

干湿交替作用下碱激发混凝土氯盐侵蚀性能

鲍玖文, 张心钰, 张 鹏, 崔祎菲, 魏佳楠, 庄智杰

(青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘 要:“零”水泥制备的碱激发混凝土(AAC)因其具有快硬高强、耐久性好等优异性能, 已被认为是一种具有广泛应用潜力的新型绿色胶凝材料。氯盐侵蚀是引起钢筋锈蚀从而导致钢筋混凝土结构耐久性失效的主要原因之一, 尤其是在海洋干湿循环区域。因此, 开展干湿交替作用下 AAC 的氯盐侵蚀性能分析对其耐久性理论的发展具有重要意义。将 AAC 与 C50 混凝土进行对比, 通过自设计的干湿循环全自动实验装置, 研究了干湿循环时间比(3.0:1.0、11.0:1.0、85.4:1.0)和暴露时间(30、90、180 d)对 AAC 氯盐侵蚀性能的影响; 基于此, 建立了干湿循环作用下氯盐侵蚀理论模型, 并进行数值计算与模型验证。结果表明: AAC 氯离子含量明显少于 C50 混凝土, 这是由于 AAC 具有较小的孔隙率和致密的孔隙结构, 内部的孔径明显小于 C50 混凝土, 从而表现出更好的抗氯盐侵蚀性能; 随着干湿循环时间比的增加, 混凝土表面氯离子浓度和表观氯离子扩散系数都呈现先增大后减小趋势; 经验证, 利用所建立的干湿循环作用下非饱和混凝土氯离子传输模型的数值计算结果与试验结果吻合较好。

关键词: 碱激发混凝土; 海洋环境; 干湿循环; 氯盐侵蚀; 数值模型

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1607-09

网络出版时间: 2022-05-30



Chloride Ingress into Alkali-Activated Concrete Under Drying–Wetting Cycles

BAO Jiuwen, ZHANG Xinyu, ZHANG Peng, CUI Yifei, WEI Jianan, ZHUANG Zhijie

(Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China)

Abstract: Alkali-activated concrete (AAC) prepared without cement with the performance of rapid hardening, high strength and good durability, is recognized as one of novel green building materials with a wide application potential. Chloride ingress into concrete to cause the process of steel corrosion is one of the main reasons to the durability failure of reinforced concrete structures, particularly exposed to marine cyclic drying–wetting zones. It is thus of great significance for the development of durability theory to conduct the chloride ingress resistance analysis of AAC under drying–wetting cycles. Compared with concrete C50, the effects of cyclic drying–wetting time ratio (*i.e.* 3.0:1.0, 11.0:1.0 and 85.4:1.0) and exposure time (*i.e.* 30, 90 and 180 d) on the chloride ingress properties of AAC were investigated *via* a designed automatic experimental set-up of cyclic drying–wetting test. A theoretical model of chloride ingress into AAC under drying–wetting cycles was proposed for numerical calculation. The results show that the chloride content within AAC is obviously less than that in concrete C50. This is because AAC has a smaller porosity and a denser pore microstructure rather than concrete C50, thus exhibiting a better resistance to chloride ingress. The surface chloride concentration and apparent chloride diffusion coefficient of AAC first increase and then decrease as the cyclic drying–wetting time ratio increases. It is indicated that the numerical data of chloride profiles calculated by the proposed model of chloride transport into unsaturated concrete under various conditions of the drying–wetting cycles are in reasonable agreement with the experimental results.

Keywords: alkali-activated concrete; marine environment; drying–wetting cycles; chloride ingress; numerical model

收稿日期: 2021-09-27。 修订日期: 2021-11-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51922052, 51778309, 51908307, U1706222)。

第一作者: 鲍玖文(1989—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 张 鹏(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-27. Revised date: 2021-11-16.

First author: BAO Jiuwen (1989—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: baojiuwen@qut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Peng (1981—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: peng.zhang@qut.edu.cn

碱激发混凝土是以碱激发胶凝材料为基础制得的一种新型绿色环保型混凝土材料,其中,碱激发矿渣是一种应用最为广泛的碱激发胶凝材料^[1-2]。与普通混凝土相比,碱激发混凝土因水化产物稳定,具有更好的抗渗性以及抗氯盐侵蚀等性能^[3]。然而,在实际海洋环境中,氯盐侵蚀引起的钢筋锈蚀是影响混凝土结构耐久性的主要原因,特别是暴露于海洋潮汐浪溅等干湿循环区域,由于混凝土结构处于非饱和状态,加速了氯盐侵入,导致钢筋锈蚀情况较为严重,从而降低了混凝土结构服役寿命^[4]。因此,为了探究碱激发混凝土材料是否适用于海洋环境,研究干湿交替下碱激发混凝土的氯盐侵蚀行为对海工混凝土耐久性及防护关键技术的发展具有重要意义。

目前,许多学者针对海洋环境下碱激发混凝土的氯盐侵蚀性能开展了相关研究^[5-6]。Lee 等^[7]探究了矿渣含量对碱激发粉煤灰/矿渣浆体氯盐侵蚀性能的影响,研究发现:由于矿渣含量的不同,使其反应产物含量不同,从而影响氯离子结合能力和抗氯离子渗透性。张健等^[8]采用吸附平衡法研究了不同因素对碱激发矿渣/粉煤灰水泥氯离子结合能力及结合后产物相的影响,结果表明:碱激发混凝土抗氯盐侵蚀性能与水化产物形成及微观结构密切相关。刘国强等^[1]研究了不同激发剂种类、碱当量、胶凝材料对碱激发混凝土中氯离子固化能力的影响规律,并发现混凝土内氯离子固化量随着氯盐浸泡溶液浓度的提高而提高。Mangat 等^[9]将碱激发混凝土与普通混凝土暴露于加速氯盐腐蚀环境中研究其氯盐侵蚀行为。随着碱含量的增加,碱激发混凝土表现出更强的抗氯离子侵蚀性能;沈宝镜等^[10]研究了碱激发混凝土在干湿交替作用下的抗氯盐侵蚀性能,并与普通硅酸盐水泥的抗氯盐侵蚀性能进行了对比。结果表明,碱激发矿渣水泥因其致密的结构和优良的孔结构以及稳定的水化产物,相较于普通硅酸盐水泥,具有更强的抗氯盐侵蚀性能。Ma 等^[11]为了探究碱激发混凝土与普通混凝土氯离子传输机制的异同,采用非稳态氯盐迁移实验方法对干湿循环条件下氯离子渗透行为进行了研究。结果发现,由于碱激

发矿渣水泥混凝土具有更好的孔结构以及稳定的水化产物,使其表现出较低的氯离子扩散速率,且孔隙结构优于普通混凝土,氯离子结合能力也更强。

建立混凝土氯盐侵蚀模型对预测海洋环境下混凝土耐久性具有重要意义。张奕等^[12]基于氯离子扩散与对流之间的耦合关系建立了非饱和状态下混凝土氯离子传输模型,并对循环周期内湿润干燥时间比、孔隙初始饱和度及干燥阶段表层混凝土饱和度等关键参数进行了敏感性数值分析。Mundra 等^[13]建立了考虑碱激发矿渣混凝土相组成和氯离子结合能力的扩散模型,为碱激发混凝土中氯盐侵蚀预测提供了理论依据。但相关理论的建立与发展需要以大量试验数据统计分析为依据,目前针对碱激发混凝土的氯盐侵蚀试验却有限,特别是海洋环境下混凝土的非饱和状态对氯离子传输过程的影响。因此,有必要进一步开展干湿循环条件下碱激发混凝土氯盐侵蚀行为研究。关于碱激发混凝土氯盐侵蚀性能的研究大多主要与普通混凝土的性能进行对比分析,而针对海洋环境下干湿交替作用对其传输行为及作用规律研究较少,尤其是受到干湿循环作用及时间依赖性等方面的研究甚少。

通过室内人工模拟浪溅区环境,对不同干湿循环制度和侵蚀时间下碱激发混凝土试件进行抗氯离子侵蚀性能研究,建立干湿交替下非饱和氯盐侵蚀传输理论开展数值分析,并进行对比验证。

1 实验

1.1 原材料及混凝土配合比

胶凝材料选用山东青岛山水集团生产的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥,以及符合国家标准 GB/T 18046—2017 的 S95 级研磨高炉矿渣粉,其化学成分组成如表 1 所示。细骨料采用青岛大沽河天然河砂,细度模数为 2.7,属于中砂,粗骨料选用花岗石碎石,粒径范围为 5~20 mm,级配良好,符合试验要求。水为实验室自来水。选用江苏苏博特新材料有限公司生产的聚羧酸系高效减水剂(SP)。激发剂选用水玻璃溶液,碱当量为 7%,模数为 1.8,碱激发混凝土配合比中溶液用量为 184 kg·m⁻³。

表 1 胶凝材料化学成分组成
Table 1 Chemical composition of cementitious materials

w/%

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MnO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO
Cement	17.04	6.08	4.08	53.57	2.95	0.38	0.52	0.80		0.14	
Slag powder	29.05	12.51	1.30	46.97	1.18	0.03	0.60		0.56		5.72

w—Mass fraction.

制备 C50 普通混凝土和碱激发混凝土(AAC)时, C50 普通混凝土水胶比为 0.35。2 种混凝土的配合比如表 2 所示。试件采用立方体试件, 尺寸分别为 100 mm×100 mm×100 mm 和 150 mm×150 mm×150 mm, 前者用于干湿循环试验, 后者用于立方体抗压强度测试。C50 混凝土制备流程: 先将水泥、粗细骨料放置于搅拌锅搅拌 2 min, 然后将溶有减水剂的水溶液倒入搅拌 3 min, 置于振动台振捣成型; AAC 混凝土制备流程: 先将矿渣粉和水玻璃溶液混合搅拌 5 min, 然后加入粗细骨料搅拌

3~4 min, 置于振动台振捣成型。混凝土浇筑完成后用保鲜膜覆盖试件, 放置在温度为 20 ℃室内养护 24 h, 然后拆模并将其放置在温度(20±2) ℃和相对湿度不小于 95%的标准养护室养护至 28 d。采用型号为 YAW-3000D 的微机控制恒应力压力试验机测试 2 种混凝土(C50 和 AAC)的立方体抗压强度分别为 56.6 MPa 和 57.7 MPa。由于 2 种混凝土抗压强度较接近, 所以以 C50 普通混凝土作为对照组, 对比分析碱激发混凝土的抗氯盐侵蚀性能。

表 2 混凝土配合比
Table 2 Mix proportion of concrete

Sample No.	Cement	Coarse aggregate	River sand	Water	SP	Slag powder
C50	450	1 125	675	157.5	0.9	
AAC		1 074	716	148.7		400

Data in this table represents mass m_c (kg) of each component required for 1 m³ concrete.

1.2 人工模拟干湿循环试验

采用文献[14]中所设计的干湿循环全自动试验箱开展人工模拟干湿循环作用混凝土氯盐侵蚀试验。选用质量分数为 5%的氯化钠溶液进行人工模拟海洋浪溅区混凝土氯盐侵蚀试验。依据相关规范标准^[15], 选用循环周期为 1、3 d 和 6 d 的 3 种干湿循环制度, 对应的干湿循环时间比 α_t (即干燥时间 t_d 与湿润时间 t_w 之比)分别为 3.0:1.0、85.4:1.0 和 11.0:1.0, 干湿循环时间和次数 N 如表 3 所示, 暴露时间节点分别为 30、90 d 和 180 d。在试验过程中每 7 d 更换 1 次氯化钠溶液, 以保证试验箱内溶液浓度恒定。

表 3 干湿循环时间制度
Table 3 Time system of drying-wetting cycles

α_t	One drying-wetting cycle			N		
	T/d	t_d/d	t_w/d	30 d	90 d	180 d
3.0:1.0	1	0.75	0.25	30	90	180
85.4:1.0	3	2.97	0.03	10	30	60
11.0:1.0	6	5.50	0.50	5	15	30

1.3 自由氯离子含量测定

将达到试验龄期的混凝土试件取出进行磨粉滴定测试自由氯离子含量。首先用蒸馏水洗去试件表面的泥土和结晶盐, 然后将试件放在 105 ℃的烘箱中烘干 12 h。通过磨粉机从试件表面开始向内研磨粉末, 以每 1 mm 厚度为间隔研磨至 10 mm, 内部沿试件长度以 2 mm 的间隔研磨至 40 mm。在研磨过程中, 每隔 1 mm 深度共获得 25 g 粉末样品, 收

集到密封袋中。在测量氯离子浓度之前, 每个深度位置的粉末样品在 105 ℃的烘箱中烘干 2 h, 然后用 0.63 mm 筛网筛分。混凝土自由氯离子浓度按 JTS/T236—2019《水运工程混凝土试验检测技术规范》进行测定, 自由氯离子含量的测定步骤如下:

1) 从收集的样品中称取 2 g(精确到 0.01 g)混凝土粉末(G)放入塑料瓶中, 再加入 50 mL 蒸馏水(V_3)拧紧瓶盖, 置于振动台振动不少于 30 min, 随后静置 24 h; 2) 将静置好的溶液过滤后用移液管抽取 20 mL 过滤液(V_4)于三角瓶中, 加 2 滴酚酞溶液, 溶液变成玫瑰红色, 微震后加稀硫酸溶液中和至过滤液变为无色, 再加入 10 滴铬酸钾指示剂, 随后用硝酸银溶液慢滴至出现砖红色沉淀, 标记硝酸银溶液消耗前后的刻度, 二者差值即为硝酸银消耗量(V_5)。根据式(1)可计算得到不同深度处的自由氯离子含量:

$$P = \frac{C(\text{AgNO}_3)V_5 \times 0.03545}{G \times V_4 / V_3} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为自由氯离子含量(%); $C(\text{AgNO}_3)$ 为硝酸银溶液浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); G 为样品质量(g); V_3 、 V_4 、 V_5 分别为样品浸泡水体积、每次滴定时提取的滤液体积、每次滴定时消耗硝酸银溶液体积(mL)。

1.4 压汞试验

采用 Autopore IV 9500 V1.09 型压汞仪获得混凝土的孔结构参数, 选取混凝土试件中间位置, 含有砂浆和骨料的部分且边长为 10 mm 的试样作为测试样品。平衡时间设定 10 s, 最小和最大测孔压力分别设置为 0.1 psi (约 0.69 kPa)和 60 000 psi (约

为 413.7 MPa), 汞的接触角为 130° , 表面张力为 $0.485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 自由氯离子含量分布

C50 和 AAC 2 种混凝土在不同干湿循环时间比 (3.0:1.0、85.4:1.0 和 11.0:1.0)、不同侵蚀时间(30、90 d 和 180 d)下的自由氯离子含量分布如图 1 所示。由图 2 可以看出, 随着渗透深度的增加, 自由氯离子含量先增加后降低并逐渐趋于稳定, 出现明显的氯离子峰值现象, 这是因为在干燥过程中, 表层处氯离子随着孔隙液的蒸发和对流不断向外部迁移, 内部氯离子由于表面氯离子浓度的积累而进一步向深处扩散; 当湿润过程时, 表层对流效应显著高于扩散, 致使更多氯离子进入混凝土, 以此往复, 表层的氯离子一方面由于对流向混凝土表面输运; 另一方面由于其扩散向深处运输, 就在混凝土表层形成了 1 个氯离子浓度峰值^[12]。由于干湿循环作用混凝土表层主要发生由孔隙液流动造成的氯离子对流现象, 形成了对流区, C50 和碱激发混凝土的对流区深度约为 2~3 mm。对于同一渗透深度, 随着暴露时间的延长自由氯离子含量逐渐增加。另外, 相同暴露时间, 碱激发混凝土内氯离子含量明显少于 C50 混凝土, 这是由于碱激发混凝土中矿渣具有火山灰活性, 水化反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能够提高 SiO_2 的水化程度, 促使水化硅酸钙(C-S-H)和钙矾石(Aft)反应的反应产物生成, 使碱激发混凝土有较好的孔隙结构以及密实度; 除此之外, 由于高碱性的激发剂为碱激发混凝土内部提供了稳定的碱性环境, 使碱激发混凝土表现出更好地抗氯离子侵蚀性能^[16]。

不同干湿循环时间比对氯离子侵蚀行为有显著影响。如暴露时间为 180 d 时, 对于干湿循环时间比为 85.4:1.0, AAC 混凝土在距表面 0~5 mm、6~10 mm、12~20 mm、22~30 mm 和 32~40 mm 渗透深度处的平均自由氯离子含量比干湿循环时间比为 3.0:1.0 环境分别增加了 7.82%、17.30%、0.40%、1.26%和 6.86%, 比干湿循环时间比为 11.0:1.0 环境分别降低了 2.80%、6.28%、10.74%、14.82%和 0.25%。

图 2 为相同循环次数下不同干湿时间比对氯离子含量的影响。由图 2 可见, 自由氯离子含量随干湿循环时间比的增大而先增加后降低, 说明干湿循环时间比对碱激发矿渣混凝土氯离子固化作用有一

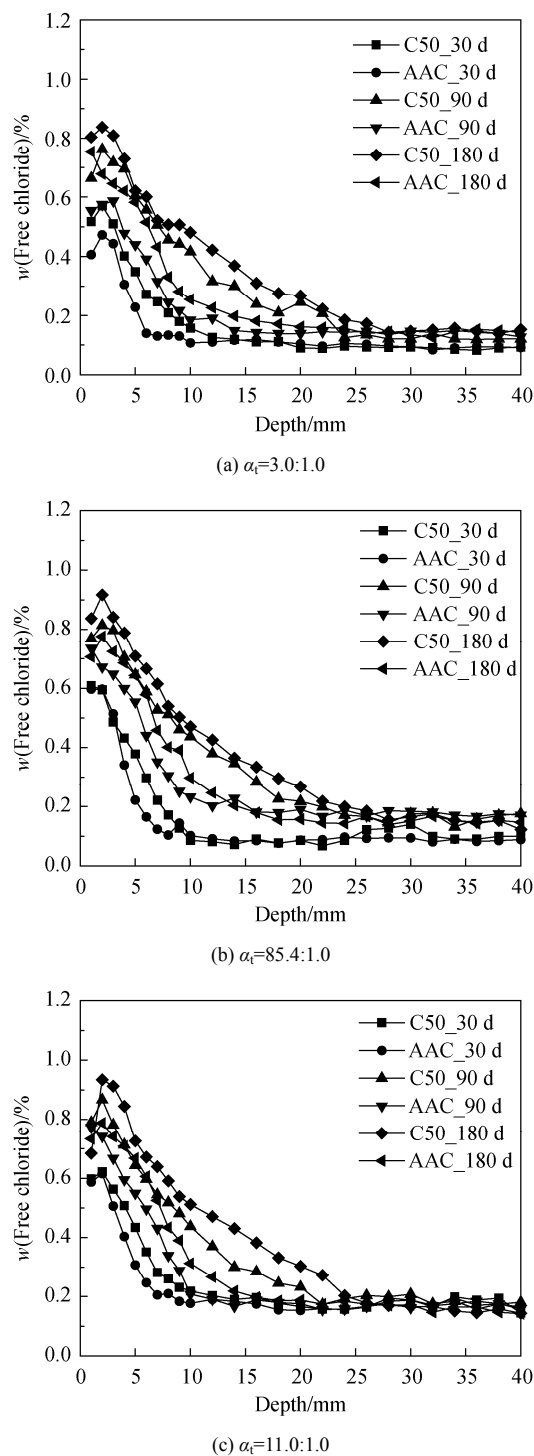


图 1 C50 和 AAC 混凝土在不同干湿循环条件下自由氯离子含量分布

Fig. 1 Free chloride content distribution of C50 and AAC under various cyclic drying-wetting conditions

定影响, 因为水玻璃激发矿渣的水化产物主要有 C-S-H 和水化硅铝酸钙(C-A-S-H), 对氯离子的固化机制主要以物理吸附为主, 已有相关微观研究表明^[1, 8]: 水化产物内部结构致密, 凝胶孔占比较大, 具有较大的比表面积和较强的表面能, 增大了对氯

离子的吸附能力,而孔隙溶液中氯离子浓度对吸附过程起到决定作用。干湿交替加速了氯离子的传输,随着干燥时间的延长,混凝土表层孔隙干燥程度提高,孔隙液浓度不断增大以至达到饱和,使表层毛细孔压力增强,在湿润过程中,由于混凝土内部存在孔隙液饱和度梯度,产生的毛细压力使得氯离子侵入速率增加,混凝土内部自由氯离子含量增多提高了氯离子的固化作用。但是随着干燥时间的持续增加,混凝土表面接触氯离子溶液的时间缩短,使进入混凝土内部的自由氯离子含量降低,固化作用也随之减弱^[17-18]。

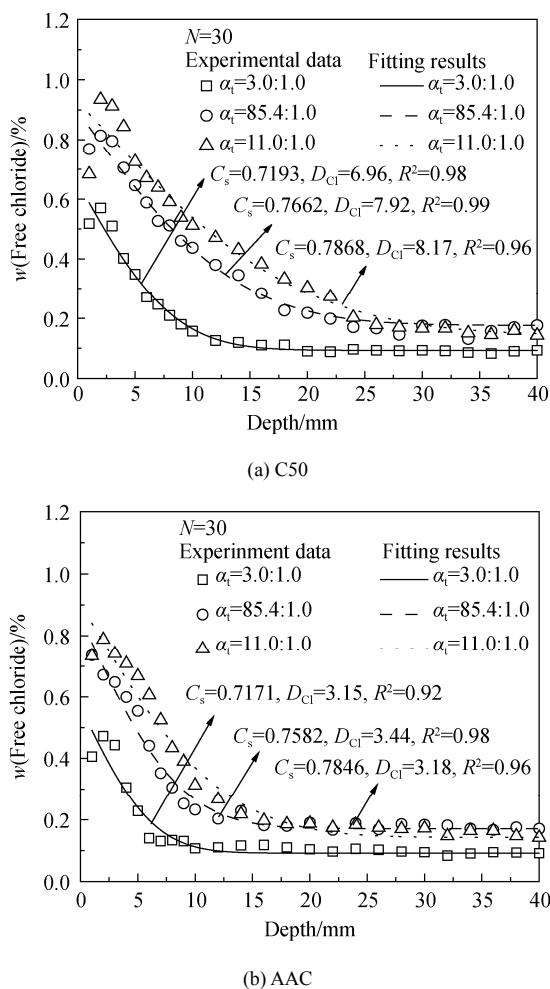


图 2 相同干湿循环次数时不同干湿时间比对氯离子含量的影响

Fig. 2 Effect of different cyclic drying-wetting time ratios on free chloride content with the same cyclic numbers

2.2 表面氯离子含量和氯离子扩散系数

基于 Fick 第二定律[式(2)],为考虑对流区影响,去除试验结果中峰值点到混凝土表面的距离氯离子含量数据点,拟合出了 C50 和 AAC 混凝土的表面

氯离子含量 C_s 和氯离子扩散系数 D_{Cl} 分别如表 4 和表 5 所示。

表 4 C50 和 AAC 混凝土表面氯离子含量

Exposure time/d	C50			AAC		
	3.0:1.0	85.4:1.0	11.0:1.0	3.0:1.0	85.4:1.0	11.0:1.0
30	0.7193	0.7662	0.7868	0.7171	0.7582	0.7846
90	0.8398	0.9353	0.9554	0.8285	0.8577	0.9022
180	0.9057	0.9807	0.9951	0.8505	0.9786	0.9851

表 5 C50 和 AAC 混凝土氯离子扩散系数

Exposure time/d	C50			AAC		
	3.0:1.0	85.4:1.0	11.0:1.0	3.0:1.0	85.4:1.0	11.0:1.0
30	6.96	7.92	8.17	3.15	3.44	3.81
90	5.65	6.72	6.95	2.42	2.92	3.06
180	4.90	5.23	6.12	1.49	2.14	2.30

$$C_f(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - \Delta x}{2\sqrt{D_{Cl}t}} \right) \right] \quad (2)$$

式中: Δx 为对流区深度(mm), 根据试验结果氯离子含量峰值点到混凝土表面的距离, 其值约在 0~5 mm 范围内; D_{Cl} 为表观氯离子扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

在干湿循环时间比为 85.4:1.0 的环境下, 暴露 30、90 d 和 180 d 时, AAC 的 C_s 分别比 C50 降低了 1.04%、8.30% 和 0.21%, 是由于 AAC 内部孔隙结构相对致密, 阻碍了氯离子的侵蚀行为; C50 的 C_s 从暴露时间 30 d 到 90 d、90 d 到 180 d 分别增长了 18.08% 和 4.63%, 同样 AAC 也增长了 11.60% 和 12.35%。说明 C_s 增长速率随着暴露时间的延长而逐渐变缓, 这是因为随着暴露时间的延长混凝土水化反应持续进行, 混凝土内部孔隙结构得以改善, 氯离子的传输速率降低。除此之外, AAC 的 C_s 比干湿循环时间比为 3.0:1.0 分别增加了 5.42%、3.40% 和 13.09%, 比干湿循环时间比为 11.0:1.0 的 C_s 分别降低了 3.36%、4.93% 和 0.66%。对于同一混凝土, C_s 随着干湿循环时间比的增大先增加后降低, 是因为氯离子在孔隙中逐渐积累使得孔隙液浓度达到饱和, 湿润时由于浓度梯度的驱动使表层氯离子扩散速度加快, 更多的氯离子进入到混凝土内部; 然而继续增大干燥时间, 氯离子侵入混凝土内部的时间缩短, 使得 C_s 相应减小。

不同干湿循环时间比(3.0:1.0、85.4:1.0 和 11.0:1.0)下表观氯离子扩散系数的变化规律与表面氯离子含量类似。如暴露时间为 180 d 时, 干湿循环时间比从 3.0:1.0 到 11.0:1.0、11.0:1.0 到 85.4:1.0, C50 混凝土表观氯离子扩散系数先增加了 19.93% 后降低了 14.54%; AAC 混凝土表观氯离子扩散系数先增加了 35.21% 后降低了 6.96%。说明表观氯离子扩散系数随着干湿循环时间比的增大先增加后减小。

3 干湿循环作用下氯盐侵蚀模型

3.1 水分传输模型

混凝土在干湿循环条件下的水分传输属于非稳态扩散过程, 水分以液态和气态 2 种形式传输。湿润过程中混凝土内部饱和度较高, 水分以液态水分传输为主, 从而忽略气态水的传输。干燥时混凝土内部相对湿度逐渐由高到低转变, 当湿度较低时, 此时的表面张力被破坏, 使得毛细管的凹液面无法保持^[18]。因此, 孔隙中的水分以吸附于孔壁的形式存在而无法形成液态水, 即水分以水蒸气的形式在混凝土中传输, 所以在干燥过程水分以液态和气态耦合的形式在混凝土内传输。湿润和干燥过程水分渗流流量如下式(3)表示^[17-18]:

$$\begin{cases} J_w = -K_w \nabla p_l = \frac{\rho_l \phi^2}{50\eta} \left(\int_0^{r_c} r dV \right)^2 \nabla p_c \\ J_d = K_s K_r(s) \nabla p_c + D_{v,a} \cdot \phi^a (1-s)^b \cdot \frac{M_w \rho_v}{\rho_l RT} \nabla p_c \end{cases} \quad (3)$$

式中: J_w 和 J_d 分别为湿润和干燥阶段水分流量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); K_w 为液态水渗透系数 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$); ρ_l 为液态水密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); ϕ 为孔隙率; η 为液态水的黏滞系数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); r_c 为 Kelvin 平衡半径; p_l 为孔隙溶液压力 (Pa); p_c 为毛细压力 (Pa)。 K_s 为混凝土的饱和渗透系数 (s); D_v 为水蒸气在混凝土的等效扩散系数, 取值为 $2.45 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ρ_v 为水蒸气密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); M_w 为水的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$); R 为理想气体常数 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); $D_{v,a}$ 为水蒸气在空气中的扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); ϕ 为孔隙率; 拟合值 a 和 b 分别取 2.70 和 3.33。 $K_r(s)$ 为随饱和度 s 变化的相对渗透系数, 可采用经典的 V-G 模型进行计算^[19]:

$$K_r(s) = s^{1/2} \left[1 - (1-s^\beta)^{1/\beta} \right]^2 \quad (4)$$

式中: β 为水分特征曲线模型参数, 取定值为 2.275^[20]。

考虑饱和状态下孔隙液的渗流作用, 结合孔隙弯

曲度等因素影响, 并且孔隙半径 r 服从 Rayleigh-Ritz 分布^[12], K_w 可表示为:

$$K_w = \frac{\rho_l \phi^2}{50B\eta} \left[1 - \left(1 - \frac{2BF\gamma \cos \alpha}{p_c} \right) \exp(2BF\gamma \cos \alpha / p_c) \right]^2 \quad (5)$$

式中: γ 为液体表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$); α 为接触角; F 为比例系数; B 为 Rayleigh-Ritz 分布参数。根据描述水分传输的扩展 Darcy 定律^[21], 并结合质量守恒定律, 可知:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla [D(s) \nabla s] \quad (6)$$

式中: $D(s)$ 为水分扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。由文献[17]可知, 湿润和干燥过程水分扩散系数为:

$$\begin{cases} D_w(s) = -\frac{\rho_l \phi^2}{50B\eta} \left\{ 1 - [1 - \ln(1-s)] \cdot (1-s) \right\}^2 \\ \quad \cdot \frac{2\gamma F \cos \alpha}{(1-s) \ln^2(1-s)} \quad \text{Wetting process} \\ D_d(s) = -\frac{\left(K_s K_r(s) + \frac{D_{v,a} \phi^a (1-s)^b M_w \rho_v}{\rho_l RT} \right)}{\rho_l \phi} \\ \quad \cdot \frac{2BF\gamma \cos \alpha}{(1-s) \ln^2(1-s)} \quad \text{Drying process} \end{cases} \quad (7)$$

式中: $D_w(s)$ 和 $D_d(s)$ 分别为湿润和干燥过程水分扩散系数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

3.2 氯离子侵蚀的对流-扩散模型

干湿循环作用下混凝土中氯离子传输机制是对流与扩散的耦合作用, 则氯离子一维传输的对流-扩散方程可表示为^[18, 21]:

$$J_{Cl} = -D_{Cl}(s) \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - C \cdot D(s) \cdot \frac{\partial s}{\partial x} \quad (8)$$

式中: J_{Cl} 为非饱和状态下氯离子传输通量; $D_{Cl}(s)$ 为氯离子扩散系数, 假定与饱和度 s 成幂函数关系, 即 $D_{Cl}(s) = D_{Cl,0} \cdot s^m$; C 为氯离子含量。考虑氯离子的结合能力, 假定总氯离子总含量等于自由氯离子含量 C_f 与结合氯离子含量 C_b 之和^[18, 21], 即 $C = C_f + C_b$, 根据质量守恒定律可得:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{1}{1+\zeta} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Cl}(s) \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} + C_f \cdot D(s) \cdot \frac{\partial s}{\partial x} \right) \right] \quad (9)$$

式中: 定义 $\zeta = \partial C_b / \partial C_f$ 为氯离子的结合能力, 其中, 普通混凝土和碱激发混凝土分别取 0.159 7^[22]、0.488 0^[8]。

干湿循环作用下混凝土中氯离子传输过程包括孔隙液毛细渗流和氯离子扩散 2 个过程, 需要对 2

个过程分别设置初始边界条件。初始条件为下式:

$$\begin{aligned} s(x \geq 0, t=0) &= s_0 \\ C(x \geq 0, t=0) &= C_0 \end{aligned} \quad (10)$$

对于孔隙液渗流过程, 湿润时混凝土表面与溶液接触认为其表层处于饱和状态; 干燥时认为侵蚀面的饱和度与外界环境的相对湿度达到平衡。因此, 孔隙溶液毛细渗流边界条件为:

$$\begin{aligned} s(x=0, t) &= 100\% \quad \text{Wetting process} \\ s(x=0, t) &= H_0 \quad \text{Drying process} \end{aligned} \quad (11)$$

对于氯离子扩散过程, 湿润时侵蚀面与盐溶液接触, 表面氯离子浓度与溶液中氯离子浓度相同; 干燥时水分向外蒸发而氯离子滞留在混凝土表层。

$$s_i^{n+1} = s_i^n + \frac{\tau}{2h^2} \left\{ \left[DS_{i+\frac{1}{2}}^n (s_{i+1}^{n+1} - s_i^{n+1}) - DS_{i-\frac{1}{2}}^n (s_i^{n+1} - s_{i-1}^{n+1}) \right] + \left[DS_{i+\frac{1}{2}}^n (s_{i+1}^n - s_i^n) - DS_{i-\frac{1}{2}}^n (s_i^n - s_{i-1}^n) \right] \right\} \quad (13)$$

$$c_i^{n+1} = c_i^n + \frac{1}{\varsigma + 1} \cdot \frac{\tau}{2h^2} \left(\begin{aligned} &D_{i+\frac{1}{2}}^n \left[(c_{i+1}^{n+1} - c_i^{n+1}) + (c_{i+1}^n - c_i^n) \right] - D_{i-\frac{1}{2}}^n \left[(c_i^{n+1} - c_{i-1}^{n+1}) + (c_i^n - c_{i-1}^n) \right] + [(c_{i+1}^{n+1} + c_{i+1}^n) \\ &- (c_i^{n+1} + c_i^n)] DS_{i+\frac{1}{2}}^n (s_{i+1}^{n+1} - s_i^{n+1}) - [(c_i^{n+1} + c_i^n) - (c_{i-1}^{n+1} + c_{i-1}^n)] DS_{i-\frac{1}{2}}^n (s_i^{n+1} - s_{i-1}^{n+1}) \end{aligned} \right) \quad (14)$$

式中: $DS_{i\pm\frac{1}{2}}^n = \frac{DS_i^n + DS_{i\pm 1}^n}{2}$; $D_{i\pm\frac{1}{2}}^n = \frac{D_i^n + D_{i\pm 1}^n}{2}$ 。

根据上述有限差分方法, 利用 Matlab 软件进行编程计算并分析非饱和状态下氯离子传输行为。研究了暴露于 30 d 干湿比为 3.0:1.0 和 85.4:1.0 的 C50 和 AAC 试样的微观孔结构, 以此获得平均孔径和孔隙率相关数据(如表 6)进行数值计算。然后将浪溅区室内模拟试验数据与模型计算结果进行了对比分析(如图 3)。无论是氯离子浓度分布曲线, 还是对流区深度结果, 二者吻合度较高, 也验证了模型的有效性和准确性。此外, AAC 混凝土的峰值氯离子浓度与侵蚀深度明显比 C50 混凝土小, 这是由于碱矿渣混凝土主要水化产物 C-S-H 和 C-A-S-H 使其内部晶体胶结为整体, 形成致密的网状结构, 且界面黏结强, 孔隙少, 未形成明显的薄弱区域。而 C50 混凝土界面区域疏松多孔, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 易富集并取向生长, 为氯离子侵入其内部提供了便利的通道^[5], 所以 AAC 表现出更好的抗氯盐侵蚀性能。

因此, 氯离子扩散边界条件为:

$$\begin{cases} C(x=0, t) = C_s & \text{Wetting process} \\ \frac{dC_s}{dx} = 0 & \text{Drying process} \end{cases} \quad (12)$$

3.3 数值计算与模型验证

由于 Crank-Nicolson 隐式差分格式具有稳定性好和精确度高的优点, 所以采用 Crank-Nicolson 隐式有限差分格式其水分和氯离子传输方程进行离散求解。将混凝土沿扩散方向等分为 M 份: i 为空间位置, 即 $i=1, 2, 3, \dots, M$; n 为时刻; τ 为时间步长; h 为空间步长。干湿循环作用下非饱和混凝土中水分和氯离子传输方程差分形式分别如下:

值得注意的是, 图 3 中侵入深度 10 mm 以后部分氯离子含量试验值与拟合结果有所偏差, 主要可能是由于干湿循环试验中会受到实际环境条件及滴定过程人为误差所引起试验结果的波动, 所以与数值计算中氯离子含量分布为平滑曲线的结果略有差异。

为了进一步对比分析非饱和混凝土氯离子传输模型的合理性, 选取文献[12, 23]的试验数据进行模型验证。试验方案和模型计算参数主要包括:

1) C40 混凝土: 孔隙率为 7.9%, 孔隙半径 10^{-7} m, 1 个循环周期干燥和湿润时间分别为 42 h 和 6 h ($\alpha_f=7.0:1.0$), 暴露时间为 30 d 和 60 d; $H_0=80\%$, $C_s=0.14\%$, $D_{\text{Cl}}=15.20 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 2) AAC 混凝土: 孔隙率为 8.32%, 孔隙半径 3×10^{-9} m, 暴露时间为 90 d, $C_s=0.679\%$, $D_{\text{Cl}}=0.480 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 暴露时间为 180 d, $C_s=0.590\%$, $D_{\text{Cl}}=0.396 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。混凝土氯离子分布的模拟计算结果与试验结果对比如图 4。由图 4 可见, 表层混凝土氯离子含量、传

表 6 非饱和混凝土氯离子传输模型计算参数

Table 6 Calculation parameters of chloride ion transport model in unsaturated concrete

$\alpha_f=I_d/I_w$	Concrete type	Average pore size $\times 10^{-9}$ /m	$\phi/\%$	$C_0/\%$	$C_s/\%$	$D_{\text{Cl}} \times 10^{-12}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
3.0:1.0	C50	51.90	8.85	0.08	0.75	7.54
3.0:1.0	AAC	24.20	6.84	0.09	0.76	3.06
85.4:1.0	C50	40.80	13.10	0.08	0.76	7.92
85.4:1.0	AAC	12.10	5.61	0.08	0.82	3.47

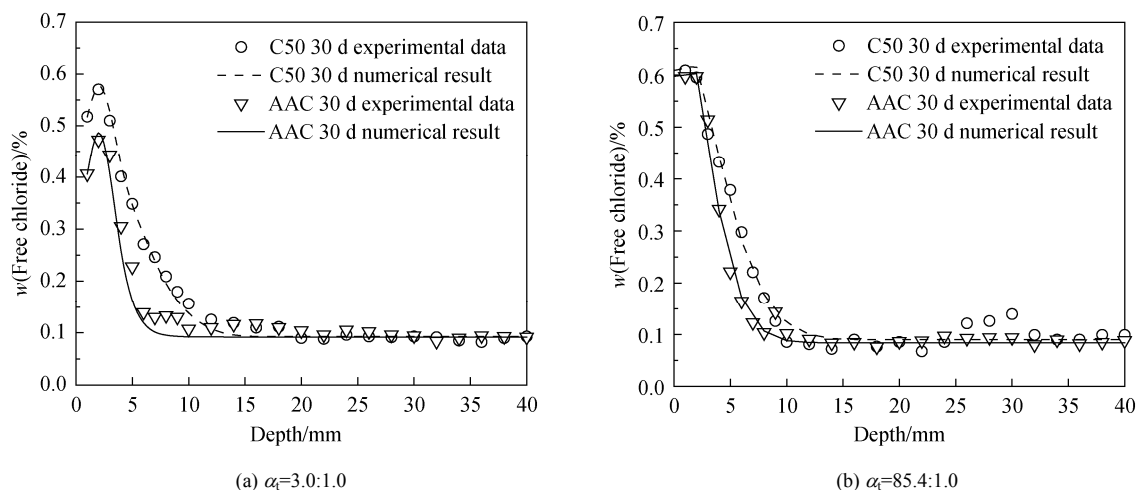


图3 干湿交替下氯离子含量试验与计算结果对比

Fig. 3 Comparison between experimental and simulated results of chloride content under drying-wetting cycles

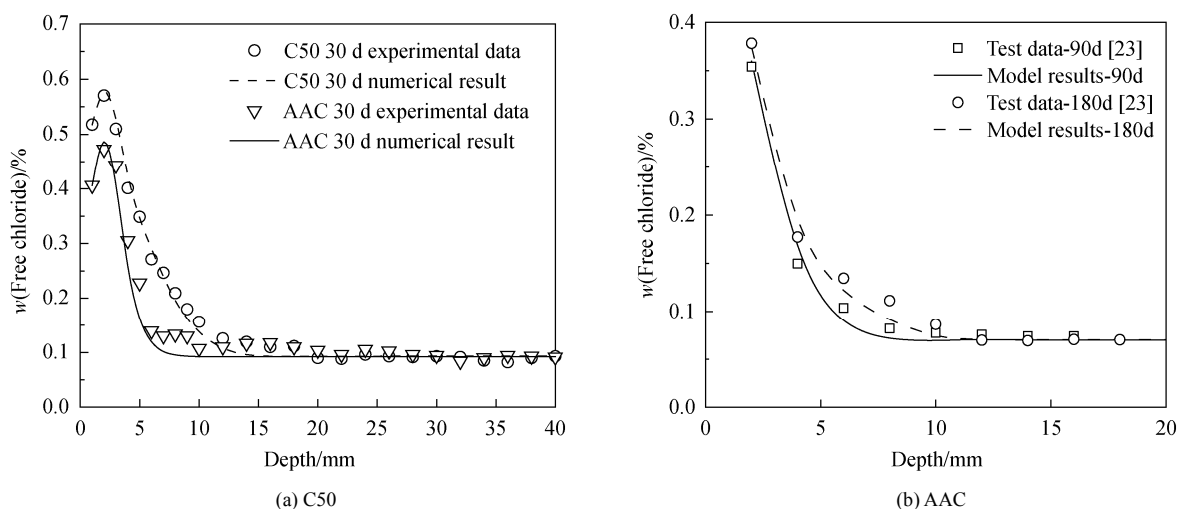


图4 文献[12, 23]中氯离子含量试验值与模型结果对比

Fig. 4 Comparison between model calculation and experimental results of chloride content from reference [12, 23]

输速率和混凝土内部氯离子含量分布的模拟计算结果与试验结果吻合度较好, 再次验证了所建立的非饱和状态下氯离子传输模型的有效性和合理性, 说明模型预测具有较高精度。

4 结论

1) 与 C50 混凝土相比, 碱激发混凝土表现出较好地抗氯盐侵蚀性能。主要是由于碱矿渣混凝土水化产物使其内部晶体胶结为整体, 形成致密的网状结构, 而 C50 混凝土界面区域疏松多孔, 孔隙率明显大于碱激发混凝土, 为氯离子侵入其内部提供了便利的通道。

2) 对于同一循环周期, 碱激发混凝土内自由氯离子含量随干湿循环时间比的增大先增加后降低, 且表面出现明显的氯离子浓度峰值现象。相同干湿

循环时间比条件下, 表面氯离子浓度随暴露时间的增加而增大, 而表观氯离子扩散系数却减小; 而相同暴露时间, 二者均随着干湿循环时间比的延长先增大后降低。

3) 干湿循环过程造成碱激发混凝土表层中氯离子的累积, 随着干湿循环时间比的提高, 氯离子对流区含量和侵入总量呈先升高后降低的趋势; 随着混凝土上内部孔隙初始饱和度的增大, 对流效应趋于显著, 氯离子侵入深度增大。

4) 结合水分扩散模型, 建立了考虑孔隙液饱和梯度和离子浓度梯度影响的干湿循环作用下氯离子传输模型。采用 Crank-Nicolson 有限差分法对其氯离子传输过程进行了数值求解, 并开展了干湿条件下非饱和混凝土中氯离子传输的数值分析, 证明了模型的有效性和适用性。

参考文献:

- [1] 刘国强. 碱激发矿渣对氯离子的固化机制研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
LIU Guoqiang. Study on mechanism of binding chloride ion in alkali-activated slag (in Chinese, dissertation). Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018.
- [2] AIKEN T A, KWASNY J, SHA W, et al. Mechanical and durability properties of alkali-activated fly ash concrete with increasing slag content[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 301: 124330.
- [3] WANG A, ZHENG Y, ZHANG Z, et al. The durability of alkali-activated materials in comparison with ordinary Portland cements and concretes: A review[J]. *Engineering*, 2020, 6(6): 695–706.
- [4] 鲍玖文, 魏佳楠, 张鹏, 等. 海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(5): 689–704.
BAO Jiuwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(5): 689–704.
- [5] 陈乔, 丛钢, 杨长辉. 碱矿渣混凝土氯离子渗透及钢筋锈蚀性能[J]. *混凝土*, 2009 (6): 59–61.
CHEN Qiao, CONG Gang, YANG Changhui. *Concrete* (in Chinese), 2009 (6): 59–61.
- [6] THUNUGUNTLA C S, RAO T D G. Effect of mix design parameters on mechanical and durability properties of alkali activated slag concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 193: 173–188.
- [7] LEE N K, LEE H K. Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste[J]. *Cem Concr Compos*, 2016, 72: 168–179.
- [8] 张健. 碱矿渣/粉煤灰水泥碳化、氯离子结合与抗硫酸盐侵蚀性能[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
ZHANG Jian. Carbonation, chloride binding and sulfate resistance of alkali-activated slag/fly ash cements (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2019.
- [9] MANGAT P S, OJEDOKUN O O, LAMBERT P. Chloride-initiated corrosion in alkali activated reinforced concrete[J]. *Cem Concr Compos*, 2020, 115: 103823.
- [10] 沈宝镜. 碱激发矿渣水泥抗海水侵蚀性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011.
SHEN Baojing. Study on the performance of alkali-activated slag cement under seawater corrosion (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [11] MA Q, NANUKUTTAN S V, BASHEER P, et al. Chloride transport and the resulting corrosion of steel bars in alkali activated slag concretes[J]. *Mater Struct*, 2015, 49(9): 1–15.
- [12] 张奕. 氯离子在混凝土中的输运机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
ZHANG Yi. Mechanics of chloride ions transportation in concrete (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [13] MUNDRA S, PRENTICE D P, BERNAL S A, et al. Modelling chloride transport in alkali-activated slags[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 130: 106011.
- [14] 张鹏, 庄智杰, 鲍玖文, 等. 人工模拟海洋潮汐区应变硬化水泥基复合材料抗氯盐侵蚀性能[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(1): 1–6+21.
ZHANG Peng, ZHUANG Zhijie, BAO Jiuwen, et al. *J Build Mater* (in Chinese), 2021, 24(1): 1–6+21.
- [15] T/CECS 762—2020. 混凝土结构耐久性室内模拟环境试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2020.
T/CECS 762—2020. Standard for Indoor Simulated Environmental Test Method of Concrete Structural Durability[S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2020.
- [16] GUNASEKARA C, LAW D, BHUIYAN S, et al. Chloride induced corrosion in different fly ash based geopolymer concretes[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 200: 502–513.
- [17] 李春秋, 李克非. 干湿交替下表层混凝土中氯离子传输: 原理、试验和模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4): 581–589.
LI Chunqiu, LI Kefei. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(4): 581–589.
- [18] LI K. Modeling hydroionic transport in cement-based porous materials under drying-wetting actions[J]. *J Appl Mechan*, 2013, 80(2): 0904.
- [19] VAN GENUCHTEN M T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1980, 44(5): 892–898.
- [20] BAROGHEL-BOUNY V, MAINGUY M, LASSABATERE T, et al. Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(8): 1225–1238.
- [21] 王立成, 鲍玖文. 干湿交替下开裂混凝土中水分传输的微观数值分析[J]. *水利学报*, 2016, 47(8): 986–995.
WANG Licheng, BAO Jiuwen. *J Hydraul Eng* (in Chinese), 2016, 47(8): 986–995.
- [22] MOHAMMED T U, HAMADA H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(9): 1487–1490.
- [23] 郑佳正. 碱激发混凝土配比及抗氯离子侵蚀性能研究[D]. 广州: 广州大学, 2019.
ZHENG Jiazheng. Study on mix proportions and chloride resistance of alkali-activated concrete (in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangzhou University, 2019.