

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201904097

干湿循环作用下纳米混凝土的抗 Cl^- 渗透性能

张茂花,孙彦宇

(东北林业大学 土木工程学院,哈尔滨 150040)

摘 要: 干湿循环和氯离子(Cl^-)渗透是影响海工混凝土耐久性的主要因素,为研究不同环境条件及掺加纳米颗粒对海工混凝土抗 Cl^- 渗透性能的影响,分别将不同掺量的纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 掺入到普通混凝土中,通过干湿循环和全浸泡两种方式进行 Cl^- 渗透对比试验,采用化学滴定法测得混凝土内不同深度的 Cl^- 含量.试验结果表明:干湿循环作用加速了 Cl^- 向混凝土内的迁移,并使混凝土的总、自由、结合 Cl^- 含量及 Cl^- 结合能力均高于相同龄期的全浸泡试件,且随着干湿循环次数的增加两者 Cl^- 含量的差值越来越大;两种环境条件下,纳米混凝土的总、自由 Cl^- 含量均低于普通混凝土,而结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力均高于普通混凝土,两种纳米颗粒的最佳掺量都是 2%,且纳米 SiO_2 的改善效果优于纳米 Fe_3O_4 . 纳米颗粒的表面效应和填充效应改善了混凝土的孔结构,造成 Cl^- 在混凝土内迁移困难;不同掺量的纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 可以不同程度的提高水化产物对 Cl^- 的化学结合和物理吸附能力,减少混凝土内的自由 Cl^- 含量,从而提高海工混凝土的抗 Cl^- 渗透性能.本文研究成果可为海工混凝土的耐久性设计提供参考.

关键词: 海工混凝土;纳米颗粒;干湿循环;全浸泡; Cl^- 渗透;耐久性

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)08-0167-10

Cl^- penetration resistance of concrete with nano-particles under the action of dry-wet cycle

ZHANG Maohua, SUN Yanyu

(School of Civil Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Dry-wet cycle and chloride ion (Cl^-) penetration are the main factors affecting the durability of marine concrete. To study the influences of different environmental conditions and the addition of nano-particles on the Cl^- penetration resistance of marine concrete, nano- SiO_2 and nano- Fe_3O_4 were respectively added into ordinary concrete with different amounts, and the contrast test of Cl^- penetration was carried out by dry-wet cycle and full immersion, then the Cl^- content in concrete at different depths by chemical titration was measured. The test results show that dry-wet cycle accelerates the Cl^- migration to the inner of concrete, which makes that the total Cl^- content, free Cl^- content and bound Cl^- content in concrete and the Cl^- binding capacity of concrete under dry-wet circle condition are all higher than those under full immersion condition at the same age, and the difference in Cl^- content between the two environmental conditions becomes more and more larger with the increasing number of dry-wet cycles. Under the two environmental conditions, the total Cl^- content and free Cl^- content in concrete with nano-particles are all lower than those in ordinary concrete, but the bound Cl^- content and the Cl^- binding capacity are all higher than those in ordinary concrete. The optimum amount of two nano-particles in marine concrete is 2%, and the Cl^- penetration resistance of concrete with nano- SiO_2 is superior to that of concrete with the same amount of nano- Fe_3O_4 . The surface effect and filling effect of nano-particles improve the pore structure of concrete, resulting in the Cl^- migration in concrete difficult. Both nano- SiO_2 and nano- Fe_3O_4 with different amounts can enhance the chemical binding capacity and physical adsorption capacity of hydrated products to Cl^- in different extent, which can reduce the free Cl^- content in concrete to improve the Cl^- penetration resistance of marine concrete. This study can provide references for the durability design of marine concrete.

Keywords: marine concrete; nano-particles; dry-wet cycle; full immersion; Cl^- penetration; durability

收稿日期: 2019-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(51878130);黑龙江省博士后科研启动金项目(LHB-Q13001);中央高校基本科研业务费专项基金(2013CBQ02)

作者简介: 张茂花(1977—),女,副教授,硕士生导师

通信作者: 张茂花, zmh7716@nefu.edu.cn

随着中国对海洋资源的开发利用,各类海工建筑物相继建成.海工混凝土的服役环境十分恶劣,其中浪溅区和潮差区是海工混凝土结构劣化失效最严重的区域,因为其所处的干湿循环环境更是对海工混凝土耐久性最不利的环境之一.受 Cl^- 侵蚀的混

凝土构件,其内部钢筋会发生锈蚀,随着腐蚀产物的积累导致混凝土体积膨胀产生裂缝,使 Cl^- 更易向混凝土内部迁移,加速钢筋锈蚀,如此反复循环,体积的持续膨胀会导致混凝土保护层脱落,最终造成结构失效.干湿循环环境下的 Cl^- 迁移相对于全浸泡环境更为复杂.因此,对混凝土在干湿循环环境下的 Cl^- 渗透性能展开研究,进而寻找合理的方法来提高海工混凝土的耐久性对工程实践具有重要意义.

水泥硬化浆体是由纳米级别的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和纳米级别的孔隙(结构缺陷)以及其他一些尺寸相对较大的水化产物所组成的结构.纳米材料拥有宏观和微观材料所不具备的特殊性质,如小尺寸效应和表面效应等^[1].因此,利用纳米材料特殊的物理化学性质,将其掺入到混凝土中改善其微观结构,是提高混凝土耐久性的有效方法.

已有研究^[2-4]大多都是针对单因素作用下纳米混凝土的耐久性进行研究,而对于海工混凝土劣化失效最严重的干湿循环环境下纳米混凝土的抗 Cl^- 渗透性能的研究鲜见报道.

本文将适量的纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 掺入到海工混凝土中,分别采用全浸泡和干湿循环两种试验方式进行 Cl^- 渗透对比试验,对纳米混凝土的抗 Cl^- 渗透性能展开研究,并对其改性机理进行分析.

1 试验概况

1.1 试验材料

- 1) 水泥:哈尔滨亚泰集团天鹅牌 P. O42.5 水泥;
- 2) 细骨料:选择河砂,细度模数为 2.57 的中砂;

3) 粗骨料:粒径 5 ~ 31.5 mm 连续级配的玄武岩碎石;

4) 减水剂:FDN 型萘系高效减水剂;

5) 消泡剂:为了减少纳米混凝土搅拌过程中产生的气泡,选择磷酸三酞酯作为消泡剂;

6) 盐溶液:为了模拟中国渤海湾的海洋环境(海水中 NaCl 的质量分数为 3%)、又能加速试验进程,本文配制了 5% 的 NaCl 溶液;

7) 纳米材料:唐山曹妃甸泰弘晟达新材料有限公司生产的纳米 SiO_2 和安徽科润纳米科技有限公司生产的纳米 Fe_3O_4 ,两种材料主要参数见表 1.

表 1 纳米材料的性能指标

Tab.1 Performance indices of nano-particles

种类	平均粒径/ nm	外观	纯度/ %	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	晶型
纳米 SiO_2	20	白色粉末	≥ 99	200 ~ 300	—
纳米 Fe_3O_4	20	黑色粉末	≥ 99	100 ~ 150	β

1.2 混凝土配合比

根据 GB/T 50476—2008《混凝土结构耐久性设计规范》,本试验混凝土的设计强度等级为 C45,水胶比为 0.40,砂率为 34%,减水剂的用量为水泥用量的 0.4%,消泡剂的用量为减水剂用量的 4%.纳米混凝土以普通混凝土的配合比为基础,其中用水量和 水胶比保持不变,用纳米颗粒等量取代水泥,掺量分别为水泥用量的 0.5%、1.0%、2.0% 和 3.0%.混凝土的配合比见表 2.

表 2 混凝土的配合比

Tab.2 Mix proportion of concretes

混凝土种类	编号	水泥	水	砂子	碎石	减水剂	消泡剂	纳米颗粒
普通混凝土	PC	450	180	611	1 185	1.80	0.072	—
	NS05	450	180	611	1 185	1.80	0.072	2.25
纳米 SiO_2 混凝土	NS10	450	180	611	1 185	1.80	0.072	4.50
	NS20	450	180	611	1 185	1.80	0.072	9.00
	NS30	450	180	611	1 185	1.80	0.072	13.50
	NF05	450	180	611	1 185	1.80	0.072	2.25
纳米 Fe_3O_4 混凝土	NF10	450	180	611	1 185	1.80	0.072	4.50
	NF20	450	180	611	1 185	1.80	0.072	9.00
	NF30	450	180	611	1 185	1.80	0.072	13.50

1.3 试验方案

1.3.1 混凝土的抗压强度试验

根据 GB/T 50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》,标准养护到 28 d 时进行抗压强度试验,每组 3 个试件,尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm.

1.3.2 混凝土的 Cl^- 渗透性能试验

由于干湿循环条件下混凝土的 Cl^- 渗透试验没有明确的规范,本文参考 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》中抗硫酸盐侵蚀试验方法进行 Cl^- 渗透试验.

1) 试件数量和尺寸:对于干湿循环试验,普通

混凝土(PC)6块,纳米混凝土(NS和NF)4种掺量,共8组,每组6块,每个试验龄期各用1块;对于全浸泡试验,与干湿循环试验试件分组相同,试块数量相同.两种试验条件共制备108块试件,试件尺寸均为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$.

2) 干湿循环试验条件:标准养护28 d后,在室温条件下将试件浸泡在5%的NaCl溶液中11 h,取出自然风干1 h;然后将试件放入温度为 80°C 的烘箱干燥11 h,冷却1 h左右至室温,此为一个循环(24 h).每30 d更换一次NaCl溶液,确保其质量分数基本保持不变,增加试验的精确性.

3) 全浸泡试验条件:标准养护28 d后,将试件一直浸泡在5%的NaCl溶液中,每50 d更换一次NaCl溶液以保证其质量分数基本保持不变.

4) 取样与测定:每完成25次干湿循环后,分别取出干湿循环和全浸泡条件下的试块,自然风干后,用冲击钻在试件4个侧面钻取粉末,钻取深度分别为2、5、10、15、20、25、30 mm.每个深度下,两个相对侧面共取2份粉末(每份10 g)作为一组,每块试件共钻取不同深度的7组14份样品,用0.63 mm孔径的筛子过筛,然后将其置于 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘2 h,取出冷却至室温后进行 Cl^- 含量测试.

1.3.3 Cl^- 渗透性能测试指标

按SL 352—2006《水工混凝土试验规程》的规定测定每组试样的总、自由 Cl^- 含量,并换算出结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力.

1) 总 Cl^- 含量:包括已经和水泥及水化产物结合的 Cl^- 含量,按下式计算:

$$P_1 = \frac{0.03545(C_{\text{AgNO}_3}V - C_{\text{KSCN}}V_1)}{GV_2/V_3} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P_1 为砂浆样品中的 Cl^- 总含量(%), C_{AgNO_3} 为硝酸银标准溶液的浓度(mol/L), V 为加入滤液试样中的硝酸银标准溶液体积(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体积(mL), V_2 为每次滴定时提取的滤液体积(mL), V_3 为浸泡样品水的体积(mL), G 为砂浆样品质量(g).

2) 自由 Cl^- 含量:混凝土中水溶性 Cl^- 含量,其值越大,钢筋腐蚀速度越快,按下式计算:

$$P_2 = \frac{C_{\text{AgNO}_3}V_5 \times 0.03545}{GV_4/V_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: P_2 为砂浆样品中的水溶性 Cl^- 含量(%), V_4 为每次滴定时提取的滤液体积(mL), V_5 为每次滴定时消耗的硝酸银溶液体积(mL).

3) 结合 Cl^- 含量:与水泥及水化产物发生结合的

Cl^- 含量(%),是总 Cl^- 含量与自由 Cl^- 含量的差值.

4) Cl^- 结合能力:结合 Cl^- 含量与自由 Cl^- 含量的比值换算成百分值(%),其值越大,水泥及水化产物结合 Cl^- 的能力越强.

不同深度下取每组两份样品测试值的平均值作为最终试验结果,本试验以150次干湿循环作为终止试验的标准.

2 试验结果及分析

2.1 纳米颗粒对混凝土抗压强度和坍落度的影响

图1为纳米混凝土的坍落度和抗压强度.由图1可知,纳米混凝土的坍落度随纳米颗粒掺量的增加而持续降低;在相同掺量时,纳米 SiO_2 混凝土的坍落度要小于纳米 Fe_3O_4 混凝土.原因在于:纳米颗粒的比表面积远高于水泥,而纳米 SiO_2 颗粒的比表面积大于纳米 Fe_3O_4 (见表1);由于纳米颗粒的高表面能使其易与水结合,使纳米混凝土在水化时的需水量急剧增加^[5],因此随着纳米颗粒掺量的增加,混凝土拌和物的坍落度明显下降.

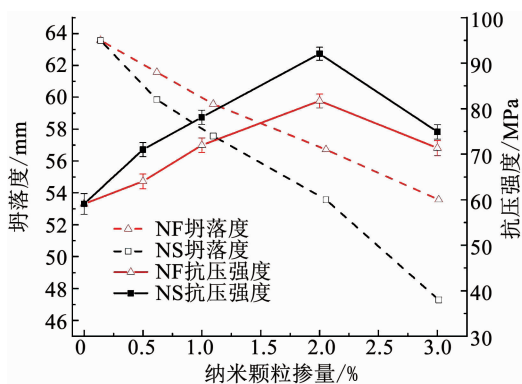


图1 纳米混凝土的坍落度和抗压强度

Fig. 1 Compressive strength and Slump of concrete with nano-particles

由图1可知,不同掺量的纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 混凝土的抗压强度都高于普通混凝土;两种纳米混凝土的抗压强度随掺量的变化趋势基本相同,都随掺量的增加呈现先增大后减小的趋势,所以两种纳米颗粒改善混凝土抗压强度的效果并不是掺量越多越好;在最优掺量($A=2\%$)时,纳米 SiO_2 混凝土和纳米 Fe_3O_4 混凝土抗压强度的改善效果最明显,与普通混凝土相比分别提高了16.7%和11.85%.在相同掺量的情况下,纳米 SiO_2 混凝土的抗压强度高于纳米 Fe_3O_4 混凝土,说明纳米 SiO_2 提高混凝土抗压强度的效果比纳米 Fe_3O_4 好.

结合图1可知,纳米颗粒掺量过多时(3%)不易分散均匀会产生团聚现象,影响了水泥的水化进程,导致混凝土在成型时的内部缺陷增加,减弱了纳

米颗粒对混凝土抗压强度的改善效果,所以纳米颗粒的掺量并不是越多越好。

2.2 干湿循环对普通混凝土 Cl^- 渗透性能的影响

2.2.1 试验结果分析

图 2 为干湿循环与全浸泡条件下、不同龄期时混凝土中总、自由 Cl^- 含量随深度的变化趋势,图中 G 代表干湿循环条件, Q 代表全浸泡条件。干湿循环和全浸泡条件下混凝土中的总 Cl^- 含量和自由 Cl^- 含量在各龄期随深度的变化趋势基本相同。

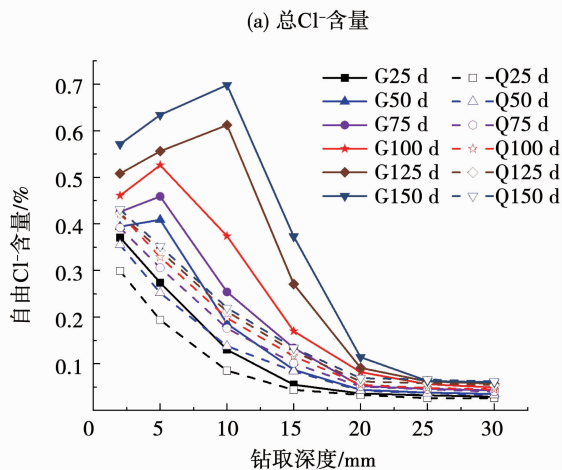
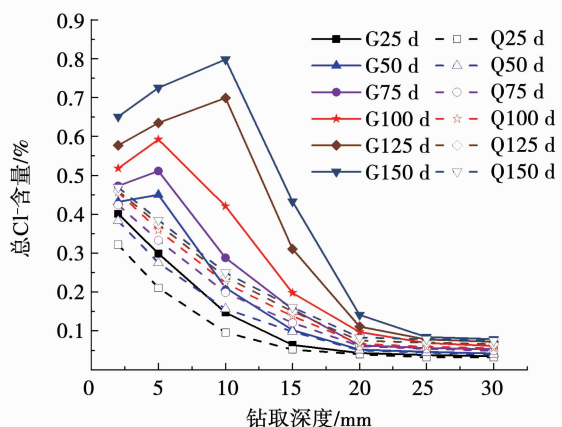


图 2 干湿循环与全浸泡条件下混凝土的 Cl^- 含量与深度的关系

Fig. 2 Relationship between Cl^- content in concrete and drilling depth under dry-wet cycle and full immersion conditions

干湿循环次数 $N=25$ 和全浸泡 25 d 的普通混凝土试件,其 Cl^- 含量均随深度增加而下降,在 15 mm 深度范围以外趋于平缓,但相同深度内干湿循环条件下的 Cl^- 含量高于全浸泡条件。

$N \geq 50$ (全浸泡 ≥ 50 d) 时,干湿循环条件下表层混凝土内的 Cl^- 含量分布规律与全浸泡条件相比存在明显不同,其值在表层深度范围 (0 ~ 5 mm) 内是随着深度增加逐渐增加,并在 5 mm 深度处达到峰值;在 5 mm 范围以外, Cl^- 含量随着深度增加呈

逐渐减小趋势,在 20 mm 深度范围以外趋于平缓。

当 $N=125$ 和 $N=150$ 时,在 10 mm 深度处 Cl^- 含量达到峰值,峰值深度向混凝土内部发生了移动,而且 Cl^- 含量峰值 (Cl_{cf}^-) 随着干湿循环次数的增加而增大。

全浸泡条件下的混凝土 Cl^- 含量在各龄期随深度的变化趋势不变,一直随着深度的增加逐渐下降后趋于平缓。在全部龄期相同深度下,干湿循环条件下混凝土中 Cl^- 含量较全浸泡条件下高,且随着龄期增加,两种试验条件下 Cl^- 含量的差值也越来越大。

图 3 为干湿循环和全浸泡条件下混凝土中总、自由、结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力随龄期的变化趋势 (以 0 ~ 2 mm 深度范围为例,其余深度范围有相同规律)。由图可知: 1) 总、自由、结合 Cl^- 含量均随着干湿循环次数和浸泡时间的增加而增加,但增长幅度存在一定的差异。全浸泡条件下,浸泡 100 d 之前 3 种 Cl^- 含量随浸泡时间的增加而增加,浸泡 100 d 以后大致趋于平稳;而干湿循环条件下 3 种 Cl^- 含量一直随着干湿循环次数的增加而增加; 2) 两种试验条件下混凝土的 Cl^- 结合能力随龄期的变化趋势不同。全浸泡条件下混凝土的 Cl^- 结合能力随浸泡时间的增加逐渐减小后趋于平稳 (100 d 以后), 干湿循环条件下混凝土的 Cl^- 结合能力随着干湿循环次数的增加而增大,说明全浸泡 100 d 以后混凝土的 Cl^- 结合能力进入稳定状态,而干湿循环作用下混凝土的 Cl^- 结合能力随着 Cl^- 含量增加而增大。

对图 2、3 进行分析,可得出,在相同龄期和深度范围内,干湿循环条件下混凝土的总、自由、结合 Cl^- 含量以及 Cl^- 结合能力均高于全浸泡条件,说明干湿循环作用加速了 Cl^- 向混凝土内部的迁移。

2.2.2 机理分析

全浸泡条件下混凝土内 Cl^- 迁移主要是由扩散作用引起的,而干湿循环条件下混凝土内 Cl^- 迁移主要是由扩散和毛细管吸附共同作用引起的,所以毛细管吸附作用是引起干湿循环与全浸泡条件下表层混凝土内 Cl^- 含量差值的最主要因素,进而会使干湿循环条件下表层混凝土 Cl^- 含量分布规律与全浸泡条件存在一定的差异^[6]。

毛细管吸附能力的大小与混凝土的孔结构特征和孔隙中游离水的含量密切相关;风干程度越高,混凝土中的游离水含量越低,毛细管吸附能力越强,吸入速度越快^[6]。毛细管吸附区域也可以称为对流区域,本试验中出现 Cl_{cf}^- 时的深度用 d_{cf} 表示,深度在 0 ~ d_{cf} 范围的区域即为不同干湿循环次数下的对流区域。

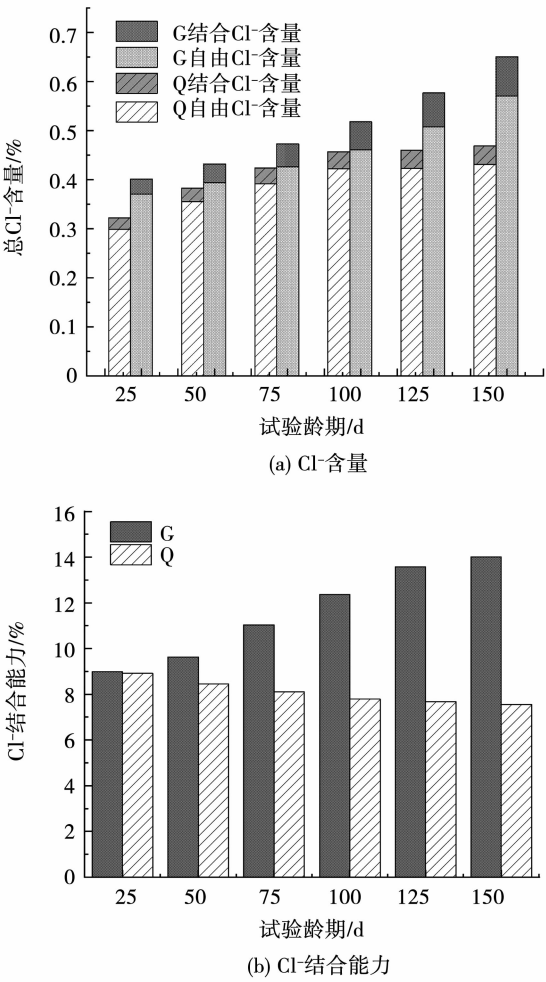


图 3 干湿循环与全浸泡条件下混凝土的 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力与龄期的关系

Fig. 3 Relationship between Cl^- content in concrete and Cl^- binding capacity of concrete and test age under dry-wet cycle and full immersion conditions

干湿循环条件下, 表层混凝土中的水分运动是干燥与湿润两个状态的循环过程;

1) 混凝土处于湿润状态时, 孔溶液中的 Cl^- 由于浓度差的存在会随着水分一起向混凝土内部迁移. 混凝土表层 ($0 \sim d_{\text{cf}}$) Cl^- 是在饱和条件下进行迁移的, Cl^- 迁移的速度较快; 而在 $d > d_{\text{cf}}$ 的区域, Cl^- 的迁移主要是浓度梯度下以扩散的方式进行的, 迁移速度相对较慢, 因此 Cl^- 含量在距离表层一定深度 d_{cf} 处出现峰值^[7].

2) 当混凝土处于干燥状态时, 水分向外的流动会使表层混凝土孔溶液中的 Cl^- 浓度增加, 进而使 Cl^- 向内部扩散的浓度梯度加大, Cl^- 继续向内迁移. 随着风干状态的持续进行, 水分继续向外蒸发, 而 Cl^- 却向内迁移, 混凝土中的孔溶液逐渐达到饱和, 在其表层形成由内向外逐渐降低的浓度差, 则 Cl^- 含量在距离表层一定深度 d_{cf} 处出现峰值^[7]. d_{cf} 可以看作是扩散和毛细管吸附两种迁移方式的分水

岭, Cl^- 在 $0 \sim d_{\text{cf}}$ 深度范围内的迁移主要是毛细管吸附和水分蒸发形成的对流过程, 在 $d > d_{\text{cf}}$ 区域的迁移主要以扩散方式进行^[8].

3) 当干燥的表层又一次接触海水时, 混凝土会以毛细管吸附的方式再次吸入海水, Cl^- 又会源源不断地迁移到混凝土内部. 但是随着再一次的风干又将水分向外蒸发, 而将 Cl^- 遗留于混凝土内. 因此, 随着干湿循环反复作用, 更多的 Cl^- 被带入到混凝土内, 使混凝土表层 ($0 \sim d_{\text{cf}}$) Cl^- 含量随深度的增加而增加, 在 $d > d_{\text{cf}}$ 区域 Cl^- 含量随深度的增加而减小至趋于稳定.

2.3 纳米颗粒对混凝土抗 Cl^- 渗透性能的影响

2.3.1 试验结果分析

图 4、5 分别为全浸泡和干湿循环条件下、不同龄期纳米混凝土的总、自由 Cl^- 含量与纳米颗粒掺量的关系 (以 $0 \sim 2 \text{ mm}$ 深度范围为例, 其余深度范围有相同规律). 由图 4、5 对比可知: 1) 随着浸泡时间和干湿循环次数的增加, 3 种混凝土 (PC、NS、NF) 中的总、自由 Cl^- 含量呈逐渐增加的趋势; 但浸泡 100 d 之前总、自由 Cl^- 含量增加幅度较大, 100 d 之后增加幅度减小, 而干湿循环条件下 3 种混凝土中的总、自由 Cl^- 含量呈持续增加的趋势, 再次说明干湿循环作用加速了 Cl^- 向混凝土内部的迁移; 2) 两种试验条件下, 不同掺量的纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 混凝土中的 Cl^- 含量低于普通混凝土, 说明掺入纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 可以提高混凝土的抗 Cl^- 渗透能力; 3) 两种试验条件下, 相同龄期、相同掺量时, 纳米 SiO_2 混凝土中的总、自由 Cl^- 含量要低于纳米 Fe_3O_4 混凝土, 说明纳米 SiO_2 提高混凝土抗 Cl^- 渗透性能的效果高于纳米 Fe_3O_4 ; 4) 两种试验条件下, 纳米混凝土中的总、自由 Cl^- 含量均随着纳米颗粒掺量的增加先减小后增大, 在 $A = 2\%$ 时, 两种纳米混凝土的 Cl^- 含量最低.

纳米混凝土在干湿循环和全浸泡条件下的总、自由 Cl^- 含量随深度和龄期的变化趋势与普通混凝土基本相同. 在相同深度、相同龄期时, 干湿循环条件下纳米混凝土中的总、自由 Cl^- 含量高于全浸泡条件, 说明干湿循环作用也加速了 Cl^- 向纳米混凝土内部的迁移.

图 6 为干湿循环条件下 (全浸泡条件具有相同规律)、不同龄期、不同掺量时纳米混凝土的总 Cl^- 含量下降百分比 (以 $0 \sim 2 \text{ mm}$ 深度范围为例, 其余深度范围有相同规律), 自由 Cl^- 含量下降百分比也有相同趋势. 由图 6 可知: 1) 随着干湿循环次数的增加, 两种纳米混凝土在各个掺量下的总 Cl^- 含量下降百分比呈逐渐下降的趋势, 说明纳米颗粒改善

混凝土抗 Cl^- 渗透性能的效果随着龄期的增加而减弱;2)随着纳米颗粒掺量的增加,两种混凝土在各个龄期的总 Cl^- 含量下降百分比呈先增大后减小的趋势,在 $A = 2\%$ 时总 Cl^- 含量下降百分比最高;3)在 $N = 25$ 、 $A = 2\%$ 时,纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 混

土的总 Cl^- 含量下降百分比最高,分别为 28.93% 和 26.18%,自由 Cl^- 含量下降百分比分别为 35.31% 和 31.81%,说明掺入纳米颗粒可以显著降低钢筋锈蚀程度。

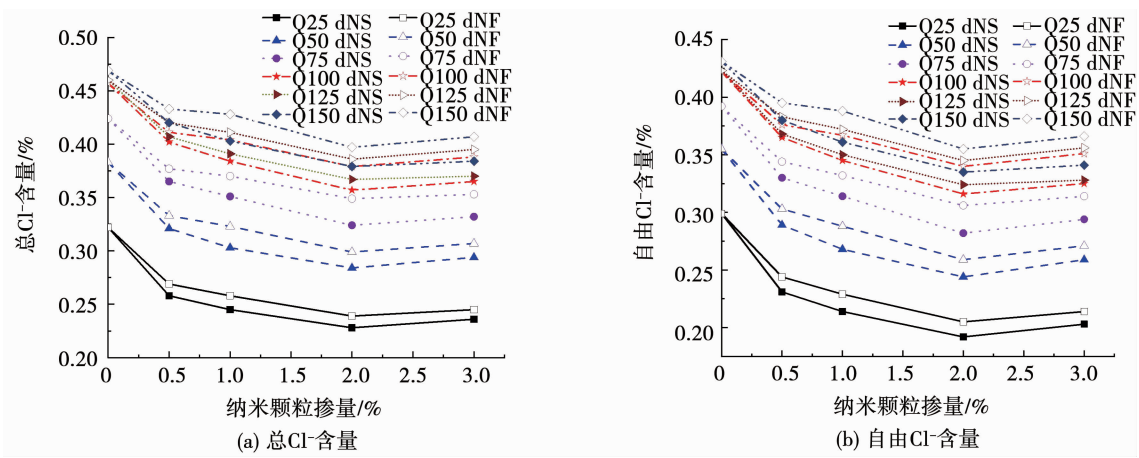


图 4 全浸泡条件下纳米混凝土的 Cl^- 含量

Fig. 4 Cl^- content in concrete with nano-particles under full immersion condition

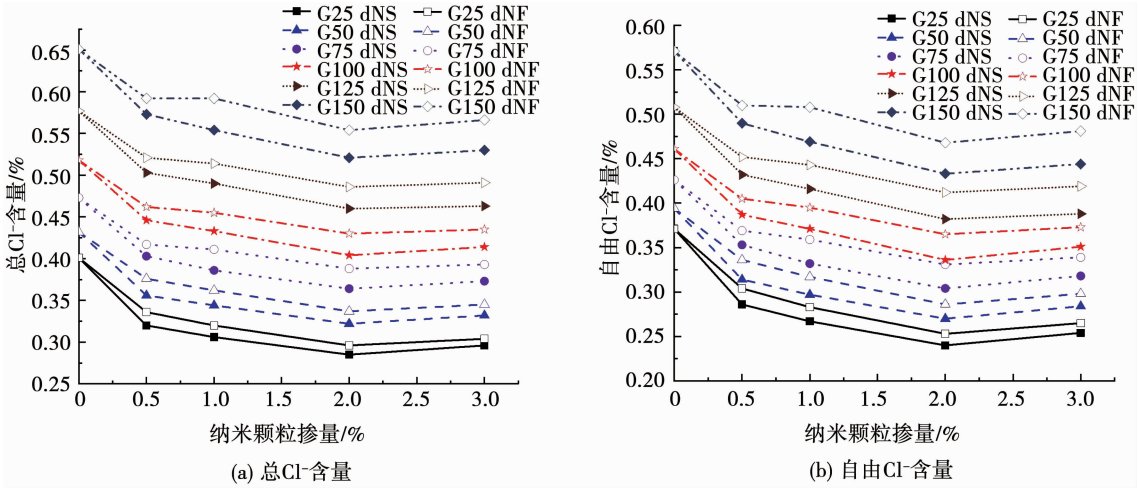


图 5 干湿循环条件下纳米混凝土的 Cl^- 含量

Fig. 5 Cl^- content in concrete with nano-particles under the condition of dry-wet cycle

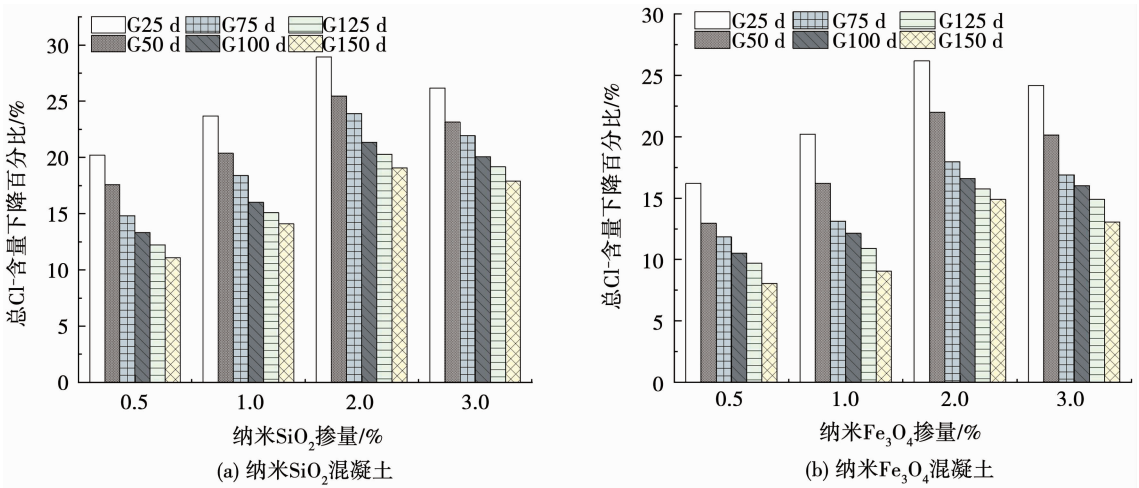


图 6 干湿循环条件下纳米混凝土的总 Cl^- 含量下降百分比

Fig. 6 Decreased extent of total Cl^- content in concrete with nano-particles under dry-wet cycle condition

图 7 为干湿循环和全浸泡条件下纳米混凝土的总、自由 Cl^- 含量下降百分比对比情况(分别以 25 d 和 100 d 为例,其他龄期具有相同规律). 由图 7 可知:1) 干湿循环和全浸泡条件下纳米混凝土在掺量相同时的总、自由 Cl^- 含量下降百分比相差不大,说明无论在干湿循环条件下、还是全浸泡条件下,纳米颗粒对混凝土抗 Cl^- 渗透性能的改善效果基本相同,即纳米颗粒对混凝土抗 Cl^- 渗透性能的改善效果与环境条件关系不大;2) 在相同龄期和掺量时,纳米 SiO_2 混凝土的总、自由 Cl^- 含量下降百分比高于纳米 Fe_3O_4 ,说明纳米 SiO_2 改善混凝土抗 Cl^- 渗透性能的效果好于纳米 Fe_3O_4 .

图 8 ~ 10 分别为干湿循环和全浸泡条件下纳米混凝土的结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力,由图 8 ~ 10 可知:1) 相同掺量下,随着干湿循环次数的增加,纳米混凝土的结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力都一直增

大;全浸泡条件下,纳米混凝土的结合 Cl^- 含量随浸泡时间的增加,增加幅度逐渐减小至趋于稳定, Cl^- 结合能力随浸泡时间的增加逐渐减小后趋于平稳,说明干湿循环作用下混凝土中 Cl^- 含量增加的同时、水泥水化产物的 Cl^- 结合能力也增大;2) 相同龄期时,干湿循环和全浸泡条件下纳米混凝土的结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力随掺量的变化趋势基本相同,都随纳米颗粒掺量的增加呈现先增大后减小的趋势,在 $A = 2\%$ 时最大;3) 在相同掺量、相同龄期下,干湿循环和全浸泡条件下纳米 SiO_2 混凝土的结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力高于纳米 Fe_3O_4 混凝土,即纳米 SiO_2 混凝土中的游离 Cl^- 含量要低于纳米 Fe_3O_4 混凝土,说明纳米 SiO_2 提高混凝土抗 Cl^- 渗透性能的效果高于纳米 Fe_3O_4 .

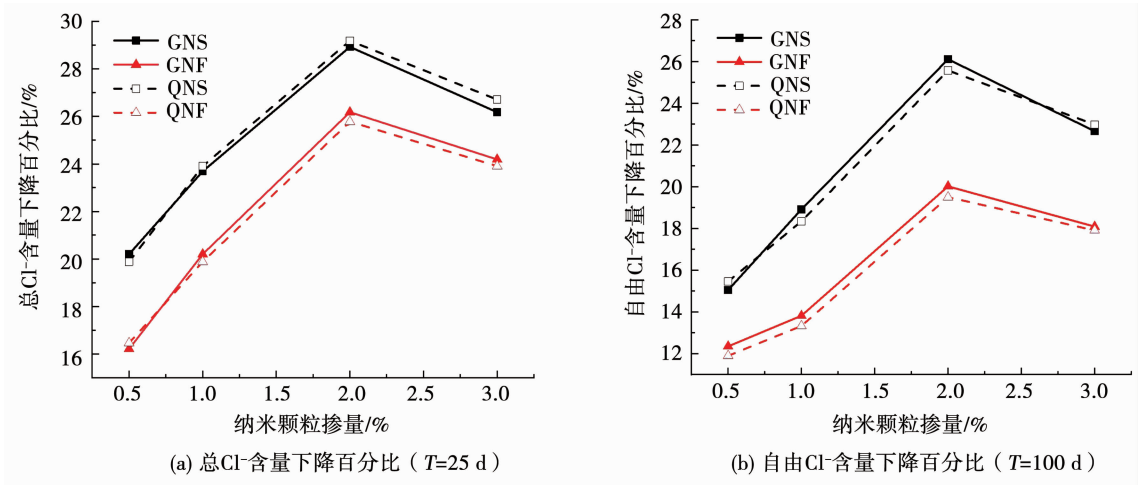


图 7 干湿循环与全浸泡条件下纳米混凝土的 Cl^- 含量下降百分比比较

Fig. 7 Comparison of decreased extent of Cl^- content in concrete with nano-particles under dry-wet cycle and full immersion conditions

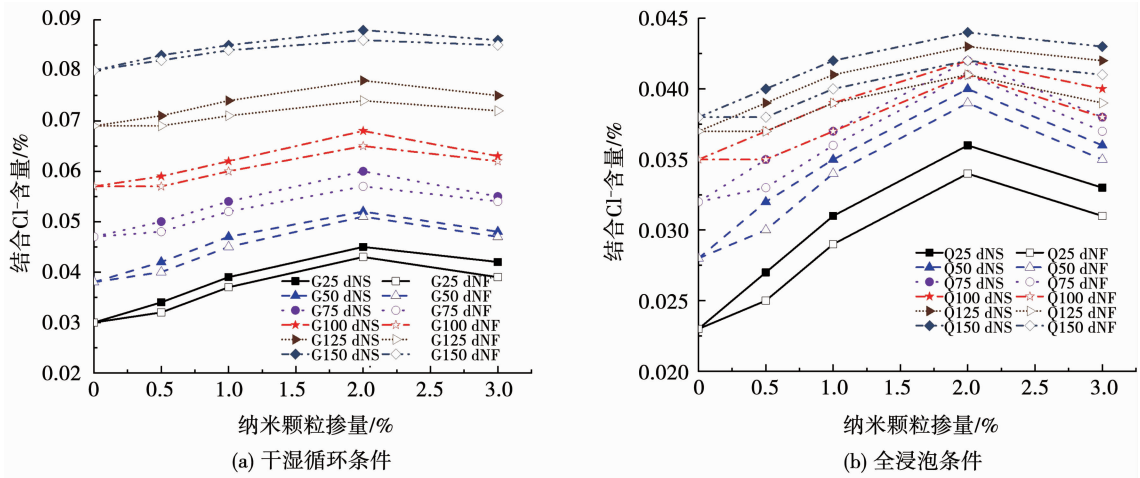


图 8 纳米混凝土的结合 Cl^- 含量

Fig. 8 Bound Cl^- content in concrete with nano-particles

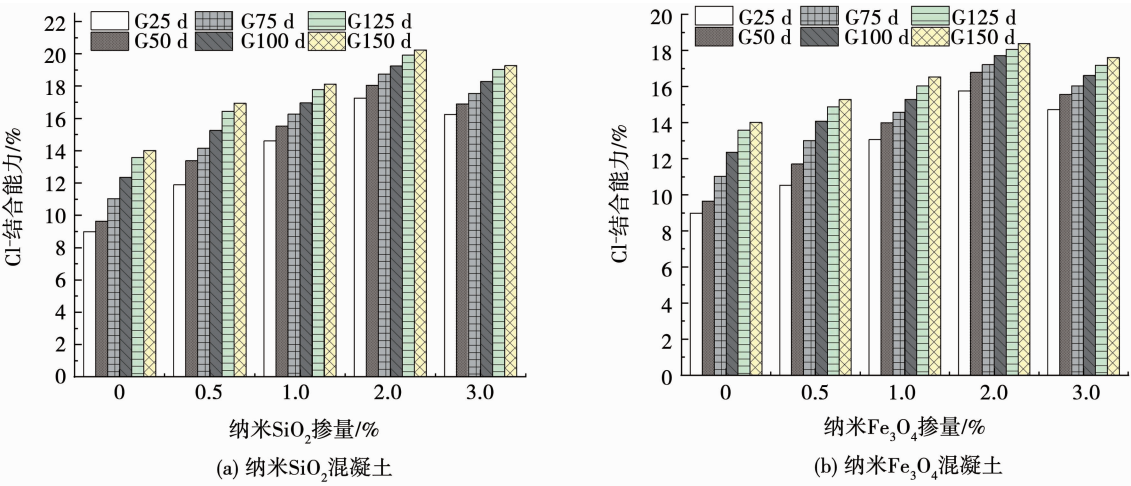


图 9 干湿循环条件下纳米混凝土的 Cl⁻ 结合能力

Fig. 9 Cl⁻ binding capacity of concrete with nano-particles under dry-wet cycle condition

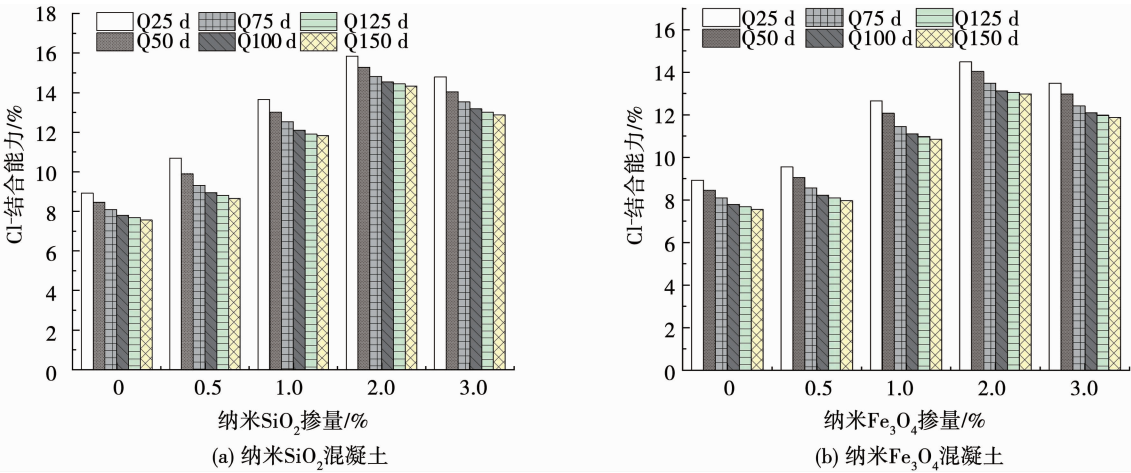


图 10 全浸泡条件下纳米混凝土的 Cl⁻ 结合能力

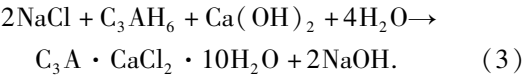
Fig. 10 Cl⁻ binding capacity of concrete with nano-particles under full immersion condition

2.3.2 机理分析

纳米 SiO₂和纳米 Fe₃O₄能够提高海工混凝土在干湿循环或全浸泡条件下的抗 Cl⁻ 渗透能力,原因在于:

首先,混凝土中 Cl⁻ 存在形式主要有 3 种^[9]:

第一种是化学结合的形式:Cl⁻ 与水泥中的铝酸三钙(C₃A)和铁铝酸四钙(C₄AF)及其水化产物水化铝酸三钙(C₃AH₆)发生化学反应生成水化氯铝酸钙(即 Friedel 盐,C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)和水化氯铁酸钙(C₃F · CaCl₂ · 10H₂O),生成 Friedel 盐的化学反应式为



第二种是物理吸附的形式:Cl⁻ 被水泥水化产物的凝胶(如 C-S-H 凝胶)孔壁所吸附. 第三种以自由 Cl⁻ 形式存在于混凝土孔溶液中.

本试验所测的总 Cl⁻ 含量是 3 种存在形式的总和,自由 Cl⁻ 含量是第三种存在形式. 在 3 种存在形式中,只有混凝土孔溶液中的自由 Cl⁻ 能对钢筋造成

侵蚀,形成的腐蚀产物 Fe(OH)₂(褐锈)体积积累膨胀,造成混凝土开裂,使更多的 Cl⁻ 渗入到混凝土中.

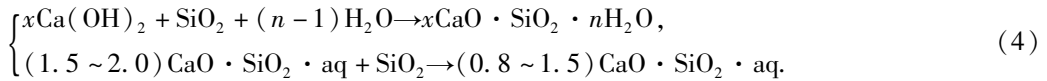
混凝土中孔隙的存在为 Cl⁻ 向在混凝土内迁移和积累提供了通道,降低了混凝土的抗 Cl⁻ 渗透性能. 混凝土抗 Cl⁻ 渗透性能主要与混凝土的孔结构特征及微观结构的密实度密切相关,在侵入混凝土中 Cl⁻ 含量一定的前提下,化学结合和物理吸附量越多,混凝土的抗 Cl⁻ 渗透能力越强^[8]. 所以选择适当的材料改善混凝土的孔结构,提高水泥基材料对 Cl⁻ 的化学结合和物理吸附含量是提高混凝土抗 Cl⁻ 渗透性能的关键.

纳米 SiO₂和纳米 Fe₃O₄可提升海工混凝土的抗 Cl⁻ 渗透性能,主要是由于纳米颗粒的表面效应和填充效应.

1) 表面效应:纳米颗粒的比表面积随粒径的减小而急剧增大,表面原子数骤然增多,会造成表面原子的配位严重缺失,产生大量的悬键和不饱和键,导致其处于热力学不稳定状态而具有很强的表面效

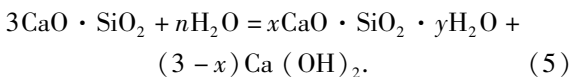
应,进而具有较高的化学活性并具有晶核效应^[10].

a) 晶核效应: 纳米颗粒特殊的晶核效应可以使混凝土在原有网络结构的基础上形成新的网络, 水化产物(如 C-S-H 凝胶)以纳米颗粒为核心生长成为三维立体的网络结构, 使混凝土结构形式发生改变的同时还可以起到水泥硬化浆体骨架的作用^[5]. 根据吴中伟院士的中心质理论^[11], C-S-H 凝胶以纳米颗粒为核心, 形成许多中心质, 使中心质和次介质的颗粒级配得到了改善; 由于纳米颗粒的粒径很小, 会使各中心质的间距减小, 导致次介质间的作用加强, 从而使以纳米颗粒为核心生长的 C-S-H 凝胶网络结构相互搭接更加紧密. 纳米颗粒还可以吸附其他水化产物从而在一定程度上降低了水化产物的浓度, 促进了水泥的水化.



纳米 Fe_3O_4 表现出与火山灰相似的特性, 能够与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 Fe-钙矾石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), 而不是通常所说的 Al-钙矾石 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$); Al-钙矾石由于铝元素的存在而具有膨胀性, 而 Fe-钙矾石既可以像 Al-钙矾石一样填充水泥水化产物之间的孔隙, 还由于铝元素被铁元素取代而降低钙矾石的膨胀性, 从而减小水泥基材料的内应力、减少裂纹的产生, 进而改善了水泥浆体的微观结构^[13].

两种纳米颗粒与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应既可以有效地细化界面过渡区 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的尺寸、降低其取向程度^[12], 还可以降低水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的浓度促进硅酸三钙 (C_3S) 的水化反应(见式(5))向右进行, 加速水泥的水化, 并放出大量的水化热; 水化热的提早产生又会进一步加速水泥其他成分的水化, 进而使水化铝酸三钙 (C_3AH_6)、C-S-H 凝胶、AFm 相(单硫型水化硫铝酸钙)、AFt(钙矾石)等水化产物的含量增加^[14].



C_3AH_6 含量的增加会促进式(3)反应形成 Friedel 盐, 进而使 Cl^- 的化学结合含量增加. C-S-H 凝胶表面具有范德华力, 会以物理键合的方式吸附 Cl^- , 其吸附能力取决于 C-S-H 凝胶的比表面积大小^[16]. AFm 相因结晶层带正电需要平衡电荷而以离子交换的方式吸附孔溶液中的 Cl^- 来转化成为 Friedel 盐, 如式(6)^[16]所示. AFt 中的 SO_4^{2-} 可以被 Cl^- 置换形成 Friedel 盐^[17]. 对于外渗型的 Cl^- 而言, C_3AH_6 、C-S-H 凝胶、AFm 相、AFt 对 Cl^- 的化学结合和

b) 高化学活性效应: 随颗粒粒径的减小, 颗粒表面光滑程度变差, 会形成许多粗糙且凹凸不平的台阶使其化学反应的接触面增加, 从而易与其他原子结合^[12]. 所以纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 的高化学活性效应能够使其与早期水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生二次水化反应^[12-13], 但是两种纳米颗粒改善混凝土微观结构的机理存在差异.

纳米 SiO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应见式(4), 该反应既可以生成低 Ca/Si 比 ($0.8 < \text{Ca}/\text{Si} < 1.5$) 的 C-S-H 凝胶, 还可以与已生成高 Ca/Si 比 ($1.5 < \text{Ca}/\text{Si} < 2$) 的 C-S-H 凝胶反应生成低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶, 低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶胶结能力较强, 提高了混凝土的密实程度^[14-15].

物理吸附是减少混凝土内自由 Cl^- 含量的重要途径. $[\text{R}-\text{OH}^-] + \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow [\text{R}-\text{Cl}^-] + \text{Na}^+ + \text{OH}^-.$ (6)

式中: R 为 AFm 相的主要层间层 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH}^-)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^+$.

纳米颗粒具有高表面能, 并使水化过程中水化产物(尤其是 C-S-H 凝胶)的含量增加, 两者共同存在会使更多的范德华力产生, 使界面过渡区水泥浆体和骨料间的结合力得以提升^[13].

由于纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 的高活性, 在水化过程中还可吸附没有参加水化反应的自由水使其变成结合水, 减少了由于自由水含量高在水泥浆体与骨料过渡区聚集过多而形成的水囊, 进而减少过渡区的裂缝产生, 从而提高了混凝土的密实程度^[10].

2) 填充效应: 纳米颗粒可以有效地填充未水化水泥颗粒间的孔隙、水化产物(包括凝胶)间的孔隙以及骨料与水泥硬化浆体间的界面过渡区(薄弱区域), 既优化了胶凝材料的颗粒级配, 又优化了水化产物及凝胶颗粒的级配, 提高了水泥硬化浆体的密实程度, 改善了混凝土的界面结构, 降低了混凝土的孔隙率, 从而改善了混凝土的孔结构^[12].

综上所述, 由于纳米材料的表面效应和填充效应, 使混凝土内部孔隙数量减少, 细化了混凝土的孔结构, 使 Cl^- 在混凝土中的迁移变得困难; 同时增加了水化产物对 Cl^- 的化学结合和物理吸附能力, 降低了孔溶液中的自由 Cl^- 含量, 减少了 Cl^- 对混凝土内部钢筋造成腐蚀的机会.

3 结 论

1) 纳米混凝土 28 d 抗压强度均高于普通混凝土

土,在 $A = 2\%$ 时,纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 混凝土的 28 d 抗压强度分别提高了 16.7% 和 11.85%。

2) 与全浸泡条件相比,干湿循环条件下距离混凝土表面 d_{cf} 处出现了 Cl^-_{cf} ;随着 N 的增加, d_{cf} 向混凝土内部发生了移动, Cl^-_{cf} 也随之增大;干湿循环作用加速了 Cl^- 向混凝土内部的迁移,使同一深度处 Cl^- 累积量增加,使混凝土耐久性下降更为严重。

3) 纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 的掺入提高了混凝土在全浸泡和干湿循环条件下的抗 Cl^- 渗透性能,纳米 SiO_2 的改善效果要优于纳米 Fe_3O_4 。纳米颗粒改善混凝土抗 Cl^- 渗透性能的效果随着龄期的增加而减弱;纳米混凝土的总、自由 Cl^- 含量均随着纳米颗粒掺量的增加先减小后增大,而结合 Cl^- 含量和 Cl^- 结合能力随着纳米颗粒掺量的增加先增大后减小;在 $N = 25$ 、 $A = 2\%$ 时,纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 混凝土的总 Cl^- 含量下降百分比分别为 28.93% 和 26.18%,自由 Cl^- 含量下降百分比分别为 35.31% 和 31.81%。

4) 纳米颗粒的表面效应可以使其与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生反应,改善混凝土微观结构的同时还会使水化产物(C_3AH_6 、 C-S-H 凝胶、 AFm 相、 AFt) 的含量增加,提高了水化产物对 Cl^- 的化学结合和物理吸附能力。但两种纳米颗粒改善混凝土微观结构的机理存在差异,纳米 SiO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶,而纳米 Fe_3O_4 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 Fe-钙矾石 。纳米颗粒的填充效应能有效填充混凝土中的孔隙。两种效应共同作用改善了混凝土的孔结构特征,使 Cl^- 在混凝土中的迁移变得困难,使混凝土的抗 Cl^- 渗透性能得以提升。

5) 纳米 SiO_2 和纳米 Fe_3O_4 对于干湿循环和全浸泡条件下的混凝土抗 Cl^- 渗透性能的改善效果基本相同。在工程应用中,水下区、浪溅区和潮差区的海工混凝土可以普通混凝土的配合比为基础,用纳米 SiO_2 或纳米 Fe_3O_4 等量($A = 2\%$) 取代水泥,达到显著改善海工混凝土的抗压强度和抗 Cl^- 渗透性能的效果。

参考文献

- [1] 王景贤, 王立久. 纳米材料在混凝土中的应用研究进展[J]. 混凝土, 2004(11): 19
WANG Jingxian, WANG Lijiu. Advances in the applied research of nano-material in concrete[J]. Concrete, 2004(11): 19
- [2] ZHANG Maohua, LI Hui. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Construction and Building Materials, 2011(25): 608. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032
- [3] GOPINATH S, MOULI P C, MURTHY A R, et al. Effect of nano silica on mechanical properties and durability of normal strength concrete[J]. Archives of Civil Engineering, 2012, 58(4): 433. DOI: 10.2478/v.10169-012-0023-y
- [4] 黄振. 纳米混凝土力学性能及耐久性研究[D]. 沈阳: 沈阳大

学, 2016

HUANG Zhen. Research on mechanical properties and durability of nano concrete[D]. Shenyang: Shenyang University, 2016

- [5] JO Byungwan, KIM Changyun. Characteristics of cement mortar with nano- SiO_2 particles[J]. Construction and Building Materials, 2007(21): 1351. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2005.12.020
- [6] 余璟. 干湿循环条件混凝土内氯离子输运模型的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007
YU Jing. Experiment research of transport model of chloride in concrete under cycles of wetting and drying conditions[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007
- [7] 徐可. 不同干湿制度下混凝土中氯盐传输特性研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2012
XU Ke. Properties of chloride ions transportation in concrete under different drying-wetting cycles[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2012
- [8] 孙丛涛. 基于氯离子侵蚀的混凝土耐久性与寿命预测研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2011
SUN Congtao. Study on concrete durability and service life prediction based on chloride corrosion[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2011
- [9] 李永强. 海洋浪溅区混凝土内部湿度传输规律及其抗氯离子侵蚀性能[D]. 宁波: 宁波大学, 2017
LI Yongqiang. Study on the law of internal humidity transmission and anti-chloride performance of concrete in marine splash zone[D]. Ningbo: Ningbo University, 2017
- [10] 刘磊. 纳米 CaCO_3 对粉煤灰混凝土性能影响及作用机理的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014
LIU Lei. Study on properties and mechanism of nano- CaCO_3 in fly ash concrete[D]. Harbin: Harbin Institute of technology, 2014
- [11] 吴中伟. 高性能混凝土及其矿物细掺料[J]. 建筑技术, 1999, 30(3): 160
WU Zhongwei. High performance concrete and its fine mineral admixtures[J]. Architecture Technology, 1999, 30(3): 160
- [12] LI Hui, ZHANG Maohua, OU Jinping. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Wear, 2006, 260(11/12): 1262. DOI: 10.1016/j.wear.2005.08.006
- [13] MARIANA O B, KLEBER F P, MARCELLE M B, et al. Performance of portland cement concretes with 1% nano- Fe_3O_4 addition: Electrochemical stability under chloride and sulfate environments[J]. Construction and Building Materials, 2016(117): 152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.033.
- [14] 王文军. 纳米矿粉水泥土固化机理及损伤特性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004
WANG Wenjun. Study on reinforcement mechanism and damage performance of cemented soil stabilized with nanometer material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004
- [15] 李响. 复合水泥基材料水化性能与浆体微观结构稳定性[D]. 北京: 清华大学, 2010
LI Xiang. Hydration performance and microstructural stability of complex cementitious materials[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010
- [16] 李庆玲. 水泥基材料中氯离子浓缩影响因素和机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013
LI Qingling. Researches on factors and mechanism on chloride ion condensation in cement-based materials[D]. Changsha: Hunan University, 2013
- [17] 邢锋, 刘军, 董必钦, 等. 海砂型氯离子与水泥胶体的结合和机理[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2006(增刊2): 168
XING Feng, LIU Jun, DONG Biqin, et al. Combination procedure and mechanism of sea sand type chloride ions with cement materials[J]. Journal of Southeast University(Natural Science Edition), 2006(S2): 168

(编辑 赵丽莹)