

百年服役后的混凝土宏观和微观性能

韩建国¹, 廉慧珍¹, 郭保林²

(1. 清华大学土木工程系, 北京 100084; 2. 山东省交通科学研究院, 济南 250100)

摘 要: 硅酸盐水泥长龄期服役能力研究, 对于水泥矿物组成控制、混凝土配合比设计、建筑结构运维均具有重要的指导价值。对 1916 年建造于南京的国内首批钢筋混凝土建筑“和记洋行”的钢筋混凝土梁进行钻芯取样。对提取的混凝土芯样进行力学性能、抗渗透性能、微观形貌、化学组成、矿物组成、热稳定性能等测试, 并进行了混凝土配合比的反解析, 旨在探究由硅酸盐水泥制备的混凝土经历百年服役后, 其宏观和微观性能现状以及混凝土性能的演变规律。结果表明: 虽然和记洋行建造时所用混凝土的水灰比较大, 但经历百年的服役历程后, 混凝土的力学性能和抗渗透性能良好。混凝土水化产物中, 除含有常规的 C-S-H 凝胶、CH 晶体、AFt 晶体、AFm 晶体之外, 还含有大量的碳酸钙晶体(包括方解石、文石、球霏石 3 种类型), 说明混凝土在服役历程中逐渐被碳化。经历百年服役历程后, 混凝土中依然含有未水化的 Belite 熟料矿物(水化度为 69.4%), 为混凝土强度的持续提升提供了物质基础, 也说明由硅酸盐水泥制备的混凝土具有超百年的服役能力。

关键词: 硅酸盐水泥; 混凝土; 百年服役; 力学性能; 抗渗透性能; 微观性能

中图分类号: TU528.44 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0016-11

网络出版时间: 2024-11-20



洋行建筑(英文名称: Hugel building)是中国首批钢筋混凝土建筑^[1]; 由中国的建筑公司姚新记营造厂承建, 于 2002 年被列为江苏省文物保护单位^[2]。

和记洋行工厂内的建筑于 2016—2024 年进行加固改造, 加固改造后的建筑维持了原有建筑的钢筋混凝土框架结构, 抗震设防烈度 7 级, 设计使用年限 50 年。本着“修旧如旧”的原则, 加固改造后的建筑也维持了原有的建筑外观和建筑风格。

自 1824 年约瑟夫·阿斯谱丁(Joseph Aspdin)取得波特兰(Portland)水泥的专利作为硅酸盐水泥制备和应用的标志性事件, 迄今已有 200 年的历史。该期间经历了硅酸盐水泥制备工艺和生产规模的多次优化和提升, 以及 Duff A. Abrams 于 1919 年提出的混凝土强度与水灰比关系为标志的现代混凝土配合比设计方法的建立^[3]。和记洋行工厂内的钢筋混凝土建筑建造期间(1915—1922 年), 现代混凝土配合比设计方法尚未在世界范围内建立和推广, 所使用的是经验混凝土配合比设计方法, 如, 水泥、砂、石子三者, 各自堆积状态下的体积比为 1:2:4, 用水量依据新拌混凝土的稠度来调整。由于当时尚未知晓混

凝土强度与水灰比之间的关系, 因此, 混凝土强度和抗渗透性能的调整, 依据水泥、砂、石子三者的比例来进行, 采取 1.0:1.5:3.0 的体积比来提高混凝土的强度和抗渗透性能, 采取 1.0:2.5:5.0 甚至 1:3:6 的体积比来降低混凝土的成本^[4]。1900—1925 年间, 使用经验混凝土配合比设计方法, 世界各地使用钢筋混凝土建造了诸多大型建筑。如, 1903 年建造于美国 Ohio 州 16 层的 Ingalls 钢筋混凝土大厦; 1911 年建造于罗马跨度为 328 英尺的 Risorgimento 大桥; 1915 年建造于意大利的 5 层 Fiat-Lingotti 汽车制造车间; 1924 年建造于法国巴黎 Orly 机场的飞机停机库等^[5-6]。

据和记洋行建设期间当事人回忆, 和记洋行钢筋混凝土楼宇建造用水泥和钢筋均从国外购置^[7]。当时世界范围内, 能大量生产并销售硅酸盐水泥的国家只有英国、德国和美国等少数国家。资料显示: 1900—1926 年, 硅酸盐水泥的生产方式以立窑为主, 水泥细度较大(颗粒较粗)且熟料中 Belite 矿物的含量大于 Alite 矿物的含量, 水泥胶砂 28 d 抗压强度约 20 MPa, 熟料中 Alite(C₃S)矿物含量约 34%, Belite(C₂S)矿物含量约 38%, Celite(C₃A)矿物含量约

收稿日期: 2024-06-22。 修订日期: 2024-07-18。

基金项目: 国家自然科学基金(51678343); 清华大学国强研究院项目(2022GQC0007)。

第一作者: 韩建国(1974—), 男, 博士, 教授级高级工程师。

Received date: 2024-06-22. Revised date: 2024-07-18.

First author: HAN Jianguo (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hanjg@tsinghua.edu.cn

12%, Ferrite(C_4AF)矿物含量约 9%^[8-9]。

自 1824 年开始,在硅酸盐水泥 200 年的制备和应用历史中,土木工程材料、土木工程结构设计、土木工程建造领域的专家一直致力于提升硅酸盐水泥的材料性能、结构安全度和建筑服役寿命。2023 年,世界水泥产量 40.72 亿 t,其中绝大多数是硅酸盐水泥。用硅酸盐水泥制备的混凝土是工程建设领域用量最大的建筑材料,人们已使用混凝土建造了楼宇、桥梁、道路、隧道、矿井、海上采油平台等多种、大量的建筑工程,保障和促进了人类社会的发展。

但迄今为止,关于硅酸盐水泥服役能力和服役过程中的性能演变规律,尚缺乏长龄期、系统的资料和数据。究其原因,是由于硅酸盐水泥投入工程建设的 200 年历史中,能采集到超过百年服役经历的混凝土试样机会稀缺,且缺乏对长龄期服役后混凝土性能的系统研究。

鉴于此,作者利用南京和记洋行内建筑群加固改造契机,对和记洋行钢筋混凝土实体结构上的混凝土进行钻芯取样,并进行百年服役历程后的混凝土宏观和微观性能研究。所得研究结果有助于硅酸盐水泥长龄期服役历程中性能演变机理的理解、有助于混凝土材料的调控和优化,也可为硅酸盐水泥建筑物长龄期性能分析提供借鉴。

1 实验

1.1 样品制备

2016—2024 年,和记洋行作为南京下关滨江风光带的组成部分进入改造建设阶段^[10]。2017 年,建设单位进行和记洋行原有建筑的安全状况评估及部分建筑构件的拆除,并在拆除的钢筋混凝土梁和柱上进行钻芯取样,用于混凝土性能的测试和分析,如图 1 中框出的区域所示。



图 1 和记洋行钢筋混凝土框架上取样位置

Fig. 1 Sampling location on the reinforced concrete frame of Hugee building

测试和分析的混凝土芯样取自和记洋行内的“21 号蛋厂”楼宇,该建筑建造于 1916 年,6 层,长 78.1 m,宽 32.6 m,高 33.2 m^[11],建筑结构采用交叉条形基础、钢筋混凝土框架。从建造的 1916 年至取样的 2017 年,该建筑经历了 100 年的服役历程。

所获得的一个梁芯样如图 2 所示,中部 215 mm 为钢筋混凝土框架中混凝土本体,两端 30 mm 和 40 mm 的砂浆层是建筑运维过程中建造的装饰层。测试和分析对象是中部的混凝土本体。

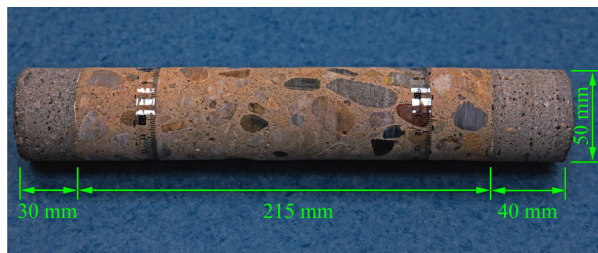


图 2 和记洋行建筑上提取的芯样

Fig. 2 Concrete core sample of Hugee building

1.2 测试方法

1.2.1 力学性能 混凝土芯样的抗压强度和弹性模量,采用高刚度材料试验机进行测试,测试过程中采用恒位移控制方式: 0.3 mm/min。测试用混凝土试样为直径 50 mm,高度 100 mm 的圆柱体。

1.2.2 抗渗透性能 混凝土抗渗透性能测试方法采用 GB/T 50082—2009 的电通量方法。先将直径 100 mm、厚度 50 mm 的混凝土芯样进行真空饱水;然后,将试样安装到电通量测试用夹具中,夹具的一端灌注 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液,另一端灌注 3.0% (质量分数)的 NaCl 溶液;在夹具两端的电极柱上加 DC 60 V 的直流恒压电压并进行持续 6 h 的测试。测试设备的控制程序在测试期间每间隔 5 min 记录 1 次测试时间和回路电流。

1.2.3 配合比 由于年代久远且缺乏资料记载,和记洋行钢筋混凝土建筑建造用混凝土配合比不详。本工作提出混凝土配合比反解析方法来获取和记洋行的混凝土配合比,具体步骤如下:

1) 对混凝土芯样进行目视观察,发现其粗骨料为硅质骨料。图 3 为混凝土芯样侧面展开图,可见,混凝土中的粗骨料为河卵石、石英岩材质;同时,对混凝土芯样中提取的粗骨料颗粒进行表观密度测试,所得结果为 2.64 g/cm³,符合石英岩的理论表观密度(2.65 g/cm³)。

2) 对混凝土芯样中的砂浆部分进行扫描电子显微镜(SEM)观察,并通过 SEM 的能谱(EDS)功能

进行砂浆断面上 Si 元素和 Ca 元素的面扫描, 所得结果如图 4 所示, 砂浆断面上的砂粒断面富含 Si 元素, 水泥浆基体富含 Ca 元素。可知, 混凝土制备所用细骨料是也硅质骨料。



图 3 混凝土芯样侧面展开图

Fig. 3 Panorama image of concrete core specimen

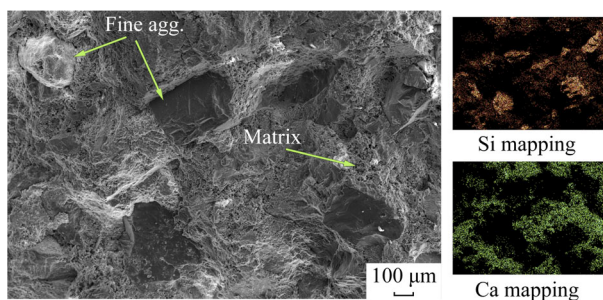


图 4 混凝土中砂浆断面的 EDS 面扫描结果

Fig. 4 EDS mapping image of mortar specimen from concrete

3) 鉴于混凝土中的粗骨料和细骨料均为硅质骨料, 采用 ASTM C1324—20a 方法, 用盐酸与水体积比为 1:4 的盐酸溶液对混凝土芯样中的水泥浆体进行溶解, 实现混凝土芯样中水泥浆体(包括未水化的水泥和水泥的水化产物)与骨料(包括细骨料和粗骨料)的分离, 并确定两者的质量比。具体步骤包括: 测试混凝土芯样的质量和体积, 获得混凝土芯样的体积密度; 破碎混凝土芯样(破碎过程中, 保持粗骨料和细骨料颗粒的完整); 将破碎物进行 50 °C 真空干燥并称重; 将破碎物用盐酸溶液进行溶解, 溶解过程中水泥和水化产物被溶解, 硅质骨料保持完整; 溶解完成后, 使用双层低速滤纸和抽滤瓶对溶液进行真空抽滤; 抽滤完成后对滤渣(含有细骨料和粗骨料)进行 105 °C 真空干燥直至质量恒定; 使用 0.08~5.00 mm 的套筛, 以及 5~25 mm 的套筛, 对干燥后的骨料颗粒进行筛分析, 获得细骨料、粗骨料的颗粒级配, 以及水泥浆体与骨料(包括细骨料和粗

骨料)的质量比。

4) 另取一个混凝土芯样的一部分(从芯样上截取 30 mm 的长度), 对混凝土芯样进行破碎并获得其中的砂浆块体, 用玛瑙研钵对砂浆块体进行研磨并进行 50 °C 真空干燥, 然后用 0.08 mm 方孔筛对研磨后的物质进行筛分, 取 0.08 mm 筛下的物质 2.0 g, 用盐酸与水体积比为 1:4 的盐酸溶液进行溶解, 获得其中水泥浆体与细骨料的质量比。再取 0.08 mm 筛下的物质 1.0 g, 进行热重-差热分析(TG-DTA)测试, 测试温度区间为 50~1200 °C, 获得被测试试样中水泥浆体部分的剩余质量(TG-DTA 测试过程中, 其中的细集料部分不失重), 该剩余质量对应于被测试试样中的水泥含量(水泥水化过程中吸收的水份和服役过程中碳化吸收的二氧化碳在 TG-DTA 测试过程中均被释放)。

5) 通过上述测得的混凝土体积密度、单位体积内粗骨料和细骨料(以 5 mm 为界进行区分)的质量、单位体积内水泥浆体(包括未水化的水泥和水泥的水化产物)的质量、以及 TG-DTA 测试获得的单位质量水泥浆体中含有的水泥质量, 可通过计算获得单位体积混凝土中含有的粗骨料质量、细骨料质量、水泥质量和水质量, 从而获得混凝土的配合比。

1.3 微观性能

采用 SEM 对和记洋行混凝土芯样的砂浆部分(新鲜断口)进行微观形貌观察和局部物质的 EDS 分析。测试目的是观察混凝土中水泥浆体内部的水化产物形貌和元素组成, 以及砂浆中细骨料的形态和元素组成。扫描电子显微镜的型号为德国 Zeiss Merlin VP compact, 加速电压 0.02~30.00 kV, 15 kV 时的分辨率 0.8 nm, 放大倍率 12~200 万倍, 设备配备有 EDS 功能。制样方法是从混凝土芯样上截取 20 mm 的长度并破碎, 获得其中的砂浆块体; 在进行 SEM 测试之前, 对获取的砂浆块体进行二次折断, 获得砂浆的新鲜断面, 然后对断面进行喷铂处理并进行 SEM 观察。

采用 SEM 对和记洋行混凝土芯样的砂浆部分(离子束磨抛面)进行微观形貌观察和局部物质的 EDS 分析。测试目的是观察混凝土中未水化熟料颗粒、水化浆体和细骨料颗粒的形貌和元素组成。制样方法是从混凝土芯样上截取 20 mm 的长度并破碎, 获得混凝土中的砂浆块体; 将砂浆块体镶嵌在树脂中, 用金刚石砂纸配合非水性研磨剂对镶嵌的试样进行初步磨抛, 之后用氩离子束对磨抛面进行二次磨抛。最后, 将磨抛后的试样进行喷铂处理并进行 SEM 观察。

使用 X 射线荧光光谱仪(XRF), 测试和记洋行混凝土芯样中砂浆部分的化学组成。测试目的是分析水泥浆体(包括未水化的熟料矿物和水化产物)和细骨料的化学组成; 同时, 为砂浆中矿物种类的 XRD 方法鉴定提供元素限定。X 射线荧光光谱仪的设备型号是美国 Thermo Scientific ARL PERFORM'X, 可进行元素周期表上 Be 至 U 元素的测试和定量分析。制样方法是从混凝土芯样上截取 20 mm 的长度并破碎, 获得其中的砂浆块体, 用玛瑙研钵对砂浆块体进行研磨并进行 50 °C 真空干燥, 然后用 0.08 mm 方孔筛对研磨后的物质进行筛分, 取 0.08 mm 筛下物质(水泥浆体和细骨料的混合物)进行 XRF 测试。

使用 X 射线衍射仪(XRD), 测试和记洋行混凝土芯样中砂浆部分的矿物组成。测试目的是分析混凝土中未水化的熟料矿物、水化产物和细骨料的矿物组成。X 射线衍射仪的型号为德国 Bruker D8 Advance, Cu 靶, X 射线波长 0.154 06 nm。测试用试样来自

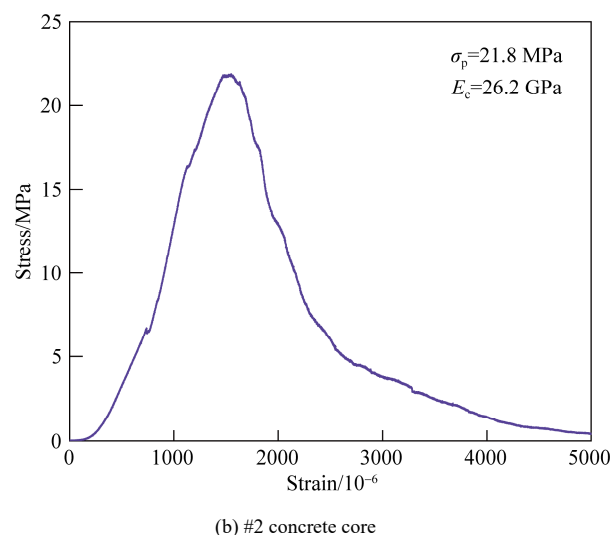
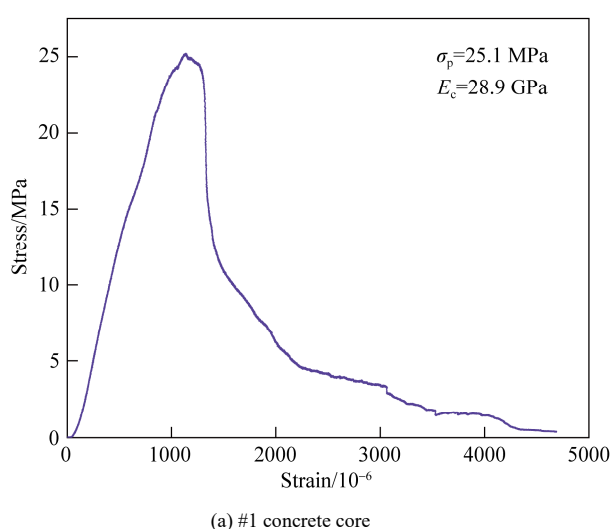
XRF 分析制样过程中获得的 0.08 mm 筛下物质, XRD 测试的扫描范围 $2\theta=5^{\circ}\sim 65^{\circ}$, 速率 $2(^{\circ})/\text{min}$, 连续扫描。

使用 TG-DTA 方法, 测试和记洋行混凝土芯样中砂浆部分在煅烧过程中的失重和吸放热行为。该测试目的是分析混凝土中所含有的水化产物种类和含量。热重-差热分析设备的型号是德国 NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, 设备的工作温度范围室温至 1600 °C, 升温速率 $1\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 可调。制样方法见上述的配合比分析部分, 测试过程中设置的温度范围为 $50\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保护气氛为氩气。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

和记洋行“21 号蛋厂”楼宇横梁上钻取的 2 个混凝土芯样, 使用高刚度材料试验机和 $0.3\text{ mm}/\text{min}$ 的恒位移加载制度, 测得的应力-应变全曲线、抗压强度(σ_p)、弹性模量(E_c)如图 5 所示。



σ_p is compression strength. E_c is elastic modulus.

图 5 混凝土芯样压缩应力-应变全曲线

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of concrete core specimen

由图 5 可见, 和记洋行的钢筋混凝土建筑经历百年服役历程后, 其建筑结构中的混凝土抗压强度为 23.4 MPa (2 个试样的均值), 弹性模量为 27.6 GPa (2 个试样的均值)。2017 年, 东南大学也在和记洋行“21 号蛋厂”楼宇的钢筋混凝土框架上进行批量取样并进行抗压强度测试, 68 个芯样的抗压强度测试结果范围为 $17.9\sim 30.6\text{ MPa}$ ^[12], 辅证了所得混凝土芯样力学性能测试结果的准确性。

2.2 抗渗透性能

采用电通量方法对百年服役经历后的和记洋行

混凝土进行抗渗透性能测试。DC 60 V 恒定直流电压下, 通过混凝土试样的时间-电流曲线如图 6 所示, 同时, 图 6 也给出了时间-电流数据积分后得到的时间-电通量曲线。

由图 6 可见, 至 6 h 的测试终点, 通过混凝土试样的电通量为 936 C ($1\text{ C}=1\text{ A}\cdot\text{s}$)。根据 JGJ/T 193—2009 标准, 电通量小于 1000 C 的混凝土, 其抗氯离子渗透能力为 Q-IV 级, 可见, 经历百年的服役历程之后, 和记洋行建筑上的混凝土依然有很好的抗渗透能力。

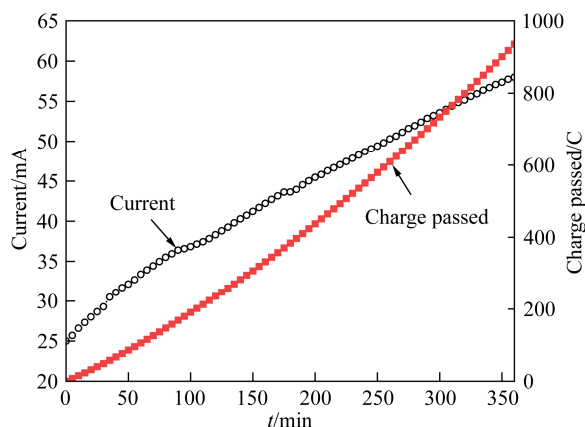


图6 混凝土芯样的时间-电流和时间-电通量曲线

Fig. 6 Time-current and time-charge curves of concrete core specimen

2.3 混凝土配合比

使用混凝土配合比反解析方法, 结合表1所示的各项数据: 混凝土体积密度、粗骨料和细骨料的表观密度、混凝土中水泥浆体与骨料质量比、0.08 mm筛下物质中水泥浆体与骨料质量比、TG方法测得

的水泥浆体质量损失率, 反解析后得到的和记洋行混凝土配合比如表2所示。

设水泥、细骨料、粗骨料的堆积密度分别为1350、1450、1550 kg/m³, 基于表2的混凝土配合比数据, 可求得和记洋行混凝土配合比中水泥、细骨料、粗骨料三者的堆积体积比为: 1.0:2.1:4.0, 该比值很好地符合和记洋行建造时代的混凝土制备导则, 即, 水泥、细骨料、粗骨料三者, 各自堆积状态下的体积比为1:2:4^[4]。同时, 和记洋行的同时代建筑, 上海电话大楼, 混凝土制备用水泥、细骨料、粗骨料三者的体积比为1:2:5 (主体建筑)和1:2:4 (屋顶)^[13], 这也辅证了通过反解析得到的和记洋行混凝土配合比的准确性。

和记洋行的混凝土芯样, 用盐酸溶液实现水泥浆体和骨料分离后, 使用0.08~5.00 mm套筛, 以及5~25 mm套筛所获得的细骨料和粗骨料的级配曲线如图7所示; 所获得的细骨料和粗骨料的照片如图8所示。图8a中细骨料的细度模数为1.86, 属于

表1 混凝土配合比反解析用各项数据

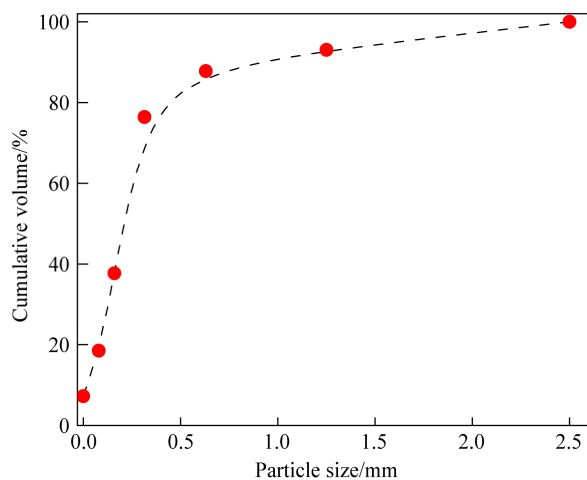
Table 1 Data for concrete mix proportion reverse analysis

Concrete volume density	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$		Mass ratio		Cement paste mass loss ratio measured by TG/%
	Coarse aggregate apparent density	Fine aggregate apparent density	Cement paste to aggregate	Cement paste to aggregate under 0.08 mm sieve	
2257	2640	2580	24.5:100.0	140:100	40.8

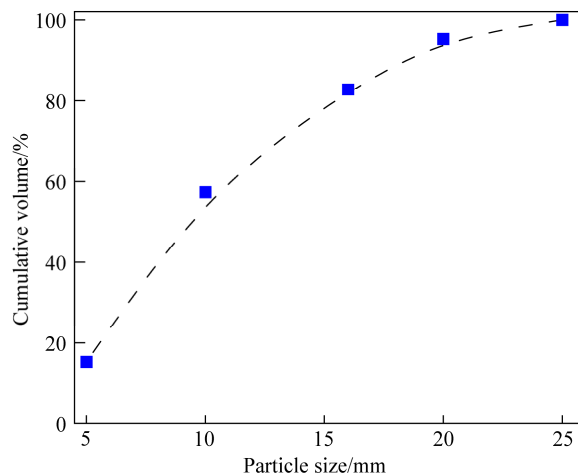
表2 反解析得到的和记洋行混凝土配合比

Table 2 Concrete mix proportion obtained after reverse analysis

Mix proportion/(kg·m ⁻³)				W/C ratio	Sand mass ratio	Air volume content in concrete/%	Cement paste to aggregate volume ratio
Cement	Water	Fine aggregate	Coarse aggregate				
263	181	597	1216	0.69	0.33	4.3	30.8:69.2



(a) Fine aggregate



(b) Coarse aggregate

图7 和记洋行混凝土中骨料的级配曲线

Fig. 7 Aggregate grading curves of Hugee concrete

GB/T 14684—2022 标准中规定的细砂, 图 8b 中粗骨料的级配曲线符合 GB/T 14685—2022 标准中 5~25 mm 连续级配的要求。

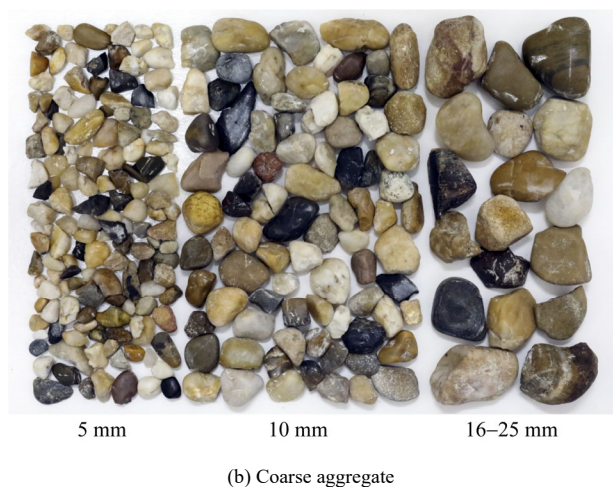
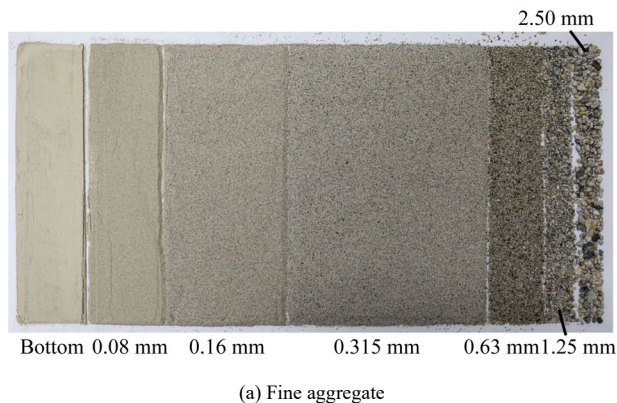


图 8 和记洋行混凝土中骨料照片
Fig. 8 Aggregate image of Huge concrete

2.4 微观性能

2.4.1 水化产物观察 使用扫描电子显微镜对和记洋行百年服役历程后混凝土中砂浆试块的断面进行观察, 其目的是观察水泥浆体中水化产物的种类和形貌, 如图 9 所示, 可见混凝土中含有紧密堆积的 C-S-H 凝胶、疏松箔状的 C-S-H 凝胶、针状的钙矾石(Aft)晶体、片状的氢氧化钙(CH)晶体、粒状的碳酸钙晶体。

和记洋行百年服役历程后混凝土中的水化产物相对于短龄期混凝土的水化产物, 2 个较明显的区别是出现了大量疏松箔状的 C-S-H 凝胶, 以及大量的粒状碳酸钙晶体。前者可归因于混凝土制备过程中所使用的较大水胶比(0.69, 如表 2 所示), 使得水泥水化过程中形成的外部 C-S-H 凝胶可充分拓展, 呈现疏松的箔状形貌; 后者可归因于混凝土服役过程中水化产物的碳化, 空气中的 CO₂ 向混凝土中渗透并在孔溶液中溶解, 进而与混凝土的水化产物 CH

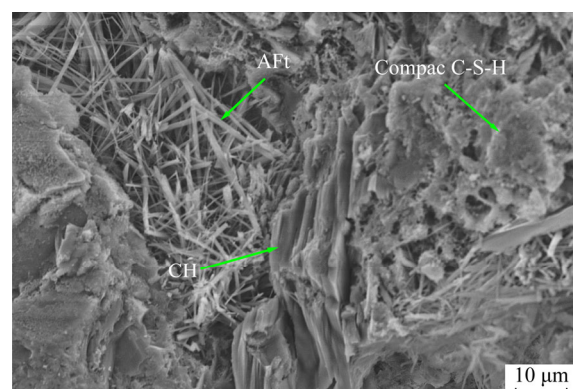
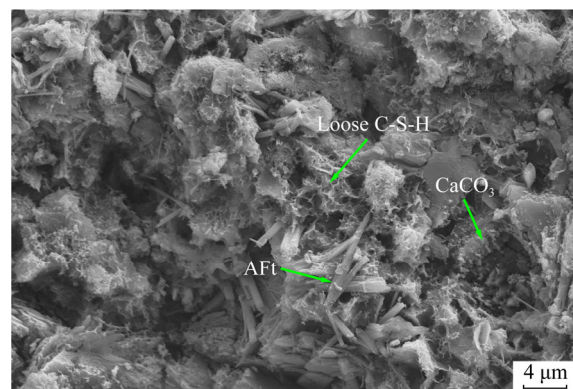
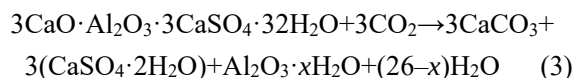
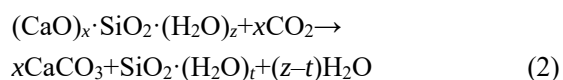
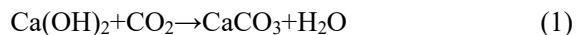


图 9 水化产物种类和形貌

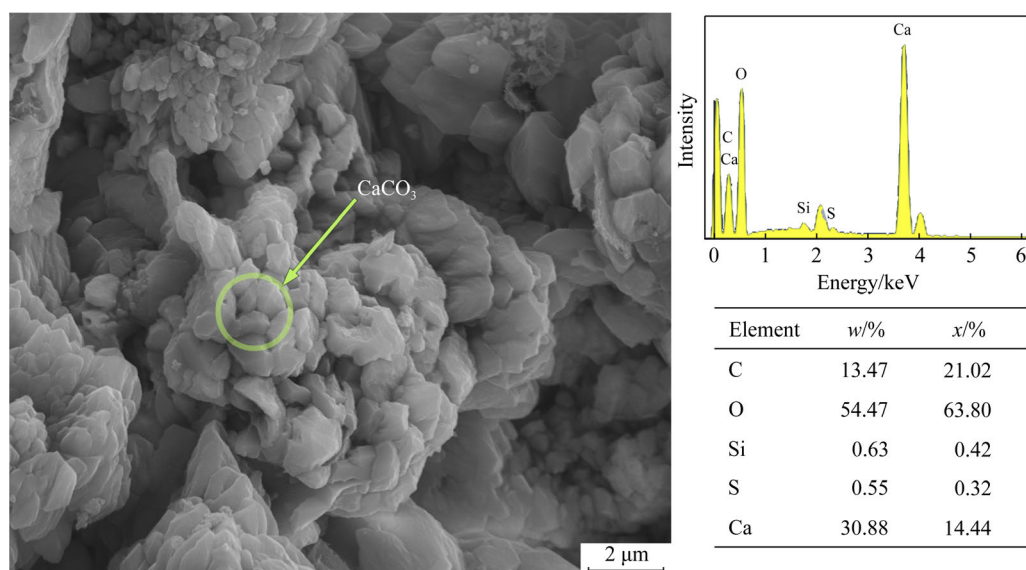
Fig. 9 Type and morphology of hydration products

晶体、C-S-H 凝胶、Aft 晶体进行碳化反应, 分解原有的水化产物并形成 CaCO₃ 晶体^[14-15]如式(1)~式(3)所示。



和记洋行百年服役历程混凝土因碳化而生成的碳酸钙晶体形貌如图 10 所示, 可见, 所生成的碳酸钙晶体为多边形块状结构, EDS 测试表明, 其主要元素为 Ca、C 和 O, 且 Ca:C:O 元素的摩尔比 14.44:21.02:63.80 符合碳酸钙晶体中的摩尔比。

2.4.2 未水化的熟料相 图 11 为和记洋行百年服役历程后混凝土中砂浆磨抛面的 SEM 照片。根据照片上像素的灰度差异, 可将照片上的物相分为三相。结合图 12 所示的针对该 3 个不同灰度物相的 EDS 测试结果, 可见, 深色的区域是细骨料(其 EDS 谱和元素组成说明所含的物质是石英), 稍浅色的区域是水泥的水化产物(其 EDS 谱和元素组成说明水化



w is mass fraction. x is mole fraction.

图 10 水化物碳化形成的碳酸钙晶体的形貌和 EDS 结果

Fig. 10 Morphology and EDS result of calcite crystal after carbonation

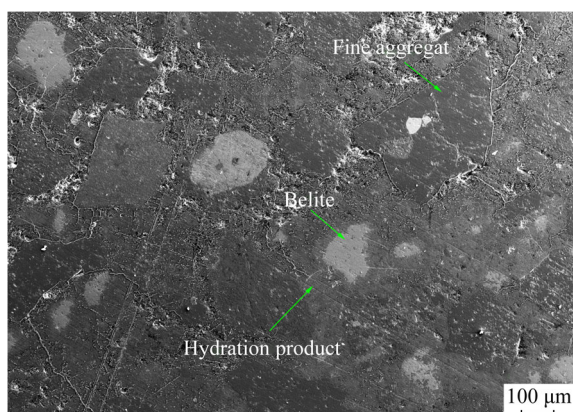


图 11 砂浆磨抛面和物相识别

Fig. 11 Mortar polished surface and phase identification

产物中含有 Ca、Si、Al、O、Fe、S 等元素，这些元素是组成水泥水化产物 C-S-H 凝胶、CH、AFt 的主要元素)，浅白色的区域是未水化的水泥颗粒，其 EDS 谱和元素组成说明其主要含有 Ca、Si、Al、O 4 种元素，且 Ca/Si 摩尔比 ≈ 2 ，说明该未水化的水泥颗粒是熟料中的贝利特(Belite)矿物。硅酸盐水泥熟料的 4 大矿物中，Alite 和 Belite 是主要矿物，Alite 的水化活性大，贡献早期强度，Belite 的水化活性相对较小，贡献后期强度，同时，Belite 的水化缓慢，因而会在长龄期的混凝土中被发现。

该部分的分析结果也说明，对硅酸盐水泥而言，即使在较大的水灰比(0.69)环境中，且经过百年的水化过程，依然有未水化的熟料矿相存在，这为硅酸盐水泥长龄期服役和强度增长提供了物质基础和事

实依据。

2.4.3 砂浆的化学组成 对和记洋行混凝土芯样中的砂浆部分，取样、研磨、50 °C 干燥并经过 0.08 mm 方孔筛的筛分后，取筛下部分进行 XRF 测试，所得化学组成如表 3 所示。由于该 XRF 的测试对象中含有细骨料、水化产物和未水化水泥颗粒，因此表 3 综合反映了这 3 部分的化学组成。由表 3 可见，砂浆化学组成的测试结果，相对于硅酸盐水泥而言，其二氧化硅含量偏高，这是由于该测试结果中包含了硅质细骨料的贡献；此外可见，表 3 中氧化物的含量比例关系符合硅酸盐水泥的化学组成(以 Ca、Si、Al、Fe、O 元素为主，还有一些杂质元素)。

2.4.4 砂浆的矿物组成 对和记洋行混凝土芯样中的砂浆部分，取样、研磨、50 °C 干燥并经过 0.08 mm 方孔筛的筛分后，取筛下部分进行 XRD 测试，所得 XRD 谱如图 13 所示。由图 13 可见，和记洋行混凝土中的砂浆试样含有未水化的水泥熟料矿物贝利特(Belite)，水化产物二水石膏(Gypsum)、钙矾石(AFt)、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)、方解石(Calcite)、球霏石(Vaterite)、文石(Aragonite)，以及来自细集料的石英(Quartz)和钙长石(Anorthite)。

水化产物中的二水石膏可能有 2 种来源，其一是水泥制备过程中为调整水泥凝结时间而掺入的石膏；其二是地下水中的硫酸根通过毛细孔向混凝土中迁移并与氢氧化钙发生反应而生成^[16]。水化产物中的系列碳酸钙晶体(方解石、球霏石、文石)是由

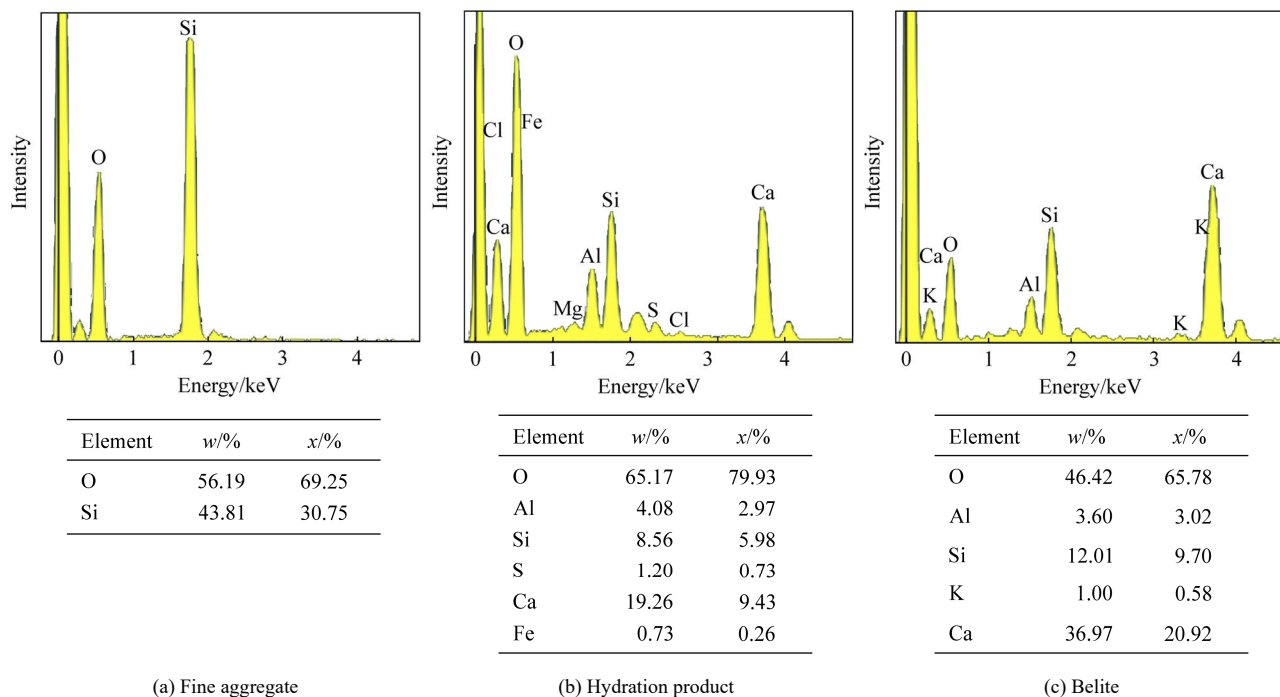


图 12 砂浆磨抛面上物相的元素组成

Fig. 12 Elemental composition of phases on mortar polished surface

表 3 混凝土中砂浆部分的化学组成

Table 3 Chemical composition of mortar in Hugee concrete

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	Total
56.53	25.57	6.48	5.39	1.29	1.25	0.92	0.87	0.67	98.97

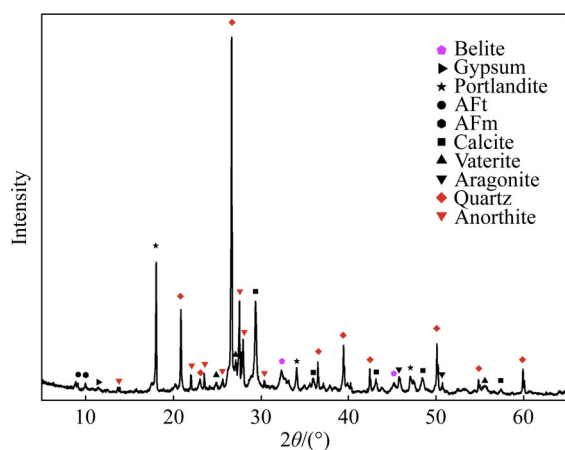


图 13 和记洋行混凝土中砂浆的矿物组成

Fig. 13 Mineral composition of mortar in Hugee concrete

于混凝土的水化产物被空气的二氧化碳碳化所致。碳化过程中生成的碳酸钙晶型取决于混凝土中孔溶液的 pH 值、离子浓度和环境温度，一般而言，随着混凝土中孔溶液 pH 值的下降，碳化生成的碳酸钙晶型逐渐由方解石、文石向球霏石过渡^[17]。细集料中包括石英和钙长石 2 种矿物，这是由于石英和长石是火成岩中的伴生矿物，两者同属架状硅酸盐

矿物且物化性质相近^[18]，因此在硅质细骨料中同时出现了石英和长石。石英和长石的耐酸能力都很强，Casey 和 Fujimoto 的研究结果表明，在酸性环境中石英和长石的溶解能力都很低，在 pH 值为 1~3 的强酸溶液中，长石经过 263 h 的浸泡后反应深度只有数十个纳米^[19-20]，因此，硅质骨料中长石类矿物的出现并不影响用 1:4 盐酸进行骨料与水泥浆体分离的测试精度。

使用 XRD 方法对和记洋行混凝土中的砂浆部分进行矿物成分测定的同时，制备了掺入质量分数 20% 二氧化钛的平行试样，并针对其 XRD 测试结果进行 Rietveld 方法的定量分析，所得定量分析结果如图 14 所示，其中，将砂浆试样中的物质分为水泥熟料矿物、水泥水化产物和骨料矿物 3 大类，并给出了每种物质的质量分数。

由图 14 可见，经过百年的服役历程后，和记洋行混凝土中所含有的未水化熟料矿物为 Belite (其它 3 种熟料矿物已水化完全) 且其含量显著(4.8%)，这一点印证了使用 SEM 方法对砂浆试样离子束磨抛面进行观察，使用 EDS 元素组成判断出有未水化

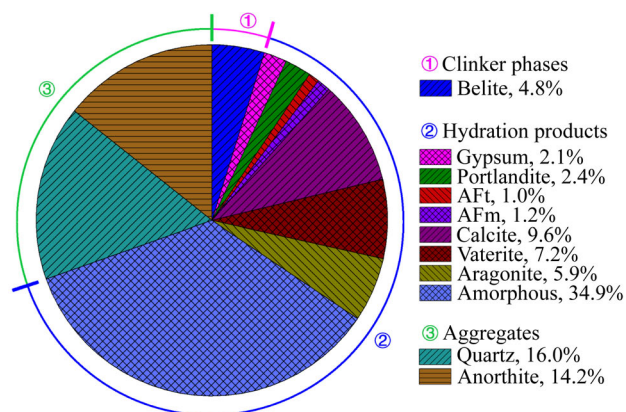


图 14 和记洋行混凝土中砂浆矿物组成的定量分析结果
Fig. 14 QXRD result of mineral and amorphous phases of Mortar in Hugee concrete

Belite 矿物存在的结论。水泥的水化产物中,除了常规的 CH、AFt、AFm 之外,还存在较多的石膏,说明该建筑所在区域的地下水中有较高的硫酸盐含量;同时,由于百年服役历程中混凝土的碳化,使得混凝土中的碳酸钙含量较高,方解石、文石、球霏石三者合计质量分数为 22.7%,说明混凝土的碳化严重;水化产物中 34.9% 的无定形物质是水泥水化后所形成的 C-S-H 凝胶。细骨料中含有石英和钙长石两种矿物且两者的质量相当;鉴于细骨料中石英与钙长石的质量比例,以及长石的种类为钙长石(长石可分为正长石和斜长石 2 大类,钙长石属于斜长石),可知形成和记洋行制备混凝土用细骨料的原岩是基性火成岩或变质岩。

2.4.5 砂浆的热稳定性 和记洋行百年服役历程后的混凝土中的砂浆试样,经研磨、50 °C 干燥、0.08 mm 方孔筛筛分后,取筛下部分进行 TG-DTA 测试,所得测试结果如图 15 所示。

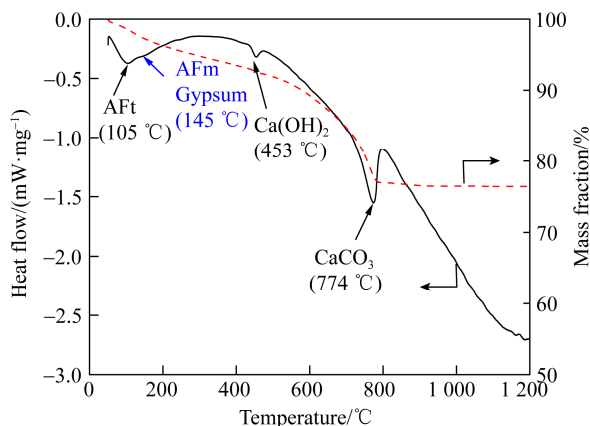


图 15 和记洋行混凝土中砂浆试样的 TG-DTA 测试结果
Fig. 15 TG-DAT result of mortar in Hugee concrete

由图 15 可见,砂浆试样在升温煅烧过程中,依次表现出 AFt、AFm 和 Gypsum 的干燥失水吸热峰、Ca(OH)₂ 的热分解吸热峰、CaCO₃ 的热分解吸热峰,由这些特定位置的吸热峰所鉴别的物相,很好地符合 XRD 的分析结果;至 1200 °C,砂浆试样的质量损失率为 23.6%。

同时,图 15 的 TG-DTA 测试用试样,用盐酸与水体积比为 1:4 的盐酸对水泥浆体和细骨料进行分离,测得其中含有 42.0% 质量分数的细骨料。假设细骨料在 TG-DTA 测试过程中质量不损失,则 TG-DTA 测试过程中,其水泥浆体部分的质量损失率为 40.8%。

定量 XRD 分析部分,所测试的砂浆中,细骨料的含量为 30.2%,水泥浆体(包括未水化水泥熟料矿物和水化产物)的含量为 69.8%。假设经 1200 °C 煅烧后,水泥水化过程中吸收的水份及水化产物碳化所吸收的二氧化碳均被释放,即认为水泥浆体经过 1200 °C 煅烧后还原到最初的水泥质量;同时,根据资料,和记洋行建造的年代,硅酸盐水泥中 Belite 矿物的含量为 38%,则可根据原始水泥中 Belite 矿物的质量分数和定量 XRD 分析所测得的 Belite 矿物含量,计算出和记洋行混凝土中 Belite 矿物的水化度为 69.4% (其它 3 种熟料矿物已水化完全)。

3 结论

1) 采用所提出的混凝土配合比反解析方法,再现了建造于 1916 年的和记洋行混凝土配合比。混凝土配合比中硅酸盐水泥用量为 263 kg/m³,水用量为 181 kg/m³,细骨料用量为 597 kg/m³,粗骨料用量为 1216 kg/m³,水灰比为 0.69,砂率为 0.33,浆骨体积比为 30.8:69.2,含气量为 4.3%。

2) 混凝土所用细骨料和粗骨料均为硅质骨料,细骨料中的矿物为石英和钙长石。

3) 用硅酸盐水泥制备的混凝土经历百年的服役后,依然有较好的强度和抗渗透能力。

4) 百年服役历程后的硅酸盐水泥,其水化产物包括 C-S-H 凝胶、CH 晶体、AFt 晶体、AFm 晶体、二水石膏晶体和碳酸钙晶体(方解石、文石、球霏石 3 种类型)。水化产物中碳酸钙晶体的含量较高,说明混凝土在服役过程中被逐渐碳化。

5) 经历百年的服役历程后,混凝土中硅酸盐水泥的 Belite 组分依然有 30.6% 未水化,其它的 3 个熟料组分(Alite、Celite 和 Ferrite)已水化完全,该未水化的 Belite 组分为百年服役历程后混凝土强度的

继续提升提供了物质基础, 说明进行良好性能设计的硅酸盐水泥混凝土具有超百年龄期的服役能力。

致谢

感谢中国建筑第八工程局王桂玲教授级高级工程师, 中冶建筑研究总院有限公司郝挺宇博士以及上海二十冶建设有限公司在混凝土构件取样方面给予的大力协助。

参考文献:

- [1] 和记洋行旧址[EB/OL]. (2021-11-25) [2024-06-15]. <https://baike.baidu.com/item/和记洋行旧址/5046440>.
- [2] 和记洋行旧址[EB/OL]. (2013-11-07) [2024-06-15]. http://dsb.nanjing.gov.cn/yzyj/jdyz/201311/t20131107_2083931.html.
- [3] ABRAMS D A. Design of Concrete Mixtures[M]. Structural Materials Research Laboratory, Lewis Institute, Chicago, 1919, 1: 20.
- [4] Atlas Portland Cement Company. Concrete construction about the home and on the farm[M]. Sweden: Atlas Portland Cement Company, 1915.
- [5] The history of concrete[EB/OL]. [2024-06-15]. <https://www.nachi.org/history-of-concrete.htm>.
- [6] WILDE R E. ACI: A century of progress[J]. Concrete International, 2004, 26(3): 1-123.
- [7] 朱翔. 南京英商和记洋行研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2013.
ZHU Xiang. A study of Nanjing Yingshang hutchison foreign firm[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2013.
- [8] HEWLETT P. Lea's Chemistry of Cement and Concrete[M]. S.I.: Butterworth-Heinemann, 2004.
- [9] GONNERMAN H F, LERCH W. Changes in characteristics of portland cement as exhibited by laboratory tests over the period 1904 to 1950[M]. Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1952.
- [10] 从和记洋行到中冶和悦港[EB/OL]. (2018-08-23) [2024-06-15]. https://www.sohu.com/a/249626741_798932.
- [11] 孙昱晨. 南京和记洋行的历史及保护策略研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
SUN Yuchen. Research on the history and protection strategy of Nanjing hutchison foreign firm[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [12] 陈程. 近现代建筑结构鉴定与加固技术研究——以和记洋行化验间鉴定与加固为例[D]. 南京: 东南大学, 2021.
CHEN Cheng. Research on identification and reinforcement technology of modern building structure-taking the identification and reinforcement of Hutchison foreign company laboratory as an example[D]. Nanjing: Southeast University, 2021.
- [13] ZHENG H B, CAMPBELL J W P. History of early reinforced concrete in modern Shanghai, 1890-1914[J]. Constr Hist, 2021, 36(2): 81-122.
- [14] GLASSER F P, MATSCHEI T. Interactions between Portland cement and carbon dioxide[C]. Proceedings of the ICCI Conference, 2007.
- [15] ŠAVIJA B, LUKOVIĆ M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities[J]. Constr Build Mater, 2016, 117: 285-301.
- [16] 孙道胜, 程星星, 刘开伟, 等. 硫酸盐侵蚀下石膏的形成及破坏机制研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(23): 4135-4141.
SUN Daosheng, CHENG Xingxing, LIU Kaiwei, et al. Mater Rep, 2018, 32(23): 4135-4141.
- [17] VON GREVE-DIERFELD S, LOTHENBACH B, VOLLPRACHT A, et al. Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: A critical review by RILEM TC 281-CCC[J]. Mater Struct, 2020, 53(6): 136.
- [18] 李爱民. 我国石英与长石浮选分离的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 27-34.
LI Aimin. Conserv Util Miner Resour, 2021, 41(6): 27-34.
- [19] CASEY W H, WESTRICH H R, ARNOLD G W, et al. The surface chemistry of dissolving labradorite feldspar[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1989, 53(4): 821-832.
- [20] FUJIMOTO K. Rate and mechanism of dissolution of silicate minerals into aqueous solution characterization of a mineral-aqueous solution interface[J]. Mining Geology, 1991, 41(227): 163-172.

Macro- and Micro-Properties of Concrete for Century-Long Service

HAN Jianguo¹, LIAN Huizhen¹, GUO Baolin²

(1. Department of Civil Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Transportation Research Institute of Shandong Province, Jinan 250100, China)

Extended Abstract

Introduction A long-term service capacity of Portland cement is important for cement mineral composition manipulating, concrete mix proportion design, and building maintenance. In 2017, beam cores were sampled on the Hugu building as one of the first reinforced concrete structures in China built in 1916. Macro- and micro-properties of concrete core samples were tested, i.e., mechanical properties, anti-permeability properties, microscopic morphology, chemical composition, mineral composition and thermal stability properties. Meanwhile, concrete mix proportion parameters were disclosed by a reverse analyze method. In this paper, the macro- and micro-properties of concrete after a century of service and the evolution law of concrete properties were investigated. The results show that although the water-cement ratio of the concrete used in the construction of the Hugu building is relatively large, the mechanical properties and anti-permeability properties of the concrete are satisfying after a century of service. In addition to conventional C-S-H gel, CH crystals, AFt crystals, and AFm crystals, the concrete hydration products also contain a large amount of calcium carbonate crystals (i.e., calcite, aragonite and vaterite), indicating that the concrete is gradually carbonized during its service. The results of SEM and quantitative XRD analysis show that after a century of service, the concrete still contains unhydrated Belite

clinker minerals (hydration degree of 69.4%), which provides a material basis for the continuous improvement of concrete strength, showing that concrete prepared with Portland cement has a service capacity of more than 100 years.

Methods Chemical composition, mineral composition, microscopic morphology, mechanical properties, anti-penetration ability of century-long service Huguang building concrete were systematically measured. Especially, the mix proportion of Huguang concrete was analyzed by a reverse analysis method in the absence of historical records of the material and mix proportion for the Huguang concrete.

Core specimen obtained from Huguang building was first dismembered to obtain its coarse aggregate, fine aggregate and cement paste (i.e., unhydrated clinker mineral and hydration products). The particle size distribution of coarse aggregate and fine aggregate were analyzed via sieving. The chemical composition, mineral composition and microscopic morphology of cement paste were analyzed by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). In addition, the hydration degree of the Portland cement clinker minerals in the Huguang concrete was also quantitatively calculated based on the analysis by quantitative X-ray diffraction (QXRD) and thermal gravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA).

Results and discussion The results of reverse concrete mix proportion analysis show that the water to cement ratio (W/C) of the Huguang concrete is 0.69, and the bulk volume ration of cement:sand:aggregate is 1.0:2.1:4.0, which is well in line with the concrete preparation guidelines in 1920s. Although a high W/C value in the Huguang concrete restricts its strength and density according to the Abrams W/C-strength law, after a century of service, the compressive strength of the Huguang concrete is 23.4 MPa and the passed charge of the Huguang concrete is 936 Coulomb, which is satisfactory for a centenarian concrete.

The results by SEM and QXRD show that after century-long service, the Huguang concrete is severely carbonated. The carbonation products are calcite, aragonite and vaterite, resulting from the carbonation of CH crystal, C-S-H gel and Aft crystal from cement hydration products. The hazard of the carbonation is the consumption of cement hydration product, and the benefit of the carbonation is the densification effect of concrete, preventing the penetration of harmful liquid into concrete. The guiding value of the carbonation measurement is that the W/C ratio can be lowered by chemical admixture to optimize the pore structure in concrete and enhance its anti-penetrating ability, which is important for guaranteeing concrete durability. Also, after century-long service, cement clinker minerals like alite, celite and ferrite are completely hydrated. However, partial of cement clinker mineral like belite still exists, which guarantees the continuous strength growth and micro-crack healing ability of concrete. Based on the results by TG-DTA, the hydration degree of belite calculated is 69.4% after a century-long service. The results of cement clinker hydration degree analysis show that high Belite cement is of unique value for guaranteeing concrete long-life service.

Conclusions The reverse concrete mix proportion analysis method promoted could well reveal concrete mix proportion starting from scratch, which is important for understanding concrete mechanical, anti-penetration and micro-properties. The century-long service Huguang concrete is of well mechanical strength and anti-penetration ability, resulting from well preparation and casting at its birth age. After century-long service, the hydration products in the Huguang concrete include CH crystal, C-S-H gel, Aft crystal, AFm crystal, gypsum crystal and types of calcium carbonate crystals. The calcium carbonate crystals are resulted from the carbonation of Portland cement hydration products. After century-long service, there is still 30.6% of belite mineral to be un-hydrated, which is a material basis for the continuous improvement of concrete strength, manifesting that concrete prepared with Portland cement has a service capacity of more than 100 years.

Keywords Portland cement; concrete; century-long service; mechanical properties; anti-penetration properties; microscopic properties



※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

韩建国, 清华大学土木水利学院教授级高级工程师。主持和参与国家自然科学基金项目、国家 973 项目、国家科技支撑计划项目、国际科技合作项目 11 项, 清华大学优秀实验技术人员, 北京本科高校产学研深度协同育人平台负责人, 中国混凝土与水泥制品协会教育委员会秘书长。在国内外学术刊物发表研究论文 85 篇, 其中被三大索引收录 35 篇。主要研究方向为水泥基材料开发和性能表征方法。