

干湿循环作用下风积沙混凝土中 氯离子扩散研究

董伟¹,王栋¹,刘鑫^{2,3},申向东²,薛刚¹

(1. 内蒙古科技大学土木工程学院,内蒙古 包头 014010;2. 内蒙古农业大学水利与土木建筑工程学院,
内蒙古 呼和浩特 010018;3. 鄂尔多斯应用技术学院土木工程系,
内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要 目的 探究不同风积沙替代率的混凝土在干湿循环作用下对其内部氯离子扩散的影响,研究氯离子在干湿循环中的传输特性。**方法** 通过制备0%、25%、50%、75%、100%风积沙替代河砂的混凝土,采用磨粉滴定的方法测定不同干湿循环周期下混凝土中不同深度处的总氯离子和自由氯离子浓度,并就4种结合机制探讨氯离子结合规律。**结果** 自由氯离子浓度随风积沙替代率的增大先减小后增大,并且干湿循环作用对混凝土表层氯离子浓度影响较大。风积沙混凝土氯离子结合规律均符合线性结合类型,随着风积沙替代率的增大,混凝土氯离子结合能力先增大后减小。风积沙替代率为25%时混凝土自由氯离子浓度最低,结合能力最好,其结合能力为基准混凝土的1.20倍,而替代率100%的风积沙混凝土反而不利于混凝土抵抗氯离子侵蚀。**结论** 风积沙替代率小于50%时,风积沙混凝土的氯离子结合能力和抗氯离子侵蚀能力较好,对钢筋的保护能力比普通混凝土更强。

关键词 干湿循环;自由氯离子;风积沙替代率;风积沙混凝土

中图分类号 TU528

文献标志码 A

Chloride Ion Transport in Aeolian Sand Concrete under Dry-Wet Cycles

DONG Wei¹, WANG Dong¹, LIU Xin^{2,3}, SHEN Xiangdong², XUE Gang¹

(1. College of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou, China, 014010;
2. Water Conservancy and Civil Engineering College, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot, China
010018;3. Department of Civil Engineering, Ordos Institute of Technology, Ordos, China, 017000)

Abstract: The influence of concrete with different amount of aeolian sand on the internal chloride

收稿日期:2021-08-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51769025);内蒙古自治区自然科学基金项目(2020BS05008,
2021LHMS05019);内蒙古科技大学创新基金项目(2019QDL-B48)

作者简介:董伟(1987—),男,副教授,博士,主要从事绿色建筑材料方面研究。

ion diffusion under dry wet cycle was studied, and the transmission characteristics of chloride ion in dry wet cycle were studied. Concrete samples with 0% , 25% , 50% , 75% and 100% aeolian sand instead of river sand were prepared. And the concentrations of total chloride ion and free chloride ion at different depths in concrete under different dry and wet cycles were measured by grinding titration, and the binding law of chloride ion was discussed combined with four binding mechanisms. The results show that the free chloride ion concentration first decreases and then increases with the increase of the content of aeolian sand. The dry wet cycle has a great influence on the chloride ion concentration on the concrete surface. The chloride ion binding law of aeolian sand concrete conforms to the linear binding type. With the increase of the content of aeolian sand, the chloride ion binding capacity of concrete first increases and then decreases. When the content of aeolian sand is 25% , the free chloride ion content of concrete is the lowest and the binding capacity is the best, and its binding capacity is 1. 20 times that of the reference concrete. However, 100% aeolian sand concrete is not conducive to the resistance of concrete to chloride ion erosion. When the replacement rate of aeolian sand is less than 50% , the chloride ion binding ability and chloride ion corrosion resistance of concrete are better, and the protection ability to reinforcement is stronger than that of ordinary concrete.

Key words: dry-wet cycle; free chloride ion; aeolian sand content; aeolian sand concrete

混凝土作为一种二次加工产品,其价格直接受原材料价格波动的影响。近年来随着砂子价格持续长高,混凝土的价格逐年攀升。我国风积沙资源储备之大,范围之广,为其实现工程中广泛使用提供了可能^[1-2]。如果能加快风积沙在实际工程中的推广应用,不仅可以实现固废利用、缓解沙害,同时也可以降低工程造价^[3-5]。

氯离子侵蚀造成钢筋混凝土结构发生破坏与失效的问题已经引起广泛关注^[6-7]。特别是干湿交替区的混凝土结构,干湿循环作用使得氯离子侵入混凝土内部变得更加容易,从而使混凝土结构的耐久性面临更加严峻的考验^[8-9]。董瑞鑫等^[10]研究表明,干湿循环作用产生的硫酸盐、碳酸盐等盐蚀结晶产物会填充混凝土内部的无害孔、少害孔,使混凝土内部有害孔和多害孔增多,加速贯通裂纹发展。薛慧君等^[11]研究了风沙吹蚀与干湿循环耦合作用下风积沙混凝土的氯盐侵蚀过程,氯盐侵蚀所产生的腐蚀结晶物,可以填充 1 ~ 4 nm 的胶凝孔。氯离子消耗 Ca(OH)₂ 等成分,造成孔径不断扩大,并最

终形成贯穿微裂纹,加速混凝土破坏。H. Ye 等^[12]研究了干湿循环和碳化耦合作用下氯离子的传输行为,碳化引起混凝土中自由氯离子和结合氯离子重新分布,氯离子更容易从碳化区域进入非碳化区域。

目前,在风积沙混凝土耐久性方面的深入研究相对较少。基于此,笔者针对河砂取代率为 0%、25%、50%、75%、100% 的风积沙混凝土进行干湿循环试验,研究不同风积沙替代率在不同干湿循环周期下风积沙混凝土氯离子传输的影响,分析不同风积沙替代率混凝土自由氯离子浓度、氯离子结合能力和氯离子扩散系数的变化规律。

1 试 验

1.1 试验原材料

水泥采用内蒙古包头冀东水泥有限公司出产的 42.5 级普通硅酸盐水泥,体积安定性良好。粉煤灰采用包头河西电厂生产的 I 级粉煤灰。外加剂选用减水率 23%、含固量 7% 的复合高效减水引气剂。骨料各项性能指标如表 1 所示。

表 1 砂与石子物理性能指标

Table 1 Physical properties of aggregate

种类	表观密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	堆积密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	粒径/mm	含泥量/%	含水率/%
河砂	2 610	1 550	<4.75	0.9	2.0
风积沙	2 660	1 570	0.075~0.25	0.3	0.2
石子	2 580	1 610	5~25	2.5	0.2

1.2 试验设计

风积沙混凝土制备时内掺 10% 的粉煤灰代替水泥,以 C30 普通混凝土的配合比为基准组,确保坍落度 $\geq 150\text{ mm}$,外加剂为胶

凝材料的 1%,水胶比为 0.55,砂率 0.42。风积沙替代率取 0%、25%、50%、75%、100%,配合比如表 2 所示。

表 2 混凝土配合比

Table 2 Mix proportion

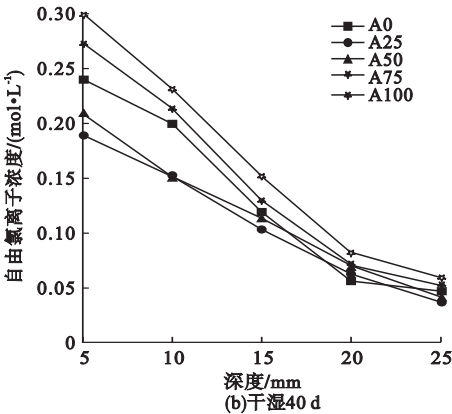
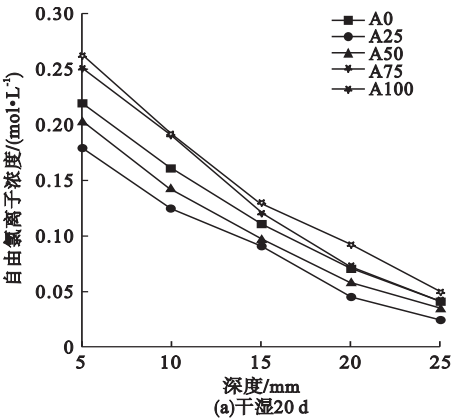
组别	掺量/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)						
	水泥	粉煤灰	砂子	风积沙	石子	水	外加剂
A0	297	33	800	0	1 090	180	3.3
A25	297	33	600	200	1 090	180	3.3
A50	297	33	400	400	1 090	180	3.3
A75	297	33	200	600	1 090	180	3.3
A100	297	33	0	800	1 090	180	3.3

4 d 为一个干湿循环周期,干燥 1 d,浸泡 3 d,总计 100 d,选用 100 mm \times 100 mm \times 100 mm 的立方体试块进行氯离子浓度测定。标准养护 26 d 时将试件取出,擦除表面水分后以 $(80\pm5)^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 d。然后将试件放入温度为 15~20 $^{\circ}\text{C}$ 、3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 3 d,取出试件擦干表面水分静置 1 h,为一个干湿循环周期。干湿循环 0、5、10、15、20、25 次时对试块进行分层取粉,根据《水运工程混凝土试验检测技术规范》(JTS/T 236—2019)用化学滴定法测量混凝土粉末中自由氯离子浓度和总氯离子浓度,并记录相关数据。

2 结果与分析

2.1 风积沙替代率及干湿周期对自由氯离子的影响

图 1 为不同风积沙替代率和不同干湿循环周期下风积沙混凝土内部自由氯离子浓度的变化趋势。



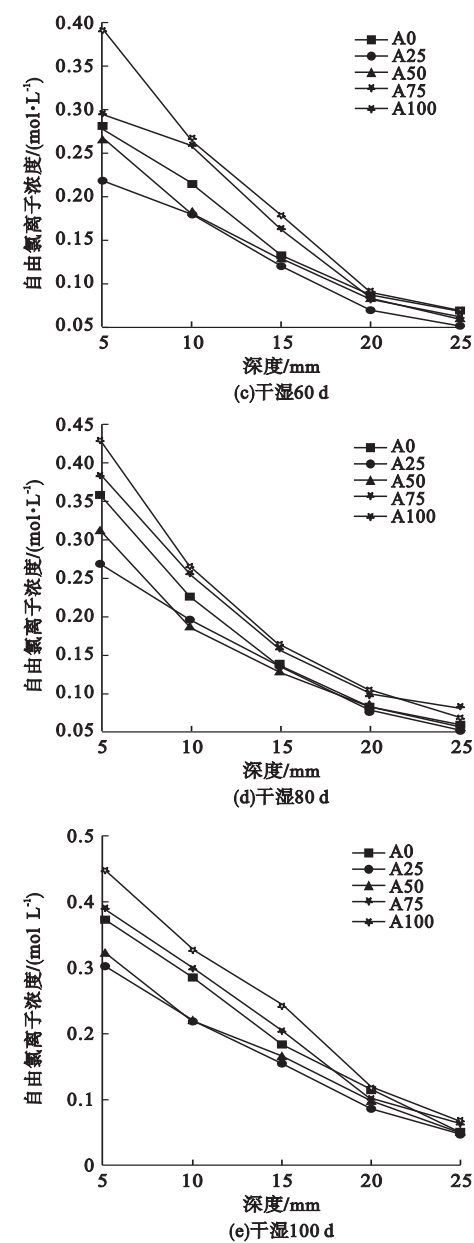


图1 各组风积沙混凝土自由氯离子浓度

Fig.1 Free chloride ion content in aeolian sand concrete

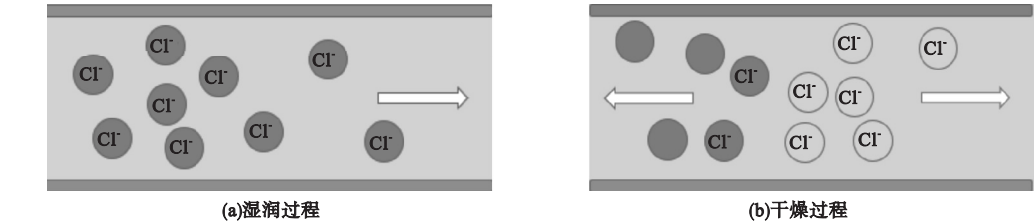


图2 干湿循环条件下氯离子传输示意图

Fig.2 Schematic diagram of chloride ion transport under dry wet cycle

2.2 风积沙混凝土氯离子结合能力

结合氯离子和自由氯离子之间的关系,可以通过氯离子的等温吸附曲线较好地反映出来。主要有4种结合机制:线性结合、非线性 Freundlich 结合(幂函数结合)、非线性 Temkin 结合、非线性 Langmuir 结合。图3

(a)~(e)图为各组混凝土进行线性、Freundlich 和 Langmuir 结合拟合图。在进行非线性 Temkin 结合时,将自由氯离子浓度 C_f 数据转化为 $\ln C_f$ 作为横坐标,而后进行线性拟合,图3(f)是风积沙替代率0%的混凝土 Temkin 拟合图。

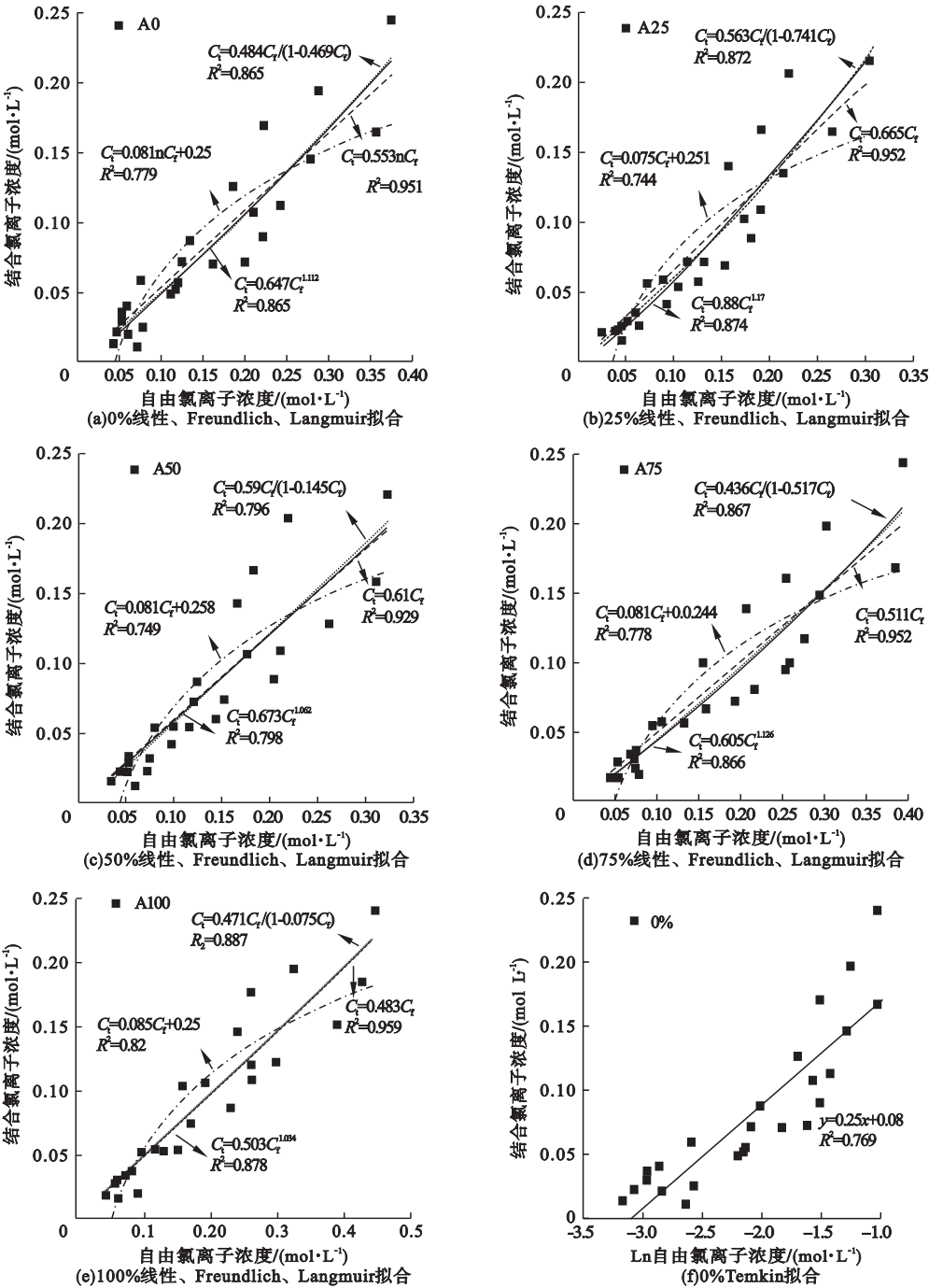


图3 各替代率风积沙混凝土在不同结合机制下拟合图

Fig. 3 Fitting diagram of different mixing amount of wind-blown sand concrete under different bond mechanism

表3为混凝土在4种拟合机制下得到的吸附参数及相关系数,在相同的结合机制下,不同风积沙替代率混凝土相应的吸附参数不同。通过相关系数大小对比可以发现,各组

混凝土均在线性拟合机制下相关系数最高,可以确定各组混凝土的氯离子结合规律均为线性结合类型。

表3 各组混凝土不同结合机制下吸附参数及相关系数

替代率/%	线性结合		非线性 Langmuir 结合			非线性 Freundlich 结合			非线性 Temkin 结合		
	α	R^2	α	β	R^2	α	β	R^2	α	β	R^2
0	0.552	0.951	0.484	-0.469	0.865	0.647	1.112	0.865	0.080	0.250	0.769
25	0.664	0.952	0.563	-0.741	0.872	0.880	1.170	0.874	0.074	0.251	0.744
50	0.610	0.929	0.591	-0.145	0.796	0.673	1.062	0.798	0.080	0.258	0.749
75	0.511	0.952	0.437	-0.517	0.867	0.605	1.126	0.866	0.081	0.244	0.778
100	0.483	0.959	0.471	-0.075	0.877	0.503	1.034	0.878	0.085	0.250	0.820

Nilsson 等^[13]对混凝土氯离子结合能力 R 的定义为

$$R = \frac{\partial C_b}{\partial C_f} = \alpha.$$

(1)

式中: C_f 为自由氯离子含量; C_b 为结合氯离子含量。

依据式(1)可以测定氯离子结合能力 R ,结合表3中 R^2 可以得到不同风积沙替代率的混凝土氯离子结合能力及相关系数如表4所示。从表4可知,随风积沙替代率逐渐增大,混凝土氯离子结合能力变化趋势为先增大后减小。A25 和 A50 两组风积沙混凝土的 R 值远高于 A0 组的 R 值,风积沙替代率25%时对氯离子的结合最好,其 R 值为 A0 的1.20倍。当风积沙替代率超过50%时,混凝土的氯离子结合能力变差,A100 组的 R 值是基准组 A0 的0.87倍。从氯离子结合

能力方面考虑,若想提高风积沙混凝土结构的耐久性,降低氯离子侵蚀对钢筋造成的锈蚀伤害,风积沙的替代率不宜大于50%。

2.3 风积沙替代率对氯离子扩散系数影响

通过所测氯离子数据,依据 Fick 第二扩散定律,利用 Origin 回归计算分析得出不同干湿循环时间下各组混凝土 D 值(见图4)。

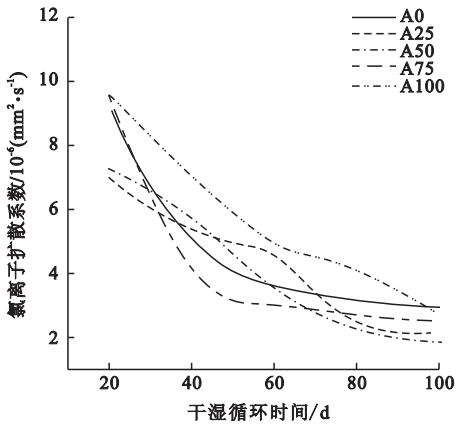


图4 各组氯离子扩散系数样条曲线

Fig. 4 Spline curve of chloride diffusion coefficient in each group

随着周边环境的干燥,水分逐渐向外部蒸发,而氯离子由于孔壁对其“滞留”作用的存在,多数氯离子停留在混凝土孔隙之内,水分蒸发后,过饱和的盐溶液在混凝土孔隙之中析出多余的盐类晶体,并且储存在混凝土孔隙之中堵塞孔洞及氯离子传输通道,这就

Table 4 Chloride binding capacity of concrete with different aeolian sand content		
风积沙替代率/%	结合能力 R	相关系数 R^2
0	0.552	0.951
25	0.664	0.952
50	0.610	0.929
75	0.511	0.952
100	0.483	0.959

导致风积沙替代率0%和75%的混凝土在干湿循环前期, D 值下降的很快。而风积沙替代率25%和50%混凝土试件由于内部孔隙较少,在前期吸入的水分及氯离子较少,因而 D 值在前期呈现相对较为缓慢的下降趋势,而随着干湿循环的持续进行,氯盐溶液不断侵入混凝土内部,盐结晶的逐渐累积导致在中期 D 值呈现快速下降的趋势。风积沙替代率100%的混凝土,其内部不仅孔隙数量增加了,而且孔隙的孔径也相对于其他组混凝土较大^[14],因而在干湿循环时候,需要更多的盐晶体才能堵塞混凝土内部孔隙及氯离子传输通道,故而风积沙替代率100%的混凝土,随着干湿循环的进行, D 值一直以较为平和的方式逐渐下降。

2.4 物相分析

各组混凝土中 SiO_2 对应衍射峰最为明显,并且干湿循环前后其峰值并没有很大的变化,标准养护28 d混凝土中主要成分是来

自砂石中的 SiO_2 及水泥水化产物 C-H 、 C-S-H 和 AFt ,以及混凝土中未水化的少量 C_3S (见图5(a))。说明风积沙作为一种细骨料存在于混凝土中主要起填充及形成砂浆层包裹粗骨料的作用,并未参与化学反应。从图5(b)可知,在干湿循环100 d之后除了常见的水化产物外,还有因干湿循环作用产生的结晶产物 NaCl 晶体以及氯盐和水泥水化产物反应生成的Friedel's盐。随着干湿循环的进行, NaCl 溶液逐渐进入混凝土内部,所含 NaCl 与混凝土水泥水化产物 AFm 中层状的 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$ 产生吸附作用,其中的 OH^- 与 Cl^- 产生交换生成Friedel's盐。反应产物Friedel's盐一方面可以填充混凝土孔隙,减少混凝土内部孔隙数量,使得混凝土基体更加密实,增加其抗渗能力。另一方面,生成Friedel's盐使得混凝土孔隙溶液中 Cl^- 和 OH^- 的比值减小,导致外部氯离子侵蚀速率减慢,提高风积沙混凝土耐久性能。

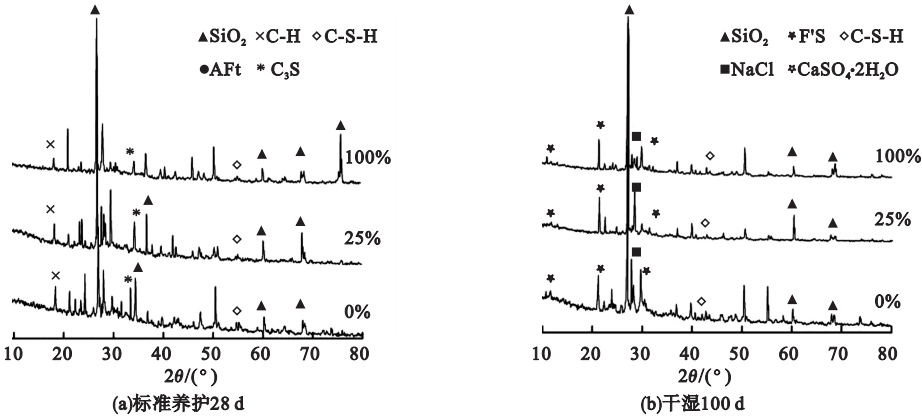


图5 混凝土XRD衍射图谱
Fig. 5 XRD pattern of concrete

3 结 论

(1)混凝土中自由氯离子浓度随深度增加而逐渐减小,随着干湿循环时间的增加逐渐增大。干湿循环周期对距离混凝土表层15 mm的氯离子浓度影响较大,而对25 mm处的氯离子几乎没有影响。

(2)氯离子结合能力表现出良好的线性结合,随着风积沙替代率增大,结合能力先增大后减小。风积沙替代率小于50%时混凝土的氯离子结合能力较好,风积沙替代率25%时混凝土的氯离子结合能力最强,其结合能力为基准混凝土的1.20倍。

(3)氯离子扩散系数随着干湿循环周期

的增长而逐渐减小,风积沙替代率小于50%以下在干湿循环前期能够提升混凝土抗氯离子侵蚀能力,替代率100%的风积沙混凝土反而不利于混凝土抵抗氯离子侵蚀。

(4)风积沙替代率25%的混凝土内部较为密实,而替代率100%的混凝土界面区存在裂缝及孔洞。干湿循环作用生成代表性Friedel's盐,在干湿循环前期有利于填充孔隙、提高混凝土密实度,阻碍氯离子的侵入。但随着循环周期的增长,盐结晶导致混凝土内裂缝发展,孔隙增大,加快氯离子侵蚀。

(5)风积沙替代率25%和50%的混凝土抗氯离子侵蚀能力比普通混凝土更强,工程应用中能更好地保护混凝土内部的钢筋。

参考文献

- [1] WEI S, HOU R X, TANG X M. A land desertification and sandification monitoring and management informatization framework in China: design, verification, and proposal [J]. WIT transactions on information and communication technologies, 2014, 46: 2597 – 2603.
- [2] LYU Y, YANG Y, GUO L, et al. Desertification and blown sand disaster in China [J]. Journal of agricultural science and technology A, 2016, 6(6): 363 – 371.
- [3] LI Y, ZHANG H, LIU G, et al. Multi-scale study on mechanical property and strength prediction of aeolian sand concrete [J]. Construction and building materials, 2020, 247: 118538.
- [4] 董伟,肖阳,苏英,等.风积沙混凝土轴心受压力学性能研究[J].工程科学与技术,2020,52(3):86 – 92.
(DONG Wei, XIAO Yang, SU Ying, et al. Study on axial compression performance of aeolian sand concrete [J]. Advanced engineering sciences, 2020, 52(3): 86 – 92.)
- [5] 李玉根,张慧梅,刘光秀,等.风积砂混凝土基本力学性能及影响机理[J].建筑材料学报,2020,23(5):1212 – 1221.
(LI Yugeng, ZHANG Huimei, LIU Guangxiu, et al. Mechanical properties and influence mechanism of aeolian sand concrete [J]. Journal of building materials, 2020, 23(5): 1212 – 1221.)
- [6] MOHAMMED T U, HAMADA H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete [J]. Cement and concrete research, 2003, 33(9): 1487 – 1490.
- [7] WANG J, NG P L, SU H, et al. Influence of the coupled time and concrete stress effects on instantaneous chloride diffusion coefficient [J]. Construction and building materials, 2020, 237: 117645.
- [8] 陆春华,刘荣桂,崔钊玮,等.干湿交替作用下受弯开裂钢筋混凝土梁内氯离子侵蚀特性[J].土木工程学报,2014,47(12):82 – 90.
(LU Chunhua, LIU Ronggui, CUI Zhaowei, et al. Study on chloride penetration into flexural cracked reinforced concrete beams subjected to drying-wetting cycles [J]. China civil engineering journal, 2014, 47(12): 82 – 90.)
- [9] 陈伟康,刘清风.干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J].水利学报,2021,52(5):622 – 632.
(CHEN Weikang, LIU Qingfeng. Moisture and multi-ions transport in concrete under drying-wetting cycles: a numerical study [J]. Shuili xuebao, 2021, 52(5): 622 – 632.)
- [10] 董瑞鑫,申向东,薛慧君,等.干湿循环作用下风积沙混凝土的抗硫酸盐侵蚀机理[J].材料导报,2020,34(24):24040 – 24044.
(DONG Ruixin, SHEN Xiangdong, XUE Huijun, et al. Sulfate resistance mechanism of aeolian sand concrete under dry-wet cycles [J]. Materials reports, 2020, 34(24): 24040 – 24044.)
- [11] 薛慧君,申向东,王仁远,等.风沙吹蚀与干湿循环作用下风积沙混凝土抗氯盐侵蚀机理[J].农业工程学报,2017,33(18):118 – 126.
(XUE Huijun, SHEN Xiangdong, WANG Renyuan, et al. Mechanism analysis of chloride-resistant erosion of aeolian sand concrete under wind-sand erosion and dry-wet circulation [J]. Transactions of the Chinese society of agricultural engineering, 2017, 33(18): 118 – 126.)
- [12] YE H, JIN X, FU C, et al. Chloride penetration in concrete exposed to cyclic drying-wetting and carbonation [J]. Construction and building materials, 2016, 112: 457 – 463.
- [13] NILSSON L O, MASSAT M, TANG L. Effect of non-linear chloride binding on the prediction of chloride penetration into concrete structures [J]. Special publication, 1994, 145: 469 – 486.
- [14] 申向东,邹欲晓,薛慧君,等.风积沙掺量对冻融-碳化耦合作用下混凝土耐久性的影响[J].农业工程学报,2019,35(2):161 – 167.
(SHEN Xiangdong, ZOU Yuxiao, XUE Huijun, et al. Effect of aeolian sand content on durability of concrete under freeze-thaw-carbonation coupling [J]. Transactions of the Chinese society of agricultural engineering, 2019, 35(2): 161 – 167.)

(责任编辑:王国业 英文审校:唐玉兰)