

文章编号 1000-5013(2001) 01-052-05

# 高水胶比粉煤灰砂浆抗碳化性能机理

严 捍 东

( 华侨大学土木工程系, 泉州 362011 )

摘要 用人工加速法测定粉煤灰的质量分数分别为 0, 0. 20, 0. 36 和 0. 45, 水胶比为 0. 50 时的水泥砂浆碳化深度. 砂浆的碳化深度随碳化龄期的延长而增加, 且粉煤灰的质量分数越大, 碳化深度增加的幅度越高. 通过 XRD, TG-DTA, SEM 和压汞法定性定量测定相应浆体碳化前( 标准养护 28 d )的 CH 含量、微观结构特征和孔结构参数. 分析表明, 影响粉煤灰水泥砂浆碳化深度的主要因素是浆体碱度的降低, 但碳化速率还受浆体孔结构特征的影响.

关键词 粉煤灰, 碳化, CH, 微观结构, 孔结构

中图分类号 TU 528. 2 : TB 321. 02

文献标识码 A

抗碳化性能是大掺量粉煤灰混凝土耐久性的一个重要指标. 碳化引起的混凝土“中性化”是否会影响钢筋混凝土的使用寿命, 是大掺量粉煤灰混凝土推广应用而引起广泛关注的一个问题<sup>[1]</sup>. 有关试验结果表明<sup>[2]</sup>, 粉煤灰掺量(质量分数)自身对混凝土碱度的影响不大. 粉煤灰混凝土的护筋性在很大程度上取决于混凝土自身的抗碳化性能, 例如混凝土的水胶化、孔结构、抗水汽和 CO<sub>2</sub> 渗透性等. 但文献 [3] 指出, 尽管拥有较小的水胶比和较高的强度, 粉煤灰质量分数越高的混凝土, 碳化速度仍然要加快. 本文针对水胶比为 0. 50 的水泥砂浆, 使用人工加速的方法研究了粉煤灰质量分数对碳化速率的影响程度, 并对粉煤灰水泥砂浆的碳化机理进行了初步探讨.

## 1 试验原材料

试验所用的水泥为 525<sup>#</sup> 普通硅酸盐水泥, 粉煤灰为 I 级低钙粉煤灰, 其化学组成(质量分数)如表 1 所示. 实测水泥和粉煤灰的物理和力学性能, 如表 2 所示. 配制混凝土所用的细骨料

表 1 水泥和粉煤灰的化学组成

样 品	$w_{\text{SiO}_2}$	$w_{\text{CaO}}$	$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{MgO}}$	$w_{\text{SO}_3}$	$w_{\text{K}_2\text{O}}$
水 泥	0. 210 6	0. 621 2	0. 057 5	0. 050 2	0. 021 9	0. 017 2	0. 006 9
粉煤灰	0. 564 8	0. 027 4	0. 034 3	0. 320 7	0. 005 1	0. 010 0	0. 008 3
样 品	$w_{\text{Na}_2\text{O}}$	$w_{\text{Loss}}$	$w_{\text{C}_3\text{S}}$	$w_{\text{C}_2\text{S}}$	$w_{\text{C}_3\text{A}}$	$w_{\text{C}_4\text{AF}}$	
水 泥	0. 006 2	0. 011 8	0. 509 4	0. 219 4	0. 035 9	0. 174 8	
粉煤灰	0. 008 5	0. 030 4	—	—	—	—	

为天然砂,视密度 ( $\rho_0$ ) 为  $2.63\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 含水率( $h$ ) 为  $1.21\%$ , 堆积密度( $\rho_d$ ) 为  $1\,459\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 细度模数  $2.67$ , 级配良好. 砂浆成型所用的胶砂比为  $1\ 2$ . 表 2 中, 密度为  $\rho$ , 比表面积为  $S$ , 细度  $K$ , 初凝时间  $t_0$ , 终凝时间  $t$ , 需水量比  $M$ , 养护  $3\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  的抗压强度分别为  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , 养护  $3\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  的抗折强度分别为  $P_1, P_2$ ,  $28\text{ d}$  的抗压强度比为  $\sigma_a$ .

表 2 水泥和粉煤灰的物理和力学性能

样 品	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$S/\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$K/(%)$	$t_0/\text{min}$	$t/\text{min}$	$M/(%)$
水 泥	3.19	3 837	2.2	108	206	—
粉煤灰	2.22	5 450	5.4	—	—	87.6
样 品	$\sigma_1/\text{MPa}$	$\sigma_2/\text{MPa}$	$P_1/\text{MPa}$	$P_2/\text{MPa}$	$\sigma_a$	
水 泥	6.16	8.08	38.7	55.8	—	
粉煤灰	—	—	—	—	98.9	

2 试验方法

2.1 抗碳化试验

混凝土碳化试验采用的是  $40\text{ mm}\times40\text{ mm}\times160\text{ mm}$  砂浆试件, 每个配比砂浆各 3 块试件. 参照 GBJ 82-85 《普通混凝土长期性能和耐久性试验方法》中有关混凝土碳化的试验方法, 养护  $28\text{ d}$  后, 代号为 FA0, FA20, FA30 和 FA45 的试件经  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下烘  $17\text{ h}$ . 试件端面 and 3 个侧面用加热的石蜡予以密封, 只留一个非成型侧面. 碳化前和人工碳化  $7\text{ d}, 14\text{ d}, 28\text{ d}$  时均沿试件长轴劈开, 测两侧面的碳化深度, 每面各测 3 点, 以 6 个测点的平均值作为试件的碳化深度.

2.2 细观和微观测试

将到龄期的砂浆试件先测定强度, 从破损后的砂浆试体中剔除砂粒. 取硬化的胶结材, 用无水酒精浸泡以中止水化, 抽真空. 然后在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干, 于陶瓷研钵中磨细至通过  $80\text{ }\mu\text{m}$  筛, 装入小试剂瓶中用熔融的石蜡封口备用. 采用 TG-DTA 可精确测定 CH 的含量, 其计算方法详见文献 [4] (以  $105\text{ }^\circ\text{C}$  时浆体重量为计算基准). 用 X 射线衍射仪对同样试样中的水化产物 (主要为 CH) 进行定性分析. SEM 和压汞仪所用的试样为单独成型的  $30\text{ mm}\times30\text{ mm}\times30\text{ mm}$  试块, 标准养护  $28\text{ d}$  后将其表层剥去, 将试块内部轻敲成  $3\sim4\text{ mm}$  颗粒, 浸于无水酒精中以终止水化. 经真空吸滤、 $65\text{ }^\circ\text{C}$  以下烘  $4\text{ h}$  后密封于小试剂瓶中备用. 取样做微观孔结构测试 (压汞法) 和扫描电子显微结构分析 (SEM).

3 试验结果与分析

3.1 碳化试验结果与分析

各配比砂浆在碳化前和人工加速碳化  $7\text{ d}, 14\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  后的碳化深度, 如图 1 所示. 从图中可以看出, 随碳化龄期的延长, 各配比砂浆试件的碳化深度也增加, 试件的碳化深度( $h$ ) 随粉煤灰质量分数( $w$ ) 的增加而增大. 但与碳化前相比, 不掺粉煤灰的 FA0 试件的碳化深度在碳化  $7\text{ d}, 14\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  分别增加了  $25.5$  倍、 $42.5$  倍和  $41.0$  倍, FA20 试件相应增加了  $19.3$  倍、 $31.3$  倍和  $47.3$  倍, FA30 试件相应增加了  $9.3$  倍、 $15.8$  倍和  $20.7$  倍, FA45 试件相应增加了  $5.5$  倍、 $9.9$  倍和  $13.8$  倍. 由此可见, 尽管碳化前和碳化  $7\text{ d}, 14\text{ d}$  和  $28\text{ d}$  时掺粉煤灰砂浆试件

的碳化深度要远大于未掺粉煤灰砂浆试件的碳化深度,但掺粉煤灰砂浆试件碳化深度的增加速率要低于未粉煤灰砂浆试件。

### 3.2 TG-DTA 测定的 CH 含量

采用 TG-DTA 技术精确测定各配比砂浆浆体碳化前的 CH 含量( $C$ ),如图 2 所示。从图中

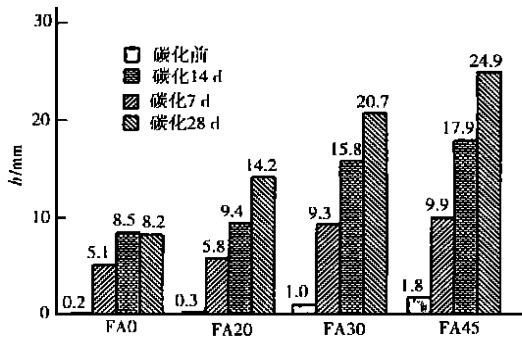


图 1 不同粉煤灰质量分数的砂浆在

同龄期的碳化深度

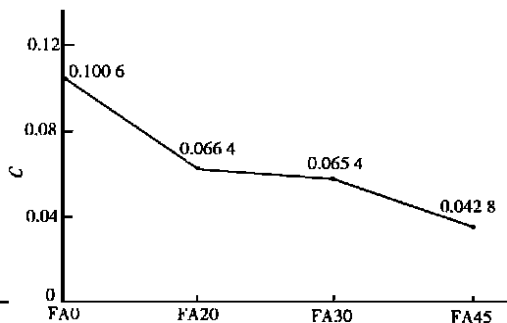
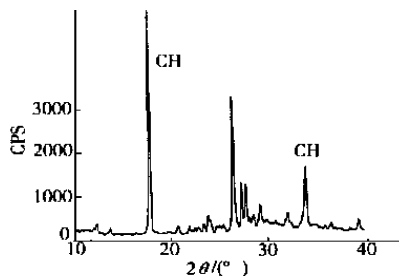


图 2 碳化前各配比砂浆浆体的 CH 含量

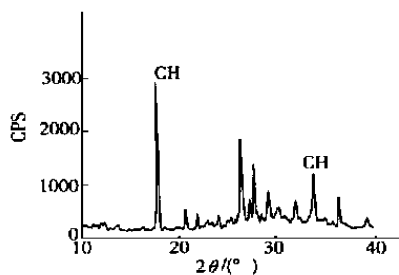
可看出,随粉煤灰质量分数的增加,水泥用量的相对减少。掺粉煤灰浆体中胶凝材料的水化可以产生的 CH,本来就要低于纯水泥浆体水化生成的 CH 量,再加上养护 28 d 时粉煤灰的火山灰反应已经发生,又进一步消耗了 CH。这样导致掺粉煤灰砂浆试样抗碳化能力降低。与纯水泥浆体相比,标准养护 28 d 时,掺 0.20 粉煤灰,CH 含量降低了 34%,掺 0.30 和 0.45 粉煤灰时,则相应分别降低了 35% 和 57%。这是引起粉煤灰砂浆碳化深度超过纯水泥砂浆试样碳化深度的主要原因。

### 3.3 X 射线衍射定性分析浆体 CH 含量

4 个配比砂浆浆体水化 28 d 的 X 射线衍射分析结果,如图 3 所示。从图中可看出,粉煤灰



(a) FA0



(b) FA20

质量分数由 0 增加到 0.45, X 射线衍射图谱中 CH 晶体的最强峰( $d = 4.9$ )和次强峰( $d = 2.6$ )依次降低,其变化规律与 TG-DTA 反映的规律相同。

### 3.4 浆体的 SEM 形貌分析

图 4 为各配比砂浆试样标准养护 28 d 的 SEM 显微结构照片。从图中可看出,纯水泥砂浆试样中观察到大片状定向聚集生长的 CH 晶体(图 4a),而在其它配比砂浆浆体中则没有观察到这一现象。掺粉煤灰砂浆的 SEM 照片显示,养护 28 d 时不仅在粉煤灰颗粒的表面有大量水化产物析出并沉积,而且在粉煤灰颗粒与水泥基体的界面区已开始有水化产物填充。较小颗粒

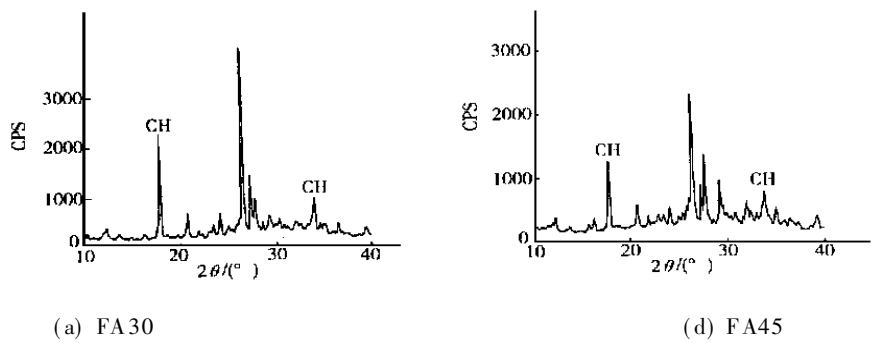
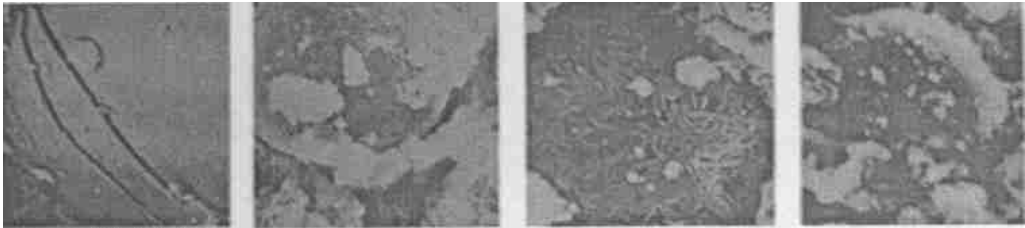


图 3 标准养护 28 d 的各配比砂浆浆体 X 射线衍射图谱



(a) FA0(1 000 倍) (b) FA20(2 000 倍) (c) FA30(3 500 倍) (d) FA45(3 500 倍)

图 4 各配比砂浆试样标准养护 28 d 时的 SEM 照片

的粉煤灰已完全被水化产物所覆盖. 这些水化产物除水泥本身水化生成的水化产物外, 同时也有粉煤灰火山灰反应的产物. 表明 28 d 时, 粉煤灰已有一定程度的火山灰反应发生.

3. 5 浆体的孔结构分析

压汞法测定各配比砂浆标准养护 28 d 的孔径分布( $\varphi$ ), 如图 5 所示, 其孔隙率( $\eta$ )和最小孔径( $\varnothing$ )及大于 50 nm 的孔( $\delta$ ), 如表 3 所示. 一般把大于 50 mm (孔直径) 孔划分为有害

表 3 各配比砂浆养护 28 d 孔结构特征参数

样 品	$\eta$ (%)	$\varnothing$ /nm	$\delta$ /mm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup>
FA0	14. 87	38. 1	8. 61
FA 20	13. 78	23. 8	7. 26
FA 30	14. 12	30. 3	9. 23
FA 45	15. 28	42. 1	9. 01

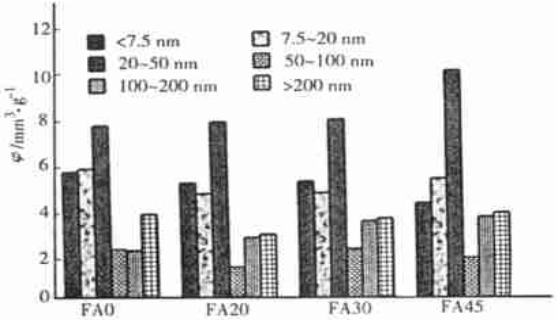


图 5 各配比砂浆孔径分布图

孔, 它主要存在于界面区, 粉煤灰的掺入, 将在浆体中引入许多粉煤灰与水泥基体间的界面, 这些界面的密实需要水泥水化和粉煤灰火山灰反应产物来填充. 由于粉煤灰的火山灰反应在 28 d 时还很低, 文献 [1] 认为粉煤灰在水泥基体中的反应程度很低. 养护 360 d 的成熟浆体中, 0. 80 ~ 0. 90 的粉煤灰浆体没有参加反应. 分析结果表明, 对于水胶比为 0. 3 的粉煤灰水泥浆体, 粉煤灰质量分数为 0. 20, 0. 30 和 0. 45 时, 其 28 d 的火山灰反应程度分别为 0. 169, 0. 15 和 0. 14. 因此, 从图 4 的 SEM 照片中可清楚地看到, 在粉煤灰的球形颗粒与周围水化产物间有一界面孔隙层. 这是 CO<sub>2</sub> 侵入硬化体的通道, 加速了粉煤灰砂浆碳化的过程. 孔结构测试表明, 随粉煤灰掺量增加, 28 d 时大于 50 nm 的有

害孔数量要大于纯水泥浆体的相应值(表3)。因此,孔结构的特征也是影响粉煤灰抗碳化能力的重要因素。但是,随着养护龄期的延长,粉煤灰火山灰效应的进一步发挥,其细化孔径的作用逐渐增强,有害孔的数量将不断减少,其对粉煤灰浆体抗碳化能力的正面效应将逐渐提高。

## 4 结束语

粉煤灰的掺入使得水泥的含量相对减少,水泥水化产生的CH数量下降。同时,因粉煤灰的火山灰效应又消耗掉了CH。这是引起粉煤灰混凝土抗碳化性能降低的主要原因。粉煤灰的掺入也改变了砂浆硬化体的孔结构,粉煤灰与水泥基体的界面孔隙层增加。早期粉煤灰火山灰反应程度低,界面孔径大,可能是CO<sub>2</sub>侵入的通道。这也降低了粉煤灰砂浆的抗碳化能力。但是,随着养护龄期的延长,粉煤灰火山灰效应的进一步发挥,其细化孔径的作用逐渐增强,有害孔的数量将不断减少,其对粉煤灰浆体抗碳化能力的正面效应将逐渐提高。

## 参 考 文 献

- 1 黄士元. 混凝土耐久性的设计要点[J]. 混凝土, 1995, (3): 5~8
- 2 吴秋冬. 粉煤灰水泥砂浆的碱度、孔结结构和碳化速度的关系[D]: [学位论文]. 南京: 南京工学院土木系, 1984. 41~52
- 3 蒋林华. 高掺量粉煤灰(HVFA)混凝土的水化、微结构和机理研究[D]: [学位论文]. 南京: 河海大学土木工程学院, 1998. 108~116
- 4 谦慧珍. 建筑材料物相研究基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 1997. 82~87

# Performance and Mechanism of the Carbonation

## Resistance of Flyash Cement Mortar with a Higher Water-Binder Ratio

Yan Hongdong

(Dept. of Civil Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** The Carbonation depth of flyash cement mortar with a water-binder ratio of 0.50 and a flyash addition of 0~0.45 was measured by the method of artificial acceleration. The CH content, the characteristic of microstructure and the parameters of pore structure showing by these mortar before carbonation and pass through standard curing of 28 days were determined qualitatively and quantitatively by XRD, TG-DTA, SEM and mercury intrusion method. As indicated by analyses, the carbonation depth increases with the prolonging of carbonation time; and the more the flyash addition, the higher the increase of carbonation depth; the carbonation depth of flyash-cement mortar is chiefly influenced by the lowering of the alkalinity of mortar, but the carbonation rate is also influenced by the characteristics of pore structure.

**Keywords** flyash, carbonation, CH, micro-structure, pore structure