

碳酸水溶液环境里氯离子在水泥基材料中的迁移

韦峻峰¹, 刘乐平², 刘剑辉¹, 陈 正¹, 张树青¹, 李明韬¹, 赖创林¹, 史才军³

(1. 广西大学土木建筑工程学院, 南宁 530004; 2. 南宁师范大学化学与材料学院, 南宁 530001;
3. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 当地下水含较高浓度的碳酸和氯离子时, 碳酸水溶液对地下混凝土结构的腐蚀会导致氯离子在混凝土中的迁移更快。本工作研究了碳酸水溶液环境里氯离子在砂浆中的迁移特性, 用 X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TG-DTG)和扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析了碳酸水溶液-氯离子侵蚀下净浆侵蚀产物以及微观形貌的变化。结果表明: 碳酸水溶液侵蚀前期, 氢氧化钙和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶脱钙碳化生成碳酸钙填充了砂浆的孔隙结构, 抑制了氯离子在砂浆中的迁移; 侵蚀后期, 由于碳酸钙的溶解以及低钙硅比的 C-S-H 凝胶转变为无定型硅胶共同导致了砂浆孔隙率增大, 氯离子在砂浆中的迁移加快; 碳酸水溶液侵蚀导致了水泥基材料中 Friedel's 盐的分解以及 C-S-H 凝胶吸附氯离子能力的下降; 降低水灰比能增加砂浆抗碳酸水溶液侵蚀能力及降低氯离子的迁移速度。

关键词: 碳酸水溶液; 氯离子迁移; 氯离子结合; 水灰比

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2942-13

网络出版时间: 2023-09-21



Migration of Chloride Ions in Cement-based Materials in Carbonic Acid Solution Environment

WEI Junfeng¹, LIU Leping², LIU Jianhui¹, CHEN Zheng¹, ZHANG Shuqing¹, LI Mingtao¹, LAI Chuangling¹, SHI Caijun³

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. College of Chemistry and Materials, Nanning Normal University, Nanning 530001, China;

3. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: When the groundwater contains a high concentration of carbonate and chloride ions, the corrosion of carbonic acid solution on underground concrete structures will lead to a faster migration of chloride ions in concrete. Migration characteristic of chloride ions in mortar exists in carbonic acid solution environment. The corrosion products and microstructure of paste under the attack of carbonic acid solution and chloride ions were analyzed by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG-DTG) and scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The results show that in the early stage of carbonic acid water corrosion, calcium hydroxide and C-S-H gel decalcifies to form calcium carbonate filling the pore structure of the mortar, and inhibits the migration of chloride ions in the mortar. At the later stage of corrosion, the dissolution of calcium carbonate and the conversion of C-S-H gel with a low calcium-silicon ratio into amorphous silica gel lead to the increase of mortar porosity and the acceleration of chloride ion migration in mortar. Carbonic acid water corrosion results in the decomposition of Friedel's salts and the decrease of the adsorption capacity of C-S-H gel for chloride ions. Reducing water-cement ratio can increase the corrosion resistance of mortar to carbonic acid water and reduce the migration rate of chloride ions.

Keywords: carbonic acid solution; chloride ion migration; chloride binding; water-cement ratio

随着中国经济的快速增长和城市化进程的加快, 地下空间的利用率逐渐增大。各类地下工程结

构大量兴建, 例如地铁工程、隧道以及建筑基础等地下建设项目不断增多。长期处于地下的混凝土结

收稿日期: 2023-04-08。 修订日期: 2023-05-06。

基金项目: 国家自然科学基金(51768010)。

第一作者: 韦峻峰(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 史才军(1963—), 男, 博士, 教授;

刘剑辉(1992—), 男, 博士, 副教授

Received date: 2023-04-08. Revised date: 2023-05-06.

First author: WEI Junfeng (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 769082343@qq.com

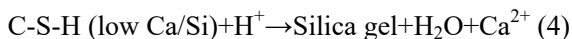
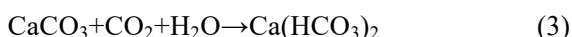
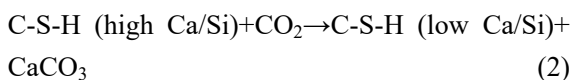
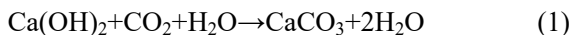
Correspondent author: SHI Caijun (1963—), male, Ph.D., Professor.

LIU Jianhui (1992—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: cshi@hnu.edu.cn; liujianhui@gxu.edu.cn

构会直接与地下水或地下水饱和的土壤接触, 易受到地下水环境中各种因素的侵蚀^[1-2]。由于 CO₂ 地质封存^[3]以及西南地区岩溶发育^[4]等原因, 一定量的 CO₂ 溶解于地下水中形成较高浓度的碳酸水溶液 (H₂CO₃) 环境, 使得地下混凝土结构受到碳酸水溶液腐蚀产生严重的劣化^[5-6]。而地下水中氯离子引起的钢筋锈蚀被认为是地下混凝土结构最主要的耐久性问题之一^[7-8]。岩溶地区中由于可溶性岩(如碳酸盐岩和卤化物岩石)的溶解会导致地下水中富含碳酸和氯离子^[9-10]。此外, 无论是人为排放或是海水入侵地下水并向内陆渗透, 都可能会导致岩溶地区地下水中存在较高浓度的氯离子。当地下水含较高浓度的碳酸和氯离子时, 碳酸水溶液对地下混凝土结构的腐蚀会导致氯离子在混凝土中的迁移更快, 加剧钢筋的锈蚀, 严重降低地下混凝土结构的服役寿命。

当混凝土中钢筋周围的氯离子浓度达到临界值时, 会导致钢筋的腐蚀, 从而造成混凝土的膨胀开裂。氯离子在水泥基材料中一般以自由氯离子和结合氯离子的形式存在^[11]。人们普遍认为只有自由氯离子对钢筋腐蚀是直接有害的。而混凝土孔结构的演变^[12]以及水化产物对氯离子的化学结合和物理吸附^[13]是影响自由氯离子在混凝土中迁移的两个主要的内部因素。碳酸水溶液对水泥基材料的侵蚀机理已经有了大量的研究。相关研究^[5-6, 14]表明: 碳酸水溶液会先与水泥基材料中的氢氧化钙、C-S-H 凝胶反应生成不溶性的碳酸钙[如反应式(1)和式(2)], 形成碳化层; 随着碳化层中的碳酸钙和低 Ca/Si 比的 C-S-H 与碳酸水溶液进一步反应生成 Ca(HCO₃)₂ 和无定型硅胶[如反应式(3)和式(4)], 形成凝胶层; 而碳酸水溶液侵蚀由表层继续向内推进, 在中间形成碳化层, 此时水泥浆体根据侵蚀程度的不同可分为凝胶层、碳化层和未侵蚀层。碳酸水溶液侵蚀会造成水泥基材料孔溶液 pH 值的降低以及孔结构的劣化, 进而会对氯离子在水泥基材料中的迁移产生一定的影响。



目前, 关于碳化对氯离子在水泥基材料迁移的影响机制已经有了大量的研究^[15-17]。但关于碳酸水溶液侵蚀对氯离子在水泥基材料中迁移的影响机制研究较少。Ramezaniapour^[18]将混凝土浸泡在通入 0.15 MPa 分压 CO₂ 的 NaCl 盐水中, 发现由于孔

隙溶液中存在水分, CO₂ 和氯离子进入较少。Tang^[19]研究了钙溶出对净浆中氯离子扩散的影响, 结果表明: 钙离子的溶出增大了净浆的孔隙率, 并降低了净浆的氯离子结合能力, 加快了氯离子的扩散。Liu^[20]模拟了储存 CO₂ 油井水泥的侵蚀环境, 常压下将 CO₂ 通入 NaCl 中, 通过硫酸和硝酸调节 pH 值至 3 进行硅酸盐水泥腐蚀试验, 研究了碳酸对油井水泥中氯离子扩散的影响。结果表明碳酸加速了氯离子的扩散。由于碳酸水溶液侵蚀与碳化、钙溶蚀机理存在一定的差异, 因此碳酸水溶液侵蚀对水泥基材料中氯离子迁移的影响也有所不同。碳酸水溶液-氯离子环境下碳酸水溶液对氯离子在水泥基材料中迁移的影响机制尚不明确。

本工作通过研究单一氯离子侵蚀、碳酸水溶液-氯离子侵蚀两种浸泡情况下砂浆的自由氯离子浓度分布、氯离子扩散系数和氯离子结合能力, 分析了碳酸水溶液环境里氯离子在砂浆中的迁移特性。此外, 利用 X 射线衍射分析(XRD)、热重分析(TG-DTG)和扫描电子显微镜(SEM-EDS)研究了碳酸水溶液-氯离子侵蚀下净浆的微结构劣化, 分析了碳酸水溶液侵蚀对氯离子在水泥基材料中迁移的影响机制。本研究以期为服役于碳酸水溶液-氯离子环境下钢筋混凝土结构的耐久性设计提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 原材料

水泥为 P·I 42.5 基准水泥 (抚顺澳赛尔科技有限公司), 其主要化学成分见表 1; 细骨料选择标准砂, 符合 GB/T 14684—2022《建设用砂》; 拌合水使用广西南宁地区自来水。

表 1 水泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of cement w/%							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O(eq)	LOI
20.78	5.08	3.29	63.46	2.30	2.15	0.56	2.12

w—Mass fraction.

1.2 试件制备

制备了水灰比为 0.40、0.45、0.50, 胶砂比为 1: 3 的砂浆试块。制备了尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm 的试块用于抗压强度的测试, 制备了尺寸为 ϕ 100 mm×50 mm 的试块用于侵蚀深度、氯离子浓度分布的测试; 同时, 还制备了水灰比为 0.50 的净浆试块, 试件尺寸为 40 mm×40 mm×40 mm, 用于 SEM-EDS、XRD 以及 TG-DTG 的测试。将搅拌好的水泥浆体浇筑到模具中, 放置在振动台上振实。

试件成型 24 h 后拆模, 拆模后的试件置于 20 ℃ 和 95% 相对湿度的标准养护箱中养护 28 d。在开始浸泡前, 为实现一维扩散, $\phi 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的砂浆除了 $\phi 100\text{ mm}$ 的顶面外, 侧面和底面均涂上环氧树脂; 净浆除了 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的面外, 其余 5 个面均涂上环氧树脂。 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 的砂浆试块不涂环氧树脂。

1.3 侵蚀装置

为了模拟地下水中碳酸水溶液-氯离子侵蚀环

境, 设计了一个特殊的侵蚀装置—碳酸水溶液反应釜, 碳酸水溶液反应釜示意图如图 1 所示。将 CO_2 通入 NaCl 溶液中来制备碳酸水溶液-氯离子混合溶液, 混合溶液的 pH 值由反应釜中的 CO_2 分压来控制。采用 pH 电极实时监控混合溶液的 pH 值, 经试验测试, 混合溶液在不同 CO_2 分压下的 pH 值如表 2 所示。为保持混合溶液的 pH 值稳定, CO_2 气瓶减压阀压力与碳酸水溶液反应釜内压力需保持一致, 反应釜内压力下降则继续通入 CO_2 。

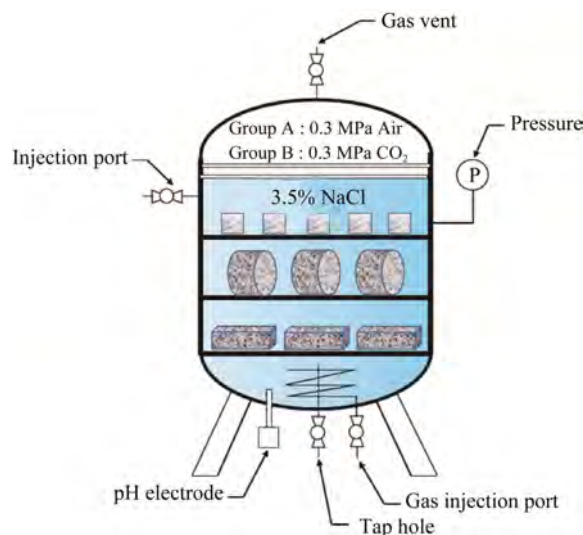


图 1 碳酸水溶液反应釜示意图

Fig.1 Diagram of carbonic acid water reactor

表 2 不同 CO_2 分压下碳酸水溶液-氯离子混合溶液的 pH 值
Table 2 pH values of mixed solution of carbonic acid water and chloride ion under different partial pressure of CO_2

Partial pressure of CO_2	pH value
0 MPa	4.5
0.15 MPa	4.0
0.30 MPa	3.8

1.4 侵蚀试验设计

为缩短侵蚀周期, 通过加大 CO_2 分压降低碳酸水溶液的 pH 值。由于地下水中氯离子通常来自于海水入侵^[7], 因此通过在 3.5% NaCl 溶液中通入 0.3 MPa 的 CO_2 分压来制备碳酸水溶液-氯离子浸泡溶液, 混合溶液的 pH 保持在 3.7 左右; 此外, 处于地下水环境中的混凝土结构会受到外侧静水压力的作用, 使得结构外部地下水及侵蚀性离子向内部传输^[21–22]。反应釜内部有着 0.3 MPa 的 CO_2 分压, 因此水与气体平衡会产生 0.3 MPa 的静水压力, 这会使得外部水向试件内部渗透, 这可能会加快氯离子的传输。因此本研究在参照组(3.5% NaCl 溶液)中通入 0.3 MPa

的空压(通过空压机加压)来保持环境水压力相同。试块分别浸泡在单一氯离子侵蚀(A 组)、碳酸水溶液-氯离子侵蚀(B 组)两种不同的浸泡溶液中, 如表 3 所示。为了模拟地下水中的流动水状态, 每 15 d 更换 1 次反应釜内的混合溶液(约 120 L), 目的是去除混合溶液中试块溶出的 Ca^{2+} 。浸泡龄期达到 30 d、60 d、90 d 后取出试块进行相关实验。

表 3 浸泡溶液组合及编号

Table 3 Soaking solution combination and number

Sample No.	Soaking solution combination
Group A	0.3 MPa Air pressure + 3.5% NaCl
Group B	0.3 MPa Partial pressure of CO_2 + 3.5% NaCl

1.5 方法

1.5.1 侵蚀深度 圆柱砂浆试块达到浸泡龄期后垂直侵蚀面切开, 将标准酚酞溶液喷洒在横截面上, 使用 S9i 体式光显微镜观察断面并测量 10 个侵蚀深度, 取其平均值作为最终侵蚀深度。

1.5.2 抗压强度 测试参照标准 CB/T 17671–1999 《水泥胶砂强度测试方法》。将 $40\text{ mm} \times$

40 mm×160 mm 的砂浆试块取出, 用抹布将其表面水份擦拭干净, 对其进行抗压强度测试。

1.5.3 氯离子浓度测定 圆柱砂浆试块达到浸泡龄期后使用混凝土分层磨粉机进行分层取样, 距侵蚀面 0~10 mm 按 1 mm 分层取样, 10~20 mm 按 2 mm 分层取样。砂浆粉末样品通过 0.2 mm 的筛子后置于 60 °C 的真空干燥箱中干燥至质量恒定。根据中国标准《混凝土中氯离子含量测试技术规程》(JGJ/T 322—2013)测定砂浆中的自由氯离子浓度和总氯离子浓度。称取 5 g 粉末样品置于烧杯中, 自由氯离子浓度测定加入 100 mL 去离子水, 总氯离子浓度测定则是加入 85 mL 去离子水和 15 mL 浓硝酸萃取, 煮沸并静置 24 h 后进行过滤。取 5 mL 滤液进行滴定, 采用 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪测量滤液中的氯离子浓度, 根据电位变化记录硝酸银溶液的消耗体积, 计算出氯离子的浓度。氯离子浓度按下式计算:

$$C_{\text{Cl}^-} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \times 0.03545 \times V_3}{W \times \frac{V_2}{V_1}} \quad (5)$$

式中: C_{Cl^-} 为总自由氯离子浓度, %; C_{AgNO_3} 为硝酸银标准溶液浓度, mol/L; W 为砂浆试样质量, g; V_1 为总滤液量, mL; V_2 为滴定时提取的滤液量, mL; V_3 为滴定时消耗的硝酸银溶液量, mL。

1.5.4 核磁共振分析 将砂浆距侵蚀面 0~3 mm 的区域使用精密切割机切割成 3 mm×20 mm×40 mm 的试样, 对其进行真空加压饱水 6 h, 之后使用 MesoMR12-060Y-I 型核磁共振分析仪进行孔结构测试。采用 CPMG 脉冲序列测定试件样品的横向弛豫时间 T_2 分布。得到的 T_2 分布根据下式转换成样品内部的孔径分布数据:

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2,\text{surf}}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{pore}} = F_s \times \frac{\rho_2}{r} \quad (6)$$

式中: T_2 是水的横向弛豫时间; $T_{2,\text{surf}}$ 是由表面弛豫导致的横向弛豫时间; ρ_2 为表面弛豫率, 通常假设水泥砂浆的表面弛豫率为 50 mm/s; $(S/V)_{\text{pore}}$ 是孔隙的比表面积; F_s 是几何系数, 对于圆柱体孔隙, 几何系数为 2.0; r 为孔径大小。

1.5.5 扫描电子显微镜 净浆试块使用精密切割机垂直侵蚀面切开, 使用扫描电子显微镜(SEM)观察净浆试样断面侵蚀区的微观形貌。使用能量谱仪(EDS)点扫描模式测量样品断面上的元素含量。

1.5.6 X 射线衍射分析 取出净浆试块置入无水乙醇溶液中终止水化, 距侵蚀面 0~4 mm 范围按

1 mm 分层取样, 将粉末样品放入 60 °C 真空干燥箱中干燥至质量恒定, 再将样品用 0.045 mm 筛子筛取粉末若干。随后进行 X 射线衍射分析, 采用 Cu 靶 K_α 线, 电压为 40 kV, 电流为 15 mA, 扫描范围为 5°~65°(2 θ), 扫描速率为 2 (°)/min。使用 Rietveld 方法进行物相定量分析, 内标物为 20% (质量分数) TiO_2 。

1.5.7 热重分析 样品制备同 XRD 分析, 称取 20 mg 左右的样品放入综合同步热分析仪中进行测试。试样在氮气气氛下以 10 °C/min 的升温速率由 20 °C 升至 980 °C。

2 结果与讨论

2.1 侵蚀深度

为分析碳酸水溶液环境里氯离子在水泥基材料中的迁移, 首先研究了碳酸水溶液-氯离子侵蚀下砂浆的侵蚀深度。图 2 为 0.5 水灰比的砂浆在碳酸水溶液-氯离子侵蚀下的侵蚀深度示意图。根据颜色变化, 砂浆侵蚀区域可分为 3 层: 凝胶层(I)、碳化层(II)以及未侵蚀层(III), 与先前研究中的碳酸水溶液侵蚀分层一致^[6,23]。凝胶层(I)整体呈棕黄色, 这是由于碳酸水溶液将 C-S-H 凝胶转化为黄色的无定型硅胶; 同时可以在砂浆表层观察到微裂纹, 这是凝胶层由于大量脱钙导致体积的收缩, 从而产生了微裂纹。在碳化层(II)中, 由于氢氧化钙已经被消耗, 砂浆的 pH 值降低, 因此酚酞喷洒后的碳化层为无色。将凝胶层和碳化层的深度作为侵蚀深度。不同水灰比的砂浆在不同浸泡龄期下的侵蚀深度如图 3 所示。由图 3 可见, 砂浆的侵蚀深度随着浸泡龄期的增加而增加; 水灰比越低的砂浆其侵蚀深度越小, 这与先前研究^[20]的结果一致, 这是由于低水灰比的砂浆有着较小的初始孔隙结构, 抗碳酸水溶液侵蚀能力更强。

2.2 抗压强度

A 组和 B 组砂浆在不同侵蚀龄期的抗压强度如图 4 所示, 其中 0 d 表示标养 28 d 后的试块, A-0.5 表示 A 组中 0.5 水灰比的砂浆。从图 4 可以看出, 碳酸水溶液-氯离子侵蚀下不同水灰比砂浆的抗压强度都随侵蚀龄期的增加而减小, 这是由于侵蚀性碳酸水溶液溶蚀了氢氧化钙, 并与 C-S-H 反应生成无定型凝胶, 从而导致砂浆结构疏松、微裂纹开展^[6], 使得力学性能劣化; 而单一氯离子侵蚀下砂浆的抗压强度在 90 d 时略有上升, 这可能是由于氯离子与水化产物 AFm 反应生成相对分子质量更大的 Friedel's 盐填充了孔结构, 使得抗压强度略有上升。

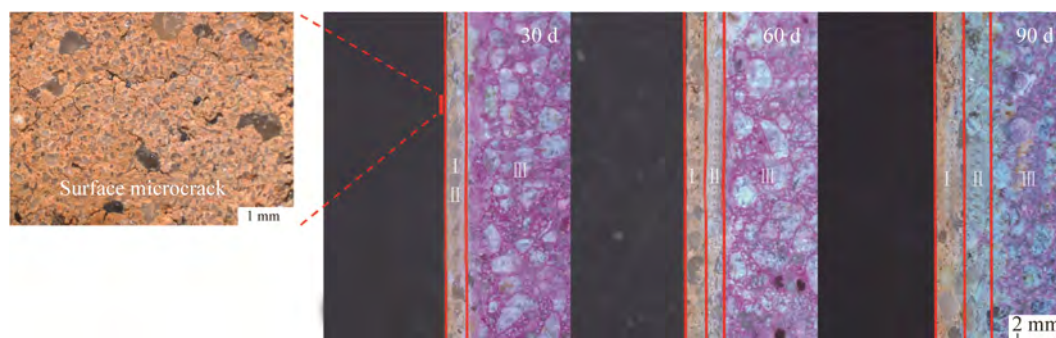


图2 0.5水灰比砂浆的侵蚀深度示意图

Fig. 2 Diagram of corrosion depth of 0.5 water-cement ratio mortar

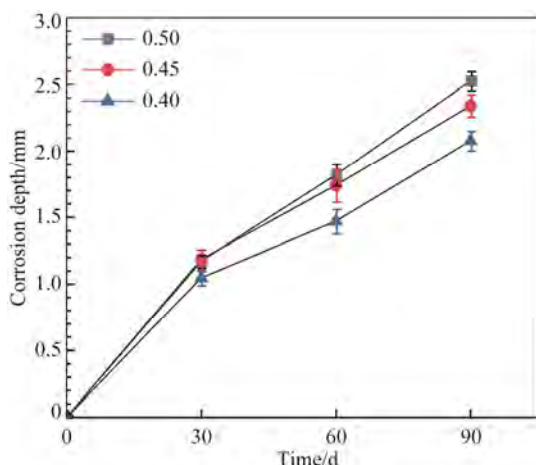


图3 碳酸水溶液-氯离子侵蚀下砂浆的侵蚀深度

Fig. 3 Corrosion depth of mortar under carbonate water-chloride ion corrosion

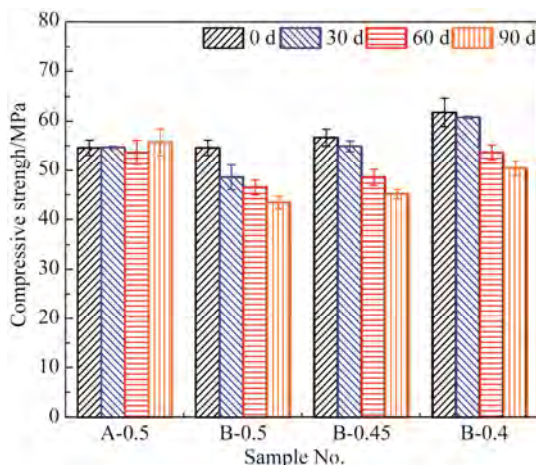


图4 A组和B组砂浆在不同侵蚀龄期的抗压强度

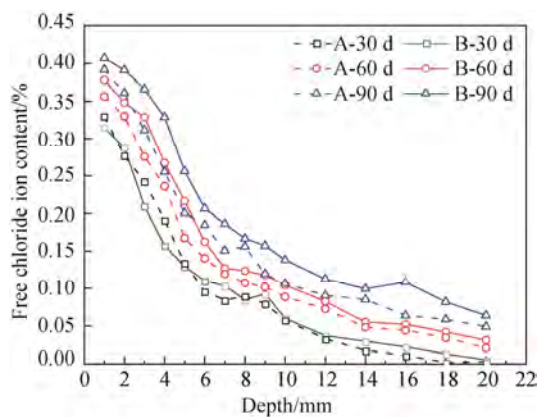
Fig. 4 Compressive strength of group A and Group B mortar at different corrosion ages

2.3 自由氯离子浓度分布

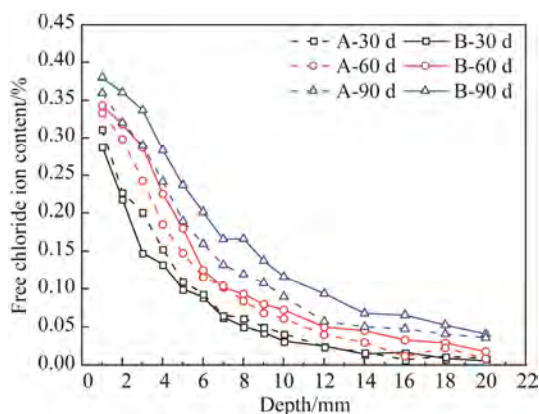
3种水灰比(0.40、0.45、0.50)的砂浆在不同侵蚀条件和不同侵蚀龄期下的自由氯离子浓度分布如图5所示。由图5可见,随着侵蚀龄期的增加,距砂浆表面同等深度下的自由氯离子浓度逐渐增加;

随着渗透深度的增加,自由氯离子浓度逐渐降低。不同侵蚀条件下,砂浆中的自由氯离子浓度都呈现对流区(约0~8 mm)急剧下降、扩散区(约8~20 mm)缓慢下降的趋势,遵循了Fick扩散定律。同等深度下0.4水灰比砂浆的自由氯离子浓度低于0.5水灰比砂浆的自由氯离子浓度,砂浆中自由氯离子浓度随着水灰比的降低而降低。

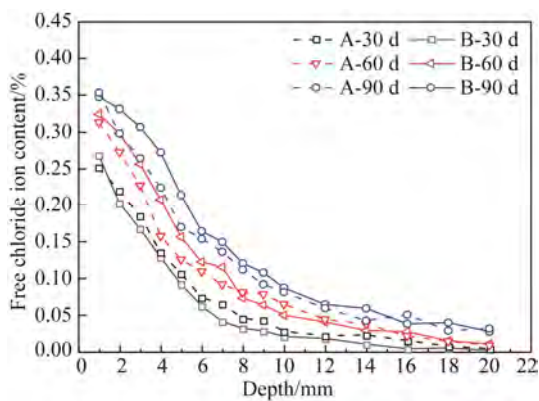
碳酸水溶液侵蚀对氯离子在砂浆中的迁移有显著的影响。通过对比不同侵蚀龄期下A组(浸泡在单一氯离子溶液)和B组(浸泡在碳酸水溶液-氯离子混合溶液)中砂浆的自由氯离子浓度,可以评价碳酸水溶液侵蚀对氯离子在砂浆中迁移的影响。以图5b中水灰比为0.45的砂浆为例,A组砂浆的自由氯离子浓度表示为 C_A ,B组砂浆的自由氯离子浓度表示为 C_B 。浸泡30 d时,同等深度下 C_B 低于 C_A 。这是由于碳酸水溶液侵蚀第一阶段将氢氧化钙和C-S-H碳化生成碳酸钙沉淀,砂浆外层的孔隙结构被碳酸钙填充和堵塞^[24],阻碍了氯离子的进入。当浸泡龄期达到60 d和90 d时,同等深度下 C_B 逐渐高于 C_A 。这是由于随着浸泡龄期的增加,B组试样外层碳化产生的碳酸钙与碳酸水溶液进一步反应生成溶于水的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,同时碳酸水溶液侵蚀后期低钙硅比的C-S-H与 H^+ 反应生成无定型硅胶收缩产生微裂纹^[6],共同导致了砂浆外层孔隙率增大,为氯离子的进入提供了通道^[25]。另一方面,碳酸水溶液侵蚀后期,氢氧化钙的消耗使得砂浆外层孔溶液的pH值降低,同时C-S-H凝胶脱钙,导致了结合氯离子的释放^[26-27],使得砂浆外层(0~3 mm)有着较高的自由氯离子浓度,与砂浆内部形成较高的氯离子浓度梯度,加快了氯离子在砂浆中的迁移。碳酸水溶液侵蚀对氯离子在砂浆中迁移的影响呈现前期抑制后期促进的规律。



(a) w/c ratio=0.50



(b) w/c ratio=0.45



(c) w/c ratio=0.40

图 5 A 组和 B 组砂浆的自由氯离子浓度分布

Fig. 5 Distribution of free chloride ion concentration in group A and Group B mortar

2.4 氯离子扩散系数

氯离子扩散系数是反映水泥基材料抵抗氯离子侵蚀能力的重要参数。当水泥基材料处于饱水状态时, 氯离子主要通过扩散的方式迁移到水泥基材料中, 氯离子在水泥基材料中的扩散遵循 Fick 第二定律, 即

$$C_{x,t} = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (7)$$

式中: $C_{x,t}$ 为 t 时刻 x 深度处的氯离子浓度(%); C_s 为试件表面的氯离子浓度(%); D 为氯离子扩散系数 (mm^2/s); x 为距试件表面的深度(mm); t 为试件受侵蚀的时间(s); $\operatorname{erf}()$ 为误差函数。

砂浆浸泡在 A 组和 B 组中的氯离子扩散系数如图 6 所示。由图 6 可见, 砂浆中的氯离子扩散系数随着浸泡龄期的增加而降低。由于在侵蚀前期, 浸泡环境与砂浆内部的氯离子浓度梯度较大, 氯离子的扩散速率更快, 因此氯离子扩散系数更大; 随着侵蚀龄期的增加, 浸泡环境与砂浆内部的氯离子浓度梯度减小, 氯离子扩散速率减慢, 使得氯离子扩散系数降低。随着水灰比的增加, 氯离子扩散系数增加, 这是由于较高水灰比的砂浆有较大的初始孔隙结构, 使得氯离子的扩散加快。

从图 6 还可以发现: 碳酸水溶液对氯离子扩散系数的影响取决于砂浆的水灰比, A 组砂浆的氯离子扩散系数表示为 D_A , B 组砂浆的氯离子扩散系数表示为 D_B 。浸泡龄期达到 30 d 和 60 d 时, 0.4 水灰比砂浆的 D_A 大于 D_B , 而 0.5 水灰比砂浆的 D_A 小于 D_B 。这归因于砂浆水灰比的降低使得初始孔隙结构细化, 阻碍了碳酸水溶液的渗透, 导致碳酸水溶液侵蚀速率的降低^[28]。0.4 水灰比的砂浆受碳酸水溶液侵蚀较慢, 在 30 d 和 60 d 时碳酸水溶液侵蚀前期生成的碳酸钙还未溶蚀, 阻碍了氯离子的迁移; 0.5 水灰比的砂浆受碳酸水溶液侵蚀较快, 在 30 d 时侵蚀前期生成的碳酸钙已经被进一步溶解, 砂浆孔隙率增大, 为氯离子迁移提供了通道。因此, 碳酸水溶液-氯离子侵蚀 30 d 和 60 d 时, 0.4 水灰比的砂浆中碳酸水溶液侵蚀对氯离子迁移的影响仍处于抑制阶段, 而 0.5 水灰比的砂浆中碳酸水溶液侵蚀对氯离子迁移的影响已经处于促进阶段。当浸泡龄期达到 90 d 时, 不同水灰比砂浆的 D_B 均大于 D_A 。氯离子扩散系数的结果也表明碳酸水溶液侵蚀对氯离子在砂浆中迁移的影响呈现前期抑制后期促进的规律。相关研究表明^[15, 29-30]大气碳化阻碍了水泥基材料中氯离子的迁移, 而碳酸水溶液侵蚀前期生成了碳酸钙, 填充了孔隙, 阻碍了氯离子的迁移, 这与大气碳化对氯离子迁移的影响机制一致; 但碳酸水溶液侵蚀后期进一步溶解了碳酸钙, 增大了孔隙率, 加快了氯离子的迁移。因此碳酸水溶液环境下氯离子在水泥基材料中的迁移特性与大气碳化环境下氯离子在水泥基材料中的迁移特性有所不同。

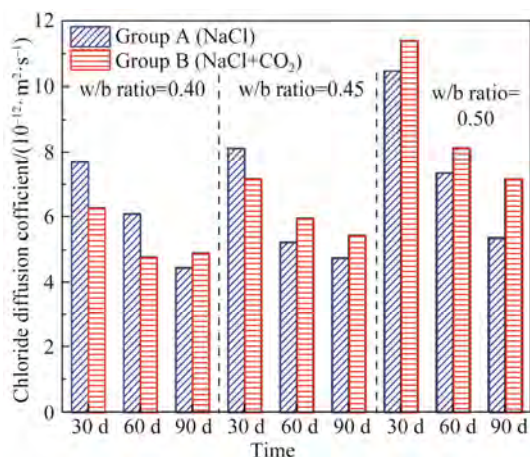


图6 A组和B组砂浆的氯离子扩散系数

Fig. 6 Chloride ion diffusion coefficient of group A and Group B mortar

2.5 氯离子结合能力

尽管钢筋的腐蚀是由自由氯离子而非结合氯离子直接引起的，但结合氯离子在一定条件下可以转化为自由氯离子，因此结合氯离子对水泥基材料中氯离子的扩散有着重要影响。计算了在不同侵蚀条件下砂浆的氯离子的结合能力。在水泥基材料中认为总氯离子含量 C_t 是自由氯离子含量和结合氯离子含量的总和，如式(8)所示：

$$C_t = C_f + C_b \quad (8)$$

根据文献^[27]，氯离子结合描述了水泥基材料中自由氯离子与总氯离子之间的关系，通常满足线性关系，如式(9)所示：

$$C_t = \alpha C_f + \beta \quad (9)$$

其中 α 和 β 是常数，通过式(9)对测量数据进行线性

拟合。将式(7)代入式(8)，得到式(10)：

$$C_b = (\alpha - 1)C_f + \beta \quad (10)$$

水泥基材料中氯离子结合力 R 被定义为：

$$R = \alpha - 1 \quad (11)$$

两种侵蚀条件下砂浆中自由氯离子浓度和总氯离子浓度之间的线性拟合系数见表4，表中A-0.4表示A组中0.4水灰比的砂浆。从表4可以看到：砂浆中自由氯离子浓度和总氯离子浓度之间的关系符合线性拟合。砂浆的氯离子结合能力见图7。在碳酸水溶液-氯离子侵蚀下，砂浆的氯离子结合能力明显低于在单一氯离子侵蚀下的氯离子结合能力，且B组中砂浆的氯离子结合能力随着侵蚀龄期的增加而逐渐减小。这表明碳酸水溶液侵蚀降低了砂浆的氯离子结合能力。在水泥基材料中，水化产物AFm会与氯离子化学结合产生Friedel's盐^[31]，这有利于减少孔溶液中的自由氯离子含量。由于碳酸水溶液侵蚀消耗了氢氧化钙，导致砂浆孔溶液的pH值下降，而Friedel's盐在较低的pH值下会分解^[32]，因此碳酸水溶液侵蚀导致了砂浆化学结合能力的下降。此外，随着侵蚀龄期的增长，碳酸水溶液侵蚀会导致C-S-H凝胶的脱钙^[6]，而C-S-H脱钙会减少C-S-H与孔溶液形成的双电层中的氯离子吸附点位，导致C-S-H凝胶对氯离子的物理吸附能力下降^[33-34]。因此，碳酸水溶液侵蚀严重降低了砂浆的氯离子结合能力。从图7还可以观察到水灰比0.5的砂浆有着较大的氯离子结合能力，这可能是由于水灰比的增加提高了砂浆的水化程度，增加了C-S-H凝胶的含量，吸附了更多的氯离子^[25]。

表4 砂浆试样中自由氯离子浓度与总氯离子浓度的线性拟合系数

Table 4 Linear fitting coefficient of free chloride ion concentration and total chloride ion concentration in mortar samples

Time	A-0.4		A-0.45		A-0.5		B-0.4		B-0.45		B-0.5	
	α	R^2	α	R^2	α	R^2	α	R^2	α	R^2	α	R^2
30 d	1.145	0.999	1.147	0.997	1.165	0.997	1.053	0.991	1.069	0.993	1.048	0.996
60 d	1.152	0.999	1.140	0.998	1.163	0.998	1.010	0.992	1.013	0.995	1.024	0.992
90 d	1.135	0.995	1.158	0.994	1.179	0.998	1.005	0.975	1.011	0.996	1.007	0.996

2.6 侵蚀区孔结构分析

由2.1节中可知碳酸水溶液-氯离子侵蚀下砂浆的侵蚀深度最深达到了2.527 mm。因此使用¹H-核磁共振分析了试样表层侵蚀区域0~3 mm的孔结构变化。单一氯离子侵入(A组)和碳酸水溶液-氯离子侵蚀(B组)下砂浆侵蚀区孔隙率随侵蚀时间的变化规律如图8所示。由图8a可见，B-0.4和B-0.45的孔隙率随着侵蚀时间的增涨出现先减小后增加的趋势；而B-0.5的孔隙率随着侵蚀时间的增加而增加。水灰比较小的

砂浆在30 d时孔隙率减小，而水灰比较大的砂浆在30 d时孔隙率略有增大，出现这种现象可能是由于，低水灰比的砂浆初始孔隙结构较小，阻碍了碳酸水溶液的渗入，碳酸水溶液侵蚀仍处于CH和C-S-H碳化的阶段，CaCO₃填充孔隙；而水灰比较大的砂浆初始孔隙结构较大，碳酸水溶液渗入较多，CaCO₃已经开始溶解，导致孔隙率增大。在单一氯离子侵蚀下，A-0.5的孔隙率相较于初始(0 d)孔隙率有所降低，这是由于氯离子与水化产物AFm化学结合生成Fs盐填充孔隙。

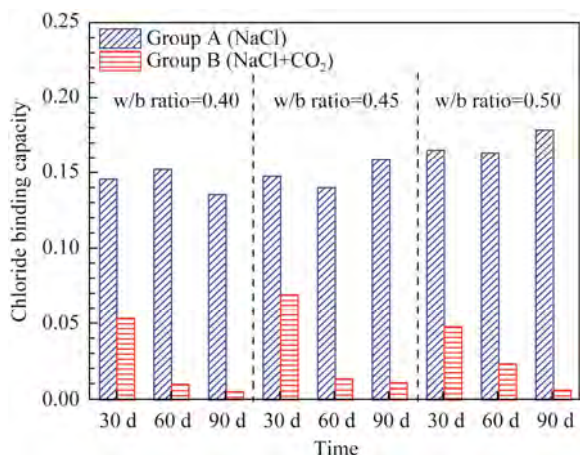
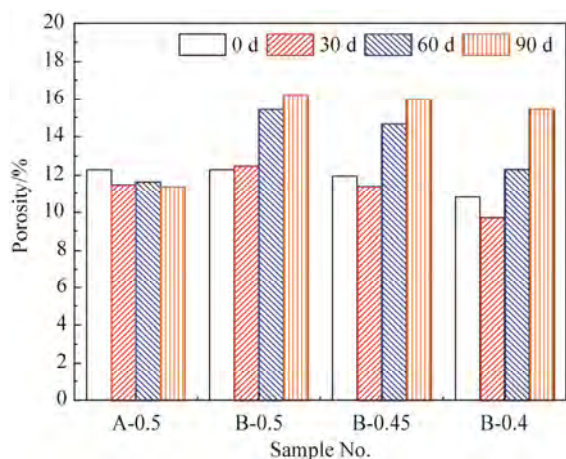


图 7 A 组和 B 组砂浆的氯离子结合能力

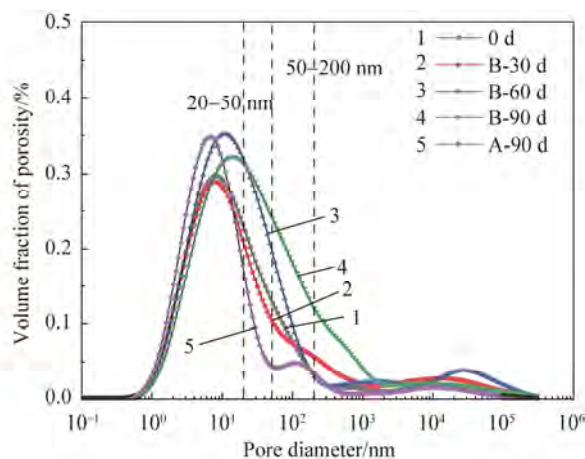
Fig. 7 Chloride ion binding capacity of group A and Group B mortar

孔隙结构根据孔径 d 可分为 4 类: 1) 无害孔

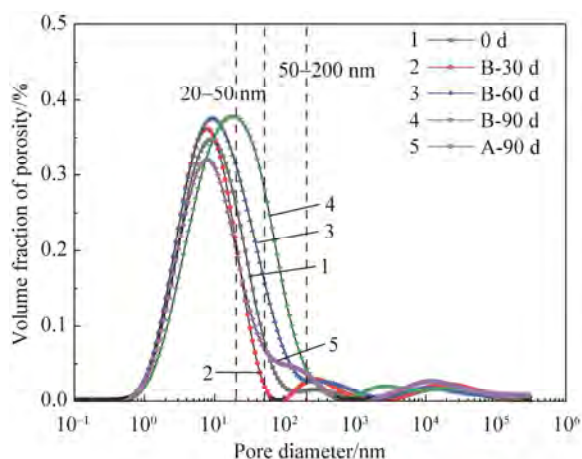
($d < 20$ nm); 2) 少害孔($20 \text{ nm} < d < 50$ nm); 3) 有害孔($50 \text{ nm} < d < 200$ nm); 4) 多害孔($d > 200$ nm)^[35-36]。在单一氯离子侵入(A 组)和碳酸水溶液-氯离子侵入(B 组)下砂浆孔结构微分分布曲线如图 8b~图 8d 所示。不同水灰比的砂浆在碳酸水溶液-氯离子侵蚀下的孔径变化都呈现相同的规律: B-30 d 的少害孔和有害孔减少; B-60 d 和 B-90 d 的少害孔和有害孔增大。孔隙率变化和孔径变化的结果表明碳酸水溶液侵蚀对水泥基材料孔结构影响分为 2 个阶段: 第 1 阶段, 碳化生成的 CaCO_3 填充了孔隙, 细化孔径^[37]; 第 2 阶段, CaCO_3 被溶蚀增大了孔隙, 此外, 碳酸水溶液侵蚀前期导致 C-S-H 脱钙碳化转变为低钙硅比的 C-S-H, 其会与 H^+ 反应生成无定型硅胶, 无定型硅胶由于体积收缩, 致使侵蚀产物之间的孔隙增大, 严重劣化了孔结构。



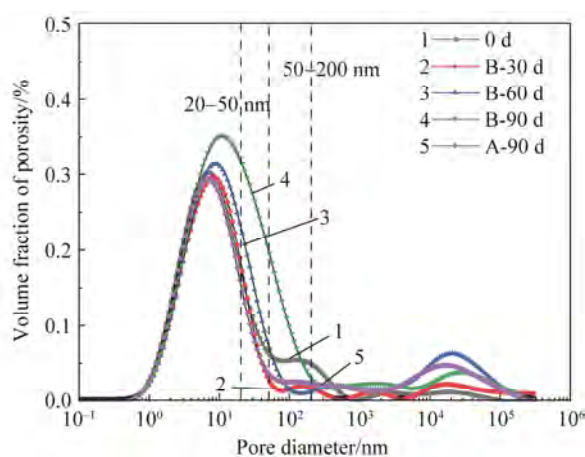
(a) Porosity



(b) w/c ratio=0.50



(c) w/c ratio=0.45



(d) w/c ratio=0.40

图 8 A 组和 B 组砂浆侵蚀区的孔隙率及孔径分布

Fig. 8 Distribution of porosity and pore size in the mortar corrosion area of group A and group B

2.7 侵蚀区微观形貌分析

图 9 为碳酸水溶液-氯离子侵蚀 90 d 后净浆(水灰比为 0.50)侵蚀区的微观形貌和能谱分析。从图 9 可以观察到净浆侵蚀区存在明显的凝胶层、碳化层以及未侵蚀层,凝胶层表面结构疏松,碳化层表面结构致密。图 10 为不同层放大的 SEM 照片,可以看到凝胶层(Region I)中已经完全观察不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体, C-S-H 凝胶转变为无定型硅胶后由于体积收缩呈棉絮状,凝胶层微观结构疏松多孔;碳化层(Region II)可以观察到大量的 CaCO_3 覆盖在 C-S-H 凝胶上,这是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 碳化生成 CaCO_3 附着在 C-S-H 凝胶表面,碳化层微观结构致密;对于未侵蚀层(Region III)则可以观察到相互堆积的六方块状 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和絮状 C-S-H 凝胶。

不同层的 C-S-H 凝胶的钙硅比(Ca/Si 比)以及氯硅比(Cl/Si)如图 10 所示。从能谱可以看出,凝胶层中的无定型硅胶的 Ca/Si 比为 0.157,说明

Ca^{2+} 几乎已经完全溶出;碳化层中 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比=1.819,相较于未侵蚀层中 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比=2.303 有所降低,这是由于 C-S-H 凝胶脱 Ca^{2+} 碳化导致 Ca/Si 比降低。在水泥基材料的孔溶液中扩散的部分氯离子会由于双电层效应物理吸附在 C-S-H 凝胶上^[34,38]。通过 EDS 测量了 C-S-H 凝胶吸附的相对氯离子含量,该相对氯离子含量可以通过 C-S-H 凝胶表面的氯硅比(Cl/Si)来表征^[19,27],结果如图 10 所示。从能谱可以看出,随着碳酸水溶液的侵蚀, C-S-H 凝胶表面的相对氯离子含量降低。未侵蚀层的 C-S-H 凝胶 Cl/Si 比为 0.198,而凝胶层和碳化层的 C-S-H 凝胶 Cl/Si 比为 0.021 和 0.042,凝胶层和碳化层的 C-S-H 凝胶表面吸附的相对氯离子含量降低。因此,碳酸水溶液侵蚀导致 C-S-H 中 Ca^{2+} 的溶出,降低了 C-S-H 凝胶的氯离子吸附能力,导致结合氯离子的释放。文献[19]中的结果也表明 C-S-H 的脱钙会导致 C-S-H 物理吸附氯离子能力下降。

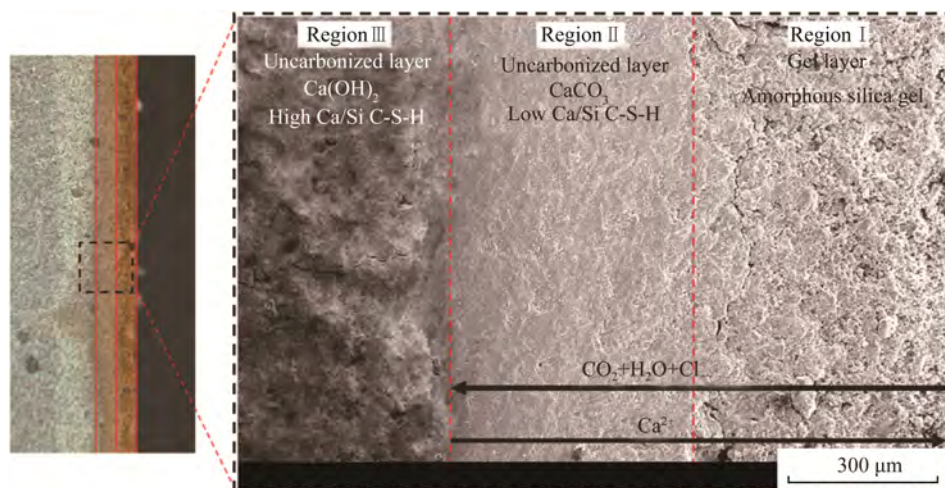


图 9 侵蚀区的微观形貌
Fig. 9 Microstructure of the erosion zone

2.8 侵蚀产物分析

2.8.1 XRD 分析

碳酸水溶液-氯离子侵蚀下,净浆在不同侵蚀龄期的侵蚀产物的 XRD 谱和 Rietveld 定量分析如图 11 所示。从图 11d 中的定量结果可以看到,0~1 mm 中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Friedel's 盐在 30 d 时已经消失;在 1~2 mm 中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 Friedel's 盐的含量随着侵蚀龄期的增加逐渐降低, Friedel's 盐的含量随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量降低而逐渐降低,这验证了碳酸水溶液侵蚀会导致水泥基材料氯离子化学结合能力的降低。从

图 11d 中的定量分析结果可以看到,30 d 时 0~1 mm 中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已经完全消失,而 CaCO_3 的含量很高,30 d 后 CaCO_3 的含量随着侵蚀龄期增加逐渐减小,这说明碳酸水溶液侵蚀先将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化生成 CaCO_3 ,再将 CaCO_3 进一步溶蚀。从图 11d 还可以看到,30 d 时外层(0~1 mm)的 CaCO_3 含量高达 48.3%,从 3~4 mm 的未侵蚀层可知 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 初始含量只有 21.77%,多生成的 CaCO_3 可能是由于外层碳酸水溶液浓度较高导致 C-S-H 快速脱钙碳化生成 CaCO_3 。

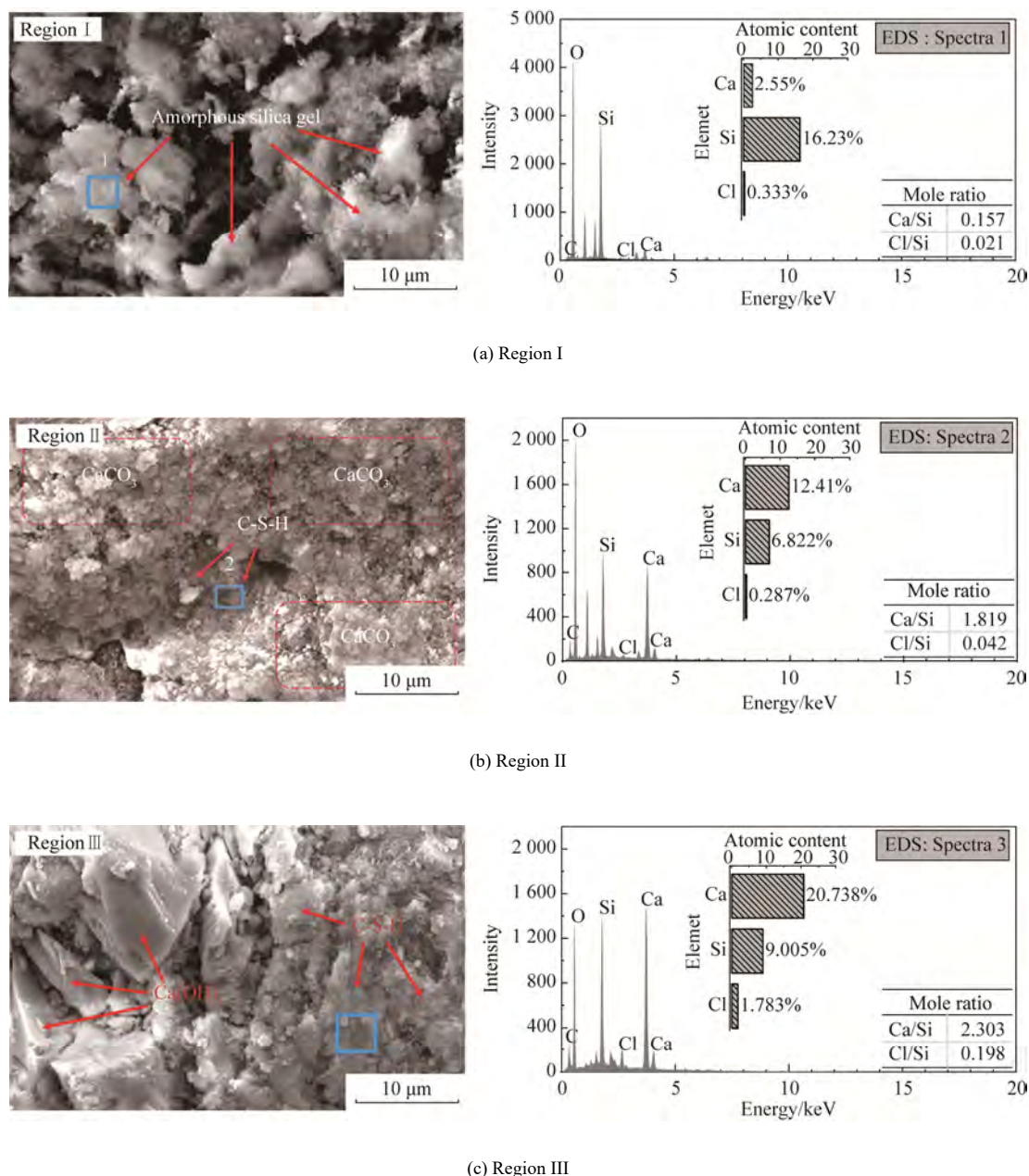


图 10 不同层的 SEM-EDS 测试结果
Fig. 10 SEM-EDS test results of different layers

2.8.2 TG-DTG 分析 碳酸水溶液-氯离子侵蚀下, 净浆距侵蚀面 0~1 mm 和 1~2 mm 的侵蚀产物 TG-DTG 曲线如图 12 所示。C-S-H 凝胶/AFt 的分解峰出现在 120 °C 左右, Friedel's 盐和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分解峰分别出现在 325 °C 和 425 °C 左右, 500 °C 之后则是不同结晶度的 CaCO_3 分解峰。从图 12a 可以看出, 30 d 时 0~1 mm 的 CaCO_3 分解峰在 0~90 d 呈现先增大后减小的趋势。从图 12b 可以看出, CaCO_3 的分解峰在 0~60 d

随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰的减小而增大, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全消耗后, CaCO_3 的分解峰开始减小; 而 90 d 时 CaCO_3 的分解峰再次增大可能是由于 C-S-H 脱钙碳化生成了 CaCO_3 。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 分解峰的变化表明碳酸水溶液-氯离子侵蚀水泥基材料也分为两个阶段: 碳酸水溶液将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 碳化成 CaCO_3 , CaCO_3 再与碳酸水溶液进一步反应成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。这与文献^[6]中碳酸水溶液侵蚀水泥基材料的进程一致。

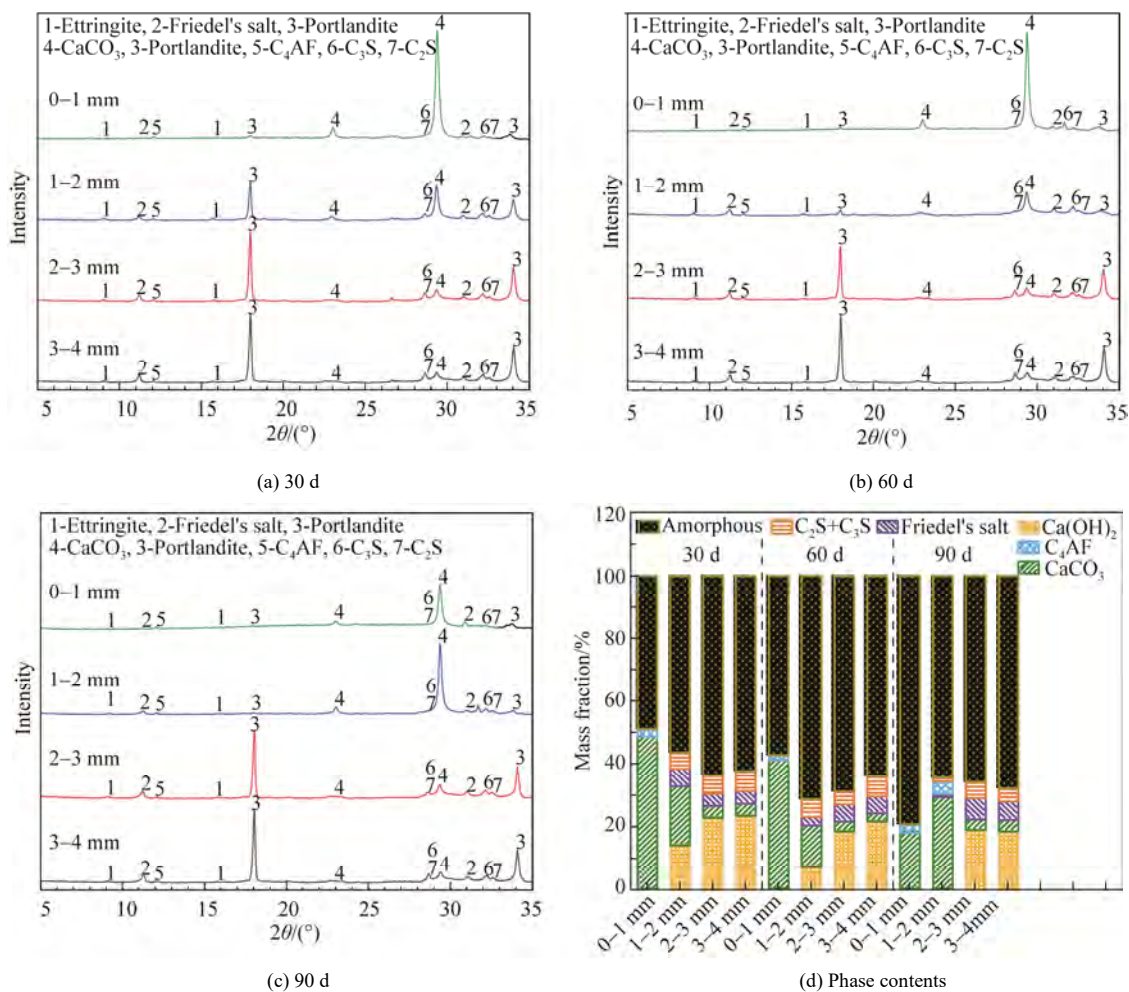


图 11 不同侵蚀龄期下净浆样品的 XRD 谱及物相含量

Fig. 11 XRD patterns of clean pulp samples at different erosion ages and their phase contents

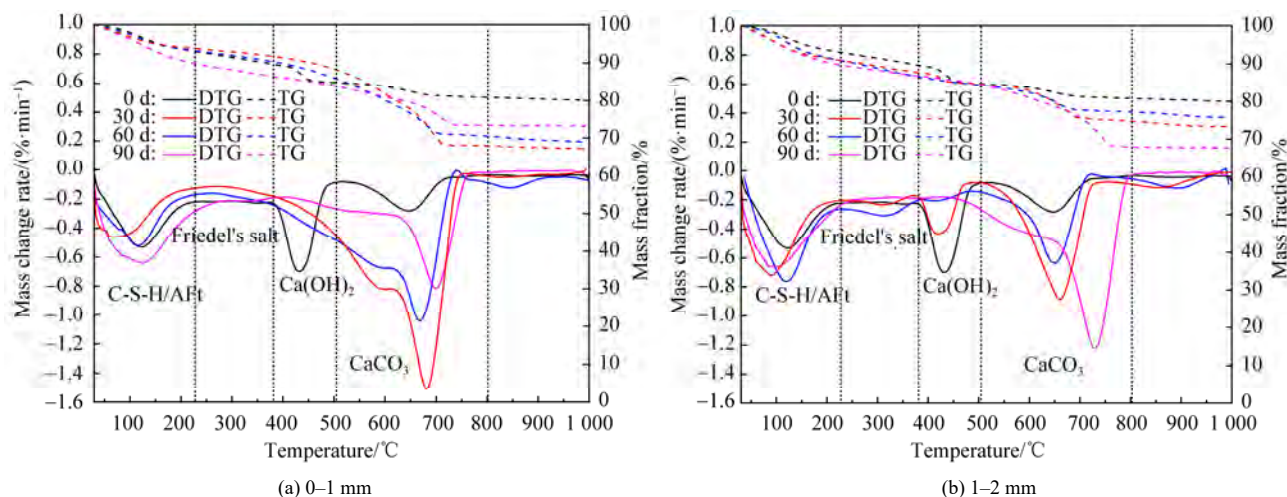


图 12 不同深度处净浆样品的 TG-DTG 曲线

Fig. 12 TG-DTG curves of paste at different depths

3 结论

1) 侵蚀前期(30 d), 碳酸水溶液-氯离子侵蚀下砂浆中同等深度的自由氯离子浓度低于单一氯离子

侵蚀情况; 而在侵蚀中后期(60 d 和 90 d), 碳酸水溶液-氯离子侵蚀下砂浆中同等深度的自由氯离子浓度逐渐高于单一氯离子侵蚀。在碳酸水溶液存在的情况下, 侵蚀前期能抑制氯离子在砂浆中的迁移,

而侵蚀后期加快了氯离子在砂浆中的迁移。

2) 侵蚀前中期(30 d 和 60 d), 0.4 水灰比砂浆的 D_B 小于 D_A , 而 0.5 水灰比砂浆的 D_B 大于 D_A ; 侵蚀后期(90 d), 不同水灰比砂浆的 D_B 均高于 D_A 。降低水灰比能增加砂浆抗碳酸水溶液侵蚀能力以及降低氯离子的迁移速度。

3) 随着侵蚀龄期的增加, 碳酸水溶液侵蚀消耗了水泥基体中的氢氧化钙, 使得孔溶液中的 pH 值降低, 导致 Friedel's 盐的分解; 同时, 碳酸水溶液侵蚀导致了 C-S-H 的脱钙, 降低了 C-S-H 物理吸附氯离子的能力。碳酸水溶液侵蚀严重降低了水泥基材料的氯离子结合能力。

4) 碳酸水溶液侵蚀对氯离子在水泥基材料中迁移的影响机制主要分为 2 个阶段: 第 1 阶段, 碳酸水溶液与氢氧化钙、C-S-H 反应生成碳酸钙, 填充了孔结构, 抑制了氯离子在水泥基材料中的迁移。第 2 阶段, 随着碳酸水与碳酸钙进一步反应生成溶于水的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, 以及 C-S-H 脱钙后与 H^+ 反应生成无定型凝胶产生微裂纹, 共同导致了孔结构的劣化, 为氯离子迁移提供了通道; 同时, 由于氢氧化钙的溶解和 C-S-H 的脱钙, 氯离子结合能力降低, 自由氯离子浓度升高, 较高的氯离子浓度梯度加快了氯离子的迁移。

参考文献:

- [1] 赵卓, 邢锋, 曾力, 等. 地下水中侵蚀性二氧化碳作用下的混凝土耐久性试验[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 224–229.
ZHAO Zhuo, XING Feng, ZENG Li, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 224–229.
- [2] LI C, WU M X, CHEN Q, et al. Chemical and mineralogical alterations of concrete subjected to chemical attacks in complex underground tunnel environments during 20–36 years[J]. Cem Concr Compos, 2018, 86: 139–159.
- [3] BAGHERI M, SHARIATIPOUR S M, GANJIAN E. A review of oil well cement alteration in CO_2 -rich environments[J]. Constr Build Mater, 2018, 186: 946–968.
- [4] XIANG J C, LIU L P, HE Y, et al. Early mechanical properties and microstructural evolution of slag/metakaolin-based geopolymers exposed to Karst water[J]. Cem Concr Compos, 2019, 99: 140–150.
- [5] BAO H, XU G, WANG Q, et al. Study on the deterioration mechanism of cement-based materials in acid water containing aggressive carbon dioxide[J]. Constr Build Mater, 2020, 243: 118233.
- [6] YIN S H, YANG Y F, ZHANG T S, et al. Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: corrosion process and kinetics[J]. Constr Build Mater, 2015, 91: 39–46.
- [7] FU Q, BU M X, ZHANG Z R, et al. Chloride ion transport performance of lining concrete under coupling the action of flowing groundwater and loading[J]. Cem Concr Compos, 2021, 123: 104166.
- [8] CHEN Y Q, MA X Y, TONG X Y, et al. Microstructures evolution and chloride migration characteristics of concrete under ultra-deep underground environment[J]. Cem Concr Compos, 2023, 137: 104936.
- [9] YU D X. Change of major ions concentration in subterranean river in Karst areas in South China[J]. Water Resour Protect, 2008, 24: 16–19.
- [10] CUI Q L, WU H N, SHEN S L, et al. Chinese Karst geology and measures to prevent geohazards during shield tunnelling in Karst region with caves[J]. Nat Hazards, 2015, 77(1): 129–152.
- [11] SHI C, YUAN Q, HE F, et al. Transport and Interactions of Chlorides in Cement-based Materials[M]. CRC Press, 2020: 295p.
- [12] HU X, SHI C J, LI J Q, et al. Chloride migration in cement mortars with ultra-low water to binder ratio[J]. Cem Concr Compos, 2021, 118: 103974.
- [13] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 187–198.
WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 187–198.
- [14] RIMMELÉ G, BARLET-GOUÉDARD V, PORCHERIE O, et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO_2 -rich fluids[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(8/9): 1038–1048.
- [15] YE H L, JIN X Y, FU C Q, et al. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation[J]. Constr Build Mater, 2016, 112: 457–463.
- [16] SHEN X-h, JIANG W-q, HOU D, et al. Numerical study of carbonation and its effect on chloride binding in concrete[J]. Cem Concr Compos, 2019, 104: 103402.
- [17] LIU J, QIU Q W, CHEN X C, et al. Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete[J]. Cem Concr Res, 2017, 95: 217–225.
- [18] RAMEZANIANPOUR A A, GHAHARI S A, ESMAEILI M. Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete[J]. Constr Build Mater, 2014, 58: 138–146.
- [19] TANG Y J, ZUO X B, YIN G J, et al. Influence of calcium leaching on chloride diffusivity in cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2018, 174: 310–319.
- [20] LIU J L, JIA Y M. Experimental investigation on durability of cement-steel pipe for wellbores under CO_2 geological storage environment[J]. Constr Build Mater, 2020, 236: 117589.
- [21] 赵彦迪, 赵铁军, 万小梅, 等. 沿海地区地下混凝土结构的环境腐蚀机理[J]. 混凝土世界, 2011(5): 68–72.
ZHAO Yandi, ZHAO Tiejun, WAN Xiaomei, et al. China Concr (in Chinese), 2011(5): 68–72.
- [22] JIN Z Q, ZHAO T J, GAO S, et al. Chloride ion penetration into concrete under hydraulic pressure[J]. J Central South Univ, 2013, 20(12): 3723–3728.
- [23] DUGUID A, SCHERER G W. Degradation of oilwell cement due to exposure to carbonated brine[J]. Int J Greenh Gas Control, 2010, 4(3): 546–560.
- [24] SONG H W, KWON S J. Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(6): 909–915.
- [25] HU X, SHI C J, YUAN Q, et al. Changes of pore structure and chloride content in cement pastes after pore solution expression[J]. Cem Concr Compos, 2020, 106: 103465.
- [26] SURYAVANSHI A K, SCANTLEBURY J D, LYON S B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(5): 717–727.
- [27] WILLIAM W, NICOLAS G J, FABIEN G, et al. Insights on chemical

- and physical chloride binding in blended cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 156: 106747.
- [28] DONG B Q, QIU Q W, XIANG J Q, et al. Electrochemical impedance measurement and modeling analysis of the carbonation behavior for cementitious materials[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 54: 558–565.
- [29] MALHEIRO R, CAMÕES A, FERREIRA R M, et al. Effect of carbonation on the chloride diffusion of mortar specimens exposed to cyclic wetting and drying[C]. *XII International Conference on Durability of Building Materials and Components*, 2014
- [30] FU C Q, YE H L, JIN X Y, et al. A reaction-diffusion modeling of carbonation process in self-compacting concrete[J]. *Comput Concr*, 2015, 15(5): 847–864.
- [31] SHI C J, HU X, WANG X G, et al. Effects of chloride ion binding on microstructure of cement pastes[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(1): 04016183.
- [32] HEMSTAD P, MACHNER A, DE WEERDT K. The effect of artificial leaching with HCl on chloride binding in ordinary Portland cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 105976.
- [33] YOSHIDA S, ELAKNESWARAN Y, NAWA T. Electrostatic properties of C-S-H and C-A-S-H for predicting calcium and chloride adsorption[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 121: 104109.
- [34] HU X, SHI C J, YUAN Q, et al. Influences of chloride immersion on zeta potential and chloride concentration index of cement-based materials[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106: 49–56.
- [35] SUN W, CHEN H S, LUO X, et al. The effect of hybrid fibers and expansive agent on the shrinkage and permeability of high-performance concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(4): 595–601.
- [36] ZHANG M H, LI H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement[J]. *Constr Build Mater*, 2011, 25(2): 608–616.
- [37] LIU X G, NIU D T, LI X C, et al. Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCO_3 concentration distribution on the pH and pore structure in natural carbonated cover concrete: a case study[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 186: 1276–1285.
- [38] FLOREA M V A, BROUWERS H J H. Chloride binding related to hydration products[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(2): 282–290.