

氯离子-碳化作用下低钙高强熟料水泥 混凝土的耐久性能

刘彪¹, 陈德鹏¹, 吕忠¹, 荣辉², 刘德娥²

(1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽马鞍山 243032; 2. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要: 采用低钙高强熟料水泥和粉煤灰为主要原料制备低钙高强熟料水泥混凝土试件, 设置单一氯离子侵蚀、单一碳化侵蚀和氯离子-碳化侵蚀3种机制进行混凝土侵蚀试验。以自由氯离子和总氯离子质量分数为评价指标, 分析单一氯离子和氯离子-碳化作用下混凝土试件的抗氯离子侵蚀性能; 以碳化深度和pH为评价指标, 分析单一碳化和氯离子-碳化作用下混凝土试件的抗碳化性能, 并通过氮气吸附法(BET)和扫描电镜(SEM)分析混凝土试件的孔结构和微观形貌特征。结果表明: 与单一氯离子侵蚀相比, 氯离子-碳化侵蚀作用下混凝土试件内部侵蚀深度基本相同, 为20~25 mm, 但自由氯离子和总氯离子含量上升、结合氯离子含量下降, 最可几孔径增加8.1 nm, 孔结构粗化, 微观形貌出现不规则的簇状C—S—H凝胶结构和大量的CaCO₃, 孔隙数量增加, 连通性增强, 抗氯离子侵蚀性能有所下降; 与单一碳化侵蚀相比, 氯离子-碳化作用下混凝土试件内部碳化深度下降, 完全碳化区和部分碳化区深度也有所减小, 孔结构细化, 微观形貌出现氯离子晶体和Friedel盐, 且填充于孔隙中, 结构更密实, 试件的抗碳化性能增强。

关键词: 低钙高强熟料; 水泥混凝土; 氯离子; 碳化; 抗氯离子侵蚀性能; 抗碳化性能; 耐久性能

中图分类号: TU 521 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24019



Durability Performance of Low-calcium High-strength Clinker Cement Concrete under Chloride Ions and Carbonation Action

LIU Biao¹, CHEN Depeng¹, LYU Zhong¹, RONG Hui², LIU De'e²

(1. School of Architectural Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China; 2. School of Materials Engineering and Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Low-calcium high-strength clinker cement and fly ash were used as the main raw materials to prepare low-calcium high-strength clinker cement concrete specimens. Three mechanisms, namely, single chloride ion erosion, single carbonation erosion and chloride ions-carbonation erosion, were set up to conduct concrete erosion tests. The mass fractions of free chloride ions and total chloride ions were used as evaluation indexes to analyze the chloride ion erosion resistance of concrete specimens under the single chloride ion and chloride ions-carbonation. The carbonation depth and pH were used as evaluation indexes to analyze the carbonation resistance of concrete specimens under the single carbonation and chloride ions-carbonation. The pore structure and micro-morphological characteristics of concrete specimens were analyzed by nitrogen adsorption method (BET) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that, compared to the single chloride ion erosion, the internal erosion depth of

收稿日期: 2024-01-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3802005)

作者简介: 刘彪(1998—), 男, 安徽池州人, 硕士生, 主要研究方向为绿色建筑材料。

通信作者: 陈德鹏(1978—), 男, 河南唐河人, 博士, 教授, 主要研究方向为土木工程材料。

引文格式: 刘彪, 陈德鹏, 吕忠, 等. 氯离子-碳化作用下低钙高强熟料水泥混凝土的耐久性能[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(1):54-61.

concrete specimens subjected to combined chloride ion and carbonation erosion is essentially the same, at from 20 to 25 mm. However, the contents of free chloride ions and total chloride ions increase, while the content of combined chloride ion decreases. The most probable pore diameter increases by 8.1 nm, indicating a coarsening of the pore structure. The morphology shows irregular cluster-like C—S—H gel structures and a large amount of CaCO_3 . Additionally, there is an increase in the number of pores, along with connectivity, leading to a decline in resistance to chloride ion penetration. Compared to single carbonation erosion, the internal carbonation depth of the concrete specimens subjected to the combined chloride ion and carbonation effect is reduced. Both the fully carbonated and partially carbonated zones are reduced. The pore structure is refined, and the micro-morphology exhibits chloride ion crystals and Friedel's salt, which fill the pores, leading to a denser structure. As a result, the anti-carbonation performance of the specimens is significantly improved.

Keywords: low-calcium high-strength clinker; cement concrete; chloride ions; carbonation; chloride erosion resistance; carbonation resistance; durability performance

传统普通硅酸盐水泥是以硅酸盐水泥熟料为主要原料并外掺适量混合材料与石膏磨制而成的。其具有强度高、水化热大、干缩小及抗冻性与耐磨性较好的特点,被广泛用于制作现浇混凝土楼板、梁、柱、预制混凝土等构件,也可用于预应力制作混凝土结构,适合于严寒地区遭受反复冻融及抗冻性要求较高的工程或空气中二氧化碳浓度较高的环境^[1]。但传统硅酸盐水泥水化后含有大量的氢氧化钙和水化铝酸钙,导致其耐软水和耐化学腐蚀性变差,加剧海洋环境、西部盐渍地区及抛洒防冰盐北方地区基础设施的腐蚀,不适宜用于海港工程与抗硫酸盐工程^[2]。低钙高强熟料水泥混凝土是以低钙高强熟料水泥为主要胶凝材料并外掺化学外加剂和矿物掺合料配制而成的,与传统普通硅酸盐水泥相比,其碳排量小、钙含量与能耗较低,具有较好的抗裂性和耐久性。但处于海洋环境和除冰盐环境中的低钙高强熟料水泥混凝土结构会受到氯离子和二氧化碳的共同侵蚀,对其结构的耐久性产生不利影响^[3-4]。因此,研究氯离子-碳化作用下低钙高强熟料水泥混凝土的抗侵蚀性能及其作用机理,对于提高混凝土结构在不同环境工程中的耐久性能具有重要意义。

近年已有学者基于氯离子-碳化作用环境或碳化作用环境对传统硅酸盐水泥混凝土的抗蚀性能进行了相关研究。Liu 等^[5]研究发现,在氯离子和碳化耦合侵蚀下普通混凝土内部自由氯离子和总氯离子含量增加,混凝土的抗氯离子侵蚀性能有所下降; Zhang 等^[6]研究发现,氯离子-碳化作用下海港工程混凝土内部氯离子扩散加速,氯离子结合能力下降,致使其抗氯离子侵蚀性能下降;董伟等^[7]研究发现,碳化-干湿循环下风积沙混凝土内部氯离子迁移速度加快,氯离子扩散系数上升,对抗氯离子侵蚀性能

有负面影响; Li 等^[8]研究发现,氯离子和碳化共同作用下海砂混凝土的压实度降低、孔隙率下降,但孔隙结构粗化,致使其抗氯离子侵蚀性能降低;钱维明等^[9]研究发现,在氯离子和碳化共同作用下传统硅酸盐水泥基复合材料内部孔隙细化,阻碍 CO_2 的扩散,有利于提升材料的抗碳化性能; Chen 等^[10]研究发现,氯离子-碳化作用下非饱和混凝土的微观结构更密实,抗压强度上升,抗碳化性能提高;彭晖等^[11]研究发现,地聚物混凝土在氯离子和碳化耦合作用下,内部碳化深度和 pH 有所降低,抗碳化性能提升。现有研究多是针对传统硅酸盐水泥混凝土在氯离子-碳化作用下混凝土的耐久性能,但主要针对低钙高强水泥,对于低钙高强熟料水泥混凝土的相关研究甚少。鉴于此,试验研究氯离子-碳化作用下低钙高强熟料水泥混凝土的抗氯离子侵蚀和抗碳化性能,以期对低钙高强熟料水泥混凝土在海港工程与抗硫酸盐工程中的应用提供参考。

1 试验原料与过程

1.1 原料

试验所用材料为低钙高强熟料水泥、粉煤灰、减水剂、缓凝剂、砂、石子和水。低钙高强熟料水泥为“低环境负荷高性能胶凝材料关键制备技术与示范应用”课题组前期研究成果^[3],化学成分见表 1。粉煤灰为 I 级粉煤灰,由马鞍山伟星建材厂生产,表观密度 $2\ 500\ \text{kg/m}^3$,比表面积 $600\ \text{m}^2/\text{kg}$ 。减水剂为聚羧酸高性能减水剂,由山西飞科新材料科技有限公司提供,减水率 30%。缓凝剂为硼酸,由山东乔邦化工有限公司提供。砂为马鞍山本地河砂,由马鞍山伟星建材厂提供,均过 5 mm 金属筛,细度模数 2.6。石子为 5.0~26.5 mm 连续级配的碎石,由

马鞍山伟星建材厂提供。水为实验室用水。

表1 水泥化学成分 w/%

Tab. 1 Chemical composition of cement										w/%
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Na ₂ O	其他	
55.70	24.21	10.77	3.40	2.45	1.85	0.56	0.44	0.35	0.27	

1.2 试验过程

1.2.1 试件制备

依据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009)制备低钙高强熟料水泥混凝土,制备的混凝土强度等级要求为C40。结合本课题组^[1]前期正交试验结果,设计水胶比为0.33,低钙高强熟料水泥混凝土原料配比如表2。

表2 低钙高强熟料水泥混凝土配比 单位: kg/m³

Tab. 2 Mix proportion of low-calcium high-strength clinker cement concrete							unit: kg/m ³
水泥	粉煤灰	减水剂	硼酸	石子	砂子	水	
469.0	52.1	1.6	0.3	1042.0	695.0	172.0	

按表2配比称取低钙高强熟料水泥、粉煤灰、减水剂、硼酸、石子、砂子及水,量取部分水按比例稀释减水剂,剩余水为预留水量。将称取的低钙高强熟料水泥、粉煤灰、硼酸、石子和砂子置于搅拌机,低速搅拌2 min;加入稀释后的减水剂,低速搅拌1 min;再加入预留水量,高速搅拌2 min,拌合均匀后得到预制浆体。将预制浆体装入100 mm×100 mm×100 mm立方体三联塑料模具并于混凝土振捣台振捣30 s,之后放入温度(20±2)℃、相对湿度95%以上的标准养护室养护28 d脱模备用。测试任一组混凝土立方体试件的强度,为49.1 MPa,表明制备的试件符合标准要求的C40强度等级。

1.2.2 性能测试

设置单一氯离子侵蚀、单一碳化侵蚀、氯离子-碳化侵蚀3种机制,分别记为Cl⁻侵蚀、CO₂侵蚀、Cl⁻-CO₂侵蚀。3种侵蚀机制下试件编号分别表示为Cl⁻-n, Cl⁻-CO₂-n, CO₂-n, n表示侵蚀次数。Cl⁻侵蚀机制,将密封的试件放入质量分数为5%的NaCl溶液中浸泡5 d,再放入(50±2)℃的烘箱中烘干1 d,最后放置空气环境5 d;CO₂侵蚀机制,将密封的试件放入CO₂质量分数(20±3)%、温度(20±2)℃、相对湿度(70±5)%的碳化箱中快速碳化5 d,再放入(50±2)℃的烘箱中烘干1 d,最后放置空气环境5 d。Cl⁻-CO₂侵蚀机制,将密封的试件放入质量分数为5%的NaCl溶液中浸泡5 d,放入(50±2)℃烘箱中烘干1 d,取出;待试件冷却至室温时放入CO₂质量分数(20±3)%、温度(20±2)℃、相对湿度(70±5)%

的碳化箱中快速碳化5 d。为实现一维侵蚀,选择立方体试件1面为侵蚀面,其余5面非侵蚀面用环氧树脂密封处理。

1) 抗氯离子侵蚀性能测试。取出经Cl⁻和Cl⁻-CO₂侵蚀机制下循环侵蚀2, 4, 6, 8次后的立方体试件,用剖面磨削机(GENMANN PF-1100型)在其侵蚀面进行磨粉取样,距表面深度0~10 mm以每2 mm为单位取样,距表面深度11~25 mm以每5 mm为单位取样。所有粉末均过0.63 mm金属筛,取筛下粉末在(100±5)℃下烘干处理,按照《混凝土中氯离子含量检测技术规程》(JGJ/T 322—2013)配置溶液,配置完成后静置24 h,采用AgNO₃电位滴定法和自动滴定仪(ZDJ-5B型)检测自由氯离子和总氯离子的质量分数。

2) 抗碳化性能测试。依据《混凝土长期性能和耐久性能试验方法》(GB/T 50082—2009)检测试件内部碳化深度和pH。取出经CO₂和Cl⁻-CO₂侵蚀机制下循环侵蚀2, 4, 6, 8次后的立方体试件,将试件沿侵蚀方向切割破型,擦去试块断面上的粉末,在断面沿侵蚀方向画间隔5 mm的平行线,喷洒质量分数为1%的酚酞指示剂,静置30 s后,采用游标卡尺测定各测点的碳化深度,取其算术平均值为试件的碳化深度。pH检测的取样方法与上同,对粉未经(60±5)℃烘干处理后,过0.08 mm金属筛,称取3 g粉末,加入30 g去离子水震荡后静置12 h,分离上清液,采用pH计(pH-3SH型)测定其pH。

1.2.3 微观结构表征

采用全自动比表面积与孔隙度分析仪(美国麦克仪器公司, Micromeritics TriStar II型)观测试件的比表面积和孔径分布。避开粗骨料,取侵蚀面0~3 mm深度区域、尺寸约5 mm×5 mm的试样,经90℃烘干处理,再经100℃以下抽真空处理后进行N₂吸附测试。采用日本电子株式会社生产的型号为JSM-6510LV的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观测试件的微观形貌,钨丝灯照明,点分辨率为3 nm,加速电压为0.5~30 kV,放大倍数可达5~300 000倍。试样均为横断面截取的片状材料,尺寸约5 mm×5 mm,扫描前依照要求进行真空镀金。

2 结果与分析

2.1 抗氯离子侵蚀性能

混凝土孔隙液中的氯离子以自由氯离子和结合氯离子2种形式存在,两者均影响混凝土的耐久性

能,但混凝土中结合氯离子含量无法直接测得,可通过总氯离子含量来表征其含量的变化^[13]。因此,以自由氯离子和总氯离子的质量分数分布表征低钙高强熟料水泥混凝土的抗氯离子侵蚀性能。不考虑低钙高强熟料水泥混凝土制作过程中外界因素和原材料对氯离子含量的影响,取低钙高强熟料水泥混凝土的初始氯离子含量为0^[14]。 Cl^- 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下,低钙高强熟料水泥混凝土试件内部自由氯离子和总氯离子含量距表面深度的变化如图1。

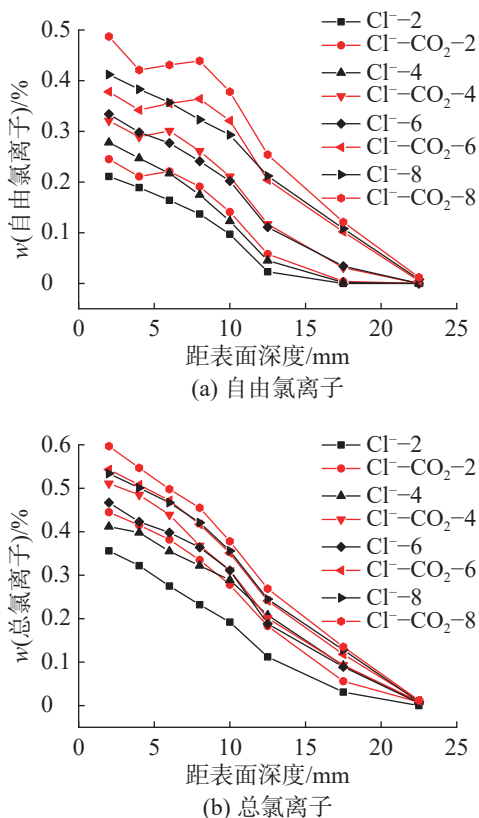


图1 Cl^- 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制不同循环侵蚀次数下试件内部自由氯离子和总氯离子的含量分布

Fig. 1 Content distribution of free and total chloride ions of specimens under different cyclic erosion cycles of Cl^- and Cl^- - CO_2 erosion mechanisms

由图1可看出:2种侵蚀机制下试件内部自由氯离子和总氯离子含量均随表面深度的增加而减少,距表面深度至20~25 mm时降至0,说明2种侵蚀机制下混凝土试件的侵蚀深度基本一致,为20~25 mm;2种侵蚀机制下试件内部的自由氯离子和总氯离子含量均随循环侵蚀次数的增加而增加,循环侵蚀8次后,自由氯离子和总氯离子质量分数均达到峰值;同一循环侵蚀次数下, Cl^- - CO_2 侵蚀机制试件内部的自由氯离子和总氯离子含量均高于 Cl^- 侵蚀机制。这是由于 Cl^- 可与试件中的铝酸三钙(C_3A)反应生成Friedel盐, CO_2 可与Friedel盐反应使部分结

合氯离子转变为自由氯离子,致使结合氯离子含量降低、自由氯离子含量增加,且自由氯离子含量明显高于结合氯离子,导致 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下试件内部自由氯离子和总氯离子含量增加^[15-16]。由此表明,与 Cl^- 侵蚀机制相比, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下试件内部自由氯离子和总氯离子含量上升、结合氯离子含量下降,抗氯离子侵蚀性能有所下降。

2.2 抗碳化性能

通过氯离子-碳化作用下混凝土内部碳化深度和pH分布能大致判断混凝土中钢筋的腐蚀情况,间接评估混凝土内部的损害程度,进而评价混凝土的抗碳化性能^[17]。

2.2.1 碳化深度

CO_2 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制不同循环侵蚀次数下,低钙高强熟料水泥混凝土试件内部碳化深度分布如图2。

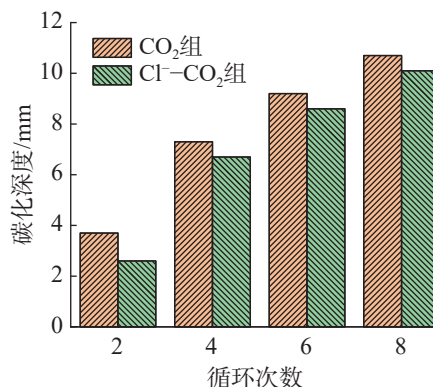


图2 CO_2 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制不同循环侵蚀次数下试件内部碳化深度分布

Fig. 2 Carbonation depth distribution of specimens under different cyclic erosion cycles of CO_2 and Cl^- - CO_2 erosion mechanisms

由图2可看出:2种侵蚀机制下,试件内部碳化深度均随循环侵蚀次数的增加而增加;同一循环侵蚀次数下, CO_2 侵蚀机制试件的碳化深度均大于 Cl^- - CO_2 侵蚀机制。这是由于 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下试件从NaCl溶液中取出干燥一段时间后,混凝土内部孔隙水蒸发,残留的氯离子晶体以及生成的Friedel盐填充于试件表层孔隙,试件内部变得更致密^[18],导致试件内部碳化深度减小,抗碳化性能有所提升。上述结果表明,相比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土碳化深度减小,抗碳化性能有所提高。

2.2.2 pH

CO_2 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制不同循环侵蚀次数下,低钙高强熟料水泥混凝土试件内部pH分布如图3。

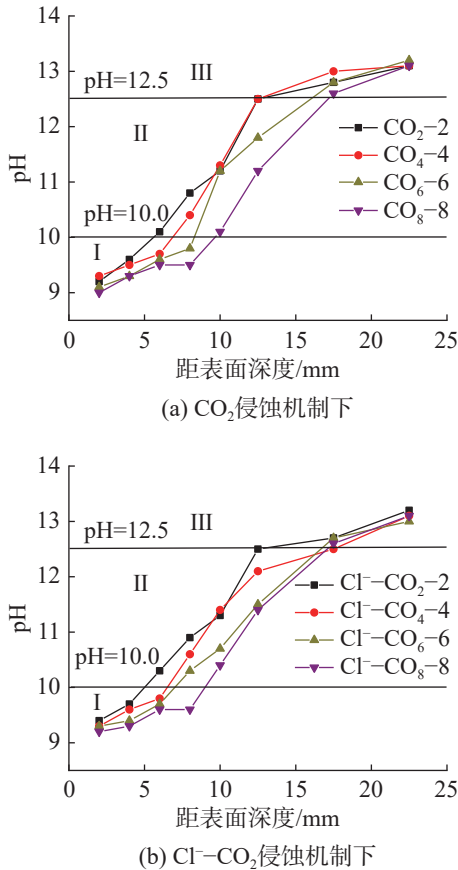


图3 Cl^- 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制不同循环侵蚀次数下试件内部pH分布

Fig. 3 pH distribution of specimens under different cyclic erosion cycles of Cl^- and Cl^- - CO_2 erosion mechanisms

由图3可看出2种侵蚀机制不同循环侵蚀次数下试件的pH分布大致分为3个区域:完全碳化区,如图3中的水平段I,该区域是二氧化碳侵蚀面到试件内部pH为10.0的区域,是酚酞指示剂能完全识别的碳化区域;部分碳化区,如图3中的水平段II,该区域 CO_2 向试件内部更深处扩散, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 部分被消耗,与未碳化区相比pH有所降低,但并未使酚酞指示剂变色,pH通常为10.0~12.5;未碳化区,如图3中的水平段III,该区域pH通常大于12.5,是基本未发生碳化反应的试件内部区域^[19]。

由图3还可看出:同一侵蚀机制下,随循环次数的增加,试件内部完全碳化区不断发展,部分碳化区向前推进;相同循环次数下, CO_2 侵蚀机制下试件内部完全碳化区和部分碳化区深度均大于 Cl^- - CO_2 侵蚀机制。这是由于试件受氯离子侵蚀,内部孔隙中结合氯离子的沉积和C—S—H凝胶表面氯离子的吸附作用使结构孔隙细化,阻碍试件内部 CO_2 的扩散^[20],导致 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下试件内部完全碳化区和部分碳化区深度有所降低。上述结果表明:相

比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土完全碳化区和部分碳化区深度有所减小,抗碳化性能有所提高。

2.3 孔结构

由上述分析可知, Cl^- , CO_2 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下循环侵蚀8次后低钙高强熟料水泥混凝土的耐久性性能变化明显。为观察不同侵蚀机制下混凝土试件的微观孔结构变化,采用氮气吸附法(nitrogen adsorption method, BET)分析3种侵蚀机制下循环侵蚀8次后混凝土试件的微观孔结构,试件的孔径分布如图4,比表面积、孔隙率和平均孔径如表3。

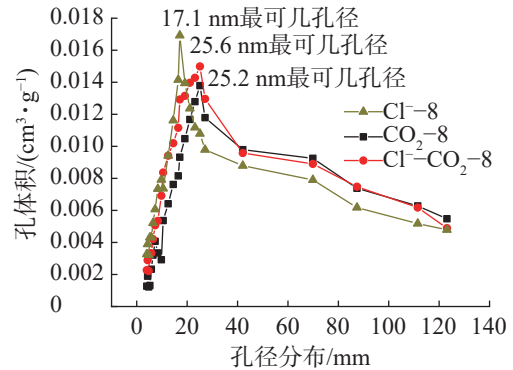


图4 不同侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土孔径分布
Fig. 4 Pore size distribution of low-calcium high-strength cement concrete under different erosion mechanisms

表3 不同侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土比表面积、孔隙率和平均孔径

Tab. 3 Specific surface area, porosity and average pore size of low-calcium high-strength clinker cement concrete under different erosion mechanisms

循环侵蚀	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔隙率/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
Cl^- 循环侵蚀8次	3.88	0.014	13.75
CO_2 循环侵蚀8次	3.55	0.017	14.89
Cl^- - CO_2 循环侵蚀8次	3.12	0.015	15.14

由图4,表3可看出:相比 Cl^- 循环侵蚀8次, Cl^- - CO_2 循环侵蚀8次试件的最可几孔径从17.1 nm变为25.2 nm,增加8.1 nm,试件的孔隙率和平均孔径略有上升,这与金祖权等^[21]的研究结果一致,说明碳化导致试件内部微孔结构发生变化;相比 CO_2 循环侵蚀8次, Cl^- - CO_2 循环侵蚀8次试件的最可几孔径从25.6 nm变为25.2 nm,略有下降,孔隙率和平均孔径均有所下降,这与Jin等^[22]和张雪勤等^[23]的研究结果一致,说明 Cl^- 侵蚀下,试件内部孔结构细化,结构更质密。

综上:相比 Cl^- 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土微观孔结构粗化、最可几

孔径上升, 抗氯离子侵蚀性能下降; 相比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土微孔结构细化, 结构更密实, 抗碳化性能提高。

2.4 微观形貌

由上述分析可知, Cl^- , CO_2 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制

下循环侵蚀 8 次后的低钙高强熟料水泥混凝土耐久性能变化明显。为观察混凝土试件微观形貌的变化, 取 3 种侵蚀机制下循环侵蚀 8 次后试件侵蚀面 (3~5 mm) 区域的颗粒进行观察, 结果如图 5。

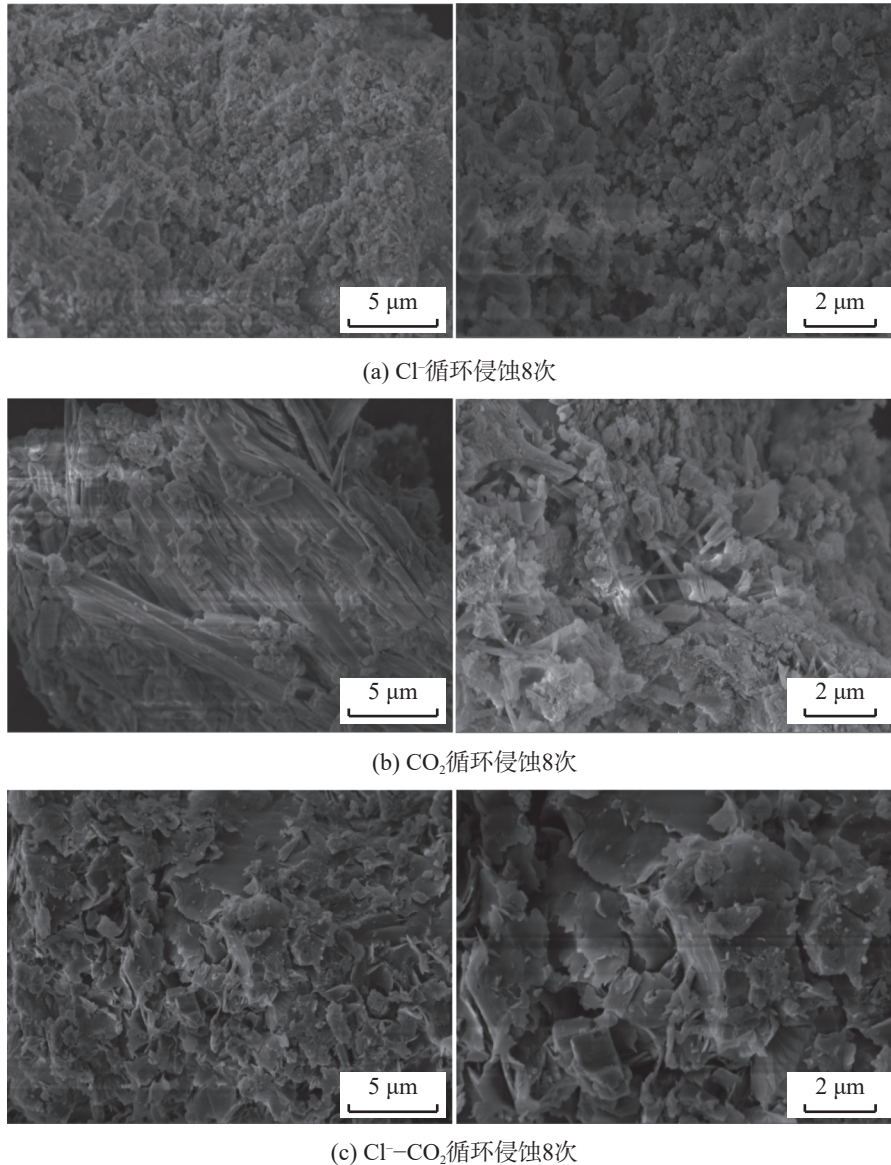


图5 Cl^- , CO_2 , Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土 SEM 图

Fig. 5 SEM image of low-calcium high-strength cement concrete under Cl^- , CO_2 , and Cl^- - CO_2 erosion mechanisms

由图 5(a), (c) 可看出: 相比 Cl^- 循环侵蚀 8 次, Cl^- - CO_2 循环侵蚀 8 次试件的微观形貌中出现明显不规则的簇状 C—S—H 凝胶结构和大量 CaCO_3 , 孔隙数量增多, 连通性也增强, 这与元成方等^[24]的研究结果一致。这是由于碳化对试件有劣化作用, 致使试件的孔结构粗化, 孔隙数量增加, 耐久性能下降, 抗氯离子侵蚀性能下降。由图 5(b), (c) 可看出: 相比 CO_2 循环侵蚀 8 次, Cl^- - CO_2 循环侵蚀 8 次试件的微观形貌中出现氯离子晶体和大量 Friedel 盐, 且

填充至粗大孔隙中, 致使孔隙细化, 结构更质密, 这与 Wang 等^[25]的研究结果相一致。

综上: 相比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下低钙高强熟料水泥混凝土内部孔隙细化, 微观结构更密实, 试件的抗碳化性能增强。

3 结论

制备低钙高强熟料水泥混凝土试件, 设置 Cl^- , CO_2 和 Cl^- - CO_2 3 种侵蚀机制, 测试不同侵蚀机制下

混凝土试件内部自由氯离子质量分数、总氯离子质量分数、碳化深度和 pH, 并对 3 种侵蚀机制下循环侵蚀 8 次后混凝土试件的孔结构和微观形貌进行观察, 探讨混凝土的耐久性能, 得到以下主要结论:

1) Cl^- 和 Cl^- - CO_2 侵蚀机制下混凝土试件内部侵蚀深度基本一致, 为 20~25 mm。

2) 相比 Cl^- 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下混凝土试件内部自由氯离子和总氯离子含量增加、结合氯离子含量下降, 抗氯离子侵蚀性能下降。

3) 相比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下混凝土试件内部碳化深度减小, 完全碳化区和部分碳化区深度减小, 试件的抗碳化性能增强。

4) 相比 Cl^- 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下混凝土试件的孔结构粗化, 最可几孔径上升了 8.1 nm, 孔隙率和平均孔径略有增加, 微观形貌中出现不规则的 C—S—H 凝胶结构和大量的 CaCO_3 , 孔隙数量增加, 试件内部连通性增强, 试件的抗氯离子侵蚀性能下降; 相比 CO_2 侵蚀机制, Cl^- - CO_2 侵蚀机制下试件的孔结构细化, 孔隙率和平均孔径均有所下降, 微观形貌中出现的氯离子晶体和 Friedel 盐填充至孔隙, 孔隙得到细化, 整体更密实, 试件的抗碳化性能增强。

参考文献:

- [1] 郭猛, 王伟, 姜浩, 等. 普通硅酸盐水泥中粒化高炉矿渣组分的研究 [J]. 中国水泥, 2023(S1):120-122.
GUO M, WANG W, JIANG H, et al. Study on components of granulated blast furnace slag in ordinary Portland cement[J]. China Cement, 2023(S1):120-122.
- [2] 邓绍云. 普通硅酸盐水泥水化特性研究综述 [J]. 科技创新与生产力, 2015(2):68-70.
DENG S Y. Summary of the research on properties of Portland cement hydration[J]. Sci-Tech Innovation and Productivity, 2015(2):68-70.
- [3] 刘松辉, 魏丽颖, 周双喜, 等. 高强低钙硅酸盐水泥研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(3):553-557.
LIU S H, WEI L Y, ZHOU S X, et al. Research development of high-strength low-calcium Portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(3):553-557.
- [4] XIE Y D, QIAN C X. Improved ettringite stabilization by calcium carbonate and calcium nitrate additions in ternary PC-CSA-C S systems[J]. Cement and Concrete Research, 2024, 175:107383.
- [5] LIU J Z, BA M F, DU Y G, et al. Effects of chloride ions on carbonation rate of hardened cement paste by X ray CT techniques[J]. Construction and Building Materials, 2016, 122:619-627.
- [6] ZHANG M H, DU L, LI Z Y, et al. Durability of marine concrete doped with nanoparticles under joint action of Cl-erosion and carbonation[J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 18:e01982.
- [7] 董伟, 周梦虎, 王雪松, 等. 碳化-干湿循环作用下风积沙混凝土氯离子传输试验研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2023, 34(2):157-162.
DONG W, ZHOU M H, WANG X S, et al. Chloride ion transport in aeolian sand concrete under carbonization and dry-wet cycle[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2023, 34(2):157-162.
- [8] LI Y Q, LIU W, MI T W, et al. Durability study of seawater and sea-sand concrete under the combined effects of carbonation and chloride redistribution[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 89:109294.
- [9] 钱维民, 苏骏, 李扬, 等. 超低温和氯盐作用对超高韧性水泥基复合材料碳化性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(6):3486-3498.
QIAN W M, SU J, LI Y, et al. Effect of ultra-low temperature and chloride on carbonation performance of ultra-high toughness cement-based composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(6):3486-3498.
- [10] CHEN D S, FENG Y P, SHEN J Y, et al. Experimental and simulation study on chloride diffusion in unsaturated concrete under the coupled effect of carbonation and loading[J]. Structures, 2022, 43:1356-1368.
- [11] 彭晖, 张白. 地聚物混凝土耐久性研究进展 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2023, 20(5):1-24.
PENG H, ZHANG B. Research progress on the durability of geopolymers concrete[J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2023, 20(5):1-24.
- [12] NIE S, ZHANG Q W, LAN M Z, et al. Fundamental design of low-carbon ordinary Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite blended system[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 139:105053.
- [13] 郭容宽, 甘海龙, 黄海棠. 碳化与侵蚀耦合作用下混凝土氯离子传输机制研究 [J]. 价值工程, 2021, 40(16):191-193.
GUO R K, GAN H L, HUANG H T. Study on chloride ion transport mechanism of concrete under coupling action of carbonation and erosion[J]. Value Engineering, 2021, 40(16):191-193.
- [14] JIANG L X, WANG J M, YANG M N, et al. Effect of Ca^{2+} and Na^+ on the curing performance of chloride ions in cement under carbonization[J]. Case Studies in Construction Materials, 2020, 13:e00430.
- [15] CHEN J X, JIA J Q, ZHU M Y. Development of admixtures

- on seawater sea sand concrete: a critical review on Concrete hardening, chloride ion penetration and steel corrosion[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411:134219.
- [16] 赵挺生, 刘文, 刘剑锋, 等. 碳化作用下混凝土的氯离子渗透性能研究[J]. *施工技术*, 2016, 45(S2):483-488.
ZHAO T S, LIU W, LIU J F, et al. Study on the carbonization on the chloride penetration in concrete[J]. *Construction Technology*, 2016, 45(S2):483-488.
- [17] CHEN C H, WANG L, LIU R G, et al. Chloride penetration of concrete exposed to dry-wet cycle with various dry-wet ratios and temperature[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 400:132883.
- [18] 车明杰. 考虑碳化作用的水工混凝土耐久性研究[J]. *四川水力发电*, 2023, 42(6):108-111.
CHE M J. Study on the durability of hydraulic concrete considering carbonization[J]. *Sichuan Hydropower*, 2023, 42(6):108-111.
- [19] 张君博, 肖薇薇, 陈鹏飞, 等. 海洋环境人防工程混凝土结构耐久性试验研究[J]. *混凝土*, 2021(11):58-62.
ZHANG J B, XIAO W W, CHEN P F, et al. Experimental study on durability of concrete structure of civil air defense engineering in marine environment[J]. *Concrete*, 2021(11):58-62.
- [20] 张铖, 王玲, 姚燕, 等. 逐层磨粉 pH 值法测定混凝土碳化深度的试验研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(7):174-177.
ZHANG C, WANG L, YAO Y, et al. Determination of concrete carbonation depth by testing the pH value of layer-by-layer grinding concrete samples[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(7):174-177.
- [21] 金祖权, 孙伟, 李秋义. 碳化对混凝土中氯离子扩散的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(8):921-925.
JIN Z Q, SUN W, LI Q Y. Effect of carbonation on chloride diffusion in concrete[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 30(8):921-925.
- [22] JIN H S, CHENG L, LIU J, et al. Investigation of diffusion behavior, stability of testing ions, interconversion feasibility and microstructures of iodide and chloride in concrete[J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 82:108374.
- [23] 张雪勤, 徐锋. 基于灰色系统理论的矿渣混凝土氯离子扩散性能与孔结构研究[J]. *科技创新导报*, 2020, 17(20):61-64.
ZHANG X Q, XU F. Study on chloride diffusion performance and pore structure of slag concrete based on grey system theory[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2020, 17(20):61-64.
- [24] 元成方, 牛荻涛, 齐广政. 干湿循环机制下碳化混凝土氯离子侵蚀试验研究[J]. *西安建筑科技大学学报(自然科学版)*, 2012, 44(3):339-344,375.
YUAN C F, NIU D T, QI G Z. Experimental study on chloride penetration into concrete after carbonation under wet and dry cycle mechanism[J]. *Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 44(3):339-344,375.
- [25] WANG H, JIANG M H, HANG M Y, et al. Inhibition resistance and mechanism of migrating corrosion inhibitor on reinforced concrete under coupled carbonation and chloride attack[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 76:107398.

责任编辑: 闫芳芳