

复杂氯盐溶液和冻融循环作用下混凝土的氯离子扩散行为

陈浩宇¹, 李美丹², 余红发³, 曹忠露¹, 张鹏¹

(1. 中交天津港湾工程研究院有限公司, 天津 300222; 2. 天津市交通科学研究院, 天津 300300;
3. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 对青海盐湖浸泡 1 425 d 的普通混凝土(OPC)、高强混凝土(HSC)、高性能混凝土(HPC)、钢纤维增强高性能混凝土(SFRHPC)、高强高弹模聚乙烯纤维增强高性能混凝土(PFRHPC)采用化学分析方法定量分析其氯离子含量。结果表明:普通混凝土结构疏松,氯离子易于进入其中,氯离子含量较多;高强和高性能混凝土结构致密,氯离子不易进入其中,氯离子含量较少。高强和高性能混凝土对氯离子侵蚀有较好的抵抗作用。

关键词: 氯盐溶液; 冻融循环; 钢纤维; 化学分析

中图分类号: U654 文献标志码: A 文章编号: 2095-7874(2018)05-0032-04

doi: 10.7640/zggwjs201805008

Chloride diffusion behavior of concrete under complex chloride solution and freeze-thaw cycle

CHEN Hao-yu¹, LI Mei-dan², YU Hong-fa³, CAO Zhong-lu¹, ZHANG Peng¹

(1. CCCC Tianjin Port Engineering Institute Co., Ltd., Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Transportation Research Institute, Tianjin 300300, China; 3. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nangjing, Jiangsu 210016, China)

Abstract: We used chemical analysis method for ordinary concrete (OPC), high strength concrete (HSC), high performance concrete (HPC), steel fiber reinforced high performance concrete (SFRHPC), high strength high elastic modulus polyethylene fiber reinforced high performance concrete (PFRHPC), which are immersed in Qinghai salt lake for 1 425 d, and quantitatively analyzed the chloride ion content. The results show that the structure of ordinary concrete is loose, the chloride ion is easy to enter, and the content of chloride ion is high, the structure of high strength and high performance concrete is dense, the chloride ion is not easy to enter, and the content of chloride ion is low. High strength and high performance concrete have better resistance to chloride ion erosion.

Key words: chloride solution; freeze-thaw cycle; steel fiber; chemical analysis

0 引言

余红发等^[1]推导出综合考虑混凝土氯离子结合力、氯离子扩散系数的时间依赖性和混凝土结构微缺陷影响的新扩散方程:
$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{kD_0 t_0^m}{1+R} \cdot t^{-m} \cdot \frac{\partial^2 C_t}{\partial x^2}$$
。这个新扩散理论模型可以用来预测混凝土结构在海洋、除冰盐、盐湖环境中的使用寿命。模型中

R 表示混凝土的氯离子结合能力, $R = \frac{\partial C_b}{\partial C_t}$ 。式

中: C_b 为混凝土中结合氯离子浓度; C_f 为混凝土中自由氯离子浓度; C_t 为混凝土中总氯离子浓度。测试氯离子在混凝土中的渗透性的方法有很多种。Whiting^[2]首先提出了应用直流电的测量方法, 被 ASTM 建议作为标准方法^[3]。史美伦等^[4]在 ASTM 建议的标准上进行修改, 又得到 3 种测定氯离子在混凝土中渗透性的电化学方法。其后, 各种电化学方法相继提出^[5-7]。但这些方法仅定性地分析混

收稿日期: 2018-03-01 修回日期: 2018-04-12

作者简介: 陈浩宇(1981—), 男, 河南永城人, 高级工程师, 从事混凝土耐久性研究工作。E-mail: chenhaoyu2006@163.com

凝土渗透性的高低。如 ASTM 建议的标准规定:总电量 > 4 000 C 为氯离子渗透性高,总电量在 2 000~4 000 C 为中等,总电量 1 000~2 000 C 为低,总电量 100~1 000 C 为较低,总电量 < 100 C 为可忽略。为满足上述扩散方程的要求,本文采用化学分析方法定量分析混凝土中一定厚度自由氯离子浓度和结合氯离子浓度,从而计算出混凝土中氯离子的结合能力。

1 化学分析方法简述

1.1 自由氯离子浓度的分析方法

试验的基本原理: Ag^+ 与混凝土样品中的自由 Cl^- 结合,生成白色沉淀 AgCl 。当硝酸银过量时, Ag^+ 与 CN^- 结合生成砖红色沉淀 AgCN 。反应式为:



试验步骤:

1) 从混凝土中取出一定数量的砂浆,研磨至全部通过 0.15 mm 筛,然后置于 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 2 h,取出后放入干燥器冷却至室温。称取一定重量 G ,放置于三角烧瓶中,并加入 V_3 蒸馏水,塞紧瓶塞,剧烈振荡 1~2 min,浸泡 24 h。

2) 将上述试样过滤。用移液管分别吸取滤液 V_4 两份,置于三角烧瓶中,各加 2 滴酚酞,使溶液呈微红色,再用稀硫酸中和至无色后,加铬酸钾指示剂 10 滴,立即用 C_{AgNO_3} 硝酸银溶液滴至红色。记录所消耗的硝酸银 V_6 。

3) 按照下面的公式(3)计算混凝土中自由氯离子浓度:

$$C_{\text{f}} = \frac{C_{\text{AgNO}_3} V_6 \times 0.03545}{G} \frac{V_4}{V_5} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_{AgNO_3} 为硝酸银溶液浓度, mol/L; G 为砂浆样品重量, g; V_4 为浸样品的水量, mL; V_5 为每次滴定时提取的滤液量, mL; V_6 为每次滴定时消耗的硝酸银溶液量, mL。

1.2 混凝土中砂浆的氯离子总含量测定方法

试验基本原理:在溶液中加入过量的 AgNO_3 标准溶液,使氯离子完全沉淀。再在溶液用铁

矾做指示剂,将过量的硝酸银用 KSCN 标准溶液滴定。滴定时 CNS 首先与 Ag^+ 生成白色沉淀 AgSCN , SCN^- 略有多余时,即与 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ 络离子使溶液显红色,当红色能维持 5~10 s 不褪,即为终点。反应式为:



试验步骤: 1) 取样和烘干过程与上面自由离子分析方法中的一样,称量样品 G g 用 V_3 稀硝酸(按体积比为浓硝酸:蒸馏水=15:85)浸泡。24 h 后过滤,用移液管准确量取滤液 V_2 两份,置于三角烧瓶中,每份由滴定管加入硝酸银溶液 V ,然后分别用硫氰酸钾溶液滴定。滴定时摇动溶液,当滴至红色能维持 5~10 s 不褪时即为终点。记录硫氰酸钾的用量 V_1 。

2) 按照下面的公式(7)计算混凝土中总氯离子浓度:

$$C_{\text{t}} = \frac{0.03545(C_{\text{AgNO}_3} V - C_{\text{KSCN}} V_1)}{G \times \frac{V_2}{V_3}} \times 100\% \quad (7)$$

式中: C_{t} 为砂浆样品中氯离子总含量, %; C_{AgNO_3} 为硝酸银溶液浓度, mol/L; V 为加入滤液试样中的硝酸银标准溶液量, mL; C_{KSCN} 为硫氰酸钾标准溶液的浓度, mol/L; V_1 为滴定时消耗的硫氰酸钾标准溶液量, mL; V_2 为每次滴定时提取的滤液量, mL; V_3 为浸样品的稀硝酸量, mL。

2 实验部分

2.1 取样

从已在青海盐湖卤水中冻融循环 1 435 次的不同配比混凝土试样中取样。青海盐湖卤水成分如表 1,混凝土配比如表 2。取样规定:在 40 mm × 40 mm × 160 mm 棱柱形混凝土块两侧取。用直径为 6 mm 的钻头在两侧面中线上、距两端 40 mm 的线段上分别取 1~5 mm、5~10 mm、10~15 mm、15~20 mm 不同深度的样品。取样后,按照化学分析方法的步骤进行试验。

表 1 青海盐湖卤水的化学组成

Table 1 Chemical composition of the brine in Qinghai salt lake

成分	Na^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^-
含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	68 360.48	35 129.71	5 977.78	4 241.40	204 209.00	22 290.00	171.60	127.40

注: pH 值为 7。

表 2 不同混凝土的配合比与性能

Table 2 Mix ratio and performance of different concrete

编号	胶凝材料组成/(kg·m ⁻³)					砂/ (kg·m ⁻³)	石/ (kg·m ⁻³)	水/ (kg·m ⁻³)	高效减水剂/ (kg·m ⁻³)	钢纤维/ (kg·m ⁻³)	聚乙烯纤维/ (kg·m ⁻³)	坍落度/ mm	28 d 抗压 强度/MPa
	水泥	硅灰	粉煤灰	矿渣	AEA 膨胀剂								
OPC	325	—	—	—	—	647	1 150	195	—	—	—	45	35.2
HSC	540	—	—	—	60	610	1 134	150	3.9	—	—	45	85.3
HPC	270	54	108	108	60	610	1 134	172	3.9	—	—	45	83.1
SFRHPC	270	54	108	108	60	785	957	180	3.9	156	—	35	81.2
PFRHPC	270	54	108	108	60	785	957	180	3.9	—	1	45	70.4

2.2 试验结果

不同混凝土相同深度氯离子含量如表 3~表 6

所示。不同混凝土相同深度自由氯离子、总氯离子含量如图 1~图 2 所示。

表 3 0~5 mm 深度氯离子浓度分布

Table 3 Chloride concentration distribution of 0~5 mm depth

混凝土类型	OPC	HSC	HPC	SFRHPC	PFRHPC
自由氯离子浓度/%	1.291 0	0.364 9	0.437 3	0.500 3	0.454 6
氯离子总量/%	1.296 2	0.368 9	0.443 0	0.343 1	0.426 1
结合氯离子浓度/%	0.005 2	0.004 0	0.005 7	-0.127 1	-0.028 5
氯离子结合能力 R	0.004 0	0.011 1	0.013 2	-0.254 2	-0.062 8

表 4 5~10 mm 深度氯离子浓度分布

Table 4 Chloride concentration distribution of 5~10 mm depth

混凝土类型	OPC	HSC	HPC	SFRHPC	PFRHPC
自由氯离子浓度/%	0.623 200	0.040 260	0.014 770	0.083 880	0.052 280
氯离子总量/%	0.642 600	0.182 844	0.109 617	0.248 961	0.139 471
结合氯离子浓度/%	0.019 414	0.142 582	0.094 842	0.165 080	0.087 191
氯离子结合能力 R	0.031 151	3.541 377	6.419 295	1.968 013	1.667 785

表 5 10~15 mm 深度氯离子浓度分布

Table 5 Chloride concentration distribution of 10~15 mm

混凝土类型	OPC	HSC	HPC	SFRHPC	PFRHPC
自由氯离子浓度/%	0.438 20	0.016 78	0.012 86	0.014 210	0.015 25
氯离子总量/%	0.471 90	0.108 10	0.069 67	0.091 830	0.063 47
结合氯离子浓度/%	0.033 76	0.091 34	0.056 81	0.077 630	0.048 22
氯离子结合能力 R	0.077 05	5.443 47	4.416 70	5.463 047	3.162 40

表 6 15~20 mm 深度氯离子浓度分布

Table 6 Chloride concentration distribution of 15~20 mm depth

混凝土类型	OPC	HSC	HPC	SFRHPC	PFRHPC
自由氯离子浓度/%	0.337 620	0.011 180	0.010 350	0.009 423	0.011 110
氯离子总量/%	0.422 024	0.036 429	0.052 029	0.057 948	0.036 555
结合氯离子浓度/%	0.084 405	0.025 250	0.041 676	0.048 525	0.025 448
氯离子结合能力 R	0.250 000	2.258 640	4.025 863	5.149 832	2.291 279

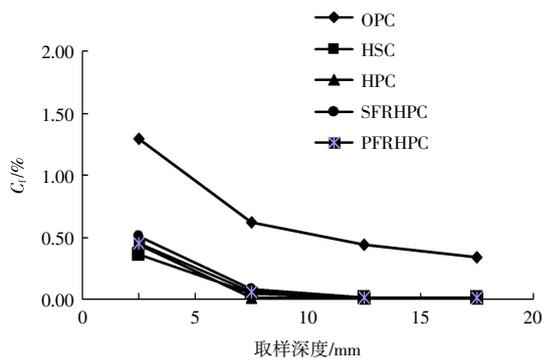


图1 自由氯离子含量趋势图

Fig. 1 Trend chart of free chlorine ion content

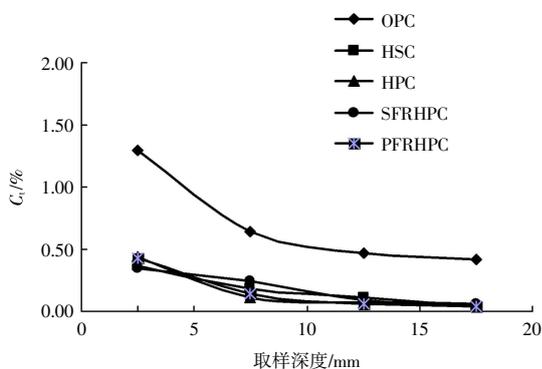


图2 总氯离子含量趋势图

Fig. 2 Trend chart of total chloride ion content

从图1~图2中可以看出普通混凝土中氯离子含量较多,侵蚀比较严重。高强和高性能混凝土结构密实,孔直径小,盐湖卤水中盐不易进入混凝土内部,也不易在混凝土内部形成大颗粒晶体,因此氯离子在超强或高性能混凝土中含量较少,内层氯离子含量几乎为0,侵蚀破坏不太严重。这是由于混凝土的表层直接与盐湖卤水接触,盐湖卤水中的盐类物质是处于饱和或过饱和状态,在冻融循环过程中温度降低时,各种盐结晶附在混凝土的表面或在混凝土表层结晶,因此在普通混凝土以及超强和高性能混凝土表层均含大量的氯离子。由于普通混凝土内部结构疏松多孔,盐

湖卤水容易进入混凝土体内,在温度降低时,盐在混凝土内结晶而直接附在混凝土孔壁上。由图1~图2还可以看出:无论是普通混凝土还是高强和高性能混凝土,氯离子含量从外到内均有减少的趋势,规律比较明显。

3 结语

用化学分析方法定量分析普通混凝土、高强和高性能混凝土中氯离子含量。普通混凝土结构疏松,氯离子易于进入其中,氯离子含量较多;高强和高性能混凝土结构致密,氯离子不易进入其中,氯离子含量较少。高强和高性能混凝土对氯离子侵蚀有较好的抵抗作用。普通混凝土、高强和高性能混凝土中氯离子含量随深度的增加而减少;高强和高性能混凝土中氯离子减少的幅度较普通混凝土明显,其内层氯离子含量几乎为0。

参考文献:

- [1] 余红发,孙伟,鄢良慧,等.混凝土使用寿命预测方法的研I:理论模型[J].硅酸盐学报,2002,30(6):686-690.
YU Hong-fa, SUN Wei, YAN Liang-hui, et al. Study on prediction method of concrete service life I: theoretical model[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(6): 686-690.
- [2] WHITING D. Rapid determination of the chloride ion permeability of concrete[J]. Public Roads, 1981, 45(3): 101-112.
- [3] AASHTOT-277-83, Standard method of test for rapid determination of the chloride ion permeability of concrete[S].
- [4] 史美伦,张雄,吴科如.混凝土中氯离子渗透性测定的电化学方法[J].硅酸盐通报,1998(6):55-59.
SHI Mei-lun, ZHANG Xiong, WU Ke-ru. Electrochemical method for the determination of chloride permeability in concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1998(6): 55-59.
- [5] DETWILER R J, KJELLEN K O, GJQRV O E. Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperature[J]. ACI Materials Journal, 1991, 88(1): 19.
- [6] TANG L P, NILSSON L O. Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field[J]. ACI Materials Journal, 1992, 89(1): 49.
- [7] STREICHER P E, ALEXANDER M G. A chloride conduction test for concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(6): 1 284-1 294.