

文章编号:1007-9629(2023)06-0596-08

碱激发混凝土抗氯离子侵蚀性能的数值研究

蔡渝新^{1,2}, 刘清风^{1,2,*}

(1. 上海交通大学 海洋工程国家重点实验室, 上海 200240; 2. 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240)

摘要:综合考虑碱激发粉煤灰/矿渣(AAFS)混凝土的孔隙率影响、氯离子结合作用和多种离子间电化学耦合效应,在细微观尺度下建立多相多离子传输模型,并通过第三方试验对模型的可靠性进行验证.基于该模型,开展了粉煤灰/矿渣比和激发剂模数对 AAFS 混凝土抗氯离子侵蚀性能影响的数值研究.结果表明:较低的粉煤灰/矿渣比可明显提高 AAFS 混凝土抗氯离子侵蚀性能,这归因于其对降低孔隙率的贡献;激发剂模数为 1.00 时 AAFS 混凝土抗氯离子侵蚀性能最佳,过低或过高的激发剂模数均会增加氯离子在混凝土中的渗透深度.

关键词:碱激发混凝土;氯离子;耐久性;数值模型

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.06.004

Numerical Estimation on Chloride Erosion Resistance of Alkali-Activated Concrete

CAI Yuxin^{1,2}, LIU Qingfeng^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai 200240, China)

Abstract: A multi-phase, multi-component ionic transport model was developed in a meso-micro scale, in which the porosity of alkali-activated fly ash/slag (AAFS) concrete, chloride binding effect and electrochemical coupling between multi-species were comprehensively taken into consideration. The reliability of the proposed model was verified by third-party experiments. Based on the proposed model, the effects of fly ash/slag ratio and activator modulus on chloride erosion resistance of AAFS concrete were numerically estimated. The results show that a lower fly ash/slag ratio can significantly improve the chloride erosion resistance of AAFS concrete due to its greater contribution to reduce the porosity. AAFS concrete with an activator modulus of 1.00 exhibits the best resistance to chloride erosion, and a too low or too high activator modulus will increase the penetration depth of chloride ions in concrete.

Key words: alkali-activated concrete; chloride; durability; numerical model

在“双碳”目标背景下,碱激发水泥作为一种绿色低碳建筑材料正受到广泛的关注和研究.碱激发材料根据前驱体的钙含量可分为低钙体系和高钙体系:低钙体系,如碱激发粉煤灰或偏高岭土等,其水

化产物主要为类沸石相的高度交联、无序的水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶;高钙体系,如碱激发矿渣等,其水化产物主要为类托贝莫来石相的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶.为了克服基于单一前驱体制备的碱

收稿日期:2022-07-20; 修订日期:2022-09-06

基金项目:国家自然科学基金优秀青年基金资助项目(52222805);重庆市自然科学基金资助项目(cstc2021jcyj-msxmX1103);上海交通大学深蓝计划项目(SL2021MS016)

第一作者:蔡渝新(1994—),男,重庆人,上海交通大学博士生. E-mail: yuxin.cai@sjtu.edu.cn

通讯作者:刘清风(1986—),男,辽宁大连人,上海交通大学教授,博士生导师,博士. E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

激发材料可能存在的缺陷,碱激发粉煤灰/矿渣(AAFS)二元体系逐渐被推广使用,以期更好地满足混凝土的性能要求。

氯离子侵蚀引起的钢筋腐蚀是导致混凝土结构过早失效的首要因素^[1-5]。Babaee等^[6]认为氯离子在AAFS体系中的传输速率依赖于混凝土基体的孔隙率,将矿渣作为第二元前驱体材料有助于细化孔结构,从而可以有效降低氯离子的传输和扩散性能。Ismail等^[7-8]研究发现,高粉煤灰/矿渣比的AAFS混凝土由于水化产物以疏松多孔的N-A-S-H凝胶为主,会加速氯离子的渗透,表现出较差的抗氯离子侵蚀性能。

碱激发材料在可持续和高耐久性基础设施中的应用逐渐广泛,但目前关于其抗氯离子侵蚀性能的作用机理还有待进一步认识。因此,有必要系统研究氯离子在碱激发混凝土中的传输规律,这对于实际工程中耐久性能的准确评估和长期预测具有重要意义。本文提出综合考虑AAFS混凝土孔隙率影响、氯离子结合作用和多种离子间电化学耦合效应的传输模型,同时通过第三方试验数据对模型的可靠性进行验证。基于该模型,进一步分析粉煤灰/矿渣比(m_{FA}/m_S)和激发剂模数(m)对AAFS混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响。

1 理论方法

在饱和混凝土孔溶液中,扩散作为主要驱动力描述了氯离子因浓度梯度作用由高浓度区域向低浓度区域运动的传输过程,该过程可用Fick第二定律表示为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Cl} \nabla^2 C \quad (1)$$

式中: C 为氯离子浓度, mol/m^3 ; t 为扩散时间, s ; D_{Cl} 为氯离子扩散系数, m^2/s ; ∇^2 为梯度; ∇^2 为拉普拉斯算子。

然而, Fick定律仅表达了离子传输的主要形式。若想真正从机理上阐明碱激发混凝土抗氯离子侵蚀的耐久性问题,则必须综合考虑混凝土孔隙率影响、氯离子结合作用和多种离子间电化学耦合效应^[9]。

1.1 孔隙率影响及校正

广义有效介质理论^[10-11]可用于描述多孔介质材料中离子扩散性与孔隙率之间的相互关系。基于该理论,水泥砂浆的氯离子扩散系数与孔隙率的关系可以表示为:

$$D_{Cl} = \frac{2\varphi^{2.75} \cdot D_0}{\varphi^{1.75}(3 - \varphi) + 14.44(1 - \varphi)^{2.75}} \quad (2)$$

式中: φ 为孔隙率(体积分数), %; D_0 为氯离子在孔溶液中的扩散系数, $D_0 = 1.07 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[12]。

Hansen^[13]利用Powers理论模型计算了水泥基材料微观结构中各主要组成成分,例如孔隙、水化产物、未水化水泥颗粒等所占体积分数。基于该研究,理论计算得到的孔隙率 φ' 可表示为:

$$\varphi' = \frac{m_w/m_b - 0.17\omega}{m_w/m_b + 0.32} \quad (3)$$

式中: m_w/m_b 为水胶比¹⁾; ω 表示水化程度,取值0~1,与 m_w/m_b 大小相关。

Bentz等^[14]建立了经过长期水化作用后联系 ω 与 m_w/m_b 关系的补充方程:

$$\omega = 1 - \exp(-3.15 \times m_w/m_b) \quad (4)$$

值得注意的是,式(3)仅考虑了 m_w/m_b 和水化程度对孔隙率的影响,更适用于普通硅酸盐水泥(OPC)体系,而在AAFS体系下,前驱体的组成和碱性激发剂的模数均会对孔隙率产生影响。因此,需对理论计算得到的孔隙率进行校正:

$$\varphi = k \cdot \varphi' \quad (5)$$

式中: k 为无量纲的校正系数,其与AAFS二元体系中粉煤灰/矿渣比(m_{FA}/m_S)和激发剂模数(m)有关,并通过以下试验确定。

前期试验制备了尺寸为40 mm×40 mm×40 mm的AAFS砂浆试样,其 m_{FA}/m_S 取9:1、7:3、1:1、3:7和1:9, m 取1.00、1.20、1.50和1.80, m_w/m_b 为0.45,胶砂比为1:3,碱性激发剂由水玻璃(Na_2SiO_3)和氢氧化钠(NaOH)组成,控制碱(Na_2O)含量为5%不变。同时,制备了相同 m_w/m_b 和胶砂比的OPC砂浆试样。各组砂浆试样在标准养护室((20±2)℃、相对湿度95%以上)中养护90 d后,取样分别对其进行孔隙率测试,孔隙率测试仪器为Micrometrics公司生产的AutoPore IV9500型压汞仪。不同 m_{FA}/m_S 和 m 下,AAFS砂浆的孔隙率如图1所示。由图1可见:当控制 $m=1.50$ 时,孔隙率随着 m_{FA}/m_S 的减小而明显降低;而当 m_{FA}/m_S 恒定为1:1时,孔隙率随着 m 的增加而先减小后增大。

为了方便计算,将 m_{FA}/m_S 表达为矿渣含量(n ,占总前驱体质量分数)的形式,并以 n 和 m 为自变量,以试验测得的孔隙率结果为因变量,通过拟合分析确定三者之间的定量关系(相关系数 R^2 为0.996 3)。于

1) 文中涉及的水胶比、含量等除特别说明外均为质量比或质量分数。

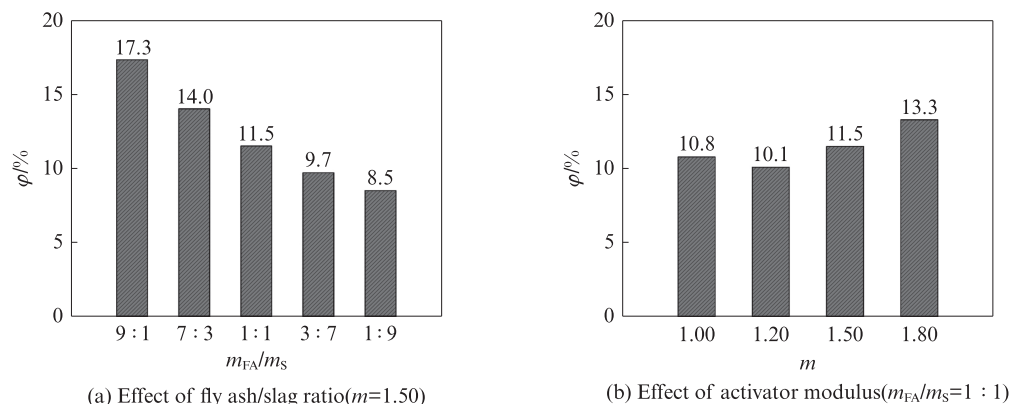


图1 AAFS砂浆的孔隙率
Fig. 1 Porosity of AAFS mortars

是,校正系数 k 可以表达为:

$$k = \frac{1}{\varphi_0} \times (0.0978n^2 + 0.0665m^2 - 0.2031n - 0.1537m + 0.2712) \quad (6)$$

式中: φ_0 为测得的相同 m_w/m_b 和胶砂比OPC砂浆试样的孔隙率, $\varphi_0=14.1\%$.

1.2 氯离子结合作用

混凝土中的离子传输过程满足质量守恒,可表示为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J \quad (7)$$

式中: J 为离子扩散通量,即单位时间垂直通过扩散方向的单位面积离子总质量, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

值得注意的是,由于进入混凝土内部的一部分氯离子会与水化产物结合,因此除了孔隙率影响之外,还应考虑氯离子结合作用.此时,式(7)可进一步表达为:

$$\frac{\partial(\varphi \cdot C_i)}{\partial t} + \frac{\partial((1-\varphi)C_b)}{\partial t} = -\varphi \cdot \nabla J \quad (8)$$

式中: C_i 、 C_b 分别表示自由氯离子浓度和结合氯离子浓度.

线性、Freundlich和Langmuir等温吸附模型常用于描述自由氯离子与结合氯离子之间的关系.Zhang等^[15]研究发现Langmuir等温吸附模型在AAFS二元体系中的拟合效果更好,因此本研究采用该模型来表征氯离子结合作用.考虑到混凝土孔溶液中的自由氯离子与结合氯离子处于动态平衡状态,结合氯离子浓度可以表示为:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -k_b(C_b - C_b^{\text{eq}}) \quad (9)$$

式中: k_b 为氯离子与水化产物的反应速率常数, $k_b=3.13 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$; C_b^{eq} 为自由氯离子与结合氯离子达到平衡状态时的结合氯离子浓度.

基于Langmuir等温吸附模型, C_b^{eq} 可表示为:

$$C_b^{\text{eq}} = \frac{\alpha \cdot C_i}{1 + \beta \cdot C_i} \quad (10)$$

式中: α 、 β 为氯离子结合系数.

本文中用到的氯离子结合系数考虑了前驱体组成和碱性激发剂模数对氯离子结合作用的影响,如表1所示^[15].

表1 AAFS混凝土的氯离子结合系数
Table 1 Chloride binding coefficients of AAFS concretes^[15]

m_{FA}/m_S	m	α	β	R^2
4:1	1.50	15.1	0.11	0.990
3:2	1.50	18.3	0.14	0.991
2:3	1.50	23.7	0.08	0.991
1:4	1.50	21.5	0.12	0.990
2:3	0.50	20.6	0.15	0.996
2:3	1.00	21.3	0.14	0.993

1.3 多种离子间电化学耦合效应

AAFS混凝土孔溶液中包含多种离子,除了本研究重点关注的氯离子外,还存在钠离子、钾离子、钙离子、氢氧根离子和硫离子等.以往的离子传输模型大多仅由Fick定律确定,更多是在宏观尺度下考虑单一离子的扩散问题,难以在细观尺度下准确反映混凝土多孔介质中多种离子物质的活动过程.

利用Nernst-Planck方程可以表示多组分孔溶液中的离子传输通量,如式(11)所示:

$$J_i = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \nabla \Phi \quad (11)$$

式中: J_i 、 D_i 、 C_i 、 z_i 分别表示 i 离子的离子通量、扩散系数、离子浓度和电荷数; F 为法拉第常数, $F=96485 \text{ C/mol}$; R 为理想气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, $T=298 \text{ K}$; Φ 为静电势.

目前大多数关于多离子传输的研究均基于中性

条件对传输方程进行求解.但在细微观尺度下,中性条件无法实现多种离子间的电化学耦合,这将会导致预测结果出现偏差.由于各种离子电荷性质和扩散速率的差异,会在多种离子之间产生电荷不平衡,并在混凝土内部局部区域形成静电势,最终影响各种离子的传输行为^[16-18].因此,引入基于严格的Gaussian静电理论的Poisson方程来表征多种离子间电化学耦合效应^[19-20],如下式所示:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{i=1}^N z_i C_i \quad (12)$$

式中: ϵ_0 为真空中的介电常数, $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$ F/m; ϵ_r 为298 K时水的相对介电常数, $\epsilon_r=78.3$; N 为所有参与离子的总数.

2 模型建立与验证

2.1 数值模型及网格划分

本研究所建立的AAFS混凝土多相模型是将混凝土视为由砂浆、粗骨料和界面过渡区(ITZ)组成的各向异性结构,如图2(a)所示.该模型示例中,混凝土试件尺寸为100 mm×100 mm,即边长 $L=100$ mm,粗骨料根据Fuller级配曲线随机生成,其体积分数 V_a 为45%,粒径范围为5~20 mm.前期有关研究指出,氯离子通过对流、电迁移或其他复杂作用传输时,粗骨料的形状会在一定程度上影响氯离子传输^[21],但在氯离子扩散二维模型中,骨料形状的影响相对较小.因此,为了便于计算,本文采用圆形骨料模型.根据之前的研究结果^[22-24]可知,粗骨料与砂浆之间的ITZ厚度为20~50 μ m,其在本模型中设置为30 μ m.另外,将模型中 $x=0$ 处的侧面作为暴露面,并对其他3个面进行非通量设置,使氯离子单向传输,暴露面处氯化钠溶液的初始浓度设定为620 mol/m³(由3.5%质量分数

转换而来).

如1.3所述,AAFS混凝土孔溶液中存在多种离子,除氯离子外本模型中考虑的离子还包括钠离子、钾离子、氢氧根离子和硫(Ⅱ)离子,以表征它们之间电化学耦合效应对氯离子传输的影响,而钙离子、硫(Ⅳ)离子、硫(Ⅵ)离子等其他离子物质因含量相对较低,故在本文中没有考虑^[25-26].表2展示了本文多离子模型中所用到的各离子物质在孔溶液中的参数信息.由于ITZ处的孔隙率比砂浆基体更大,因此离子物质在该区域的扩散更容易.已有研究表明,离子物质在ITZ处的扩散系数为在砂浆基体中的2~15倍^[27-28],本模型中取5倍.

表2 各离子物质的参数信息

Table 2 Parameter information of various ionic species

Ion	z_i	$D_i \times 10^{10} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Initial $C_i /$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
Sodium	1	0.66	1 200
Potassium	1	0.98	50
Chloride	-1	1.07	0
Hydroxide	-1	1.63	650
Sulphur(-Ⅱ)	-2	1.12	300

AAFS混凝土模型的有限元网格划分如图2(b)所示.通常情况下,粗骨料的抗氯离子渗透性很高,在本研究中被假设为是不可渗透的(扩散系数为0 m²/s),因此这里仅对砂浆和ITZ进行了网格划分.另外需要注意的是,有限元网格划分越细,网格Peclet数越小,这可以减小数值振荡,从而得到有效的收敛结果^[29].虽然密集的网络划分可以带来更精确的结果,但是其计算成本更高且十分耗时.在此,本模型中有限元网格划分的最小尺寸为 1.25×10^{-5} m,网格自由度约为 5.7×10^5 ,以平衡精确度与计算用时之间的矛盾.

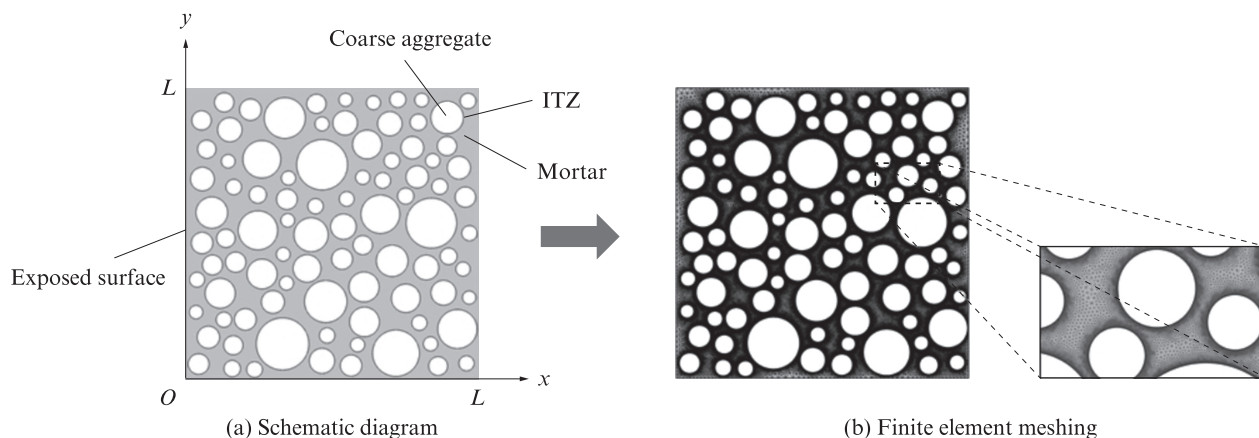


图2 二维三相AAFS混凝土模型
Fig. 2 Two-dimensional three-phase AAFS concrete model

2.2 模型验证

为了验证本文中提出的氯离子传输模型的适用性和可靠性,选择了文献[30]中第三方试验数据与模型的预测结果进行比较分析.在文献[30]中,AAFS混凝土试件尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$, $m_{\text{FA}}/m_{\text{s}}$ 分别为7:3、1:1和3:7, Na_2SiO_3 和 NaOH 配制而成的碱性激发剂的模数为1.55, $m_{\text{w}}/m_{\text{b}}$ 为0.45,粗骨料粒径为5~20 mm.将混凝土试件其中1个侧面作为暴露面,其他表面用石蜡密封,使氯离子单向传输.然后,将试件浸泡在质量分数为3.5%的氯化钠溶液中,测试时间分别为365、730 d.达到设定的浸泡时间后,将试件从氯化钠溶液中取出,使用打磨机取得混凝土粉末样品,打磨深度为20 mm,每2 mm为一层.混凝土粉末样品过0.6 mm细筛后,在鼓风干燥箱中于 $(105\pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘干2 h备用.参照JTJ 270—1998《水运工程混凝土试验规程》,选用化

学滴定法测定混凝土不同深度处的氯离子浓度.

模型中的试验条件参数设置($m_{\text{FA}}/m_{\text{s}}$ 、 m 、 m_{w} 、 m_{b} 、氯化钠溶液浓度、测试时间等)与第三方试验保持一致.需要注意的是,文献[30]中AAFS混凝土的前驱体组成与表1中所列 $m_{\text{FA}}/m_{\text{s}}$ 略有不同,因此模型验证时的氯离子结合系数近似地取表1中 $m_{\text{FA}}/m_{\text{s}}$ 与之相近的两组氯离子结合系数的平均值.

由数值模型得到的氯离子浓度随渗透深度变化的预测结果与试验数据之间的比较如图3所示.由图3可见:365、730 d测试时间的各组混凝土模型预测结果与试验数据中氯离子浓度随渗透深度的发展趋势均保持一致、吻合较好,说明本文中提出的数值模型是适用和可靠的;当测试时间从365 d增加到730 d时,由于氯离子在混凝土试件中传输时间变长,因此在同一渗透深度处的氯离子浓度值更大;另外,无论是在365 d还是730 d时,氯离子浓度均随 $m_{\text{FA}}/m_{\text{s}}$ 的增大而变大.

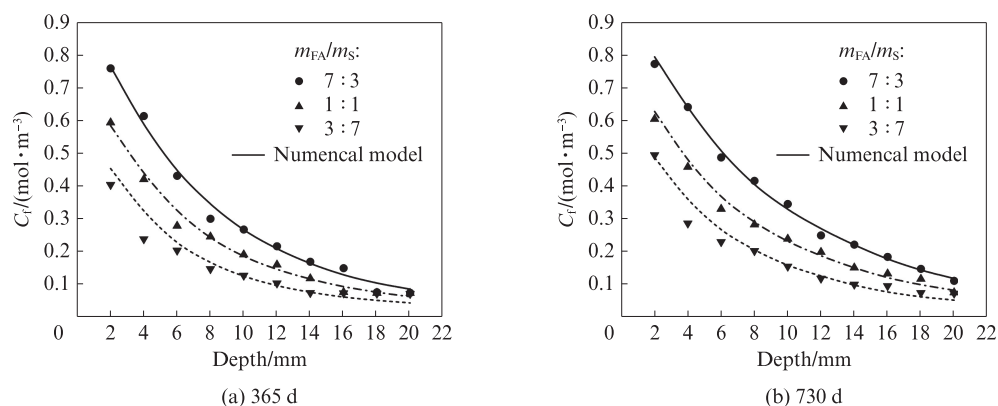


图3 氯离子浓度随渗透深度变化的模型预测结果与试验数据的比较

Fig. 3 Comparison of chloride concentration development with penetration depth between model prediction results and experimental data^[30]

与此同时,对数值模型中AAFS混凝土氯离子扩散性也进行了验证.参照ASTM C1556-11a《Standard test method for determining the apparent chloride diffusion coefficient of cementitious mixtures by bulk diffusion》,利用式(13)对图3中氯离子浓度随渗透深度变化的模型预测结果进行拟合,将计算得到的各组AAFS混凝土在365、730 d时的氯离子扩散系数与文献[30]中氯离子扩散系数的第三方试验数据进行对比.设定相关性函数为 $y=x$,图4展示了数值模型与试验所得AAFS混凝土氯离子扩散系数之间的相关性.由图4可知,两者的相关系数 R^2 为0.961 2,表明本模型对氯离子扩散性能的预测与试验结果相关性较好.

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{\text{Cl}} \cdot t}}\right) \quad (13)$$

式中: $C(x, t)$ 表示在渗透深度为 x 处和当浸泡时间为 t 时的氯离子浓度; C_s 为暴露面处的氯离子浓度; C_0 为浸泡氯化钠溶液之前混凝土内部的初始氯离子浓度.

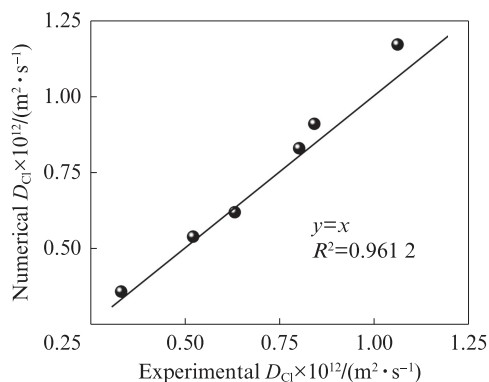


图4 数值模型与试验所得氯离子扩散系数之间的相关性
Fig. 4 Correlation of chloride diffusion coefficient between numerical model and experiment

3 分析与讨论

3.1 粉煤灰/矿渣比对氯离子渗透的影响

图5、6分别展示了不同粉煤灰/矿渣比的AAFS混凝土中氯离子浓度分布及其随深度变化的情况,其中 m 和 m_w/m_b 分别保持1.50、0.50不变,测试时间为730 d.由图5、6可见:随着 m_{FA}/m_s 的减小,氯离子所能达到的渗透深度逐渐减小;氯离子在 m_{FA}/m_s 为

4:1、3:2、2:3和1:4的AAFS混凝土中的渗透深度分别为72、50、36、28 mm,说明将矿渣作为第二元前驱体材料掺入AAFS混凝土中对氯离子的抗侵蚀性能影响显著;氯离子在 $m_{FA}/m_s=4:1$ 的混凝土中的渗透深度是 $m_{FA}/m_s=1:4$ 时的2.57倍,这是因为矿渣的加入可以减小孔隙率、细化孔结构,从而降低混凝土的渗透性^[6].综上, m_{FA}/m_s 越小,混凝土抗氯离子侵蚀性能越强.

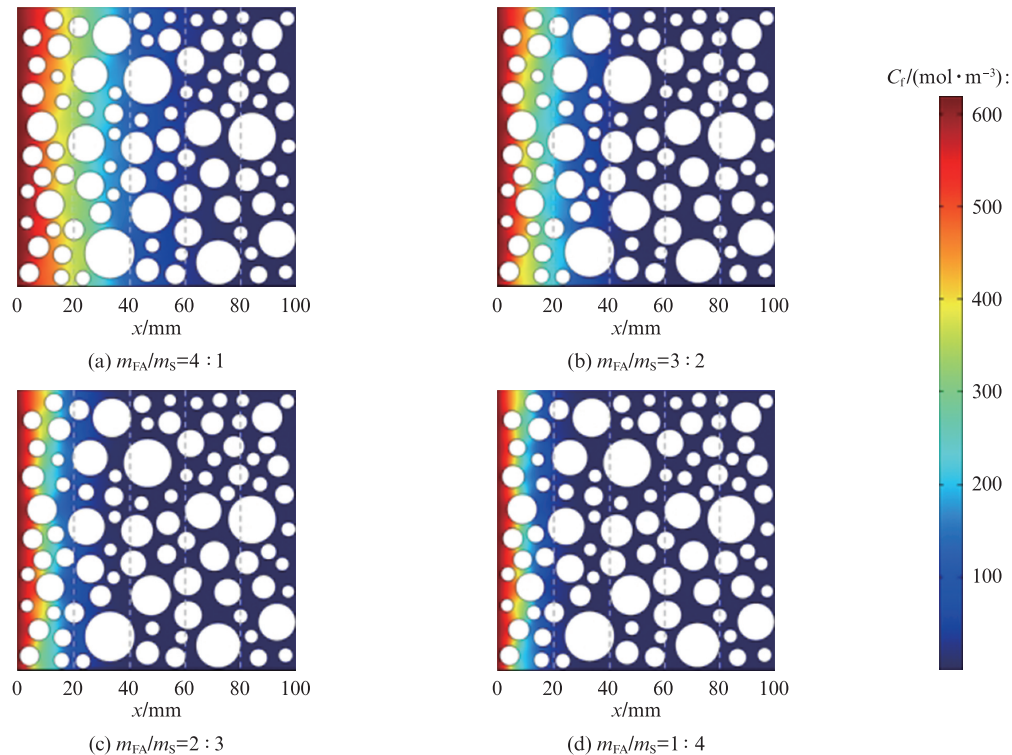


图5 不同粉煤灰/矿渣比的AAFS混凝土中氯离子浓度分布

Fig. 5 Distribution of chloride concentration in AAFS concretes with different fly ash/slag ratios

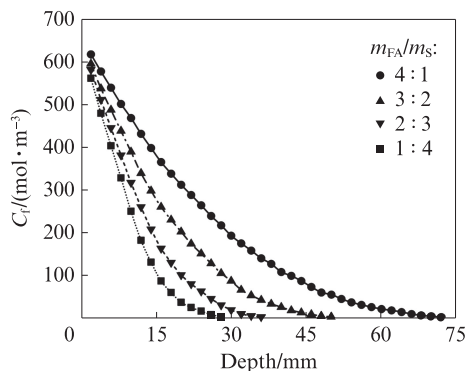


图6 不同粉煤灰/矿渣比的AAFS混凝土中氯离子浓度随深度的变化

Fig. 6 Development of chloride concentration with depth in AAFS concretes with different fly ash/slag ratios

从水化产物的角度来解释,随着 m_{FA}/m_s 的减小,AAFS体系中的反应产物将以微观结构更加密实的C-A-S-H凝胶为主,有利于总孔隙率的降低和孔结

构曲折度的增加.相反,若AAFS体系中粉煤灰含量更高,则反应产物中会形成更多疏松多孔的N-A-S-H凝胶,进而增大基体孔隙率,加速氯离子入侵^[7].值得注意的是,在对氯离子结合能力的研究中,据Ismail等^[8]的报道,N-A-S-H凝胶拥有更大的比表面积,其对氯离子的吸附能力强于C-A-S-H凝胶,因此 m_{FA}/m_s 更高的AAFS混凝土表现出更好的氯离子结合作用.Lee等^[31]也发现,AAFS体系的氯离子结合能力随着水化产物N-A-S-H凝胶含量的增加而增加,而抗氯离子侵蚀性能随着C-A-S-H凝胶含量的增加而提高.从图5、6中的结果可以看出,相比于氯离子结合作用,孔隙率的影响对氯离子传输过程起着更决定性的作用,因此减小 m_{FA}/m_s 可以有效提高AAFS混凝土的抗氯离子渗透性.

3.2 激发剂模数对氯离子渗透的影响

将 m_{FA}/m_s 固定为2:3, m_w/m_b 固定为0.50,测试

时间设为730 d,研究激发剂模数 m 对AAFS混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响.不同激发剂模数下AAFS混凝土中氯离子浓度的分布及其随深度的变化分别如图7、8所示.由图7、8可见: m 对氯离子渗透深度的影响并不满足单调递增或单调递减的趋势;当 m 从0.50增加到1.00时,氯离子在AAFS混凝土中的渗透深度从48 mm减小到32 mm;随着 m 继续增加到1.50,氯离子渗透深度并没有继续减小,而是增大到36 mm.这意味着在本研究中,当 m 为1.00时,混凝土抗氯离子侵蚀性能最好,而当 m 为0.50

时,抗氯离子侵蚀性能最差.

Babae等^[6]研究指出,当碱含量保持一定时,更高的 m 可以提供更多的可溶性硅,有助于促进反应产物的形成和孔隙结构的细化.但是, m 的增加也会引起硅铝比的增大和多孔铝硅酸盐凝胶的形成.尤其是当 m 过高时,由于激发剂碱度降低,粉煤灰和矿渣颗粒无法完全溶解,导致聚合反应降低,混凝土孔隙率增加.即存在1个为AAFS混凝土提供最佳耐久性的 m ,而过低或过高的 m 均不利于氯离子渗透性的降低.

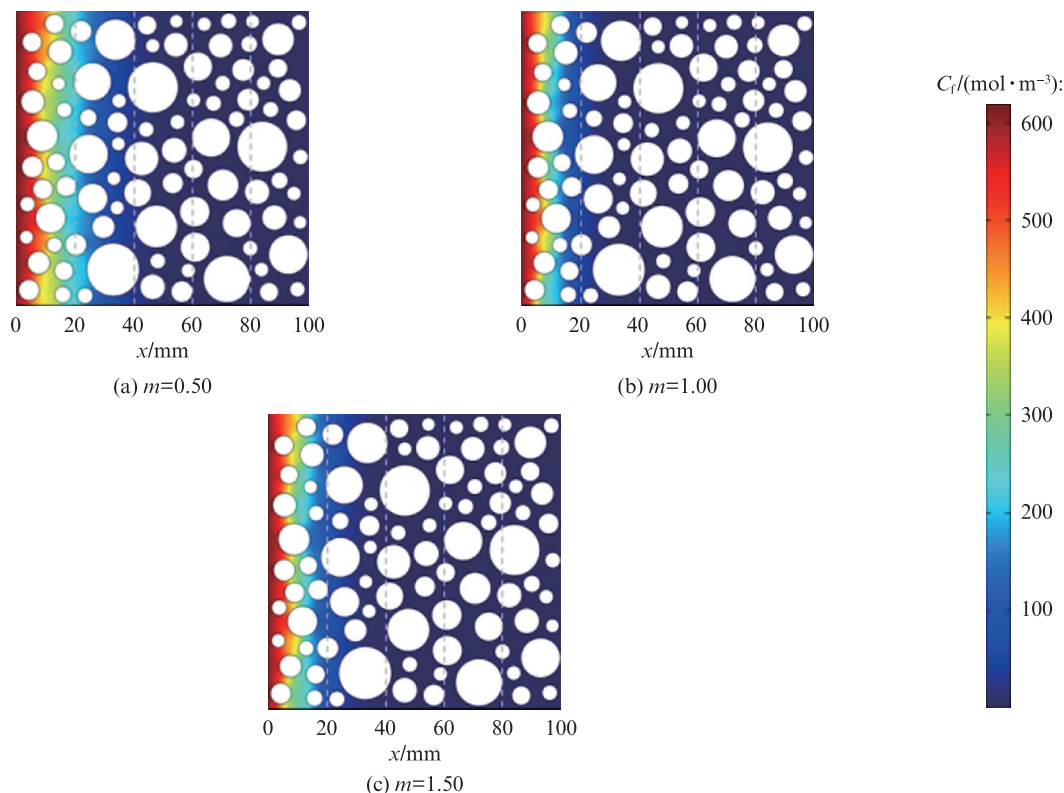


图7 不同激发剂模数下AAFS混凝土中氯离子浓度的分布

Fig. 7 Distribution of chloride concentration in AAFS concretes with different activator moduli

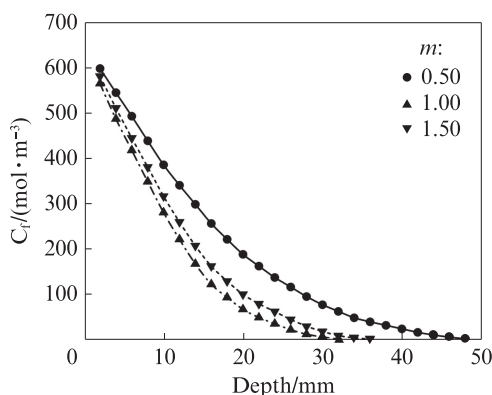


图8 不同激发剂模数下AAFS混凝土中氯离子浓度随深度的变化

Fig. 8 Development of chloride concentration with depth in AAFS concretes with different activator moduli

4 结论

(1)通过综合考虑混凝土孔隙率、氯离子结合作用,以及多种离子间电化学耦合效应的共同影响,本文提出了经过第三方试验验证的碱激发粉煤灰/矿渣(AAFS)混凝土多相多离子传输模型.利用该模型可对不同参数条件下AAFS混凝土中氯离子渗透深度和氯离子浓度分布进行可靠的预测,从而更充分地理解、评估碱激发混凝土的抗氯离子侵蚀性能.

(2)高粉煤灰/矿渣比(m_{FA}/m_S)的AAFS混凝土水化产物以疏松多孔的水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶为主,表现出较差的抗氯离子侵蚀性能. m_{FA}/m_S 的减小,虽然会降低混凝土对氯离子的结合能力,但是

会使微观结构更密实的水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶增多,因此可有效降低总孔隙率并增加孔结构曲折度,是降低混凝土氯离子渗透性的重要途径。

(3)当碱性激发剂模数 m 从0.50增大到1.00时,可溶性硅的增加可增多反应产物数量并细化孔结构,从而提高AAFS混凝土抗氯离子侵蚀性能;但随着 m 继续增加到1.50,硅铝比增大,多孔铝硅酸盐凝胶形成,碱性激发剂pH值降低,从而影响聚合反应正常进行,导致混凝土抗氯离子侵蚀性能下降。

参考文献:

- [1] 施锦杰,邓晨皓,张亚梅. 钢筋在碱激发矿渣砂浆中的早期腐蚀行为[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6):969-975.
SHI Jinjie, DENG Chenhao, ZHANG Yamei. Early corrosion behavior of rebars embedded in the alkali-activated slag mortar[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(6):969-975. (in Chinese)
- [2] 高云,吴凯,穆松. 基于孔隙结构预测水泥基体的氯离子扩散系数[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(4):375-380.
GAO Yun, WU Kai, MU Song. A pore structure based prediction of chloride diffusivity for cement paste[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(4):375-380. (in Chinese)
- [3] 李林洁,刘清风. 冻融循环下混凝土内部结冰及氯离子传输规律的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8):2245-2256.
LI Linjie, LIU Qingfeng. Numerical analysis on freezing rate and chloride transport in concrete subjected to freeze-thaw cycles[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2022, 50(8):2245-2256. (in Chinese)
- [4] XIONG Q X, TONG L Y, ZHANG Z D, et al. A new analytical method to predict permeability properties of cementitious mortars: The impacts of pore structure evolutions and relative humidity variations[J]. Cement and Concrete Composites, 2023, 137:104912.
- [5] LIU Q F, SHEN X H, ŠAVIJA B, et al. Numerical study of interactive ingress of calcium leaching, chloride transport and multi-ions coupling in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 165:107072.
- [6] BABAEE M, CASTEL A. Chloride diffusivity, chloride threshold, and corrosion initiation in reinforced alkali-activated mortars: Role of calcium, alkali, and silicate content[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 111:56-71.
- [7] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVVIS J L, et al. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48:1187-1201.
- [8] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVVIS J L, et al. Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 45:125-135.
- [9] LIU Q F, CAI Y X, PENG H, et al. A numerical study on chloride transport in alkali-activated fly ash/slag concretes[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 166:107094.
- [10] ZHENG J J, ZHOU X Z. Analytical solution for the chloride diffusivity of hardened cement paste[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2008, 20(5):384-391.
- [11] DU X L, JIN L, ZHANG R B. Chloride diffusivity in saturated cement paste subjected to external mechanical loadings[J]. Ocean Engineering, 2015, 95:1-10.
- [12] PIVONKA P, HELLMICH C, SMITH D. Microscopic effects on chloride diffusivity of cement pastes—A scale-transition analysis [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(12):2251-2260.
- [13] HANSEN T C. Physical structure of hardened cement paste: A classical approach[J]. Materials and Structures, 1986, 19(114):423-436.
- [14] BENTZ D P, GARBOCZI E J, LAGERGREN E S. Multi-scale microstructural modelling of concrete diffusivity: Identification of significant variables [J]. Cement, Concrete and Aggregates, 1998, 20(1):129-139.
- [15] ZHANG J, SHI C J, ZHANG Z. Chloride binding of alkali-activated slag/fly ash cements[J]. Construction and Building Materials, 2019, 226:21-31.
- [16] 陈伟康,刘清风. 干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J]. 水利学报, 2021, 52(5):622-632.
CHEN Weikang, LIU Qingfeng. Moisture and multi-ions transport in concrete under drying-wetting cycles: a numerical study[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2021 52(5):622-632. (in Chinese)
- [17] 胡哲,刘清风. 荷载作用下开裂混凝土中多离子传输的数值研究[J]. 材料导报, 2023, 37(9):21120077.
HU Zhe, LIU Qingfeng. Numerical study of multi-species transport in cracked concrete under external load [J]. Materials Reports, 2023, 37(9):21120077. (in Chinese)
- [18] LIU Q F, MENG Z Z, HOU D S, et al. Numerical modelling of electrochemical deposition techniques for healing concrete damaged by alkali silica reaction [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2022, 276:108765.
- [19] 刘清风. 基于多离子传输的混凝土微观尺度多相数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8):1074-1080.
LIU Qingfeng. Multi-phase modelling of concrete at meso-micro scale based on multi-species transport[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(8):1074-1080. (in Chinese)
- [20] MENG Z Z, LIU Q F, XIA J, et al. Mechanical-transport-chemical modeling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete [J]. Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering, 2022, 37(14):1854-1874.
- [21] LIU Q F, FENG G L, XIA J, et al. Ionic transport features in concrete composites containing various shaped aggregates: A numerical study[J]. Composite Structures, 2018, 183:371-380.
- [22] FANG G H, WANG Q, ZHANG M Z. Micromechanical analysis of interfacial transition zone in alkali-activated fly ash-slag concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 119:103990.
- [23] 彭立港,赵羽习,曾维来,等. 再生粗骨料混凝土界面参数研究[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(7):737-743.
PENG Ligang, ZHAO Yuxi, ZENG Weilai, et al. Interface