

盐雾湿润-干燥循环作用下水泥砂浆氯离子扩散特性

元 强^{1,2}, 王玉曼^{1,2}, 张 凯^{1,2}, 张嘉嘉³, 饶惠明⁴, 陈其强⁴, 张 锋⁵, 张志鹏⁴

(1. 中南大学土木工程学院, 长沙 410075; 2. 高速铁路建造技术国家工程研究中心, 长沙 410075; 3. 山东中建城市发展有限公司, 济南 250014; 4. 东南沿海铁路福建有限责任公司, 福州 350013; 5. 中国铁路南昌局集团有限公司, 南昌 330002)

摘 要: 盐雾湿润-干燥循环作用下, 处于潮汐区、浪溅区、大气区等近海地区的海工混凝土耐久性加速劣化, 内部钢筋锈蚀风险增高。考虑配合比、干湿比和暴露时间等参数影响, 基于盐雾湿润-干燥循环试验, 结合分层磨粉-电位滴定的测试方法, 对近海环境水泥基材料中氯离子扩散规律展开研究。结果表明: 盐雾湿润-干燥循环作用下, 砂浆内氯离子的沉积与传输主要受干湿比、水胶比和暴露时间等影响, 其中, 水胶比的影响最为显著, 干湿比对其影响较小。氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 与有效扩散系数 D_{eff} 随着砂浆水胶比的增大而增加。提高粉煤灰掺量、增加干湿循环次数后, $C_{\max}$ 呈现典型先增高后降低的趋势。随着暴露时间的延长, D_{eff} 减小; 随着粉煤灰掺量的增加, D_{eff} 先增后减。选用较低水胶比混凝土, 引入粉煤灰可有效延缓氯离子的侵蚀速率, 进而提升结构的耐久性能。

关键词: 近海地区; 干湿循环; 氯离子传输; 有效扩散系数; 耐久性

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2805-09

网络出版时间: 2023-09-28



Chloride Diffusion Properties of Cement Mortar Under Salt Spray Wetting-Drying Cycle

YUAN Qiang^{1,2}, WANG Yuman^{1,2}, ZHANG Kai^{1,2}, ZHANG Jiajia³, RAO Huiming⁴, CHEN Qiqiang⁴,
ZHANG Feng⁵, ZHANG Zhipeng⁴

(1. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China; 2. National Engineering Research Center of High-speed Railway Construction Technology, Changsha 410075, China; 3. Shandong CSCEC Urban Development Co., Ltd, Jinan 250014, China; 4. Southeast Coastal Railway Fujian Co. Ltd., Fuzhou 350013, China; 5. China Railway Nanchang Group Co., Ltd., Nanchang 330103, China)

Abstract: The deterioration of the durability of marine concrete and the degree of corrosion of internal steel bars in the tidal, splash and atmospheric zones are often serious in salt spray wetting and drying cycle. The diffusion of chloride in cement-based materials was investigated at different parameters (*i.e.*, mix ratio, dry-wet ratio, and exposure time) by a cycle test of salt spray wetting and drying and a test method of layered grinding and potentiometric titration. The results show that the deposition and transport of chloride ions in mortar are primarily affected by salt spray wetting-drying cycle, dry-wet ratio, water-binder ratio, and exposure period. The influence of water-binder ratio is dominant, while the influence of dry-wet ratio is slight. The maximum concentration of chloride $C_{\max}$ and the effective chloride diffusion coefficient D_{eff} increase as water-binder ratio improves. $C_{\max}$ firstly increases and subsequently declines as fly ash amount and frequency of dry-wet cycles increase. D_{eff} decreases as exposure time increases. D_{eff} firstly increases and subsequently reduces as fly ash content increases. Low water-binder ratio and use of fly ash can effectively postpone chloride erosion, thereby enhancing the durability of structures.

Keywords: offshore; wet-dry cycle; chloride transport; effective diffusion coefficient; durability

近年来, 伴随着“海洋强国”战略的提出与实施, 海洋工程设施已成为我国工程建设的主战场之一。大量室内试验与现场调研结果表明, 相较于完

全浸没于海水中的钢筋混凝土构件, 处于潮汐区、浪溅区、大气区的海工混凝土的劣化和内部钢筋锈蚀程度常更为严峻^[1-2]。其中, Moreno 等^[3]对地中

收稿日期: 2023-07-28。 修订日期: 2023-08-24。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB2602604)。

第一作者: 元 强(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-28. Revised date: 2023-08-24.

First author: YUAN Qiang (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuanqiang@csu.edu.cn

海沿岸一钢筋混凝土结构的劣化特征进行了调研,发现结构内部钢筋的横截面积减小明显,氯离子平均含量最高可达混凝土质量的 0.7%。究其根本应为干湿循环作用下,干燥阶段混凝土表层处水分蒸发散失,混凝土表层积聚了大量氯离子,润湿阶段离子溶入孔溶液,循环往复,导致混凝土孔溶液的氯离子含量快速增加^[4]。同时,相较于饱和条件下,干湿循环加速了混凝土内氧气的渗入,进而为钢筋锈蚀创造条件^[5]。因此,探明近海地区干湿循环作用下混凝土内氯离子渗透与扩散规律与钢筋锈蚀行为,建立近海地区混凝土耐久性能提升技术,对实现近海地区混凝土结构长期安全高效服役影响深远。

干湿循环作用下,水泥基材料内氯离子的传输方式以毛细吸附、对流和扩散为主^[6]。当环境相对湿度较高时,混凝土表层干孔在与氯化钠溶液接触的瞬間快速将其吸入;随后,伴随着外部环境相对湿度的降低,液态水蒸发导致氯离子在表层积聚^[7]。持续的干湿循环导致氯离子在混凝土内的含量分布逐渐呈现“the two-zone profile”特征,即氯离子含量在表层对流区与深层扩散区交界处达到峰值。为探明不同干湿循环环境下混凝土内部氯离子含量的分布特征,国内外学者基于“分层磨粉+电位滴定”测试方法^[8],对氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 和对流区深度 Δx 的变化规律展开系列深入研究。研究发现,对流区存在前提下,磨粉精度为影响 Δx 准确性的关键因

素。且氯离子含量分布图随着磨粉精度的增高而精确,所得 $C_{\max}$ 和 Δx 数值可靠性越高^[9–11]。此外,不同干湿比、循环次数、材料组成等条件下,水泥基材料内氯离子侵蚀特征差异较大。然而,近海地区干湿循环作用下,有关干湿比、混凝土配合比和暴露时间等参数对混凝土内氯离子沉积量分布特征、氯离子峰值浓度和扩散系数的演变规律等方面的研究目前仍显不足,亟需展开深入研究。

本工作以盐雾环境的干湿循环作用下水泥基材料中氯离子的传输特性为研究对象,考虑配合比、干湿比和暴露时间等参数影响,基于盐雾湿润–干燥循环试验方法,揭示了湿润和干燥阶段下混凝土表层氯离子积聚规律,并探讨了不同参数影响下氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 和氯离子扩散系数 D_{eff} 等参数的变化特征。

1 实验

1.1 材料

所选水泥为 P.I. 42.5 硅酸盐水泥,产自抚顺水泥股份有限公司,其化学组成见表 1。粉煤灰为二级粉煤灰,产自新源粉煤灰再生利用有限公司(国电九江发电厂),其主要性能指标满足 GB/T 8076—2008 相关要求。选用闽侯河砂为细骨料,长沙市政自来水为拌合用水。此外,除拌合用水外的试验用水由 AXLB1020-2 型超纯水机(产自阿修罗科技发展有限公司)制备得到。

表 1 水泥的化学组成
Table 1 Chemical compositions of cement

w/%

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	LOI	CaO
63.41	20.08	5.09	2.06	3.81	3.20	0.61	1.72	63.41

w—Mass fraction.

1.2 样品制备

考虑砂浆水胶比与粉煤灰掺量影响,设计了 6 种砂浆配比,配比设计详见表 2 (以胶凝材料用量为

100 g 为例)。其中,主要选取 3 种砂浆水胶比,即 0.56, 0.46 与 0.36; 3 种粉煤灰(FA)掺量,即 20%, 30%与 40%。另外,各组试件砂胶比均为 2.0。

所成型的砂浆试件尺寸均为 40 mm×40 mm×40 mm (每组 3 个相同试件)。带模养护阶段,使用塑料薄膜密封试件表面,以避免试件表面水分散失。24 h 后拆除模板,并将试件置于养护箱内(温度(20±1)℃,相对湿度: >90%)养护 28 d。养护结束后,为排除基体初始饱和度差异对氯离子传输行为的影响,需对所有试件进行真空饱水与表面密封。其操作步骤为: 1) 将试件置于 60℃烘箱中烘干至质量恒定,记录其干燥质量 m_0 ; 2) 将试件转入真空饱水桶内,抽真空后静置 3 h; 3) 打开阀门使去离子水进入真

表 2 砂浆试件配合比

Table 2 Mix proportions of cement mortar

Sample	m/g			
	Cement	Fly ash (FA)	Water	Sand
W1	100	0	0.56	200
W2	100	0	0.46	200
W3	100	0	0.36	200
F1	80	20	0.36	200
F2	70	30	0.36	200
F3	60	40	0.36	200

空桶内至完全没过试件，关闭阀门静置 1 h；4) 再次打开阀门使空气进入至桶内恢复大气压，静置 12 h，测试试件饱水质量 m_1 ；5) 使用石蜡密封试件除暴露面外的 5 个面，以保证离子和水分间仅存在单向传输。基于前述所测结果，确定基体的水吸附孔隙率 P_c ：

$$P_c = \frac{m_1 - m_0}{\rho}$$

(1)

其中： P_c 为水吸附孔隙率， cm^3 ； ρ 为水的密度， g/cm^3 。

1.3 测试方法

本次试验中，一次完整的干湿循环持续时间为 48 h。本次试验主要选取了 4 种干湿制度，其润湿/干燥时间分别为 24/24、12/36、6 h/42 h 与 4 h/44 h。其中，利用干燥试验箱模拟干燥环境，利用盐雾试验箱(海水中一般氯盐含量为 3%~5%，采用 5%的 NaCl 溶液)模拟盐雾湿润环境。另一方面，为探明暴露时间对混凝土中氯离子传输行为的影响，以 8 次

干湿循环作为 1 个试验周期，每个试件分别进行 4 个周期的测试。本次试验拟采取的试验方案与试件编号见表 3。试件编号主要由 3 部分组成，即：A-B-C，其中 A 表示暴露时间，B 为干湿比，C 为试件的配比方案。

基于分层磨粉-电位滴定的测试方法量测氯离子含量分布规律。为降低磨粉厚度进而提升氯离子含量分布测试精度，利用精密数控机床对砂浆试件表层 8 mm 进行分层磨粉，保持每层厚度为 0.5 mm。将样品粉末过 80 μm 筛后，放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱干燥至恒重；称取 2 g 放入烧杯，并加入 50 mL 去离子水，在振荡器上充分振荡后静置并过滤。进一步，选用雷磁 ZDJ-4A 型滴定仪，利用 0.01 mol/L 的硝酸银溶液对过滤液进行滴定。通过消耗硝酸银溶液的体积计算确定不同深度处氯离子含量，即自由(水溶性)氯离子含量(用砂浆质量分数表示)。

表 3 试件设计方案
Table 3 Design of testing specimens

Cyclic number	Dry/wet ratio	Sample No.					
		W5	W4	W3	F2	F3	F4
8 cycles	24:24			24-1-W3			
	36:12			12-1-W3			
	42:6			6-1-W3	6-1-F2	6-1-F3	6-1-F4
	44:4			4-1-W3			
16 cycles	24:24			24-2-W3			
	36:12			12-2-W3			
	42:6			6-2-W3	6-2-F2	6-2-F3	6-2-F4
	44:4			4-2-W3			
24 cycles	24:24			24-3-W3			
	36:12			12-3-W3			
	42:6			6-3-W3	6-3-F2	6-3-F3	6-3-F4
	44:4			4-3-W3			
32 cycles	24:24	24-4-W5	24-4-W4	24-4-W3	24-4-F2	24-4-F3	24-4-F4
	36:12	12-4-W5	12-4-W4	12-4-W3	12-4-F2	12-4-F3	12-4-F4
	42:6	6-4-W5	6-4-W4	6-4-W3	6-4-F2	6-4-F3	6-4-F4
	44:4	4-4-W5	4-4-W4	4-4-W3	4-4-F2	4-4-F3	4-4-F4

Note: 24-1-W3 means explore for 24 h, dry/wet ratio as 1, W3 as mix proportion in Table 2.

2 结果与讨论

2.1 氯离子沉积量分布特征

图 1 为不同干湿循环试验周期下，砂浆试件内部的氯离子沉积量分布。由图 1 可见，首次干湿循环周期内，砂浆表层即已出现明显氯离子积聚现象。特别是，在距离暴露面 0.5~2.0 mm 深度范围内，氯

离子沉积量增长尤为显著。同时，伴随着干湿循环次数的增加，砂浆试件表层氯离子沉积量增长明显，且积聚量增长速率随循环次数的增加而加快。其中，对于编号为 24-4-W4 的试件，经历 1 个循环周期后，距砂浆暴露面 1.0 mm 处氯离子沉积量为 0.138%；在经历 3 个循环周期后，该处氯离子沉积量高达 0.613%，约为前者的 4.44 倍。另一方面，伴随着干

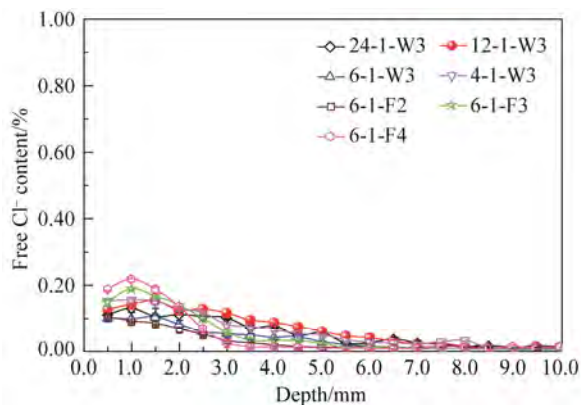
湿循环次数的增加, 氯离子扩散深度亦逐步增大。

图2为经历4个周期的干湿循环试验后, 距暴露面不同深度处氯离子沉积量分布。由图2可见, 对于不同砂浆配合比与不同暴露条件的试件, 砂浆试件内氯离子沉积量分布规律类似, 均伴随着距暴露面距离的增大而逐步递减。例如: 对于编号为12-1-W3的试件, 4个周期的干湿循环后, 距暴露面

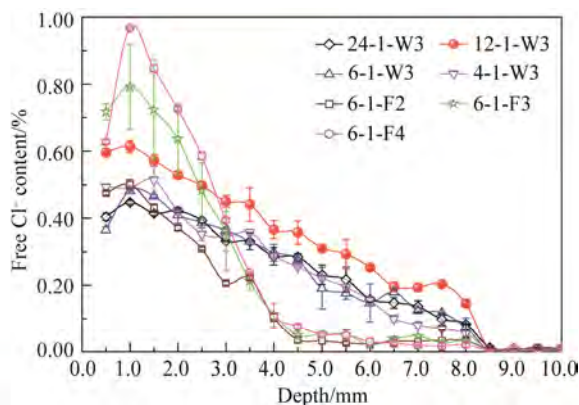
1.0 mm深度处试件的氯离子沉积量为1.336%, 分别约为距暴露面4.0 mm与8.0 mm深度处氯离子沉积量(分别为0.738%与0.409%)的1.81倍与3.27倍。

2.2 氯离子峰值浓度 $C_{\max}$

不同工况下氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 汇总于表4。由表4可知, 氯离子峰值浓度受外部环境、材料配合比与暴露时间等因素影响较为显著。



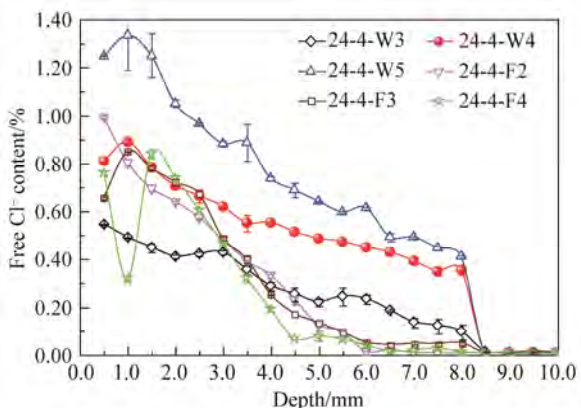
(a) First cycle



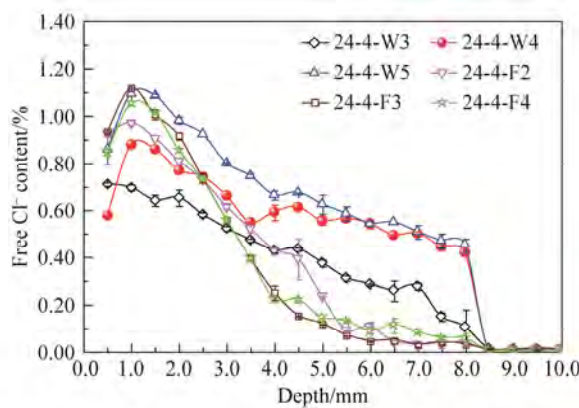
(b) Third cycle

图1 不同循环周期后氯离子沉积量分布特征

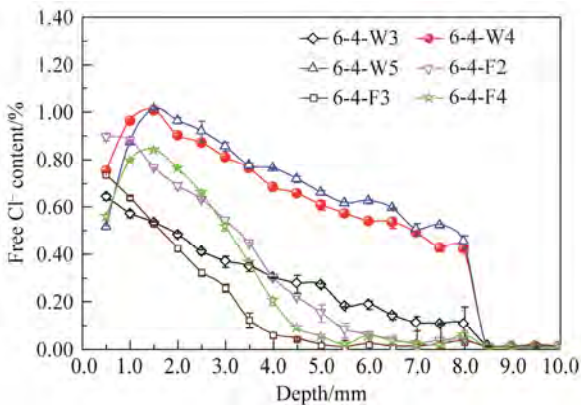
Fig. 1 Distribution characteristics of chloride deposition after different cycle periods



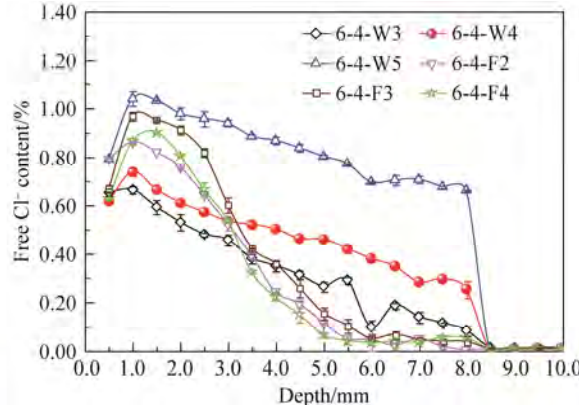
(a) Dry/wet ratio is 24:24



(b) Dry/wet ratio is 36:12



(c) Dry/wet ratio is 42:6



(d) Dry/wet ratio is 44:4

图2 周期4循环后氯离子沉积量分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of chloride deposition after 4 cycles

表 4 $C_{\max}$ 试验结果
Table 4 Test results of $C_{\max}$

Cyclic number	Dry/wet ratio	Mix proportions					
		W5	W4	W3	F2	F3	F4
8	24:24			0.126			
	36:12			0.149			
	42:6			0.100	0.101	0.186	0.215
	44:4			0.152			
16	24:24			0.387			
	36:12			0.435			
	42:6			0.424	0.454	0.382	0.709
	44:4			0.394			
24	24:24			0.447			
	36:12			0.613			
	42:6			0.482	0.501	0.792	0.968
	44:4			0.514			
32	24:24	1.336	0.891	0.545	0.994	0.851	0.842
	36:12	0.879	1.096	0.711	0.971	1.054	1.117
	42:6	1.011	1.006	0.642	0.895	0.735	0.840
	44:4	1.041	0.739	0.665	0.863	0.968	0.902

图 3 为砂浆水灰比对氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 的影响规律。由图 3 可见, 氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 随砂浆水灰比的增大而升高。其中, 干湿比为 36:12、干湿循环次数为 32 次条件下, 当砂浆水灰比由 0.36 增至 0.46 与 0.56 后, 试件 $x=\Delta x$ (x 为距暴露面距离, Δx 为对流区深度) 处氯离子峰值浓度分别增长了 23.6% 和 54.1%。不同水灰比试件暴露于盐雾环境下的面积相同, 水灰比的不同导致孔隙率的差异。例如, 文献[12]研究发现, 当砂浆水灰比从 0.36 增加至 0.46 与 0.56 后, 其总孔隙率分别增大约 23.2% 与 69.2%。盐雾作用下, 孔隙率越大的试件可吸收越多的盐溶液, 导致氯离子峰值浓度越高。

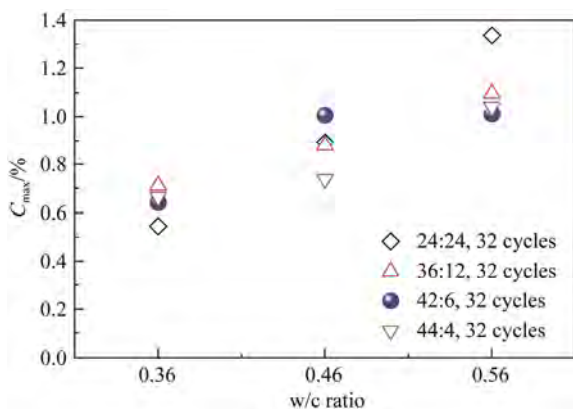


图 3 砂浆水灰比与氯离子峰值浓度关系曲线

Fig. 3 Relationship curves between w/c ratio of cement mortar and peak chloride concentration

图 4 为粉煤灰(FA)掺量对氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 的影响规律。由图 4 可见, 伴随着 FA 掺量的增加, 氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 呈现典型先增高后降低的趋势。以干湿比为 44:4、干湿循环次数为 32 次工况为例, 当砂浆内 FA 掺量由 0 分别增长至 20% 砂浆、30% 砂浆与 40% 砂浆后, 试件 $x=\Delta x$ 处氯离子峰值浓度分别增长了 29.7%、45.6% 和 35.6%。掺入 FA 后, 砂浆的孔隙结构细化, 总孔隙率与平均孔径均显著降低, 氯离子结合能力增强[13]。另一方面, 伴随着 FA 掺量的进一步增大, FA 内较高含量的铝相与基体内的 Cl 结合并生成 Friedel's 盐, 进而降低自由氯离子的含量[14]。

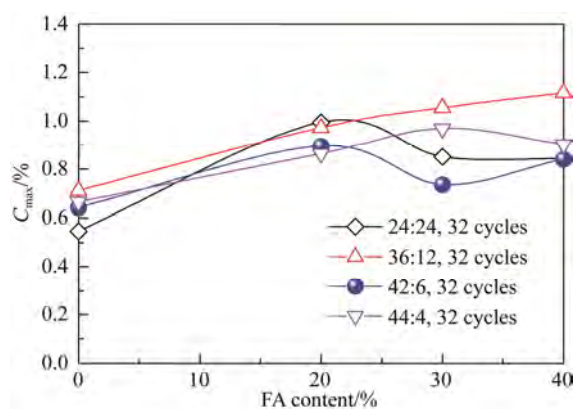


图 4 FA 掺量与氯离子峰值浓度关系曲线

Fig. 4 Relationship curves between FA content and peak chloride concentration

图 5 为干湿比对基体内氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 的影响规律。由图 5 可见, 干湿比例对氯离子峰值浓度影响程度小于水灰比的影响, 呈现出随干湿比增大, 氯离子峰值浓度先略微增大后略微降低的趋势。与现有研究结论相一致[15], 干湿比为 3:1 (干燥 36 h, 湿润 12 h) 工况下, 氯离子峰值浓度最大。由于水泥基材料是亲水性材料, 盐雾接触水泥基材料表面, 盐溶液会立即通过毛细管作用吸入未饱和的材料内部。盐溶液吸入的速率取决于材料内部的饱水度, 伴随着干燥时间的增长, 砂浆表层干燥程度加剧, 毛细孔压力增大, 促使其在湿润过程中氯离子的侵入速率加快[16], 由此, 对流区处的氯离子峰值浓度随干燥时间的延长而增加。相较于水分散失速率, 多孔材料的水分吸收速率更高, 较短湿润时间即可保证砂浆表层孔隙达到饱和, 进而抑制外界氯盐溶液进一步渗入。然而, 干燥时间过长, 湿润过程中试件与氯盐溶液的接触时间缩短, 试件表面孔隙未达饱和即进行干燥状态。由此, 当干燥时长大于 36 h

后, 氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 随干燥时长的增加呈下降趋势。

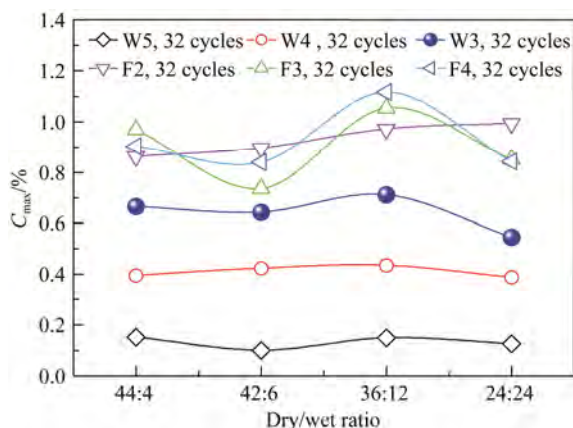


图5 干湿比与氯离子峰值浓度关系曲线

Fig. 5 Relationship curves between dry/wet ratio and peak chloride ion concentration

图6为暴露时间对基体内氯离子峰值浓度 $C_{\max}$ 的影响规律。由图6可见, 当干湿循环次数少于8次时, 由于暴露时间较短, 仅有少量氯盐溶液侵入试件表层, 对流区尚未形成。故在此阶段内氯离子峰值浓度增长并不显著。但随着循环次数的不断增大, 基体内氯离子峰值浓度逐渐增加。显然, 暴露时间越长, 试件表层吸收的盐溶液越多, 氯离子峰值浓度就越高。

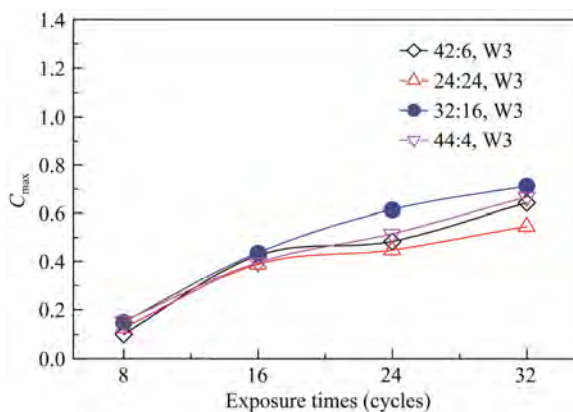


图6 暴露时间与氯离子峰值浓度关系曲线

Fig. 6 Relationship curves between exposure time and peak chloride concentration

2.3 氯离子有效扩散系数 D_{eff}

基于菲克定律的氯离子扩散方程, 可对氯离子浓度分布曲线进行拟合, 得到有效扩散系数和表面氯离子浓度, 氯离子扩散方程可表示为:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}} \cdot t}} \right) \right] \quad (2)$$

式中: D_{eff} 为氯离子有效扩散系数, 单位为 mm^2/d ; C_0 为初始氯离子浓度, 单位为%; t 为暴露时间, 单位为 d 。

有效氯离子扩散系数拟合方法为^[17]: 首先, 删除氯离子含量上升阶段(即 $x < \Delta x$ 段)的数据; 随后, 基于扩散方程(2), 以氯离子浓度峰值 Δx 为零点, 对氯离子含量下降段(即 $x > \Delta x$ 段)进行拟合分析, 并给出氯离子有效扩散系数 D_{eff} 和表面氯离子浓度 C_s 的预测值。基于所述预测方法所得结果及其与试验结果的相关性系数汇总于表5。由表5可知, 所述方法所得结果相关系数 R^2 均高于0.95, 具有良好相关性, 扩散方程(2)可用于描述干湿交替下水泥基材料内氯离子沉积分布特征。

图7为砂浆水灰比对氯离子有效扩散系数 D_{eff} 的影响规律。由图7可见, 随着水灰比的增大, 氯离子有效扩散系数 D_{eff} 升高。干湿比为36:12, 32次干湿循环工况下, 砂浆水灰比由0.36增至0.46与0.56后, 试件的氯离子有效扩散系数分别增长了27.5%与85.9%。原因分析: 伴随着水泥水胶比的增大, 砂浆试件孔隙率增大, 试件的氯离子有效扩散系数增大。由此可知, 低水胶比的混凝土可显著改善材料的孔隙特征, 降低盐雾环境下氯离子表层沉积, 并显著降低有害介质的侵蚀速率, 从而提升混凝土结构的耐久性能。

图8为FA掺量对氯离子有效扩散系数 D_{eff} 的影响规律。由图8可见, 相较于未掺FA的试件, 掺入FA试件的氯离子扩散系数 D_{eff} 大幅降低。其中, 不同干湿比条件下, 当试件内FA掺量由0增至30%掺量后, 各组试件氯离子扩散系数的降幅均大于50%, 最高可达70%。这是由于FA颗粒尺寸较细, 较低FA掺量情况下, 骨料及细集料间的空隙被填充, 水泥基材料的密实程度改善^[18]。但在较高FA掺量条件下(30%~40%), 由于FA的微填料效应和火山灰反应有限, 水泥水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量较少, 砂浆内部大量未水化的掺和料颗粒在内外介质对流中被带出, 砂浆孔隙率增大^[19-20]。由此, 部分砂浆试件的抗氯离子渗透性能出现小幅增长, 但其有效扩散系数始终低于未掺FA试件的30%。

图9为干湿比对氯离子有效扩散系数 D_{eff} 的影响规律。由图9可见, 不同干湿比条件下, 砂浆试件经历相同次数干湿循环后其氯离子扩散系数间略有差异。其中, 干湿比为24:24与36:12工况下, 砂浆氯离子有效扩散系数略高于干湿比为42:6与44:4的工况。产生上述现象原因分析: 氯离子扩散区域

表 5 计算结果
Table 5 Calculation results

Cyclic number	Specimen No.	D_{eff}	C_s	R^2
8	24-1W3	0.575	0.126	0.958
	12-1W3	0.471	0.149	0.989
	6-1W3	0.228	0.100	0.959
	4-1W3	0.436	0.152	0.974
	6-1-F2	0.213	0.101	0.960
	6-1-F3	0.145	0.186	0.982
	6-1-F4	0.073	0.215	0.974
16	24-2-W3	0.445	0.387	0.985
	12-2-W3	0.448	0.435	0.940
	6-2-W3	0.338	0.424	0.996
	4-2-W3	0.187	0.394	0.968
	6-2-F2	0.079	0.454	0.994
	6-2-F3	0.110	0.382	0.983
	6-2-F4	0.038	0.709	0.990
24	24-3-W3	0.375	0.447	0.968
	12-3-W3	0.386	0.613	0.991
	6-3-W3	0.307	0.482	0.978
	4-3-W3	0.179	0.514	0.964
	6-2-F2	0.069	0.501	0.973
	6-2-F3	0.062	0.792	0.973
	6-2-F4	0.056	0.968	0.983
32	24-4-W3	0.282	0.545	0.965
	24-4-W4	0.383	0.891	0.879
	24-4-W5	0.283	1.336	0.942
	24-4-F2	0.081	0.994	0.982
	24-4-F3	0.078	0.851	0.969
	24-4-F4	0.038	0.842	0.986
32	12-4-W3	0.348	0.711	0.960
	12-4-W4	0.444	1.096	0.955
	12-4-W5	0.647	0.879	0.874
	12-4-F2	0.099	0.971	0.970
	12-4-F3	0.063	1.054	0.970
	12-4-F4	0.062	1.117	0.985
32	6-4-W3	0.189	0.642	0.988
	6-4-W4	0.419	1.006	0.963
	6-4-W5	0.583	1.011	0.967
	6-4-F2	0.108	0.895	0.962
	6-4-F3	0.045	0.735	0.989
	6-4-F4	0.042	0.840	0.971
32	4-4-W3	0.220	0.665	0.959
	4-4-W4	0.515	0.739	0.981
	4-4-W5	1.864	1.041	0.964
	4-4-F2	0.105	0.863	0.917
	4-4-F3	0.123	0.968	0.898
	4-4-F4	0.066	0.902	0.935

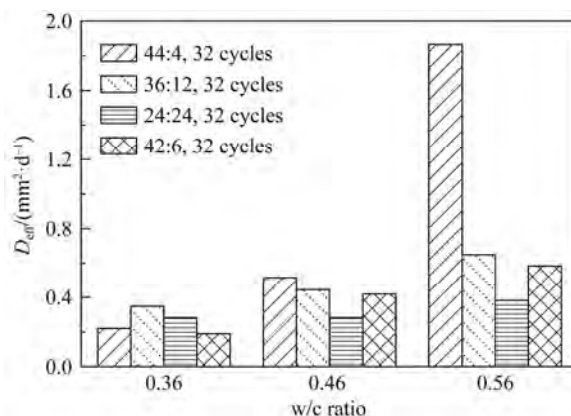


图 7 砂浆水灰比与氯离子有效扩散系数关系曲线

Fig. 7 Relationship between w/c of cement mortar and effective diffusion coefficient of chloride

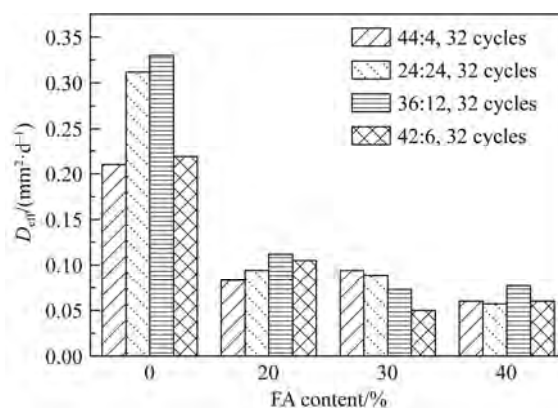


图 8 FA 掺杂量与氯离子有效扩散系数关系曲线

Fig. 8 Relationship between FA content and effective diffusion coefficient of chloride

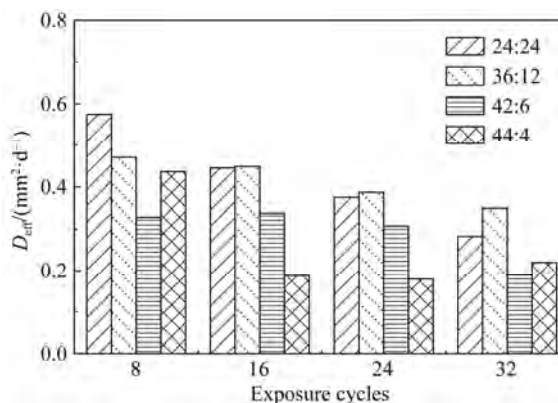


图 9 干湿比与氯离子有效扩散系数关系曲线

Fig. 9 Relationship between dry/wet ratio and effective diffusion coefficient of chloride

主要分布于 $x > \Delta x$ 范围内, 上述范围受外部环境变化影响并非显著, 故不同工况下砂浆氯离子有效扩散系数间差异较小。

图 10 为暴露时间对氯离子有效扩散系数 D_{eff} 的影响规律。由图 10 可见, 伴随着暴露时间的延长, 由于孔隙溶液内自由氯离子不断被固化, 砂浆试件氯离子有效扩散系数逐渐降低。其中, 对于水胶比为 0.36, FA 掺量为 30% 的试件, 当经历 8 次干湿循环作用后, 其氯离子有效扩散系数为 $0.145 \text{ mm}^2/\text{d}$; 但在经历 24 次干湿循环作用后, 该试件的氯离子有效扩散系数降至 $0.062 \text{ mm}^2/\text{d}$, 仅为前者的 42.76%。这说明试件暴露在盐雾环境下的早期, 氯离子容易渗入试件, 氯离子渗入试件内部的速率随着时间的延长而减慢。

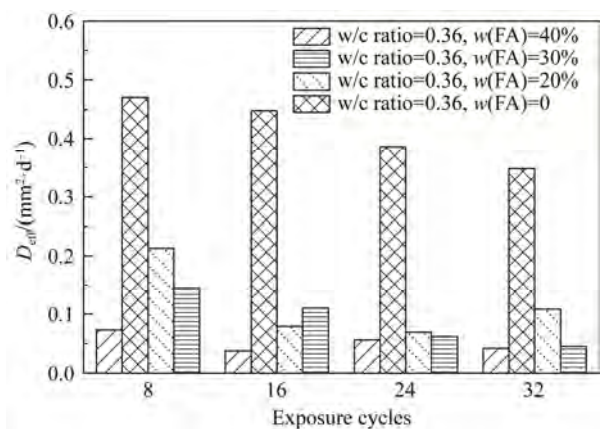


图 10 暴露时间与氯离子有效扩散系数关系曲线

Fig. 10 Relationship between exposure time and effective diffusion coefficient of chloride

3 结论

基于盐雾湿润–干燥循环试验, 结合分层磨粉–电位滴定的测试方法, 对盐雾环境的干湿循环作用下水泥基砂浆氯离子扩散规律展开研究, 得出以下主要结论:

1) 干湿比、水胶比和暴露时间均对盐雾湿润–干燥循环作用下氯离子的沉积与传输具有一定影响, 其中, 水胶比的影响最为显著, 干湿比的影响最小。

2) 氯离子峰值浓度 C_{max} 受外部环境、材料配合比与暴露时间等参数影响较为显著。随着砂浆水灰比的增大, C_{max} 增大。随着 FA 掺量的提高、干湿循环次数的增多, C_{max} 呈现典型先增高后降低的趋势。干湿比对 C_{max} 影响较小。

3) 有效氯离子扩散系数 D_{eff} 随着水胶比的减小而显著减小, 随暴露时间的延长而减小, 随粉煤灰掺量的增加先增后减, 与干湿比的相关性不大。

4) 低水胶比和掺入粉煤灰可显著延缓盐雾环境中氯离子的侵入速度, 进而改善混凝土结构的耐久性能。

参考文献:

- [1] WU L J, LI W, YU X N. Time-dependent chloride penetration in concrete in marine environments[J]. Constr Build Mater, 2017, 152: 406–413.
- [2] BOURREAU L, GAILLET L, BOUTELLER V, et al. Spatial identification of exposure zones of concrete structures exposed to a marine environment with respect to reinforcement corrosion[J]. Struct Infrastruct Eng, 2020, 16(2): 346–354.
- [3] ZHUANG X Y, CHEN L, KOMARNENI S, et al. Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications[J]. J Clean Prod, 2016, 125: 253–267.
- [4] MORENO J D, BONILLA M, ADAM J M, et al. Determining corrosion levels in the reinforcement rebars of buildings in coastal areas: A case study in the Mediterranean coastline[J]. Constr Build Mater, 2015, 100: 11–21.
- [5] HUET B, L'HOSTIS V, SANTARINI G, et al. Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree[J]. Corros Sci, 2007, 49(4): 1918–1932.
- [6] 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.
- [7] 杨绿峰, 蔡荣, 余波. 海洋大气区混凝土表面氯离子浓度的形成机理和多因素模型[J]. 土木工程学报, 2017, 50(12): 46–55.
YANG Lufeng, CAI Rong, YU Bo. China Civ Eng J (in Chinese), 2017, 50(12): 46–55.
- [8] 刘诗群, 孙丛涛, 牛获涛. 钢筋腐蚀临界氯离子浓度研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 83–91.
LIU Shiqun, SUN Congtao, NIU Dita. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2014, 33(1): 83–91.
- [9] SHAO W, LI J P, LIU Y. Influence of exposure temperature on chloride diffusion into RC pipe piles exposed to atmospheric corrosion[J]. J Mater Civ Eng, 2016, 28(5): 04016002.
- [10] ROY S K, NORTHWOOD D O. Chloride ingress in concrete as measured by field exposure tests in the atmospheric, tidal and submerged zones of a tropical marine environment[J]. Cem Concr Res, 1993, 23(6): 1289–1306.
- [11] SAFEHIAN M, RAMEZANIANPOUR A A. Assessment of service life models for determination of chloride penetration into silica fume concrete in the severe marine environmental condition[J]. Constr Build Mater, 2013, 48: 287–294.
- [12] 张嘉嘉. 近海地区盐雾环境下混凝土表层氯离子沉积与传输研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
ZHANG Jiajia. Chloride accumulation and penetration into concrete under marine aerosols in the coastal region (in Chinese, dissertation). Changsha: Central South University of Technology, 2023.
- [13] BODDY A, HOOTON R D, GRUBER K A. Long-term testing of the chloride-penetration resistance of concrete containing high-reactivity

- metakaolin[J]. *Cem Concr Res*, 2001, 31(5): 759–765.
- [14] 张腾腾, 王传林, 张宇轩, 等. 粉煤灰掺量对海水海砂高性能混凝土性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(5): 1677–1688.
- ZHANG Tengting, WANG Chuanlin, ZHANG Yuxuan, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2022, 41(5): 1677–1688.
- [15] 鲍玖文, 张心钰, 张鹏, 等. 干湿交替作用下碱激发混凝土氯盐侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1607–1615.
- BAO Jiuwen, ZHANG Xinyu, ZHANG Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1607–1615.
- [16] 元强. 水泥基材料中氯离子传输试验方法的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- YUAN Qiang. *Fundamental studies on test methods for the transport of chloride ions in cementitious materials (in Chinese, dissertation)*. Changsha: Central South University, 2009.
- [17] ANDRADE C, CLIMENT M A, VERA G. Procedure for calculating the chloride diffusion coefficient and surface concentration from a profile having a maximum beyond the concrete surface[J]. *Mater Struct*, 2015, 48(4): 863–869.
- [18] LIU J, QIU Q W, XING F, et al. Permeation properties and pore structure of surface layer of fly ash concrete[J]. *Materials*, 2014, 7(6): 4282–4296.
- [19] LU C H, GAO Y A, CUI Z W, et al. Experimental analysis of chloride penetration into concrete subjected to drying–wetting cycles[J]. *J Mater Civ Eng*, 2015, 27(12): 04015036.
- [20] 杨燕, 谭康豪, 覃英宏. 混凝土内氯离子扩散影响因素的研究综述[J]. *材料导报*, 2021, 35(13): 13109–13118.
- YANG Yan, TAN Kanghao, QIN Yinghong. *Mater Rep (in Chinese)*, 2021, 35(13): 13109–13118.