

碳化对水泥石和砂浆的结构及砂浆渗透性的影响

方永浩¹,张亦涛²,莫祥银³,陈宇峰¹

(1.河海大学材料科学与工程系,江苏 南京 210098;2.无锡市建设工程质量监督站,江苏 无锡 214000;
3.南京师范大学分析测试中心,江苏 南京 210097)

摘要 用压汞法、扫描电子显微镜、X 射线衍射及渗透高度法研究了碳化对水泥石和水泥砂浆的孔结构和显微结构及砂浆渗透性的影响.结果表明,碳化生成的碳酸钙在毛细孔中沉积后会堵塞毛细孔或将大的毛细孔分割成小孔,使水泥石和水泥砂浆总孔隙率降低、孔径细化,从而可提高砂浆抗渗性.
关键词 水泥石 水泥砂浆 碳化 孔结构 显微结构 渗透性
中图分类号 :TU528 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-1980(2005)01-0104-04

碳化是导致钢筋混凝土中钢筋锈蚀的主要原因之一.除此之外,碳化还会引起混凝土缓慢的不可逆的收缩.这种收缩在约束条件下往往会引起表面的微裂缝.碳化导致混凝土不可逆的收缩的本质,必然与碳化后水泥石结构,尤其是孔隙结构的改变有关.

对于碳化对混凝土孔隙结构的影响,比较一致的看法是碳化可以降低混凝土的总孔隙率,但对于降低最显著的孔径范围,不同研究者所得结果并不一致^[1~3].由于碳化会引起孔径的分布和孔隙率的变化,必然也会影响水泥基材料的渗透性,但对于碳化对水泥基材料渗透性的影响,已有研究结果有较大分歧.方璟^[4]及 Nagala 等^[1]的实验表明混凝土在碳化后渗透性会提高,但 Claisse^[5],Dewaele^[2]和赵铁军等^[6]的研究结果则表明碳化能使混凝土渗透性明显降低.本文主要用压汞法、扫描电子显微镜及 X 射线衍射分析了碳化对水泥石和砂浆组成、孔结构及显微结构的影响,同时用渗透高度法研究了碳化对砂浆渗透性的影响.

1 实验方法

1.1 试件制备

用龙潭水泥厂 P.O32.5 水泥、南京热电厂 II 级粉煤灰、细度模数为 2.5 的中砂,按表 1 所示配合比配合,其中加水量根据流动度达到与坍落度为 50 mm 的 C15 和 C25 混凝土湿筛所得砂浆和水泥净浆流动度相同的原则确定.参照 GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法》^[7]和 DL/T 5150—2001《水工混凝土试验规程》^[8]成型

表 1 水泥浆体及砂浆的配合比和强度
Table 1 Mix proportion and strength of cement paste and mortar specimens

试件 种类	试件 编号	配合比(质量比)				抗压强度 R_c /MPa	抗折强度 R_f /MPa
		水泥	粉煤灰	砂	水		
水泥 净浆	P1	1	0.25		0.50	32.7	6.8
	P2	1	0.25		0.37	62.0	10.7
砂浆	M1	1	0.25	2.59	0.62	25.3	6.3
	M2	1	0.25	1.94	0.44	53.4	9.5

成 40 mm×40 mm×160 mm 试件和 $\varnothing$ 70/80 mm×30 mm 砂浆抗渗试件,在(20±1)℃,相对湿度 $\varphi>90\%$ 条件下养护 28 d 后取部分试件测定抗压和抗折强度,其余试件进行碳化和渗透试验.水泥净浆和砂浆试件的抗压和抗折强度见表 1.

1.2 碳化

碳化前先将试件放入干燥箱内在 60℃ 下干燥 24 h,对棱柱试件用石蜡密封 5 个面,留 1 个 40 mm×160 mm 面不封.将制备好的试件放入 CCB—70A 型碳化试验箱中,在二氧化碳体积分数为 0.2±0.03、温度为(20±3)℃、湿度为(70±5)% 的标准条件下进行碳化.用 1% 的酚酞酒精溶液测定 28 d 和 56 d 碳化龄期试件的碳化

深度.用锥子在完全碳化区(喷酚酞酒精溶液完全不显色区)和未碳化区分别凿取部分试样备检测用.碳化试样分别记为 P1C,P2C,M1C,M2C.抗渗试件碳化时不封蜡,其碳化深度根据棱柱试件的碳化深度估算.作为对比的未碳化抗渗试件,在 60℃下干燥 24 h 后,在(20±2)℃、相对湿度(70±5)%的干燥室中放置至碳化试件碳化结束.

1.3 渗透性试验

对碳化砂浆和对比试样按 DL/T5150—2001《水工混凝土试验规程》“7.11 水泥砂浆抗渗性试验”进行抗渗性试验.

1.4 物相和结构分析

用 XRD 分析水泥石碳化前后相组成变化,用 Poremaster-GT 6.0 型压汞仪测定试样孔隙率和孔结构,用 JSM-5900 扫描电镜观察试样的显微结构变化.

2 实验结果与讨论

2.1 碳化深度

表 2 是碳化 28 d 后水泥石和砂浆的碳化深度.

从表 2 可知,水胶比对水泥石和砂浆碳化过程影响很大.这是因为碳化过程中 CO₂ 主要是通过水泥石中毛细孔向内部扩散,水胶比越大,水泥石中毛细孔隙率越大,水泥石越易被碳化.同碳化龄期砂浆的碳化深度大于水泥石,这是由于砂浆中单位体积内水泥浆(CaO 含量)较少.由于 M2 试件 28 d 碳化深度仅为 9.5 mm,不到抗渗试件高度的 1/2,故继续碳化至 56 d,测得碳化深度为 15.5 mm.

表 2 试件的碳化深度

Table 2 Carbonated depth for the specimens				
试件编号	P1	P2	M1	M2
碳化深度 d/mm	11.5	5.0	19.5	9.5

2.2 碳化对砂浆抗渗性的影响

图 1 为碳化前后水泥砂浆抗渗性的变化.从图 1 可知,碳化会导致砂浆抗渗性的提高,砂浆试件 M1 和 M2 的不透水性系数(K)分别从碳化前的 3.7 MPa·h 和 13.2 MPa·h,增加到碳化后的 6.7 MPa·h 和 17.7 MPa·h.由于水泥砂浆的渗水性决定于其中水泥石的毛细孔隙率和孔径分布,碳化后砂浆不透水性系数的增大意味着其中水泥石的毛细孔隙率降低或孔径变小.

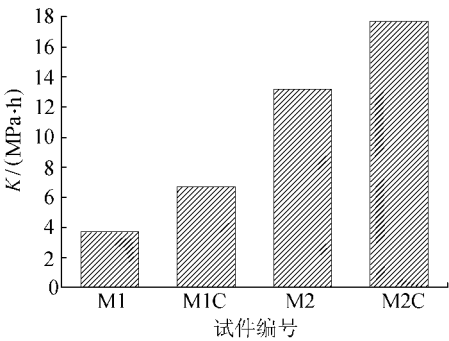


图 1 碳化对砂浆抗渗性的影响
Fig.1 Effect of carbonation on the permeability of cement mortar

2.3 碳化对水泥石和砂浆孔结构的影响

图 2 是水泥石试样 P1 和 P2、砂浆试样 M1 和 M2 碳化前后的累积孔隙率曲线,表 3 是各试样总孔隙率和不同孔径(d)范围的孔隙率分布情况.从图 2 和表 3 数据可以看出,碳化以后水泥石和水泥砂浆的总孔隙率均有不同程度的降低,孔径分布也均发生了明显变化,d<100 nm 的小孔的孔隙率和孔分数均增大,而 d>100 nm 的孔隙率减小.由于渗水过程中水主要是通过较大毛细孔扩散渗流,碳化后孔径大于 100 nm 的孔隙率减小就可以降低水泥石和水泥砂浆的渗透性,这也就解释了碳化后砂浆不透水性系数增大的原因.碳化导致水泥石和砂浆孔隙率的降低和孔的细化,可能是由于碳化生成的碳酸钙在毛细孔中沉积,将大的毛细孔分割成小孔所致.

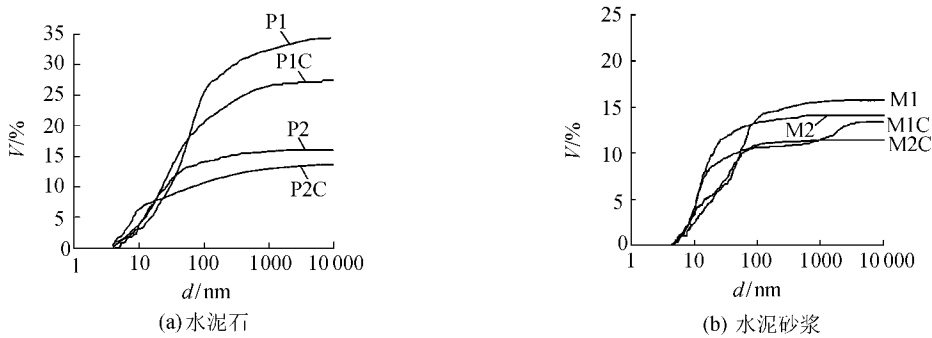


图 2 水泥石和水泥砂浆碳化前后的累积孔隙率 V 随孔径 d 的变化
Fig.2 Change of cumulated porosities of hardened cement paste and mortar with pore size before and after carbonation

表 3 水泥石和砂浆碳化前后孔隙率和孔径分布

试件 编号	V/%					孔体积分数/%			
	$d < 30\text{ nm}$	$30\text{ nm} \leq d < 100\text{ nm}$	$100\text{ nm} \leq d < 200\text{ nm}$	$d \geq 200\text{ nm}$	Σ	$d < 30\text{ nm}$	$30\text{ nm} \leq d < 100\text{ nm}$	$100\text{ nm} \leq d < 200\text{ nm}$	$d \geq 200\text{ nm}$
P1	10.2	15.7	2.7	6.4	35.0	29.1	44.9	7.7	18.3
P1C	12.7	7.8	2.5	4.5	27.5	46.2	28.4	9.1	16.3
P2	11.0	3.1	0.8	1.2	16.1	68.3	19.3	5.0	7.4
P2C	8.8	2.0	0.8	1.0	12.6	69.9	15.9	6.3	7.9
M2	6.6	7.1	0.9	1.2	15.8	41.8	44.9	5.7	7.6
M2C	9.6	1.0	0.2	2.7	13.5	71.1	7.4	1.5	20.0
M2	11.7	1.6	0.3	0.5	14.1	83.0	11.3	2.1	3.5
M2C	7.1	3.8	0.2	0.3	11.4	62.3	33.3	1.8	2.6

2.4 碳化对水泥石和砂浆组成及显微结构的影响

碳化对水泥石组成的影响主要是 CO_2 与水泥石中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应形成 CaCO_3 ,使孔溶液中钙离子浓度降低,原有离子浓度平衡破坏,严重时导致水泥水化产物的分解.图 3 是碳化前后水泥石试样 P1 的 XRD 谱.由图 3 可见,碳化后原试样中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已完全消失,并形成大量碳酸钙晶粒.正是这些碳酸钙晶粒在毛细孔中的沉积导致了碳化试样中孔径的细化.

碳化前后试样的 SEM 观察结果也表明,碳化形成的碳酸钙对毛细孔的填充堵塞是造成孔隙率降低和孔径细化的原因.图 4(a)所示的未碳化水泥石中存在不同大小的孔隙,碳化后,这些孔隙被一些细粒状碳酸钙所填充(图 4(b)).由于水泥石内部的碳酸钙是在受限制的空间生成,故形成的晶粒比较细小,平均粒径仅为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右.

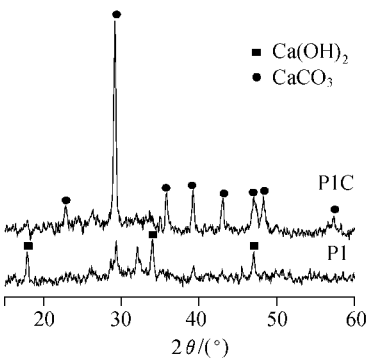


图 3 碳化前后水泥石 P1 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns for non-carbonated and carbonated cement paste P1

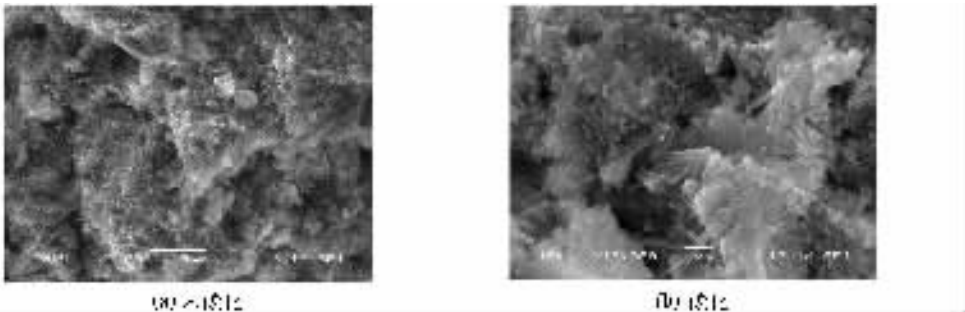


图 4 碳化前后水泥石的结构变化

Fig.4 Microstructure change of hardened cement paste before and after carbonation

水泥砂浆碳化前后结构的变化与水泥石相似.碳化前的砂浆中存在较多孔隙,其中常生长有一些钙矾石等晶体,但孔的填充度较小(图 5(a)).碳化后这些孔被细小的碳酸钙晶粒填充,总孔隙率降低,孔径细化(图 5(b)).

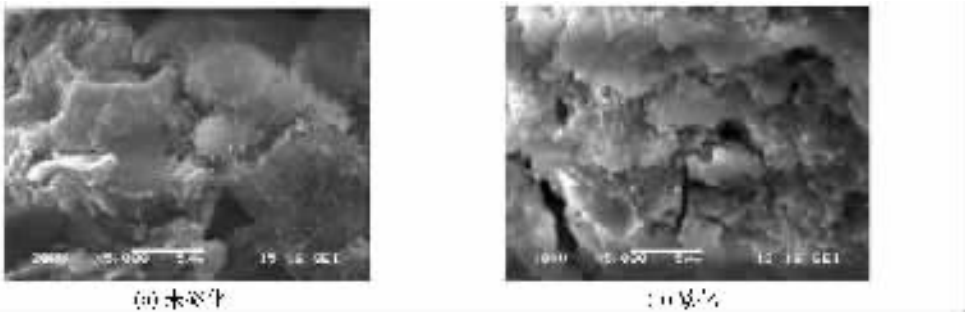


图 5 碳化前后砂浆的结构变化

Fig.5 Microstructure change of cement mortar before and after carbonation

应该指出,碳酸钙在毛细孔这样的无应力区的生长填充,是以消耗受应力区中的 CaO 为代价的. 受应力区有效物质的减少会引起水泥石的收缩. 当这种收缩受到限制时,就可能引发裂纹的产生,导致砂浆或混凝土抗渗性的降低. 碳化是否导致裂缝的产生可能是不同研究者得到不同碳化-渗透性关系的原因之一.

3 结 论

- a. 碳化可以使水泥石和水泥砂浆总孔隙率降低,孔径细化,孔径小于 100 nm 的小孔的孔隙率和孔分数均增大,而孔径大于 100 nm 的孔隙率均减小.
- b. 碳化会降低水泥石和水泥砂浆孔隙率并使得孔细化的原因之一:碳化生成的碳酸钙在毛细孔中沉积,堵塞毛细孔或将大的毛细孔分割成小孔.
- c. 由于碳化后水泥石和水泥砂浆总孔隙率降低,孔径细化,因此将会降低水泥石和水泥砂浆的渗透性.

参考文献:

[1] NAGALA V T,PAGE C L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes[J]. Cement and Concrete Research,1997,27(7) 995—1007.

[2] DEWAELE P J,REARDON E J,DAYAL R. Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation[J]. Cement and Concrete Research,1991,21(4) 441—454.

[3] JOHANNESSON B,UTGENANNT P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar [J]. Cement and Concrete Research,2001,31(6) 925—931.

[4] 方璟,梅国兴,陆采荣. 碳化对混凝土性能影响的研究[J]. 水利水电技术,1996,(2) 58—64.

[5] CLAISSE P A,EL-SAYAD H, SHAABAN I G. Permeability and pore volume of carbonated concrete[J]. ACI Materials Journal,1999,96(3) 378—381.

[6] 赵铁军,李淑进. 碳化对混凝土渗透性及孔隙率的影响[J]. 工业建筑,2003,33(1) 46—47,16.

[7] GB/T 17671—1999 水泥胶砂强度检验方法[s].

[8] DL/T 5150—2001 水工混凝土试验规程[s].

Influence of carbonation on the microstructure and permeability of hardened cement paste and mortar

FANG Yong-hao¹, ZHANG Yi-tao², MO Xiang-yin³, CHEN Yu-feng¹

- (1. Department of Materials Science and Engineering, Hohai Univ., Nanjing 210098, China ;
- 2. Wuxi Construction Quality Supervision Station, Wuxi 214000, China ;
- 3. Analysis and Testing Center, Nanjing Normal Univ., Nanjing 210097, China)

Abstract The influences of carbonation on the pore distribution and microstructure of hardened cement paste and mortar and on the permeability of mortar were studied by use of the MIP, SEM and XRD through permeability tests. The results show that the deposition of calcium carbonate in capillaries induced by carbonation blocks the capillaries, divides the capillaries of large diameters into small ones, and further reduces the porosities of hardened cement paste and mortar and the pore size. As a result, the impermeability of cement mortar is improved.

Key words hardened cement paste ; cement mortar ; carbonation ; pore structure ; microstructure ; permeability