

# 混凝土碳化对氯离子扩散影响试验研究

杨蔚为, 郑永来, 郑 顺

(同济大学 水利工程系, 上海 200092)

**摘要:** 混凝土耐久性研究从环境层面分主要是碳化和氯离子扩散两个方面。碳化过程会改变混凝土的性质, 影响氯离子扩散。在相同养护条件下制成混凝土试件, 试件在内部环境条件相同的碳化箱中进行不同程度碳化并测量碳化深度。采用标准电流电量法测量不同碳化深度混凝土试件的扩散系数, 分析在其他条件相同的情况下碳化深度对氯离子扩散系数的影响及产生这种影响的原因。试验结果表明氯离子扩散系数随碳化深度增加而增大。综合分析碳化影响效应, 碳化对于氯离子扩散存在正反两方面的影响。一方面碳化增加混凝土密实度, 阻碍氯离子扩散; 另一方面碳化增加混凝土内毛细孔数量且增加自由氯离子含量, 促进氯离子扩散。实际情况下碳化对于氯离子扩散系数的影响效应取决于哪一方面的作用更具主导性。

**关 键 词:** 混凝土耐久性; 碳化; 氯离子扩散; 电流电量法

**中图分类号:** TV528

**文献标志码:** A

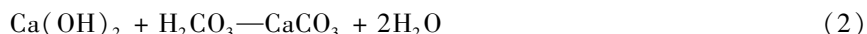
**文章编号:** 1009-640X(2014)04-0093-05

钢筋混凝土结构结合了钢筋与混凝土的优点, 以其造价相对低廉的优势逐渐成为了当今最常用的结构型式。在混凝土材料运用于土木工程的 150 多年来, 出现了许多由于混凝土耐久性不足导致的结构提前失效的案例。尤其是一些近海工程结构, 由于受到海洋环境腐蚀的影响, 混凝土耐久性的重要性更需引起重视。耐久性不足导致结构失效造成的损失往往是巨大的。例如: 位于我国南方城市的湛江港于 1956 年建成一座码头, 1963 年调查时发现梁底部分有顺筋锈裂, 虽然于次年进行一次修补, 但使用 20 年后发现钢筋锈蚀更为严重, 底板混凝土因钢筋锈蚀而大面积脱落, 露筋面积占底板的 21%, 由于码头混凝土耐久性的严重不足, 经多方论证后不得不拆除了码头的上部结构, 造成了巨大的经济损失<sup>[1]</sup>。

我国混凝土耐久性研究始于 20 世纪 60 年代, 至今已有 50 余年历史。混凝土耐久性研究从环境层面来分其影响主要包括混凝土碳化和氯离子侵蚀两个方面。因而不少研究围绕碳化与氯离子扩散的关系展开。

郑永来等<sup>[2]</sup>通过快速渗透试验测定完全碳化、部分碳化、完全未碳化 3 种混凝土试件的氯离子扩散系数, 得出碳化降低氯离子扩散系数的结论。庞超明等<sup>[3]</sup>使用自然浸泡法、RCM 法和 Permirt 法分别观测氯离子扩散系数, 发现自然浸泡法中碳化使得表观氯离子扩散系数增大。采用 RCM 或 Permit 快速测试法, 碳化使测得的扩散系数降低。V. G. Papadakis<sup>[4]</sup>和柳俊哲等<sup>[5]</sup>通过对掺入一定量氯盐的砂浆(或混凝土)进行碳化研究, 得出碳化促进了 Friedel 盐分解, 加速氯离子在混凝土中渗透的结论。白轲等<sup>[6]</sup>按照 RCM 氯离子扩散系数快速测定法发现碳化作用使混凝土氯离子扩散系数明显增大(增加将近 1 个数量级)。

碳化是一个复杂的化学反应过程, 主要化学反应式如下<sup>[1]</sup>:



碳化的过程改变了混凝土的密实度、孔隙结构等性质。对氯离子扩散的影响非常复杂。不同试验环境与方法都可能对试验结果产生较大的影响。尽管前人围绕这个问题开展了很多研究, 但这些研究中鲜有专门针对氯离子的扩散系数与其所对应的具体碳化深度值之间关系的讨论。

收稿日期: 2014-01-04

作者简介: 杨蔚为(1989-), 男, 上海人, 硕士研究生, 主要从事混凝土耐久性 & 地下结构抗震研究工作。

E-mail: 1232493@tongji.edu.cn

本文试件在相同温度及湿度下养护而成,在同样条件的碳化箱内进行不同程度的碳化。利用酚酞试剂测定不同混凝土试件的具体碳化深度值,使用相同浓度的溶液,采用标准电流电量法测定这些混凝土试件中氯离子的扩散系数,力求分析在其他条件相同的情况下碳化深度对氯离子扩散系数的影响及产生这种影响可能的原因。

试验中采用的标准电流电量法,其原理是通过施加外加电场达到加速氯离子扩散的目的。外加电场加速氯离子扩散的方法最初由 D. Whiting<sup>[7]</sup>于 1981 年发明。由于此方法试验时间短,在试验室内具有较强重复性。目前,标准电流电量法是美国试验与材料协会认定的标准试验方法。相关试验结果表明<sup>[8-9]</sup>,该方法适用于所测电量较大的混凝土。

## 1 试验方案

试验用混凝土试件材料为复合硅酸盐水泥、普通河砂、天然砾石。混凝土所使用水泥为 P·C 32.5,砾石直径从 5~20 mm 不等,水灰比为 0.5。经强度检测,混凝土标号为 C40,标准养护 28 d 后用于试验。试件尺寸为  $\Phi 100 \times 50$  mm。试件共 10 个,分别编号 1#~10#。混凝土配比为:水 175.0 kg/m<sup>3</sup>,水泥 350.0 kg/m<sup>3</sup>,砾石 1 144.5 kg/m<sup>3</sup>,沙 630.3 kg/m<sup>3</sup>。

### 1.1 快速碳化及碳化深度测量

碳化箱内 CO<sub>2</sub> 体积分数为 (20±3)%,相对湿度为 (70±5)%,温度为 (20±3)℃。10 个试件在碳化箱内分别碳化 10~13 d 不等。由于混凝土呈碱性,酚酞试件遇碱性会变红色。碳化完成后在试件上表面均匀滴酚酞试剂,从试件侧面看不变色的区域即为已发生碳化的区域,得出 1#~10#混凝土试件的碳化区域深度分别为 25,19,30,22,24,18,19,25,27 和 21 mm,碳化率分别为 50%,38%,60%,44%,48%,36%,38%,50%,54% 和 42%。

### 1.2 电流电量法测氯离子扩散系数

试验使用主要的设备为 PROOVE' it ASTM C1202-08。测试前先把混凝土试件放在一个大容器中(容器盖子上有阀门)。打开阀门,用气泵抽气 3 h 以使容器内形成真空环境。之后通过软管将蒸馏水抽入干燥容器内直到试件完全浸没于水中。继续抽气 1 h 后打开阀门让空气流入。试件再浸泡 18 h 后放空容器内的水,取出试件,吸干表面。之后在混凝土试件周围安装橡胶垫圈。在垫圈的内外两侧事先涂上三甲基硅油以防止漏水,将试件套上橡胶垫圈之后固定在两个容器单元之间,检查有无漏水现象。两侧容器单元分别灌注 0.3 mol/L NaOH 溶液和 3.0% 的 NaCl 溶液,前者通过导线连接设备的正极接口,后者连接设备负极接口。每隔 5 min 系统会自动记录一次电流读数,持续 6 h。6 h 后系统计算给出测量时间段内通过试件的电量值。图 1 为混凝土试件安装图,经处理的试件固定在 2 个透明的容器单元之间,红色导线所在容器单元内为 0.3 mol/L NaOH 溶液,黑色导线所在容器单元内为 3.0% 的 NaCl 溶液。图 2 为导线与设备的连接情况。

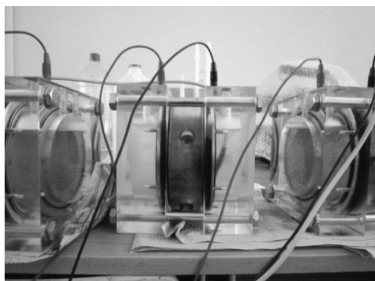


图 1 混凝土试件安装

Fig. 1 Concrete sample installation

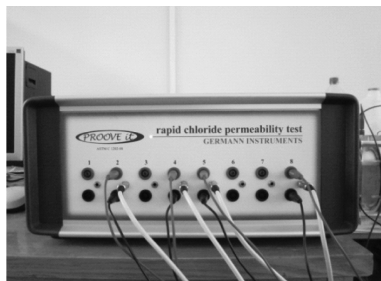


图 2 导线与设备连接

Fig. 2 Wires connected with equipment

红色导线连接设备正极接口,黑色导线连接设备负极接口。在 6 h 内 1#~10#试件通过的总电量值分别

为:1 577,934,2 761,1 663,2 308,1 135,121,1 438,1 941 和 2 135 C。可见,10 个试件中 7#试件测得的电量值异常,其值远小于其他试件测得的电量值。这可能是由于前期试件饱水不充分,导致混凝土导电性不够引起的。数据分析中将其排除,只考虑剩余 9 组试件的碳化深度与氯离子扩散的关系。

冯乃谦等<sup>[10]</sup>给出了氯离子扩散系数与导电量的关系式:

$$D = 2.577\ 65 + 0.004\ 92Q \tag{3}$$

由此计算得到的 9 组试件(1#~6#及 8#~10#)所对应的氯离子扩散系数见表 1。

表 1 氯离子扩散系数与碳化深度关系

Tab. 1 Relation between chloridion diffusion coefficients and carbonation depth

| 试件编号 | 碳化深度/mm | 氯离子扩散系数/(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 试件编号 | 碳化深度/mm | 氯离子扩散系数/(10 <sup>-8</sup> cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|------|---------|--------------------------------------------------------------|------|---------|--------------------------------------------------------------|
| 1    | 25      | 1.033 649                                                    | 6    | 18      | 0.816 185                                                    |
| 2    | 19      | 0.717 293                                                    | 8    | 25      | 0.965 261                                                    |
| 3    | 30      | 1.616 177                                                    | 9    | 27      | 1.212 737                                                    |
| 4    | 22      | 1.075 961                                                    | 10   | 21      | 1.308 185                                                    |
| 5    | 24      | 1.393 301                                                    |      |         |                                                              |

## 2 试验结果及分析

用 Matlab 软件对碳化深度及氯离子扩散系数(表 1)进行线性拟合,结果见图 3。氯离子扩散系数  $D$  (10<sup>-8</sup>cm<sup>2</sup>/s)与碳化深度  $x$ (mm)大致满足如下关系:

$$D = 0.054\ 2x - 0.144\ 0 \tag{4}$$

不同碳化深度的试件所对应的氯离子扩散系数并非是一个固定值。即使是相同的碳化深度,如 1 号试件和 8 号试件,他们所对应的氯离子扩散系数也会有所不同。这是由于氯离子扩散受多方面因素影响。即便是相同条件下制作而成的试件,由于振捣不均匀等因素都有可能使试件内的孔隙数量、分布情况等存在不同,这必然会一定程度上影响氯离子的扩散。

从图 3 的拟合情况来看。本试验中,对于部分碳化的混凝土试件,氯离子的扩散系数整体趋势是随着试件碳化深度增大而增大。碳化深度最小为 18 mm(36% 碳化率),最大为 30 mm(60% 碳化率)。氯离子扩散系数最小为 0.717 293×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s(对应 19 mm 碳化深度),最大为 1.616 177×10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s(对应 30 mm 碳化深度)。

氯离子扩散系数归根到底取决于氯离子含量以及混凝土的内部结构。碳化过程中 Ca(OH)<sub>2</sub> 转化成 CaCO<sub>3</sub> 使得混凝土密度提高。就这一层面来说,碳化对于氯离子的扩散是起阻碍作用的。与此同时,研究表明碳化过程中混凝土内部毛细孔数量增加<sup>[11]</sup>,从而促进混凝土内部氯离子的扩散。另外考虑混凝土对于氯离子的结合能力<sup>[12]</sup>:  
 $C_4AH_6 + Ca(OH)_2 + NaCl + H_2O \rightarrow C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$  (Friedel's) + NaOH,先期碳化降低了混凝土中 Ca(OH)<sub>2</sub> 的含量。则在碳化区参与上述化学反应的 Ca(OH)<sub>2</sub> 含量减少,进而导致与混凝土结合的氯离子变少,自由氯离子的含量增加。碳化区与未碳化区间的氯离子浓度梯度变大,氯离子的扩散速度增加。

综合来说,碳化对于氯离子扩散存在正反两方面的作用。衡量碳化对于氯离子扩散影响是促进还是阻碍,关键取决于两方面作用中更具有主导性的那一面。本试验中,碳化的促进作用占主导,直观表现为氯离子的扩散系数随着碳化深度增加而增大。

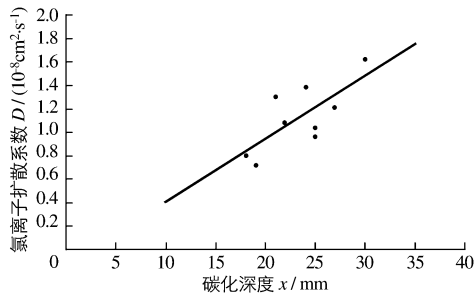


图 3 氯离子扩散系数与碳化深度关系

Fig. 3 Relationship between chloridion diffusion coefficients and carbonation depth

### 3 结 语

(1)不同碳化深度的试件所对应的氯离子扩散系数并非一个固定值。即使是相同的碳化深度,他们所对应的氯离子扩散系数也会有所不同。

(2)用标准电流电量法测定不同碳化深度混凝土中氯离子的扩散系数。结果表明对于部分碳化混凝土,氯离子扩散系数随着碳化深度增加而增大。

(3)碳化对于氯离子扩散系数的影响效应有正反两方面作用。一方面碳化增加混凝土密实度,阻碍氯离子扩散;另一方面碳化增加混凝土内毛细孔数量且增大自由氯离子含量,促进氯离子扩散。实际情况下碳化对于氯离子扩散系数的影响效应取决于哪一方面的作用更具有主导性。

### 参 考 文 献:

- [1] 金伟良,赵羽习. 混凝土结构的耐久性[M]. 北京:科学出版社,2002:1-5,16-41. (JIN Wei-liang, ZHAO Yu-xi. Durability of concrete structure[M]. Beijing: Science Press, 2002: 1-5, 16-41. (in Chinese))
- [2] 郑永来,郑洁琼,张梅. 碳化程度对于氯离子扩散系数的影响[J]. 同济大学学报:自然科学版,2010,38(3):412-416. (ZHENG Yong-lai, ZHENG Jie-qiong, ZHANG Mei. Experimental study on effect of concrete carbonization degrees on chloride diffusion coefficient[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2010, 38(3): 412-416. (in Chinese))
- [3] 庞超明,高美蓉,许剑,等. 试验方法及碳化对混凝土氯离子扩散系数的影响[J]. 东南大学学报:自然科学版,2011,41(6):1313-1318. (PANG Chao-ming, GAO Mei-rong, XU Jian, et al. Influence of test methods and carbonization on chloride ion diffusion coefficient of concrete[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2011, 41(6): 1313-1318. (in Chinese))
- [4] PAPADAKIS V G, VAYGENAS C G, FARDIS M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation[J]. ACI Materials Journal, 1991, 88(4): 363. (in Chinese))
- [5] 柳俊哲,刘志勇,周新刚,等. 含氯盐混凝土碳化过程钢筋锈蚀阈值与使用寿命预测[J]. 工业建筑,2005,35(10):50. (LIU Jun-zhe, LIU Zhi-yong, ZHOU Xin-gang, et al. Research on  $[Cl^-]/[OH^-]$  threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in chloride contaminated concrete and carbonization service life predication [J]. Industrial Construction, 2005, 35(10): 50. (in Chinese))
- [6] 白轲,杨元霞,何智海,等. 浅析混凝土碳化机理及其影响因素[J]. 粉煤灰综合利用,2008,20(2):55-56. (BAI Ke, YANG Yuan-xia, HE Zhi-hai, et al. Elementary talk about the mechanism and influencing factors of concrete carbonation[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2008, 20(2): 55-56. (in Chinese))
- [7] WHITING D. Rapid measurement of the chloride permeability of concrete[J]. Rubric Road, 1981, 45(12): 101-112.
- [8] 路新瀛,王晓睿,张华新. ASTM C1202 试验方法浅析[J]. 工业建筑,2004,34(4):89-91. (LU Xin-ying, WANG Xiao-rui, ZHANG Hua-xin. Brief analysis of rapid permeability test method of ASTM C1202[J]. Industrial Construction, 2004, 34(4): 89-91. (in Chinese))
- [9] 黎文响. 混凝土水饱和度对氯离子扩散系数影响的试验研究[D]. 上海:同济大学,2013. (LI Wen-xun. Testing for the influence of the degree of water saturation of concrete upon chloride diffusivity[D]. Shanghai: Tongji University, 2013. (in Chinese))
- [10] 冯乃谦,邢锋. 高性能混凝土技术[M]. 北京:原子能出版社,2000. (FENG Nai-qian, XING Feng. High performance concrete technology[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000. (in Chinese))
- [11] 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):922-926. (JIN Zhu-quan, SUN Wei, LI Qiu-yi. Effect of carbonization on chloride diffusion in concrete[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(8): 922-926. (in Chinese))
- [12] JUNG S H, CHOI Y J, LEE B C. Influence of carbonation on the chloride diffusion in concrete[C] // Proceedings of the International Conference on Sustainable Building Asia. Seoul: Irbdirekt, 2007: 1191-1196.

## Experimental studies of concrete carbonization impact on chloride diffusion

YANG Wei-wei, ZHENG Yong-lai, ZHENG Sun

(*Department of Hydraulic Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

**Abstract:** Carbonization and chloride diffusion are the two most important factors which affect durability of concrete in the aspect of environment. The process of carbonization changes the properties of concrete and affects chloride diffusion. The concrete samples were cured under the same conditions. The concrete samples were carbonized to different degrees in the carbonization box with the same conditions inside. Current and electric quantity method has been used to test the chloride diffusion coefficients in the concrete samples with different carbonization depths, and to analyze the effects of carbonization on the chloridion diffusion and the probable reasons for it when other conditions are the same. Experiment results show that the chloride diffusion coefficients will grow when the carbonization depth is increased. Further analysis results show that the carbonization has both positive and negative effects on the chloride diffusion. As the negative effect, carbonization increases the degree of density in concrete which prevents the chloride diffusion. As the positive effect, carbonization increases the amount of capillary porosity and content of free chloridion in concrete which promotes chloride diffusion. The effects given by carbonization on the chloride diffusion depends on the aspect which is more dominant in the practical situation.

**Key words:** durability of concrete; carbonization; chloridion diffusion; current and electric quantity method

### 《水利水运工程学报》网上投稿系统开通啦

《水利水运工程学报》网上投稿系统已开通,网址为: <http://slsygcxb.cnjournals.org>。以后请从网上投稿,请注意正确的网址,谨防假冒网站。我刊目前不收预审费。

欢迎新老作者和读者踊跃向我刊投稿。

《水利水运工程学报》编辑部

2014年8月30日