

DOI:10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023070523101995

文章编号:1674-599X(2023)05-0031-06

引用格式:何嘉琦,傅强,赵少鹏,等.流动性盐溶液环境下混凝土氯离子扩散规律[J].交通科学与工程,2023,39(5):31-36.

Citation:HE Jiaqi, FU Qiang, ZHAO Shaopeng, et al. Diffusion rules of chloride ions in concrete under flowing salt solution environment[J]. J. Transp. Sci. Eng., 2023, 39(5):31-36.

流动性盐溶液环境下混凝土氯离子扩散规律

何嘉琦^{1,2},傅强^{3,4},赵少鹏^{1,2},陆加越^{1,2}

(1.高性能土木工程材料国家重点实验室,江苏南京210008;2.江苏苏博特新材料股份有限公司,江苏南京211103;
3.西安建筑科技大学土木工程学院,陕西西安710055;4.省部共建西部绿色建筑国家重点实验室,陕西西安710055)

摘 要:为探讨在盐湖卤水与溶蚀耦合作用下,氯离子在混凝土中随龄期增长的扩散规律。在复合盐溶液箱室内模拟盐湖卤水环境,并利用循环水泵使复合盐溶液保持流动性,研究在不同侵蚀环境中混凝土随龄期增长的氯离子含量。研究表明:在不同侵蚀环境下,混凝土的氯离子含量随龄期增长而增加,随扩散深度增加而减小,且距混凝土表面的深度越深,氯离子浓度梯度差越小。相比静态氯盐环境,流动性氯盐环境增加了混凝土氯离子含量,降低了氯离子结合率;在流动性盐湖卤水环境中,混凝土的氯离子含量随龄期增长呈先降低后增加,降低了混凝土的抗氯盐侵蚀能力。

关键词:盐湖卤水;溶蚀作用;扩散深度;氯离子结合率

中图分类号:TU528

文献标志码:A

Diffusion rules of chloride ions in concrete under flowing salt solution environment

HE Jiaqi^{1,2}, FU Qiang^{3,4}, ZHAO Shaopeng^{1,2}, LU Jiayue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Nanjing 210008, China;

2. Jiangsu Sobute New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China;

3. School of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

4. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an 710055, China)

Abstract: In order to explore the diffusion pattern of chloride ions in concrete with age, under the coupling effect of salt lake brine and dissolution. The salt lake brine environment was simulated in the compound salt solution chamber, and a circulating water pump was used to maintain the fluidity of the compound salt solution. The chloride ion of concrete with age growth in different erosion environments was studied. Research results show that, in different corrosive environments, the chloride ion content of concrete increases with age, and decreases with diffusion depth. Moreover, the farther away from the concrete surface, the smaller the chloride ion concentration gradient difference. Compared with the static chloride salt environment, the flowing chlorine salt environment increases the chloride ion content of concrete, and reduces the chloride ion binding rate. The chloride ion content of concrete in the flowing salt lake brine environment shows a trend of first decreasing, then increasing with age. Therefore, the concrete's resistance to chloride salt erosion is reduced the fluid salt solution environment.

Key words: salt lake brine; dissolution; diffusion depth; chloride ion binding rate

收稿日期:2023-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51608432)

作者简介:何嘉琦(1995—),男,高性能土木工程材料国家重点实验室工程师,硕士。E-mail:hejiaqi@cnjsjk.cn

混凝土结构的服役环境,特别是恶劣的服役环境对混凝土结构耐久性的影响巨大^[1]。在一般服役环境下,普通混凝土的寿命通常为30~60 a。在含侵蚀性离子的环境中,混凝土结构在服役10~15 a就可能出现显著的腐蚀性破坏。在富含侵蚀性离子的盐湖卤水环境中,普通混凝土服役2~3 a就因腐蚀而开裂。这表明侵蚀性离子对混凝土结构耐久性构成了严重威胁^[2-5]。中国西北地区分布了1 000多个盐湖,根据不同地域又分为四大盐湖区,即新疆盐湖区、西藏盐湖区、青海盐湖区和蒙古盐湖区。盐湖区环境含有大量的氯离子与硫酸根离子,其含量是海水的5~10倍。在氯盐环境中,混凝土的水化产物氢氧化钙被大量消耗,导致水泥基体的碱性降低,从而使混凝土中的钢筋逐渐被锈蚀。随侵蚀龄期增长,钢筋的锈蚀量逐渐增加,从而导致钢筋混凝土结构发生锈胀开裂^[6-10]。盐湖卤水中硫酸根离子与氯离子的相互作用改变了氯离子的传输规律,影响了混凝土的抗氯离子侵蚀能力。

为了解在氯盐和硫酸盐的耦合作用下,离子间的相互作用对混凝土抗氯离子侵蚀能力的影响,许多学者对混凝土氯离子结合能力进行了研究。YANG等^[11]研究了 Na_2SO_4 溶液对混凝土氯离子结合能力的影响,发现随 Na_2SO_4 溶液浓度的增加,混凝土对氯离子的结合能力逐渐降低。耿健等^[12]采用X射线衍射(X-Ray diffraction, XRD)、红外光谱(fourier transform infrared spectrometer, FTIR)、热分析(derivative thermogravimetry, DTG)等方法,测试了质量分数为5%的 Na_2SO_4 溶液对水泥净浆中结合氯离子的影响,发现Friedel盐在 Na_2SO_4 溶液中稳定性降低,并重新分解为自由氯离子。WEERDT等^[13]研究了硫酸盐侵蚀对水泥净浆中氯离子的影响,发现硫酸盐可抑制C—S—H凝胶对氯离子的物理吸附作用。目前,虽然有关于硫酸根离子对氯离子结构能力影响的报道,但研究中考虑的因素较单一,少见考虑流水溶蚀耦合作用下的研究。而流水溶蚀作用会造成混凝土中碱性物质、C—S—H凝胶等水化产物溶解并析出,导致混凝土内部结构劣化,对混凝土中氯离子的传输性能产生不可忽视的影响。因此,本研究拟进行室内模拟试验,研究在盐湖卤水环境与流水溶蚀耦合作用下,氯离子在混凝土中不同深度的

分布规律,分析硫酸根离子与溶蚀耦合作用对氯离子传输的影响机理。

1 试验概况

1.1 原材料

胶凝材料采用陕西富平尧柏水泥公司的P·O 42.5水泥、韩城大唐盛龙的F·II级粉煤灰、天津鼎之晟的硅灰,胶凝材料的主要化学组成见表1。河砂细度模数为2.7,含泥量为1.1%。卵石破碎的粒径为5~25 mm,含泥量为0.3%。减水剂采用江苏苏博特新材料股份有限公司的PCA聚羧酸高性能减水剂,其减水率达到了30%。拌和水采用自来水。

表1 胶凝材料的主要化学组成

Table 1 The main chemical composition of gelling material %

胶凝材料	w(SiO ₂)	w(Fe ₂ O ₃)	w(CaO)	w(Al ₂ O ₃)	w(SO ₃)	w(MgO)	其他
水泥	22.76	3.29	54.87	6.79	2.60	2.11	7.58
粉煤灰	40.06	7.32	22.87	17.24	5.26	1.23	6.02
硅灰	74.60	7.59	1.53	0.92	0.38	1.19	13.79

1.2 配合比及试块制作

本研究中混凝土的设计强度等级为C30,水胶比为0.50,砂率为40%,减水剂掺量为胶凝材料质量的1.0%。每立方米混凝土的配合比见表2。坍落度控制在180±20 mm。

表2 混凝土配合比

Table 2 Mix proportion of concrete kg

强度等级	水泥	粉煤灰	硅灰	砂	石	水	减水剂
C30	246.00	52.00	9.00	792.00	1 188.00	155.00	3.07

依次将碎石、河砂、胶凝材料、拌合水及减水剂加入搅拌机中进行搅拌,搅拌2 min后测量新拌混凝土的坍落度,然后将其浇筑成大小为100 mm×100 mm×100 mm和100 mm×100 mm×400 mm的试件,在20℃室内环境中戴模养护24 h后,拆模,并置于标准养护室进行后续养护。养护至28 d后,对试件的力学性能进行测试,结果见表3。

表3 混凝土28 d力学性能

Table 3 Mechanical properties of concrete at the 28 d MPa

抗压强度	抗折强度	劈裂抗拉强度
35.0	10.0	4.3

1.3 试验设计

本研究采用浓度为3.5%的氯化钠溶液,将3.5%氯化钠溶液与5%硫酸钠溶液配备制成复合溶液来模拟盐湖卤水环境,探究硫酸根离子对氯离子扩散的影响。采用耐腐蚀循环水泵让复合盐溶液保持流动性,模拟流水冲刷对混凝土产生的溶蚀作用,探究溶蚀作用在盐湖卤水环境下氯离子扩散的影响。每7 d对所用溶液进行更新,使混凝土所处溶液的pH值相对恒定。

1.4 氯离子含量测试

设计6个侵蚀测试龄期分别为7、14、28、60、90和120 d。当混凝土试件达到预设侵蚀龄期后,由混凝土表面至中心以5 mm为一层,对其连续5层逐层磨粉,并密封储存。

自由氯离子含量的测试方法:测试前,将磨细的粉烘干,并自然冷却后,称量3 g放入锥形瓶,取100 mL蒸馏水缓慢倒入锥形瓶。再采用振荡器将锥形瓶持续振荡5 min,待粉末与蒸馏水充分混合后静置24 h。然后用快速定量滤纸过滤后,采用电极法对混凝土的自由氯离子含量进行测试。混凝土中的自由氯离子含量的计算式为:

$$W_{[Cl^-]} = \left(\frac{M_{[Cl^-]} \times 10^{-p_{[Cl^-]}} \times V}{G_1} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_{[Cl^-]}$ 为混凝土中自由氯离子占混凝土粉末的质量分数,%; $M_{[Cl^-]}$ 为氯离子的摩尔质量,35.45 g/mol; V 为倒入锥形瓶的蒸馏水体积,mL; G_1 为置于锥形瓶的粉末的质量,g; $p_{[Cl^-]}$ 为氯离子的物质的量浓度,mol/L。

总氯离子含量测试方法:先称3 g磨细的粉,烘干,自然冷却后放入锥形瓶,缓慢加入100 mL稀硝酸溶液($v(\text{浓硝酸}):v(\text{蒸馏水})=3:17$),振荡器持续振荡5 min,粉末与稀硝酸充分溶解后静置24 h。再用快速定量滤纸对溶液进行过滤,将滤液置于两个烧杯。然后分别滴入硝酸银和硫氰酸钾溶液,滴定过程中持续晃动溶液,当溶液颜色由乳白色变为砖红色且持续不褪色时,为滴定终点。混凝土中总氯离子含量的计算式为:

$$P = \frac{0.03545(C_{AgNO_3} \times V - C_{KSCN} \times V_1)}{G_2 \times \frac{V_2}{V_3}} \times 100\% \quad (2)$$

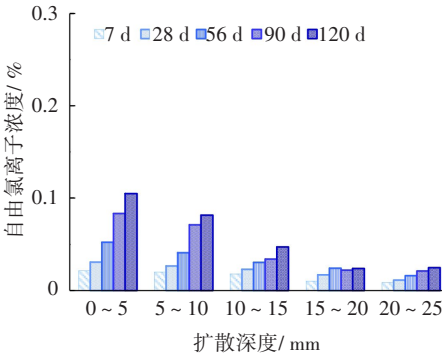
式中: P 为粉末的总氯离子含量,%; C_{AgNO_3} 为硝酸银标准溶液浓度,mol/L; C_{KSCN} 为硫氰酸钾标准溶液浓度,mol/L; V 为滴入滤液中硝酸银标准溶液的体积,mL; V_1 为滴定消耗硫氰酸钾标准溶液的体积,mL; V_2 为滴定所取滤液的体积,mL; V_3 为浸泡粉末用稀硝酸溶液的体积,mL; G_2 为粉末的质量,g。

2 结果与分析

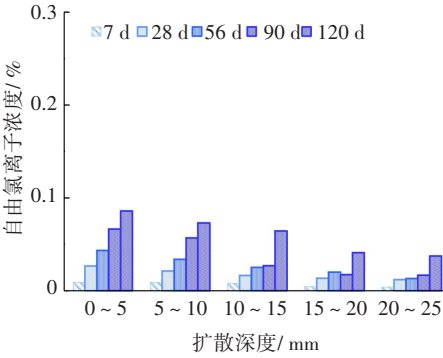
2.1 静态氯盐环境

在静态氯盐环境下,氯离子在不同扩散深度处含量随侵蚀龄期的分布规律如图1所示。

从图1可以看出,各项氯离子含量随扩散深度增加与侵蚀龄期增长的变化趋势一致。在同一侵蚀龄期下,自由氯离子含量、结合氯离子含量和总氯离子含量均随扩散深度的增大而降低,且扩散深度越大,相邻深度层之间的氯离子含量差异也逐渐减小。当扩散深度达到15 mm后,各侵蚀龄期的氯离子含量均趋于稳定。



(a) 自由氯离子



(b) 结合氯离子

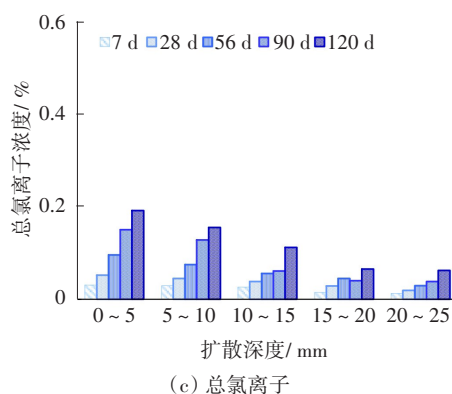


图1 静态氯盐环境氯离子含量

Fig. 1 Chloride ion content in static chloride environment

以侵蚀龄期为56 d的自由氯离子含量随扩散深度变化为例,当扩散深度分别为5、10、15、20和25 mm时,自由氯离子含量分别为0.058%、0.043%、0.030%、0.025%、0.021%,相邻两组的浓度依次降低0.015个百分点、0.013个百分点、0.005个百分点、0.004个百分点。

结合氯离子含量可通过总氯离子含量减去自由氯离子含量得出。结合氯离子含量与总氯离子含量的比值为混凝土的氯离子结合率。氯离子结合率越高,表示混凝土的抗氯离子侵蚀能力越强。混凝土的氯离子结合率受扩散深度影响显著,当扩散深度为5 mm时,氯离子结合率为45%,随扩散深度增加,氯离子结合率逐渐提高;当扩散深度大于10 mm时,氯离子结合率基本大于50%;当扩散深度为20~25 mm时,氯离子结合率最高可达62%。这表明混凝土的抗氯离子侵蚀能力随扩散深度增加而增强。

2.2 流动性氯盐环境

在流动性氯盐环境下,氯离子在不同扩散深度的含量随侵蚀龄期的分布规律如图2所示。从图2(a)和图1(a)可以看出,与静态氯盐环境相比,在相同扩散深度,流动性氯盐环境下的自由氯离子含量与总氯离子含量随侵蚀龄期的增长静态氯盐环境明显增大。以扩散深度为0~5 mm的为例,流动性氯盐环境中侵蚀龄期为90 d的自由氯离子含量为0.113%,而同龄期静态氯盐环境的自由氯离子含量为0.083%,流动性氯盐环境的自由氯离子含量增加了约36%。

流动性盐溶液对混凝土的溶蚀作用消耗了混凝土的水化产物,这必然对氯离子结合能力产生一定影响。对比流动性氯盐环境与静态氯盐环境,可以发现结合氯离子含量增大,但氯离子结合率却降

低了。以扩散深度在0~5 mm为例,流动性氯盐环境在90 d的氯离子结合率为45%,而在同龄期静态氯盐环境的氯离子结合率为49%,氯离子结合率降低了约8%。这表明流动性氯盐对混凝土的流水溶蚀作用促进了自由氯离子在混凝土中的扩散,同时降低了混凝土的氯离子结合能力,导致混凝土的抗氯盐侵蚀能力下降。

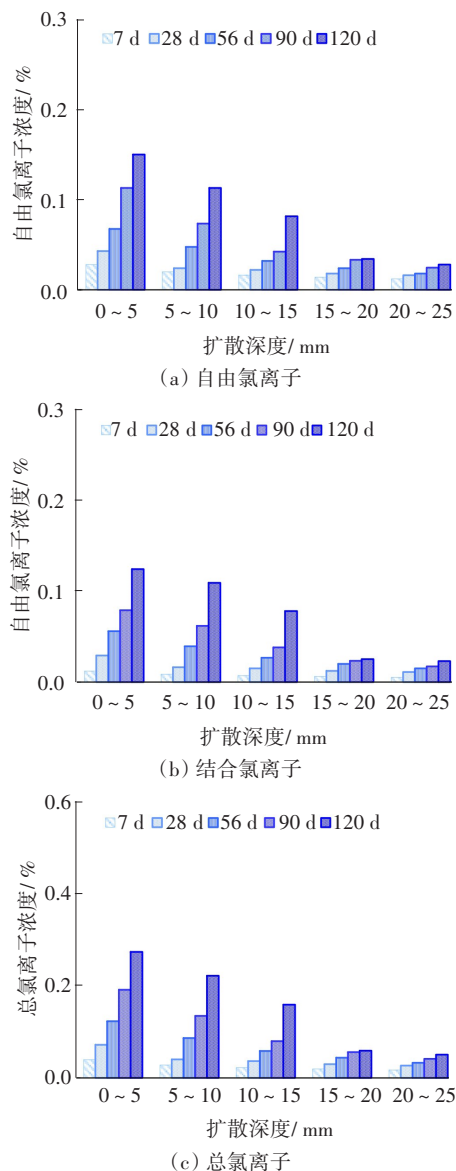


图2 流动性氯盐环境氯离子含量

Fig. 2 Chloride ion content in flowing chloride environment

2.3 流动性盐湖卤水环境

在流动性盐湖卤水环境下,氯离子在不同扩散深度的含量随侵蚀龄期的分布规律如图3所示。从图3可以看出,与流动性氯盐环境对氯离子扩散的促进作用不同,流动性盐湖卤水环境对自由氯离子含量与总氯离子含量的影响表现为先抑制后促进。

与流动性氯盐环境相比,当侵蚀龄期为7 d时,流动性盐湖卤水环境的自由氯离子含量、结合氯离子含量及总氯离子含量均更低,相邻两层扩散深度的差距更小,特别是在扩散深度达到15 mm后,各项氯离子含量几乎不变;而当侵蚀龄期为120 d时流动性盐湖卤水环境的自由氯离子含量、结合氯离子含量及总氯离子含量均大幅度高于流动性氯盐环境的,各项氯离子含量随扩散深度增加的递减幅度大,呈现出鲜明的阶梯形规律。另外,在同一扩散深度下,随侵蚀龄期的增长,流动性盐湖卤水环境的氯离子含量、结合氯离子含量及总氯离子含量递增幅度明显大于流动性氯盐环境的。

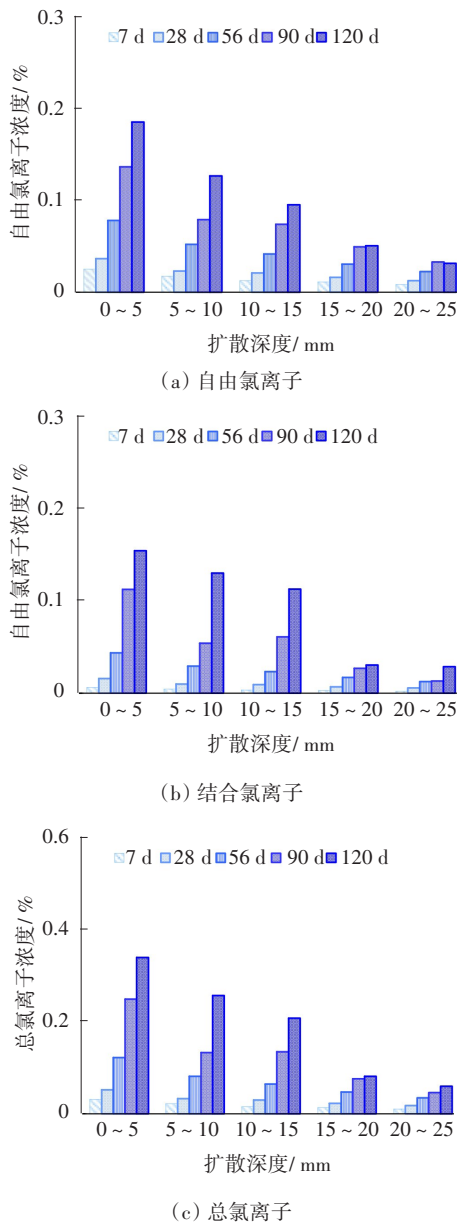


图3 流动性盐湖卤水环境氯离子含量

Fig. 3 Chloride ion content in flowing salt lake brine environment

流动性盐湖卤水环境的硫酸根离子对氯离子结合率的影响主要体现在减少了混凝土中参与氯离子结合的水化产物,从而影响混凝土对氯离子的结合能力。以扩散深度在5~10 mm为例,从图2~3可以看出,流动性盐湖卤水环境在侵蚀120 d后的自由氯离子含量为0.196%、总氯离子含量为0.347%,结合氯离子含量为0.151%,计算出氯离子结合率为43.5%;而同侵蚀龄期的流动性氯盐环境中,自由氯离子含量为0.150%、总氯离子含量为0.277%,结合氯离子含量为0.127%、计算出的氯离子结合率为45.8%。由此可知,侵蚀龄期同为120 d的流动性盐湖卤水环境的氯离子结合率较流动性氯盐环境的氯离子结合率降低了约5个百分点。这表明流动性盐湖卤水环境降低了混凝土的氯离子结合能力,从而进一步降低了混凝土的抗氯盐侵蚀能力。

2.4 流动性盐湖卤水对混凝土的侵蚀机理

流动性盐湖卤水对混凝土的溶蚀作用导致钙离子析出并被环境水带走,降低了水化产物氢氧化钙含量,减弱了混凝土对氯离子的化学结合能力。同时,C—S—H凝胶与氢氧化钙的稳定性降低并发生分解,导致氯离子的物理吸附范围缩小,并造成衬砌混凝土结构疏松,连通孔隙增多,为氯离子扩散提供了新通道。因此,氯离子含量增加,而氯离子结合率降低。

流动性盐湖卤水中的硫酸根离子在侵蚀初期与氢氧化钙反应生成钙矾石和石膏后,填充于水泥基体孔隙中,使水泥基体密实度提高,改善了衬砌混凝土的内部缺陷,减少了连通孔隙的数量。随氯离子和硫酸根离子与混凝土组分的持续反应,侵蚀产物Friedel盐、钙矾石和石膏逐渐增加。由于钙矾石和石膏具有膨胀性,故其对水泥基体的孔隙壁产生膨胀压力。当膨胀压力超过孔隙壁的极限压应力后,混凝土开始产生微裂缝,在微裂缝中的氯离子扩散效率远高于在孔隙中的,因此,在侵蚀后期,混凝土中的氯离子含量显著提高。

3 结论

通过分析在盐湖卤水与溶蚀的耦合作用下,随侵蚀龄期增长,混凝土内不同深度处的氯离子浓度的分布规律,得出结论为:

1) 在不同侵蚀环境中,混凝土内的自由氯离子含量、结合氯离子含量及总氯离子含量均随侵蚀龄

期的增长而增加,随扩散深度增加而减小,且距混凝土表面的深度越深,氯离子浓度梯度差越小。

2) 流动性氯盐环境对混凝土的溶蚀作用促进了氯离子的扩散,自由氯离子含量、结合氯离子含量及总氯离子含量均增大,但氯离子结合率降低。

3) 在流动性盐湖卤水环境下,混凝土的氯离子传输受溶蚀与硫酸根离子的耦合作用影响,氯离子含量随龄期的增长幅度与单一溶蚀作用明显不同。与流动性氯盐环境相比,流动性盐湖卤水环境降低了7 d混凝土的氯离子含量,而在120 d时氯离子含量明显提高。在盐湖卤水与溶蚀的耦合作用下,进一步减小了混凝土的氯离子结合率,降低了混凝土的抗氯盐侵蚀能力。

参考文献(References):

- [1] NIE L X, XU J Y, BAI E L. Dynamic stress-strain relationship of concrete subjected to chloride and sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2018, 165 (20):232-240. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.01.044.
- [2] 卢钦先, 王洪庆, 刘晓建等. 珠海金湾海上风电单桩基础局部冲刷试验研究[J]. 交通科学与工程, 2022, 38 (1): 108-114, 122. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.01.012.
- LU Qinxian, WANG Hongqing, LIU Xiaojian, et al. Study on local scour of monopile foundation of Zhuhai Jinwan offshore wind farm [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2022, 38 (1): 108-114, 122. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022.01.012.
- [3] SIAD H, LACHEMI M, BERNARD S K, et al. Assessment of the long-term performance of SCC incorporating different mineral admixtures in a magnesium sulphate environment [J]. Construction and Building Materials, 2015, 80(1): 141-154. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.067.
- [4] YU C, SUN W, SCRIVENER K. Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 72: 37-47. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.02.015.
- [5] MA H Y, GONG W, YU H F, et al. Durability of concrete subjected to dry-wet cycles in various types of salt lake brines[J]. Construction and Building Materials, 2018, 193 (30): 286-294. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.211.
- [6] QIAO H X, GONG W, SHI Y Y, et al. Experimental study on magnesium oxychloride cement concrete [J]. Emerging Materials Research, 2016, 5 (2): 248-255. DOI: 10.1680/jemmr.16.00012.
- [7] BUCHER R, CYR M, ESCADEILLAS G. Performance-based evaluation of flash-metakaolin as cement replacement in marine structures - Case of chloride migration and corrosion [J]. Construction and Building Materials, 2020, 267: 120926. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120926.
- [8] SHI W Z, NAJIMI M, SHAFEI B. Reinforcement corrosion and transport of water and chloride ions in shrinkage-compensating cement concretes [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 135: 106121. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106121.
- [9] XU H, CHEN J K. Coupling effect of corrosion damage on chloride ions diffusion in cement based materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 243: 118225. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118225.
- [10] CHEN Z, WU L Y, BINDIGANAVILE V, et al. Coupled models to describe the combined diffusion-reaction behaviour of chloride and sulphate ions in cement-based systems [J]. Construction and Building Materials, 2020, 243 (20): 118232. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118232.
- [11] YANG P, DHANDAPANI Y, SANTHANAM M, et al. Simulation of chloride diffusion in fly ash and limestone-calcined clay cement (LC³) concretes and the influence of damage on service-life [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 130: 106010. DOI: 10.1016/j.cemconres.2020.106010.
- [12] 耿健, 杨海明, 莫利伟. 硫酸钠溶液腐蚀对固化态氯离子稳定性的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(6): 919-925. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2015.06.001.
- GENG Jian, YANG Haiming, MO Liwei. Effect of attack of sodium sulfate solution on the stability of bounded chloride ions [J]. Journal of Building Materials, 2015, 18 (6): 919-925. DOI: 10.3969/j.issn.1007-9629.2015.06.001.
- [13] WEERDT K D, ORSÁKOVÁ D, GEIKER M R. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 65: 30-40. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.07.007.

(责任编辑:欧兆虎;校对:罗容;英文编辑:陈璐)