

# 混凝土早期碳化性能的试验研究

胡晓鹏, 孙广帅, 张成中, 张永利

(西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**通过自然暴露条件下的混凝土早期碳化试验,研究了不同养护时间混凝土早期碳化深度、孔溶液 pH 值随龄期的变化规律,分析了混凝土早期碳化过程中物质成分的变化规律,探讨了混凝土早期碳化对渗气性和渗水性的影响规律.研究表明:混凝土的碳化深度在浇筑后的 90 d 内发展极快,混凝土龄期为 90~180 d 时早期碳化深度发展较慢且混凝土不同程度出现回碱现象,混凝土龄期达到 180 d 后碳化深度继续发展;从试块表面向内部方向, pH 值快速增大, pH 值增大速度随着试件深度的增加逐渐变缓,最终 pH 值趋于定值;沿砂浆侧面向内部延伸,  $\text{CaCO}_3$  含量逐渐减少并趋于定值而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量逐渐增大并趋于定值;随着养护时间的延长,混凝土的早期碳化发展速度减慢,各层混凝土孔溶液中的 pH 值逐渐增大且增量随着试件深度的增加而减小,混凝土的渗气性先减弱后增强,混凝土的渗水性先微弱增强后明显减弱.

**关键词:**混凝土;早期碳化深度;PH 值测试;物质成分分析;渗透性

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2017)04-0492-05

## Experimental study on early carbonation of concrete

HU Xiaopeng, SUN Guangshuai, ZHANG Chengzhong, ZHANG Yongli

(School of Civil Engineering, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

**Abstract:** Through early carbonation test of concrete in conditions of natural exposure, the changes laws of early carbonation depth and pore solution pH value with concrete age under different curing time were studied, the change laws of material composition in process of early concrete carbonation were analyzed, and the influence laws of early concrete carbonation on gas permeability and water permeability were discussed. The research results show that the carbonation depth develops fast within concrete age of 90 d after concrete casting time, the carbonation depth develops slow and the alkali phenomenon occurs when the concrete age changes from 90 d to 180 d, the carbonation depth continues to develop after the concrete age reaches 180d. The pH value increases rapidly from surface to internal direction of the specimen, the increase rate of the pH value becomes slow gradually with the increasing of specimen depth and the pH value reaching a certain value in the deep of specimen. Extending along the side of mortar specimen, the  $\text{CaCO}_3$  content gradually decreases and tends to reach a certain value, while the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content gradually increases and tends to reach a certain value. With the increase of curing time, the development speed of early carbonation depth slows down; the pH values of pore solution in each layer increase gradually; the growth amount of the pore solution pH value decreases with increase of the specimen depth; the gas permeability of concrete decreases first and then increases; and the water permeability of the concrete increases slightly and then decreases obviously.

**Key words:** concrete; early carbonation depth; pH value test; material composition analysis; permeability

混凝土早期碳化速度极快屡次成为混凝土结构耐久性研讨会争论的焦点,混凝土早期碳化极快的原因、混凝土早期碳化的严重后果、减轻混凝土碳化的对策等问题正困扰着诸多学者及工程建设者.目前,对于混凝土的早期碳化,学者持“假性碳化”、“混凝土耐久性变差”等不同的看法<sup>[1-4]</sup>,这些观点缺乏相应的理论研究支撑.文献

[5-9]通过混凝土自然暴露条件下测试掺合料混凝土的早期碳化深度,研究了混凝土早期碳化深度的发展规律,并分析了掺合料种类与掺量、养护时间、混凝土龄期、水灰比等因素对早期碳化发展规律的影响.上述研究大多采用酚酞试剂测试混凝土碳化深度,但酚酞试剂测得的早期碳化常被评价为“假性碳化”.混凝土早期碳化是否真实

收稿日期: 2016-09-13

修改稿日期: 2017-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51308441, 51678473); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2016JM5073); 陕西省教育厅专项科研计划(2013JK0951)

第一作者: 胡晓鹏(1980—),男,博士,副教授,主要研究混凝土结构耐久性. E-mail: shs339@sina.com

存在，与使用期碳化相比物质成分变化情况是否相似，早期碳化后混凝土的渗透性是否发生变化，对于混凝土的早期碳化尚需进行系统的试验研究。

本文通过自然暴露条件下的混凝土早期碳化试验，研究不同养护时间混凝土早期碳化深度、孔溶液 pH 值随龄期的变化规律，分析混凝土早期碳化过程中物质成分的变化规律，探讨混凝土早期碳化对渗气性和透水性的影响规律。本文的研究成果对于合理认识混凝土的早期碳化、混凝土早期碳化的控制具有重要的战略意义。

1 试验概况

1.1 原材料与配合比

水泥：中国建筑材料科学研究总院生产的基准水泥，其物理性能指标见表 1，其 X 射线荧光光谱分析(XRF)结果见表 2；细骨料：沅河河沙，细度模数为 2.9，堆积密度为 1 450 kg/m<sup>3</sup>；粗骨料：

粒径为 5~16 mm 的碎石，压碎指标为 12%，堆积密度为 1 400~1 700 kg/m<sup>3</sup>；高效减水剂：聚羧酸高性能减水剂，减水效果在 20%左右，1 h 内无塌落度损失，掺入量为胶凝材料质量的 1%。

混凝土的配合比及其在标准养护条件下的立方体抗压强度见表 3。为定量分析早期碳化后沿混凝土试件深度方向物质成分的变化情况，本次试验扣除了粗骨料的影响，分析物质变化时采用其他成分均相同、仅不掺入粗骨料的砂浆试件。

1.2 试件成型与养护方法

混凝土采用强制式搅拌机搅拌 2 min 后于 100 mm×100 mm×400 mm 的试模中振动成型，砂浆采用人工拌制均匀后于边长为 70.7 mm 的立方体试模中振动成型，试件于 24 h 后脱模。混凝土在标准养护室内分别养护 1 d、3 d、7 d、28 d 后放置于室内自然环境(温度：25±3℃、湿度：59±10%)中进行自然暴露，砂浆试件在标准养护室内养护 1 d 后放置于同等条件进行自然碳化。

表 1 基准水泥物理性能

Tab. 1 Physical performance of reference cement

细度 0.08/%	密度 g/cm <sup>3</sup>	比表面积 m <sup>2</sup> /kg	标准稠度/%	安定性/mm
0.3	3.14	351	25.0	0.5

表 2 水泥的 XRF 分析结果

Tab. 2 XRF analysis results of cement

材料	成分占样本质量的百分比/%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
水泥	21.19	4.72	62.39	3.42	2.51	2.81	0.55	0.010

表 3 混凝土的配合比及强度

Tab. 3 Mix proportions and strength of concrete

编号	各种物质的质量/kg					混凝土强度/MPa	
	水泥	砂	石子	水	减水剂	7 d	28 d
OC	320	725	1185	170	3.2	25.4	33.1

1.3 试验方法

1.3.1 酚酞溶液测试碳化深度

按照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GBT50082-2009)的技术要求<sup>[10]</sup>，用酚酞溶液进行碳化深度测试。

1.3.2 混凝土孔溶液的 pH 值测定

采用固液萃取法<sup>[11-12]</sup>测定混凝土孔溶液的 pH 值。具体步骤为：从待测试件最外层逐层打磨取粉(除碳化深度较小的试件按 1 mm 一层逐层打磨取粉，其他试件按 2 mm 一层逐层打磨取粉)；将各

层粉末用 0.088 mm 的方孔筛筛去粗颗粒后放置在 120℃的烘箱中烘干 24 h，再在密封干燥器中静置 24 h；用电子天平准确称取每层粉料各 10 g，分别放置于锥形瓶中；每个锥形瓶中加入 100 ml 的蒸馏水，将锥形瓶放入振荡器中振荡 0.5 h 后密封静置 24 h 后过滤获得孔溶液；采用 Ohaus Starter2100 测定滤液的 pH 值。

1.3.3 物质成分分析

采用热重分析方法分析砂浆试件内部不同碳化位置的物质成分<sup>[13-14]</sup>。具体步骤为：从水泥砂浆

试件最外层按 2 mm 一层逐层打磨取粉, 分别取第一层(1~2 mm、试件表面)、中间层(4~6 mm、部分碳化区)、试件深层(12~14 mm、完全未碳化区), 将各层粉末用 0.075 mm 的方孔筛筛去粗颗粒后在 60 °C 的干燥器干燥处理, 随后对粉末进行热重分析试验. 热重分析试验采用 SDT Q600 型热分析仪, 测试条件为  $N_2$  气氛, 升温速率为 10 °C/min. 图 1 给出了 OC 砂浆试块最外层粉末的热重曲线, 可以看出: 粉末中的自由水、少量水化产物在 <100 °C 时脱水, 在 100~300 °C 时粉末中脱去孔隙水和层间水,  $Ca(OH)_2$  在 400~440 °C 时分解为  $CaO$  和  $H_2O$ ,  $CaCO_3$  在 620~740 °C 时分解为  $CaO$  和  $CO_2$ . 根据热重曲线在 400~440 °C 时的质量损失(即  $H_2O$  的质量损失)可以计算出试样中的  $Ca(OH)_2$  含量, 根据热重曲线在 620~740 °C 时的质量损失(即  $CO_2$  的质量损失)可以计算出试样中的  $CaCO_3$  含量.

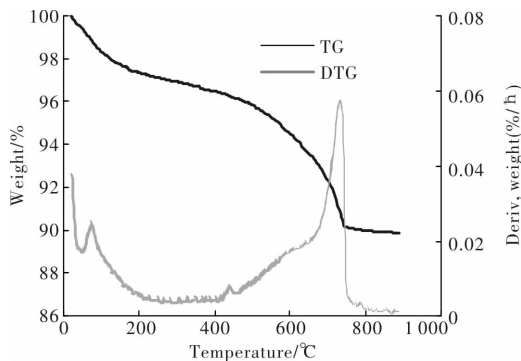


图 1 砂浆试块最外层粉末的热重曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of the outermost layer of mortar specimen

#### 1.3.4 渗透性测试

当混凝土自然碳化至 180 d、360 d 时采用 Autoclam 测试仪分别测试试件的渗气性和渗水性. 以测试时间为  $x$  轴, 以第 5 min 至第 15 min 压力的自然对数为  $y$  轴, 所得直线的斜率为空气渗透性系数  $K_a$ ; 以测试时间的平方根为  $x$  轴, 以第 5 min 至第 15 min 的渗水量为  $y$  轴, 所得直线的斜率为渗水性系数.

## 2 试验结果与分析

### 2.1 碳化深度测试结果

图 2 给出了不同养护时间下混凝土碳化深度随龄期的发展规律. 从图中可以看出:

(1) 混凝土的碳化深度在浇筑后的 90 d 内发展极快, 龄期为 90 d 时的碳化深度约为 360 d 时碳化深度的 48%.

(2) 混凝土龄期为 90~180 d 时, 混凝土碳化深度发展较慢, 且混凝土不同程度出现回碱现象—即碳化发展速度减缓、碱性增加; 如养护时间为 3 d 时, 龄期为 90 d 的碳化深度为 1.644 mm, 而龄期为 180 d 的碳化深度为 1.505 mm.

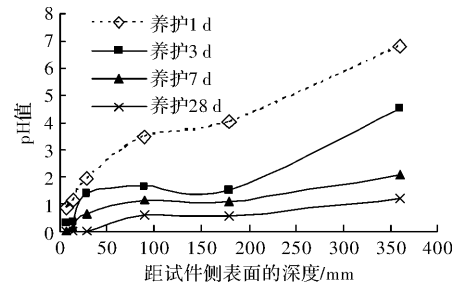


图 2 混凝土碳化深度的发展规律

Fig. 2 Development law of concrete carbonation depth

(3) 混凝土龄期达到 180 d 后, 混凝土碳化深度继续发展, 早期回碱对碳化深度的影响消失.

(4) 随养护时间的延长, 混凝土的早期碳化发展速度减慢; 如龄期为 90 d 时, 养护时间为 1 d 的混凝土碳化深度达 3.489 mm, 而养护时间为 28 d 的混凝土碳化深度仅为 0.608 mm.

### 2.2 混凝土孔溶液 pH 值测试结果

图 3 给出了不同养护时间下龄期为 120 d 混凝土内部距表面不同深度处孔溶液 pH 值的测试结果(由于养护 28 d 的试件碳化深度较小仅测试 5 mm 范围, 其它试件测试 14 mm).

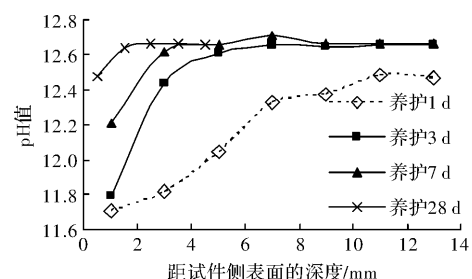


图 3 不同养护时间下混凝土孔溶液 pH 值

Fig. 3 PH value of concrete pore solution under different curing time

从图 3 的结果可以看出:

(1) 各试件 pH 值沿试件深度的分布规律近似. 从试块表面向内部方向, pH 值快速增大, 随着试件深度的增加, pH 值增大速度逐渐变缓, 最终 pH 值趋于一定值.

(2) 随着养护时间的延长, 各层混凝土孔溶液中的 pH 值逐渐增大; 其增大量随着试件深度的增加而减小, 即试件表面增大量最大、试件深处增大量最小. 养护 1 d、3 d、7 d、28 d 混凝土表面的 pH 值分别为 11.71、11.8、12.21、12.48, 而

试件深处的 pH 值分别为 12.47、12.65、12.67、12.66. 由此可以看出, 适当延长养护时间可有效减小混凝土的早期碳化.

(3) 养护时间为 1 d 的混凝土试件各层 pH 值均不同程度减小, 但养护时间超过 3 d 仅混凝土表面的碱性减小而混凝土深处的碱性没有影响.

图 4 给出了不同龄期、养护时间为 1 d 的混凝土 pH 值沿试件深度的变化规律. 从图中可以看出: 当混凝土龄期较小时, 混凝土试件各层 pH 值相差不大; 随着龄期的延长, 混凝土碳化深度增加, 混凝土表面的 pH 值逐步减小, 但试件深处 pH 值变化不大.

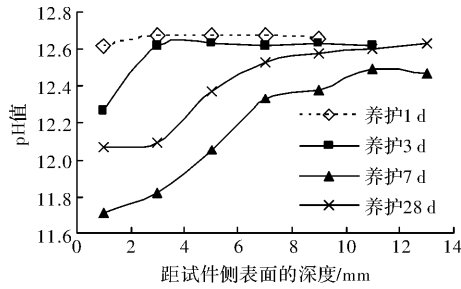


图 4 不同龄期混凝土孔溶液的 pH 值  
Fig. 4 PH value of pore solution of different age concrete

2.3 物质成分分析

图 5 给出了龄期为 150 d 的砂浆试块  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量、 $\text{CaCO}_3$  含量随试件深度变化的曲线图.

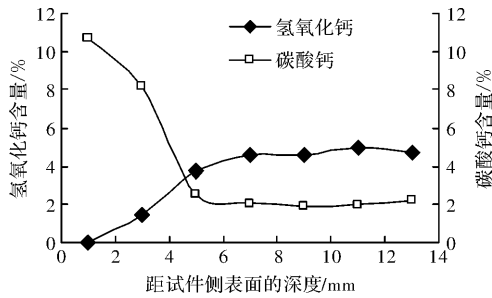


图 5  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  含量随深度的变化曲线  
Fig. 5 Curves of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  content with specimen depth

从图 5 的结果可以看出:

(1) 由于碳化作用, 沿砂浆侧面向内部延伸,  $\text{CaCO}_3$  含量逐渐减少并趋于定值而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量逐渐增大并趋于定值.

(2) 试件深度小于 7 mm 时,  $\text{CaCO}_3$  含量逐渐减少而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量逐渐增大; 而试件深度大于 7 mm 时,  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量变化极小.

2.4 渗透性测试结果分析

混凝土的渗水性和渗气性一定程度上影响混凝土结构的耐久性, 一般大气环境下氧气和水是

混凝土中钢筋锈蚀的必要条件. 文献[15]认为混凝土在使用期的碳化会使混凝土表面的密实性增加、渗透性减弱, 但混凝土的早期碳化对混凝土的渗透性的影响程度尚不清楚.

表 4 给出了不同养护时间龄期为 180 d、360 d 的混凝土空气渗透性系数的测试结果. 从表中可以看出: 随着养护时间的延长, 混凝土的早期碳化深度减小, 混凝土的渗气性先减弱后增强; 而随着混凝土龄期的增长, 混凝土早期碳化深度增大, 不同养护时间的试件空气渗透性系数均小幅减小. 因此, 除养护时间为 1 d 的混凝土混凝土渗气性较大外, 整体来看混凝土的早期碳化会造成混凝土的渗气性减弱, 仅从渗气性上说早期碳化对混凝土结构的耐久性有利.

表 4 空气渗透性系数测试结果  
Tab. 4 Test results of air permeability coefficient

龄期	养护时间			
	1 d	3 d	7 d	28 d
180 d	0.454	0.145	0.230	0.302
360 d	0.423	0.133	0.204	0.276

表 5 给出了不同养护时间龄期为 180 d、360 d 的混凝土水渗透性系数的测试结果. 从表中可以看出: 随着养护时间的延长, 混凝土早期碳化深度减小, 试件水渗透性系数小幅减小后明显增大; 而随着混凝土龄期的增长, 混凝土早期碳化深度增大, 不同养护时间的试件水渗透性系数均小幅减小. 因此, 大致来看混凝土的早期碳化会造成混凝土的渗水性减弱, 仅从渗水性上说早期碳化对混凝土结构的耐久性有利.

表 5 水渗透性系数测试结果  
Tab. 5 Test results of water permeability coefficient

龄期	养护时间			
	1 d	3 d	7 d	28 d
180 d	4.835	4.742	5.984	6.013
360 d	4.724	4.586	5.823	5.932

3 结论

(1) 混凝土的碳化深度在浇筑后的 90 d 内发展极快, 混凝土龄期为 90~180 d 时混凝土碳化深度发展较慢且混凝土不同程度出现回碱现象, 混凝土龄期达到 180 d 后, 混凝土的碳化深度继续发展; 随着养护时间的延长, 混凝土的早期碳化发

展速度减慢。

(2)从试块表面向内部方向, pH 值快速增大, 随着试件深度的增加, pH 值增大速度逐渐变缓, 最终 pH 值趋于定值; 随着养护时间的延长, 各层混凝土孔溶液中的 pH 值逐渐增大, 其增大量随着试件深度的增加而减小。

(3)沿砂浆侧面向内部延伸,  $\text{CaCO}_3$  含量逐渐减少并趋于定值而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量逐渐增大并趋于定值。

(4)随着养护时间的延长, 混凝土早期碳化深度减小, 混凝土的渗气性先减弱后增强, 渗水性先微弱增强后明显减弱; 随着混凝土龄期的增长, 混凝土早期碳化深度增大, 混凝土的渗气性和渗水性均不同程度小幅减弱。

## 参考文献 References

- [1] 童寿兴. 混凝土假性碳化引起回弹法强度的误判[J]. 无损检测, 2006, 28(5): 406-408.  
TONG Shouxing. Miscarriage of justice of rebound method strength test caused by pseudo-carbonation of concrete[J]. Non-destructive Test, 2006, 28 (5): 406-408.
- [2] 廉慧珍. 质疑/回弹法检测混凝土抗压强度[J]. 混凝土, 2007(9): 1-4.  
LIAN Huizhen. Challenge/rebound method for testing concrete compressive strength [J]. Concrete, 2007 (9): 1-4.
- [3] 王海潮, 吕莉. 混凝土假性碳化引起回弹法检测强度的误判[J]. 建筑技术开发, 2015, 42(12): 35-36.  
WANG Haichao, LÜ Li. Concrete strength misjudgment caused by spurious carbonization in rebound method[J]. Building Technique Development, 2015, 42(12): 35-36.
- [4] 都增延. 预防混凝土早期开裂及过早碳化的技术措施[J]. 商品混凝土, 2009(8): 57-60.  
DOU Zengyan. Technical measures of prevention of concrete crack and carbonization[J]. Ready-mixed Concrete, 2009(8): 57-60.
- [5] 张令茂, 江文辉. 混凝土自然碳化及其与人工加速碳化的相关性研究[J]. 西安冶金建筑学院学报, 1990, 22(3): 207-221.  
ZHANG Lingmao, JIANG Wenhui. Study on carbonation of concrete in natural condition and its correlation with artificial accelerated carbonation [J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. 1990, 22(3): 207-221.
- [6] 胡晓鹏, 牛获涛, 张永利. 粉煤灰混凝土早期碳化规律研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2012, 44(6): 805-810.  
HU Xiaopeng, NIU Ditao, ZHANG Yongli. Experimental analysis on early carbonization rule of fly ash concrete[J]. J. Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition). 2012, 44(6): 805-810.
- [7] 阿茹罕, 阎培渝. 不同粉煤灰掺量混凝土的碳化特性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(1): 7-12.  
A Ruhan, YAN Peiyu. Carbonation characteristics of concrete with different fly-ash contents[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(1): 7-12.
- [8] 胡建军. 掺粉煤灰和矿渣粉混凝土的碳化行为及其影响因素的研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.  
HU Jianjun. Studies on carbonation behavior of concrete mixed with fly ash and granulated blast furnace slag and its influencing factors[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [9] 贾耀东. 大掺量矿物掺合料混凝土的碳化特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.  
JIA Yaodong. Research on carbonation characteristics of high volume mineral admixtures concrete[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [10] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法: GBT50082-2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.  
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test methods of long-term performance and durability of ordinary concrete: GBT50082-2009 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2009.
- [11] 黄利频, 郑建岚. 测试混凝土孔溶液的 pH 值研究混凝土的碳化性能[J]. 福州大学学报, 2012, 40(6): 794-799.  
HUANG Lipin, ZHENG Jianlan. Study on the carbonation performance of concrete by testing the pH value of concrete pore solution[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2012, 40(6): 794-799.
- [12] RASANEN V, PENTTALA V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(5): 813-820.
- [13] 杨南如. 无机非金属材料测试方法[M]. 武汉: 武汉工业出版社, 1990.  
YANG Nanru. Test method for inorganic non-metallic materials[M]. Wuhan: Wuhan Industry Press, 1990.
- [14] 徐飞, 陈正, 莫林. 混凝土碳化试验与碳化深度测定方法的对比分析[J]. 工程与试验, 2013, 53(4): 27-31.  
XU Feng, CHEN Zheng, MO Lin. Comparative analysis of experimental methods for concrete carbonation and measuring methods for carbonation depth[J]. Engineering and Test, 2013, 53(4): 27-31.
- [15] TAYLOR H F W. Cement Chemistry[M]. 2nd. ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

(编辑 桂智刚)