

不同强度等级低热水泥混凝土的碳化行为研究

薛 豪 王振地 李嘉璇

中国建筑材料科学研究总院有限公司 北京 100024

摘要: 通过碳化深度和抗压强度的变化研究了三种强度等级下低热水泥混凝土碳化行为的差异,并以普通硅酸盐水泥混凝土作对比。结果表明:混凝土强度等级越低,则水灰比和碳化速率越大,其碳化深度也越深;相同强度等级的低热水泥混凝土比普通硅酸盐水泥混凝土的碳化深度略深;普通硅酸盐水泥混凝土和低热水泥混凝土在碳化28 d后的抗压强度均高于同水化龄期而未碳化的混凝土抗压强度;碳化对普通硅酸盐水泥混凝土的抗压强度提升的影响大于低热水泥混凝土。

关键词: 低热水泥混凝土;强度等级;碳化系数;碳化深度

Study on Carbonation Behavior of Low-heat Cement Concrete with Different Strength Grades

Abstract: This paper investigates the differences in carbonation behavior of low-heat cement concrete under three strength grades through the changes in carbonation depth and compressive strength, and uses ordinary Portland cement concrete as a comparison. The results show that the lower the strength grade of concrete, the greater the water cement ratio and carbonation rate, and the deeper its carbonation depth; the carbonation depth of low-heat cement concrete with the same strength grade is slightly deeper than that of ordinary Portland cement concrete; the compressive strength of ordinary Portland cement concrete and low-heat cement concrete after 28 days of carbonation is higher than that of non-carbonated concrete at the same hydration age; the effect of carbonization on the compressive strength improvement of ordinary Portland cement concrete is greater than that of low-heat cement concrete.

Key words: Low-heat cement concrete; strength grade; carbonation coefficient; carbonation depth

引言

混凝土的碳化是指水泥石中的水化产物及少量未水化的 C_3S 和 C_2S 与扩散到孔隙中的 CO_2 在一定湿度条件下发生的一种复杂化学反应过程^[1]。此过程不仅会降低混凝土pH值,引起钢筋锈蚀,也会改变混凝土内部的孔结构,甚至引起混凝土的收缩,影响耐久性,因此,十分有必要研究混凝土的碳化性能。李果等^[2]认为环境的气候条件是影响混凝土碳化速度的重要因素,他们利用人工气候环境条件对环境的温度、相对湿度对混凝土碳化速度的影响进行了试验研究,结果表明,环境的温度、相对湿度对混凝土的碳化速度具有显著影响,环境的温度

在10~60℃时同混凝土碳化速度基本成正比关系,而环境的相对湿度在45%~95%时同混凝土的碳化速度基本呈反比关系,还根据人工气候条件下混凝土的碳化试验结果建立了考虑环境温湿度气候条件的混凝土碳化速度预测模型。孟祥杰^[3]研究了不同石灰石粉掺量对混凝土工作性能、力学性能和耐久性能的影响,结果表明,当混凝土中石灰石粉掺量不超过60 kg/m³时,混凝土具有良好的工作性能,其2 h坍落扩展度为(450±10) mm;由于石灰石粉超细集料效应增加了结构的密实性,混凝土的28、56 d抗压强度比石灰石粉掺量超过60 kg/m³时混凝土的28、56 d抗压强度高4 MPa以上,混凝土的抗冻、抗碳化、抗氯离子渗透等耐久性能也相应提高。周方均

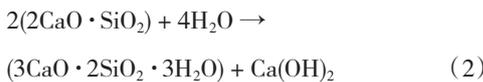
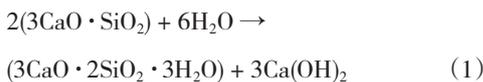
收稿日期: 2023-10-24

第一作者: 薛豪, 1998年生, 硕士, 主要研究方向为混凝土耐久性, E-mail: xuehao2306@163.com

通信作者: 王振地, 1984年生, 工学博士, 正高级工程师, 主要研究方向为服役混凝土耐久性、混凝土3D打印及低碳混凝土, E-mail: wzhen@163.com

等^[4]通过试验对比研究了钢渣砂、石混凝土的耐久性能,结果表明,钢渣砂、石混凝土的抗碳化性能随着钢渣取代率的增加均呈先增加后降低的趋势;在碳化早期,钢渣砂、石混凝土的抗碳化性能均强于普通混凝土;在碳化中后期,钢渣取代率为25%的钢渣砂、石混凝土的抗碳化性能均强于普通混凝土,但随着钢渣掺量的增加,其抗碳化性能越来越差,均次于普通混凝土;当取代率达到100%时,钢渣石混凝土的抗碳化性能均差于钢渣砂混凝土的抗碳化性能。低热水泥具有低水化热、后期强度增进率高、CaO含量低、水化产物更致密、耐化学侵蚀性好和干燥收缩小等优点^[5]。同时低热水泥以生成焓为1350 kJ/kg的C₂S为主要矿物。由于C₂S的生成焓低于C₃S和C₂S所需的烧成温度^[6],因此低热水泥熟料烧成过程减少了燃料消耗,相比于普通硅酸盐水泥可以减少约10%的二氧化碳排放量^[7]。

在水泥水化过程中, C₃S和C₂S与水的反应见式(1)、式(2):



一方面,相同摩尔质量的C₃S和C₂S分别与水反应生成3 mol Ca(OH)₂和1 mol Ca(OH)₂^[8];另一方面, C₃S在早期水化反应快, C₂S在早期的反应慢^[9],导致低热水泥因为

高C₂S的含量在早期生成的Ca(OH)₂更少;这两方面原因使低热水泥混凝土抵抗二氧化碳侵蚀的能力下降。本试验通过测试碳化深度和抗压强度研究了不同强度等级下低热水泥混凝土的碳化行为。

1 材料与方法

1.1 试验材料

水泥: P·I 42.5硅酸盐水泥(PC),以及强度等级为42.5的低热水泥(HBC),两种水泥的化学成分见表1。

砂:天然河砂,细度模数2.8。

石子:连续级配,5~10 mm和10~20 mm两种粒径按6:4的质量比混合。

外加剂:聚羧酸高性能减水剂,产自江苏奥特莱股份有限公司,固含量20%,减水率30%。

拌合水:自来水。

1.2 配合比

针对普通硅酸盐水泥混凝土(PCC)和低热水泥混凝土(HBCC)分别设计了三种不同的强度等级,对应三种不同的水灰比,通过调节聚羧酸减水剂用量使混凝土坍落度保持为180~200 mm。具体配合比见表2。

1.3 试验方法

1.3.1 混凝土的加速碳化

制作混凝土成型尺寸100 mm×100 mm×100 mm的立方体试样,根据GB/T 50082—2009《普通混凝土长期

表1 水泥的化学分析结果及矿物组成

水泥种类	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	%
PC	21.82	4.75	3.63	64.62	3.35	0.51	0.56	58.61	18.67	6.45	11.04	
HBC	22.82	3.55	4.28	58.74	4.99	2.43	0.39	28.70	43.90	2.10	13.00	

表2 混凝土配合比

混凝土种类	强度等级	水灰比	水泥	砂	5~10 mm骨料	10~20 mm骨料	水	减水剂	kg/m ³
PCC	C30	0.60	330	719	464	697	198	0.5	
	C40	0.50	350	867	388	630	175	1.0	
	C55	0.38	430	778	430	645	165	2.0	
HBCC	C30	0.60	330	719	464	697	198	0.5	
	C40	0.50	350	867	388	630	175	1.0	
	C55	0.38	430	778	430	645	165	2.0	

性能和耐久性试验方法标准》，将标准养护26 d的混凝土取出放入60℃的烘箱中烘干48 h。之后保留除成型面外的两个对面，其余四面均用铝箔纸密封后放入加速碳化箱中^[10]。加速碳化箱中温度为(20±2)℃，湿度为(70±5)%，CO₂浓度为(20±3)%。

1.3.2 混凝土碳化深度

混凝土的pH值未碳化前为12~13，但碳化后混凝土的pH值为8.5~9，因此使用pH值指示剂(酚酞酒精溶液在pH值>9.8时显色)测试碳化深度是方便可靠的方法^[11]。本试验将混凝土在加速碳化箱中放置7、14、28 d后，使用压力试验机将试件沿碳化侵蚀面劈裂，喷涂1%的酚酞酒精溶液于混凝土断面上。约30 s后，按碳化前标划的位置，按照每个测点间隔10 mm开始测量碳化深度(每组3个试件，每个试件共计测点18个)，取每组54个数据的平均值作为相应碳化龄期下混凝土试件的碳化深度，碳化深度测量精确至0.1 mm，测试方法如图1所示。

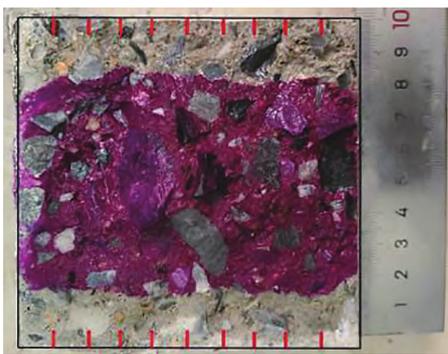


图1 碳化深度测试方法示意图

1.3.3 混凝土抗压强度

依据GB/T 50081—2019《混凝土物理力学性能试验方法标准》，使用万能试验机测试碳化前、碳化28 d，以及水化56 d时混凝土试样的抗压强度。

2 结果与分析

2.1 不同强度等级混凝土的碳化深度

图2为不同强度等级混凝土的碳化深度和碳化速率的变化趋势。

由图2可知，强度等级为C55的混凝土(PCC-C55及HBCC-C55)，其水灰比最小，前14 d几乎未发生碳化，之后被缓慢碳化，56 d时，碳化深度均小于2.1 mm。强

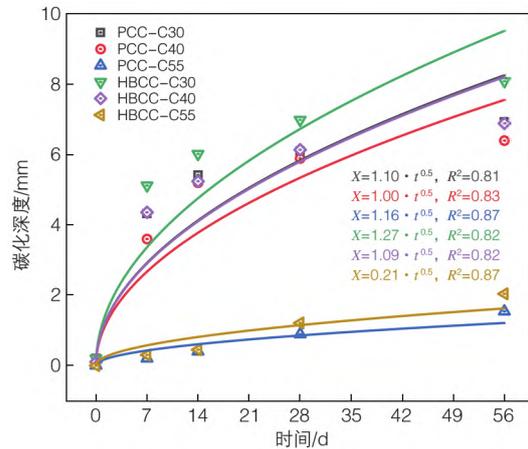


图2 混凝土的碳化深度及碳化速率

度等级为C30和C40的混凝土(PCC-C30、PCC-C40、HBCC-C30及HBCC-C40)在碳化前7 d的碳化深度增长很快，之后增速逐渐减缓。

Fick第一定律的经验模型计算见式(3)：

$$X = k \cdot t^{0.5} \quad (3)$$

式中， X 为碳化深度； k 为碳化速率； t 为碳化龄期。

由式(3)拟合碳化速率曲线，得到普通硅酸盐水泥混凝土强度等级为C30、C40、C55时的碳化速率 k 分别为1.10、1.00和0.16，低热水泥混凝土强度等级为C30、C40、C55时的碳化速率 k 分别为1.27、1.09和0.21。相比于普通硅酸盐水泥混凝土，相同强度等级的低热水泥混凝土碳化深度更深，碳化速率更快。原因是低热水泥的熟料矿物组成中C₂S占比更大，其水化反应生成的Ca(OH)₂比C₃S少，因此低热水泥混凝土的抵抗碳化能力差，碳化速度更快，碳化深度更深。

2.2 碳化对不同强度等级混凝土抗压强度的影响

图3为普通硅酸盐水泥混凝土和低热水泥混凝土分别在碳化前、碳化28 d和水化56 d的抗压强度值。

由图3可知，低热水泥混凝土在碳化前的抗压强度均略低于同强度等级的普通硅酸盐水泥混凝土的抗压强度，而在水化56 d时，低热水泥混凝土的抗压强度均高于同强度等级的普通硅酸盐水泥混凝土。这是由于低热水泥熟料的矿物组成中C₂S占大多数，其早期水化没有C₃S的水化速度快，强度增长较慢，后期随着C₂S的继续水化^[9]，低热水泥混凝土的抗压强度进一步升高。

表3为混凝土碳化28 d与碳化前和水化56 d的抗压强度增长率对比。

表3 混凝土碳化28 d与碳化前和水化56 d的抗压强度增长率对比

混凝土种类	强度等级	混凝土碳化28 d对比碳化前	混凝土碳化28 d对比水化56 d
PCC	C30	10.71	6.25
	C40	11.49	8.25
	C55	0.44	0.20
HBCC	C30	12.06	3.48
	C40	13.71	6.13
	C55	7.07	0.30

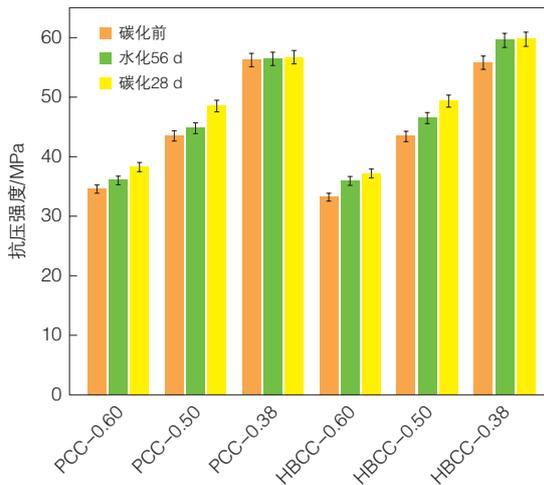


图3 混凝土碳化前后抗压强度对比

由表3可知, 强度等级为C30、C40、C55的低热水泥混凝土, 碳化28 d对比碳化前的混凝土, 其抗压强度分别增长了12.06%、13.71%、7.07%, 而普通硅酸盐水泥混凝土碳化28 d对比碳化前, 其抗压强度分别增长了10.71%、11.49%、0.44%。

强度等级为C30、C40、C55的低热水泥混凝土, 碳化28 d对比水化56 d的混凝土, 其抗压强度分别增长了3.48%、6.13%、0.30%, 而普通硅酸盐水泥混凝土碳化28 d对比碳化前, 其抗压强度分别增长了6.25%、8.25%、0.20%。这一现象与碳化28 d对比碳化前的混凝土抗压强度变化规律正好相反, 这说明相比碳化前的混凝土, 碳化28 d的低热水泥混凝土强度增长主要是由于C₂S的水化, 更进一步说明碳化对普通硅酸盐水泥混凝土的抗压强度提升大于低热水泥混凝土。

结论

本文对C30、C40、C55这三种强度等级低热水泥和普通硅酸盐水泥混凝土的碳化深度及抗压强度进行试

验研究, 探究低热水泥混凝土是否具有优异的抗碳化性能, 得出以下结论:

- (1) 混凝土强度等级越低, 碳化速率越大, 碳化深度也越深; 相同强度等级, 低热水泥混凝土比普通硅酸盐水泥混凝土的碳化深度略深。
- (2) 普通硅酸盐水泥混凝土和低热水泥混凝土, 碳化28 d后的抗压强度均高于同水化龄期而未碳化的混凝土抗压强度。
- (3) 碳化对普通硅酸盐水泥混凝土的抗压强度提升大于低热水泥混凝土。

参考文献

- [1] 柳俊哲. 混凝土碳化研究与进展(1)——碳化机理及碳化程度评价[J]. 混凝土, 2005(11):11-14.
- [2] 李果, 袁迎曙, 耿欧. 气候条件对混凝土碳化速度的影响[J]. 混凝土, 2004(11):49-51+53.
- [3] 孟祥杰. 石灰石粉掺量对混凝土耐久性能的影响[J]. 混凝土世界, 2023(6):41-43.
- [4] 周方均, 王帅, 马兵辉, 等. 粗细钢渣单掺对混凝土耐久性能的影响研究[J]. 混凝土世界, 2022(6):28-31.
- [5] 施正友, 曹周生, 韦灿强, 等. 低热硅酸盐水泥在三峡工程大体积混凝土中的研究及应用[J]. 混凝土, 2007(12):84-87.
- [6] JANG J G, LEE H K, Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement[J]. Cement and Concrete Research, 2016, 82:50-57.
- [7] 孔祥明, 卢子臣, 张朝阳. 水泥水化机理及聚合物外加剂对水泥水化影响的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2):274-281.
- [8] 李越, 阮欣, 尹志逸. 基于扩散路径映射的混凝土碳化微观模拟方法[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2023, 51(1):58-66.
- [9] 宁全纪, 陈阳杰, 曹园章, 等. 低热硅酸盐水泥早期水化热动力学研究[J]. 新型建筑材料, 2023, 50(8):44-51+69.
- [10] 张铖, 王玲, 姚燕, 等. 逐层磨粉pH值法测定混凝土碳化深度的试验研究[J]. 材料导报, 2022, 36(7):168-171.
- [11] 柳俊哲, 孙武, 陈剑斌, 等. 高碱含量水泥净浆的显微结构特征及碳化速率[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8):1005-1010.