

文章编号:1007-9629(2022)12-1219-06

非饱和碱矿渣砂浆的氯离子传输试验研究

张 勇, 方宇迟, 沈 颖, 杨政险*

(福州大学 土木工程学院, 福建 福州 350108)

摘要:采用电导率、扩散和干湿循环试验综合评估不同饱和度碱矿渣(AAS)砂浆的氯离子传输性能,并依据孔结构和不同饱和度下的孔隙水分布阐明氯离子在非饱和碱矿渣砂浆中的传输机理.结果表明:随着饱和度的降低,碱矿渣砂浆试件的电导率和表观氯离子扩散系数显著减小;在干湿循环作用下,低饱和度试件的氯离子渗透更快且试件内无明显氯离子峰值;干湿循环作用对氯离子渗透的影响深度随着试件饱和度的降低而加大;硅酸钠激发体系的表观氯离子扩散系数小于同饱和度的氢氧化钠激发体系,但二者差距随着饱和度的降低而减小.

关键词:碱矿渣;氯离子传输;饱和度;孔结构;孔隙水分布

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.12.001

Experimental Study on Chloride Transport in Unsaturated Alkali-Activated Slag Mortars

ZHANG Yong, FANG Yuchi, SHEN Ying, YANG Zhengxian*

(College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The chloride transport characteristics of alkali-activated slag (AAS) mortars at various degrees of water saturation were evaluated comprehensively by means of conductivity tests, diffusion tests and dry-wet cycle tests. The mechanism of unsaturated chloride transport of AAS mortars was illustrated by characteristics of pore structure and moisture distribution at different degree of saturations. Results show that the conductivity and apparent chloride diffusion coefficient of AAS mortar specimens decrease significantly with the decrease of saturation. In the condition of dry-wet cycles the specimen with lower saturation has a faster chloride penetration and there is no clear chloride peak in the specimen. The influential depth of dry-wet cycles on chloride penetration is increased for the specimen of a lower saturation. The apparent chloride diffusion coefficient is lower in Na_2SiO_3 activated system than in NaOH activated system of the same saturation level, while the resistance difference of the two systems becomes smaller for a lower saturation.

Key words: alkali-activated slag (AAS); chloride transport; degree of saturation; pore structure; pore water distribution

氯离子传输引起的钢筋锈蚀是海洋环境中混凝土结构的主要耐久性问题.水泥水化或环境干湿循环作用导致混凝土通常处于非饱和状态.Powers等^[1]最早发现,浸没在水下220 d的水泥浆体孔隙依然未

能被水完全充满.Nilsson^[2]研究表明,海水下2 a的混凝土由表及里长期存在着湿度梯度,混凝土里层的相对湿度只有85%.Climent等^[3-5]相继采用氯化氢气体、超细氯化钠粉与高质量分数的氯化钠溶液引入

收稿日期:2021-10-01; 修订日期:2021-11-04

基金项目:先进土木工程材料教育部重点实验室(同济大学)开放基金资助项目(202102);福建省自然科学基金资助项目(2020J01482);国家自然科学基金资助项目(51978171);福州大学贵重仪器设备开放测试基金资助项目(2020T032)

第一作者:张 勇(1985—),男,湖北荆州人,福州大学副研究员,硕士生导师,博士.E-mail:y.zhang@fzu.edu.cn

通讯作者:杨政险(1976—),男,安徽淮南人,福州大学教授,博士生导师,博士.E-mail:zyyang@fzu.edu.cn

氯离子进行非饱和和扩散试验,通过分层磨粉测定和Fick第二定律,分析了非饱和试件的氯离子扩散系数.Olsson等^[6-7]结合电导率试验与Nernst-Einstein方程,快速评估了非饱和氯离子扩散系数.国内学者针对水分、气体、离子等耦合作用下的氯离子传输性能深入开展了试验和模拟研究,已取得较大进展^[8-10].

由于碱矿渣胶凝材料独特的微观结构及非饱和氯离子传输性能与硅酸盐水泥存在很大区别,在已有文献中尚难以找到系统合理的描述,本研究拟采用电导率、扩散和干湿循环试验,探明不同饱和度碱矿渣砂浆的氯离子传输性能,以期从非饱和传输性能的视角评估碱激发矿渣的耐久性,促进其更高效地应用于海洋工程建设中.

1 试验

1.1 原材料与非饱和试件制备

S95级高炉矿渣:由山西宝龙盛业钢厂提供,碱性系数1.578,活性系数0.594.2种碱激发剂:氢氧化钠和硅酸钠,分别来自国药集团化学试剂有限公司和山东东岳化工有限公司.拌和水:福建福州地区自来水.细集料:标准砂,来自厦门艾思欧标准砂有限公司,表观密度2 590 kg/m³.设计4种碱矿渣(AAS)胶凝材料配合比(表1),制备尺寸为 $\phi 100 \times 200$ mm的圆柱体砂浆试件,其胶砂比(质量比)固定为1:2.

表1 碱矿渣胶凝材料配合比
Table 1 Mix proportions of AAS materials

Group No.	$m(\text{Na}_2\text{O})/$ $m(\text{slag})$	$m(\text{SiO}_2)/$ $m(\text{slag})$	$m(\text{water})/$ $m(\text{slag})$
N4S0W0.4	4	0	0.40
N6S0W0.4	6	0	0.40
N6S5.4W0.4	6	5.4	0.40
N6S0W0.55	6	0	0.55

先将所制备的圆柱体砂浆试件在标准养护室养护56 d至充分水化;再切除砂浆上下表面,取中间部分切割成 $\phi 100 \times 50$ mm的试件.为保证水分在单一方向上散失,使用电工绝缘胶带将试件侧面与底面密封,置于60℃烘箱中干燥并监测其质量损失.当试件干燥至规定饱和度时,将其上表面密封进行湿度重分布处理,直至试件内部湿度均匀分布,记录试件在不同饱和度下的内部湿度值^[7].试件干燥至规定饱和度($S_w, \%$)时的质量(m_h, g)由式(1)计算得到.

$$S_w = \frac{m_h - m_d}{m_s - m_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_d 为试件经105℃干燥后的质量,g; m_s 是饱水试件的质量,g.

1.2 试验方法

1.2.1 传输性能测试

对56 d龄期不同饱和度碱矿渣砂浆试件开展电导率、扩散和干湿循环试验.电导率试验参考文献[11]进行.先将2块钢板电极片分别置于试件上下表面,再在电极片与试件表面之间放置1个用碱水浸泡过的海绵垫,以保证试件整个表面有电流通过.测试不同饱和度试件的电阻(R, Ω),依据式(2)计算试件的电导率($\sigma, \text{S/m}$).

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2)$$

式中: L 为试件的长度,m; A 为试件的截面积,m².

由于标准浸泡试验NT Build 443会改变非饱和试件内部的孔隙水含量,本研究在浸泡试验基础上进行调整,步骤如下:①将饱和试件浸泡于质量分数为26%的氯化钠溶液中,2 h后将氯化钠溶液倒出,以保证一定量氯离子先侵入饱和试件表层后向试件内层扩散;②对于非饱和试件,将适量质量分数为26%的氯化钠溶液淋于试件上表面,直至溶液在毛细作用下被吸入试件内;③将含有氯化钠溶液的非饱和试件放入真空干燥箱,在60℃下干燥,直至试件恢复至初始饱和度,再完全密封试件表面进行湿度重分布处理;④将试件处于密封状态,氯离子扩散试验过程中确保试件饱和度不变;⑤扩散试验进行60 d后,将试件分层磨粉取样并用稀硝酸溶解,采用滴定试验测得试件不同深度处的氯离子含量(质量分数),通过Fick第二定律拟合计算得到其表观氯离子扩散系数(D_a).

本扩散试验中,试件表面氯离子含量会逐渐降低,而渗入试件内部的总体氯离子质量(m_{Cl})恒定.通过式(3)计算试件的 D_a ^[3].

$$c(x, t) = \frac{m_{\text{Cl}}}{\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (3)$$

式中: $c(x, t)$ 为试件在渗透时间 t 、深度 x 处的氯离子含量.

进行干湿循环试验前,将不同饱和度砂浆试件的侧面和底面密封,保证试件上表面为接触面.先将其置于质量分数为26%的氯化钠溶液中浸泡18 h,再放入60℃干燥箱中烘6 h,完成1次干湿循环.历经14、28次干湿循环之后,分层磨粉取样并用稀硝酸溶解,结合滴定试验和Fick第二定律计算试件的等效表观氯离子扩散系数(D_{eq}).本干湿循环试验中,试件表面氯离子含量(C_s)是恒定值,采用式(4)计算试件的 D_{eq} ^[5].

$$c(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eq}} t}}\right) \quad (4)$$

式中: C_i 为试件初始氯离子含量; erf 为高斯误差函数。

1.2.2 孔结构与孔隙水分布

将 56 d 龄期砂浆破碎成小试块,取芯样放入异丙醇溶液浸泡 5 d 以终止水化,再置于 60 °C 真空干燥箱烘至恒重,采用康塔 PoreMaster-60 全自动压汞仪测试分析砂浆试块的孔结构。依据不同饱和度碱矿渣砂浆的内部相对湿度(RH),结合式(5)(Kelvin法则)分析特定 RH 下砂浆的最小干燥孔径(r_k)。半径小于 r_k 的孔隙均处于饱水状态,为氯离子传输提供主要路径。

$$\ln(\text{RH}) = -\frac{2\gamma_w V_m \cos \theta_w}{r_k Q T} \quad (5)$$

式中: γ_w 为孔溶液的表面张力, N/m, 本文取为 0.055 N/m; V_m 为水的摩尔体积, L/mol; θ_w 为水与孔壁的接触角, (°)(假定理想接触时, $\theta_w \approx 0^\circ$); Q 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K。

2 结果与讨论

2.1 相对电导率

图 1 为碱矿渣砂浆试件在不同饱和度下的相对电导率(σ_{rc})。由图 1 可见:试件的 σ_{rc} 值随着饱和度的减小而快速下降,当饱和度减小至 80% 时,不同配比试件的 σ_{rc} 值下降至饱和状态时的 1/20~1/5;当试件饱和度低于 80% 时,其 σ_{rc} 值随饱和度变化幅度减缓;减小水灰比或增加碱掺量会降低试件的 σ_{rc} ;当硅酸钠作为碱激发剂时,碱矿渣砂浆试件 N6S5.4W0.4 的 σ_{rc} 对饱和度变化最为敏感。砂浆的电导率主要取决于连通饱水孔隙及孔溶液的离子浓度。根据已有研究^[6-7],反应产物水化硅酸钙对碱性离子(如钠离子)的吸附作用是非线性的,当试件饱和度降低至 40% 时,孔溶液离子浓度只上升至饱和状态的 1.5~2.0

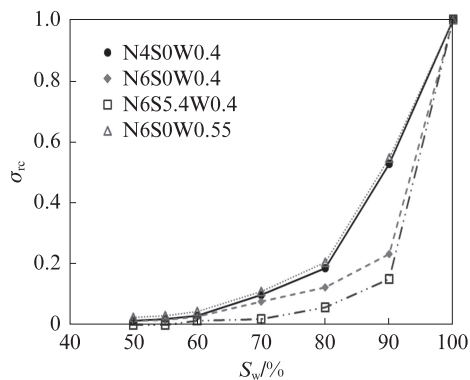


图 1 碱矿渣砂浆试件在不同饱和度下的相对电导率

Fig. 1 Relative conductivity as a function of different degrees of saturation in AAS mortar specimens

倍。随着饱和度的下降,孔隙水连通性的显著减小是试件电导率下降的主要原因。

2.2 氯离子扩散

图 2 为扩散试验进行 60 d 后,不同饱和度碱矿渣砂浆试件 N6S5.4W0.4 和 N6S0W0.4 的氯离子含量。由图 2 可见:当饱和度为 100% 时,2 组试件的氯离子含量在 0~4 mm 深度内快速下降,在 5 mm 之后开始趋于平缓;在距试件表层 3 mm 范围内,饱和试件的氯离子含量高于同配比的非饱和试件。说明在充满水的孔隙中,氯离子在扩散作用下快速渗入试件表面,随着深度的增加,氯离子含量快速减小,整个过程中扩散机理起主导作用。对于非饱和试件 N6S5.4W0.4,表层氯离子含量曲线趋向扁平状,60% 饱和度试件表层的氯离子含量均高于 80% 饱和度试件。本研究由于在非饱和试件表面引入高质量分数氯离子溶液以开展扩散试验,距离表层一定深度内的毛细作用加速了氯离子渗入,导致低饱和度试件吸入了更多的氯离子。当深度大于 4~5 mm 时,非饱和试件 N6S5.4W0.4 的氯离子渗透仍然以扩散为主,氯离子含量随深度下降幅度更加明显。

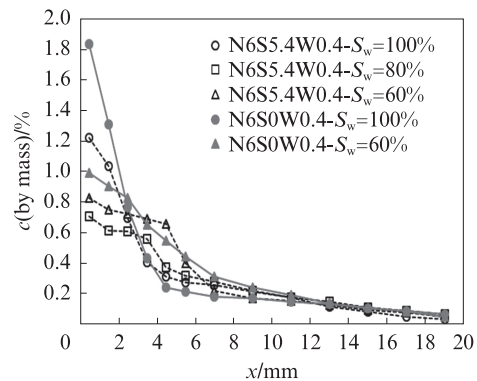


图 2 不同饱和度碱矿渣砂浆试件在扩散 60 d 后的氯离子含量

Fig. 2 Chloride content of AAS mortar with different degrees of saturation after 60 d diffusion test

基于 Fick 第二定律拟合不同深度处的氯离子含量,依据式(3)计算出不同饱和度试件的表观氯离子扩散系数(D_a),结果如图 3 所示。由图 3 可见:(1)2 组试件的 D_a 随着饱和度的降低而减小。(2)在饱和状态时,砂浆试件 N6S0W0.4 和 N6S5.4W0.4 的 D_a 值相差较大;随着饱和度的降低,二者的 D_a 值差别减小,且在饱和度为 60% 时,二者的 D_a 值接近。依据 2.4 中的孔结构分析数据可知,试件 N6S0W0.4 和 N6S5.4W0.4 的大孔体积差别较大而小孔体积差别相对较小,因孔隙水倾向于填充小孔,所以低饱和度时试件 N6S0W0.4 和 N6S5.4W0.4 的氯离子扩散行为更加相似。

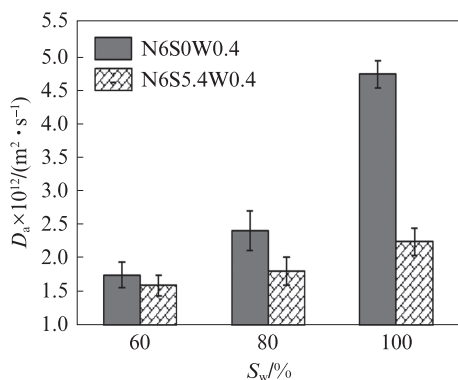


图3 碱矿渣砂浆试件表观氯离子扩散系数与饱和度的关系
Fig. 3 Apparent chloride diffusion coefficient as a function of degree of saturation in AAS mortar specimens

2.3 干湿循环

图4为不同饱和度碱矿渣砂浆试件N6S5.4W0.4和N6S0W0.4在干湿循环14次后的氯离子含量。由图4可见:(1)试件N6S0W0.4的氯离子含量总体上大于同一深度处N6S5.4W0.4的氯离子含量。(2)饱和试件的氯离子含量在距表层约3 mm深度处达到峰值;非饱和试件内部无明显氯离子峰值存在,当饱和度为60%时,氯离子含量随深度平缓下降,直到深度大于11 mm,氯离子含量才呈现快速下降的趋势。

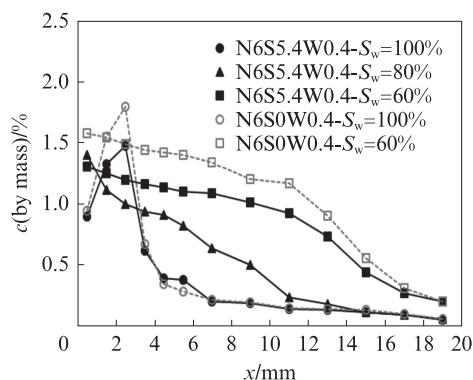


图4 不同饱和度碱矿渣砂浆试件在干湿循环14次后的氯离子含量
Fig. 4 Chloride content of AAS mortar specimens with different degrees of saturation after 14 dry-wet cycles

为定量分析干湿循环对不同饱和度碱矿渣砂浆氯离子渗透的影响,依据式(4)计算得到等效表观氯离子扩散系数(D_{eq})。干湿循环条件下的氯离子渗透会受到毛细吸附作用与水分传输的影响,并非单一扩散现象所致,所以本文中的 D_{eq} 值仅用作对比研究。图5展示了不同激发剂类型的碱矿渣砂浆试件在干湿循环14次(D/W14)和28次(D/W28)下 D_{eq} 与 S_w 之间的关系。由图5可见:与图3的 D_a-S_w 关系

相反,碱矿渣砂浆的 D_{eq} 值随着饱和度的降低呈快速增长趋势。这是由于干湿循环作用下的毛细吸附主导氯离子在试件表层的渗透,试件饱和度越低,毛细吸附对氯离子渗透的加速作用越明显。对比发现:不同饱和度下试件N6S0W0.4的 D_{eq} 值略高于试件N6S5.4W0.4。当干湿循环从14次增加至28次,试件N6S5.4W0.4的 D_{eq} 值对应于饱和度100%、80%及60%的下降幅度分别为55.1%、39.4%及22.5%。

对于饱和试件,干湿循环仅对试件浅层有影响,试件内层的氯离子渗透以扩散为主要传输机理,多次干湿循环导致试件浅层一定深度处的氯离子集聚,产生氯离子峰值。试件饱和度越低,干湿循环及毛细吸附作用对氯离子渗透的影响深度越大,导致氯离子能更快地侵入试件深处;另外,毛细吸附速率一般远大于蒸发速率,每次干湿循环均会导致试件饱和度增加,以至于下一次润湿过程中氯离子被吸入试件的深度有所减小,从而使得氯离子不会在非饱和试件内某一个固定深度集聚。随着干湿循环次数的增加,氯离子在试件内的集聚会越来越靠近试件表层。因此,干湿循环作用下非饱和试件内未显现出氯离子峰值。试件的初始饱和度很大程度上决定了干湿循环作用对氯离子渗透的影响,充分养护试件至饱和状态能有效提升试件在海洋潮汐环境下的抗氯离子渗透能力。

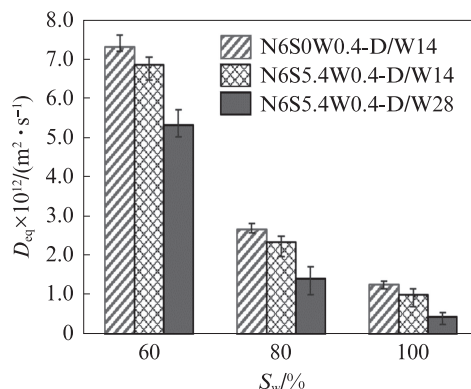


图5 干湿循环14次和28次下碱矿渣砂浆试件的等效表观氯离子扩散系数与饱和度的关系
Fig. 5 Relationship between equivalent apparent chloride diffusion coefficient and degree of water saturation for AAS mortar specimens after 14 and 28 dry-wet cycles

2.4 非饱和传输机理

通过对比砂浆试件N6S0W0.4和N6S5.4W0.4的孔结构与孔隙水分布来阐述非饱和氯离子传输的机理。图6为养护56 d碱矿渣砂浆试件的孔径分布,其中 V 为孔隙体积, D 为孔隙直径。由图6可见:砂浆

试件N6S0W0.4的孔隙尺寸主要分布在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下,呈现双峰分布,分别代表凝胶孔(粒径小于 $0.01\text{ }\mu\text{m}$)和毛细孔,且代表凝胶孔的峰更为明显,毛细孔数量相对较少;相比之下,砂浆试件N6S5.4W0.4的孔径更小且分布范围更窄,大部分孔隙小于 $0.02\text{ }\mu\text{m}$,无明显的毛细孔峰存在.由此可见,硅酸钠激发剂比氢氧化钠激发剂更有利于细化孔隙尺寸,能有效减少毛细孔数量.相比较于氢氧化钠溶液,硅酸钠溶液中含有大量 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$,能够加速硅酸根离子的缩聚反应,使得微观结构更加密实^[12].

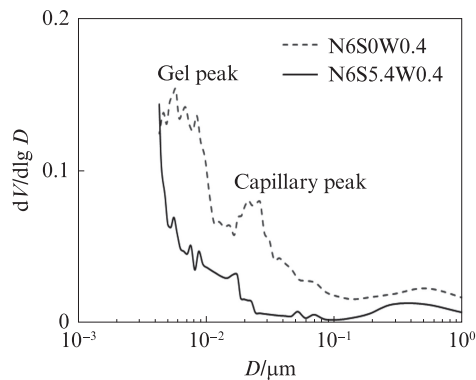


图6 养护56 d碱矿渣砂浆试件的孔径分布

Fig. 6 Pore size distribution of AAS mortar specimens after curing for 56 d

图7展示了不同饱和度碱矿渣砂浆试件的内部相对湿度(RH).由图7可见:随着饱和度的降低,试件的RH值显著下降;相同饱和度下,试件N6S5.4W0.4的RH值低于N6S0W0.4,但二者的差距随着饱和度的降低呈现减小趋势.基于Kelvin公式,计算出每个RH值所对应的最小干燥孔径(r_k),结果也绘于图7.小于该孔径的孔隙均处于饱水状态,而大于该孔径的孔隙处于干燥状态(忽略墨水瓶孔隙的影响).所谓干燥孔隙,并不是处于绝对的干燥状态,其孔壁表面吸附了1层或多层水分子大小的薄膜,薄膜厚度随着试件内湿度的上升而增加^[7].图7显示,碱矿渣砂浆试件的最小干燥孔径随着饱和度(或湿度)的降低而减小,试件N6S0W0.4的最小干燥孔径高于同饱和度的试件N6S5.4W0.4,但二者的差距在低饱和度时较小.这是因为整体上试件N6S0W0.4的孔隙尺寸更大,比试件N6S5.4W0.4拥有更多的毛细孔,但二者的凝胶孔数量差距相对较小.氯离子扩散主要发生在饱水孔隙中,试件内部湿度越低,饱水孔隙尺寸越小,能为氯离子提供扩散路径的饱水孔隙数量越少,导致氯离子扩散系数越小;另外,试件孔隙尺寸越小,内部相对湿度越低,孔隙水连通性随饱和度下降越快,越不利于氯离子扩散.

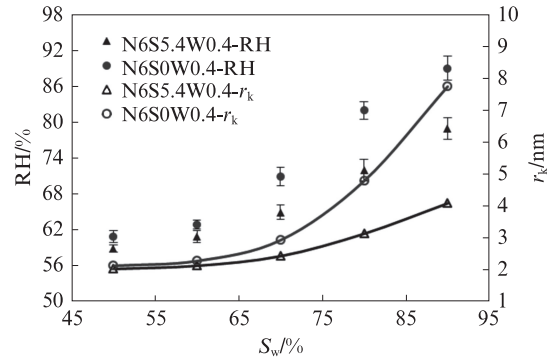


图7 碱矿渣砂浆试件内部相对湿度、最小干燥孔径与饱和度的关系

Fig. 7 Relationship between internal relative humidity, the smallest dried pore diameter and of AAS mortar specimens

3 结论

(1)随着饱和度的降低,碱矿渣砂浆的电导率和氯离子扩散系数均显著减小.增加碱掺量或减小水灰比能够有效降低非饱和碱矿渣砂浆的氯离子扩散系数.硅酸钠激发体系的氯离子扩散系数小于同饱和度氢氧化钠激发体系,但二者的差距随着饱和度的降低呈现快速减小趋势.

(2)在干湿循环条件下,碱矿渣砂浆的表层氯离子渗透主要依赖于毛细吸附作用,内层氯离子渗透以扩散为主要机理,低饱和度试件的氯离子渗透更快且试件内无明显氯离子峰值.当试件饱和度从100%降低至60%时,干湿循环作用对氯离子渗透的影响深度从3 mm增加至11 mm.随着干湿循环次数的增加,试件饱和度上升,氯离子渗透速率减缓.

(3)非饱和氯离子扩散行为取决于饱水小孔隙及其连通性,干湿循环及毛细吸附行为主要发生在非饱水的大孔隙中.试件的孔径分布越细小,扩散或毛细吸附所导致的氯离子渗透对饱和度越敏感.孔隙水吸附等温线能有效阐明碱矿渣砂浆内的孔隙水分布及非饱和氯离子传输行为.

参考文献:

- [1] POWERS T C, BROWNYARD T L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste [J]. American Concrete Institute Journal Proceedings, 1947, 43:262.
- [2] NILSSON L O. Interaction between microclimate and concrete-A prerequisite for deterioration [J]. Construction and Building Materials, 1996, 10:301-308.
- [3] CLIMENT M A, DE VERA G, LOPEZ J F, et al. A test method for measuring chloride diffusion coefficients through

- nonsaturated concrete Part I -The instantaneous plane source diffusion case [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32: 1113-1123.
- [4] GUIMARAES A T C, CLIMENT M A, DE VERA G, et al. Determination of chloride diffusivity through partially saturated Portland cement concrete by a simplified procedure [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25:785-790.
- [5] NIELSEN E P, GEIKER M R. Chloride diffusion in partially saturated cementitious material [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33:133-138.
- [6] OLSSON N, BAROGHEL-BOUNY V, NILSSON L O, et al. Non-saturated ion diffusion in concrete-A new approach to evaluate conductivity measurements [J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 40:40-47.
- [7] ZHANG Y, YANG Z X, YE G. Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 127:105919.
- [8] 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. ZHANG Peng, ZHUANG Zhijie, BAO Jiuwen, et al. Chloride resistance of strain hardening cementitious composites under the artificially simulated marine tidal zone [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1):1-6. (in Chinese)
- [9] ZHOU C S. Predicting water permeability and relative gas permeability of unsaturated cement-based material from hydraulic diffusivity [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 58: 143-151.
- [10] 李东遥,单钰涵,韩宇栋,等. 基于 Lattice-Boltzmann 方法的水泥基材料溶液传输过程模拟 [J]. 建筑材料学报,2021,24(4): 716-725.
- LI Dongyao, SHAN Yuhao, HAN Yudong, et al. Numerical simulation of solution transportation in cementitious materials based on Lattice-Boltzmann method [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(4):716-725. (in Chinese)
- [11] POLDER R B. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete-A RILEM TC-154 technical recommendation [J]. Construction and Building Materials, 2001, 15:125-131.
- [12] 马保国,开萌,李宗津. 碱-矿渣水泥快速凝结的影响因素与机理研究 [J]. 建筑材料学报,1999,2(2):99-104.
- MA Baoguo, QI Meng, LI Zongjin. Influence factors and mechanism of fast setting of AAS cement [J]. Journal of Building Materials, 1999, 2(2):99-104. (in Chinese)