

文章编号: 1674-599X(2020)02-0073-06

饱和状态下混凝土中氯离子扩散试验研究

程小康¹, 肖林发¹, 吴婷婷², 彭步新³

(1. 长沙理工大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410114; 2. 湖南劳动人事职业学院, 湖南 长沙 410100;

3. 江西省安福县房产局, 江西 安福 343200)

摘 要: 为研究饱和状态下混凝土中氯离子的分布和扩散规律, 先将普通混凝土与高性能混凝土进行标准养护, 然后将这批试件放置于充满 NaCl 溶液的氯盐槽内进行氯盐侵蚀试验, 得出了氯盐侵蚀环境下混凝土中氯离子的质量分数。并用 Matlab 画出相应的氯离子扩散规律图形, 用所得的试验值与模型值进行了对比分析。研究结果表明: 在侵蚀深度处于 2.5~17.5 mm 情况下, NC30 的氯离子浓度比 NC40 和 NC50 的分别高 51.0% 和 63.1%, HPC30 的氯离子浓度比 HPC40, HPC50 和 HPC60 的分别高 25.2%, 47.4% 和 51.6%。当水胶比相等时, NC30 的氯离子浓度比 HPC30 的高 51.6%, NC40 的氯离子浓度比 HPC40 的高 43.0%, NC50 的氯离子浓度比 HPC50 的高 54.8%。水胶比对混凝土氯离子扩散的影响会随着强度等级的提高而增大。在一定范围内, 掺合料的添加优于降低水灰比对混凝土中氯离子扩散的影响。

关键词: 混凝土; 饱和混凝土; 氯离子侵蚀试验; 自然浸泡

中图分类号: TU528

文献标志码: A

DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2020.02.012

Experimental study on chloride ion diffusion in saturated concrete

CHENG Xiao-kang¹, XIAO Lin-fa¹, WU Ting-ting², PENG Bu-xin³

(1. School of Civil Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. Hunan Labor and Human Resources Vocational College, Changsha 410100, China;

3. Anfu County Real Estate Bureau of Jiangxi Province, Anfu 343200, China)

Abstract: In order to study the distribution and diffusion law of chloride ion in concrete under saturated state, the standard curing of ordinary concrete and high-performance concrete was carried out firstly, and the samples were then placed in chloride tanks filled with NaCl solution, and the chloride ion mass fraction in concrete was obtained. The Matlab was used to draw the pattern of chloride ion diffusion, and the experimental value and model value were compared. The results show that the chloride concentration of NC30 is 51.0% and 63.1% higher than that of NC40 and NC50, and that of HPC30 is 25.2%, 47.4% and 51.6% higher than that of HPC40, HPC50 and HPC60, respectively, when the erosion depth is 2.5~17.5 mm. When the water-binder ratio is equal, the chloride ion concentration of NC30 is about 51.6% higher than that of HPC30, the chloride ion concentration of NC40 is about 43.0% higher than that of HPC40, and the chloride ion concentration of NC50 is about 54.8% higher than that of HPC50. The influence of water-binder ratio on chloride ion diffusion of concrete increases with the increase of strength grade. In a certain range, adding admixture is better than reducing the water cement ratio to diminish the diffusion of chloride ion in concrete.

Key words: concrete; saturated concrete; chloride ion erosion test; natural immersion

收稿日期: 2019-07-10

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)计划项目(2015CB057701); 湖南省自然科学基金面上项目(2018JJ2438); 湖南省教育厅重点项目(18A136)

作者简介: 程小康(1994-), 男, 长沙理工大学硕士生。

除了受到车辆荷载和风荷载的影响外，跨海工程混凝土结构的耐久性与寿命还会受到海水侵蚀的影响，其表现为混凝土开裂和钢筋锈胀腐蚀等。混凝土是各向异性材料，其结构内部会有不同尺寸与不同种类的孔隙，从而给氯离子在混凝土内的传输提供了便利条件，氯离子的传输除了结构自身的特性，还会受到其他外部因素的影响。水下混凝土除了受到海水侵蚀，还会受到其他外部因素的影响^[1-2]。

许多学者对混凝土中氯离子的分布规律进行了大量试验研究。杨文武^[3]等人研究了水胶比与硅灰掺量对混凝土中氯离子渗透的影响，但未进行复掺混合料对混凝土扩散的研究。胡绍振^[4]等人发现粉煤灰对氯离子浓度扩散有一定的抑制作用，但未考虑不同水胶比对混凝土结构中氯离子渗透造成的影响。陆晗^[5]等人发现在同一龄期，水胶比的不同会影响氯离子的进一步扩散，但没有比较有、无添加粉煤灰时氯离子浓度的变化规律。现在高性能混凝土在桥梁结构方面大规模地使用，其添加剂中的粉煤灰等可以有效地增强混凝土的抗氯离子渗透性，因此，有必要研究氯离子在高性能混凝土中扩散规律的影响^[6-9]。作者拟开展氯盐槽侵蚀下的普通混凝土与高性能混凝土相关试验，并将试验值与已有模型的计算值进行对比分析，探究饱和混凝土中氯离子扩散规律和不同水灰比及有、无添加掺合料对氯离子的渗透产生何种影响。

1 试验设计

本实验试件采用标准的 150 mm 的立方体混凝土试块。为了方便对比分析，普通混凝土(normal concrete, 简称为 NC)设计了 3 种混凝土(水灰比分别为 0.40,0.35 和 0.30)，高性能混凝土(high performance concrete, 简称为 HPC)设计了 4 种混凝土(水胶比分别为 0.40,0.35,0.30 和 0.25)，每种强度标号的混凝土设计了 6 种物质的配合比，砂率均为 30%。其配合比见表 1。

1.1 原材料

水泥：采用湖南长沙某水泥厂生产的 P.O42.5 级水泥；粉煤灰：Ⅱ级，岳阳华能电厂；硅灰：天恺牌微硅粉；细集料：湘江某处的普通河沙，细度模数在 2.75 左右，属于中砂，级配为Ⅱ区；粗集料：

长沙浏阳当地岩浆岩碎石，级配为 5~25 mm,连续级配；减水剂：减水率为 22%左右；养护及拌合：淡水。

表 1 混凝土的配合比
Table 1 Mix proportion of concrete

名称	配合比/(kg·m ⁻³)					
	水	水泥	粉煤灰	硅粉	细沙	石子
NC30	120	300.00	—	—	720	1 260.00
NC40	120	342.86	—	—	720	1 217.14
NC50	120	400.00	—	—	720	1 160.00
HPC30	120	240.00	39.00	21.00	720	1 260.00
HPC40	120	274.29	44.57	24.00	720	1 217.14
HPC50	120	320.00	52.00	28.00	720	1 160.00
HPC60	120	384.00	62.40	33.60	720	1 080.00

1.2 试块制作

将制作好的混凝土试块统一放置在设定温度为(20±2)℃、相对湿度为 90%±5%的标准养护试验箱进行养护。待养护 28 d 后，取出所有的试件。不同配合比的多类型混凝土取出 3 个试块，每个试块对其中 5 个面涂抹环氧树脂，另一面不涂环氧树脂，作为侵蚀面，如图 1 所示。顶面作为考虑氯离子渗透的一维侵蚀面；待环氧树脂在混凝土的表面凝结后，将图 1 中的侵蚀面用砂带打磨机磨平，将混凝土试块放在真空饱水机直至达到饱水状态，然后将 NC 试块与 HPC 试块分别放置于配有 3.5% NaCl 溶液的腐蚀槽内浸泡 2 个月。为了减少外部干扰对试验造成的影响，溶液每 7 d 更换一次。待浸泡结束后，取出混凝土试块(NC 试块和 HPC 试块)，并擦去试块侵蚀面的结晶盐。用钻孔机对侵蚀面钻孔取粉。混凝土芯样按每次厚度为 5 mm 从混凝土向内部钻孔取粉，并且保持每个钻孔保持在一条直线上，以此往复取到 30 mm 的粉末为止。取完粉末后，为了减小向下取粉带来的误差，利用刷子和吹风机将表面清理干净，钻粉取样如图 2 所示。将研磨好的粉末通过 0.63 mm 方孔筛除去粗颗粒，每个混凝土试块的每一层保留 3 袋 10 g 的粉末，将粉末袋分开收集包装，并置于(105±5)℃烘箱中烘 2 h。待烘干后，取出粉末，冷却至室温。利用快速氯离子浓度测试仪，对冷却至室温的粉末逐一测量氯离子浓度。每测一组数据都要进行氯离子的标定，以防止由于测试时间过长而带来的不必要误差。

对氯离子浓度进行换算的公式为：

$$C = \frac{1000\rho w}{M} \quad (1)$$

式中: C 为氯离子浓度, mol/L; ρ 为 NaCl 溶液密度, 取 1.035 g/cm^3 [10]; w 为氯离子质量分数; M 为氯离子摩尔质量, 35.5 g/mol 。

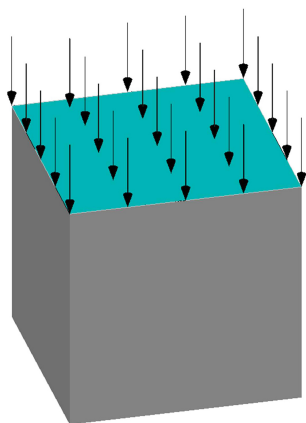


图1 氯离子侵蚀面

Fig. 1 Chloride attack surface

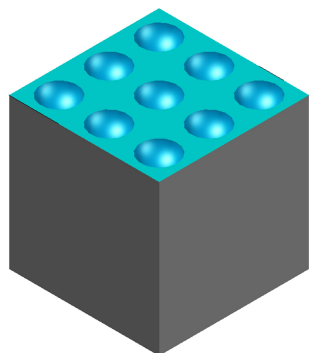


图2 混凝土取粉

Fig. 2 Concrete powder

2 试验结果分析

为了验证试验结果的合理性, 将文献[11]中的模型作为参照物进行了对比分析。采用 Matlab 程序, 将试验数据与文献[12]中的数据进行了对比分析, 得到不同类型混凝土的扩散分布规律。由于混凝土表面会出现对流, 需要研究的参数较多, 本研究以侵蚀深度为 2.5 mm 处的氯离子浓度作为表面氯离子浓度 C_s 进行分析[13], 并与试验研究得到的数据进行了比较分析。

浸泡试验是混凝土自然环境下进行的。对于普通混凝土, 氯离子扩散的时间衰减系数 m 取 0.3 [14]; 对于高性能混凝土, 氯离子时间衰减系数 m [14]的计

算公式为:

$$m = 0.2 + 0.4 \left(\frac{F}{50} + \frac{K}{70} \right) \quad (2)$$

式中: F 为粉煤灰的掺入量, kg; K 为矿渣的掺入量, kg。

在本研究中, 对于 HPC30, m 取 0.51 ; 对于 HPC40, m 取 0.56 ; 对于 HPC50, m 取 0.62 ; 对于 HPC60, m 取 0.70 。

对于普通混凝土, 劣化效应系数 k 为 2 ; 对于高性能混凝土, 劣化效应系数 k 为 4 [11]。

对于普通混凝土, 表观氯离子扩散系数 $D_0 = 10^{-12.06+2.4(w/c)}$, 其中: w/c 是水胶比[15]。在本研究中, 若使用 NC30, D_0 取 $7.943 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 若使用 NC40, D_0 取 $5.151 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 若使用 NC50, D_0 取 $4.571 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

对于高性能混凝土, 表观氯离子扩散系数[14]为 $D_0 = 10^{-12.06+2.4(w/c)} \cdot e^{-0.164 \cdot 6SF}$, 其中: SF 是硅粉占胶凝材料的百分含量。在本研究中, 若使用 HPC30, D_0 取 $2.510 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 若使用 HPC40, D_0 取 $1.904 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 若使用 HPC50, D_0 取 $1.441 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 若使用 HPC60, D_0 取 $1.096 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

本研究中, 由于未考虑温度和湿度的影响, 依据文献[14], 氯离子浓度的计算公式改写为:

$$C(x, t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{\frac{D_0 t_0^m t^{1-m} k}{1-m}}} \right) \right) \quad (3)$$

式中: t_0 为养护时间, s; t 为暴露在 NaCl 溶液的时间, s; x 为侵蚀深度, mm; C_s 为表面氯离子浓度, 本试验中取侵蚀深度为 2.5 mm 处的氯离子浓度。

2.1 普通混凝土强度对氯离子浓度的影响

不同强度下普通混凝土的氯离子浓度如图3所示。从图3中可以看出, 在混凝土的侵蚀深度为 $2.5 \sim 12.5 \text{ mm}$ 之间, NC30 的氯离子浓度比 NC40 和 NC50 的分别高 51.0% 和 63.1% 。其原因是: ① NC30 混凝土的水灰比较大, 粗骨料中碎石所占的体积分数较大, 细骨料成分较多, 导致与水泥砂浆的粘结不够紧密, 形成了氯离子向混凝土内部扩散的通道, 使得 NC30 的氯离子浓度均大于 NC40 和 NC50 的。② 水灰比小的混凝土, 除了能提高混凝土强度外, 还能改善混凝土的颗粒级配, 更有效地抵抗氯离子渗透[16-18]。从图3中还可以看出, NC30 的试验值与文献[13]所用模型的计算值相吻合, NC40 和 NC50 在侵蚀深度为 7.5 mm 处的试验值与文献[12]

所用模型的计算值相差较大。其原因是：当氯离子进入混凝土时，混凝土试块内的氯离子浓度与浸泡溶液中 NaCl 的有些差距，形成了浓度差，混凝土表面会吸附 NaCl 溶液内的氯离子，直至内、外溶液氯离子的浓度达到平衡为止。当 NC40 和 NC50 的侵蚀深度均为 7.5 mm 时，其氯离子浓度较文献[11]模型的小一些。随着侵蚀深度的增加，氯离子扩散速度逐渐减小，且氯离子浓度最终趋向于 0 mol/L。

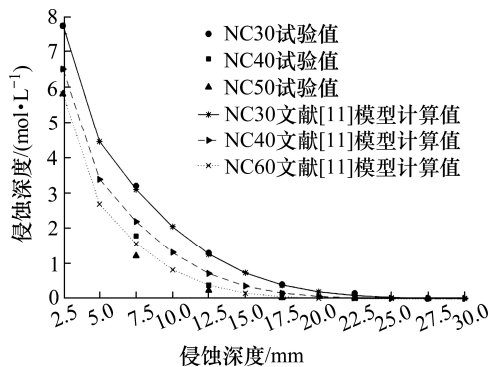


图3 不同强度下普通混凝土的氯离子浓度

Fig. 3 Chloride ion concentration of ordinary concrete at different strength

2.2 高性能混凝土强度对氯离子浓度的影响

不同强度下高性能混凝土的氯离子浓度如图 4 所示。从图 4 中可以看出，HPC30 的氯离子浓度比 HPC40、HPC50 和 HPC60 的分别高 25.2%、47.4% 和 51.6%。在复掺合料比例一致的情况下，水胶比小，结构孔隙数量少，使得结构致密，提高了高性能混凝土的抗渗性^[16-18]。从图 4 中还可以看出，在混凝土的侵蚀深度为 7.5 mm 处的试验值与文献[19]所

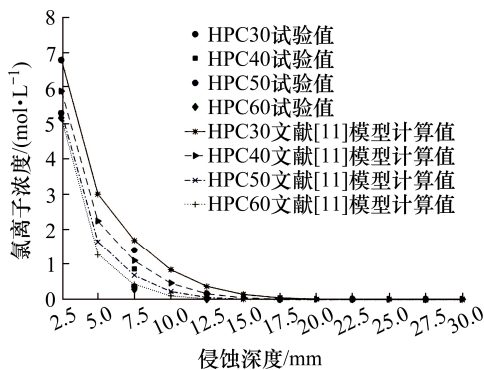


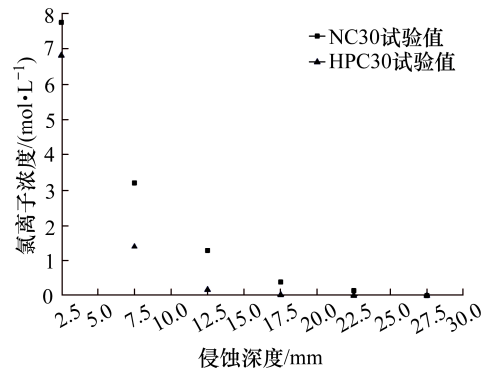
图4 不同强度下高性能混凝土的氯离子浓度

Fig. 4 Chloride ion concentration of high-performance concrete at different strength

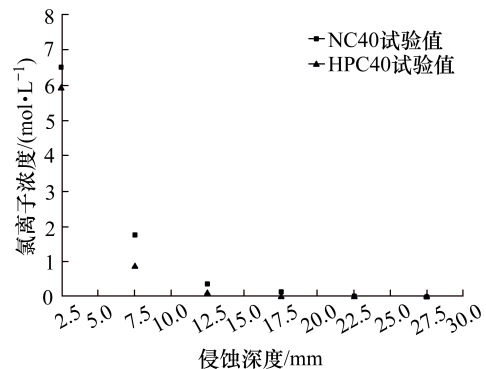
用模型的计算值相差较大。其原因是：在混凝土表面，水化反应还未完全，粉煤灰与硅灰所产生的二次水化还未完全进行，一定程度上阻碍了氯离子渗透能力的降低。当混凝土的侵蚀深度为 12.5 mm 时，氯离子浓度逐渐下降并趋向于 0 mol/L。

2.3 掺合料对氯离子浓度的影响

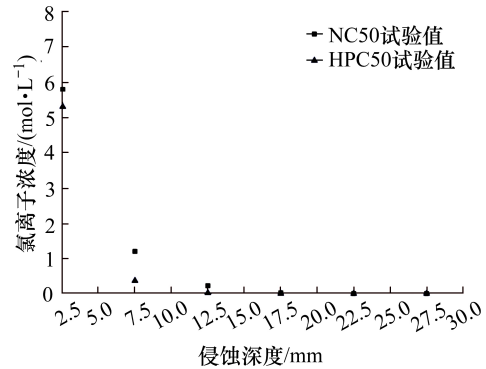
掺合料对氯离子浓度的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出，当侵蚀深度为 2.5~12.5 mm 时，NC30 的氯离子浓度比 HPC30 的高 51.6%，NC40 的氯离子浓度比 HPC40 的高 43.0%，NC50 的氯离子浓度比 HPC50 的高 54.8%。表明：水灰比一致的情况下，高性能混凝土更能抵抗氯离子的渗透。其



(a) NC30 与 HPC30



(b) NC40 与 HPC40



(c) NC50 与 HPC50

图5 掺合料对氯离子浓度的影响

Fig. 5 The effect of admixture on chloride ions

原因是:粉煤灰与硅粉等胶凝材料的尺寸较小,可以填充混凝土材料中粗骨料的大孔隙,也能促进二次水化反应的进行。即高性能混凝土中的粉煤灰的 SiO_2 会结合部分氯离子,产生 C—S—H ,减小了孔隙数量比例^[20-21]。而粉煤灰的掺入在一定程度上与表面积更小的硅粉互为补充,填补了混凝土的孔隙。同时,也能促进表层结构的致密性,阻碍了氯离子进一步的扩散。当高性能混凝土的侵蚀深度为17.5 mm以后,混凝土的水化反应逐步完全,有、无添加掺合料对氯离子的传输影响不大,因此两者的氯离子浓度趋于一致。

3 结论

1) 普通混凝土和高性能混凝土在饱和状态下的浸泡氯盐试验表明:不管是普通混凝土还是高性能混凝土,氯离子含量的扩散规律与水胶比相关。

2) 在自然环境下浸泡且混凝土的侵蚀深度处于2.5~12.5 mm时,相较于普通混凝土,高性能混凝土由于掺和料的添加,加速了混凝土的二次水化,使得结构更加密实,更能抵抗氯离子的侵蚀。

3) 随着混凝土侵蚀深度为17.5 mm以后,普通混凝土与高性能混凝土的浓度趋于一致。表明:侵蚀深度越深,混凝土的水化越完全,掺合料的掺入对氯离子渗透的影响不大。

参考文献(References):

- [1] 杜修力,金浏,张仁波.力学荷载对混凝土中氯离子渗透扩散行为影响述评[J].建筑结构学报,2016,37(1):107-125.(DU Xiu-li, JIN Liu, ZHANG Ren-bo. Review on effect of external mechanical loadings on chloride penetration and diffusion into concrete[J]. Journal of Building Structures, 2016, 37(1): 107-125. (in Chinese))
- [2] 胡守旺,彭建新,张建仁.混凝土中氯离子扩散数值分析方法及实桥应用[J].铁道科学与工程学报,2017, 14(12): 2570-2579. (HU Shou-wang, PENG Jian-xin, ZHANG Jian-ren. Numerical simulation method of the chloride ion diffusion in concrete and its application in bridge[J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2017, 14(12): 2570-2579. (in Chinese))
- [3] 杨文武,钱觉时,黄煜镔.海洋环境下硅灰混凝土的抗冻性与氯离子扩散性[J].重庆大学学报,2009,32(2):158-162. (YANG Wen-wu, QIAN Jue-shi, HUANG Yu-bin. Frost resistance and chloride ion diffusion of silica-fume concrete in a marine environment[J]. Journal of Chongqing University, 2009, 32(2): 158-162. (in Chinese))
- [4] 胡绍振,张连英,李兵,等.考虑时间和结合效应的混凝土氯离子扩散模型[J].菏泽学院学报,2016,38(2): 70-72. (HU Shao-zhen, ZHANG Lian-ying, LI Bing, et al. The cement chloride diffusion model considering time and combination effects[J]. Journal of Heze University, 2016, 38(2): 70-72. (in Chinese))
- [5] 陆晗,王卫仑.粉煤灰对混凝土抗压强度及氯离子扩散系数的影响[J].广东建材,2010,26(4):46-49. (LU Han, WANG Wei-lun. Effect of fly ash on compressive strength and chloride diffusion coefficient of concrete[J]. Guangdong Building Materials, 2010, 26(4): 46-49. (in Chinese))
- [6] 宋鲁光,孙伟,高建明.养护龄期对混凝土氯离子扩散系数时间依赖性的影响[J].东南大学学报:自然科学版,2015, 45(6): 1151-1154. (SONG Lu-guang, SHUN Wei, GAO Jian-ming. Influence of curing age on time dependence of chloride diffusion coefficient of concrete[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2015, 45(6): 1151-1154. (in Chinese))
- [7] Al-alaily H S, Hassan A A A. Time-dependence of chloride diffusion for concrete containing metakaolin[J]. Journal of Building Engineering, 2016, 7: 159-169.
- [8] Elfmalkova V, Spiesz P, Brouwers H J H. Determination of the chloride diffusion coefficient in blended cement mortars[J]. Cement & Concrete Research, 2015, 78: 190-199.
- [9] 刘秉京.混凝土结构耐久性设计[M].北京:人民交通出版社,2007. (LIU Bing-jing. Durability design of concrete structure[M]. Beijing: China Communications Press, 2007. (in Chinese))
- [10] 张倩倩,孙伟,刘加平.混凝土模拟液中临界氯离子浓度影响因素分析[J].东南大学学报:自然科学版,2010, 40(S2): 177-181. (ZHANG Qian-qian, SUN Wei, LIU Jia-ping. Analysis of some factors affecting chloride threshold level in simulated concrete pore solution[J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2010, 40(S2): 177-181. (in Chinese))
- [11] 薛鹏飞,项贻强.修正的氯离子在混凝土中的扩散模型及其工程应用[J].浙江大学学报:工学版,2010,44(4):

- 831–836. (XUE Peng-fei, XIANG Yi-qiang. Corrected diffusion model of chloride in concrete and its application [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2010, 44(4): 831–836. (in Chinese))
- [12] 彭建新, 吴婷婷, 胡守旺, 等. 氯盐环境下预应力混凝土梁桥氯离子扩散效应及其空间概率分析[J]. 中国公路学报, 2016, 29(4): 50–58. (PENG Jian-xin, WU Ting-ting, HU Shou-wang, et al. Effect of chlorides diffusion and its spatital probabaility analysis of prestressed concrete bridge under chloride environment[J]. China Journal of Highway and Transport, 2016, 29(4): 50–58. (in Chinese))
- [13] 彭建新, 王华, 张建仁, 等. 氯盐侵蚀下钢筋混凝土氯离子扩散系数试验及其概率分析[J]. 中国公路学报, 2014, 27(6): 77–83. (PENG Jian-xin, WANG Hua, ZHANG Jina-ren, et al. Experimental study on chloride ion diffusion coefficient in concrete and probabilistic analysis of its influence on deterioration performance of RC structures[J]. China Journal of Highway and Transport, 2014, 27(6): 77–83. (in Chinese))
- [14] 吴婷婷. 高性能混凝土氯离子渗透试验研究及模型修正[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2017. (WU Ting-ting. Experimental study and correction model of chloride ion corrosion of high performance concrete[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2017. (in Chinese)).
- [15] Zhang X, Wang J, Zhao Y, et al. Time-dependent probability assessment for chloride induced corrosion of RC structures using the third-moment method[J]. Construction and Building Materials, 2015, 76: 232–244.
- [16] 高栋. 基于强度试验分析的公路工程轻骨料混凝土配合比设计及其性能研究[J]. 公路工程, 2017, 42(6): 321–326. (GAO Dong. Mix proportion design and performance analysis of lightweight aggregate concrete[J]. Highway Engineering, 2017, 42(6): 321–326. (in Chinese))
- [17] 庄诗雨, 欧阳东. 中美普通混凝土配比设计方法的系统比较和研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3499–3510. (ZHUANG Shi-yu, OUYANG Dong. Research and comparison on mix proportion design methods of ordinary concrete in China and USA[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(11): 3499–3510. (in Chinese))
- [18] 郭伟, 秦鸿根, 孙伟, 等. 外加剂与水胶比对混凝土氯离子渗透性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1478–1483. (GUO Wei, QING Hong-gen, SUN Wei, et al. Effects of admixture and water to binder ratio on chloride ion permeability of concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(6): 1478–1483. (in Chinese))
- [19] Thomas M, Bentz E. LIFE-365 service life prediction model, computer program for predicting the service life and life-cycle costs of reinforced concrete exposed to chlorides[M]. USA: ACI Committee 365, 2008.
- [20] 朱战伟, 霍立飞, 胡守旺, 等. 高性能混凝土氯离子渗透性细观数值模拟[J]. 交通科学与工程, 2018, 34(2): 18–25. (ZHU Zhan-wei, HUO Li-fei, HU Shou-wang, et al. Mesoscopic numerical simulation of chloride ion permeability in high performance concrete[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2018(2): 18–25. (in Chinese))
- [21] 张立明, 余红发, 何忠茂. 盐湖地区混凝土的氯离子扩散性[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(6): 1752–1755. (ZHANG Li-ming, YU Hong-fa, HE Zhong-mao. Chloride ion diffusivity of salt lake concrete[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(6): 1752–1755. (in Chinese))