

早龄期碳化后复合水泥砂浆中钢筋的锈蚀进程

邱 月, 兰 燕, 游秀菲, 田 野, 曾 强

(浙江大学建筑工程学院, 杭州 310058)

摘 要: 水泥基材料早龄期碳化通常能够提高材料工程性能, 然而早龄期碳化后水泥基材料基体环境发生变化, 如何影响钢筋锈蚀过程和机制仍不明晰。为此, 以内置 0.7 mm 直径钢丝的硫铝酸盐-硅酸盐(CSA-PC)复合水泥砂浆样品为研究对象, 设置拆模后经历 4、24 h 和 72 h 3 种碳化时长, 通过酚酞显色测量碳化深度并利用显影增强 X 射线断层扫描技术(XCT)表征砂浆毛细吸水过程; 标准养护至 28 d 后经历 40 次氯盐干湿循环, 通过开路电位和腐蚀电流密度测量钢筋锈蚀过程; 通过 BSE-EDS 和图像分析精细表征氯盐干湿作用后钢筋的腐蚀产物和微结构。结果表明: 早龄期碳化降低了砂浆基体的碱度, 标准养护至 28 d, pH 值仍低于钢筋形成钝化膜的碱度阈值; 早龄期碳化能够提高砂浆基体抗渗性能, 但显著降低开路电位, 且腐蚀电流密度提高了近一个数量级; BSE-EDS 分析显示, 碳化后钢筋发生严重腐蚀, 腐蚀坑深度最高达 200 μm 和腐蚀面积占钢筋截面的 20%; 腐蚀产物迁移并填充钢筋周围砂浆基体, 体积膨胀导致形成基体裂缝。研究结果表明复合砂浆早龄期碳化加速了钢筋锈蚀。

关键词: 水泥基材料; 早龄期; 碳化; 锈蚀; 微结构

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2351-11

网络出版时间: 2025-05-29



水泥基材料的碱性特征使其具备碳封存潜力^[1], 硫铝酸盐水泥(CSA)以高碳化敏感性、较低碱储备和较高汇碳效率成为低碳型胶凝材料的研究热点^[2-3]。然而, 水泥基材料早龄期碳化过程涉及化学成分与基体环境的动态变化^[4-6], 钢筋在中性化环境中更容易发生锈蚀, CSA 的低碱性叠加碳化养护带来的碱度进一步降低, 以及 CSA 对氯离子较低的结合阈值, 使钢筋混凝土结构耐久性受到严重威胁^[7]。

通常, 早龄期碳化养护能够提高材料的工程性能, 尤其是材料强度和渗透性^[2, 8-12]。研究表明碳化养护能够激发 β -硅酸二钙(β -C₂S)的水化活性, 生成具有较高范德华力的 C-S-H, 从而提升水泥基材料的力学性能^[2, 12]; 能够显著提升水泥的抗碳酸水溶液腐蚀性能, 有效减少腐蚀后的早期强度损失, 腐蚀深度降低 51%~68%^[11]。早期碳化养护与后期水化的组合效应, 能在早龄期形成大量碳酸钙晶体, 降低孔隙率、细化孔径, 提高混凝土基体致密性, 有效降低锈蚀风险^[13-14]。

然而, 对水泥混凝土的长期耐久性研究表明碳

化作用会降低 pH 值, 更容易导致钢筋锈蚀^[13, 15]。Zhang 等^[16]和乔宏霞等^[17]通过中子成像和电化学测量研究了碳化砂浆中钢筋的腐蚀行为, 碳化后的水泥基材料中水分的渗透过程与钢筋表面的腐蚀速率显著相关, 碳化引起的微观结构变化可能进一步加剧水分的传输, 从而导致钢筋腐蚀速率的快速上升。Belda Revert 等^[18]的研究则进一步揭示碳化诱导钢筋锈蚀的复杂性, 即使碳化深度尚未到达保护层厚度, 钢筋仍可能开始锈蚀。因此, 钢筋的腐蚀行为不仅与碳化深度有关, 还受到碳化过程中微观结构变化、水分传输以及钢筋与混凝土界面特性的共同影响。

为了明晰早龄期碳化后水泥基材料内部钢筋锈蚀过程和微结构变化, 开展系统的实验研究。在前期研究基础上^[19], 本工作设计了 75% CSA 和 25%硅酸盐水泥(PC)的复合水泥砂浆; 设置了拆模后 4、24 h 和 72 h 3 种碳化时长; 测量了碳化前后试样的碱度和抗渗性; 监测了氯盐干湿循环中钢筋的锈蚀过程; 精细分析了锈蚀钢筋的截面变化以及锈蚀产物的迁移; 阐述了早龄期碳化对钢筋锈蚀的加速作用。

收稿日期: 2025-01-23。 修订日期: 2025-02-19。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52038004); 国家自然科学基金面上项目(52378268)。

第一作者: 邱 月(2002), 女, 硕士研究生。

通信作者: 曾 强(1983), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-01-23. Revised date: 2025-02-19.

First author: QIU Yue (2002-), female, Master Candidate.

E-mail: qiu27@zju.edu.cn

Correspondent author: ZENG Qiang (1983-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cengq14@zju.edu.cn

1 实验

1.1 原材料

胶凝材料采用强度等级为 42.5R 的 CSA 和强度等级为 P.I 42.5 的 PC。采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测定了 2 种水泥原料的化学成分, 见表 1。通过激光粒度仪测量了 2 种水泥的粒度, 其中, CSA 的 $D_{50} = 13.18 \mu\text{m}$ 和 $D_{90} = 49.10 \mu\text{m}$, PC 的 $D_{50} = 17.38 \mu\text{m}$ 和 $D_{90} = 52.48 \mu\text{m}$ 。

减水剂为西卡 530P 聚羧酸减水剂。筋材采用高碳钢细丝, 直径为 0.7 mm。采用标准砂作为砂浆骨料。为了保证钢筋与管壁内部能够充分填满砂浆, 通过 8 目方孔筛(方孔边长为 2.36 mm, 公称直径为 2.5 mm)筛除公称粒径 2.5 mm 以上粗砂颗粒; 过筛后, 细骨料细度模数为 2.93。

1.2 样品制备

复合砂浆采用如下配合比: CSA/PC 质量比为 3/1, 胶砂比为 1.0 : 2.7, 水胶比为 0.45。由于 CSA 具有快硬特性, 在搅拌过程中流动性较差, 为提高

砂浆样品的和易性, 减水剂的掺量为 CSA 质量的 0.8%。首先, 按照设计比例称取 CSA、PC、过筛标准砂和减水剂, 并在干燥状态下充分搅拌均匀(见图 1a); 然后按照设计水胶比加入拌合水, 并在搅拌机中以 60 r/min 搅拌 3 min, 随后以 120 r/min 搅拌 2 min 以获得和易性良好的水泥砂浆(见图 1b)。随后, 砂浆快速浇筑入 $\Phi = 15 \text{ mm}$, $h = 100 \text{ mm}$ 的圆柱形模具中(见图 1c)。总共设计了 48 个圆柱形砂浆样品, 其中 24 个样品不包含钢筋, 另外 24 个样品在浇筑前将筋材预先固定在圆柱体试模底部中心位置, 控制钢筋表面到模具表面的距离为 7.15 mm。浇筑完成后, 将砂浆试件连同模具放在温度为 $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 95% 的标准养护室进行养护, 18 h 后将试件脱模取出(见图 1d)。选取成型完好、没有缺陷的试件进行早龄期碳化养护。

1.3 碳化养护和钢筋锈蚀过程

为了提高碳化效率, 需要对样品进行部分干燥处理以降低毛细孔含水率。砂浆样品脱模之后, 放置在 $40 ^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 4 h(见图 1e)。随后将样品

表 1 水泥的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical composition (mass fraction) of the cements

w/%

Cement	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO	Loss on ignition
CSA	16.19	17.62	4.30	47.14	8.98	3.48	1.22
PC	23.13	5.63	3.39	60.63	3.70	1.88	1.12

w is mass fraction. CSA is sulphoaluminate cement. PC is portland cement.

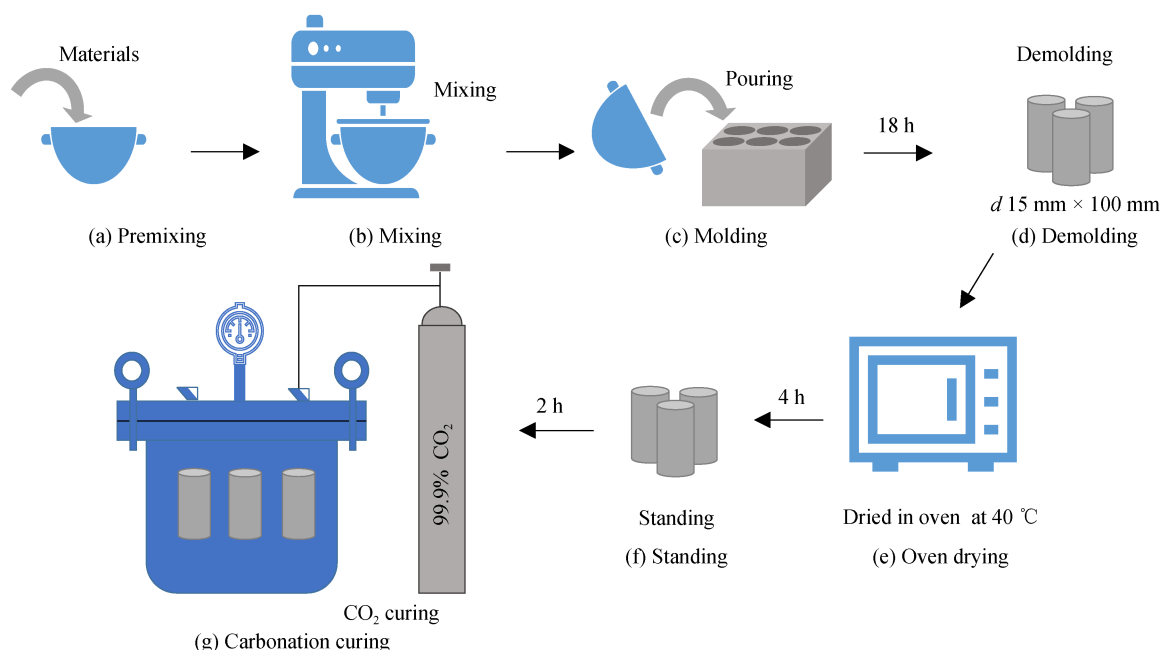


图 1 碳化过程示意图

Fig. 1 Carbonation process diagram

取出烘箱,密封后继续在室内放置约 2 h,使样品内部水分和温度分布平衡(见图 1f)。随后,将样品放入 CO₂ 反应釜中,反应釜底部预置敞开的水箱,以防止试样进一步干燥;随后在反应釜中充入纯度为 99.9%的 CO₂ 气体,并将反应釜内空气排出;保持 CO₂ 气体压力为 0.5 MPa,并养护至规定时间(见图 1g)。碳化过程中需及时补充 CO₂ 气体,使气压控制在 ± 1 kPa 范围内^[20]。设置 3 种不同碳化时长:4、24 h 和 72 h。

对于对照组,拆模、干燥、静置后(1 d)取无筋圆柱体试件开展断面酚酞显色测试。考虑碳化时长,

C-4、C-24 和 C-72 组试样开展酚酞显色测试时间为从浇筑开始的 28、48 h 和 96 h 后(见表 2)。选取植筋 Ref.和 C-24 组试样,3 d 后开展 CsCl 溶液显影增强 X 射线断层扫描技术(XCT)吸水测试。之后,所有组试样在标准条件下养护至 28 d。

养护后所有植筋试件采用 3.5%的 NaCl 溶液进行干湿循环,设定在 NaCl 溶液中浸泡 3 d、然后室内干燥 4 d 为 1 个循环,每 5 个循环进行 1 次电化学测试。经历 40 个氯盐干湿循环后,随机选取不同组试样截取断面,利用 BSE-EDS 技术分析试样断面的微结构。试样的养护制度和测试分析设计详见表 2。

表 2 养护制度和测试
Table 2 Curing scheme and tests

Sample ID	Curing scheme	Tests
Ref.	Standard curing for 28 d, followed by 40 chlorine-salt drying-wetting cycles	Early age: Phenolphthalein test (age 24 h), contrast enhancing XCT test with CsCl for capillary absorption (age 3 d) Corrosion process: pH value, open circuit potential and corrosion current After corrosion: BSE-EDS
C-4	Carbonation curing for 4 h, standard curing until 28 d, followed by 40 chlorine-salt drying-wetting cycles	Early age: Phenolphthalein test (age 28 h) Corrosion process: pH value, open circuit potential and corrosion current After corrosion: BSE-EDS
C-24	Carbonation curing for 24 h, standard curing until 28 d, followed by 40 chlorine-salt drying-wetting cycles	Early age: Phenolphthalein test (age 48 h), contrast enhancing XCT test with CsCl for capillary absorption (age 3 d) Corrosion process: pH value, open circuit potential and corrosion current After corrosion: BSE-EDS
C-72	Carbonation curing for 72 h, standard curing until 28 d, followed by 40 chlorine-salt drying-wetting cycles	Early age: Phenolphthalein test (age 96 h) Corrosion process: pH value, open circuit potential and corrosion current After corrosion: BSE-EDS

1.4 方法

酚酞显色测试: 试样在碳化完成后立即将试样断开,清理后获得干净的断面;随后在断面喷涂 1% 酚酞指示剂,10 s 后沿垂直断面方向拍照获取酚酞显色图像。

显影增强 XCT 测试: 由于水对 X 射线的吸收率较低,常用工业 X 射线扫描和普通的图像分割法无法直接分辨水泥基材料中的水,因此为了增强传输液体对 X 射线的吸收,通常利用高原子序数物质作为显影剂^[21-23]。采用浓度为 20%的 CsCl 溶液作为显影剂^[24],分别在吸水 30、120、210 min 后使用 XTH 255/320 LC 工业 CT 进行 XCT 扫描,扫描电压为 100 kV,电流为 100 μ A;每次扫描获得 2000 张不同角度的 X 射线平面投影图,导入 CT Pro 软件进行三维重构,最后使用 VGSTUDIO MAX 3.1 软件进行精细图像分析。

电化学测试: 通过腐蚀电位法和线性极化法进行钢筋锈蚀过程监测和锈蚀程度判断。腐蚀电位法

通过测量钢筋表面某点的电位来定性判断钢筋的锈蚀状态;线性极化法(LSV)通过在被测钢筋的腐蚀电位附近施加一个扰动信号,得到关于电流与电位之间关系的极化曲线,通过极化曲线的斜率获得极化电阻,并计算腐蚀电流密度(i_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。采用 CHI660E 电化学工作站测量复合砂浆内部钢筋锈蚀过程,钢筋为工作电极,Hg/HgO 为参比电极,铂片为辅助电极;线性极化测试条件为:极化电位 ± 10 mV,扫描速度 0.1667 mV/s。测试时,每 5 次盐溶液干湿循环后开展 1 次电化学测量,直到 40 个循环为止。

pH 值测试: 取测试样敲碎并磨细,以每 2 g 砂浆粉末溶解于 10 mL 蒸馏水的比例制备 pH 测试液,再将测试液震动摇匀 10 min,使砂浆基质中的化学组分和孔隙液充分溶解于蒸馏水中;然后再静置 10 min,使用精度为 0.1 的 pH 计测量该溶液的 pH 值。pH 值测试仅针对 28 d 养护后以及 40 次干湿循环后样品开展。

BSE-EDS 测试: 40 次氯盐干湿循环后, 取包含钢筋且厚度为 10 mm 的圆柱体试样段, 置于 25 mm 直径样品模具中并用环氧树脂镶嵌; 固化后, 对测试面依次经过 400、800、2000、3000、4000 目和 7000 目砂纸打磨, 确保表面粗糙度符合测试要求; 打磨后在异丙醇中利用超声清洗 30 s 以去除碎屑; 平整的样品在 40 °C 烘干 8 h; 采用 FEI QUANTA FEG 650 场发射扫描电子显微镜, 设定加速电压为 10 keV, 工作距离为 10 mm; 采用 AMETEK 能谱仪进行 X 射线能谱扫描。

2 结果和讨论

2.1 碳化后碱度和吸水性能变化

图 2 为复合砂浆样品在经历不同碳化时长后断面的酚酞显色测试照片。对于未碳化试样, 1 d 养护后的试样断面酚酞喷涂呈暗红色, 表明孔隙溶液碱性高且分布均匀, 28 d 后试样呈深红色, 表明试样仍然保持高碱性。碳化养护 4 h 和 24 h 后, 外部 5 mm 厚度砂浆不显色, 表明其 pH 值已低于 8.2, 而内部红色较浅, 表明碳化后内部碱性变弱。而对于碳化养护 72 h 后的试样, 尽管只有外侧 2~3 mm 范围不显色, 但是内部红色较其他试样更浅, 表明材料内部碱性更弱。该现象与碳化和水化反应机制有关。碳化反应生成碳酸钙(CaCO_3)和水, 随着碳化时长的增加, 生成的水分相应增加, 导致孔隙饱和度提高, 从而抑制了 CO_2 的渗透和碳化反应; 另一方面, 水的存在促使了局部水化程度的增加。本研究中碳化 72 h 样品相比于 4 h 和 24 h 样品, 生成了更多的水分, 水化程度更高, 导致酚酞测试显色范围扩大。28 d 后, 所有碳化养护试样的断面均显红色, 但内部颜色更深。这是由于 PC 和 CSA 持续水化提高了孔隙溶液的碱度, 但是受深度碳化影响试样外部碱度提升受限, 与现有研究规律一致^[13]。

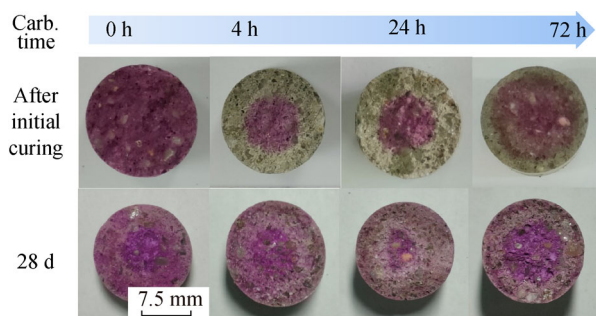


图 2 试样碳化养护后及 28 d 酚酞测试断面

Fig. 2 Phenolphthalein testing of samples after initial carbonation curing and 28 d

为了明确碳化养护后混合砂浆吸水性能的变化, 选取 Ref.组和 C-24 组样品开展单边毛细吸水实验, 并通过显影增强 XCT 追踪吸水高度的变化^[25]。图 3 对比展示了 30、120、210 min 后 Ref.和 C-24 试样的吸水高度。其中, 试样中间细长圆柱体为预埋的钢筋, 周围非规则几何体为骨料, 底部深色区域表示质量分数为 20%CsCl 溶液渗入的区域。这是因为 CsCl 显影溶液侵入的水泥浆体具有更高的 X 射线吸收系数^[21], 因此通过常规的图像阈值分割即可分辨出溶液渗入的区域。

从图 3 可以看出, 随着吸水时间的延长, 2 组试样的吸水高度均逐渐增加: Ref.试样的吸水高度分别为 5、6 mm 和 9 mm(见图 3a); C-24 试样的吸水高度分别为 0.5、3.0 mm 和 4.0 mm(见图 3b)。碳化后砂浆试样的吸水高度显著低于未碳化试样, 表明碳化养护能够提高水泥基材料的抗渗性能。文献^[8, 13, 26]也报道了混凝土早龄期碳化对抗渗性能的提升。这是因为复合水泥砂浆早龄期碳化导致了孔隙结构的致密化, 减少了毛细传输通道, 从而抑制了毛细吸水^[3]。注意到, 在吸水 210 min 后的 Ref.试样 XCT 图像中, 钢筋周围 2 mm 内展现出较为

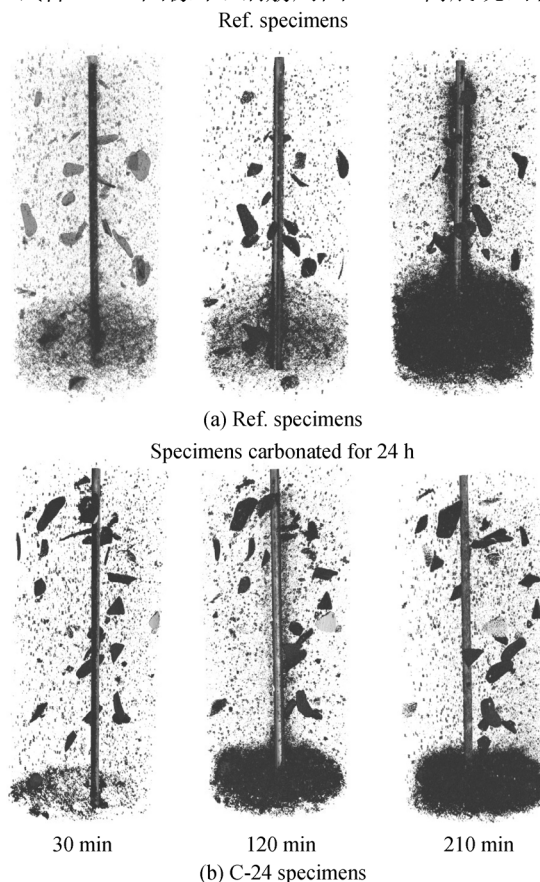


图 3 不同时刻吸水高度 XCT 图

Fig. 3 XCT diagram of water absorption height at different times

集中的深色区域(见图 3a)。这可能是因为溶液通过钢筋与砂浆基体的多孔过渡区爬升渗入到周围浆体,从而导致局部灰度提升;也可能是因为钢筋的伪影导致 XCT 图像显示出现偏差^[27]。两种因素均不影响碳化后砂浆基体具有更优异抗渗性能的结论。

2.2 锈蚀过程

图 4 展示了开路电位随着氯盐干湿循环次数的变化。总体上,所有开路电位均随着干湿循环次数的增加而降低。在 10 次循环内,开路电位变化不显著且离散性大。经历 5 次氯盐干湿循环后,开路电位急剧下降 0.2 V 左右;Ref. 试样的开路电位从 -0.34 V 降低到 -0.52 V; C-4、C-24 和 C-72 试样的开路电位从 -0.40、-0.43 V 和 -0.46 V 分别降低到 -0.59、-0.60 V 和 -0.61 V(见图 4)。开路电位在 10 次循环的急剧下降可能是因为 NaCl 溶液持续渗透穿过了钢筋外层砂浆,形成了离子通路。随后,Ref. 试样开路电位轻微下降,而其他各碳化组试样的开路电位基本保持在 -0.6 V。根据 American Society of Testing Materials (ASTM) C876 的规定^[28],当电位高于 -0.2 V 时,认为钢筋锈蚀的概率较低(10%以内);当电位低于 -0.35 V 时,钢筋的锈蚀概率较高(高于 90%);当电位在 -0.2~-0.35 V 时,钢筋的锈蚀概率位于以上两者之间(10%~90%)。若以此标准划分实验测量的开路电位,仅有 Ref. 组试样在前 10 次氯盐干湿循环处于中等腐蚀概率区间,而所有碳化试样在任何时候都处于高腐蚀概率区间。这也表明碳化将显著增加砂浆中钢筋的腐蚀概率。

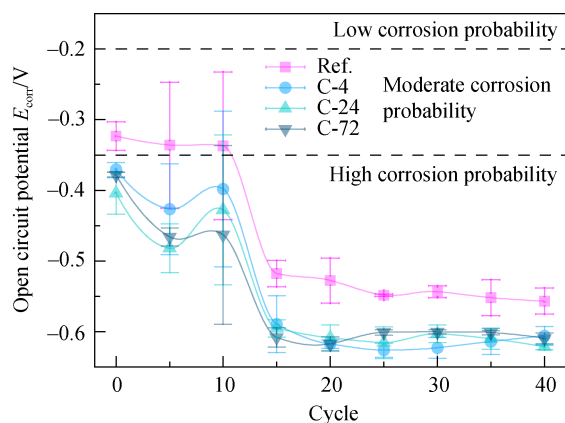


图 4 开路电位随氯盐干湿循环次数的变化

Fig. 4 Change of open circuit potential with immersion-drying cycle

通过 LSV 计算得到不同碳化时长试样每经历 5 个氯盐干湿循环后的腐蚀电流密度 i_{corr} (见图 5)。通常腐蚀电流密度可以根据数值大小划分为以下 4 个

区域^[29]: 1) 小于 $0.1 \mu\text{A}/\text{m}^2$, 此时钢筋处于钝化状态; 2) $0.1\sim 1.0 \mu\text{A}/\text{m}^2$, 此时钢筋处于中低腐蚀速率状态; 3) $1\sim 10 \mu\text{A}/\text{m}^2$, 此时钢筋处于高腐蚀速率状态; 4) 大于 $10 \mu\text{A}/\text{m}^2$, 此时钢筋处于极高腐蚀速率状态。对照图 5 实验结果,可以得到以下发现。首先,所有钢筋的腐蚀电流密度均高于 $0.1 \mu\text{A}/\text{m}^2$,表明即使经历了 28 d 标准养护后,砂浆内部钢筋没有形成钝化膜,反而处于脱钝状态。这是因为采用的 CSA-PC 复合砂浆碱度较低, pH 测量结果显示,在 28 d 时 Ref.、C-4、C-24 和 C-72 试样的 pH 值分别为 10.9、10.2、9.2 和 9.6(见图 6), 低于钢筋形成钝化膜的临界 pH 值($\text{pH}=11.5$)^[30]。

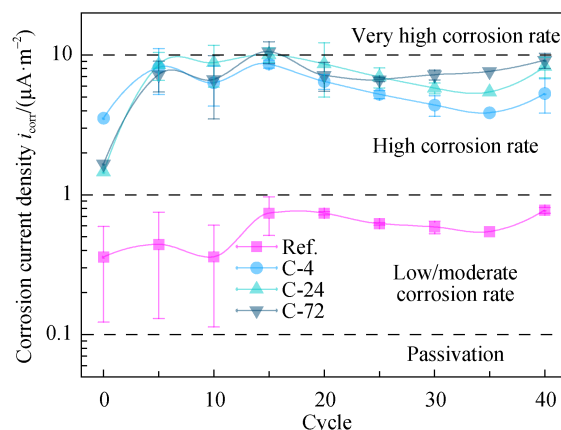


图 5 锈蚀速率随氯盐干湿循环次数的变化

Fig. 5 Change of corrosion current density with immersion-drying cycle

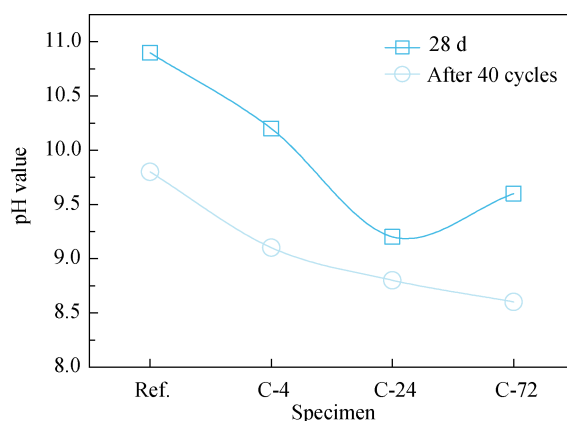


图 6 加速锈蚀测试前后试样的 pH 值对比

Fig. 6 Comparison of pH values between the specimens before and after 40 immersion-drying cycles

其次,碳化组试样钢筋的腐蚀电流密度高于未碳化组几乎一个数量级;未碳化组钢筋处于中低腐蚀速率状态,而碳化组钢筋均处于高腐蚀速率状态,且碳化组腐蚀电流密度几乎重合,与碳化时长无相关性(见图 5)。

最后,随着氯盐干湿循环次数的增加,Ref.组钢筋的腐蚀电流密度在10次干湿循环后显著增加,与开路电位趋势吻合;但是碳化组腐蚀电流密度在初始5个氯盐干湿循环内迅速增加,其后保持在较高的数值(见图5)。40次氯盐干湿循环后砂浆试样的pH测量结果显示,Ref.、C-4、C-24和C-72试样的pH值进一步降低到9.8、9.1、8.8和8.6(见图6)。上述结果表明砂浆早龄期碳化已经使得钢筋处于高锈蚀速率状态,氯盐干湿循环进一步增加了钢筋锈蚀的风险。

2.3 钢筋锈蚀微结构表征

为了明确锈蚀产物的生成、迁移以及对周围砂浆微结构的影响,采用BSE-EDS观测40次干湿循环后试样的断面和元素分布。对于Ref.组样品,钢筋截面接近圆形(图7a),表明钢筋没有发生显著的

锈蚀。进一步观测钢筋表面,仅有1~2 μm 厚且灰度比钢筋浅的薄层附着(见图7b),推测为少量的锈蚀产物。对距离钢筋表面约20 μm 处的水泥浆体进行元素分析显示Ca、Si、Al和O的特征峰,没有检测到Fe元素,表明锈蚀产物没有发生迁移(见图7c);然而,检测到较为显著的S和Cl元素的分布峰,这是由于在样品制备过程中孔隙中渗入了固化树脂以及经历了40次3.5%的NaCl溶液浸泡。由于钢筋锈蚀产物密度与未水化颗粒相近,因此在物相分析当中两者归为同类物相,而骨料与水化产物密度相近也归为类似物相。图7d结果表明:在未碳化情况下,尽管水泥砂浆含75%CSA,但是在经过40次氯盐干湿交替,钢筋锈蚀极其有限,与腐蚀电流密度结果一致(见图6)。已有研究的报道也证实了正常养护的CSA混凝土具有一定的抗腐蚀能力^[31–32]。

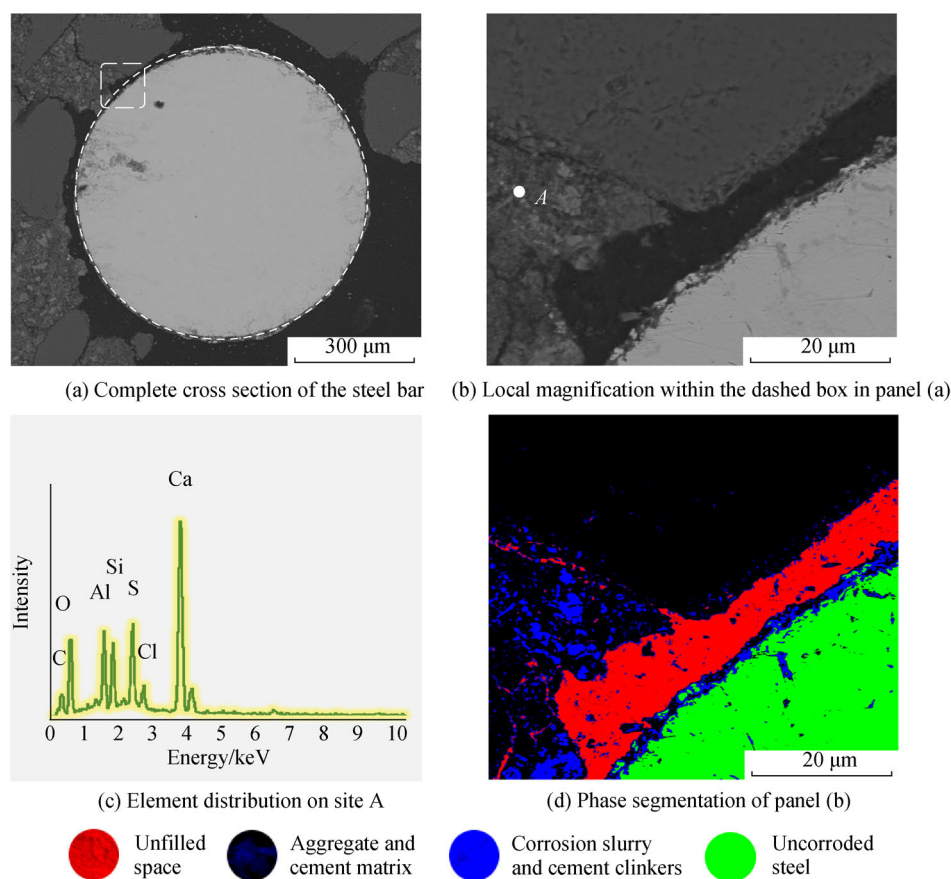


图7 对照组 BSE-EDS 分析
Fig. 7 BSE-EDS analysis of the Ref. specimen

对于碳化组试样,CSA-PC 复合砂浆中钢筋的锈蚀状态发生了显著的变化(见图8~图10)。首先,钢筋截面逐渐偏离理想圆形。对于碳化4h试样,在界面上部存在约100 μm 的锈蚀坑(见图8a);当碳化时长增长到24h,钢筋截面偏离标准圆形,锈蚀

坑槽深度超过200 μm ,锈蚀面积占钢筋截面的20%左右(见图9a);当碳化时长进一步增加到72h,钢筋截面左上部分出现了2处深度超120 μm 的锈蚀坑,锈蚀面积约占钢筋截面的10%(见图10a)。BSE图像分析表明早龄期碳化急剧加速钢筋的锈蚀。

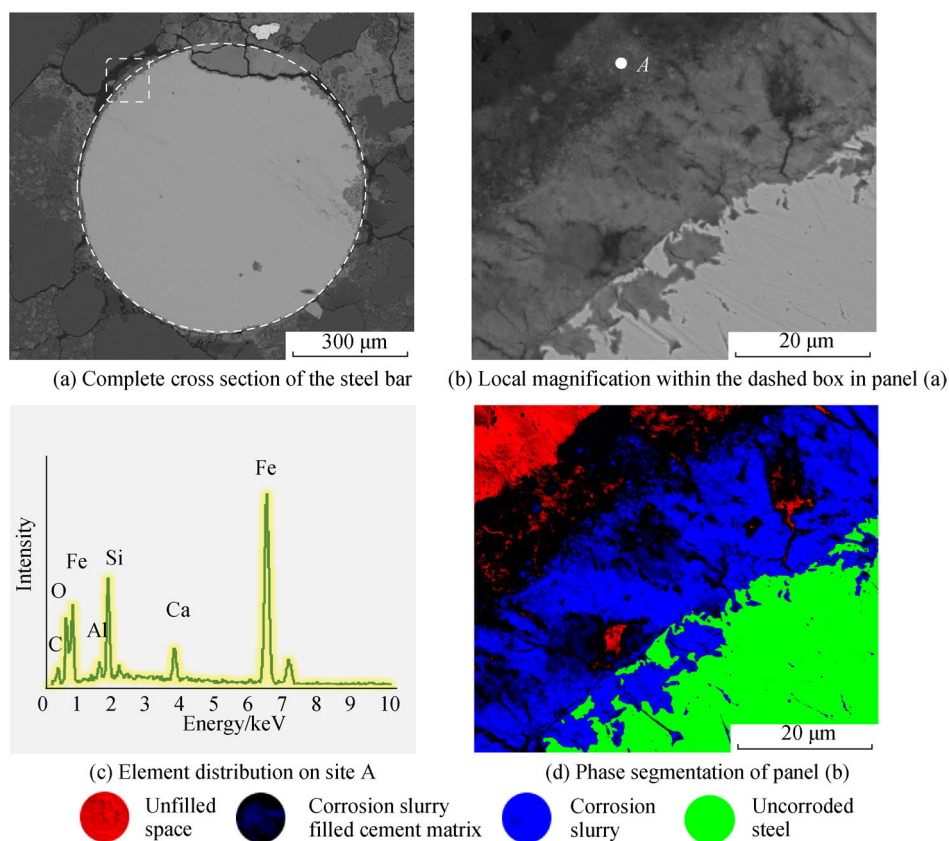


图 8 C-4 组 BSE-EDS 分析
Fig. 8 BSE-EDS analysis of the C-4 specimen

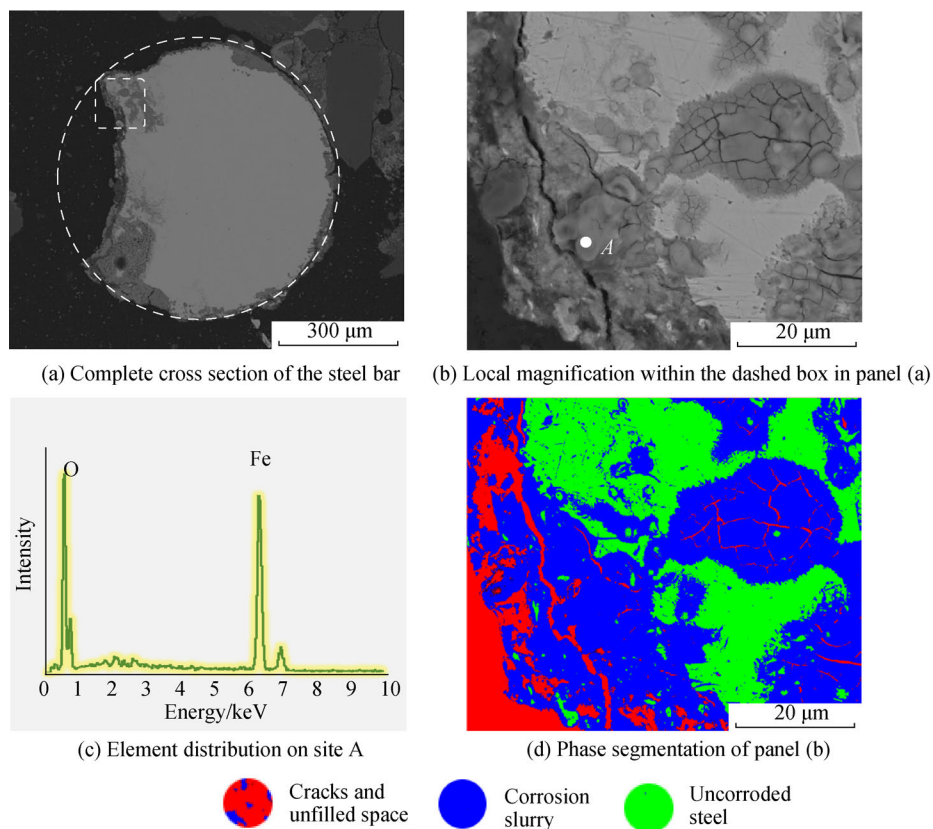


图 9 C-24 组试样 BSE-EDS 分析
Fig. 9 BSE-EDS analysis of the C-24 specimen

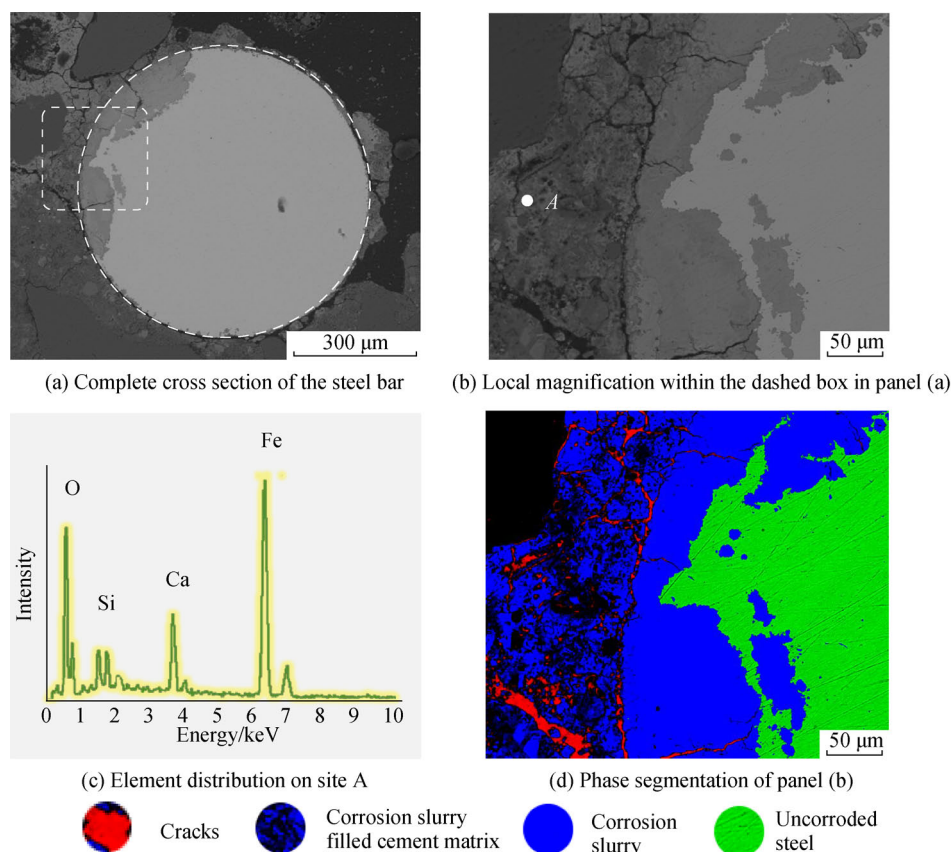


图 10 C-72 组 BSE-EDS 分析

Fig. 10 BSE-EDS analysis of the C-72 specimen

进一步对钢筋界面局部进行细致分析发现, 锈蚀并不是从外到内连续发生。BSE 图像分析显示钢筋内部存在不与外部连通的岛状锈蚀产物(见图 8b 和图 10b)。这一现象在 C-72 试样中尤其明显, 在距离钢筋外侧表面约 150 μm 处观察到被亮色包围的暗色区域(见图 10b), 说明锈蚀已经在钢筋内部独立发生。锈蚀发生后, 产生不同价态的铁离子将沿着周围砂浆的孔隙迁移, 填充砂浆基体。EDS 分析显示, 在 C-4 试样钢筋外侧 25 μm 处及 C-72 试样钢筋外侧 100 μm 处检测到大量 Fe 元素(见图 8c 和图 10c), 表明锈蚀产物已经大量迁移到周围的水泥浆体中。图像分析表明 C-4 试样钢筋周围形成了约 20 μm 厚的锈蚀产物填充层, 更外侧则是锈蚀产物与水泥浆体的混合层(见图 8d), 而 C-72 试样的锈蚀产物填充更充分, 迁移距离也更远(见图 10d)。

对 C-24 试样钢筋截面进一步分析表明, 锈蚀形成的铁氧化物(见图 9c)质地疏松, 干燥后体积收缩, 导致钢筋内部纯锈蚀体形成龟裂形貌(见图 9b~图 9d)。铁氧化物填充浆体后体积膨胀^[33], 导致周围浆体开裂(见图 9d 和图 10d), 进一步降低混凝土结构耐久性^[34]。

2.4 机理讨论

通过设置不同碳化时长, 研究了碳化后 CSA-PC 复合砂浆内部钢筋的锈蚀过程。研究表明, 早龄期碳化中和了砂浆的碱性, 降低了材料碱度(见图 2), 但是同时也提升了材料的密实性, 从而降低吸水高度(见图 3)。尽管理论上砂浆基体抗渗性能提升能够提高砂浆保护的钢筋耐锈蚀性能^[14], 但是开路电位和腐蚀电流密度测试表明, 在经历氯盐干湿循环过程中, 碳化后钢筋发生了严重腐蚀(见图 4 和图 5); 经历 40 次氯盐干湿循环后, 未碳化组仅在钢筋表层产生了少量锈蚀产物, 而碳化组钢筋则发生了严重锈蚀。一方面, 碳化过程通过中和反应降低了砂浆内部的碱度, 导致砂浆基体 pH 值显著低于钢筋形成钝化层的 pH 阈值(11.5)^[30]; 另一方面, 氯盐干湿循环作用进一步加剧了钢筋的锈蚀^[15]。锈蚀形成的铁氧化物迁移到周围砂浆基体中(见图 7~图 10), 锈蚀产物体积膨胀导致砂浆基体开裂^[33]。砂浆早龄期碳化和后期氯盐干湿循环联合作用导致了钢筋迅速且严重的锈蚀; 锈蚀形成产物迁移的机理见图 11。

尽管电化学实验结果验证了砂浆中碱度降低是

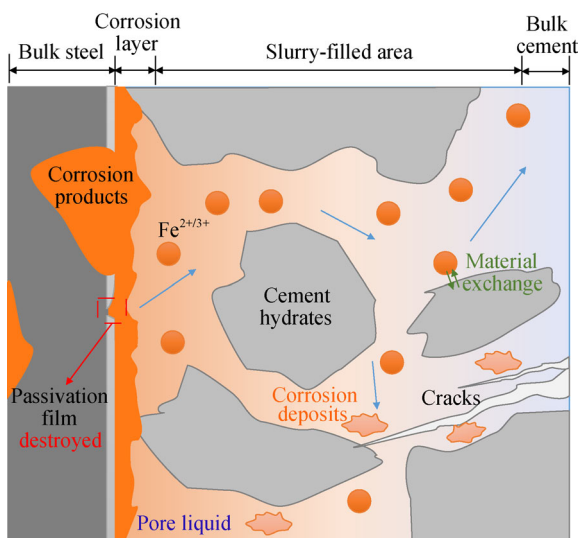


图 11 钢筋锈蚀过程和产物迁移机理图

Fig. 11 Mechanisms of corrosion occurring and slurry migration

导致钢筋锈蚀的关键因素之一，但微结构表征表明钢筋锈蚀并不是逐步从外侧向内侧连续进行，而是出现了与外侧非连通的岛状锈蚀(见图 10b)，相关机制需要进一步深入研究。

3 结论

设计了拆模后 4、24 h 和 72 h 3 种碳化时长以研究碳化对 CSA-PC 复合砂浆中钢筋锈蚀过程的影响。早龄期碳化降低了砂浆基体的碱度，标准养护至 28 d，碱度有所回升但仍然低于钢筋形成钝化膜的碱度阈值。CsCl 显影增强 XCT 毛细自吸实验表明，碳化能够提高砂浆基体的密实度，提升材料抗渗性能。无论是否碳化，试样在 10 次氯盐干湿循环后开路电位迅速下降。相较于对照组，碳化后试样的开路电位更低，而腐蚀电流密度高了近一个数量级。BSE-EDS 测试显示，碳化后钢筋发生严重腐蚀，腐蚀坑深度最高可达到 200 μm ，最大腐蚀面积占钢筋截面的 20%；腐蚀产物迁移到周围砂浆基体，体积膨胀导致基体开裂。研究结果表明尽管早龄期碳化有助于水泥基材料基体性能的提升，但是可能不利于钢筋混凝土耐久性。

参考文献:

- [1] VAN ROIJEN E, MILLER S A, DAVIS S J. Building materials could store more than 16 billion tonnes of CO_2 annually[J]. Science, 2025, 387(6730): 176–182.
- [2] 周健, 李伟华, 皮振宇, 等. 硫铝酸盐水泥基材料抗碳化性能研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(8): 2711–2725.

ZHOU Jian, LI Weihua, PI Zhenyu, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2024, 43(8): 2711–2725.

- [3] LAN Y, DAI Y Q, ZENG Q, et al. Microstructure refinement of calcium-sulfate-aluminate and Portland cement (CSA-PC) hybrids with accelerated CO_2 curing (ACC)[J]. J Mater Res Technol, 2024, 28: 1149–1164.
- [4] KADDAH F, RANAIVOMANANA H, AMIRI O, et al. Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates: Investigation on the microstructure and transport properties at cement paste and mortar scales[J]. J CO_2 Util, 2022, 57: 101885.
- [5] MARIN RIVERA R, VAN GERVEN T. Production of calcium carbonate with different morphology by simultaneous CO_2 capture and mineralisation[J]. J CO_2 Util, 2020, 41: 101241.
- [6] ZHANG Z D, STUDER P, ANGST U. A multi-technique study of corrosion products at the steel-concrete interface under two exposure conditions[J]. J Microsc, 2022, 286(2): 191–197.
- [7] DEV VASUDEVAN G, TREJO D. Assessing the critical chloride threshold of conventional reinforcement embedded in alternate cementitious systems[J]. Constr Build Mater, 2022, 346: 128401.
- [8] LIANG C F, LI B L, GUO M Z, et al. Effects of early-age carbonation curing on the properties of cement-based materials: A review[J]. J Build Eng, 2024, 84: 108495.
- [9] JOHANNESSON B, UTGENANNT P. Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(6): 925–931.
- [10] CHEN B, HORGNIES M, HUET B, et al. Comparative kinetics study on carbonation of ettringite and meta-ettringite based materials[J]. Cem Concr Res, 2020, 137: 106209.
- [11] 赖创林, 刘乐平, 刘剑辉, 等. 碳化养护水泥基材料的抗碳酸水溶液腐蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2890–2904.
- [12] 吴胜坤, 黄天勇, 谢岩, 等. 二氧化碳碳化养护水泥基材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(6): 1897–1911.
- [13] XIAN X P, ZHANG D, LIN H, et al. Ambient pressure carbonation curing of reinforced concrete for CO_2 utilization and corrosion resistance[J]. J CO_2 Util, 2022, 56: 101861.
- [14] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing[J]. Cem Concr Res, 2012, 42(1): 186–193.
- [15] 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.
- [16] ZHANG Z D, TRTIK P, REN F Z, et al. Dynamic effect of water penetration on steel corrosion in carbonated mortar: A neutron imaging, electrochemical, and modeling study[J]. Cement, 2022, 9: 100043.
- [17] 乔宏霞, 刘志超, 路承功, 等. 碳化环境下多元胶凝体系钢筋混凝土电化学特性[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2023, 50(3): 110–120.
- [18] BELDA REVERT A, DE WEERDT K, HORNBOSTEL K, et al. Carbonation-induced corrosion: Investigation of the corrosion onset[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 847–856.
- [19] 兰燕, 顾棋, 彭宇, 等. 不同 CO_2 养护压力下硫铝酸盐和硅酸盐水泥浆体早期微观结构[J]. 浙江大学学报(工学版), 2022, 56(12):

- 2454–2462.
LAN Yan, GU Qi, PENG Yu, et al. J Zhejiang Univ Eng Sci, 2022, 56(12): 2454–2462.
- [20] YAN D M, LU J Y, SUN Y F, et al. CO₂ pretreatment to aerated concrete with high-volume industry wastes enables a sustainable precast concrete industry[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2021, 9(8): 3363–3375.
- [21] AL-MANSOUR A, DAI Y, XU C, et al. Upcycling waste plastics to fabricate lightweight, waterproof, and carbonation resistant cementitious materials with polymer-nano silica hybrids[J]. Mater Today Sustain, 2023, 21: 100325.
- [22] QI Y X, LIU K X, PENG Y, et al. Visualization of mercury percolation in porous hardened cement paste by means of X-ray computed tomography[J]. Cem Concr Compos, 2021, 122: 104111.
- [23] ZENG Q, WANG X H, YANG R J, et al. Transmission micro-focus X-ray radiographic measurements towards *in situ* tracing capillary imbibition fronts and paths in ultra-thin concrete slices[J]. Measurement, 2021, 175: 109141.
- [24] PENG Y, ZHAO G R, QI Y X, et al. *In-situ* assessment of the water-penetration resistance of polymer modified cement mortars by μ -XCT, SEM and EDS[J]. Cem Concr Compos, 2020, 114: 103821.
- [25] 徐铖基, 王小虎, 戴雨晴, 等. 混凝土劈裂损伤和毛细传输过程的原位表征[J]. 土木工程学报, 2023, 56(8): 27–36.
XU Chengji, WANG Xiaohu, DAI Yuqing, et al. China Civ Eng J, 2023, 56(8): 27–36.
- [26] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J. Durability of concrete pipes subjected to combined steam and carbonation curing[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(8): 3345–3355.
- [27] BRISARD S, SERDAR M, MONTEIRO P J M. Multiscale X-ray tomography of cementitious materials: A review[J]. Cem Concr Res, 2020, 128: 105824.
- [28] Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete: ASTM C876[S]. ASTM, 2015.
- [29] MILLARD S G, LAW D, BUNGEY J H, et al. Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete[J]. NDT E Int, 2001, 34(6): 409–417.
- [30] Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: microstructure, properties, and materials [M]. New York: McGraw-Hill, 2013.
- [31] GENG Z, LIU Y Q, SHI J J. Electrochemical responses of carbon steel in ordinary Portland cement blended with calcium sulfoaluminate cement[J]. Constr Build Mater, 2023, 400: 132788.
- [32] 齐秋霖, 周健, 葛仲熙, 等. 硫铝酸盐水泥抗酸侵蚀性能与机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(8): 2508–2514.
QI Qiulin, ZHOU Jian, GE Zhongxi, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2021, 40(8): 2508–2514.
- [33] MA B, PROVIS J L, WANG D Q, et al. The essential role of cement-based materials in a radioactive waste repository[J]. NPJ Mater Sustain, 2024, 2: 21.
- [34] SHANG C J, WU C G, LIU Y W, et al. Impact of sulfoaluminate cement modification on corrosion resistance of reactive powder concrete subjected to ammonium sulfate-rich sewer environment[J]. Constr Build Mater, 2024, 411: 134652.

Corrosion Process of Steel Bar in A Hybrid Cement Mortar After Early-age Carbonation

QIU Yue, LAN Yan, YOU Xiufei, TIAN Ye, ZENG Qiang

(College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Extended Abstract

Introduction The alkaline nature of cementitious materials has high potential of carbon sequestration. Research has shown that carbonation curing to cementitious materials at early age can improve their strength and densify their microstructure. Consequently, it is expected that carbonation curing can enhance the durability of concrete structure. However, carbonation can naturalize the alkaline environment of concrete, raising risks of steel corrosion. The debate between the carbonation-induced microstructure improvement and the neutralization-raised corrosion risks has not been resolved yet. Therefore, it provides great incentives to understand if carbonation of cementitious materials at early age accelerates corrosion of steel bar or not.

Methods A hybrid calcium-sulphoaluminate and Portland cement (CSA-PC) mortar was prepared to coat steel bars of 0.7 mm. Three carbonation durations of 4, 24 h and 72 h were designed to treat the CSA-PC mortar. The alkalinity of the composite mortar after carbonation was characterized by phenolphthalein chromatography, and the water sorptivity of non-carbonated and carbonated mortar specimens was measured by using a contrast-enhancing X-ray computed tomography (XCT). The corrosion process of the steel bars was measured by open-circuit potential and corrosion current density up to 40 chlorine-salt drying-wetting (CSDW) cycles. The microstructure of the mortar and the corrosion rust distribution of the steel bars after the CSDW action were characterized by BSE-EDS and image analysis.

Results and discussion Early-age carbonation significantly reduced the alkalinity of the mortar matrix, which recovered after standard curing up to 28 d but remained below the alkalinity threshold for the formation of passivation of steel (pH=11.5). Carbonation densified the pore structure of the hybrid cement mortar and reduced the capillary water absorption. The water sorptivity of the carbonated mortar specimens was significantly lower than that of the uncarbonated specimens as observed by XCT, indicating an improvement in the impermeability of the mortar matrix. After 10 CSDW cycles, the open circuit potential of the carbonated specimens decreased significantly and the corrosion current density increased by nearly one order of magnitude. The early-age

carbonation significantly increased the probability and rate of corrosion of the steel bars in the mortar under cyclic CSDW actions. BSE-EDS analysis further showed that after carbonation, the rebars were severely corroded with corrosion pits up to 200 μm in depth and 20% in area; corrosion products migrated and filled the mortar matrix around the rebars, generating cracks.

Conclusions The alkalinity of the mortar matrix decreased after early age carbonation, following recovery to a certain value after standard curing, which remained below the alkalinity threshold for steel passivation. Carbonation was able to improve the compactness of the mortar matrix and enhance the material's impermeability. The open circuit potential of the carbonated material was lower and the corrosion current density was one order of magnitude higher after 10 CSDW cycles. Serious corrosion of the rebar occurred in the mortar after carbonation, the corrosion products migrated to the surrounding mortar matrix, and the volumetric expansion led to cracking of the matrix. The findings suggest that although early age carbonation may help to improve the performance of cementitious material matrix, it may be detrimental to the durability of reinforced concrete.

Keywords cementitious materials; early age; carbonation; corrosion; microstructure