

影响混凝土表面氯离子浓度的主要因素综述

吕政

(重庆交通大学 土木工程学院, 重庆市 400074)

摘要: 目前针对混凝土表面氯离子浓度的影响因素的研究分析表明,其主要影响因素有时间、材料及环境三个方面。暴露时间的延长,表面氯离子浓度将会增大;养护时间的延长,使得混凝土结构逐渐变密实,表面氯离子浓度随之降低。水胶比的增大,稳定后表面氯离子浓度将逐渐增大,且会更快地达到稳定状态;加入矿物掺合料之后,氯离子累计速率会明显增大,即表面氯离子浓度会更快地达到稳定状态,且稳定后的表面氯离子浓度也相应增大。暴露环境介质中的氯离子浓度越高,表面氯离子浓度也会越高;混凝土结构离海岸的距离,以及吹向混凝土结构海风的风速也会对混凝土结构表面自由氯离子浓度产生一定的影响。影响混凝土结构表面氯离子浓度的因素众多,想要确切地计算和预测出混凝土结构表面的氯离子浓度有较大的难度,目前国内外对于这方面的工作只能对其采取经验公式进行计算和预测,因此,对于氯离子浓度的计算还有待深入研究。

关键词: 混凝土;氯离子浓度;时间;材料;环境

中图分类号: TU528.0

文献标志码: B

文章编号: 1009-7716(2021)09-0182-04

0 引言

我国近几十年建造了大量的混凝土结构,经过时间的推移,许多结构由于各种各样的原因有了不同程度的损坏,因此需要花费大量的人力财力来进行维修补强,从而混凝土结构的耐久性成了持续的关注点。

混凝土结构耐久性^[1]是一个综合性的问题,受环境、材料、构件、结构四个层次的多种因素的影响。在使用期间,混凝土结构可能遇到的各种暴露环境中,其氯盐环境中的氯化物是一种最危险的侵蚀环境介质。它不仅存在于海水中,还存在于道路除冰盐、盐湖盐碱地、工业环境中,对各种结构造成的危害程度最为严重。

正是由于氯化物对混凝土结构危害性极大,因此,现针对影响混凝土表面氯离子浓度(C_s)的主要因素进行归纳总结。

1 时间因素

1.1 暴露时间的影响规律

在 MARIO COLLEPARDI^[2]提出的 Fick 第二定律当中,通常假定 C_s 为恒定值。然而大量试验及现场数据显示,处于氯盐环境中的混凝土结构, C_s 并不

是恒定值。赵羽习^[3]等人在室内进行氯盐浸泡试验,对暴露面磨粉取样,使用 RCT(快速氯离子浓度测试仪)对其进行测试,试验结果显示, C_s 开始随着时间的增加而增加,且早期增长速度较快,随后逐渐减慢,并逐步趋于稳定。蔡荣^[4]等人对搜集到的 304 组现场自然暴露混凝土的试验数据分析处理后发现, C_s 在暴露初期增长较快,随着时间的增加,其值逐渐趋于稳定,且其时变特性十分显著。同时,陈昌^[5]等人搜集了位于多个国家和地区的 631 组现场自然暴露混凝土的试验数据,对其部分数据进行拟合分析,结果显示,结构在暴露的前几年时间内, C_s 增加得较快,其后随着时间的增加, C_s 的增加速度逐渐变得平缓,并逐渐趋于稳定。杨绿峰^[6]等人搜集了 372 组位于海洋浪溅区的现场自然暴露混凝土的试验数据,对数据进行拟合分析,结果表明,随着暴露时间的增加, C_s 也逐渐提高,导致拟合得到的 C_s 也相应逐渐提高,具有明显的时变特性。通过对多组数据分析进一步发现,较为适合 C_s 的计算模型有两种:指数模型与倒数模型。采用指数模型时, C_s 一般在 4 a 逐渐趋于稳定值,其收敛过快;而采用倒数模型, C_s 一般在 10 a ~ 12 a 逐渐趋于稳定值,更加符合实际工程规律,其计算模型为:

$$C_{s,spI}=C_s^m \cdot \frac{\alpha \cdot t}{1+\alpha \cdot t}$$

式中: $C_{s,spI}$ 为海洋浪溅区混凝土表面氯离子浓度; C_s^m 和 α 均为拟合系数; t 为暴露时间,a。

收稿日期:2021-01-13

作者简介:吕政(1997—),男,工学硕士,研究方向:桥梁结构损伤、加固与健康监测。

针对上述所述,其主要原因为:在暴露初期,混凝土结构内部和外界环境存在浓度梯度,因此在浓度差梯度压力作用下迅速增大,但是随着时间的增加,水泥的水化作用不断进行,混凝土空隙逐渐减少,结构逐渐趋于密实,因此增加速度逐渐下降,浓度值逐渐趋于平稳状态。

1.2 养护时间的影响规律

混凝土结构的养护十分重要,对结构的性能有显著的影响。肖卫^[7]等人在室内进行模拟实验,将制作成型的 40 mm × 40 mm × 160 mm 的普通混凝土(OPC)和掺量 30% 矿渣混凝土(SGC)试件都进行 28 d 和 90 d 两种不同时间的标准养护,随后浸泡到 NaCl 溶液中,通过钻孔采样,采集粉末样品来进行 C_s 检测,结果显示,无论是 OPC 还是 SGC,养护 90 d 后的 C_s 值均小于养护 28 d 后的 C_s 值。江大虎^[8]等人为了研究不同养护龄期对 C_s 的影响,设置了 5 组不同的养护时间(7 d、28 d、56 d、180 d 及 365 d),通过钻孔采样,采集试件粉末样品进行检测,结果显示, C_s 随着暴露于海水前的养护龄期的延长而减小,进一步发现两者的关系符合对数关系式:

$$C_s = A \ln(T) + B$$

式中: C_s 为混凝土表面氯离子浓度,%; T 为混凝土暴露于海水前的养护龄期,d; A 和 B 为拟合参数。

针对上述所述,其主要原因为:随着养护龄期的增加,混凝土水化作用进行得更加完全,结构密实度越高,因此会出现养护龄期增加而 C_s 下降的现象。

2 材料影响因素

2.1 水胶比的影响规律

水胶比与混凝土的密实性、孔隙结构等方面密切相关,能在一定范围内对 C_s 造成一定影响。Liu Jun^[9]等、赵羽习^[3]等以及李长城^[10]等发现, C_s 随着水胶比的增大而增大,呈良好的线性关系,且两者的线性关系较为稳定。此外,李长城^[10]发现,水胶比越大,越快达到稳定状态。但此线性关系并不是绝对的,Ha-Won Song^[11]等研究发现,由于皮肤效应的影响,随着水胶比的增大, C_s 将会减小。LuFeng Yang^[12]等通过研究发现,在考虑 C_s 与水胶比之间的关系时,粘结剂类型的影响不可忽视,因此将 C_s 与水胶比之间的线性关系表示为:

$$C_{s,sub}(R_{w/B}, C_{sw}, t) = A_c \cdot R_{w/B} \cdot C_{s,sub}^{(1)}(C_{sw}, t)$$

式中: $C_{s,sub}^{(1)}(C_{sw}, t)$ 为海洋环境条件和暴露时间影响的函数; A_c 为不同粘结材料类型的修正系数; $R_{w/B}$ 为

水与胶凝材料和矿物掺合料总质量之比。

针对以上现象,其主要原因为:水胶比越大,混凝土中的孔隙越多,其密实度越差,因此导致内外氯离子浓度差较大,从而表面吸附的氯离子越多。

2.2 胶凝种类的影响规律

张立明^[13]等人在室内对煤渣粉的掺量对 C_s 的影响进行了研究,结果显示, C_s 最大值随着活化煤渣粉掺量的增加先增大后降低,其掺量值达到 30% 的时候为最小值。江大虎^[8]等人在其余条件都相同的情况下,设计了粉煤灰(FA)掺量分别为 10%、20%、30% 和 40% 的系列粉煤灰混凝土(FAC)进行试验,结果显示,随着 FA 掺量的增加,FAC 的表面氯离子浓度不断减小。其原因是掺入的 FA 使混凝土结构更加地密实了,从而使混凝土结构中的氯离子扩散渗透的速度降低了。达波^[14]等人为了研究海洋环境下矿渣(SG) C_s 规律,设置了 5 组 SG 掺量不同的配合比,分别为 15%、30%、45% 和 60% 的 SGC,同时还设置了基准混凝土(S0)的配合比:水胶比 0.34,水泥用量 500 kg/m³;在人工海水中暴露 180 d,采用钻孔法,采集粉末样品进行检测,结果显示,随着 SG 掺量的增加呈现出先减后增的趋势,当掺入 30% SG 的时候, C_s 值达到最小。陈昌^[5]等人收集了包括 OPC、FAC、SGC、SFC、FA&SG 在内的共 631 组潮汐区环境条件下野外暴露试验数据,对部分数据处理分析后结果显示,随着各种外掺胶凝材料的增加, C_s 值均会降低,不同的胶凝材料,影响程度也会不同。

针对以上描述现象,其主要原因为:第一是氯离子的传输过程,矿物掺合料的添加,使混凝土的水化产物改善了结构的微观结构,使混凝土结构更加密实,从而提高了结构的微观抗渗性能,传输途径受到了阻碍作用,因此氯离子向内部传输变得更加困难了;第二是氯离子的积聚规律,掺入了矿物的混凝土结构,其水化产物会减小氯离子在混凝土结构上的吸附能力,从而减少氯离子在混凝土表面上的积聚。不同的矿物掺合料由于颗粒大小、活性等的不同,导致它们对 C_s 的影响程度也会有相应的不同。

3 环境因素

3.1 氯盐浓度的影响规律

Chanakya Arya^[15]等人用同一种标本分别在 3%、10% 和 50% 氯化钠溶液中浸泡 24 周,结果发现,随着 NaCl 溶液浓度的增加,表面氯离子浓度会随之增加。Wensheng Li^[16]等人为了模拟沿海盐雾大气环境

下干湿循环喷雾的作用,分别取浓度为3%和5%的氯化钠溶液进行模拟实验。在凝固腐蚀一些时间后,钻孔并从混凝土试样中获取粉末。通过筛孔直径为0.075 mm的方孔筛除粗颗粒,用剩余的粉末复合溶液,在磁力搅拌器中连续搅拌24 h后,用NJCL-H(快速氯离子浓度仪)测定自由氯离子浓度。结果显示,在水灰比相同的情况下, $C_{s,air}$ 随着氯离子浓度的增加而增大。同时,陈悦^[17]等人研究发现,当采用强度相同混凝土试块时,随着试验环境中的氯盐溶液浓度的提高,其增长速度将会越大。肖卫^[7]等人在青海盐湖卤水、3.5% NaCl + 5% MgSO₄溶液和3.5% NaCl溶液等3种氯盐环境中测定了掺入10%~70%磨细矿渣(SG)的混凝土自由氯离子浓度分布情况。结果表明,混凝土结构暴露的环境的氯盐浓度及环境的复杂程度都与表面氯离子浓度呈现正相关的关系。

针对以上描述现象,其主要原因为:在氯盐环境中, $C_{s,air}$ 值的大小最直接的影响因素就是环境中所含有的氯离子浓度,浓度越大,则浓度梯度就越大, $C_{s,air}$ 自然而然就会越大,并且会更快地达到一个稳定平衡状态。

3.2 风速的影响规律

在海洋环境中,海洋气溶胶的产生,会在海洋大气区形成氯化物环境,即盐雾环境。由气溶胶形成的盐雾环境中含有高浓度的氯离子成分,在氯离子整个沉积过程中,受到多种因素的影响,其中,风力是最为关键的影响因素之一。

R. L. McDonald^[18]等在佛罗里达群岛的环礁海岸塔附近,现场用大气氯离子收集器采集了大量不同风速情况下的样本,采集样本时,风速为3.4~10 m/s,从3个不同口径的收集器收集的数据显示,在同一个地方、不同季节里,风速不一样,大气中氯离子浓度也不一样。风速越快则大气中氯离子浓度越高。G. R. Meira^[19]等研究发现,处于海洋环境中的混凝土表面的氯离子是风带来的,风速越高,附着在混凝土表面的氯离子越多,但是有一个上限值。A. H. WOODCOCK^[20]研究发现,当风速小于5 m/s时,大气中氯离子浓度将会急剧下降。杨绿峰^[9]等人根据文献[19, 21-22, 23]的现场自然暴露试验数据,分析了风速对混凝土表面氯离子浓度的影响规律,将二者之间描述为幂函数关系:

$$C_{s,air}(d, v, R_{w/B}, t) = C_{s,air}^2(d, R_{w/B}, t) \cdot v^\beta$$

式中: $C_{s,air}(d, v, R_{w/B}, t)$ 为离海岸距离、水胶比和暴露时间对混凝土表面氯离子浓度的影响规律, v 为风速

(m/s), β 为拟合参数。

3.3 距离海岸距离的影响规律

破碎的海浪形成的海洋气溶胶氯离子浓度高,颗粒重,因此,浪花破碎形成的气溶胶在氯化腐蚀中起着重要作用。然而,由破碎的海浪形成的带有大颗粒的海洋气溶胶在空气中传播的距离更短,其浓度会随着离海岸的距离急剧减少。因此,距离海岸的距离对氯盐沉积和混凝土表面氯离子浓度都有显著影响。

MAKOWSKIG S^[24]等人对厄瓜多尔东南部氯盐沉积采取钻芯取样的方式,检测了各深度自由氯离子含量,认为沉积浓度随距海岸距离增加而减少,并根据当地地形与气候做出计算模型。MORINAGA S^[25]等人对暴露30 a的混凝土建筑物进行取样,其取样点距离海岸线分别为50 m, 100 m, 1 000 m,然后检测自由氯离子浓度,结果显示,表面氯离子浓度分别为2.5%、1.3%、0.3%。在30a的暴露时间里,距海岸线距离对表面沉积作用有显著影响。LuFeng Yang^[26]等人对收集到的数据进行非线性回归分析,采用指数函数描述了表面氯化物浓度与离海岸距离的关系:

$$C_{s,air}^1(b) = 1.16e^{-0.01d}$$

式中: $C_{s,air}^1(b)$ 为混凝土表面氯离子浓度,%; d 为结构与海岸的距离,m。

4 结 论

(1)随着混凝土结构暴露时间的增加,其表面氯离子浓度也将随之增加,随时间逐渐趋于平缓。

(2)随着养护时间的延长,其结构将会越密实,而结构表面自由氯离子浓度将会随之降低。

(3)随着水胶比的增大,稳定后表面氯离子浓度逐渐增大。

(4)在普通混凝土中加入矿物掺合料之后,会使得表面氯离子浓度明显减小,且不同的矿物掺合料,其影响程度不同。

(5)暴露环境介质中的氯离子浓度越高,表面自由氯离子浓度也越高。

(6)在海洋环境中,随着吹向混凝土结构的海风的风速的增加,结构表面氯离子浓度将会急剧增加,但是会有一个限值。

(7)随着混凝土结构距离海岸的距离增加,其表面氯离子浓度会随着离海岸的距离急剧减少。

参考文献:

[1] 金伟良,赵羽习. 混凝土结构耐久性(第二版)[M]. 北京:科学出版

- 社,2014.
- [2] Collepardi M, Marcialis A, Turriziani R. Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concretes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(10):534-535.
- [3] 赵羽习,王传坤,金伟良,许晨.混凝土表面氯离子浓度时变规律试验研究[J].土木建筑与环境工程,2010,32(3):8-13.
- [4] 蔡荣,杨绿峰,余波.海洋潮汐浪溅区混凝土表面氯离子浓度的改进计算模型[J].土木与环境工程学报(中英文),2019,41(4):122-129.
- [5] 陈昌,杨绿峰,余波.海洋潮汐区混凝土表面氯离子浓度的时变规律及多因素模型[J].材料导报,2019,33(S2):321-326.
- [6] 杨绿峰,陈昌,余波.海洋浪溅区混凝土的多因素时变环境作用模型[J].硅酸盐学报,2019,47(11):1566-1573.
- [7] 肖卫,余红发,翁智财,麻海舰,袁银峰,达波.环境类型与氯盐浓度对矿渣混凝土表面氯离子浓度的影响[J].硅酸盐通报,2015,34(1):1-6.
- [8] 江大虎,张云清,余红发,胡蝶.粉煤灰对混凝土表面氯离子浓度的影响[J].华中科技大学学报(城市科学版),2010,27(4):17-20.
- [9] Jun Liu, Kaifeng Tang, Dong Pan, Zongru Lei, Weilun Wang, Feng Xing. Surface Chloride Concentration of Concrete under Shallow Immersion Conditions[J]. Materials, 2014, 7(9).
- [10] 李长成,张立明,沈艳东.盐湖环境下混凝土表面氯离子浓度的时变性研究[J].混凝土,2014(10):41-43.
- [11] Ha-Won Song, Chang-Hong Lee, Ki Yong Ann. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 30(2).
- [12] LuFeng Yang, Rong Cai, Bo Yu. Modeling of environmental action for submerged marine concrete in terms of surface chloride concentration[J]. Structural Concrete, 2018, 19(5).
- [13] 张立明,李佳,刘福明.掺活化煤渣粉混凝土表面氯离子浓度的时变规律[J].混凝土,2017(8):96-98+110.
- [14] 达波,余红发,胡蝶,麻海舰,袁银峰,肖卫,吴雅玲.海洋环境下矿渣混凝土的表面氯离子浓度规律[J].硅酸盐通报,2014,33(5):1058-1063+1068.
- [15] Chanakya Arya, Perry Vassie, Samira Bioubakhsh. Modelling chloride penetration in concrete subjected to cyclic wetting and drying [J]. Magazine of Concrete Research, 2014, 66(7).
- [16] Wensheng Li, Pengxiao Jiang, Hongjia Huang, Weijun Yang. Study on Time-varying Law of Chloride Ion Concentration at Concrete Surface in Coastal Salt-fog Environment[P]. Asia-Pacific Engineering and Technology Conference (APETC 2017), 2017.
- [17] 陈悦,强薇,吕雯雯,乔帅.混凝土表面氯离子浓度随时间的变化规律探究[J].中国高新技术企业,2016(25):127-130.
- [18] R. L. McDonald, C. K. Unni, R. A. Duce. Estimation of atmospheric sea salt dry deposition: Wind speed and particle size dependence[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 1982, 87(C2).
- [19] G.R. Meira, M.C. Andrade, I.J. Padaratz, M.C. Alonso, J.C. Borba. Measurements and modelling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(29).
- [20] Woodcock A H. Salt Nuclei in Marine Air as a Function of Altitude and Wind Force[J]. Journal of Meteorology, 1953, 10(5).
- [21] Mustafa M.A., Yusof K.M.. Atmospheric chloride penetration into concrete in semitropical marine environment[J]. Pergamon, 1994, 24(4).
- [22] Costa A, Appleton J. Chloride penetration into concrete in marine environment—Part I: Main parameters affecting chloride penetration [J]. Materials and Structures, 1999, 32(218):252-259.
- [23] G.R. Meira, C. Andrade, I.J. Padaratz, C. Alonso, J.C. Borba. Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone - Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(9).
- [24] MAKOWSKIG S, TRACHTE K, ROLLENBECK R, et al. Atmospheric salt deposition in a tropical mountain rainforest at the eastern Andean slopes of south Ecuador-Pacific or Atlantic origin [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(15):10241-10261.
- [25] Morinaga S, Irino K, Ohta T, et al. Life Prediction of Reinforced Concrete Structures determined by Corrosion [J]. Concrete Research and Technology, 1990, 1(1):177-189.
- [26] LuFeng Yang, Rong Cai, Bo Yu. Investigation of computational model for surface chloride concentration of concrete in marine atmosphere zone[J]. Ocean Engineering, 2017, 138.

(上接第174页)

- 究[J].交通标准化,2006(12):22-25.
- [6] 游克思,俞明健,刘艺.多点进出型城市地下道路出入口匝道设计研究[J].地下空间与工程学报,2015,11(06):1383-1389.
- [7] Shinichiro Hori, Yujiro Shimizu. Designing Methods of Human Interface for Supervisory Control Systems [J]. Control Engineering Practice, 1997(7):1413-1419.
- [8] Wu W W, Lee Y T. Developing global managers' competencies using the fuzzy DEMATEL method [J]. Expert Systems with Applications, 2007, 32(2):499-507.
- [9] 李春荣,耿涌,薛冰,任婉侠,董会娟.基于 DEMATEL 的城市可持续发展障碍因素分析——以沈阳市为例[J].应用生态学报,2012,23(10):2836-2842.
- [10] 章玲,周德群.基于 DEMATEL 方法的国防科技工业企业创新能力影响因素分析[J].科技进步与对策,2008(1):60-62.