知，未掺引气剂的情况下，陶泥取代水泥量为 10%，20%，40%时，陶泥混凝土的最高冻融循环次数与基准混凝土最高冻融循环次数均为 50 次；陶泥取代水泥量为 30%时，陶泥混凝土最高冻融循环次数为 75 次.取代水泥量为 20%时，粉煤灰混凝土最高冻融循环次数为 75 次，高于相同取代量的陶泥混凝土的最高冻融循环次数；其他取代量时，陶泥混凝土最高冻融循环次数与粉煤灰混凝土最高冻融循环次数相同.陶泥和粉煤灰总取代水泥量为 30%时，复掺混凝土最高冻融循环次数为 75 次，高于基准混凝土最高冻融循环次数；总取代量为 40%时，复掺混凝土最高冻融循环次数与基准混凝土最高冻融循环次数一样.掺引气剂后，陶泥混凝土最高冻融循环次数与基准混凝土均达到设计冻融循环次数 300 次，即陶泥混凝土与基准混凝土抗冻性能相当，都具有较高的抗冻性能.

2.2　结果分析

密实性、孔隙特征及孔隙充水程度是决定混凝土抗冻性的重要因素，其中，密实性是最关键的因素，并在一定程度上影响着其他两方面因素.根据胶凝材料学基本理论，陶泥作为混凝土辅助胶凝材料：一方面发挥物理填充作用，提高混凝土的密实性；另一方面发挥火山灰活性效应，该效应在一定条件下也可以改善混凝土的密实性.

2.2.1　填充效应

粉体颗粒的粒度及粒度分布，很大程度上影响粉体颗粒的填充程度，从而影响材料内部结构的匀质性及致密性.在混凝土中，比水泥颗粒细的微粉，使混凝土形成密实充填结构和细观层次的自紧密堆积体系，从而有效地改善混凝土的综合性能，使混凝土不仅具有良好的力学性能，还能提高混凝土的耐久性能.

由图 1 可知，10 μm 以下粒径颗粒中陶泥比水泥分布多，较小粒径的陶泥颗粒可以填充水泥颗粒间的空隙，改善体系的匀质性和致密性；在陶泥、粉煤灰及水泥颗粒中，10 μm 以下粒径颗粒粉煤灰分布最多，在复掺陶泥和粉煤灰的体系中，有 3 级粒径粉体，按粒径由小到大为粉煤灰、陶泥及水泥，3 级粒径粉体微级配，进一步提高了体系的匀质性和密实性.

2.2.2　火山灰效应

陶泥和粉煤灰均具有较高质量分数的 SiO_2 和 Al_2O_3，陶泥和粉煤灰的火山灰活性类似，主要体现在其中的部分 SiO_2 和 Al_2O_3 与水泥的主要水化产物之一 $Ca(OH)_2$ 发生二次水化反应，生成与水泥主要水化产物（水化硅酸钙和水化铝酸钙）相似的物质，使体系中由于水泥熟料的减少而带来的水化产物数量的缺失得到补充，从而在一定条件下保证硬化混凝土具有较高的密实度.

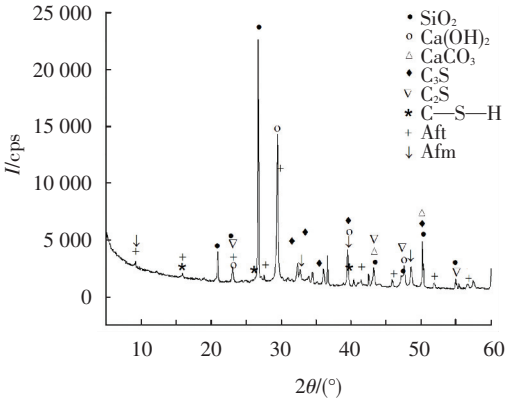
图 2 是水泥净浆及陶泥-水泥净浆（陶泥取代水泥 30%）28 d 的 XRD 图谱.在图 2 中主要观察到 $Ca(OH)_2$、钙矾石、未水化水泥熟料中的 C_3S，C_2S 及因碳化生成的 $CaCO_3$ 等.比较水泥净浆及陶泥-水泥净浆试样 XRD 曲线，没有观察到明显的不同水化产物的衍射峰.

由图 2 可见，$Ca(OH)_2$ 最强衍射峰出现在水泥净浆一组，这说明陶泥-水泥净浆一组 $Ca(OH)_2$ 的生成量小于其消耗量，根据混凝土辅助胶凝材料基本理论可知，$Ca(OH)_2$ 消耗在陶泥的火山灰反应中，即陶泥-水泥浆体的二次水化反应，而且随着龄期的增加二次水化反应在加强.

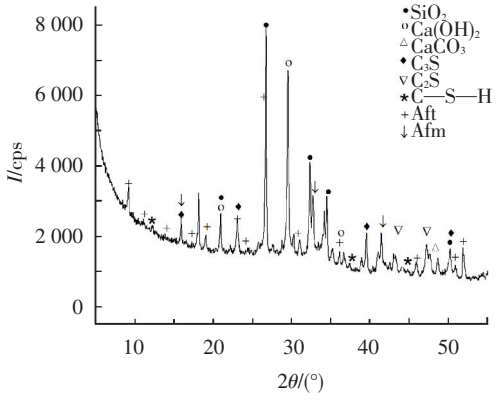
为了保证两组水泥量一致，在水泥净浆一组用惰性材料（磨细的石英砂）取代 30%的水泥，故在图 2(a)中有 SiO_2 的衍射峰.

图 3 是水泥净浆及陶泥-水泥净浆（陶泥取代水泥 30%）28 d 的 SEM 照片.图 3(a)中除有大量的 C—S—H，还观察到较多层状沉积的 $Ca(OH)_2$，如图 3(a)中点 1 及点 2 所示；而图 3(b)中观察到较多的是 C—S—H，而 $Ca(OH)_2$ 较少观察到.与上述 XRD 分析一致，推断部分 $Ca(OH)_2$ 消耗在二次水化

反应过程中.

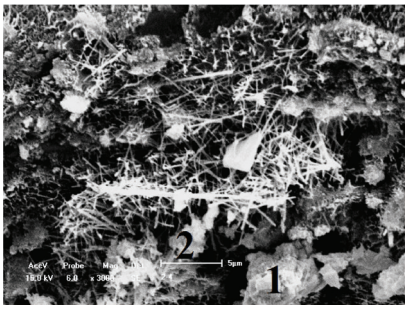


(a) 水泥净浆试样

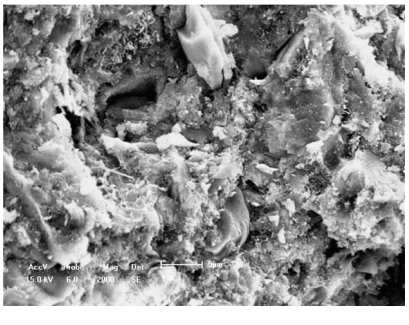


(b) 陶泥取代水泥30%的净浆试样

图 2　28 d 净浆试样 XRD 图谱



(a) 水泥净浆试样



(b) 陶泥取代水泥30%的净浆试样

图 3　28 d 净浆试样 SEM 照片

在图 3(a)、(b)中随机取点,对 C—S—H 进行 EDS 分析,分析表明,在水泥净浆试样及陶泥-水泥净浆试样中,Ca,Si,O,Al 均是其主要元素,这说明在这两组试样中,C—S—H,C-A-H,Aft 或 Afm 等都是交错混合生长的.然而,陶泥-水泥净浆试样的 Ca/Si 比水泥浆试样的 Ca/Si 低,由文献[13]可推断,陶泥改变了 C—S—H 的组成,并引起了二次水化反应.

基于陶泥的物理填充效应及火山灰效应,陶泥混凝土抗冻性能不比基准混凝土抗冻性能差,甚至在一定取代量时比基准混凝土抗冻性能优异,比如本研究中取代水泥量为 30%的情况.可以推想,在这个取代量上陶泥的物理填充效应与火山灰效应叠加出了最佳效应.比这个取代量小时,由于陶泥数量少,填充作用可能会不显著.比这个取代量大时,水泥熟料的量相应减少,水泥水化产物随之减少;从另一个角度来讲,水泥水化产物的减少还意味着与陶泥发生二次水化反应的 $Ca(OH)_2$ 量的减少,故二次水化反应的水化产物也会相应减少,混凝土中胶凝材料水化产物的减少自然就会影响到其密实性,从而影响到其抗冻性.

取代水泥量为 20%时,粉煤灰混凝土抗冻性能优于陶泥混凝土抗冻性能,在陶泥和粉煤灰活性相当的情况下,推想是由于 10 μm 以下粒径粉煤灰颗粒分布比陶泥颗粒分布多,故粉煤灰具有更好的填充效应所致.

掺引气剂历来是提高混凝土抗冻性的最有效的手段,本研究表明,传统的引气剂在陶泥混凝土中仍然发挥着改善陶泥混凝土抗冻性的显著作用,也就是说,与普通混凝土一样,可以用掺加引气剂的方法有效地提高陶泥混凝土的抗冻性能.另有研究表明[14],陶泥取代水泥量不超过 30%,混凝土强度等级可达到设计强度 C30 或 C40.

3　结　论

1)在陶泥取代水泥 10%,20%,30%, 40%情况下,未掺引气剂时,以陶泥取代水泥量 30%的混凝土抗冻性能最佳,并优于普通混凝土,其他陶泥取代量的混凝土抗冻性能与普通混凝土抗冻性能相同.

2)在陶泥及粉煤灰分别取代水泥 10%,20%,30%, 40%情况下,未掺引气剂时,取代水泥量为 20%时,粉煤灰混凝土抗冻性能优于陶泥混凝土抗冻性能,其他取代量时,陶泥混凝土抗冻性能与粉煤灰混凝土抗冻性能相同.

3)陶泥和粉煤灰同时取代水泥,取代量分别为: 10%(陶泥)+20%(粉煤灰),20%(陶泥)+10%(粉煤灰), 20%(陶泥)+20%(粉煤灰)时,混凝土的抗冻性与相同取代量的单掺陶泥或单掺粉煤灰的混凝土的抗冻性能相当.　(下转第 93 页)