

碳化养护水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能

赖创林¹, 刘乐平², 刘剑辉¹, 陈 正¹, 张树青¹, 李明韬¹, 韦峻峰¹, 史才军³

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 南宁师范大学化学与材料学院, 南宁 530001;
3. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 本工作研究了碳化养护对水泥基材料早期抗碳酸水溶液腐蚀性能的影响。测试了经碳化养护后的试件在碳酸水溶液中不同浸泡龄期的抗压强度和腐蚀深度的变化, 并采用 X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TG-DTG)、低场核磁共振(LF-NMR)和扫描电子显微镜(SEM)等测试手段, 对碳酸溶液腐蚀后试件微观结构和腐蚀机理进行了分析。结果表明: 碳化养护提高了砂浆试件在碳酸水溶液腐蚀前的初始抗压强度, 碳化形成的方解石填充了孔隙, 使得结构更加致密, 从而阻碍碳酸水溶液向内的扩散速率; 另外, 致密且溶解速率更慢的方解石层包裹着水化硅酸钙(C-S-H)凝胶, 减少了钙的溶出。碳化养护从这两方面减缓了碳酸水溶液的腐蚀速率, 提高了水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能, 这使得砂浆试件浸泡 90 d 后的腐蚀深度降低了 51%~68%, 并减轻碳酸水溶液腐蚀后的强度损失。碳酸水溶液腐蚀前期, 以 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀为主, 伴随 $CaCO_3$ 的脱钙; 腐蚀中后期, 以 $CaCO_3$ 的脱钙为主, 伴随 C-S-H 凝胶的脱钙。

关键词: 岩溶地区; 碳化养护; 水泥基材料; 碳酸水溶液腐蚀

中图分类号: O77 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2890-15

网络出版时间: 2023-08-15



Corrosion Resistance of Cement-based Materials by Carbonation Curing to Carbonic Acid Solution

LAI Chuanglin¹, LIU Leping², LIU Jianhui¹, CHEN Zheng¹, ZHANG Shuqing¹, LI Mingtao¹, WEI Junfeng¹, SHI Caijun³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China;

3. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Effect of carbonation curing on the early resistance to carbonic acid solution corrosion of cement-based materials was investigated. The compressive strength, and corrosion depth of carbonation cured specimens were tested after immersion in carbonic acid water for varying periods. The microstructure and corrosion mechanisms were analyzed by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, low-field nuclear magnetic resonance, and scanning electron microscopy. The results show that carbonation curing improves the initial compressive strength via forming calcite to fill pores, making the structure more compact and hindering inward diffusion rate of carbonic acid solution. A dense, slower-dissolving calcite layer around C-S-H gel reduces calcium-corrosion, decreasing both the corrosion depth of mortar specimens by 51%–68% after 90-d immersion and losing the strength after carbonic acid water corrosion. The early-stage corrosion was dominated due to C_3S , C_2S , and CH corrosion, accompanied by $CaCO_3$ decalcification. The middle- and later-stage corrosion involves the decalcification of $CaCO_3$ and C-S-H gel.

Keywords: karst area; carbonation curing; cement-based materials; carbonic acid solution corrosion

收稿日期: 2023-04-23。 修订日期: 2023-06-08。

基金项目: 国家自然科学基金(51768010); 国家自然科学基金项目(51768010)。

第一作者: 赖创林(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授。

刘剑辉(1992—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-04-23. Revised date: 2023-06-08.

First author: LAI Chuanglin (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 519511792@qq.com

Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

LIU Jianhui (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cshi@hnn.edu.cn; liujianhui@gxu.edu.cn

水泥基材料的碳化养护是一种通过高浓度的二氧化碳与水泥中未水化的熟料矿物(硅酸三钙 C_3S 和硅酸二钙 C_2S)和部分水化产物(氢氧化钙)发生化学反应,生成稳定碳酸钙与硅胶为主要反应产物的新型养护技术^[1-3]。碳化养护的反应产物碳酸钙可以有效的填充水泥基材料内部的毛细孔隙,使水泥基材料的孔隙率降低,孔径得到细化。与普通养护和水泥水化反应相比,碳化反应速度更快,产热量更大,能够在反应的同时促进水化过程,可快速提高早期强度,并加速水泥基材料强度的发展。碳化养护的水泥基材料的早期力学性能和耐久性比普通蒸汽养护的混凝土要更好^[4-6]。碳化养护在预制混凝土中已有广泛的应用,例如砌块^[7]、混凝土管^[8]和钢筋混凝土^[9]等,尽管碳化区的 pH 值降低,但核心的碱度仍很高,不需担心钢筋腐蚀问题^[10]。碳化养护可以显著提高混凝土的抗氯离子渗透性^[11-13]、抗硫酸盐侵蚀性^[14]、抗酸腐蚀性^[8]、抗冻融性^[15],还可以减少钙离子的溶出^[16-17]。

岩溶地区的岩溶水是存在于可溶性岩层的溶蚀缝隙和溶洞中的地下水,广泛存在于广西、广东、云南等地区,其侵蚀会给地下建筑物的耐久性带来严重破坏,如公路^[18]和地铁隧道的拱墙和衬砌^[19-21]等,以南宁地铁为例,隧道长期处于浸水环境,而岩溶水中溶解了大量的 CO_2 ^[22],它与水泥基材料中的氢氧化钙、水化硅酸钙等反应生成碳酸钙和硅胶、及碳酸钙进一步反应生成可溶的碳酸氢钙,造成钙溶出,使得水泥基材料的孔溶液 pH 值降低、孔隙率增大,导致水泥基材料的收缩开裂、强度下降、抗渗性能降低,耐久性显著降低^[23-24]。隧道拱墙、衬砌等作为常见的预制混凝土,碳化养护可使它们中易溶蚀的氢氧化钙含量大幅减少,生成稳定致密且结晶好的碳酸钙晶体,在水泥基材料表层形成一层致密的碳酸钙层,减少钙离子的溶出^[16-17]。但碳化养护的预制混凝土在岩溶地区的侵蚀特性尚不清楚,故了解岩溶腐蚀对其性能的影响具有一定的意义。

本工作研究了碳化养护后水泥基材料在稳定压力下的碳酸水溶液中的腐蚀性能,以拱墙、衬砌等预制混凝土构件作为潜在的碳化养护应用场合,研究碳化养护龄期和后续水养对水泥基材料抗碳酸水溶液腐蚀性能的影响,并通过 X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TG-DTG)、低场核磁共振仪(LF-NMR)和扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析了碳酸水溶液腐蚀后水泥基材料的微观结构变化及劣化机理。

1 实验

1.1 原材料

水泥为 PI42.5 基准水泥,其化学成分见表 1;用的细骨料为标准砂;拌合水使用广西南宁地区自来水。

表 1 水泥化学组成

Table 1 Chemical composition of cement									w/%
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	
20.58	4.97	3.76	63.57	2.29	2.00	0.53	0.03	1.40	

w is mass fraction.

1.2 养护制度

所用水灰比为 0.5,灰砂比为 1:3,尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的棱柱体砂浆试件和 40 mm×40 mm×40 mm 的立方体净浆试件。采用标准养护、常压碳化养护及混合养护 3 种养护制度,具体的养护方案和编号如表 2 所示。

标准养护是试件成型后放入温度(20±1)℃标和相对湿度为 RH≥95%的标准养护室内养护 1 d 后拆模,然后编号,拆模后应立即放入温度(20±1)℃的饱和石灰水溶液中继续进行养护至 28 d。常压碳化养护是在试件成型后 10 h 内脱模,将拆模后的试件放在流动的空气下(温度(20±2)℃,湿度(60±5)%预养护 24 h,将预养护后的试件置于碳化箱中,设置湿度为 60%~70%, CO_2 浓度为 20%,碳化养护时间分别为 7、14、28 d,研究碳化养护时间对试件抗碳酸水溶液腐蚀的影响。混合养护是指试件碳化养护 14 d,然后将这组试件在饱和石灰水中继续养护 14 d,研究后续水养对试件抗碳酸水溶液腐蚀的影响。

表 2 养护方案和编号

Table 2 Curing schemes and number		
Type	Curing schemes	Sample No.
Standard curing	Saturated limewater curing for 28 d	NC28
	Carbonation curing for 7 d	AC7
Carbonation curing	Carbonation curing for 14 d	AC14
	Carbonation curing for 28 d	AC28
Mixed curing	Carbonation curing for 14 d+Saturated limewater curing for 14 d	AC14-14

Note: AC refers to atmospheric pressure carbonation curing.

1.3 碳酸水溶液浸泡装置

采用的碳酸水溶液浸泡装置如图 1 所示,岩溶水中溶解了大量的 CO_2 ,同时,岩溶水对桥梁桩基、隧道拱墙等建筑的侵蚀过程中往往伴随着一定的压力。故在模拟岩溶腐蚀的时候,首先将试件置入装满去离子水的浸泡装置中并抽真空,然后通入浓度

为 99.9% 的 CO_2 气体, 同时控制浸泡装置的内部压强, 使内部的二氧化碳分压维持在 0.3 MPa。

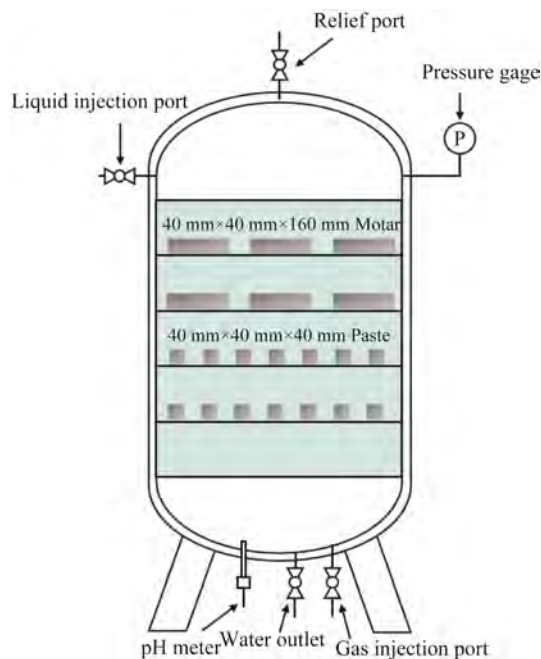


图 1 碳酸水溶液浸泡装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of carbonic acid solution immersion device

1.4 方法

碳化组和对照组试件在达到养护时间后, 放入二氧化碳分压为 0.3 MPa、温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的碳酸水溶液中进行浸泡 ($\text{pH} \approx 3.7$)。每半个月更换 1 次碳酸水溶液, 防止钙离子溶出达到饱和和影响后续的腐蚀试验。浸泡 15、30、60、90 d 后进行相应腐蚀深度、抗压强度、产物组成和微观结构测试。

1.4.1 碳化深度、碳化养护程度和腐蚀深度 碳化深度: 碳化养护后, 完全碳化深度可通过酚酞 (1% 溶液) 喷洒切开的砂浆表面来测定; 本文同时通过测砂浆不同层的 pH 值进一步佐证碳化深度, 具体过程如下: 用取粉机从砂浆试件上面取样, 1 mm 取 1 层, 将取得的粉末粉碎并过 160 μm 的筛, 粉末状样品 (5 g) 与去离子水 (50 mL) 以 1:10 的比例混合, 使用磁悬浮搅拌机搅拌 20 min, 搅拌过程中密封容器, 然后对混合溶液进行过滤, 并将过滤的溶液定容至 50 mL^[25–27], 用雷磁 PXSJ-261F 离子计对过滤完的溶液进行 pH 值测量。

碳化养护程度为碳化养护反应中消耗的 CO_2 量与理论上最大 CO_2 消耗量的比值。采用灼烧失重法测定净浆试件的碳化养护程度, 以 2 个净浆试件为 1 组, 用粉碎机打成粉末, 质量为 (10 ± 1) g。在放入高温炉灼烧前, 先将粉末放入 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的真空干燥

箱中烘干至质量恒定。然后, 再将净浆粉末放入高温炉中分别加热至 500°C 和 950°C , 从而定量的计算产物中碳酸钙的含量^[12]。反应公式如下:

$$\alpha = (m_{500^\circ\text{C}} - m_{950^\circ\text{C}}) / (m_c \times M_{\max}) \times 100\% \quad (1)$$

$$M_{\max} = 0.785(m_{\text{CaO}} - 0.7\text{SO}_3) + 1.09\text{MgO} + 1.42\text{Na}_2\text{O} + 0.93\text{K}_2\text{O} \quad (2)$$

其中: α 为净浆试件的碳化养护程度; $m_{500^\circ\text{C}}$ 为净浆试件 500°C 灼烧之后的质量; $m_{950^\circ\text{C}}$ 为净浆试件 950°C 灼烧之后的质量; m_c 为净浆试件的质量; $M_{\max}$ 为净浆试件的理论最大碳化养护程度^[2], CaO 、 SO_3 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 是水泥熟料中氧化物的含量。

碳化养护后, 试件表层为碳化层, 碳酸水溶液腐蚀后, 分为凝胶层和碳化层, 凝胶层为棕黄色, 腐蚀深度为凝胶层厚度。这是因为碳化养护试件的表层均为碳酸钙, 在碳酸水溶液的腐蚀下溶解脱钙, 当钙离子大量溶出时, 表层的颜色会从灰色逐渐变为棕黄色, 在表层形成凝胶层, 凝胶层由 C-S-H 凝胶和无定型硅胶组成^[28]。

腐蚀深度: 到浸泡龄期后, 取出砂浆试件, 表面擦净, 刮掉密封面的石蜡, 采用精密切割机沿腐蚀方向横向剖开, 之后采用 OLYMPUS SZX10 体视光学显微镜观察砂浆表面棕黄色的凝胶层厚度变化情况。

1.4.2 抗压强度 按国家标准 GB/T17671—2021《水泥胶砂强度检验方法》, 对砂浆试件在不同浸泡时间的抗压强度进行测试。

1.4.3 产物组成和微观结构 净浆取样时, 取表层 2 mm 的净浆粉末放入无水乙醇 (7 d) 中停止水化, 之后在 60°C 真空干燥箱中干燥 72 h, 使粉末完全干燥, 再将干燥的样品研磨成粉并通过 0.045 mm 的筛子进行筛分, 用于 XRD 和 TG 测试。

采用 X 射线衍射 (XRD) 对腐蚀前后样品中的晶相进行了定量分析, 利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15419 \text{ nm}$), 2θ 范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$, 用 Rietveld 细化对物相组成进行定量分析。每个样品中加入 20% 的 TiO_2 作为内标。

TG-DTG 曲线由热分析仪采集, 温度范围为 $20 \sim 1000^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。根据 CaCO_3 在高温时失去 CO_2 的特征, 从而对测试样品中的 CaCO_3 进行定量计算。用热重分析法定量表征腐蚀反应过程固相组成的演变规律。

砂浆取样用于测孔结构变化, 采用精密切割机将腐蚀面表层 2 mm 的样品切割下来, 进行饱水。孔结构变化采用低场核磁共振仪 (LF-NMR) 进行测

量, 研究表层砂浆试件在碳酸水溶液腐蚀下孔结构的不同孔径分布变化。

微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察。净浆试件取样使用精密切割机垂直于侵蚀面切开, 平整的净浆片样品置于 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 72 h, 使净浆片完全干燥, 将干燥的净浆片置于钉形样品台后进行喷金, 然后使用扫描电子显微镜(SEM)研究碳化养护产物在碳酸水溶液腐蚀下的微观形貌变化。

2 结果

2.1 碳化深度、碳化程度和腐蚀深度

不同碳化养护时间的碳化深度和碳化程度如图 2 和表 3 所示。从图 2 可看出, 碳化深度和碳化程度随着碳化养护时间的增加而增加, 这与 Shi 先前研究碳化养护时间对二氧化碳养护程度的影响结果一致^[29-30]。实验组不同碳化深度的 pH 值测量结果如图 3 所示。理想状态下完全碳化的砂浆呈中性, pH 值理论上应为 7.0, 但测得的 pH 值存在一定的偏差, 测得的 pH 值比酚酞法的结果要偏大, 这归因于试件碳化养护结束后, 还存在少量未水化的水泥熟料和少量的氢氧化钙(CH), 它们被碳化产物 CaCO_3 包裹着, 经过研磨后暴露出来, 并在混合溶液中析出碱, 使测得的 pH 值偏大。另外, 还发现各条曲线总体较为相似, 可分为 3 个区段: 最外层的完全碳化区、中间层的部分碳化区、最里层的未碳化区。完全碳化区的 pH 值在 8.5~9.5, 从表层完全碳化区到内部为碳化区的 pH 变化范围在 9.5~12.5 之间^[31]。AC14-14 表层的 pH 会比 AC14 的要高一些, 这是因为后续水养过程中未水化完的水泥熟料继续水化, 使孔溶液的 pH 值增大。由图 2 和图 3 可以看出, 碳化养护砂浆碱度的降低发生在深度小于 15 mm 的区域, 核心的碱度仍很高, 而钢筋保护层的深度一般大于 40 mm, 无需担心碱度降低而引起混凝土内部氯离子迁移破坏钢筋钝化层的问题, 所以碳化养护并不会影响钢筋性能^[32]。

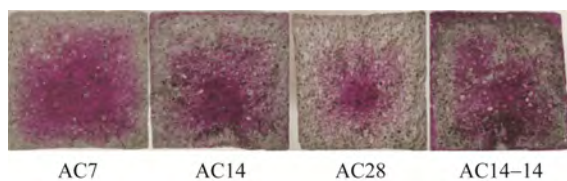


图 2 试件碳化养护后的照片

Fig. 2 Photos of specimen after carbonation curing

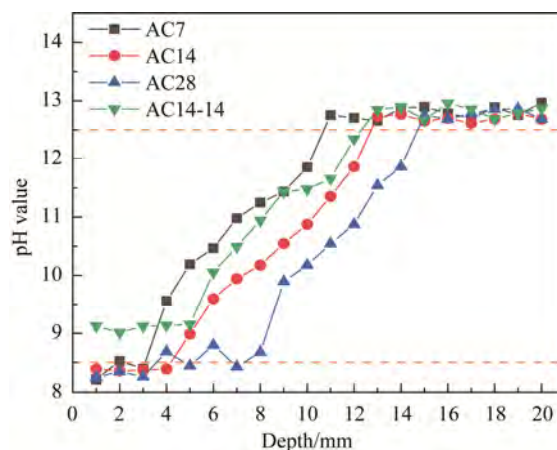


图 3 试件碳化养护结束后不同深度的 pH 值变化

Fig. 3 pH value changes at different depths of specimen after carbonation curing

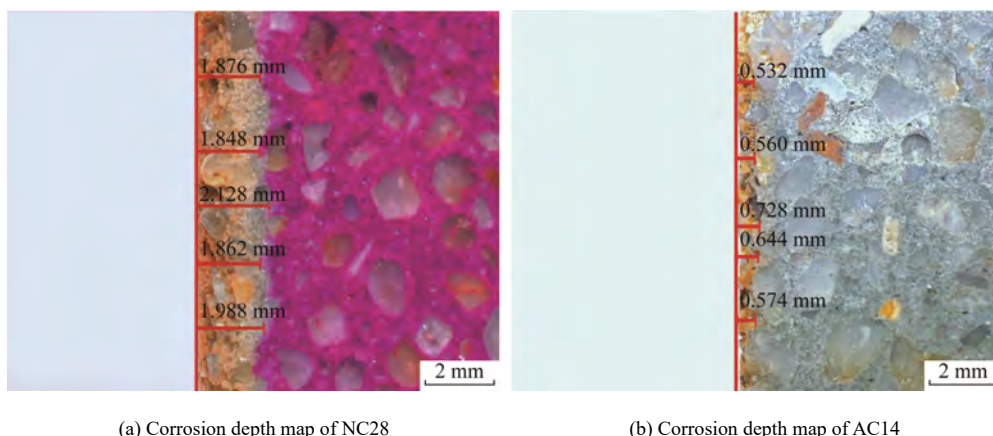
表 3 碳化深度和碳化程度

Table 3 Carbonation depth and carbonation degree

Group	AC7	AC14	AC28	AC14-14
Full carbonation depth/mm	2.80	4.65	8.20	4.65
Carbonation degree/%	44.67	50.13	61.35	49.45

体视光学显微镜观察效果如图 4 所示。每个浸泡龄期取 10 个腐蚀深度值, 其平均值作为对应的腐蚀深度。碳酸水溶液浸泡后砂浆试件的腐蚀深度结果如图 5 所示。浸泡 90 d 后, NC28、AC7、AC14、AC28 和 AC14-14 的腐蚀深度分别为 1.890、0.924、0.607、0.737 mm 和 0.592 mm, 碳化养护试件的腐蚀深度均低于对照组。另外, 通过表 3 和图 5 可知, 碳酸水溶液腐蚀发生在碳化层, 腐蚀深度并未超过碳化层的厚度。

在不同碳化养护时间的实验组 AC7、AC14 和 AC28 中, 随着碳化养护时间的增加, 90 d 的腐蚀深度先降低后增加, AC14 的腐蚀深度最浅, 是 AC28 的 82.36%。图 6 为 AC14 从未浸泡到浸泡 90 d 结束后的试件表层外观形貌变化, 随着浸泡时间的增加, 试件表层钙离子的大量溶出, 表层颜色从灰色逐渐变为棕黄色, 这与 Andrew 和 Gaëtan 发现净浆试件的外观形貌在受到地下水中 CO_2 的腐蚀后由深灰色逐渐变为棕色的现象类似^[33-34]。在相同养护龄期不同养护制度的实验组 AC28 和 AC14-14 中, AC14-14 的腐蚀深度最浅, 是 AC28 的 80.32%。



(a) Corrosion depth map of NC28

(b) Corrosion depth map of AC14

图 4 浸泡试件的腐蚀深度图(90 d)

Fig. 4 Corrosion depth map of immersion (90 d)

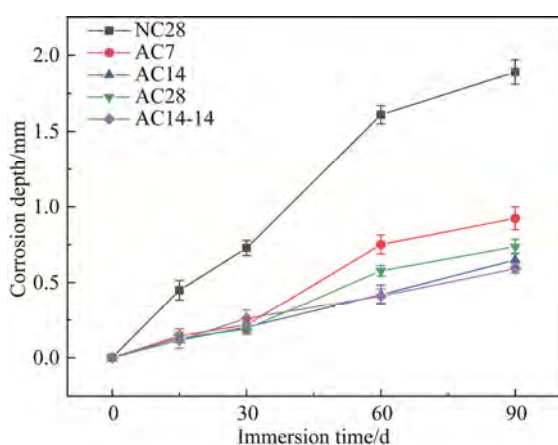


图 5 碳酸水溶液浸泡后砂浆的腐蚀深度

Fig. 5 Corrosion depth of mortar after carbonic acid solution immersion

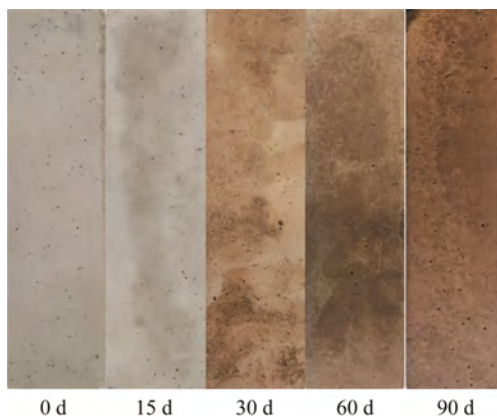


图 6 碳酸水溶液浸泡后 AC14 砂浆试件外观形貌

Fig. 6 Appearance of AC14 mortar after carbonic acid solution immersion

2.2 抗压强度

砂浆试件不同浸泡龄期的抗压强度变化如图 7 所示。从图 7 可看出, 碳化养护提高了试件的抗压强度, 并随着碳化养护时间的增加, 试件的抗压强

度也随之增加。对比 NC28 的抗压强度 51 MPa, AC7、AC14、AC28 和 AC14-14 的强度分别为 54、61、68 MPa 和 65 MPa, 分别提高了 7%、21%、35% 和 27%。另外, 后续饱和和石灰水养护能进一步促进砂浆抗压强度的上升, AC14-14 比 AC14 的强度增长多 7%, 这与未水化完全的硅酸三钙(C_3S)和硅酸二钙(C_2S)继续水化^[35]有关。

试件的抗压强度随着浸泡时间的增加均呈先增加后降低的趋势。浸泡 15 d 后, 试件的抗压强度都有所提高。浸泡 30 d 后, 试件的抗压强度开始随着浸泡时间的增加而降低。浸泡 90 d 后, NC28、AC7、AC14、AC28 和 AC14-14 试件的抗压强度分别为 43、50、56、58、59 MPa, 比未浸泡前的强度分别降低了 15.95%、7.17%、7.81%、15.76%、7.78%, 碳化实验组的剩余抗压强度均高于对照组, 其中 NC28 的强度下降比例最大, 这表明碳化养护能降低碳酸水溶液的早期腐蚀速率。

经过 90 d 的浸泡后, 在不同碳化养护时间的实验组中, AC7 的剩余抗压强度最低, 而 AC14 的剩余抗压强度略低于 AC28。对比抗压强度的最终下降比例可以发现, AC7 和 AC14 的强度降低比例差别较小(7.17%和 7.81%), 但 AC28 的强度下降比例达到了 15.75%, 是 AC7 和 AC14 的 2 倍。因此, 从剩余强度和最终强度下降比例两方面综合分析, AC14 的抗碳酸水溶液腐蚀性能最优, 这与腐蚀深度的分析结果一致。在碳化实验组中, 造成 AC28 强度下降严重的原因可能是碳化养护时间过长, 使得试件表层碳化过度, 导致 C-S-H 凝胶脱钙, 表层的致密性降低。²⁹Si-NMR 测试结果表明水泥熟料随着碳化程度的增加, 硅胶的含量相应提高, 而 C-S-H 凝胶的含量则相应降低^[36–38], 碳化导致的 C-S-H 凝

胶脱钙会影响水泥基材料内部的粘结性。在相同养护龄期不同养护制度的实验组中, AC14-14 的剩余抗压强度略高于 AC28。对比抗压强度的最终下降比例可以发现, AC28(15.75%) 的强度下降比例是 AC14-14(7.78%) 的 2 倍。因此, 从剩余强度和最终强度下降比例两方面综合分析, AC14-14 的抗碳酸水溶液腐蚀性能最优, 这与腐蚀深度的分析结果一致, 表明适当的碳化养护后继续饱和石灰水养护可以明显提升水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能。

2.3 产物组成与微观结构

2.3.1 XRD 分析

通过 XRD 测试对净浆试件在碳酸水溶液浸泡前后的物相进行定性定量分析, 结果如图 8、图 9 和表 4 所示。从图 8a 可以看到, 未浸泡前的试件中可以明显观察到硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、氢氧化钙(CH)和碳酸钙($CaCO_3$)的衍射峰, 方解石的特征峰出现在 $2\theta=22^\circ$, 29.4° , 47.4° 和 48.5° , 文石和球霏石的特征峰分别出现在 $2\theta=26.2^\circ$ 和 $2\theta=24.8^\circ$ ^[39-41], 碳酸钙主要以方解石的特征峰为主。另外, 随着碳化养护时间的增加, 碳酸钙的衍射峰强度增强。

对照组试件的 CH 、 C_3S 和 C_2S 随着浸泡时间的

增加逐渐减少, 浸泡 60 d 后基本消耗完毕, $CaCO_3$ 的含量则随之增加, 这是归因于 CH 、 C_3S 和 C_2S 在碳酸水溶液的腐蚀下生成 $CaCO_3$ 使其含量上升。浸泡 90 d 后, $CaCO_3$ 含量明显下降, 这是因为 CH 、 C_3S 和 C_2S 在碳酸水溶液的腐蚀下消耗完毕, 而腐蚀产物 $CaCO_3$ 在碳酸水溶液的腐蚀下脱钙生成可溶的 $Ca(HCO_3)_2$, 造成钙溶出, 这一阶段还伴随着 $C-S-H$ 凝胶的脱钙^[42-43]。

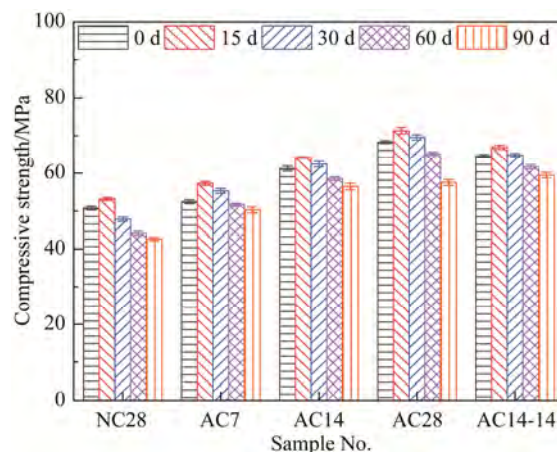


图 7 碳酸水溶液浸泡后砂浆的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of mortar after carbonic acid solution immersion

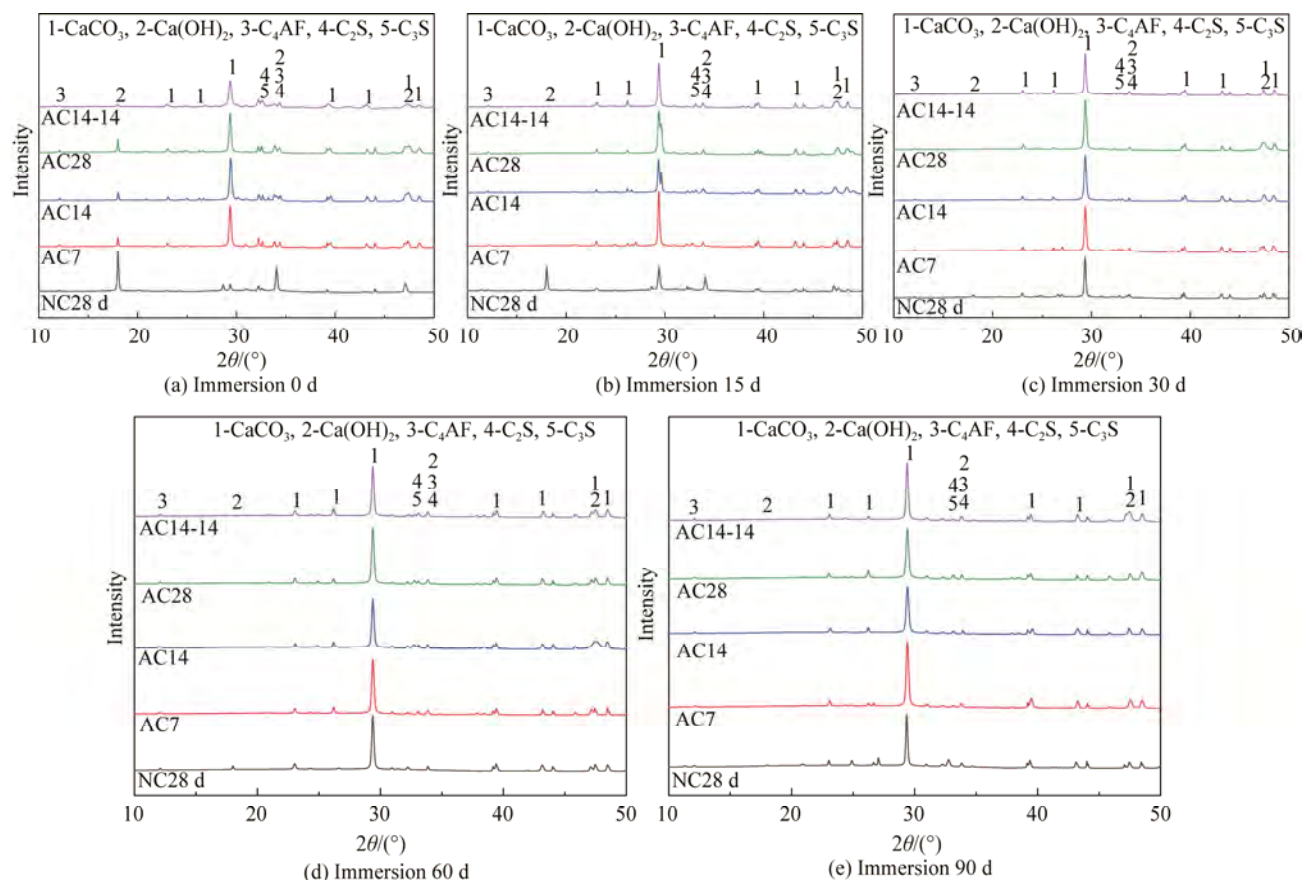


图 8 碳酸水溶液浸泡后净浆样品的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of cement paste after carbonic acid solution immersion

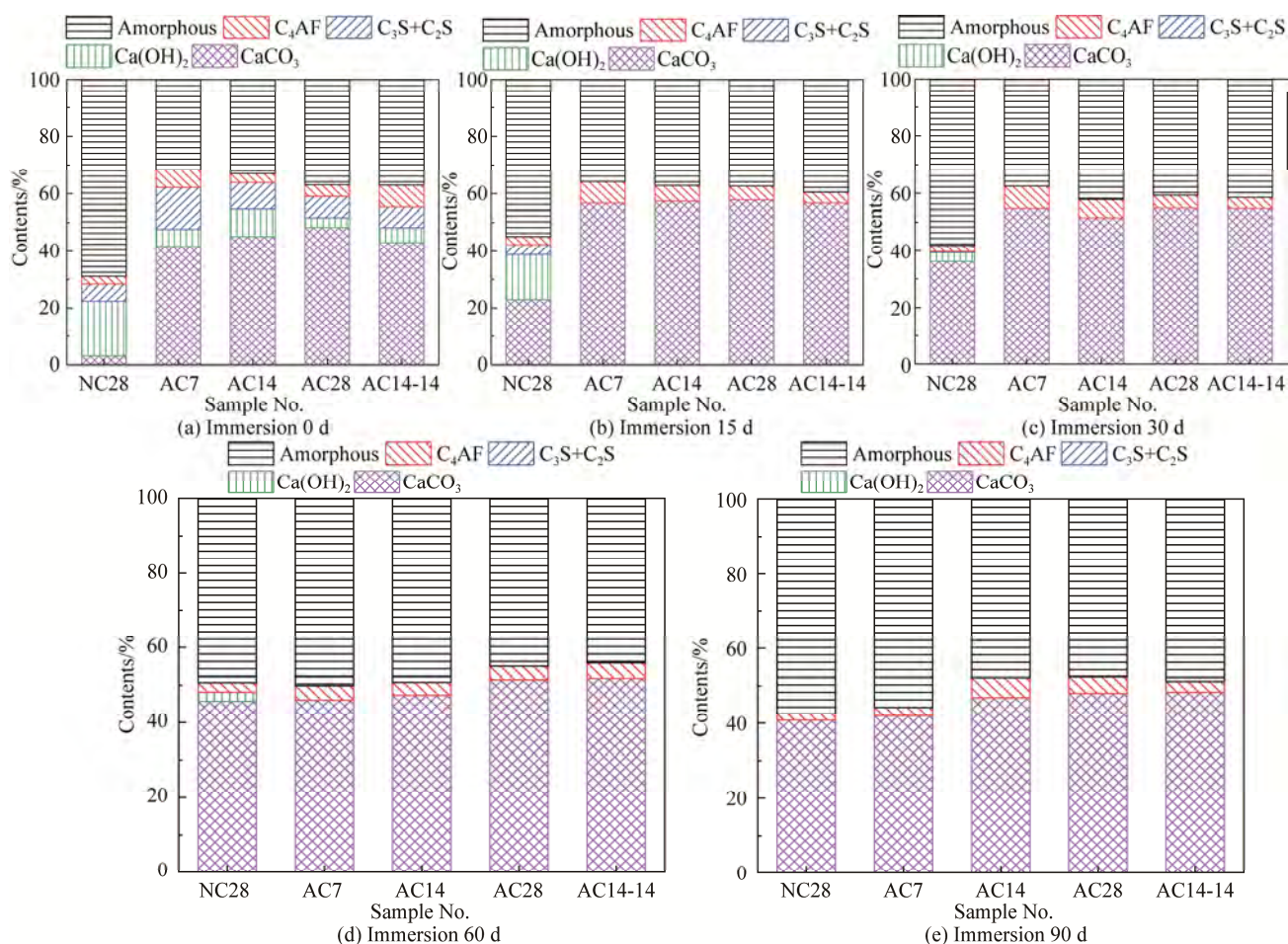


图9 碳酸水溶液浸泡后净浆的各物相含量

Fig. 9 Various phase contents of cement paste after carbonic acid solution immersion

浸泡 15 d 后, 碳化组试件的 C_3S 、 C_2S 和 CH 衍射峰强度均明显降低, 基本反应完毕。一方面是 C_3S 和 C_2S 在浸泡前期继续水化造成的; 另一方面是 C_3S 、 C_2S 和 CH 被碳酸水溶液腐蚀, 生成 $CaCO_3$ 和不定型硅胶造成的。浸泡前期, 虽然表层的 $CaCO_3$ 在碳酸水溶液的腐蚀下直接溶解脱钙, 但 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀反应速率更快, 生成的 $CaCO_3$ 和不定型硅胶填充了试件的孔隙, 这是造成试件在浸泡 15 d 后抗压强度上升的主要原因。另外, 随着浸泡时间的增加, 净浆中的 $CaCO_3$ 的衍射峰强度先增强后降低, $CaCO_3$ 含量在浸泡 30 d 后开始下降, 这归因于试件表层的 C_3S 、 C_2S 和 CH 被碳酸水溶液腐蚀完, 而表层的 $CaCO_3$ 继续被腐蚀, 生成可溶的 $Ca(HCO_3)_2$, 导致钙溶出, 这也是试件的抗压强度先上升后下降的原因, 这一阶段还伴随着 C-S-H 凝胶的脱钙^[42-43]。此外, 从表 4 还可以发现, 实验组浸泡 90 d 后的 $CaCO_3$ 含量均高于对照组, 表明碳化养护能够减少水泥基材料在碳酸水溶液腐蚀中钙离子的溶出^[16-17]。

对于碳化养护的实验组, 碳酸水溶液腐蚀早期以 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀为主, 伴随 $CaCO_3$ 的脱钙,

该阶段持续时间短暂, 发生在浸泡 15 d 前; 之后开始以 $CaCO_3$ 的脱钙为主, 伴随 C-S-H 凝胶的脱钙, 碳酸水溶液腐蚀过程中主要以碳化产物 $CaCO_3$ 的脱钙为主。对照组的腐蚀产物 $CaCO_3$ 主要以方解石和球霏石为主, 碳化养护实验组主要是以方解石和文石为主。

表 4 XRD Rietveld 结果中净浆的 $CaCO_3$ 含量Table 4 $CaCO_3$ content of cement paste in XRD Rietveld results

Immersion time/d	Mass fraction w/%				
	NC28	AC7	AC14	AC28	AC14-14
0	3.1	41.7	45.1	48.4	43.1
15	23.0	56.8	57.4	57.9	56.8
30	36.2	54.7	51.5	54.8	54.7
60	45.7	46.0	47.3	51.4	51.8
90	40.8	42.0	46.8	48.0	48.3

w is mass fraction.

2.3.2 TG 分析 净浆试件在碳酸水溶液浸泡前后的热重分析曲线如图 10 所示。从热重曲线可以看出碳酸钙在 500~950 °C 有 2 个分解峰, 其中 500~650 °C 时主要是结晶差的 $CaCO_3$ 晶体和无定型 $CaCO_3$ 的分解, 650~950 °C 时主要是结晶好的 $CaCO_3$ 晶体的分解^[12], 两类 $CaCO_3$ 的含量如图 11 所示。

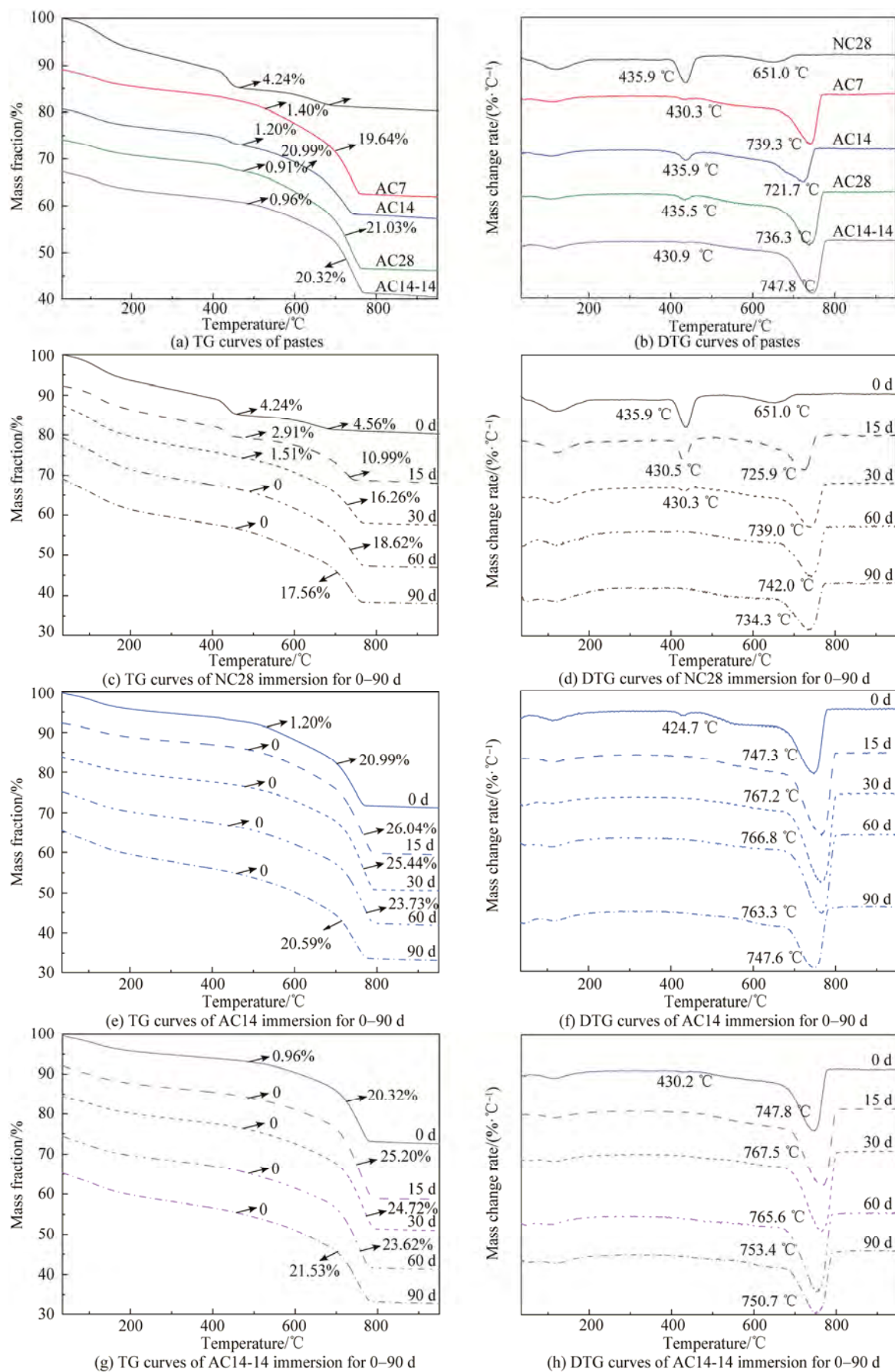
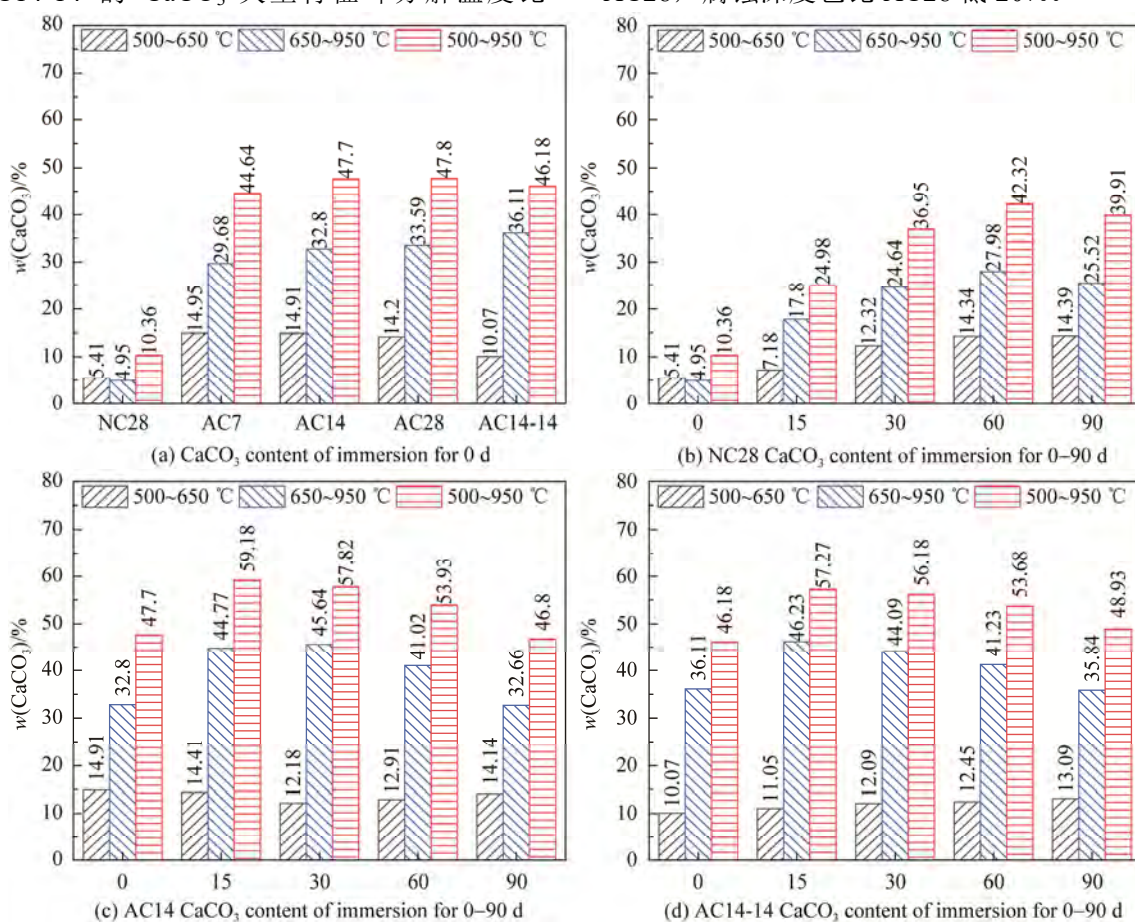


图 10 碳酸水溶液浸泡后净浆的 TG-DTG 曲线

Fig. 10 TG-DTG curves of cement paste after carbonic acid solution immersion

碳酸钙含量随着碳化养护时间的增加而增加。在相同养护龄期不同养护制度的实验组中, AC14-14 表层的 CaCO_3 含量略微低于 AC28, 但 AC14-14 在 650~950 °C 温度段的 CaCO_3 含量比 AC28 的要高, 表明 AC14-14 在后续饱和石灰水养护中 CaCO_3 的结晶度得到优化^[26, 29], 减少了结晶差的 CaCO_3 晶体和无定型 CaCO_3 的含量, 图 10b 中 AC14-14 的 CaCO_3 失重特征峰分解温度比

AC28 的要高也证明了这一点。后续水化使 AC14-14 的 CaCO_3 结晶度得到优化并生成的更多 C-S-H 凝胶, 这提高了试件的抗压强度和致密性, 降低了 CaCO_3 的溶解速率和碳酸水溶液向内扩散的速率, 从而阻碍碳酸水溶液的腐蚀, 减少了 AC14-14 在碳酸水溶液腐蚀后的强度损失, 使 AC14-14 在浸泡结束后的强度下降比例远小于 AC28, 腐蚀深度也比 AC28 低 20%。



w is mass fraction.

图 11 TG 结果中净浆的 CaCO_3 含量

Fig. 11 CaCO_3 content of cement paste in TG results

碳化养护实验组的 CaCO_3 含量随着浸泡时间的增加均呈先增加后减少的趋势, CaCO_3 含量的变化规律基本一致。浸泡 15 d 后, CaCO_3 含量增加, 这是因为在浸泡前期以 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀为主。浸泡 30 d 后, CaCO_3 含量开始减少, 结合图 9c 的 XRD Rietveld 定量分析结果, 这归因于 C_3S 、 C_2S 和 CH 在碳酸水溶液的腐蚀下基本消耗完毕, 开始以 CaCO_3 的溶解脱钙反应为主。通过图 11 和表 4, 对比 TG 和 XRD Rietveld 定量的 CaCO_3 含量, 发现两者 CaCO_3 的质量分数相差大多在 5% 以内, 两者的定量结果和变化规律能较好的对应, 而且 XRD Rietveld 定量的 CaCO_3 含量一般比 TG 的要低, 这

是因为 TG 能测到无定型的 CaCO_3 , 所以 TG 所测的结果要略微高于 XRD 所测的。值得注意的是, NC28 的 CaCO_3 含量在浸泡 60 d 前是增加的, 结合图 9d 的 XRD Rietveld 定量分析结果, 发现 NC28 在浸泡 60 d 后还存在 CH, 而 CH 的溶解速率比表层的腐蚀产物 CaCO_3 的溶解要快, 所以比碳化实验组的 CaCO_3 含量降低时间要晚。但对比浸泡 90 d 后的 CaCO_3 含量可以发现, 实验组的 CaCO_3 含量均高于对照组的, 表明碳化养护可以减少钙离子的溶出^[16-17], 与 XRD 的分析结果一致。

2.3.3 孔结构变化 碳酸水溶液浸泡前后砂浆试件的孔结构分布如图 12 和表 5 所示。从图 12 可以看出,

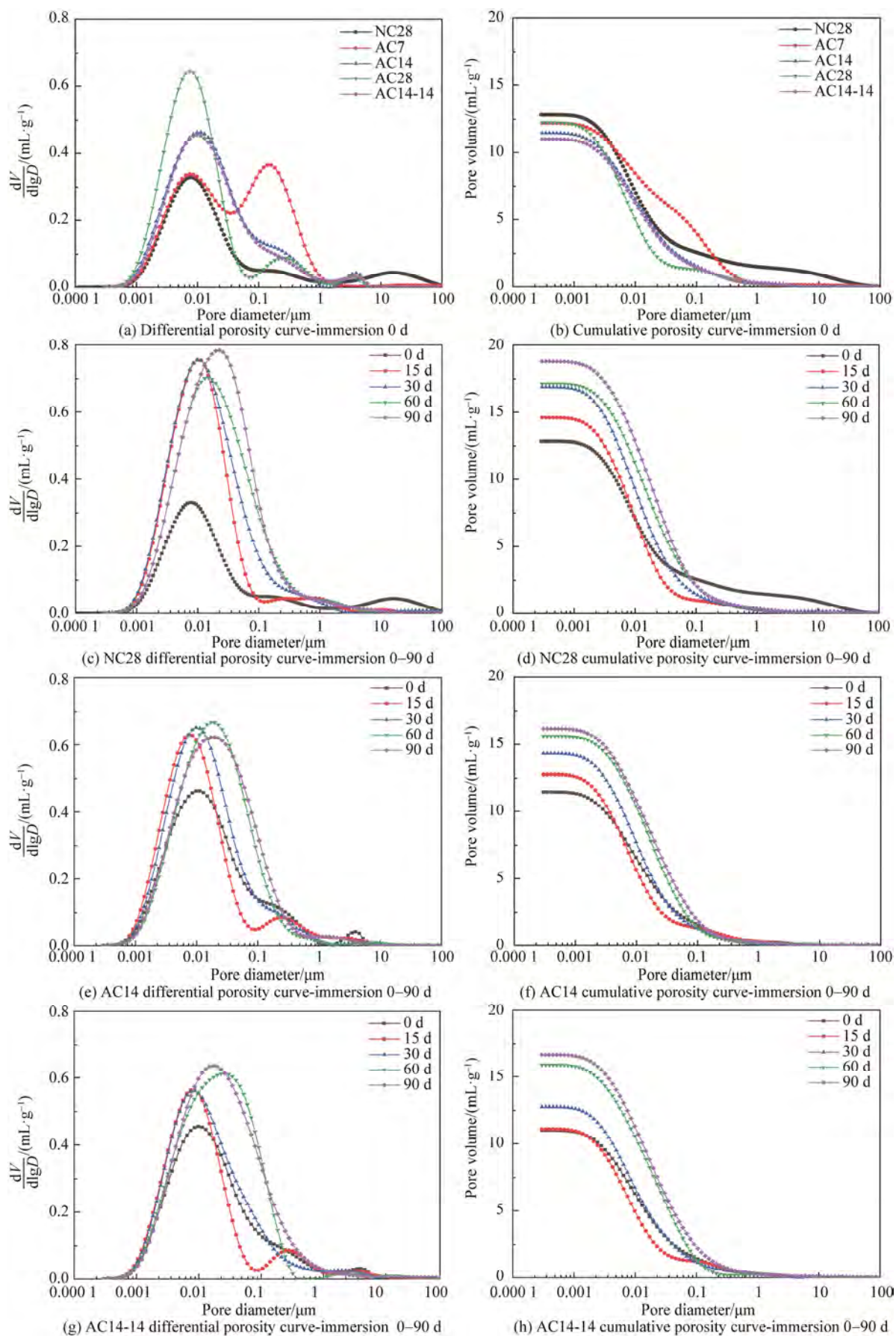


图 12 碳酸水溶液浸泡后砂浆试件的孔结构变化

Fig. 12 Changes in pore structure of mortar after carbonic acid solution immersion

表 5 砂浆试件孔结构参数
Table 5 Parameters of mortar pore structure

Immersion time/d	Group	Porosity/%	Pore size distribution/%				
			<10 nm	10~50 nm	50~100 nm	100~5 000 nm	>5 000 nm
0	NC28	12.84	45.47	30.67	4.06	10.70	9.10
	AC14	11.47	42.69	35.36	7.49	14.22	0.20
	AC14-14	11.01	42.83	35.61	7.52	13.72	0.32
15	NC28	14.60	50.40	39.37	3.21	6.47	0.55
	AC14	12.77	55.39	31.26	2.61	10.47	0.26
	AC14-14	11.12	55.20	31.57	1.83	10.85	0.55
30	NC28	16.88	44.55	38.66	7.54	8.32	0.93
	AC14	14.31	45.96	37.86	6.64	9.25	0.29
	AC14-14	12.76	47.10	34.95	7.95	9.81	0.18
60	NC28	17.14	33.94	41.22	11.54	13.25	0.05
	AC14	15.64	33.41	44.16	12.47	9.24	0.73
	AC14-14	15.90	33.30	41.16	14.97	9.92	0.65
90	NC28	18.77	31.07	43.63	13.00	11.76	0.55
	AC14	16.18	32.89	40.77	13.41	12.90	0.03
	AC14-14	16.67	32.11	39.81	12.88	14.43	0.77

碳化养护可以使试件的孔隙率降低。这是归因于碳化养护过程中 C_3S 、 C_2S 和 CH 碳化生成的 $CaCO_3$ 能填充水泥基体的孔隙,使得水泥基材料的结构更加致密,孔径得到细化^[5, 35, 44]。

水泥基材料中的孔按照孔径大小可以划分为凝胶纳米孔(<10 nm)、细毛细孔(10~50 nm)、中毛细孔(50~100 nm)、大毛细管孔(100~5 000 nm)和大孔(>5 000 nm)^[45]。依据表 5 可以发现,碳化养护对水泥基材料的细化集中在大毛细管孔和大孔,使大毛细管孔和大孔的数量减少,细毛细孔和中毛细孔的数量增加,提高了试件的抗渗性能和耐久性^[11–12, 46]。

对照组和实验组的砂浆试件孔隙率随着浸泡时间的增加均呈上升的趋势,孔隙率提高了 4.67%~6.70%。50 nm 以下的凝胶孔和细毛细孔的比例随着浸泡时间的增加呈先增加后减少的趋势,50 nm 以上的中毛细孔、大毛细管孔和大孔的比例则呈先减少后增加的趋势。XRD 和 TG 的分析结果表明,在浸泡前期,腐蚀产物 $CaCO_3$ 和无定型硅胶填充了孔隙,使试件的抗压强度提高,同时伴随着 $CaCO_3$ 的溶解脱钙,这也是孔隙率增加,但凝胶孔和细毛细孔的比例也增加的原因;当 C_3S 、 C_2S 和 CH 消耗完时,腐蚀反应开始以 $CaCO_3$ 的溶解脱钙为主^[28],进一步腐蚀生成可溶的 $Ca(HCO_3)_2$,导致钙溶出,这使得试件的孔结构劣化,孔隙率增大,导致试件的强度下降,表层开始剥落,凝胶孔和细毛细孔的比

例开始下降的时间与 XRD 和 TG 中 $CaCO_3$ 含量降低的时间一致也证明了这一点。

2.3.4 微观形貌 图 13 为不同样品浸泡前后的微观形貌和能谱分析图。NC28 未浸泡前,试件存在大量的板状 $Ca(OH)_2$ 。碳化养护后的碳化产物如图 13d、图 13e、图 13g、图 13h 所示,基体中基本没有观察到典型的 $Ca(OH)_2$,出现了大量棱柱体形的 $CaCO_3$, $CaCO_3$ 包裹着 C-S-H 凝胶和其他水化产物,在 C-S-H 凝胶的表层形成致密的碳酸钙层,根据此形貌结合 XRD、TG 分析和文献可推断出碳化水泥试件中此种晶型为方解石^[38, 47]。在相同养护龄期不同养护制度的实验组中,AC14-14 的方解石产物更为致密,表明后续饱和石灰水养护有利于提高 $CaCO_3$ 的结晶度,验证了 TG 的分析结论。

NC28 在浸泡 90 d 后的微观形貌如图 13j、图 13k 所示, $Ca(OH)_2$ 腐蚀后形成的 $CaCO_3$ 较为松散,试件的结构较为疏松,形成较多的微裂缝,导致碳酸水溶液向内扩散的速率较快。碳化养护后形成的致密 $CaCO_3$ 层填充了试件的孔隙,其中含有大量的方解石,方解石比 $Ca(OH)_2$ 的溶解速率更慢,而且方解石密实的包裹着 C-S-H 凝胶, $CaCO_3$ 层的存在又减少了 C-S-H 凝胶与碳酸水溶液的接触,从而降低碳酸水溶液的腐蚀速率。浸泡 90 d 后,AC14 和 AC14-14 的微观形貌并未有明显的微裂缝。

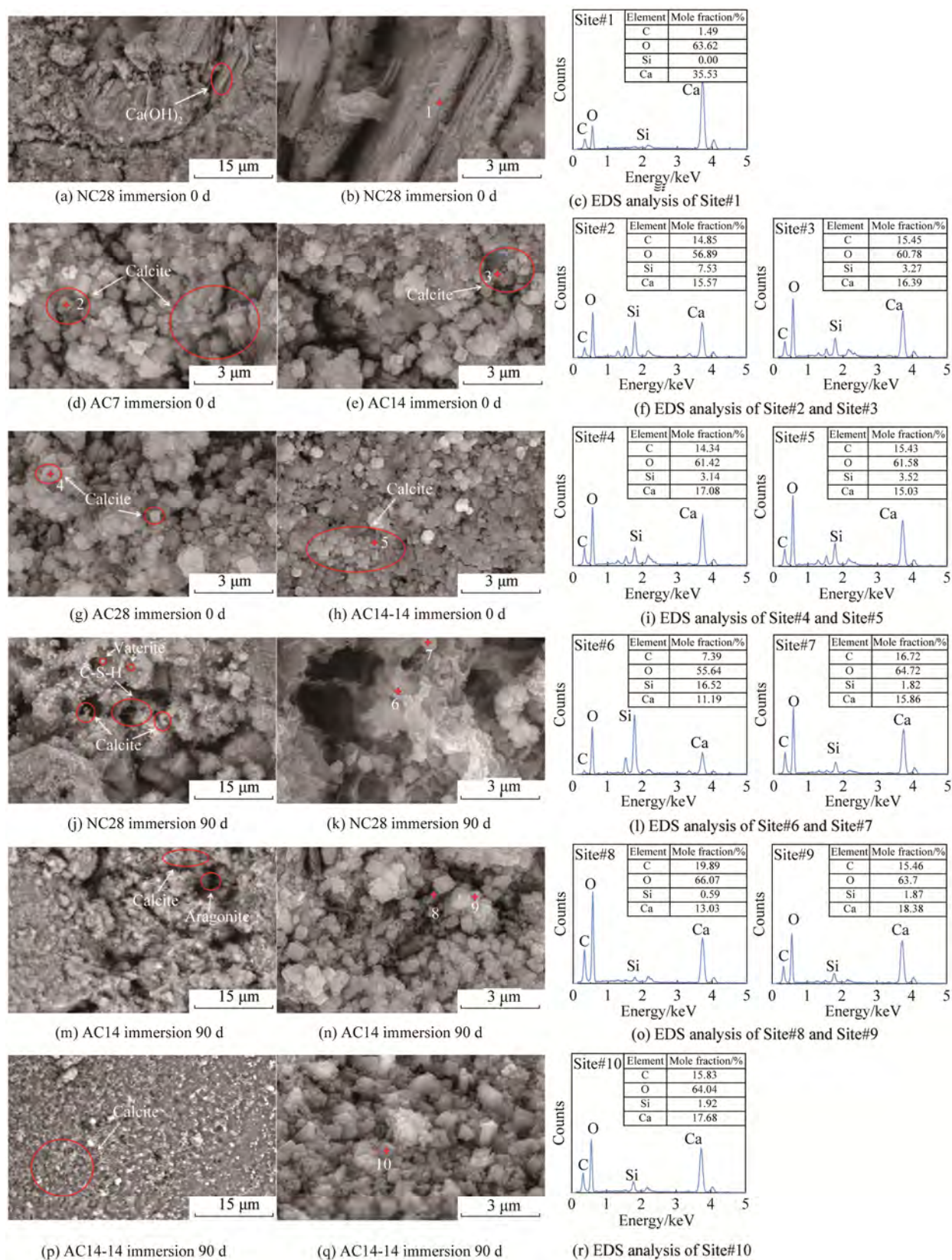


图 13 水泥试件浸泡前后的 SEM-EDS 观察分析结果

Fig. 13 SEM-EDS examination of cement specimens before and after immersion

3 讨论

对于未碳化养护的对照组, 在碳酸水溶液的腐

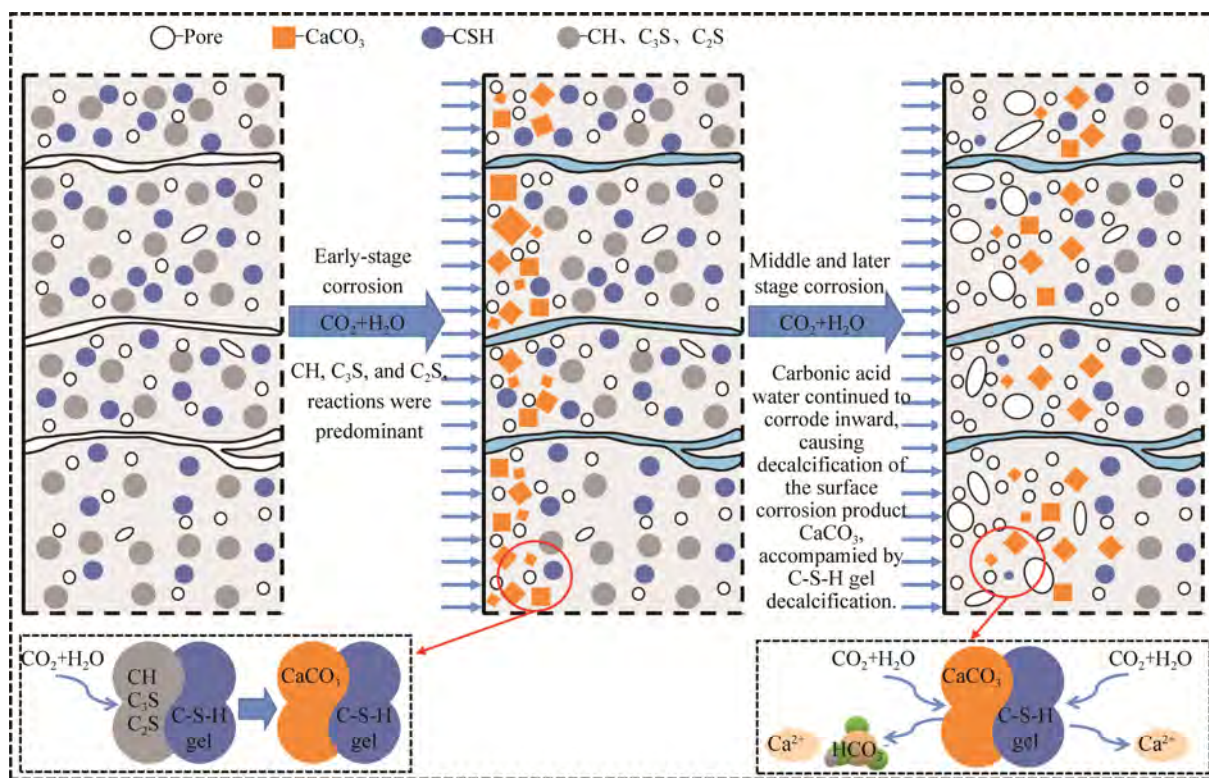
蚀下, 早期主要以 CH 腐蚀生成 CaCO_3 为主, 如反应式(3), 还有少量未水化的水泥熟料 C_3S 、 C_2S 也被腐蚀, 如反应式(4)~式(5)。XRD 和 TG 的结果也

表明,随着浸泡龄期的增加,试件表层的 CH、 C_3S 和 C_2S 含量逐渐降低,到浸泡 60 d 时消耗完毕。腐蚀深度随着浸泡时间的增加而增加,碳酸水溶液继续向内扩散,腐蚀内部的 CH、 C_3S 和 C_2S ,而最外层的 $CaCO_3$ 脱钙,生成可溶的 $Ca(HCO_3)_2$,该阶段还伴随着 C-S-H 凝胶的脱钙。浸泡 15 d 后,试件表层的碳酸钙含量增加了 14.61%,50 nm 以下的凝胶孔和细毛细孔的比例增加了 13.63%,试件的强度增加了 4.75%。浸泡 30 d 后,试件最外层的碳酸钙脱钙,50 nm 以下的凝胶孔和细毛细孔的比例也开始减少,50 nm 以上的中毛细孔、大毛细管孔和大孔的比例开始增加,试件的强度开始下降,且随着最外层碳酸钙的逐渐溶解脱钙,试件的强度也逐渐下降。浸泡 90 d 后,试件表层 50 nm 以下的凝胶孔和细毛细孔的比例减少了 15.07%,试件的强度下降了 15.95%。

碳化养护后,虽然试件外层会形成致密的碳化层,但还存在少量的 C_3S 、 C_2S 和 CH,因此浸泡前期主要以 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀为主,在碳酸水溶液的腐蚀下生成 $CaCO_3$ 和不定型硅胶,如反应式(3)~式(5)。XRD 和 TG 的结果也表明,碳化养护后的试件浸泡 15 d 后表层的 $CaCO_3$ 含量增加了 10.43%~11.48%, C_3S 、 C_2S 和 CH 则基本消耗完毕。由于腐蚀产物填充试件的孔隙,50 nm 以下的凝胶

孔和细毛细孔的比例增加了 3.19%~8.61%,使试件的强度增加了。当试件表层的 C_3S 、 C_2S 和 CH 消耗完毕后,碳酸水溶液继续与 $CaCO_3$ 反应,生成可溶的 $Ca(HCO_3)_2$,如反应式(6),导致钙离子的溶出。XRD 和 TG 的结果也表明,浸泡 30 d 后试件表层的 $CaCO_3$ 含量开始下降,这使得试件的孔结构劣化,孔隙率继续增大,50 nm 以上的中毛细孔、大毛细管孔和大孔的比例也开始增加,使试件的强度开始下降,该阶段还伴随着 C-S-H 凝胶的脱钙,如反应式(7)。浸泡 90 d 后,试件表层的碳酸钙含量减少了 6.61%~12.39%,50 nm 以下的凝胶孔和细毛细孔的比例降低了 13.00%~24.96%,试件的强度下降了 7.17%~15.76%。

图 14 是对照组和碳化养护实验组在碳酸水溶液腐蚀下的腐蚀机理图。实验组起始抗压强度和孔隙率均优于对照组,表明碳化养护使得结构更加致密,可以阻碍碳酸水溶液向内扩散的速率。通过微观形貌图 13d、图 13e、图 13g、图 13h,发现 $CaCO_3$ 层包裹着 C-S-H 凝胶,在 C-S-H 凝胶外面形成致密保护层,有效减少 C-S-H 凝胶与碳酸水溶液的接触,减少钙离子的溶出;与对照组相比,通过图 13j 和图 13k 所示, $Ca(OH)_2$ 腐蚀后形成的 $CaCO_3$ 较为松散,与 C-S-H 凝胶混合在一起,并无保护作用。碳化养护可以有效提高水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能,使 90 d 的腐蚀深度降低了 51%~68%。



(a) Corrosion mechanism of the control groups

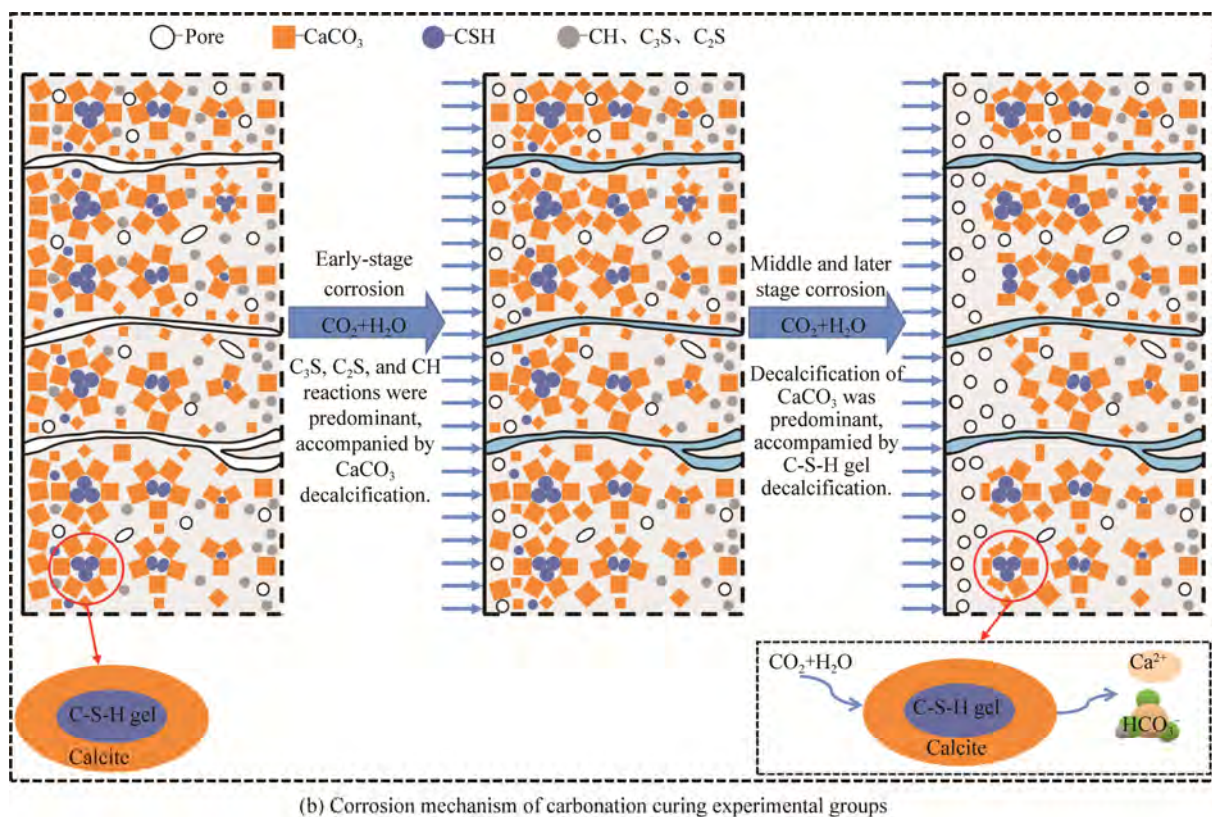
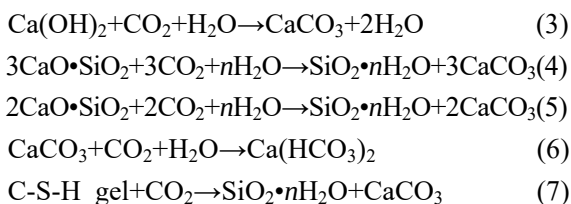


图 14 水泥基材料在碳酸水溶液中的腐蚀机理

Fig. 14 Corrosion mechanism of cement-based materials under carbonic acid water



4 结论

1) 水泥砂浆试件在碳酸水溶液腐蚀过程中, 抗压强度均呈先增加后减少的趋势, 浸泡 90 d 结束后, 碳化养护实验组均优于对照组。碳化养护减轻了在碳酸水溶液腐蚀早期的强度损失, 但无法改变后期试件结构劣化的趋势。

2) 碳酸水溶液腐蚀前期, 以 C_3S 、 C_2S 和 CH 的腐蚀为主, 伴随 CaCO_3 的脱钙; 腐蚀中后期, 以 CaCO_3 的脱钙为主, 伴随 C-S-H 凝胶的脱钙。在碳酸水溶液腐蚀过程中, 碳酸钙的含量均呈先增加后减少的趋势, 腐蚀产物主要以方解石和球霏石为主, 但碳化养护的试件主要以方解石和文石为主。

3) 碳化产物方解石填充了孔隙, 使得结构更加致密, 从而阻碍碳酸水溶液向内的扩散速率; 另外, 致密且溶解速率更慢的方解石层包裹着 C-S-H 凝胶, 减少了钙的溶出。碳化养护从这两方面减缓了碳酸水溶液的腐蚀速率, 提高了水泥基材料的抗碳

酸水溶液腐蚀性能, 使得砂浆试件浸泡 90 d 后的腐蚀深度降低了 51%~68%。

4) 适当的碳化养护后继续水养更有利于水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀。这主要是由于后续水养使孔隙率明显降低, 促进孔径细化, 并优化 CaCO_3 的结晶度, 减少了钙的溶出, 降低碳酸水溶液向内扩散的速率, 使水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能更好。

参考文献:

- [1] SHI C, WANG D, HE F, et al. Weathering properties of CO_2 -cured concrete blocks[J]. Resour Conserv Recycl, 2012, 65: 11–17.
- [2] ZHAN B, CHISUN P, SHI C. CO_2 curing for improving the properties of concrete blocks containing recycled aggregates[J]. Cem Concr Compos, 2013(42): 42.
- [3] ZHAN B, POON C S, LIU Q, et al. Experimental study on CO_2 curing for enhancement of recycled aggregate properties[J]. Constr Building Mater, 2014, 67: 3–7.
- [4] 史才军, 何平平, 涂贞军, 等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 996–1004.
SHI Caijun, HE Pingping, TU Zhenjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(8): 996–1004.
- [5] PAN X, SHI C, HU X, et al. Effects of CO_2 surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2017, 154(15): 1087–1095.
- [6] LU B, HE P, LIU J, et al. Microstructure of Portland cement paste subjected to different CO_2 concentrations and further water curing[J]. J CO_2 Uti, 2021, 53: 101714.

- [7] MAHOUTIAN M, SHAO Y. Production of cement-free construction blocks from industry wastes[J]. *J Cleaner Prod*, 2016, 137: 1339–1346.
- [8] ROSTAMI V, SHAO Y, BOYD A J. Durability of concrete pipes subjected to combined steam and carbonation curing[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(8): 3345–3355.
- [9] ZHANG D, SHAO Y. Early age carbonation curing for precast reinforced concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 113: 134–143.
- [10] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J. Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production[J]. *J Mater Civ Eng*, 2012, 24(9): 1221–1229.
- [11] SONG B, LIU S, HU X, et al. Compressive strength, water and chloride transport properties of early CO₂-cured Portland cement-fly ash-slag ternary mortars[J]. *Cem Concr Compos* 2022, 134: 104786.
- [12] YUE W, BAO L, XIANG H, et al. Effect of CO₂ surface treatment on penetrability and microstructure of cement-fly ash-slag ternary concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 123: 104194.
- [13] SONG B, HU X, LIU S, et al. Chloride binding of early CO₂-cured Portland cement-fly ash-GGBS ternary pastes[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104793.
- [14] ZHANG D, JAWORSKA B. Effect of Carbonation Curing on Portland Cement MgSO₄ Attack: Laboratory Characterization at 900 Days[J]. *J Mater Civ Eng*, 2021, 33(4): 04021032.
- [15] LI J, WU Z, SHI C, et al. Durability of ultra-high performance concrete – A review[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 255: 119296.
- [16] WATANABE K, YOKOZEKI K, ASHIZAWA R, et al. High durability cementitious material with mineral admixtures and carbonation curing[J]. *Waste Manag*, 2006, 26(7): 752–757.
- [17] CHEN T, GAO X. How carbonation curing influences ca leaching of Portland cement paste: Mechanism and mathematical modeling[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(12): 7755–7767.
- [18] 潘洪科, 杨林德, 黄慷. 公路隧道偏压效应与衬砌裂缝的研究[J]. *岩石力学与工程学报*, 2005(18): 3311–3315.
PAN Hongke, YANG Linde, HUANG Kang. *Chin J Rock Mech Eng* (in Chinese), 2005(18): 3311–3315.
- [19] 莫海鸿, 邓飞皇, 王军辉. 营运期地铁盾构隧道动力响应分析[J]. *岩石力学与工程学报*, 2006(S2): 3507–3512.
MO Haihong, DENG Feihuang, WANG Junhui. *Chin J Rock Mech Eng* (in Chinese), 2006(S2): 3507–3512.
- [20] 许振浩, 李术才, 李利平, 等. 一种典型的岩溶隧道衬砌压裂突水灾害成因与防治[J]. *岩石力学与工程学报*, 2011, 30(7): 1396–1404.
XU Zhenhao, LI Shucai, LI Liping, et al. *Chin J Rock Mech Eng* (in Chinese), 2011, 30(7): 1396–1404.
- [21] ALIJA S, TORRIJO F J, QUINTA-FERREIRA M. Geological engineering problems associated with tunnel construction in karst rock masses: The case of Gavarres tunnel (Spain)[J]. *Eng Geol*, 2013, 157: 103–111.
- [22] B S H Y A, A Y F Y, B T S Z A, et al. Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics - ScienceDirect[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 91: 39–46.
- [23] ZHANG Rongting, LIU Zaihua, HUANG Jingjin, et al. Overview of 30 years of research on solubility trapping in Chinese karst[J]. *Earth-Sci Rev*, 2015, 146: 183–194.
- [24] LI C, WU M, CHEN Q, et al. Chemical and mineralogical alterations of concrete subjected to chemical attacks in complex underground tunnel environments during 20–36 years[J]. *Cem Concr Compos*, 2018, 86: 139–159.
- [25] BÉRUBÉ M-A, FRENETTE J, RIVEST M, et al. Measurement of the alkali content of concrete using hot-water extraction[J]. *Cem Concr Aggreg*, 2002, 24(1): 28–36.
- [26] NATKUNARAJAH K, MASILAMANI K, MAHESWARAN S, et al. Analysis of the trend of pH changes of concrete pore solution during the hydration by various analytical methods[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106780.
- [27] LU C-F, WANG W, LI Q-T, et al. Effects of micro-environmental climate on the carbonation depth and the pH value in fly ash concrete[J]. *J Clean Prod*, 2018, 181: 309–317.
- [28] RIMMELÉ G, BARLET-GOUÉDARD V, PORCHERIE O, et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(8–9): 1038–1048.
- [29] SHI C, ZOU Q, HE F. Study on CO₂ curing kinetics of concrete[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(7): 1179–1184.
- [30] SHI C, LIU M, HE P, et al. Factors affecting kinetics of CO₂ curing of concrete[J]. *J Sustain Cem Based Mater*, 2012, 1(1/2): 24–33.
- [31] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 科学出版社, 2014.
- [32] A Z L, B S L. Carbonation resistance of fly ash and blast furnace slag based geopolymer concrete-Science Direct[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 163: 668–680.
- [33] DUGUID A, SCHERER G W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine[J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(3): 546–560.
- [34] BARLET-GOUÉDARD V, RIMMELÉ G, PORCHERIE O, et al. A solution against well cement degradation under CO₂ geological storage environment[J]. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2009, 3(2): 206–216.
- [35] HE P P, SHI C J, TU Z J, et al. Effect of further water curing on compressive strength and microstructure of CO₂-cured concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 72: 80–88.
- [36] CHANG J, FANG Y F, SHANG X P. The role of beta-C₂S and gamma-C₂S in carbon capture and strength development[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(10): 4417–4424.
- [37] SHTEPENKO O, HILLS C, BROUGH A, et al. The effect of carbon dioxide on β-dicalcium silicate and Portland cement[J]. *Chem Eng J*, 2006, 118(1/2): 107–118.
- [38] ZHAN Baojian, DONG Xingxuan, POON Chi Sun, et al. Characterization of C-S-H formed in coupled CO₂-water cured Portland cement pastes[J]. *Mater Struct*, 2018, 51: 92.
- [39] LU B, SHI C, ZHANG J, et al. Effects of carbonated hardened cement paste powder on hydration and microstructure of Portland cement[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 699–708.
- [40] ZHAN B J, DONG Xingxuan, POON Chi et al. Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 97: 78–88.
- [41] TU Zhenjun, SHI Caijun, NIMA Farzadnia. Effect of Limestone Powder Content on the Early-Age Properties of CO₂-Cured Concrete[J]. *J Mater Civ Eng*, 2018, 30(8). doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002232.
- [42] GROVES G W, RODWAY D I, RICHARDSON I G. The carbonation of hardened cement pastes[J]. *Adv Cem Res*, 1990, 3(11): 117–125.
- [43] VILLAIN G, THIERY M, PLATRET G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(8): 1182–1192.
- [44] TU Zhenjun, SHI Caijun, HE Pingping, et al. Effects of CaCO₃ Powder and Subsequent Water Curing on Compressive Strength and Microstructure of CO₂-cured Concrete[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2016. DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.2016.08.06.
- [45] LIU J, SHI C, FARZADNIA N, et al. Effects of pretreated fine lightweight aggregate on shrinkage and pore structure of ultra-high strength concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 204: 276–287.
- [46] PAN X. Properties and microstructure of CO₂ surface treated cement mortars with subsequent lime-saturated water curing[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 99: 89–99.
- [47] BAO L, SHI Caijun, HOU Guihua. Strength and microstructure of CO₂ cured low-calcium clinker[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 188: 417–423.