

加速碳化条件下海砂SAC混凝土性能劣化机理研究

杨斌¹, 刘鑫², 王大朋¹, 丁奎光³, 李伶俐⁴, 施展⁵

¹滕州市交通运输局, 山东 枣庄

²滕州市通大路桥工程有限责任公司, 山东 枣庄

³邹城市交通运输局, 山东 济宁

⁴青岛市公路事业发展中心高速公路即墨管理处, 山东 青岛

⁵山东省路桥集团有限公司, 山东 济南

收稿日期: 2022年10月28日; 录用日期: 2023年2月7日; 发布日期: 2023年2月14日

摘要

本文研究了海砂硫铝酸盐水泥(SAC)混凝土加速碳化后碳化深度、抗压强度及Cl⁻固化率的变化规律, 并与海砂普通硅酸盐水泥(OPC)混凝土对比, 采用SEM和XRD实验进行微观性能测试, 研究其加速碳化后性能变化的机理。研究表明, 海砂SAC混凝土的碳化深度与海砂OPC混凝土的相比, 加速碳化早期(14 d前)偏低后期偏高, 海砂SAC混凝土的抗压强度和Cl⁻固化率均随加速碳化龄期的增加而降低。加速碳化28 d时的微观性能测试表明, 海砂SAC混凝土完全碳化区主要水化产物AFt和Friedel's盐与CO₂反应生成CaCO₃并释放出Cl⁻, 导致其抗压强度和Cl⁻固化率降低。掺入偏高岭土能减小海砂SAC混凝土因碳化导致的抗压强度和Cl⁻固化率降低的幅度。

关键词

海砂, 硫铝酸盐水泥, 碳化, 氯离子固化率, 抗压强度

Study on the Degradation Mechanism of Sea Sand SAC Concrete under Accelerated Carbonation

Bin Yang¹, Xin Liu², Dapeng Wang¹, Kuiguang Ding³, Lingli Li⁴, Zhan Shi⁵

¹Tengzhou City Transportation Bureau, Zaozhuang Shandong

²Tengzhou Tongda Road and Bridge Engineering Co., Ltd., Zaozhuang Shandong

³Zoucheng City Transportation Bureau, Jining Shandong

⁴Qingdao Highway Development Center Expressway Jimo Management Office, Qingdao Shandong

⁵Shandong Road and Bridge Group, Jinan Shandong

Abstract

This paper studies the concrete carbonation depth, compressive strength and Cl^- curing rate change rule of sea sand sulphur aluminate cement (SAC) compared with sea sand Portland cement (OPC) concrete after accelerating carbonation. It also studies the mechanism of the accelerated carbonization by SEM and XRD experiments. The results show that compared with sea sand OPC concrete the carbonation depth of SAC concrete early accelerated carbonization depth (before 14 day) is lower and later is higher, the compressive strength and Cl^- curing rate decrease with the increase of accelerated carbonization age. The microscopic performance test of accelerated carbonation at 28 day shows that the main hydration products in the carbonization zone of SAC concrete Aft and Friedel's salts can react with CO_2 to produce CaCO_3 and release Cl^- , as a result, its compressive strength and Cl^- curing rate decreased. In carbonized environment, addition of metakaolin can reduce compressive strength and Cl^- curing rate of SAC concrete.

Keywords

Sea Sand, Sulphur Aluminate Cement, Carbonation, Cl^- Curing Rate, Compressive Strength

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硫铝酸盐水泥(SAC)是我国在上世纪 70 年代发明的新型水泥品种, 具有早强、高强、抗硫酸盐性能好且 CO_2 排放低等优点[1]。河砂资源日益稀缺, 使用海砂代替河砂的需求日益紧迫。叶益龙和陈彩艺[2][3]使用海砂制备了 SAC 混凝土, 发现其 Cl^- 的固化以化学结合为主、较为稳定且固化率较 OPC 混凝土的高, 这为海砂的使用找出了可能的方法。

碳化是影响混凝土耐久性的重要因素之一[4]。SAC 主要矿物成分为 $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4\cdot \text{C}_2\text{S}$, pH 为 10~11, 其碳化机理与 OPC 混凝土有较大区别[1][5]。碳化反应的过程极其复杂, 既包括物理作用又包括化学作用[6][7], 龚傲龙, 郭万里等[8]认为碳化使水泥石中的 Friedel's 盐的分解, 使固化的 Cl^- 重新游离, 矿物掺和料可以提高胶凝材料的 Cl^- 固化率。另有研究表明[9], 矿物掺合料含有较多的铝相, 有助于提高胶凝材料对 Cl^- 的固化能力。因此研究 SAC 混凝土碳化后的性能变化对 SAC 混凝土的推广应用具有重要意义[11][12]。

2. 实验材料

水泥: 普通硅酸盐水泥(OPC 42.5 级), 表观密度为 3050 kg/m^3 ; 硫铝酸盐水泥(42.5 级), 表观密度为 3150 kg/m^3 。主要性能指标如表 1 所示。

骨料: 实验所用粗细骨料技术指标如表 2、表 3 所示。

偏高岭土: 1600 目, 其化学成分如表 4 所示。

外加剂: 减水剂采用 KDSP-1 聚羧酸盐缓凝型高效减水剂, 掺量为水泥用量的 1.1%; 缓凝剂: 采用 SAC 专用缓凝剂, 掺量为水泥用量的 0.4%;

其他材料: 氯化钠: 采用化学纯氯化钠, 纯度 $\geq 99.5\%$; 酒精酚酞试剂溶剂。

Table 1. Performance indicators of OPC and SAC**表 1.** OPC 与 SAC 的性能指标

水泥类型	比表面积/m ² ·kg	烧失量/%	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
			初凝	终凝	3 d	28 d	3 d	28 d
OPC	360	1.06	125	185	5.7	8.4	27.5	45
SAC	387	1.3	34	58	7.5	7.9	55.5	61.8

Table 2. Grade ading of ordinary stones (screening sieve)**表 2.** 普通石子的级配表(分计筛余)

粒径/mm	<2.18	4.75	9.5	16	19	26.5
分计筛余/%	0	8.55	41.2	45.1	5.99	0

Table 3. Various technical indicators of sand**表 3.** 砂的各项技术指标

细度模数	堆积密度/kg·m ³	表观密/kg·m ³	贝壳含量/%	含泥量/%	氯离子含量/%
1.5	1539	2951	0.16	2.08	0.233

Table 4. List of partial kaolin composition**表 4.** 偏高岭土成分表

元素	O	Si	Fe	Al	Mg	K	C	Ca
含量/%	48.11	19.82	8.84	7.88	7.11	3.47	1.97	1.56

3. 试件制备

3.1. 实验配合比

根据试验研究内容,混凝土配合比设计按照 C30 强度等级进行设计并试配,混凝土水灰比为 0.5,试验配合比如表 5 所示。

Table 5. Concrete mix ratio (kg/m³)**表 5.** 混凝土配合比(kg/m³)

编号	水泥种类		拌合用水	海砂	偏高岭土	石子	JSJ	HNJ
	OPC	SAC						
OPC	368	-	184	640	-	1242	3.68	-
SAC	-	368	184	640	-	1242	3.68	1.1
SMK10/SMK20/SMK30	-	368	184	640	10%/20%/30%	1242	3.68	1.1

JSJ: 聚羧酸高效减水剂; HNJ: 缓凝剂; MK 代表偏高岭土掺量。

3.2. 实验成型与养护

试件制备完成后,静置 24 h 拆模[10],立即转入标准养护间进行养护,养护 28 d 后进行加速碳化实验。

3.3. 实验方法

碳化深度测试方法：二氧化碳浓度保持 $20\% \pm 33\%$ ，湿度为 $70\% \pm 5\%$ ，温度为 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。碳化龄期到期后取 3 个混凝土试块，沿 CO_2 侵入方向剖开混凝土，喷洒酒精酚酞溶液，静置 30 s 后，测量碳化深度[13]。碳化龄期从标养 28 d 时开始计算，即标养 28 d 为加速碳化第 0 d，碳化龄期取 3 d、7 d、14 d、28 d、42 d、56 d、70 d。

力学性能试验方法：混凝土力学性能试验方法按照规范[14]进行测定。 f'_c 为混凝土碳化后的抗压强度； f_c 为混凝土标养时抗压强度 $K_f = f'_c / f_c$ 。氯离子含量测定方法：总氯离子含量(T)和由氯离子含量(F)参考莫尔法进行测试。氯离子固化率的计算公式如式(1)。

$$C_b = \frac{T - F}{T} \times 100\% \quad (1)$$

式中： C_b ——氯离子固化率；

T ——总氯离子浓度；

F ——自由氯离子浓度。

XRD 测试采用 X/Pert Pro MPD 型 X 射线粉末衍射仪，荷兰飞利浦公司生产；电镜实验仪器为场发射扫描电子显微镜(FSEM)。

4. 宏观实验结果及分析

4.1. 水泥类型及偏高岭土掺量对碳化深度的影响

普通硅酸盐水泥海砂混凝土(OPC)、SAC 海砂混凝土(SAC)以及三组掺偏高岭土海砂混凝土的加速碳化深度发展规律如图 1~3 所示。

从图 1 中可以看出，不同类型的水泥对混凝土碳化深度存在影响。海砂 SAC 混凝土、海砂 OPC 混凝土碳化深度均随加速碳化龄期的增加而加大。加速碳化 14 d 海砂 SAC 混凝土碳化深度低于 OPC 的，之后 SAC 海砂混凝土碳化深度增速加快，碳化 70 d 超出 OPC 海砂混凝土 6.8 mm。

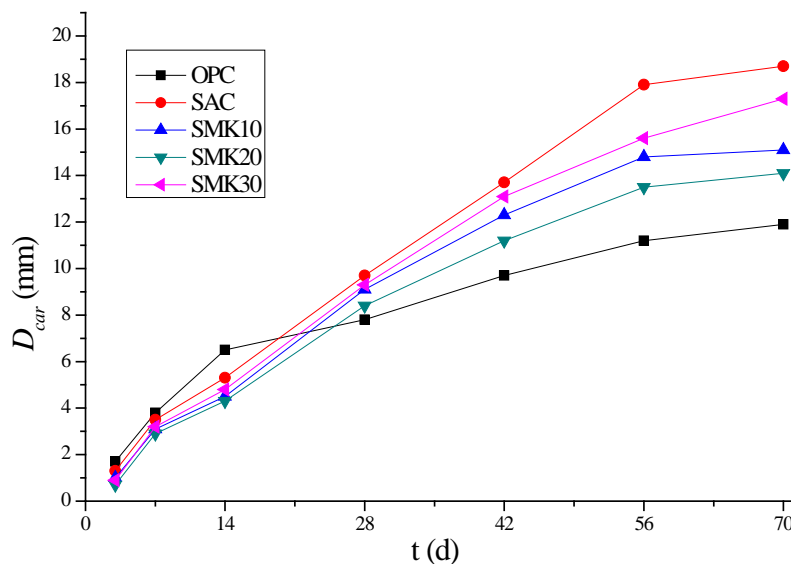


Figure 1. Influence of cement type and metakaolin mixture on carbonization depth
图 1. 水泥类型与偏高岭土掺量对碳化深度的影响

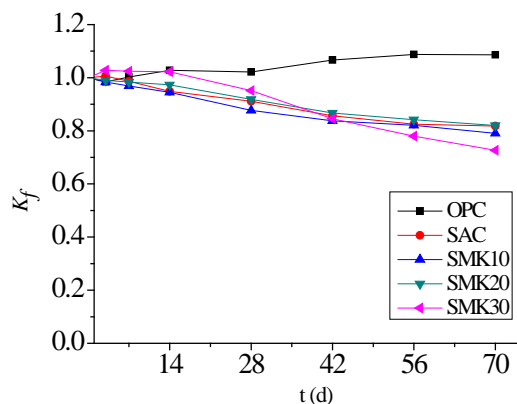


Figure 2. The K_f value of each group of concrete in the accelerated carbonization environment

图 2. 加速碳化环境下各组混凝土的 K_f 值

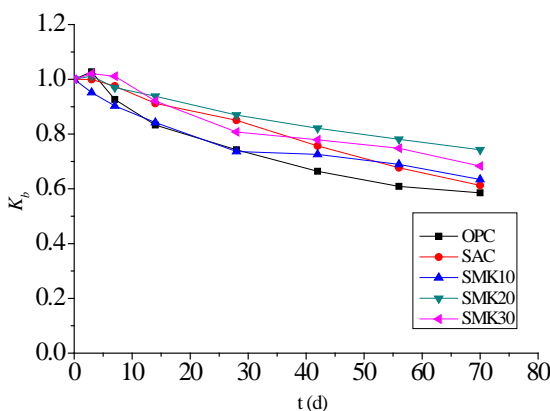


Figure 3. The ratio of concrete accelerated carbonization and standard age chloride curing rate

图 3. 混凝土加速碳化与标养时同龄期氯离子固化合比值

与未掺加片高岭土的海砂 SAC 混凝土相比,掺加一定量的片高岭土可以有效降低混凝土的碳化深度,且其掺量为 20% 时,效果最优,之后随着片高岭土掺量的提高,混凝土碳化深度随之增大。通过图 1 可以看出,在掺加了片高岭土的三组混凝土中,碳化深度的发展规律相似。当混凝土在碳化箱中的碳化龄期达到 14 d 时,SMK10、SMK20 和 SMK30 三组掺加了偏高岭土的硫铝酸盐海砂混凝土,其平均碳化速率介于 0.31~0.34 mm/d 之间,SMK20 组的碳化速率最小,且均低于未掺加偏高岭土的海砂 SAC 组。当混凝土在碳化箱中的碳化龄期为 56~70 d 时,SMK10、SMK20 和 SMK30 三组掺偏高岭土海砂混凝土的平均碳化速率介于 0.02~0.12 mm/d 之间,SMK20 组最小,SMK30 组最大,但三组混凝土的碳化速率仍均低于 SAC 组的。在碳化箱中养护 70 d 后,SMK10、SMK20 和 SMK30 组的碳化深度达到了 15.1 mm、14.1 mm 和 17.3 mm,均低于 SAC 组的 18.7 mm。通过以上对比可以看出,掺加偏高岭土的海砂 SAC 混凝土其碳化深度和碳化速率均低于未掺加偏高岭土的,随着碳化时间的增加,碳化速率呈减缓趋势,当偏高岭土掺量为 20% 时,抗碳化能力最优。

4.2. 不同加速碳化龄期对海砂 SAC 混凝土抗压强度的影响

从图 2 中可以看出,在经过碳化箱碳化 70 d 后,不论是否掺加了偏高岭土,海砂 SAC 混凝土的抗

压强度均呈降低趋势, SMK10、SMK20、SMK30 和 SAC 混凝土的抗压强度均介于 0.95~1.00 之间, 其中 SMK10 的抗压强度最高, SMK30 的抗压强度最低。对照组海砂 OPC 混凝土的抗压强度随着碳化龄期的增加, 呈现出逐步提高的趋势, 这与海砂 SAC 混凝土的趋势不同。在加速碳化 70 d 后, 其抗压强度提高至 1.09。这可能是由于 OPC 混凝土碳化后的碳化区强度提升引起的。

4.3. 不同加速碳化龄期下海砂 SAC 混凝土 Cl^- 固化率试验结果

海砂 OPC 混凝土(OPC)和海砂 SAC 混凝土(SAC)以及三组掺偏高岭土海砂混凝土加速碳化后 Cl^- 固化率与标养时同龄期混凝土氯离子固化率之间的比值关系 K_b 如图 3 所示。

对不同组海砂混凝土进行抗压强度测试和碳化深度测试后, 分别对各组混凝土的氯离子含量进行取样测定, 得到图 3 变化规律。从图中可以看出, 5 组海砂混凝土在碳化箱中经过一定龄期的加速碳化后, 其碳化区的 Cl^- 固化率成下降趋势。通过对比碳化龄期 14 d 和 70 d 的氯离子固化情况可以看出, OPC 的氯离子固化率分别为 0.82 和 0.59, SAC 混凝土的固化率分别为 0.90 和 0.62, 即在混凝土碳化初期(14d)时, 海砂 OPC 混凝土的氯离子固化率大于海砂 SAC 的, 随着碳化龄期的延长, 当碳化龄期达到 70 d 时, 海砂 OPC 的 Cl^- 固化率减少值小于 SAC 组混凝土, 即在长期碳化过程中, 海砂 SAC 混凝土的氯离子能力弱于海砂 OPC 混凝土的。

通过对比不同龄期、不同偏高岭土掺量的海砂 SAC 混凝土氯离子固化能力可以看出, 在碳化初期(14 d), 掺加偏高岭土的海砂 SAC 混凝土, 随着偏高岭土掺量的提高, 其氯离子固化能力呈现出降低-提高-再降低的趋势; 随着加速碳化龄期的增加, 当达到 70 d 时, 掺加了偏高岭土的海砂 SAC 混凝土, 其氯离子固化能力较 SAC 混凝土均有所提高。通过对比三组掺加偏高岭土海砂 SAC 混凝土可以发现, 在试验采用的碳化龄期内, SMK20 组混凝土 Cl^- 固化率降低最少。

选取 0~2 mm 深度处的混凝土研究不同加速碳化龄期下混凝土同一深度处的 Cl^- 固化率变化规律, 试验结果如图 4 所示。

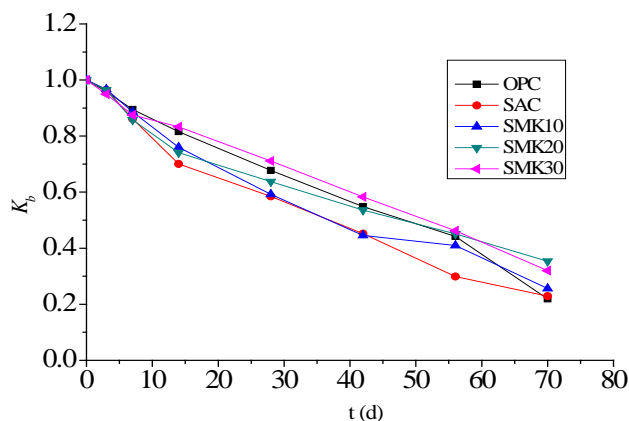


Figure 4. (0~2 mm) Chloride curing ratio-carbonation age relationship at the carbonization depth

图 4. 碳(0~2 mm)碳化深度处氯离子固化率 - 碳化龄期关系

从图 4 可以看出, 在不同组混凝土的同一深度处开展氯离子固化率试验表明, 随着碳化龄期的增加, 各组混凝土的氯离子固化率均有不同程度减少, 且通过图 4 可以看出, 在碳化前期, 氯离子固化率降低速率较为缓慢, 后期降低速率有所提高。掺加偏高岭土的海砂 SAC 混凝土氯离子固化率均较高, 且掺量 20% 时效果最好。这可能是随着碳化反应的发生, 水化产物 Friedel's 盐逐步分解, 降低了混凝土对 Cl^-

的固化能力，但偏高岭土的物理吸附作用对 Cl^- 的固化起主导作用，能够保持相对较好的固化率。

5. 微观实验结果及机理分析

5.1. SEM 实验结果分析

图 5 给出了海砂 SAC 混凝土及海砂 OPC 混凝土标养 56 d 及碳化 28 d 前后的 SEM 实验结果。从图 5 中可以看出，海砂 OPC 混凝土在标养时有较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在，完全碳化后基本消失且更为密实；海砂 SAC 混凝土碳化前的水化产物中包含有较多的钙矾石，钙矾石具有一定的膨胀性能，这就使得混凝土水化完成后因钙矾石的膨胀性而更加密实。海砂 SAC 混凝土在碳化后主要产物产生变化，主要以 CaCO_3 为主，且在水化产物中出现了较多的孔隙[15]。这主要是跟 AFt 及 Friedel's 盐分解后体积减少、留下较多孔洞有关，因此，在加速碳化后期，SAC 混凝土因内部孔隙的增大，其碳化深度逐渐超过海砂 OPC 混凝土且抗压强度降低。

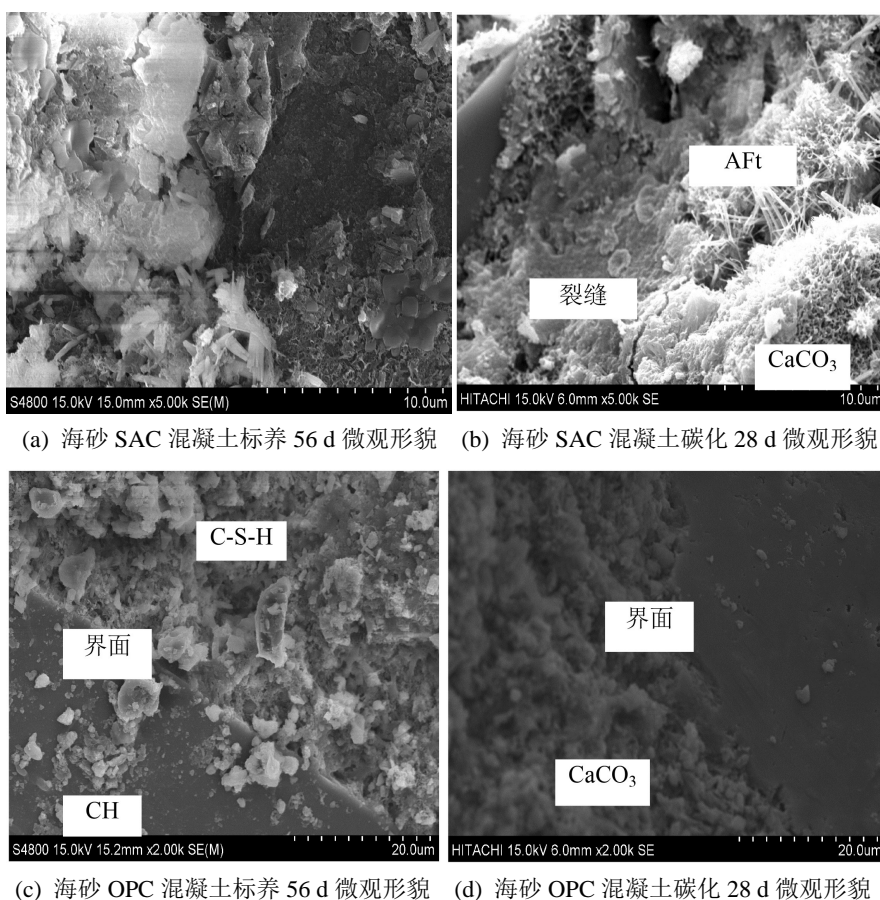


Figure 5. Results of the SEM experiment in sea-sand concrete

图 5. 海砂混凝土 SEM 实验结果

5.2. XRD 实验结果

图 6、图 7 给出了海砂 SAC 混凝土及海砂 OPC 混凝土标养 56 d 及碳化 28 d 前后的 XRD 实验结果。从图中可以看出，在 SAC 混凝土碳化之前，有大量的钙矾石和较多的 Friedel's 盐存在，而在完全碳化后的混凝土区域内，钙矾石含量很少，已经基本看不到 Friedel's 盐的衍射峰，但是 CaCO_3 的衍射峰值较为

明显。除此之外，在标养时，海砂 SAC 混凝土的主要水化产物以 AFt 为主，碳化后 AFt 衍射峰也基本消失，这跟 SEM 实验结果相吻合。在海砂 OPC 混凝土中，标养条件下混凝土 XRD 衍射峰中可以看到有较多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaSiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及部分 Friedel's 盐产生，而碳化后的 XRD 图中可以看出 CaCO_3 的含量大幅增加，其它水化产物含量降低。

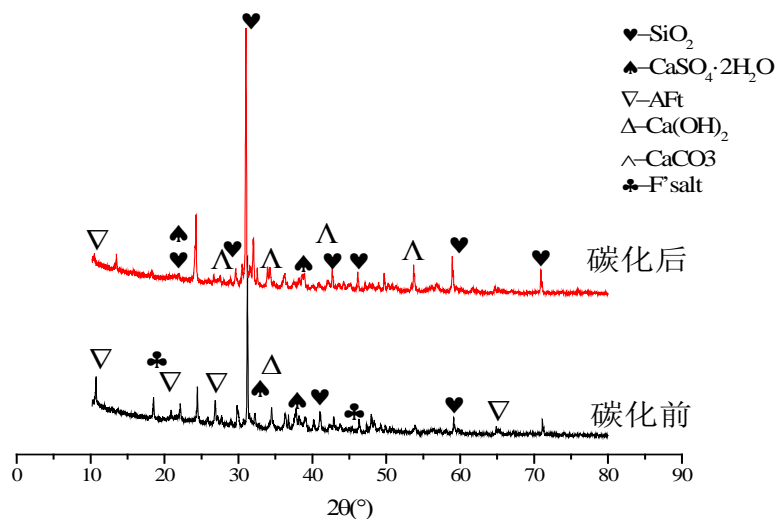


Figure 6. XRD experiment results before and after carbonization of SAC concrete
图 6. 海砂 SAC 混凝土碳化前后 XRD 实验结果

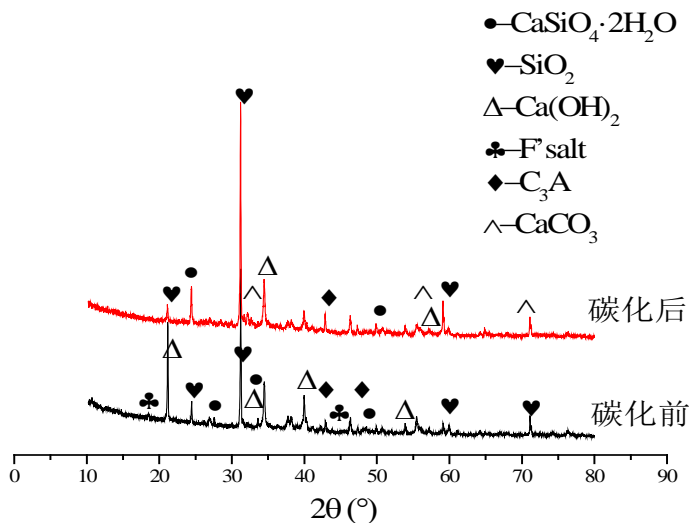


Figure 7. XRD experiment results before and after carbonization of OPC concrete
图 7. 海砂 OPC 混凝土碳化前后 XRD 实验结果

6. 结论

1) 加速碳化环境下，海砂 SAC 混凝土前 14 d 的碳化深度低于海砂 OPC 混凝土的，70 d 后其碳化深度较 OPC 混凝土的多了 6.8 mm。掺加偏高岭土能够提高海砂 SAC 混凝土的抗碳化能力，掺量为 20% 时效果最佳。

2) 与标准养护相比, 加速碳化 70 d 后, 海砂 SAC 混凝土的抗压强度降低了 19.2%, 掺加偏高岭土后, 对改善因碳化导致的抗压强度降低效果不明显, 但可以提高完全碳化区的 Cl^- 固化率。完全碳化区的 Cl^- 固化率降低至 18.15%;

3) 加速碳化后, 海砂 SAC 混凝土的微观形态发生改变, 形成大量空隙, 主要水化产物 AFt 和固化 Cl^- 的主要产物 Friedel's 盐逐渐与 CO_2 反应形成 CaCO_3 , 导致其抗压强度及 Cl^- 固化率均降低。

参考文献

- [1] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1999.
- [2] 叶益龙. 新型人工鱼礁混凝土的力学性能及耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2011.
- [3] 陈彩艺. 生物硫酸对人工鱼礁钢筋混凝土的腐蚀机理[D]: [博士学位论文]. 福州: 福州大学, 2015.
- [4] 肖佳, 勾成福. 混凝土碳化研究综述[J]. 混凝土, 2010(1): 40-44, 52.
- [5] 张致秋, 岳致华. 硫铝酸盐、铁铝酸盐水泥的特性与应用[J]. 混凝土, 1994(1): 26-34.
- [6] Erki, M.A. and Rizkalla, S.H. (1993) FRP Reinforcement for Concrete Structures. *Concrete International*, **15**, 48-53.
- [7] Dolan, C.W. and Dolan, C.W. (1999) FRP Prestressing in the USA. *Concrete International*, **21**, 21-24.
- [8] 龚傲龙, 郭万里, 孙朴, 熊瑶. 碳化作用下固化氯离子失稳特性研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2012(8): 5-8.
- [9] 王复生, 朱元娜, 马金龙, 孙瑞莲. 氯化钠对掺磨细矿渣粉硅酸盐水泥基材料活性激发能力和结合方式影响的试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(4): 784-791.
- [10] 中华人民共和国建设部, 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 50081-2002 普通混凝土力学性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- [11] 许仲梓, 周伟玲, 邓敏. 硫铝酸盐水泥体系高温稳定性研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(2): 104-108.
- [12] 金伟良, 许晨, 王传坤. 混凝土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.
- [13] 司青山. 海砂硫铝酸盐水泥混凝土碳-氯耦合及护筋性能研究[D]: [硕士学位论文]. 福州: 福州大学, 2017.
- [14] 张德成, 张云飞, 程新. 硫铝酸盐水泥基混凝土抗碳化性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(2): 258-263.
- [15] 蔡高创. 硫铝酸盐水泥基混凝土抗氯离子侵蚀性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2010.