

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.12.021

养护湿度对混凝土内氯离子传输的影响

延永东, 刘荣桂, 陆春华, 傅巧璞

(江苏大学 土木工程与力学学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 为得出早期养护湿度对混凝土内腐蚀介质传输的定量影响,以氯盐侵蚀为例,从水化度及孔隙率角度分析了混凝土养护湿度与氯离子扩散系数之间的相互关系,建立了不同养护湿度下氯离子扩散系数的计算模型.对制作的普通混凝土及掺纤维混凝土试件采用不同湿度进行养护,然后将试件在 NaCl 溶液中分别浸泡 60 d 和 180 d,测试得到的氯离子质量分数表明,早期养护湿度越大,混凝土的表观氯离子扩散系数越小.相对于正常浇水养护,饱水养护可降低氯离子扩散系数 10%~20%,而不养护将使氯离子扩散系数增大 14%~29%.纤维的加入能减弱不正常养护对混凝土耐久性的影响.最终利用试验数据回归得出了模型中不同材料所对应的参数,给出了不同湿度养护后混凝土的表观氯离子扩散系数计算公式.

关键词: 混凝土;耐久性;养护湿度;氯离子;纤维

中图分类号: TU528.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2016)12-0148-05

Impact of curing humidity on chloride transportation in concrete

YAN Yongdong, LIU Ronggui, LU Chunhua, FU Qiaoying

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: To obtain the effects of curing humidity on corrosive medium transporting into concrete, a model between curing humidity and chloride diffusion coefficient was developed according to their relationships with hydration degree and porosity, which was exposed in chloride solution. An experiment was designed to verify the correct of the model, which included ordinary performance concrete and concrete mixed with fibers. All of the specimens were cured in different humidity for 28 days, and then immersed in 8% NaCl solutions for 60 and 180 days respectively. The results showed that reduction of curing humidity could increase the concentration and diffusion coefficient of chloride ions. Saturating curing can reduce the chloride diffusion coefficient by 10~20%, as dry curing increased the value about 14%~29%. This process can be slowed by mixing polypropylene and steel fibers into concrete. The material coefficients were fitted according to the test results and predicted formulas of apparent chloride diffusion coefficient were provided for the concrete after different humidity's curing.

Keywords: concrete; durability; curing humidity; chloride ions; fiber

早期养护是混凝土能正常发挥作用的一个关键步骤,养护质量对混凝土内部孔隙结构有重要影响^[1].为此,工程界均对混凝土的养护条件提出了一定要求,并制定了相应的标准.然而由于施工条件的复杂性,实际工程中混凝土很难达到标准养护.由此造成混凝土内初始缺陷增多,进而对混凝土的力学性能及耐久性产生不利影响^[2].文献[3]研究表明,增大养护湿度可以有效减小混凝土的总孔隙率和大孔的体积;文献[4]研究了不同湿度养护时混凝土水化物的组成,发现养护湿度对硅酸三钙的形成影

响较小,而对硅酸二钙的形成有较大影响,但在混凝土内加入粉煤灰后此影响有所减小;文献[5]研究表明初始养护湿度及其持续时间对混凝土后期的渗水、透气均有影响,其中对掺加粉煤灰等添加剂的高性能混凝土影响更大;文献[6]指出,湿养护比干燥养护可以增大混凝土的抗压强度;文献[7]进行了养护条件与暴露环境耦合作用下氯离子传输性能研究,发现早期养护时水分不足会使后期暴露过程中氯离子在混凝土浅层富集;文献[8]研究了高温蒸压养护下再生混凝土的干燥收缩性能和抗碳化性能,发现与标准养护相比,高温蒸压养护减小了试件的干燥收缩变化率,增大了试件的碳化速度.

上述研究从定性上分析了养护条件对混凝土耐久性的影响,不同养护条件下养护参数与耐久性宏观参数(如水分渗透系数、氯离子扩散系数等)之间

收稿日期: 2015-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(51278230, 51378241, 51541802, 51608233)

作者简介: 延永东(1982—),男,副教授;

刘荣桂(1957—),男,教授,博士生导师

通信作者: 延永东, yand@uj.s.edu.cn

的实用计算方法还较为缺乏, 因此无法通过早期养护条件来预测混凝土后期的耐久性寿命。

本文首先利用养护湿度对混凝土内部孔隙结构及氯离子传输的影响机理来建立相关模型, 在此基础上进行了不同养护条件下混凝土的抗氯离子渗透试验, 利用回归得到的氯离子扩散系数来验证模型的正确性及适用性。

1 养护湿度与氯离子传输之间的关系

混凝土浇筑成型后内部存在一定数量的孔隙与微裂缝, 这些孔隙的体积及直径与养护时的温湿度有重要联系, 在常温下, 湿度越高, 水泥水化越充分, 混凝土内部越密实; 湿度越低, 水泥不能完全水化, 内部就会产生大量连通孔隙及微裂缝等初始缺陷^[9]。这些初始缺陷会加快有害物质在混凝土内的侵蚀速度, 造成结构提前失效, 如图 1 所示。

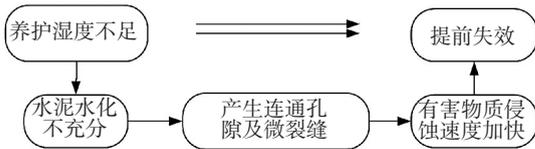


图 1 养护湿度对混凝土耐久性的影响

Fig.1 Influence of curing humidity on concrete durability

由此可看出, 水泥水化度(已完全水化水泥的质量与初始水泥质量之比)与混凝土孔隙结构之间具有一定的相关性, 一定范围内可用水化度 α 来表征混凝土服役时的整体孔隙结构。由于一般情况下水泥不能完全水化, 且水化程度与初始水灰比及养护龄期有关, 因此根据文献^[10], 将水化度 α_0 表示为水灰比 w/c 及养护时间 t 的函数:

$$\alpha_0 = 0.716t^{0.0901} \exp[-0.103t^{0.0719}/(w/c)]. \quad (1)$$

由于实际养护过程中温度、湿度不可能达到理想状态, 因此实际水化度应为与养护时间、温度、湿度有关的函数。为了简化模型, 方便工程应用, 本文假定水化度 α 的计算函数, 其应满足两个条件: 1) 养护湿度为 100% 时混凝土的水化度为 α_0 ; 2) 养护湿度越大, 混凝土的水化度 α 越大。

由此可采用式(2)来计算不同养护湿度下的 α :

$$\alpha = \alpha_0 - \kappa(1 - H), \quad (2)$$

式中: H 为相对湿度, α_0 为 H 为 100% 时混凝土内的水化程度, κ 为与混凝土自身结构有关的系数。

室温养护下, 混凝土内的毛细孔隙率 f_{gel} 、凝胶孔隙率 f_{cap} 均与混凝土水灰比和水化度有关^[11]:

$$f_p = f_{cap} + f_{gel} = \frac{(w/c) - 0.36\alpha}{(w/c) + 0.32} + \frac{0.19\alpha}{(w/c) + 0.32} = \frac{(w/c) - 0.17\alpha}{(w/c) + 0.32}. \quad (3)$$

氯离子在水泥基中的扩散系数可近似表示为孔隙率 f_p 的函数^[12]:

$$D_{cp} = \frac{2f_p^{2.75} D_w}{f_p^{1.75}(3 - f_p) + 14.4(1 - f_p)^{2.75}}. \quad (4)$$

式中: D_{cp} 和 D_w 分别为氯离子在水泥基体内和纯水中的扩散系数, 理想情况下 D_w 是一个与温度有关的较为固定的值, 25 °C 时 $D_w^0 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[13], 实际应用时需考虑孔隙的尺寸效应和水分子与混凝土的物理化学反应进行折减, 因此可取

$$D_w = \mu D_w^0, \quad (5)$$

式中 μ 为小于 1 的折减系数。

混凝土可看作由水泥砂浆、骨料及界面组成的三相复合材料。其中骨料自身密实度较高, 可认为是不透水材料, 因此氯离子在其内部的扩散系数近似为 0。界面为混凝土的薄弱部位, 微裂缝较多, 因此氯离子扩散系数较大。已有研究表明界面处的氯离子扩散系数 D_i 与水泥基体内的氯离子扩散系数 D_{cp} 之比在 2~8 之间^[14]。

根据文献^[15]的研究成果, 混凝土内的表观氯离子扩散系数 D_0 与在水泥基体内的氯离子扩散系数 D_{cp} 之间存在如下关系:

$$D_0/D_{cp} = 1 + \frac{V_a}{\frac{1}{2(D_i/D_{cp})\varepsilon - 1} + \frac{1 - V_a}{3}}. \quad (6)$$

式中: V_a 为骨料体积率, D_i 为砂浆-骨料界面处的氯离子扩散系数, D_{cp} 为水泥基体内的氯离子扩散系数, ε 为界面过渡区的厚度与所对应的骨料粒径的比值, 可近似取为 0.002。

由此可得混凝土内的表观氯离子扩散系数为

$$D_0 = D_{cp} \left(1 + \frac{V_a}{\frac{1}{2(D_i/D_{cp})\varepsilon - 1} + \frac{1 - V_a}{3}} \right). \quad (7)$$

通过上式(1)~(7)可以得到一定水灰比的混凝土试件在不同养护湿度下的氯离子扩散系数。

作者通过后面的试验来验证这一成果, 并对不同类型的混凝土回归出其合适的参数。

2 试验方案

2.1 试验材料

试验所用原材料: 1) 水泥: 浙江三狮牌 42.5 级普通硅酸盐水泥; 2) 水: 杭州市自来水; 3) 细骨料: 河沙, 细度模数为 2.7, 粒径 < 5 mm; 4) 粗骨料: 碎石, 粒径为 5~20 mm; 5) 纤维: 聚丙烯纤维 (PPF) 为深圳维特耐公司生产的聚丙烯束状单丝纤维, 能起到有效抗裂作用的最小掺量为混凝土体积的 0.1%; 钢纤

维(SF)为浙江省嘉兴市经纬钢纤维有限公司生产的 DW2-20 波纹形钢纤维,能起到有效抗裂作用的最小掺量为混凝土体积的 1%。纤维参数见表 1,试验选用的混凝土配合比见表 2,P 中掺聚丙烯纤维,S 中掺钢纤维。

表 1 聚丙烯纤维和钢纤维性能

Tab.1 Performance of PPF and SF in this test

纤维名称	密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	长度/ mm	抗拉强度/ MPa	弹性模量/ GPa	延伸率/ %
PPF	0.91	10	>450	>3.9	>15
SF	7.8	20	>600	200	1.4

表 2 试验混凝土配合比

Tab.2 Mix proportion of test concrete

编号	水胶比	实际材料质量/($kg \cdot m^{-3}$)					
		水泥	水	砂	石	纤维	减水剂
O	0.55	360	198	647	1202	—	0.4
P	0.55	360	198	647	1202	0.9	0.4
S	0.55	360	198	647	1202	40	0.4

拌制过程中先加入粗细骨料和水泥,然后加入纤维干拌 1.5 min,待纤维均匀分布后再加水湿拌 1.5 min。拌制过程中发现加入纤维后混凝土流动性降低,粘聚性和保水性增强。3 种混凝土的坍落度见表 3。

表 3 混凝土试件基本性能

Tab.3 Performance of concrete specimen in this test

编号	坍落度/ mm	28 d 抗压 强度/MPa	28 d 抗拉 强度/MPa	28 d 抗折 强度/MPa
O	35	33.0	1.96	3.84
P	10	33.0	2.06	4.28
S	15	33.8	1.99	4.39

饱水养护 3 种试件 28 d 后按照标准方法测试其抗压强度、抗拉强度、抗折强度^[16],结果见表 3。可见,纤维掺入混凝土内会增大混凝土 28 d 的抗拉强度及抗折强度,但对 28 d 的抗压强度无明显影响。

2.2 试验过程

氯离子侵蚀试验采用 100 mm × 100 mm × 100 mm 的混凝土试件。混凝土浇筑后 24 h 拆模,拆模后对不同试件采用如表 4 所示的方法进行养护,同时利用湿度计监测其湿度变化,利用养护期间(28 d)每天的湿度计算其平均湿度如表 4 所示。

养护结束后,为保证氯离子的一维传输,用防腐涂料封闭 5 个面,只留一个非浇筑面作为试验面,然后浸入 8% 的 NaCl 溶液中,分别浸泡 60 d 和 180 d 后取出。晾干后用冲击钻取样,对每一试件用直径为 12 mm 的钻头取 3 个位置,同一位置沿深度每 5 mm 取一个粉样,取至 50 mm 深,然后将颗粒状粉样研

磨成粉末状,将同一深度的试样混合均匀,用孔径为 0.63 mm 的方孔筛筛除较大颗粒,然后取 1.5 g 进行水溶性 RCT 测试。

表 4 养护方法及湿度

Tab.4 Curing methods and corresponding humidity

类型	编号	养护方法	平均 湿度/%
普通混凝土	O	正常浇水养护 28 d	80
	OD	在室内环境下放置 28 d	50
	OW	在水中完全浸泡 28 d	100
聚丙烯纤维混凝土	P	正常浇水养护 28 d	80
	PD	在室内环境下放置 28 d	50
	PW	在水中完全浸泡 28 d	100
钢纤维混凝土	S	正常浇水养护 28 d	80
	SD	在室内环境下放置 28 d	50
	SW	在水中完全浸泡 28 d	100

3 试验结果及分析

3.1 氯离子质量分数检测结果

不同环境下养护后混凝土内的自由氯离子质量分数在 60 d 和 180 d 时随深度的变化见图 2。可以看出,在同一深度下,正常浇水养护后混凝土内的自由氯离子质量分数大于完全饱水养护后混凝土内的值而小于干燥养护后混凝土内的值。这说明混凝土早期饱水时间越长,养护越充分,抗氯离子侵蚀的能力也越强。另外,经过 180 d 浸泡后的氯离子质量分数大于相同情况下经过 60 d 浸泡后的值,这说明混凝土内同一深度处的氯离子质量分数随时间增加不断增大。

3.2 养护湿度与表观氯离子扩散系数之间的关系

饱和状态下氯离子在混凝土内的传输以扩散为主,在一维状态下,可采用 Fick 第二定律计算,其传输方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \frac{\partial C}{\partial x} \right]. \quad (8)$$

式中: t 为时间, x 为距混凝土表面的距离, D_0 为混凝土表观氯离子扩散系数, C 为距混凝土表面 x 位置处的氯离子质量分数。

本文试验,初始条件为 $C(x>0, t=0) = 0$; 由于试验采用的溶液氯离子质量分数较高,因此表面氯离子质量分数在开始浸泡后很短时间即可达到固定值,因此可假设其边界条件为: $C(x=0, t>0) = C_s$ 。

由此可得方程(8)的解析解为

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \right], \quad (9)$$

式中 C_s 为混凝土暴露表面的氯离子质量分数, erf 为误差函数, $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt$ 。

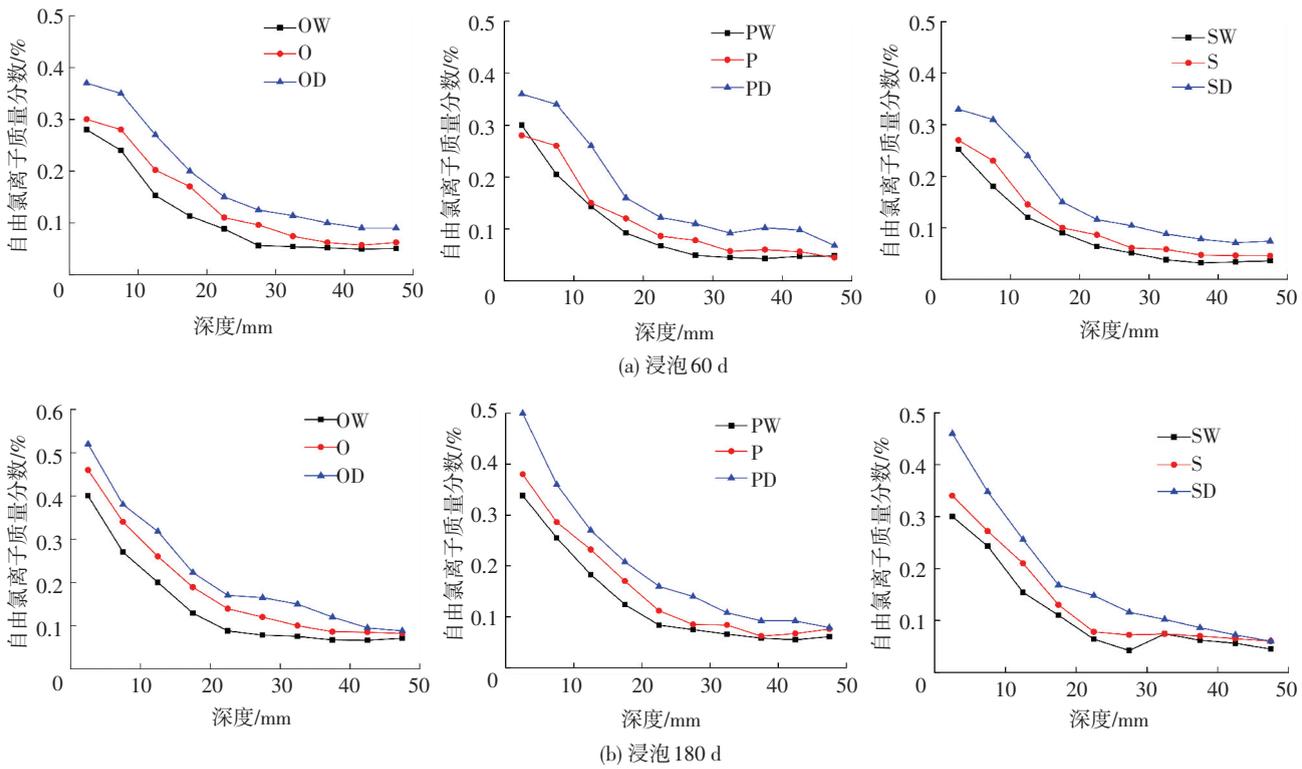


图 2 不同湿度养护后混凝土内部的自由氯离子质量分数

Fig.2 Free chloride content in concrete after different humidity's curing

方程(9)即为本试验下计算氯离子在混凝土内质量分数分布的公式,同时也可根据已有氯离子质量分数随深度变化的关系回归得到混凝土内的表观氯离子扩散系数.由于氯离子在混凝土表层(0~5 mm)的传输方式较为复杂,除了扩散外还有对流、渗透等,因此为得到较准确的氯离子扩散系数,采用式(9)回归时,去掉表层0~5 mm的数据.

根据上述方法拟合得到的不同养护环境下的表观氯离子扩散系数及其相对值(相对正常浇水养护的混凝土)见表 5.可以看出,60 d 浸泡过程中氯离子的表观扩散系数明显大于 180 d 浸泡过程中的值,这说明混凝土中的氯离子扩散系数随浸泡时间增加而减小,与已有结果一致.相对于正常浇水养护,饱水养护可使混凝土后期的氯离子扩散系数减小 10%~20%,而不养护将使氯离子扩散系数增大 14%~29%.同等养护条件下,掺加纤维后混凝土的氯离子扩散系数要小于不掺纤维的混凝土.这说明纤维的桥联作用可使混凝土早期的抗拉强度提高,在湿度不足时产生裂缝的可能性降低,且这部分作用要大于纤维自身提供的传输通道.由于钢纤维的掺量和弹性模量均大于聚丙烯纤维,使得其抵抗微裂缝的效果要好于聚丙烯纤维,由此造成相同养护环境下,3 种混凝土的表观氯离子扩散系数大小顺序为:掺加钢纤维混凝土<掺加聚丙烯纤维混凝土<不掺纤维混凝土.

表 5 不同养护环境下的混凝土表观氯离子扩散系数
Tab.5 Apparent chloride diffusion coefficient under different curing humidity $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

养护方法	60 d			180 d		
	O	P	S	O	P	S
饱水养护	5.204	4.991	4.920	2.162	1.954	1.723
浇水养护	6.380	5.627	5.465	2.450	2.153	1.880
不养护	8.248	7.142	6.691	3.030	2.586	2.148

根据不同试件的水灰比和养护湿度,对拟合得到的表观氯离子扩散系数采用式(1)~(4)进行回归(骨料密度为 2700 kg/m^3 ,可求得试验试件的骨料体积率约为 $1202/2700=44.5\%$),当拟合度 R 值大于 0.99 时,回归得到的相关系数 k 及 μ 见表 6.

表 6 回归系数 k 及 μ
Tab.6 Regression coefficients k and μ

浸泡时间/d	O		P		S	
	k	μ	k	μ	k	μ
60	0.496	0.40	0.448	0.36	0.387	0.355
180	0.390	0.16	0.326	0.144	0.248	0.128

可表 6 可见:1) 无论采用哪种混凝土,60 d 回归得到的 k 、 μ 值均大于 180 d 的值.这说明随着浸泡时间的增加,混凝土的水化更充分,氯离子在水泥基体内的扩散系数减小,初期养护湿度对后期耐久性的影响减小;2) 采用相同湿度养护混凝土时,掺加纤维后拟合得到 k 、 μ 有所减小,其中掺加钢纤维后减小的程度稍大于掺加聚丙烯纤维的混凝土.这

说明参加纤维后养护湿度对混凝土传输性能的影响有所减小,因此实际工程中若确实无法保证正常的养护湿度,可通过参加纤维来弥补养护不足对后期耐久性的影响。

采用上述回归参数即可得到不同湿度养护下混凝土在氯盐溶液中浸泡 60 d 和 180 d 后的表观氯离子扩散系数见图 3。可见,随养护湿度的增大,表观氯离子扩散系数近似呈线性减小。

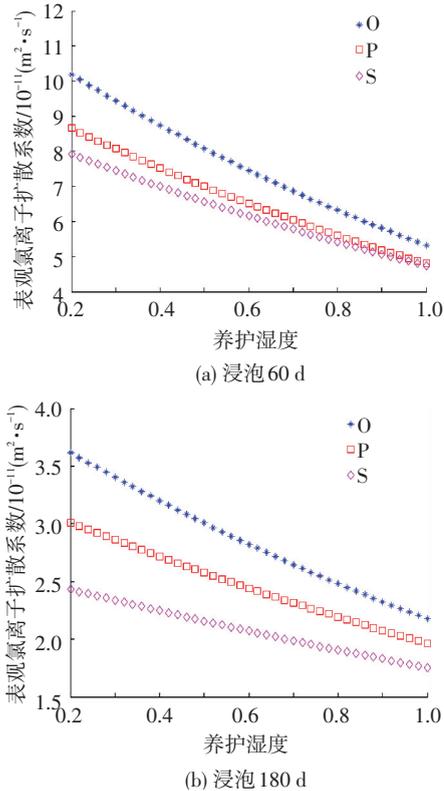


图 3 表观氯离子扩散系数与早期养护湿度之间的关系

Fig.3 Relationship between apparent chloride diffusion coefficient and concrete curing humidity

4 结 论

本文根据混凝土的孔隙结构与养护湿度之间的内在规律建立了表观氯离子扩散系数与早期养护湿度之间的关系,并进行了相关试验,得出如下结论:

1) 早期养护湿度会影响混凝土内水泥的水化度,进而影响孔隙结构及混凝土的耐久性。

2) 随着早期养护湿度的增大,混凝土的表观氯离子扩散系数逐渐减小。相对于正常浇水养护,饱水养护可降低氯离子扩散系数 10%~20%,而不养护将使氯离子扩散系数增大 14%~29%。

3) 一定掺量的聚丙烯纤维及钢纤维可以减小养护湿度不足对混凝土内氯离子扩散系数的影响,其中掺加聚丙烯纤维可以降低氯离子扩散系数 4%~15%,掺加钢纤维可以降低氯离子扩散系数 5%~29%。

参考文献

- [1] 罗明勇, 曾强, 庞晓赞, 等. 养护条件对水泥基材料孔隙结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 597-604.
LUO Mingyong, ZENG Qiang, PANG Xiaoyun, et al. Effect of curing conditions on pore structure of cement based materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 597-604.
- [2] 张金喜, 金珊珊. 水泥混凝土微观孔隙结构及其作用[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
ZHANG Jinxi, JIN Shanshan. Microscopic pore structure of cement concrete and its effect[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [3] KHATIB J M, MANGAT P S. Influence of super plasticizer and curing on porosity and pore structure of cement paste[J]. Cement and Concrete Composites, 1999, 21(5/6): 431-437.
- [4] TERMKHAJORNKIT P, NAWA T, KRUMISAWA K. Effect of water curing conditions on the hydration degree and compressive strengths of fly ash-cement paste [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, 28(9): 781-789.
- [5] SHAFIQ N, CABRERA J G. Effects of initial curing condition on the fluid transport properties in OPC and fly ash blended cement concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(4): 381-387.
- [6] ATIS C D, OZCAN F. Influence of dry and wet curing conditions on compressive strength of silica fume concrete [J]. Building and Environment, 2005, 40: 1678-1683.
- [7] 薛文, 金伟良, 横田弘. 养护条件与暴露环境对氯离子传输的耦合作用[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011, 45(8): 1416-1422.
XUE Wen, JIN Weiliang, YOKOTA Hiroshi. Chloride penetrating under co-effects of initial curing and exposure conditions[J]. Journal of Zhejiang University: (Engineering Science), 2011, 45(8): 1416-1422.
- [8] 崔正龙, 童华彬, 吴翔宇. 不同养护环境对再生混凝土耐久性影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2200-2204.
CUI Zhenglong, TONG Huabin, WU Xiangyu. Effect of different curing conditions on recycled concrete durability[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(9): 2200-2204.
- [9] 王晓. 不同养护制度下混合水泥体系水化特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
WANG Xiao. Research on the hydration of blended cement systems at different curing regimes [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.
- [10] SUN Guowen, ZHANG Yunsheng, SUN Wei, et al. Multi-scale prediction of the effective chloride diffusion coefficient of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25: 3820-3831.
- [11] ZHENG Jianjun, WONG H S, BUENFELD N R. Assessing the influence of ITZ on the steady-state chloride diffusivity of concrete using a numerical model [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(9): 805-813.
- [12] KOELMAN J M V A, KUIJPER A D. An effective medium model for the electric conductivity of an N-component anisotropic and percolating mixture[J]. Physica A, 1997, 247(1): 10-22.
- [13] HAYNES W M. CRC handbook of chemistry and physics[M]. Washington, DC: CRC Press, 2015: 2677.
- [14] DELAGRAVE A, BIGAS J P, OLLIVIER J P, et al. Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars [J]. Advanced Cement Based Materials, 1997, 5(3/4): 86-92.
- [15] OH B J, JANG S Y. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34: 463-480.
- [16] 中华人民共和国建设部. 普通混凝土力学性能试验方法标准: GB/T 50081—2002[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test method of mechanical properties on ordinary concrete: GB/T 50081—2002 [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2002. (编辑 赵丽莹)