

# 碳化对混凝土中氯离子扩散的影响

金祖权<sup>1)</sup> 孙伟<sup>2)</sup> 李秋义<sup>1)</sup>

1) 青岛理工大学土木工程学院, 青岛 266033 2) 东南大学材料科学与工程学院, 南京 210096

**摘要** 混凝土与静浆快速碳化 0, 14, 28 d 后浸泡到 3.5% NaCl 溶液中 650 d, 测试了混凝土不同深度的自由氯离子、总氯离子含量, 计算出混凝土的表观氯离子扩散系数和氯离子结合能力; 采用压汞法测试了不同腐蚀制度下静浆表层的孔结构, 利用 DSC 分析了静浆的腐蚀产物。结果表明: 混凝土碳化后浸泡到腐蚀溶液中, 增加了混凝土中的氯离子含量, 提高了混凝土表观氯离子扩散系数, 降低了混凝土对氯离子的结合能力; 且随碳化时间的增加, 变化幅度变大。快速碳化粗化了混凝土的孔结构, 其大于 30 nm 的毛细孔数量增加了 11%, 最可几孔径增加了 17 nm; 降低了混凝土中 Friedel's 生成量, 以及混凝土对氯离子的化学结合能力。

**关键词** 混凝土; 碳化; 氯离子; 表观扩散系数; 孔结构

**分类号** TU 528.01

## Effect of carbonation on chloride diffusion in concrete

JIN Zuquan<sup>1)</sup>, SUN Wei<sup>2)</sup>, LI Qiuyi<sup>1)</sup>

1) College of Civil and Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China

2) College of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China

**ABSTRACT** Concrete and paste were immersed in a 3.5% NaCl solution for 650 d after they were quickly carbonated for 0, 14 and 28 d. The free and total chloride contents in different depths of concrete were tested to calculate the chloride apparent diffusion coefficient and the chloride binding capacity. The pore structure and corrosion production of paste attacked by different corrosion regimes were analyzed by mercury intrusion porosimeter (MIP) and differential thermal analysis (DSC), respectively. The results indicate that the chloride content and the chloride apparent diffusion coefficient increase after quick carbonation, however the chloride binding capacity of concrete reduce simultaneously; and the carbonation influence increase with time. Quick carbonation of concrete coarsens its pore structure that the capillary pore ( $\geq 30$  nm) amount of paste increases by 11% and the most probable pore size increases by 17 nm, but it decreases the Friedel's amount in concrete and reduces the chemical chloride binding capacity of concrete.

**KEY WORDS** concrete; carbonation; chloride; apparent diffusion coefficient; pore structure

随着我国厦门东通道海底隧道、青岛胶州湾海底隧道的开工建设, 海底隧道结构混凝土的耐久性问题受到越来越多的关注<sup>[1-2]</sup>。其中海底隧道出入口处结构混凝土既处于重度盐雾区, 又要承受普通环境 5~6 倍的 CO<sub>2</sub> 气体污染, 高含量氯离子和 CO<sub>2</sub> 将会加速混凝土中钢筋锈蚀速度。同样的情况也存在于海洋的浪溅区和大气区、西部盐湖地区和盐渍土地区。这些地区混凝土构筑物因氯离子和碳化复合损伤的报道十分普遍, 因而有必要研究混凝土在

此类复合环境因素作用下的耐久性问题。

针对混凝土在单一氯盐和碳化作用下的耐久性研究已有诸多报道<sup>[3-4]</sup>。然而, 混凝土在氯盐、碳化作用下的耐久性研究还有许多未解决的问题。如 Tumidajski 研究表明: 硫酸盐-氯盐复合溶液中充入 CO<sub>2</sub> 气体, CO<sub>2</sub> 延缓了氯离子在普通混凝土中的渗透速度, 但却加速了氯离子在矿渣混凝土中的渗透速度<sup>[5]</sup>。Goni 通过掺加 3% Cl<sup>-</sup> 的静浆碳化实验表明, 碳化促进了 Friedel 盐分解, 但静浆中的自由氯

收稿日期: 2007-07-23 修回日期: 2007-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50708046); 国家自然科学基金重点资助项目(No. 50739001); 建设部资助项目(No. 2007-K6-31)

作者简介: 金祖权(1977-), 男, 副教授, 博士, E-mail: jinzuquan@126.com

离子并没有大量增加<sup>[6]</sup>. 而柳俊哲、刘志勇、Papadakis等通过掺入一定量氯盐的砂浆(或混凝土)碳化实验表明:碳化促进了 Friedel 盐分解,加速了氯离子在混凝土中的渗透<sup>[7-9]</sup>. 上述研究表明:碳化将导致混凝土中的 Friedel 盐分解,但是否会导致外部氯离子在混凝土中渗透速度加快还存在一定的争议;而且通过混凝土或砂浆中掺加  $\text{Cl}^-$  后进行碳化实验,这与氯离子向混凝土中扩散的实际情况不符. 此外,上述实验主要使用低强度等级的砂浆或混凝土实验,这与海底隧道、跨海大桥等重大工程运用的 C50 混凝土存在较大差异. 因此,本文针对重大海洋工程使用的 C50 普通混凝土和粉煤灰混凝土进行实验研究. 考虑到 C50 混凝土的碳化影响

小,本文主要研究碳化对氯离子在混凝土中扩散的影响.

## 1 实验

### 1.1 原材料

水泥为中国江南水泥厂 P·O·42.5 水泥,粉煤灰为镇江苏源准 I 级灰,水泥和粉煤灰的化学成分如表 1 所示. 河砂为中砂,表观密度为  $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 丹徒竹柯花岗岩碎石压碎指标  $\leq 8\%$ , 颗粒级配为 5~25 mm. 江苏博特新材料有限公司高效减水剂 JM-VIII, 混凝土坍落度控制在 160~200 mm 之间. 混凝土配合比及力学性能如表 2 所示.

表 1 水泥和掺和料的化学成分(质量分数)  
Table 1 Chemical composition of cement and fly ash

原材料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	f-CaO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	烧失量
水泥	21.43	5.06	5.38	64.60	0.67	2.24	0.58	0	1.30
粉煤灰	53.92	30.86	4.46	4.16	1.39	0.48	0	1.69	2.04

表 2 混凝土配合比及力学性能  
Table 2 Mix proportion and compressive strength of concrete

编号	混凝土配合比/(kg·m <sup>-3</sup> )					抗压强度/MPa	
	水泥	粉煤灰	砂	碎石	水	养护 28 d	养护 90 d
XLH1	500	0	649	1104	151	73.0	78.6
STF1	470	52	645	1030	150	73.3	80.2

### 1.2 实验方法

混凝土试件尺寸为 100 mm × 100 mm × 400 mm, 养护 24 h 拆模, 标准养护 28 d. 一部分混凝土直接浸泡到 3.5% NaCl 溶液中 650 d; 另一部分混凝土按照 GBJ82-85 规范(普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法)对其进行快速碳化实验. 混凝土在温度为 20±5℃, 湿度为 70±5%, CO<sub>2</sub> 质量分数为 20%±3% 的标准碳化箱内快速碳化 14, 28 d 后, 浸泡到 3.5% NaCl 溶液中 650 d. 测试混凝土的自由氯离子、总氯离子含量, 并计算混凝土的氯离子表观扩散系数.

自由氯离子、总氯离子含量的测定: 将碳化+氯离子浸泡腐蚀后的混凝土试件取出, 烘干, 采用冲击钻头在混凝土 0~5, 5~10, 10~15, 15~20 mm 四个深度均匀的钻取粉末 10~20 g, 根据《JTJ270-98 水运工程混凝土试验规程》, 测出混凝土试件不同深度的自由氯离子含量和总氯离子含量.

氯离子表观扩散系数的计算: 根据混凝土不同

深度的自由氯离子、总氯离子含量, 按照 Fick 第二扩散定律  $C(x, t) = C_s \left| 1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right|$  求出, 其中  $C(x, t)$  为混凝土不同深度的氯离子含量,  $C_s$  为混凝土表面层氯离子含量,  $x$  为混凝土距表面层深度,  $t$  为腐蚀时间,  $D$  既为待求的混凝土表观氯离子扩散系数.

氯离子结合能力计算: 根据混凝土氯离子结合能力  $R$  的定义  $R = \frac{C_b}{C_f} = \frac{C_t - C_f}{C_f}$  求出, 其中  $R$  为混凝土氯离子结合能力,  $C_t$ 、 $C_f$  分别为混凝土总氯离子、自由氯离子含量<sup>[10]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳化对混凝土中氯离子扩散的影响

XLH1 和 STF1 混凝土快速碳化 0, 14 和 28 d 后浸泡腐蚀, 测试其总氯离子含量随混凝土深度变化规律如图 1 所示.

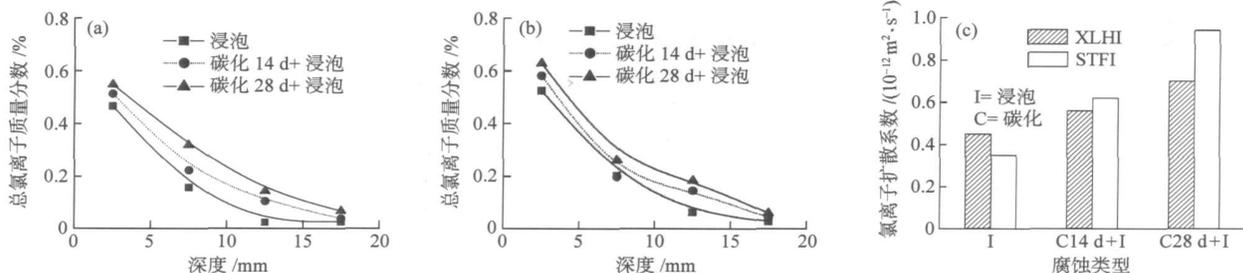


图 1 碳化对氯离子在混凝土中扩散的影响: (a) STFI; (b) XLHI; (c) 氯离子扩散系数

Fig. 1 Effect of carbonation on chloride diffusion in concrete: (a) STFI; (b) XLHI; (c) chloride diffusion coefficient

由图 1(a)和(b)可知:混凝土碳化后浸泡到腐蚀溶液中,不改变氯离子在混凝土中的扩散规律,混凝土中氯离子含量分布符合 Fick 第二定律;但影响了氯离子在混凝土中的含量大小.混凝土碳化一定时间后,与单一浸泡腐蚀相比,混凝土中的氯离子含量相应提高,且随碳化时间增加,氯离子在混凝土中的含量将会随之增加.根据 Fick 第二定律计算出两系列混凝土的表观氯离子扩散系数如图 1(c)所示.由图 1(c)可知:XLHI 混凝土直接在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀,其氯离子扩散系数为  $0.45 \times$

$10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;碳化 14 d 后,混凝土表观氯离子扩散系数提高了 24%;碳化 28 d 再腐蚀,混凝土表观氯离子扩散系数提高了 36%.同样的趋势也出现在 STFI 混凝土上.显然,碳化降低了混凝土抗氯离子扩散能力,加速了氯离子在混凝土中的扩散速度.

## 2.2 碳化对混凝土氯离子结合的影响

采用水溶法得到混凝土不同深度的自由氯离子含量.不同腐蚀制度下混凝土的自由氯离子含量变化规律如图 2(a)和(b)所示.

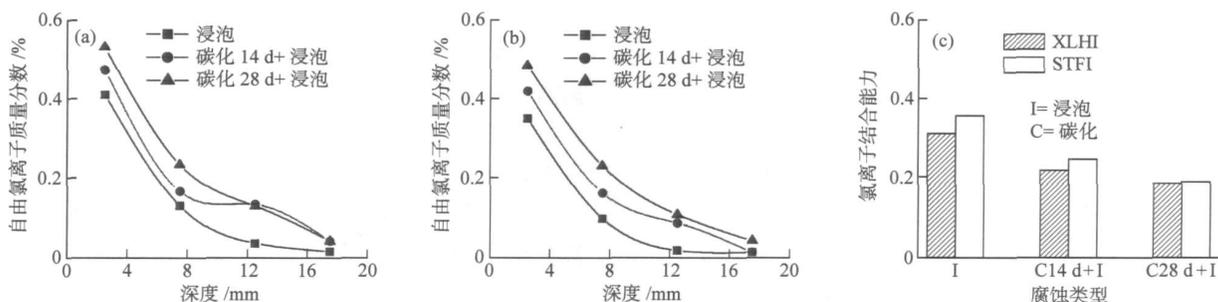


图 2 碳化对混凝土中自由氯离子的影响: (a) STFI; (b) XLHI; (c) 氯离子结合能力

Fig. 2 Effect of carbonation on free chloride in concrete: (a) STFI; (b) XLHI; (c) chloride binding capacity

由图 2 可知,随碳化时间增加,混凝土中的自由氯离子含量随之增加.根据氯离子结合能力的定义,考虑到混凝土的自由氯离子含量与总氯离子含量呈线性关系  $C_f = KC_f = (R+1)C_f^{[11]}$ ,根据该公式可求出混凝土的氯离子结合能力如图 2(c)所示.显然,混凝土碳化时间增加,混凝土的氯离子结合能力也随之降低,混凝土在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀,其氯离子结合能力大约为 0.31~0.35;当混凝土碳化 14 d 后再浸泡腐蚀,其氯离子结合能力降低了 30%左右;碳化 28 d 后,其氯离子结合能力降低了 40%~47%.

## 2.3 讨论

实验结果表明碳化增加了混凝土总氯离子表观扩散系数,既增加了氯离子在混凝土中的扩散速度.

这显然与混凝土微观结构演变密切相关.为研究混凝土微观结构演变规律,制备与混凝土同等水、胶凝材料用量的静浆试件.静浆与混凝土同条件腐蚀,测试腐蚀后静浆表层(0~8 mm)的孔结构,静浆在浸泡腐蚀和碳化 28 d+浸泡腐蚀两种制度下的累积孔径分布和微分孔径曲线如图 3 所示.

由图 3(a)可知:静浆在 NaCl 溶液中直接浸泡腐蚀,其大于 30 nm 的孔所占的比例为 19%,快速碳化 28 d 后再浸泡腐蚀,其大于 30 nm 的孔所占比例为 30%,增加了 11%.微分孔径分布中的峰值所对应的孔径近似等于最可几孔径.由图 3(b)可知,静浆直接浸泡腐蚀的最可几孔径为 19 nm,而静浆碳化后再浸泡腐蚀,其最可几孔径为 36 nm,其最几孔径增加了 17 nm.显然,混凝土碳化过程中的  $\text{CaCO}_3$

的形成,粗化了混凝土的孔结构,即增加了>30 nm 的毛细孔数量,降低了凝胶孔数量. 氯离子在混凝

土中的扩散速度与混凝土的孔径平方成正比<sup>[12]</sup>,因而碳化增加了氯离子在混凝土中的扩散速度.

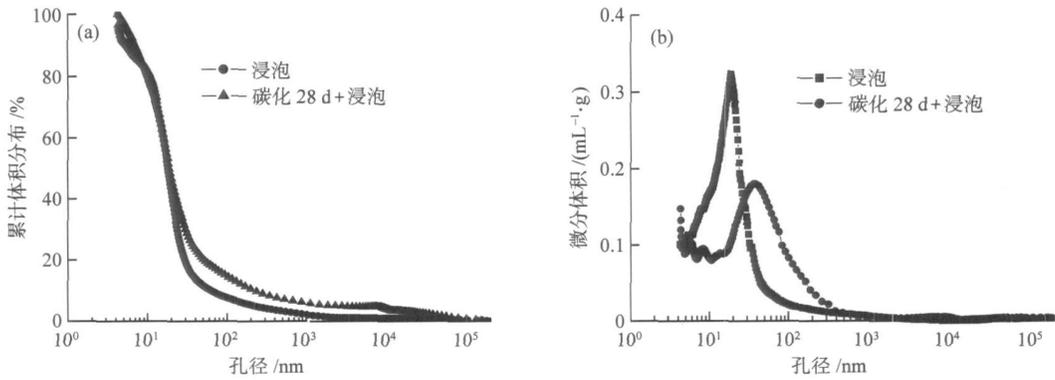


图 3 静浆孔结构. (a) 累积体积分布; (b) 微分体积分布

Fig.3 Pore structure of paste with the same W/B as XLHI concrete: (a) cumulative volume; (b) differential pore volume

混凝土中钢筋附近自由氯离子含量达到临界值是钢筋锈蚀的主要诱因,因而混凝土对氯离子的结合能力也是影响其耐久性的主要因素. 与混凝土同条件腐蚀的静浆表层(0~8 mm)的 DSC 曲线如图 4 所示.

量,从而降低了 NaCl 与其生成 CaCl<sub>2</sub> 的量,即降低了 Friedel 'S 的生成量;此外,快速碳化降低了混凝土的 pH 值,增加了 Friedel 'S 的溶解度,从而也降低了混凝土对氯离子的结合能力. 这与自由氯离子测试结果是一致的.

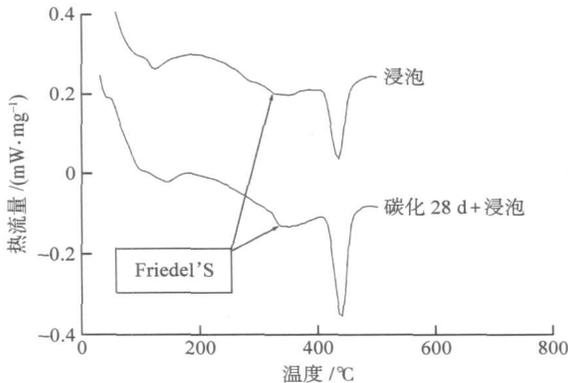


图 4 静浆在不同腐蚀条件的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of paste with different corrosion types

由图 4 可知:静浆在两种腐蚀制度下,其 DSC 曲线形式基本一致,除了 Ca(OH)<sub>2</sub> 分解(450 °C)、石膏以及水化产物脱水(100~170 °C)形成的波谷外,在 325 °C 附近还形成了吸热波谷,根据文献[13]报道,该处主要是由于 Friedel 'S 分解吸热导致的,比较静浆在两种腐蚀制度下的波谷面积大小,显然直接浸泡腐蚀大于快速碳化 28 d+浸泡腐蚀. 这表明:碳化降低了混凝土中 Friedel 'S 生成量,即降低了混凝土对氯离子的化学结合能力. 分析其原因,混凝土对氯离子结合能力可以简单表示如下:

### 3 结论

(1) 混凝土碳化后浸泡到 NaCl 溶液中,不改变氯离子在混凝土中的扩散规律,但增加了混凝土中的氯离子含量,提高了混凝土表观氯离子扩散系数;且随碳化时间增加,增加幅度越大.

(2) C50 混凝土在单一氯盐溶液中浸泡腐蚀,其氯离子结合能力大约为 0.31~0.35;快速碳化 14 d 后再浸泡腐蚀,其氯离子结合能力降低了 30% 左右;碳化 28 d 后,降低了 40%~47%.

(3) 快速碳化粗化了混凝土的孔结构,其大于 30 nm 的毛细孔数量增加了 11%,其最可几孔径增加了 17 nm,增加了氯离子在混凝土中的渗透速度. 快速碳化降低了混凝土中 Friedel 'S 生成量,降低了混凝土对氯离子的化学结合能力,增加了混凝土中自由氯离子含量.

### 参 考 文 献

[1] Sun J. Discussion on some key technical issues for design construction of undersea tunnels. *Chin J Rock Mech Eng*, 2006, 25 (8): 1513  
(孙钧. 海底隧道工程设计施工若干关键技术的商榷. 岩石力学与工程学报, 2006, 25(8): 1513)

[2] Lv M, Grov E, Nilsen B, et al. Norwegian experience in subsea tunneling. *Chin J Rock Mech Eng*, 2005, 24(23): 4219  
(吕明, Grov E, Nilsen B, 等. 挪威海底隧道经验. 岩石力学与工程学报, 2005, 24(23): 4219)

$$C_4AH_6 + Ca(OH)_2 + NaCl + H_2O \longrightarrow C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O (\text{Friedel 'S}) + NaOH.$$

显然,快速碳化降低了混凝土中的 Ca(OH)<sub>2</sub> 含

- [3] Yu H F, Sun W, Yan L H, et al. Study on prediction of concrete service life I—III. *J Chin Ceram Soc*, 2002, 30(6): 686  
(余红发, 孙伟, 鄢良慧, 等. 混凝土使用寿命预测方法研究 I~III. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 686)
- [4] Bary B, Sellier A. Coupled moisture; carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cem Concr Res*, 2004, 34: 1859
- [5] Tumidajski P J, Chan G W. Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity. *Cem Concr Res*, 1996, 26: 551
- [6] Goni S, Guerrero A. Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cem Concr Res*, 2003, 33: 21
- [7] Liu J Z. A review of carbonation in reinforced concrete (III); Migration of corrosive factors in concrete. *Concrete*, 2006, 195(1): 51  
(柳俊哲. 混凝土碳化研究与进展(3): 腐蚀因子的迁移. 混凝土, 2006, 195(1): 51)
- [8] Papadakis V G, Vaygenas C G, Fardis M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Mater J*, 1991, 88 (4): 363
- [9] Liu Z Y, Sun W, Lv Y G, et al. Research on  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  threshold values of depassivate reinforcing bars embedded in chloride contaminated concrete and carbonation service life prediction. *Ind Constr*, 2005, 35(10): 50  
(刘志勇, 孙伟, 吕永高, 等. 含氯盐混凝土碳化过程钢筋锈蚀阈值与使用寿命预测. 工业建筑, 2005, 35(10): 50)
- [10] Wang X Y, Li Z J. Study on development of service life prediction of concrete. *J Build Mater*, 1999, 2(3): 249  
(王新友, 李宗津. 混凝土使用寿命预测的研究进展. 建筑材料学报, 1999, 2(3): 249)
- [11] Mohammed T U, Hamada H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete. *Cem Concr Res*, 2003(33): 1487
- [12] Cussler E L. *Diffusion-Mass Transfer in Fluid System*. Beijing: Chemical Industry Press, 2002  
(柯斯乐 E L. 扩散-流体系统中的传质. 北京: 化学工业出版社, 2002)
- [13] Suryavanshi A K, Scantlebury J D, Lvon S B. The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement. *Cem Concr Res*, 1995, 25(3): 581