

文章编号:1007-9629(2023)12-1319-09

早龄期碳化养护下水泥基材料的阻抗谱特征

刘 琼¹, 汤辉林¹, 迟 琳^{1,*}, 肖建庄²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

摘要: 利用交流阻抗技术对早龄期碳化养护下不同水灰比、砂灰比和试件尺寸的水泥基材料进行研究, 建立优化的等效电路模型并获得相应电学参数, 对比分析早龄期碳化养护下水泥基材料的质量增加率和交流阻抗谱变化。结果表明: 试件质量增加率随水灰比增大而增大, 随砂灰比降低而增大, 净浆组的质量增加率均值为 11.29%, 为砂浆组的 2~3 倍; 试件尺寸越大, 质量增加率越大; 在碳化养护条件下水泥基材料交流阻抗谱高频区圆弧直径呈增大趋势, 低频区直线斜率呈减小趋势; 建立了试件质量增加率与阻抗谱参数之间的关系模型, 采用电荷传递电阻 R_{ct} 预测碳化养护下水泥基材料的 CO_2 吸收量, 早龄期碳化养护下水泥基材料的交流阻抗谱研究有助于建立相应的无损监测技术。

关键词: 早龄期碳化养护; 交流阻抗谱; 水泥基材料; 等效电路模型

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.12.011

Impedance Spectroscopy of Cementitious Materials in Early-Age Carbonation Curing

LIU Qiong¹, TANG Huilin¹, CHI Lin^{1,*}, XIAO Jianzhuang²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Cementitious materials in early-age carbonation curing with varying sand-to-cement ratios, water-to-cement ratios, and specimen sizes were investigated by AC impedance technique. An optimized equivalent circuit was established, and corresponding electrical parameters were obtained to analyze the changes in the impedance spectrum of cement-based materials in early-age carbonation curing. The results show that the mass increase ratio of specimens increases with the water-to-cement ratio and decreases with the sand-to-cement ratio. The average mass increase ratio of the neat slurry group increase is 11.29%, which is 2 to 3 times higher than that of the mortar group. The larger size of specimens results in the higher mass increase ratio. In carbonation curing conditions, the diameter of the arc in the high-frequency area of AC impedance spectrum increases, while the slope of the straight line in the low-frequency area decreases in cementitious materials. A relationship model between the mass increase ratio and AC impedance spectrum parameters is established. The charge transfer resistance is used to predict the CO_2 absorption of the cementitious materials in carbonation curing. AC impedance spectrum of cementitious materials in carbonation early-age curing contributes to the development of corresponding non-destructive monitoring technologies.

Key words: early-age carbonation curing; AC impedance spectroscopy; cementitious material; equivalent circuit model

随着工业的快速发展, 烟气的排放导致大气中 CO_2 含量迅速增长, 引起温室效应等一系列环境问

收稿日期: 2023-03-28; 修订日期: 2023-05-17

基金项目: 上海市青年科学英才扬帆计划资助项目(20YF1431800)

第一作者: 刘 琼(1980—), 男, 河南南阳人, 上海理工大学讲师, 博士. E-mail: lq612@usst.edu.cn

通讯作者: 迟 琳(1989—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 上海理工大学讲师, 博士. E-mail: chilin@usst.edu.cn

题.建筑领域中被广泛应用的水泥基材料可以吸收 CO_2 ,发生碳化反应,具有庞大的固碳潜力.近年来,早龄期碳化养护水泥基材料的固碳研究成为热点,其在封存 CO_2 的同时还可提高水泥基材料的密实度和强度^[1-2].与自然碳化不同,水泥基材料在早龄期碳化养护过程中, CO_2 可以直接与无水黏结矿物(如单硅酸钙、双硅酸钙)形成黏结基质,填充材料内部孔隙,提高密实度,使水泥基材料的细微观结构改善,强度提高和耐久性增强^[3].

准确地表征水泥基材料在碳化过程中微观结构的演变,对于深入研究混凝土碳化行为和揭示碳化机理具有重要意义^[4].目前已有热重分析、傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、扫描电子显微镜和X射线计算机层析成像等技术用于表征水泥基材料的碳化.史才军等^[5-6]对 CO_2 早期养护混凝土进行了多种测试方法研究,结果表明在碳化养护早期,水泥基材料中主要反应物是水泥颗粒和少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,随着碳化程度的增加,水泥基材料中 CaCO_3 晶体的结晶度提高,内部结构更加致密.Dong等^[7]通过交流阻抗技术表征粉煤灰混合水泥材料的碳化机理,结果表明阻抗谱高频圆弧直径随碳化进行而逐渐增大,并建立了阻抗谱参数与碳化深度之间的数学方程.此外,Klemm等^[8-9]的研究表明,水泥基材料在碳化过程中细微观结构变化受多因素影响,其中水灰比影响较为显著,随着水灰比的增加,碳化效果得到提高,然而过大的水灰比会导致水泥熟料的缺失,引起固碳能力下降.

水泥基材料微观结构可为碳化反应提供场所,而反应物与生成物的摩尔体积存在差异,材料微观结构也会因为碳化而改变.为了更好地研究水泥基材料的微观结构变化,可以将其视为由固相、液相和固液间界面三部分组成的体系.在外加电场作用下,水泥基材料微观孔隙和介质形成导电通路,碳化则会引起孔隙结构和介质中可溶性盐浓度的变化,导致电流响应变化,交流阻抗谱发生规律性改变^[10-11],因此交流阻抗技术可作为一种无损检测方法表征水泥基材料的碳化过程^[12],经过阻抗测试的试件还可进行其他试验或测试,并通过对比阻抗测试结果与其他技术测试的性能,分析得到更加可靠的规律.

本研究采用交流阻抗技术表征水泥基材料的早龄期碳化养护进程,探究碳化养护对水泥基材料质量增加率与细微观结构的影响规律.针对不同水灰

比、砂灰比和试件尺寸,研究水泥基材料在碳化养护过程中交流阻抗谱的变化规律,建立等效电路模型对阻抗谱曲线进行拟合,得到关键参数,进一步探究等效电路元件参数与水泥基材料碳化程度和细微观结构之间的关系.

1 试验

1.1 原材料及试件制备

水泥(C)采用P·O 42.5普通硅酸盐水泥,其化学组成¹⁾见表1;采用天然河砂(S)作为砂料,粒径小于0.6 mm,细度模数2.11,表观密度 2.57 g/cm^3 ;水(W)为自来水.试件配合比如表2所示,其中A组、B组和C组分别代表砂灰比(m_s/m_c)为3:1、2:1、0:1的试件,即C组为净浆试件.A组和B组均包含0.4、0.5和0.6三种水灰比(m_w/m_c),考虑到净浆试件在较大水灰比下易出现泌水现象,故C组水灰比设计为0.3、0.4和0.5.试件制备过程中,将砂和水泥按照上述配合比混合均匀,然后加入水继续搅拌3 min.将拌和好的砂浆倒入硅胶模具中并压实,同时将直径1.1 mm的铜导线埋入其中,埋入深度为试件高度的一半,最后覆膜静置24 h,达到成型目的.圆柱形硅胶模具包含3种直径与高相等的尺寸,分别为10、15、20 mm.A、B和C组试件的命名规则如下:组别+水灰比+试件尺寸.其中以3、4、5、6分别表示水灰比0.3、0.4、0.5、0.6,以S、M和L分别表示试件尺寸为小、中、大.

表1 水泥的化学组成

Table 1 Chemical composition of cement

									w/%
CaO	SiO ₂	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	IL	
63.80	20.78	1.72	3.82	3.57	0.75	0.26	3.99	1.31	

表2 试件的配合比

Table 2 Mix proportions of specimens

Group	Size/mm	Amount/g			m_w/m_c
		Cement	Sand	Water	
A4(S/M/L)	10/15/20	100	300	40	0.4
A5(S/M/L)	10/15/20	100	300	50	0.5
A6(S/M/L)	10/15/20	100	300	60	0.6
B4(S/M/L)	10/15/20	100	200	40	0.4
B5(S/M/L)	10/15/20	100	200	50	0.5
B6(S/M/L)	10/15/20	100	200	60	0.6
C3(S/M/L)	10/15/20	100	0	30	0.3
C4(S/M/L)	10/15/20	100	0	40	0.4
C5(S/M/L)	10/15/20	100	0	50	0.5

1)文中涉及的组成和砂灰比等均为质量分数或质量比.

1.2 养护条件及测试方法

将脱模后带有铜导线的试件放置于碳化养护箱中养护.碳化养护箱参数为:相对湿度 $(70\pm 5)\%$, CO_2 质量分数 $(20\pm 2)\%$,温度 $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ 和压强

0.1 MPa.需要特别说明的是,试样在放入养护箱之前,用底层垫有饱水海绵的塑料盒盛载,以保证水泥水化需要,盒盖留有若干小孔,以维持盒内 CO_2 质量分数在20%左右.整个养护和测试过程见图1.

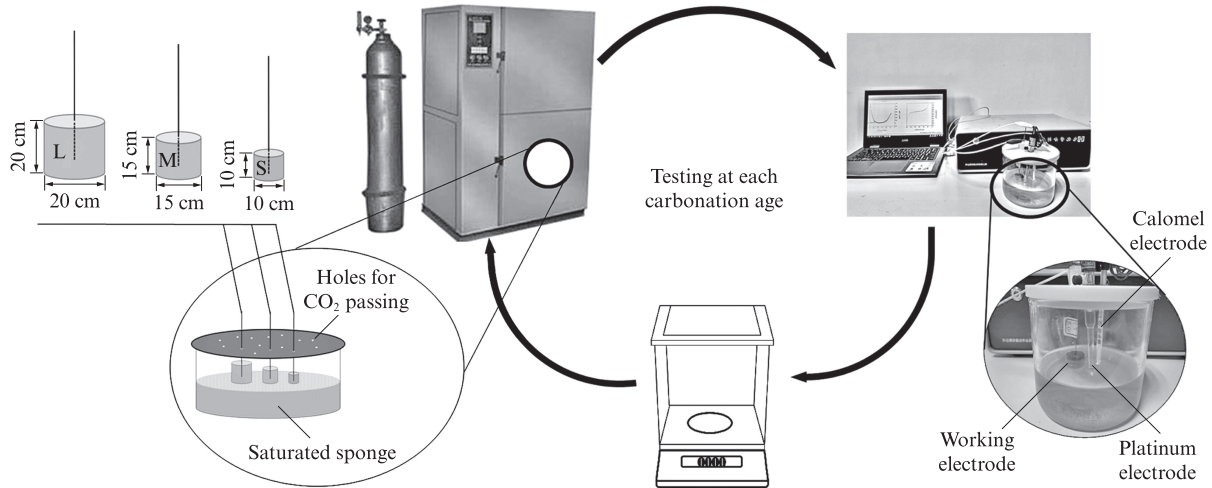


图1 试件养护和测试过程

Fig. 1 Curing and test process of specimens

在养护龄期为1、3、7、14、28、56 d时采用烘至绝干增重法对试件碳化养护过程中的 CO_2 吸收量进行测算^[13],具体测试过程为:将试件放置在烘干箱内于 $(105\pm 2)^\circ\text{C}$ 下烘至恒重,取出称重记录并计算质量增加率.同时在相应养护龄期测试试件交流阻抗谱,测试仪器采用上海辰华仪器有限公司生产的CHI604E型电化学工作站,采用三电极(铂电极、甘汞电极和工作电极)测试方法,测试频率设置为1 Hz~1 MHz.测试前,试件需在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中浸泡2 h.测试过程中,试件同样置于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的测试环境中,并保持环境稳定,降低振动对结果的影响.

2 结果与讨论

2.1 质量增加率

图2展示了试件质量增加率随碳化养护时间的变化曲线.总体上,试件质量增加率均随碳化养护龄期的延长呈现先快后慢的变化规律,1 d时质量增加率约为56 d时质量增加率的35%,3 d时约为50%,7 d约为75%,14 d时约为90%,之后增长缓慢.对于处于水化初期的水泥基材料,碳化反应主要包括3种:未水化颗粒与 CO_2 的反应; CO_2 参与水化反应;水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和水化硅酸钙(C-S-H)等与 CO_2 的反应^[14].其中,早期质量增加较快主要是因为水泥早期水化反应生成物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 优先参与碳化反应,且反应物与生成物相对摩尔质量相差较大,所以质量

增长明显^[14].随着碳化和水化的进行,试件质量趋于稳定,一方面反应生成的 CaCO_3 细化了内部孔隙,阻碍碳化反应继续发生^[3];另一方面当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应消耗较多时,继续碳化, CO_2 主要与C-S-H等物质进行反应,而这些反应物与生成物的相对分子质量相差不大,故试件质量增长不明显.其中前者作为主要原因^[13].对上述试件质量增加率随碳化时间变化规律采用如式(1)所示的函数进行拟合.

$$M = a + b \ln(t + c) \quad (1)$$

式中: M 为试件质量增加率; t 为碳化时间; a 、 b 和 c 均为系数.

从图2中可以看出曲线拟合相关系数 R^2 均在92%以上,部分曲线 R^2 达98%以上.

图2还显示了试件质量增加率随水灰比、砂灰比和试件尺寸的变化规律,可以发现大部分试件的质量增加率均随水灰比增大而增大.这是由于当水灰比较大时,水泥基材料内部易形成更多孔隙,有利于 CO_2 扩散,增加了碳化反应中 CO_2 的量,使碳化效果提升,试件质量增加率也较高^[15].然而,C组中水灰比从0.4增加到0.5的曲线存在例外情况:随水灰比增加,试件质量增加率反而减小.这可能是因为:水灰比越大,孔隙率越高, CO_2 越早进入试件内部,甚至直接与未水化水泥颗粒接触发生碳化反应,而未水化水泥颗粒的质量增加率相对小于水化产物($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H等)的质量增加率^[16].

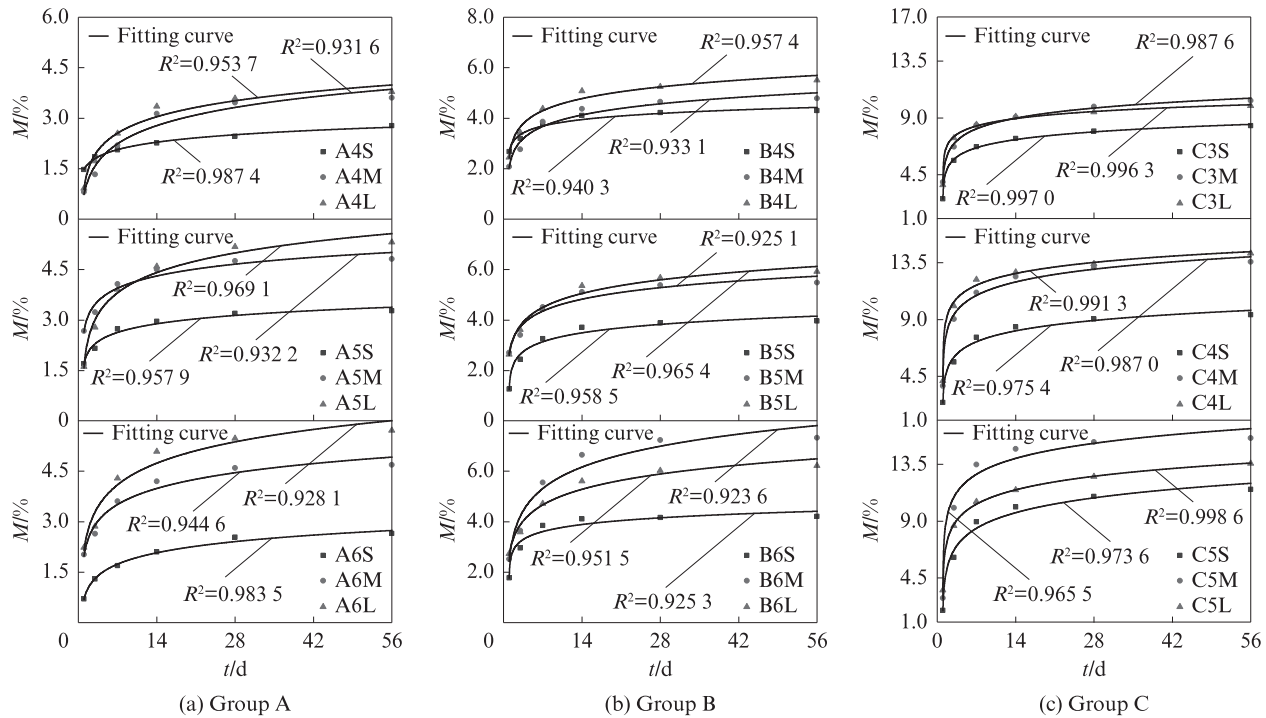


图2 碳化养护中试件质量增加率
Fig. 2 Mass increasing ratio of specimens in carbonation curing

表3显示了试件28 d质量增加率与水灰比、砂灰比和试件尺寸之间的关系.由表3可以看出,从A组到C组,随着砂灰比的降低,试件质量增加率明显增加,A组试件质量增加率2.459%~5.479%,均值3.917%;B组试件质量增加率4.217%~7.232%,均值5.165%;C组净浆试件质量增加率7.945%~15.269%,均值11.291%.对于水泥基材料,砂灰比越小,水泥含量相对越高,试件中可碳化物质越多, CO_2 吸收量越大,质量增加也越明显^[17-19].

对比分析表3中水泥基材料试件尺寸对质量增加率的影响发现,除了3个例外的情况(试件B6L、C3L、C5L的质量增加率分别小于对应的试件B6M、C3M、C5M),一般规律为:试件尺寸越大,质量增加率越大.这主要由水泥基材料中几种碳化反应的竞争所致^[20].试件尺寸越小,则 CO_2 越早到达试件内部,使更多未水化水泥颗粒有机会与 CO_2 接触发生反应;然而,未水化水泥颗粒的质量增加率相对小于水化产物的质量增加率^[16].而且,在早期碳化养护过程

中,由于碳化反应产物覆盖在水泥颗粒表面,减小了水化反应的有效接触面积,因此反应会受到一定程度的抑制,从而保留更多的未水化水泥颗粒.综合这两方面原因得出,试件尺寸越小,质量增加率也越小.

2.2 等效电路模型选择

为了更好地利用交流阻抗谱表征水泥基材料在早期碳化养护过程中的一系列物理化学变化,需要结合测试方法,选取适合的等效电路,从而拟合得到阻抗谱参数,获取细观结构和可溶性盐含量等信息.本文采用等效电路模型 $R_s(CR_{ct1}(QR_{ct2}))^{[10]}$,如图3所示.其中: R_s 代表孔溶液电阻,对应阻抗谱高频区圆弧起点; R_{ct1} 代表固相电阻,表示水泥基材料固相的不导电性,该值也最大; C 代表双电层电容,对应孔隙结构中带电粒子在电流作用下定向分布形成的电容结构; R_{ct2} 代表试件水泥相中电荷传递电阻,是水泥水化或碳化发展程度的主要表征参数,对应阻抗谱高频区圆弧直径; CPE 为常相位角原件,与硬化水泥石孔结构有关,孔结构越细密,低频区直线与实轴夹角越小.

表3 试件28 d质量增加率
Table 3 28 d mass increase ratios of specimens

Size	A4	A5	A6	B4	B5	B6	C3	C4	C5
S	2.459	3.197	2.536	4.217	3.886	4.162	7.945	9.023	10.957
M	3.462	4.752	4.598	4.643	5.387	7.232	9.881	13.126	15.269
L	3.591	5.176	5.479	5.247	5.680	6.029	9.461	13.422	12.532

%

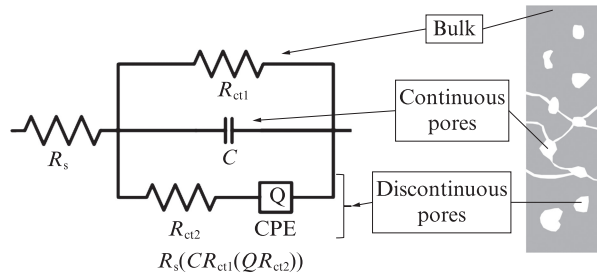


图3 等效电路模型

Fig. 3 Equivalent circuit model

2.3 交流阻抗谱

图4显示了A组试件的阻抗谱,图4中曲线由半圆弧和直线构成,其中高频区为圆弧,低频区为直线,高频区圆弧起点接近横坐标零点,这些与水泥基

复合材料阻抗谱曲线特征吻合^[11].总体而言,随碳化养护时间增加,阻抗谱高频区圆弧直径增大,高频区圆弧与低频区直线间的拐点对应虚部($-Z''$)位置随养护龄期增加而逐渐升高,低频区直线斜率随之减小.这主要是因为:随碳化进行,水泥基体微观结构逐渐密实,孔径细化,离子电导通路减少,试件电阻逐渐增加.但是,A组几乎所有试件都呈现一个特殊现象:3 d的高频区圆弧位于1 d的内部,这说明碳化养护3 d时试件的电阻最小.这可能是因为:在龄期3 d内,碳化和水化反应同时发生, CO_2 尚未完全渗透进入水泥基材料内部,试件内部可溶性盐含量较高^[21],带电粒子较多,所以测得的阻抗谱曲线表现出最小的高频区圆弧.

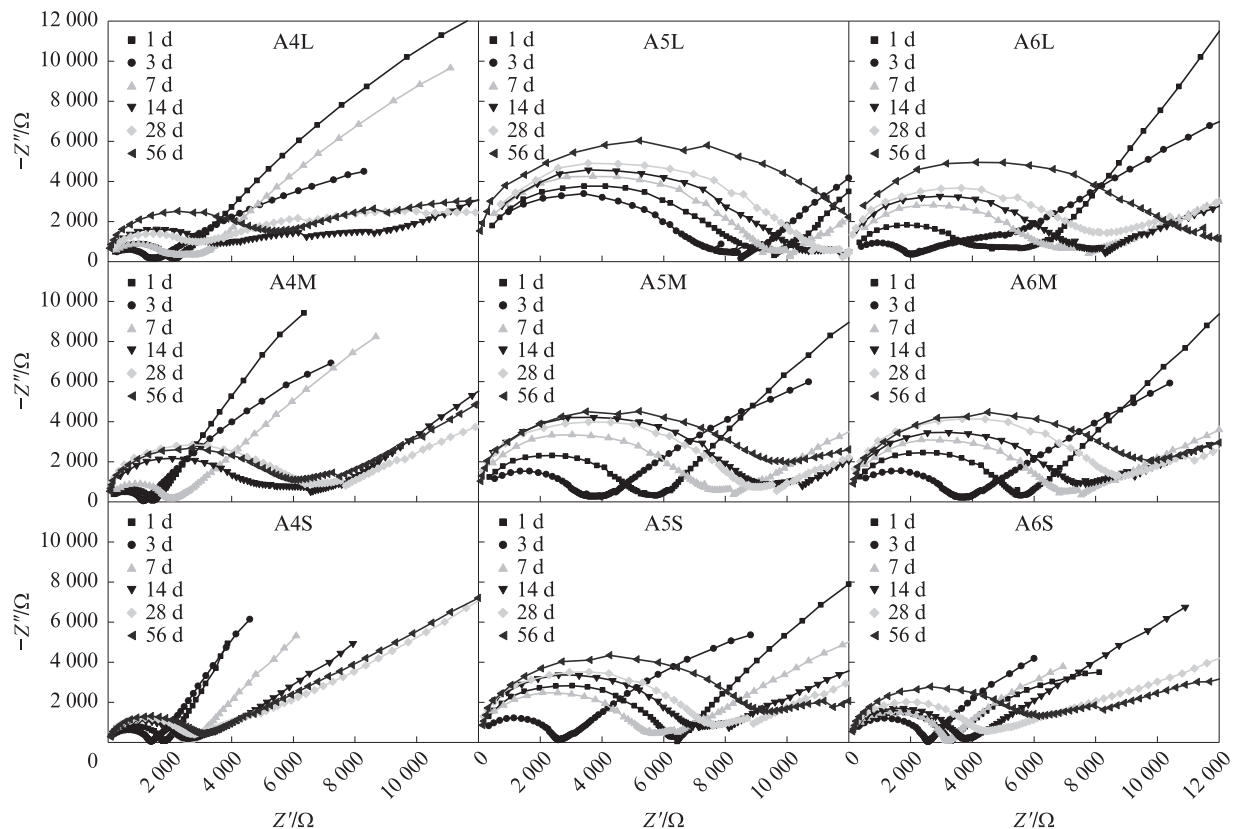


图4 A组试件的阻抗谱

Fig. 4 AC impedance spectrum of specimens in group A

对比分析养护龄期28 d时不同水灰比的砂浆试件阻抗谱曲线(见图4),可以看出:水灰比为0.4时,阻抗谱曲线高频区圆弧最小,其直径均值约为3 000 Ω ;水灰比为0.5时高频区圆弧较大,直径均值可达7 000 Ω ;水灰比为0.6时,高频区圆弧直径均值约为4 000 Ω .对于水泥基材料来说,连通孔数量对阻抗结果影响较大,连通孔数量越多,电阻越低;另外,也与孔隙中可自由移动离子含量有关,自由离子含量较多的试件电阻较低.正是由于这两种影响的相

互作用才形成了上述结果.一般而言,水灰比越大,孔隙越多,电阻越小;反之,水灰比越小,试件孔隙体积越小,从而抑制了碳化的进行,保留了更多的自由离子,测得的电阻越低.

图5显示了B组试件的阻抗谱.由图5可以看出:随着碳化龄期的增加,B组试件的高频区圆弧直径也呈现增大趋势;与A组试件不同的是,B组试件阻抗谱高频区圆弧整体直径更大,10、15、20 mm尺寸试件56 d高频区和低频区交汇拐点对应的实部值

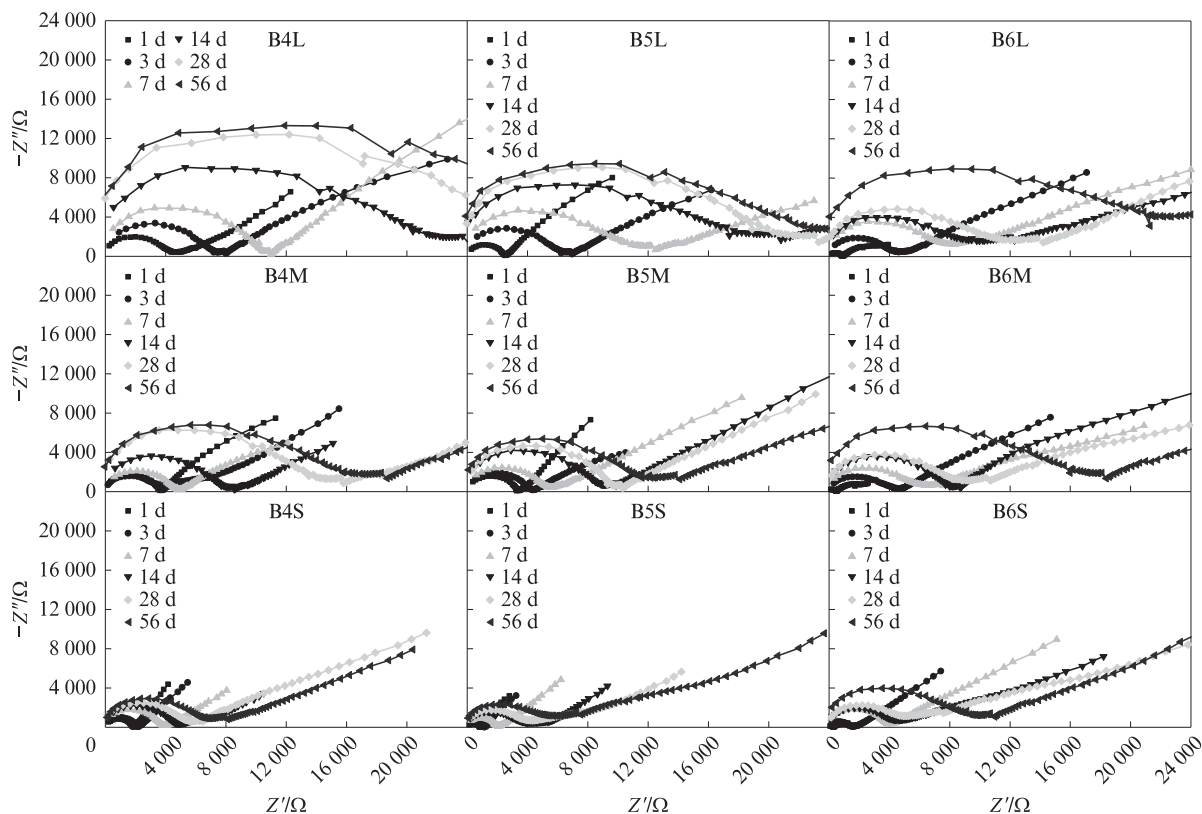


图5 B组试件的阻抗谱

Fig. 5 AC impedance spectrum of specimens in group B

分别约8 000、16 000、24 000 Ω ,是对应A组试件的2~3倍.B组水泥含量较A组多,参与碳化反应的反应物较多,碳化反应更剧烈,受水灰比的影响会相对减弱,因此,B组试件碳化养护3 d时未出现高频区圆弧直径大于1 d时的现象,而是正常随着养护时间的增加,高频区圆弧直径增大.

由图5还可见,随着碳化的不断进行,阻抗谱中低频区直线斜率不断减小,倾斜角度由最初约 60° 下降到约 30° .这个过程主要受到试件内部中孔隙通路影响,连通孔隙在交流阻抗谱测试过程中对电流的响应可以视为一个个微小的电容,随着碳化的进行,孔中可自由移动的带电离子被消耗,并产生 CaCO_3 晶体沉淀从而填充微孔隙,导致孔径减小,使得这类等效电容随着更低频电流的刺激,电学响应程度减弱,低频区直线对应的虚部值增加程度降低,斜率减小^[22].低频区虚部值也可以表征电路元件的储能能力,即材料内部正处于固化过程,密实度提高,微孔隙减少,同时碳化速率随着养护龄期的增加而降低^[4].

C组试件的阻抗谱如图6所示.由图6可见:与A、B组的交流阻抗谱曲线相比,C组净浆试件在碳化养护过程中阻抗谱曲线更加平滑,这与细骨料在电流传导和响应过程中造成的影响有关,净浆试件细

微观结构中没有砂子等大颗粒阻碍电流传递;其次,净浆试件由于水泥含量较高,碳化养护过程中阻抗谱受水灰比变化影响不显著,早龄期碳化养护阶段没有出现最小电阻现象,这与B组试件相似,同样说明了水泥含量增大时,碳化对阻抗谱的影响更加显著,使试件电阻在早期养护阶段迅速增大.阻抗谱对于试件内部结构敏感程度不仅取决于细观孔隙所形成的通路,也取决于试件中可溶性盐的含量和物质成分.净浆试件阻抗谱中高频区圆弧直径是A、B、C三组试件中最小的,经56 d碳化养护后最大也不超过8 000 Ω ,说明砂粒在交流阻抗测试过程中产生的阻抗明显大于水泥硬化产物(碳化或者水化产物).

2.4 阻抗谱参数分析

根据等效电路分析,水泥基材料的阻抗谱参数 R_{ct2} 与水泥相孔隙结构的连通度和可溶性盐含量关系最密切.早龄期碳化养护会造成水泥基材料中可溶性盐转变为难溶物,沉积在微孔隙中,从而改变孔隙结构和可溶性盐含量,因此建立 R_{ct2} 与碳化影响因素之间的关系,有助于进一步认识碳化对水泥基材料微观结构的影响.利用所选等效电路对试件碳化养护28 d的阻抗谱曲线进行拟合,得到参数 R_{ct2} ,建立其与早龄期碳化养护试件水灰比、砂灰比和试件尺寸之间的关系,如表4所示.

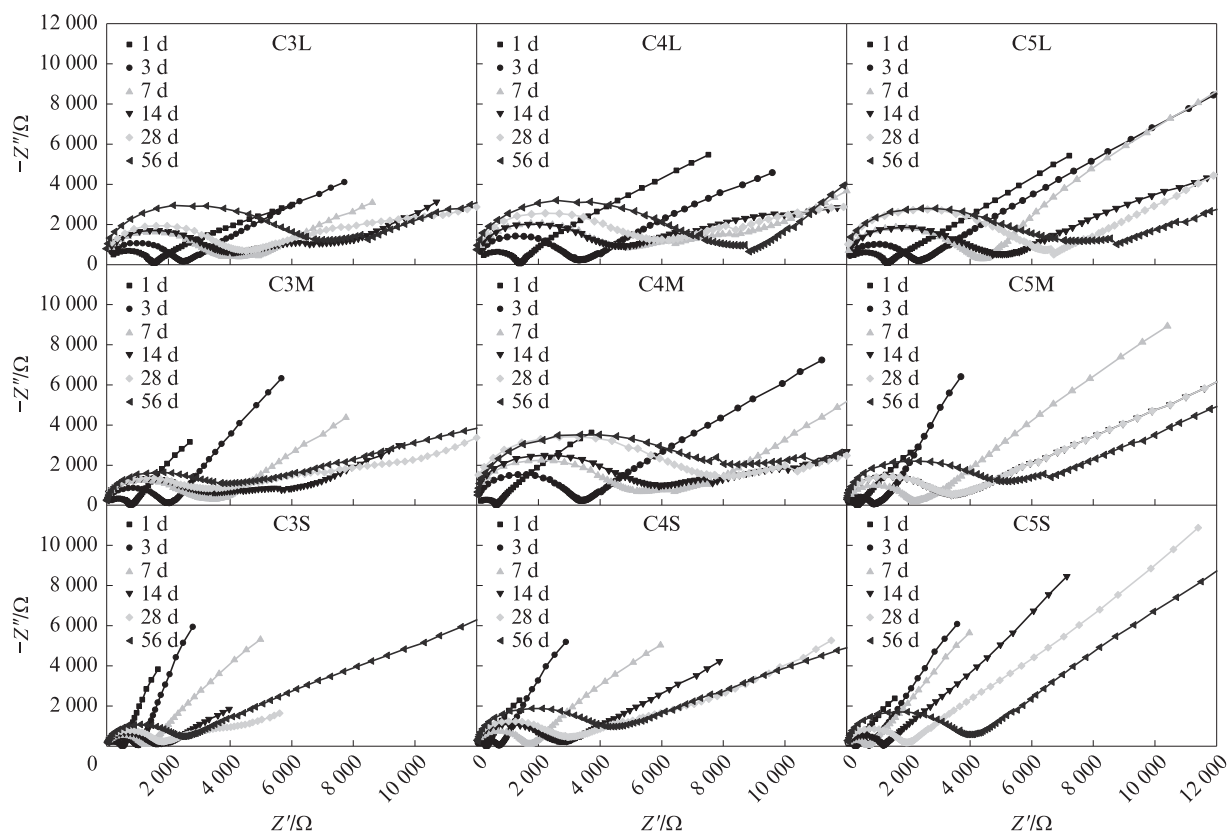


图6 C组试件的阻抗谱

Fig. 6 AC impedance spectrum of specimens in group C

表4 阻抗谱参数 R_{ct2} 对比分析
Table 4 Comparative analysis of impedance spectrum parameter R_{ct2}

Size	A4	A5	A6	B4	B5	B6	C3	C4	C5
S	2 469	7 340	6 604	8 360	10 050	6 809	3 160	3 197	3 606
M	2 827	8 240	8 556	12 550	11 820	8 710	3 882	3 352	3 826
L	3 341	8 269	8 732	15 297	13 008	8 462	3 667	3 454	3 906

由表4可以看出:C组净浆试件的电荷传递电阻 R_{ct2} 均较小,且随水灰比变化不大,其数值基本稳定在3 000~4 000 Ω ;A、B组试件的 R_{ct2} 则随水灰比有较大变化,随水灰比增加,A组试件 R_{ct2} 呈增加趋势,B组试件 R_{ct2} 则呈下降趋势.说明当水泥含量较低的试件发生碳化反应时, CO_2 扩散成为影响碳化进程的主要因素;而水泥含量越大,几种碳化反应竞争成为影响 R_{ct2} 的关键因素.当水灰比增至0.6时,A、B组的 R_{ct2} 值介于6 500~9 000之间,均值约8 000 Ω .这说明随水灰比增加,较多的连通孔隙成为传递电荷的主要途径,试件电荷传递电阻趋于定值,受砂灰比影响减弱.

随砂含量降低,各组试件电荷传递电阻 R_{ct2} 呈现先增大后减小的规律.对于C组净浆试件,由于水泥含量丰富,可溶性盐含量较高,故电阻较低;对于

砂灰比2:1的B组试件,其电阻较高,这可能是因为砂粒和水泥颗粒的级配良好,固化后试件微孔隙减少,加上含量略高的水泥发生碳化反应进一步填充微孔隙,导致B组试件电阻最大;A组试件中砂含量进一步提升,使得水泥不能良好地填充砂粒之间的孔隙,导致连通孔隙丰富,电阻因而下降.

随着试件尺寸的增加,A、B组砂浆试件电荷传递电阻 R_{ct2} 呈现增大趋势,而C组净浆试件表现出相反规律.一般而言,试件尺寸越大,意味着有更多的路径可以传递电荷,但是传递路径也随尺寸增大而变长.二者平衡后呈现出更大的电荷传递电阻 R_{ct2} ,这说明对于砂浆试件,传递路径的曲折延长具有更显著的影响,这也间接说明早龄期碳化养护有助于形成更加致密的微观结构.

2.5 质量增加率与阻抗谱参数的关系

根据Fick第二定律,碳化渗透速率与 $\sqrt{t}$ 成正比例关系^[5],其中渗透速率在水泥基材料中表现为碳化深度,而不涉及离子浓度变化和可溶性盐的消耗.另外,碳化过程中阻抗谱拟合参数 R_{ct2} 呈明显规律性变化.因此,分析净浆组试件并选取 R_{ct2} 与质量增加率建立数学关系,如下:

$$M = x(R_{ct2} - y)^{0.5} \quad (2)$$

式中: x 和 y 为拟合参数。

假定合适 y 值, 以 $(R_{ct2} - y)^{0.5}$ 作为未知数, 按照正比例函数进行拟合, 以所得相关系数 R^2 来说明拟合效果和模型可靠性。经多次试算, 结果显示, 除 C5L 组试件外, 其他净浆组 R_{ct2} 与质量增加率的相关系数 R^2 均大于 0.95, 拟合效果良好, 如图 7 所示。

综上可知, 可以建立试件质量增加率与阻抗谱

参数之间的关系模型, 采用交流阻抗方法测得的电荷传递电阻来预测碳化养护水泥基材料的固碳量 (可由质量增加率转换得到), 从而实现对混凝土碳化养护的检验与预测。由图 7 可知, 随着水灰比和试件尺寸的增大, 拟合直线斜率增大, 说明水灰比和试件尺寸越大, 水泥基材料碳化养护后的质量增加率提升越快, 这与前文结论一致。

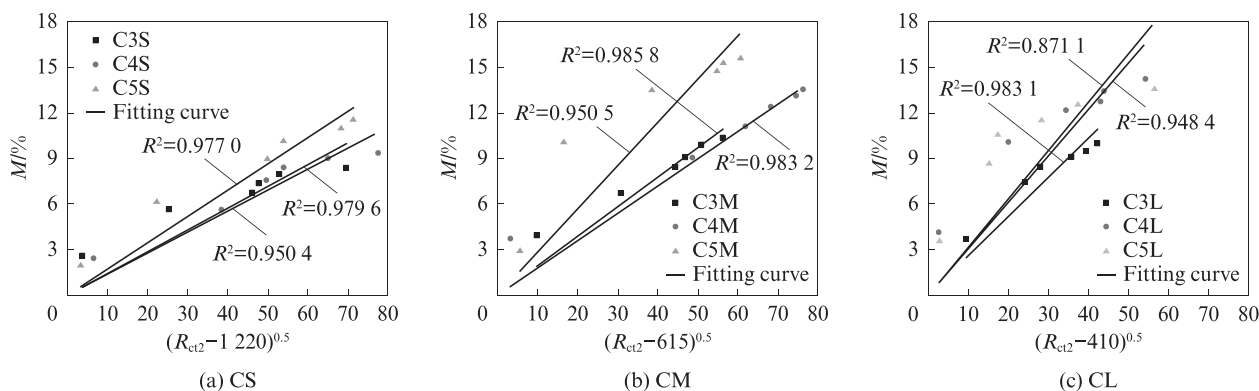


图 7 R_{ct2} 与碳化质量增加率之间关系规律

Fig. 7 Relationship between R_{ct2} and carbonation mass increase ratio

3 结论

(1) 早龄期碳化养护的水泥基材料质量增加率随水灰比增大而增大; 随砂灰比降低而增大, 净浆试件的质量增加率均值达到 11.29%, 为砂浆试件质量增加率的 2~3 倍; 试件尺寸越大, 质量增加率越大。

(2) 水泥基材料在碳化养护过程中电化学阻抗谱呈规律性变化, 高频区圆弧直径呈增大趋势, 对应电荷传递电阻 R_{ct2} 增大; 低频区直线斜率呈减小趋势, 对应更致密的微观孔隙结构。

(3) 水泥基材料随砂灰比降低, 电荷传递电阻 R_{ct2} 呈现先增大后减小的趋势。这说明不同砂灰比下试件形成不同致密程度的微结构, 即使高含量水泥可提供更多带电粒子, 其对水泥基材料碳化养护的影响也不如内部结构的影响显著。

(4) 早龄期碳化养护下水泥基材料的交流阻抗谱研究有助于建立混凝土碳化的无损监测技术。

参考文献:

[1] LU B, DRISSI S, LIU J H, et al. Effect of temperature on CO_2 curing, compressive strength and microstructure of cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 157: 106827.
[2] GAO H Y, LIAO H Q, WANG M, et al. Reinforcing the physicochemical properties of concrete through synergism of CO_2 curing and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution drenching [J]. Construction and Building Materials, 2021, 280: 122546.

[3] CUI H Z, TANG W C, LIU W, et al. Experimental study on effects of CO_2 concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms [J]. Construction and Building Materials, 2015, 93: 522-527.
[4] FANG Y F, CHANG J. Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation [J]. Construction and Building Materials, 2015, 76: 360-365.
[5] 史才军, 邹庆焱, 何富强. 二氧化碳养护混凝土的动力学研究 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(7): 1179-1184.
SHI Caijun, ZOU Qingyan, HE Fuqiang. Study on CO_2 curing kinetics of concrete [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(7): 1179-1184. (in Chinese)
[6] 邹庆焱, 史才军, 郑克仁, 等. 预养护对砌块混凝土二氧化碳养护的影响 [J]. 建筑材料学报, 2008, 11(1): 116-120.
ZOU Qingyan, SHI Caijun, ZHENG Keren, et al. Effect of pre-conditioning on CO_2 curing of block concretes [J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(1): 116-120. (in Chinese)
[7] DONG B Q, QIU Q W, GU Z T, et al. Characterization of carbonation behavior of fly ash blended cement materials by the electrochemical impedance spectroscopy method [J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 65: 118-127.
[8] KLEMM W A, BERGER R L. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part I. Portland [J]. Cement and Concrete Research, 1972, 139: 567-576.
[9] BERGE R L, KLEMM W A. Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide: Part II. Hydraulic calcium silicates and aluminates [J]. Cement and Concrete Research, 1972, 139: 647-652.
[10] SONG G L. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete [J]. Cement and Concrete

- Research, 2000, 30(11):1723-1730.
- [11] WANG X F, ZHANG J H, HAN R, et al. Evaluation of damage and repair rate of self-healing microcapsule-based cementitious materials using electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 235:966-976.
- [12] WANG R P, HE F Q, SHI C J, et al. AC impedance spectroscopy of cement-based materials: Measurement and interpretation[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 131: 104591.
- [13] ZHAN B J, POON C S, LIU Q, et al. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties[J]. Construction and Building Materials, 2014, 67:3-7.
- [14] QIU Q W. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques[J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118503.
- [15] LI B, JIANG Z L, JIN N G, et al. Carbonation process simulation for cement-based materials based on microstructure by a cement hydration model[J]. Construction and Building Materials, 2020, 259:120429.
- [16] PAN X Y, SHI C J, ZHANG J K, et al. Effect of inorganic surface treatment on surface hardness and carbonation of cement-based materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 90:218-224.
- [17] ZAJAC M, IRBE L, BULLERJAHN F, et al. Mechanisms of carbonation hydration hardening in Portland cements[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 152:106687.
- [18] MEHDIZADEH H, JIA X X, MO K H, et al. Effect of water-to-cement ratio induced hydration on the accelerated carbonation of cement pastes[J]. Environmental Pollution, 2021, 280:116914.
- [19] LIU Z, MENG W N. Fundamental understanding of carbonation curing and durability of carbonation-cured cement-based composites: A review[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2021, 44: 244-266.
- [20] LIU S H, SHEN P L, XUAN D X, et al. A comparison of liquid-solid and gas-solid accelerated carbonation for enhancement of recycled concrete aggregate [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 118:103988.
- [21] WANG R P, HE F Q, SHI C J, et al. AC impedance spectroscopy of cement-based materials: Measurement and interpretation[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 131 (5):104591.
- [22] FAN S, LI X P, LI M. The effects of damage and self-healing on impedance spectroscopy of strain-hardening cementitious materials[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 106:77-90.