

碳化作用下不同氯盐掺量水泥浆体的微结构研究

仇明明, 林楠, 王建民, 柳俊哲*

(宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 通过加速碳化试验方法, 研究了碳化与氯盐复合作用下水泥浆体的微观结构, 分析了氯盐掺量对水泥基材料的抗碳化性能的影响. 同时, 利用 X 射线衍射分析了碳化前后样品的物相组成、水化产物类型和微观结构特征. 结果表明, 碳化养护更有利于浆体裂缝的愈合, 但碳化后大孔占比增加; 碳化作用下掺加氯盐会减缓水泥浆碳化速度; 碳化后产生单硫型水化硫铝酸钙和碳酸盐类物质, 钙矾石消失, 浆体的孔隙总体积减少, 孔隙结构得到了细化.

关键词: 水泥基材料; 碳化; 氯盐; 孔结构; 碳化深度

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2022) 06-0041-06

氯盐侵蚀和碳化侵蚀是导致混凝土结构中钢筋锈蚀的 2 个主要因素^[1-2]. 对于海洋大气环境中的混凝土结构, 受到氯离子和二氧化碳的双重作用, 混凝土结构耐久性受到严重影响^[3-6]. 目前, 研究较多的是碳化对氯离子侵蚀的影响, 但是在氯盐侵蚀与碳化侵蚀共同作用环境中, 氯盐侵蚀速度远远大于碳化侵蚀速度^[7-8]. 因此, 针对混凝土开展氯离子侵蚀对混凝土碳化影响的研究尤为重要. 柳俊哲等^[9]研究表明, 在水泥浆体中掺入氯盐可以减少水泥浆体的孔隙率和有害孔数量, 提高其密实度, 并减缓水泥浆体的碳化速度. 范红军^[10]研究表明, 碳化作用对孔径分布无明显影响, 经过氯盐干湿循环与碳化耦合作用后, 混凝土的孔隙率变小, 抗压强度有所提高. Liu 等^[11]研究表明, 海水和海砂中含有大量氯离子, 会使混凝土的总孔隙率降低 13% 左右, 可以改善混凝土孔径的分布, 对混凝土抗碳化有一定作用. 氯离子的引入会显著促进水化, 增加 C-S-H 凝胶和 Friedel 盐. Guo 等^[12]研究表明, 当水泥基材料受轻微氯离子侵蚀时, 在碳化前期会出现 Friedel 盐, 随着碳化进行, Friedel 盐消失.

本文通过对不同氯盐掺量水泥浆试件微结构

的特征分析, 探究氯盐侵蚀后水泥浆在碳化环境中微结构损伤及抗碳化性能的变化规律.

1 试验材料与方法

1.1 原材料及试件的制备

试验采用 P·O42.5R 级普通硅酸盐水泥(购自宁波海螺水泥有限公司); 拌合水采用自来水; NaCl 为分析纯(购自上海国药集团化学试剂有限公司). 参考宁波地区海水中氯盐浓度, 设置了 4 种氯盐掺合料的水泥浆试件(编号 A、B、C、D, 分别对应氯盐掺量 0%、0.05%、0.10%、0.15%); 灰水比均为 0.35. 4 组试件的尺寸均为 50 mm×50 mm×50 mm, 每组试件 12 个, 24 h 后拆模, 放入标准养护室养护 28 d, 再移入混凝土碳化试验箱进行碳化.

1.2 试验方法

1.2.1 加速碳化试验

将养护至 28 d 的水泥浆试件在 CO₂ 浓度为 20%、温度为(35±2)℃、相对湿度为(70±2)% 的碳化箱中进行加速碳化, 加速碳化时长分别为 7、14、21、28 d.

1.2.2 碳化深度测定

参考文献[13], 采用劈裂法将养护至标准龄期

收稿日期: 2022-03-03.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51778302).

第一作者: 仇明明(1999-), 女, 山东潍坊人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性. E-mail: 17861502032@163.com

*通信作者: 柳俊哲(1964-), 男, 黑龙江五常人, 教授, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性. E-mail: junzheliu@163.com

的试件放在压力试验机上,沿画定的切割线进行破型,采用酚酞滴定法测定其碳化深度。

1.2.3 X 射线衍射(XRD)物相分析

切取试件深度 0~20 mm 区段,沿试件表面逐层磨粉取样,0~5 mm 每 1 mm 取一个粉样,深度大于 5 mm 时,每 2 mm 取一个粉样。将粉样磨细后筛选出粒径小于 0.3 mm 的粉末,把粉末放入烘箱,设置温度(60±5)℃,烘 24 h 后取出样品,装入塑料密封袋冷却待用。采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 公司)得到试件的 XRD 图谱。

1.2.4 孔隙率测定

采用可蒸发水含量法^[14]测定试件的孔隙率。首先将试件真空饱水后称取其饱水质量(M_0),然后将试件置于干燥器(采用饱和氯化钡溶液保持干燥器约 90% 的相对湿度环境)中,称取试件水分扩散达到平衡状态时的质量(M_1),最后将试件放在烘箱中,将烘箱温度调至 105℃ 烘干至恒重,称取试件冷却后的质量(M_2)。由 M_0 、 M_1 和 M_2 计算得到试件的大孔(孔径>30 nm)孔隙率(ρ_D)和总孔隙率(ρ_z)。具体计算公式为:

$$\rho_D = (M_0 - M_1)\rho_c / (M_1\rho_w) \times 100\%,$$

$$\rho_z = (M_0 - M_2)\rho_c / (M_2\rho_w) \times 100\%,$$

式中: ρ_c 为水泥浆密度; ρ_w 为水密度。

1.2.5 裂缝宽度测定

裂缝宽度采用北京建研佳康工程检测技术有限公司生产的裂缝宽度检测仪(型号 JY-A8)实时检测。

2 结果与分析

2.1 碳化深度

表 1 为不同氯盐掺量水泥浆体在不同碳化龄期中的碳化深度。

表 1 不同养护期水泥浆体的碳化深度

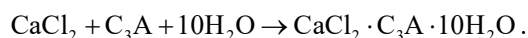
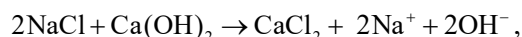
氯盐掺量/%	碳化深度/mm			
	7 d	14 d	21 d	28 d
0	8.1	10.8	11.6	12.1
0.05	7.7	10.2	11.0	11.5
0.10	7.1	8.9	9.5	9.7
0.15	6.6	8.1	8.8	9.1

从表 1 可见,随着碳化养护龄期的增加,碳化深度逐渐加深;掺加氯盐会减缓水泥浆试件的碳

化速度,且水泥浆试件的碳化速度随着氯盐掺量的增加呈现递减趋势。尽管氯盐掺量不同,但随着碳化养护龄期的增长,水泥浆试件都呈现早期碳化速度较快,后期碳化速度放缓的趋势。

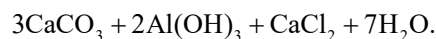
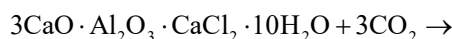
2.2 微观物质成分

图 1 至图 4 分别是氯盐掺量为 0%、0.05%、0.10%、0.15% 时 4 组水泥浆试件碳化前后的 X 射线衍射结果。从图 1 至图 4 可见,碳化前掺氯盐试件的主要水化产物有 SiO_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和少量的 Friedel 盐,其中掺 0.05% 和 0.10% 氯盐的试件中还含有微量的钙矾石(Aft)。随着氯盐掺量的增加,Aft 的含量有所减少, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、Friedel 盐和 C-S-H 凝胶的生成量有所增加。这是因为氯盐的掺入促进了水泥的水化进程,期间水泥孔隙溶液中的游离氯离子会先与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体反应生成 CaCl_2 ,之后与水泥熟料铝酸三钙(C_3A)反应生成 Friedel 盐,其化学反应式为:



水泥浆体内部氯离子含量越高,其在水化过程中生成的 Friedel 盐和 C-S-H 凝胶越多。在本试验条件下,当氯盐掺量为 0.15% 时水泥浆试件中 Aft 消失,这是因为氯离子浓度较高时,Aft 相和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)相都被破坏,其水化产物均为 Friedel 盐。

从图 1~4 可发现,碳化后水泥浆试件内部的 SiO_2 衍射峰明显增强, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、C-S-H 凝胶和 Friedel 盐衍射峰则有不同程度的减弱,甚至消失。同时,碳化后出现少量 AFm 相和碳酸盐类物质的衍射峰,Aft 衍射峰消失。可见碳化会影响掺氯盐水泥浆的水化进程,改变浆体水化产物的生成量和种类,这是因为碳化过程中 OH^- 被大量消耗,使孔隙溶液中 pH 值降低,让碳化前均匀分布于浆体内部的 Friedel 盐不稳定,在碳化时释放了原本被束缚的氯离子,其化学反应式为:



同时, CO_2 与 C-S-H 凝胶、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物反应生成大量的 SiO_2 ,使得 SiO_2 的衍射峰增强,C-S-H 凝胶的衍射峰减弱。当 CO_2 持续扩散,会与

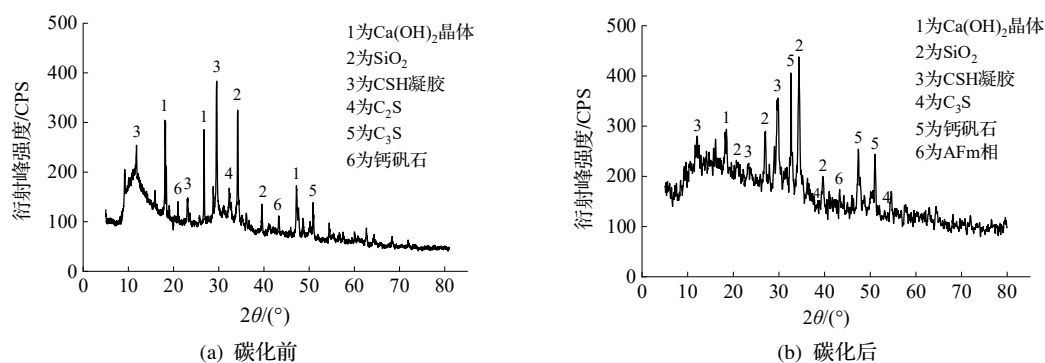


图1 碳化前后不掺氯盐试件的X射线衍射图

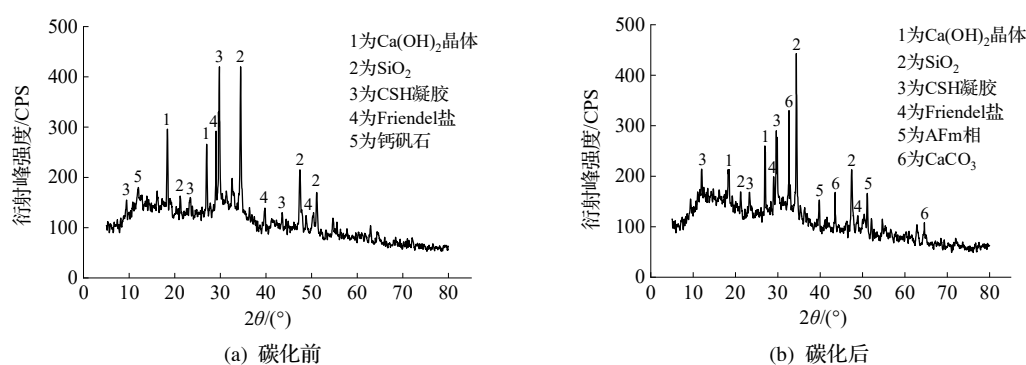


图2 碳化前后掺0.05%氯盐试件的X射线衍射图

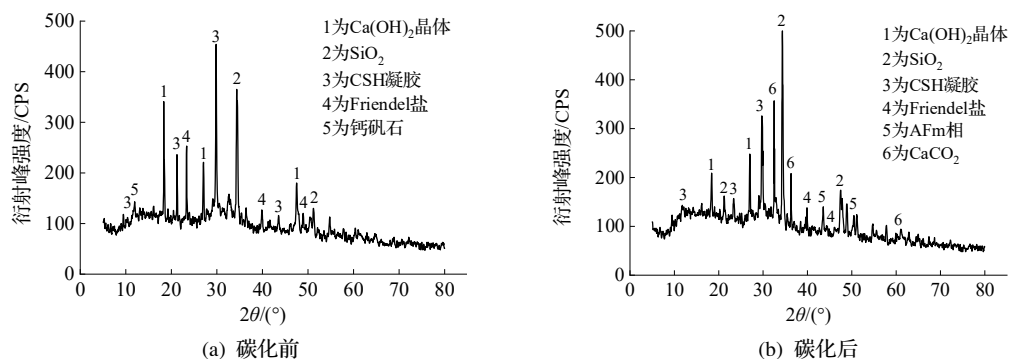


图3 碳化前后掺0.10%氯盐试件的X射线衍射图

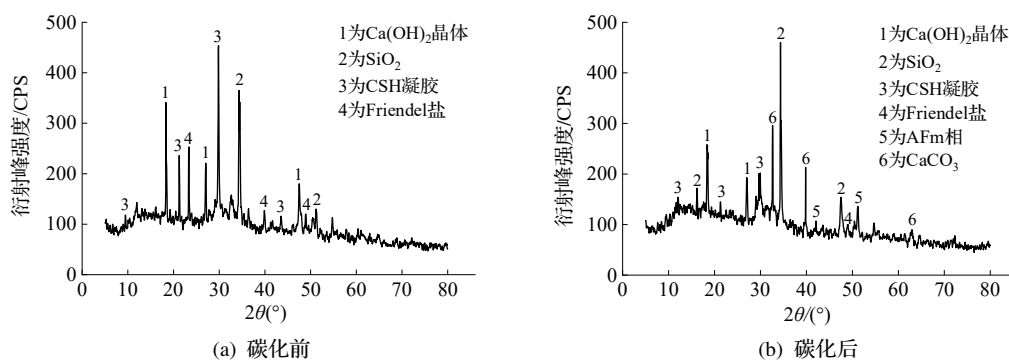


图4 碳化前后掺0.15%氯盐试件的X射线衍射图

AFt反应, 使得AFt分解后产生的 SO_4^{2-} 溶解于孔溶液, 因此AFt的衍射峰在碳化后消失.

2.3 孔结构特征

图 5 为在不同碳化龄期下掺有不同含量氯盐水泥浆试件的孔隙率。

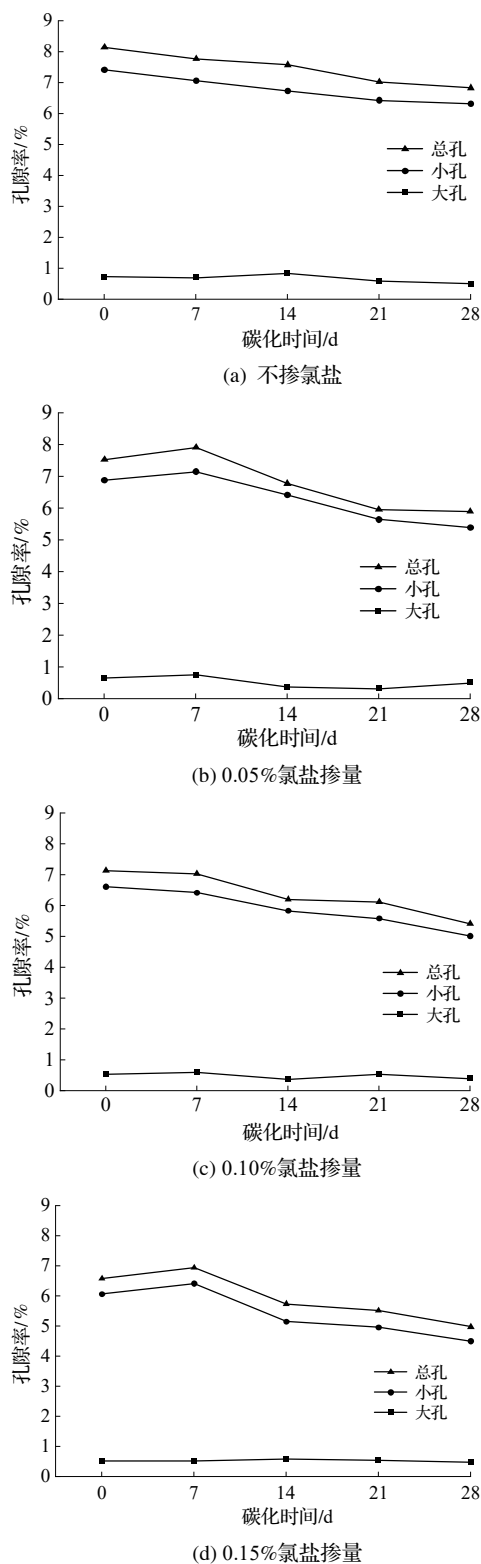


图 5 碳化龄期对不同氯盐掺量水泥浆试件孔隙率的影响

从图 5 可知, 碳化前氯盐掺量为 0%、0.05%、0.10%、0.15% 水泥浆试件的总孔隙率分别为 8.15%、7.54%、7.15%、6.69%, 碳化前含氯离子水泥浆试件的孔隙率明显小于不含氯离子水泥浆的孔隙率, 说明碳化前掺氯盐可以降低水泥浆试件的总孔隙率, 细化孔隙结构, 使孔隙结构变得致密. 这主要是因为掺加氯盐可促进水泥水化, 其内部的水化产物颗粒会填充孔隙, 从而降低水泥浆中大孔的比例, 增加基体密度^[11,15].

碳化后(28 d)不同氯盐掺量水泥浆试件的总孔隙率分别为 6.83%、5.91%、5.42%、4.98%, 与碳化前孔隙率的比值分别为 0.84、0.78、0.76、0.74. 说明碳化后不同氯盐掺量的水泥浆试件的总孔隙率均有所降低, 掺氯盐水泥浆试件变化更明显, 且氯盐掺量越大, 对总孔结构的改善效果越好^[16]. 这主要是因为碳化后碳酸钙形成大量的立方或棱柱状晶体, 其排列紧密, 有效地填充了孔隙. 碳化环境在一定程度上有助于提高混凝土基体的密实度和整体稳定性.

碳化后孔径分布发生了变化, 小孔孔隙率降低, 大于 30 nm 的大孔占比有所增加. 说明二氧化碳侵入浆体过程中, 其反应多发生小孔中, 而碳化过程中产生的碳酸钙在水泥浆基体孔隙中积累并膨胀, 导致水泥浆中出现一定量的微裂缝, 最终导致大孔数量的增加.

2.4 裂缝宽度

考虑水泥浆试件早期水化热及收缩硬化可能产生微裂缝, 将标养至 28 d 的水泥浆试件分别置于碳化箱或试验室中进行对比试验. 表 2 为 4 种不同氯盐掺量的水泥浆试件在不同碳化养护期的裂缝宽度. 表 3 为水泥浆试件在不同自然养护期的裂缝宽度. 从表 2 和表 3 可见, 随着养护时间的增加, 2 种环境中水泥浆试件的裂缝宽度都在减小, 在碳化环境中减小更快. 这是因为随着碳化养护时间的增加, 水泥浆试件内部在水化过程中会生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体等碱性物质和 C-S-H 凝胶, 它们与 CO_2 气体发生化学反应生成 CaCO_3 、 SiO_2 等物质产生沉淀, 这些析出物填充于孔隙和裂缝中, 使得裂缝随着碳化龄期的增长而逐渐愈合. 在自然环境下, 随着自然养护时间的增长, 水分子的存在使水泥浆试件内部不出现水化反应, 或水化不完

全物质(C₂S、C₃S 等)继续发生水化反应, 生成的水化产物堆积, 在一定程度上修复了裂缝, 但修复效果较碳化环境差.

$$V=\left(\sum\frac{w_{0d}-w_{28d}}{w_{0d}}\times100\%\right)/3,$$

式中: V 为裂缝宽度平均变化量; w_{0d} 和 w_{28d} 分别为养护前和养护 28 d 时裂缝宽度.

表 2 不同碳化养护期对掺氯盐试件裂缝宽度的影响

试件 编号	裂缝宽度/mm					变化 量/%
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	
A1	0.11	0.08	0.07	0.05	0.05	63.737 4
A2	0.09	0.06	0.06	0.03	0.03	
A3	0.10	0.07	0.06	0.04	0.03	
B1	0.13	0.09	0.07	0.05	0.05	66.068 4
B2	0.10	0.09	0.05	0.04	0.03	
B3	0.12	0.08	0.06	0.05	0.05	
C1	0.12	0.09	0.08	0.03	—	80.476 2
C2	0.14	0.08	0.05	0.04	0.04	
C3	0.10	0.09	0.05	0.03	0.03	
D1	0.12	0.11	0.09	0.05	—	79.487 2
D2	0.13	0.10	0.07	0.05	0.05	
D3	0.13	0.06	0.05	0.04	0.03	

表 3 不同自然养护期对掺氯盐试件裂缝宽度的影响

试件 编号	裂缝宽度/mm					变化 量/%
	0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	
A4	0.12	0.10	0.09	0.06	0.06	48.148 1
A5	0.09	0.07	0.07	0.05	0.05	
A6	0.12	0.11	0.10	0.07	0.06	
B4	0.12	0.11	0.09	0.07	0.07	51.068 4
B5	0.13	0.09	0.07	0.05	0.05	
B6	0.12	0.09	0.08	0.06	0.06	
C4	0.09	0.07	0.06	0.03	—	73.504 3
C5	0.13	0.11	0.09	0.06	0.06	
C6	0.12	0.09	0.08	0.05	0.04	
D4	0.12	0.08	0.05	0.04	0.04	70.707 1
D5	0.12	0.11	0.09	0.04	—	
D6	0.11	0.09	0.08	0.06	0.06	

从表 2 和表 3 可见, 在 2 种养护条件下, 掺氯盐水泥浆试件裂缝的减小速度比不掺氯盐水泥浆试件更快. 这是因为氯盐促进了水泥拌合后的水

化反应, 使水化硅酸钙等产物大量析出. 比较不同氯盐掺量的水泥浆试件的裂缝宽度变化量发现: 当氯盐掺量较小时, 随着氯盐掺量的增加, 裂缝宽度的减小量也在增加; 但当氯盐掺加量超过 0.10 % 时, 裂缝宽度减少量略有下降; 氯盐掺加量为 0.10 % 时, 水泥浆试件的裂缝宽度减少最多.

3 结论

(1)水泥浆试件在碳化过程中呈现早期速度快, 后期减缓的变化趋势; 掺加氯盐可减缓水泥浆试件的碳化速度, 且影响程度随着氯盐掺量的增加表现更为明显.

(2)随着氯盐掺量的增加, 碳化前水泥浆试件内部的 AFt 含量有所减少, Ca(OH)₂、Friendel 盐、C-S-H 凝胶的生成量增加; 碳化后水泥浆试件内部的 SiO₂ 明显增加, Ca(OH)₂ 晶体、C-S-H 凝胶和 Friendel 盐则有不同程度的减少, 甚至消失; 出现少量的 AFm 相和碳酸盐类物质, AFt 消失.

(3)碳化对水泥浆试件裂缝宽度和孔隙率的减小具有促进作用, 优化了浆体内部结构. 但碳化后孔径分布改变, 大孔占比有所增加, 小孔孔隙率降低. 浆体中掺加氯盐能加快裂缝的愈合速度, 有效改善浆体的总孔结构, 提高密实度.

参考文献:

[1] Yang C Y, Li L, Li J P. Service life of reinforced concrete seawalls suffering from chloride attack: Theoretical modelling and analysis[J]. Construction and Building Materials, 2020, 263:120172.

[2] AL-Ameeri A S, Rafiq M I, Tsioulou O. Combined impact of carbonation and crack width on the chloride penetration and corrosion resistance of concrete structures [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 115:103819.

[3] 张君博, 肖薇薇, 陈鹏飞, 等. 海洋环境人防工程混凝土结构耐久性试验研究[J]. 混凝土, 2021(11):58-62.

[4] Jiang Z L, Li S Y, Fu C Q, et al. Macrocell corrosion of steel in concrete under carbonation, internal chloride admixing and accelerated chloride penetration conditions [J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(24):7691.

[5] Shen X H, Liu Q F, Hu Z, et al. Combine ingress of chloride and carbonation in marine-exposed concrete under unsaturated environment: A numerical study[J]. Ocean Engineering, 2019, 189:106350.

[6] Chen X S, Shen J. Experimental investigation on

- deterioration mechanisms of concrete under tensile stress-chloride ion-carbon dioxide multiple corrosion environment[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2022, 10(1):80-92.
- [7] Xie M J, Dangla P, Li K F. Reactive transport modelling of concurrent chloride ingress and carbonation in concrete[J]. Materials and Structures, 2021, 54(5):1-19.
- [8] Soldado E, Antunes A, Costa H, et al. Durability of mortar matrices of low-cement concrete with specific additions[J]. Construction and Building Materials, 2021, 309:125060.
- [9] 柳俊哲, 袁伟静, 贺智敏, 等. 碳化与氯盐复合作用下水泥浆体的微结构演变[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1536-1546.
- [10] 范红军. 氯盐干湿循环与碳化耦合作用下混凝土力学性能及微观结构研究[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(5): 29-32.
- [11] Liu J, Fan X, Liu J Y, et al. Investigation on mechanical and micro properties of concrete incorporating seawater and sea sand in carbonized environment[J]. Construction and Building Materials, 2021, 307:124986.
- [12] Guo B B, Qiao G F, Han P, et al. Effect of natural carbonation on chloride binding behaviours in OPC paste investigated by a thermodynamic model[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 49:104021.
- [13] GB/T 50082-2009. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S].
- [14] 魏玲玲, 贺智敏, 李一鸣, 等. 矿物掺合料对蒸养混凝土传输性能和孔结构的影响[J]. 水资源与水工程学报, 2020, 31(1):179-186.
- [15] 许晨, 王传坤, 金伟良. 混凝土中氯离子侵蚀与碳化的相互影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(3):376-380.
- [16] Dang V Q, Ogawa Y, Bui P T, et al. Effects of chloride ions on the durability and mechanical properties of sea sand concrete incorporating supplementary cementitious materials under an accelerated carbonation condition[J]. Construction and Building Materials, 2021, 274:122016.

Microstructure study of cement paste with different chloride contents under carbonation

ZHANG Mingming, LIN Nan, WANG Jianmin, LIU Junzhe*

(School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The microstructure of cement paste under the compound effect of carbonation and chloride salt was studied by accelerated carbonation test method, and the effect of chloride salt dosing on the anti-carbonation performance of cementitious materials was analyzed. Meanwhile, the physical phase composition, hydration product types and microstructure characteristics of the samples before and after carbonation were analyzed by X-ray diffraction. The results show that carbonation maintenance is more favorable to the healing of slurry cracks, but the percentage of macropores increases after carbonation. The addition of chlorine salts under carbonation slows down the carbonation of cement paste. Monosulfoaluminate hydrate and carbonates are produced after carbonation, and calcium alumina disappears. The total pore volume of the paste is reduced and the pore structure is refined as well.

Key words: cement-based materials; carbonation; chloride salt; pore structure; carbonation depth

(责任编辑 史小丽)