

文章编号: 0451-0712(2006)02-0130-04

中图分类号: TU528.04

文献标识码: A

# 引气粉煤灰混凝土的氯离子扩散系数

杨建森<sup>1</sup>, 何党庆<sup>2</sup>, 咸宝林<sup>1</sup>

(1. 宁夏大学土木与水利学院 银川市 750021; 2. 长庆炼油公司 银川市 750004)

**摘要:** 基于盐碱寒冷地区的工程环境与混凝土的配制特点, 模拟配制了 SA 溶液, 采用正交方案试验研究了水灰比、含气量和粉煤灰掺量 3 个参数对引气粉煤灰混凝土氯离子扩散系数的影响, 建立了氯离子扩散系数计算模型, 并采用游程检验法对计算模型进行了检验, 结果表明该模型表征的相关关系显著, 预测值与实测值无显著差异。

**关键词:** 引气粉煤灰混凝土; 氯离子扩散系数; 游程检验; 正交试验

氯离子在混凝土中的迁移能力较强, 只要混凝土中有氯离子浓度梯度存在, 就会有氯离子迁移。氯离子在混凝土中迁移主要有 3 种方式, 即扩散、毛细孔吸入和渗透。扩散是由于溶液中氯离子浓度梯度引起的; 毛细孔吸入是指氯离子随着水一起在连通毛孔中迁移; 渗透则是在压力作用下, 氯离子随水一起进入混凝土。3 种迁移形式一般是同时存在的。在通常水(溶液)压力较低且氯离子浓度较大的情况下, 氯离子向混凝土中迁移的主要形式是扩散。

一般认为氯离子在混凝土中的非稳态扩散遵循 Fick 第二定律, 迄今大量的长期现场暴露试验和实际工程调查也证实, 该定律能够较好地描述氯离子在混凝土中的迁移行为, 因此已成为氯离子扩散计算的基本数学模型<sup>[1]</sup>。氯离子扩散系数是 Fick 第二定律中的主要参数。

在内陆盐碱寒冷地区, 由于  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  的含量高, 建筑物与混凝土结构长期遭受土壤中盐碱水的浸渍和冻融膨胀的协同破坏, 导致使用寿命明显低于非盐碱地区。为了提高混凝土抵抗冻融破坏和盐介质侵蚀的性能, 通常采用掺加引气剂和粉煤灰掺合料等技术措施。本文将掺加引气剂和粉煤灰掺合料并具有一定含气量的混凝土定义为引气粉煤灰混凝土。研究引气粉煤灰混凝土的氯离子扩散系数并建立其计算模型, 是建立引气粉煤灰混凝土的氯离子扩散模型的重要基础。

## 1 原材料与试验方案

### 1.1 原材料

#### (1) 水泥。

北京拉法基 52.5(R) 硅酸盐水泥, 其化学组成和力学性能分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 水泥的化学组成

成分	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
含量/%	63.8	20.9	5.4	4.4	2.3	2.1	0.7	—	0.3

表 2 水泥的强度

龄期	3 d		7 d		28 d	
项目	抗折	抗压	抗折	抗压	抗折	抗压
强度/MPa	6.11	34.77	7.45	47.71	9.81	66.06

#### (2) 砂。

中砂; 细度模数为 2.91, 满足 I 区级配, 含泥量 1.8%, 泥块含量 0.4%。

#### (3) 石子。

碎石; 5~25 mm 粒级, 级配良好, 含泥量 0.4%, 泥块含量 0.2%, 针片状颗粒含量 8.2%, 压碎指标值为 7.1%。

#### (4) 粉煤灰。

一级粉煤灰, 其化学成分如表 3 所示。

#### (5) 外加剂。

减水剂: 采用上海麦斯特 RHEOBUILD561 牌混凝土减水剂, 掺量为每 100 kg 胶凝材料 700~2 000 ml。

表3 粉煤灰化学成分

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	合计
含量/%	51.20	30.20	6.10	4.84	1.59	1.26	0.96	0.53	0.39	97.07

引气剂:采用上海麦斯特 MICRO—AIR202 引气剂,掺量一般为水泥用量的5%~15%。

## 1.2 试验方案

### (1) 正交方案设计。

采用四因子、三水平的正交试验方案  $L_9(3^4)$ , 其中固定水泥强度等级因子为一个水平,各因子及其水平分布与正交方案分别如表4和表5所示。含气量为混凝土拌和物的含气量。粉煤灰掺量是指粉煤灰掺合料的质量占胶凝材料总质量的百分比。

表4 正交方案因子与水平分布

因 子	水 平		
	1	2	3
水泥强度	52.5	52.5	52.5
水灰比	0.30	0.40	0.50
含气量/%	0	3	6.0
粉煤灰掺量/%	0	20	35

表5 正交试验设计方案

试验编号	水平分配			
	水灰比	含气量/%	粉煤灰掺量/%	水泥强度等级
A	0.30	0	0	52.5
B	0.40	3.0	20	52.5
C	0.50	6.0	35	52.5
D	0.30	3.0	35	52.5
E	0.40	6.0	0	52.5
F	0.50	0	20	52.5
G	0.30	6.0	20	52.5
H	0.40	0	35	52.5
I	0.50	3.0	0	52.5

### (2) 配合比。

经多次预拌试验确定的混凝土配合比如表6所示。

表6 正交设计混凝土配合比

编 号	配合比参数			单位体积各材料用量/(kg/m <sup>3</sup> )					减水剂/(ml/m <sup>3</sup> )	引气剂/(ml/m <sup>3</sup> )
	水灰比	$s_p$	含气量/%	C	F	S	G	W		
A	0.30	34	0	400	0	656	1 272	115	7 000	0
B	0.40	34	3.0	320	80	612	1 189	156	4 400	1 910
C	0.50	34	6.0	260	140	569	1 104	198	1 665	5 330
D	0.30	34	3.0	260	140	622	1 206	112	7 000	3 575
E	0.40	34	6.0	400	0	592	1 148	156	4 400	3 300
F	0.50	34	0	320	80	624	1 212	198	1 665	0
G	0.30	34	6.0	320	80	602	1 170	112	7 000	3 685
H	0.40	34	0	260	140	632	1 228	156	4 400	0
I	0.50	34	3.0	400	0	604	1 173	197	1 665	1 665

注:表中的引气剂为 MICRO—AIR202 引气剂的1%的稀释液。含气量采用气压法标定曲线控制。

### (3) SA 溶液。

根据典型盐碱寒冷地区土壤中主要盐离子含量<sup>[2,3]</sup>,模拟配制了盐碱溶液,简称 SA (Saline-Alkaline 的缩写)溶液,其质量浓度如表7所示。

表7 根据盐碱土盐分含量配制的 SA 溶液的质量浓度(%)和 pH 值

NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH 值
1.00	5.18	2.50	8.0~9.5

## 1.3 试验

氯离子扩散系数采用交流阻抗谱方法测定<sup>[4,5]</sup>。测量仪器为 273A 型恒电位仪/恒电流仪和 5120 型锁相放大器,均为 EG&GPARC 出品,测量及数据处理由 M398 软件支持。测量条件:电极为两片面积为 4 cm×4 cm 的光亮银片,测量时紧固在试块两个相对的面上;两相对的端面上正弦交流振幅 10 mV,频率为 10 Hz 到 100 kHz,测量用 FFT 方法进行。采用 100 mm×100 mm×100 mm 立方体试块,每组 3

块,共9组,标准养护至28 d测定。测量前,试块放入SA溶液中浸泡4 h。采用SA溶液,使试验条件尽可能接近内陆盐碱地区混凝土的实际工程环境。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氯离子扩散系数的计算

以C组为例,图1是C组试件的交流阻抗Nyquist图,Nyquist图, $Z'$ 和 $Z''$ 分别是其阻抗的实部和虚部。整个过程由两部分组成,高频区为一半圆,由动力学控制;低频区为45°斜线,这一区域由物质扩散控制。

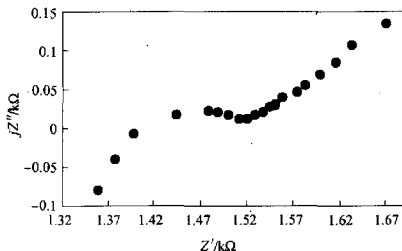


图1 C组试件的交流阻抗Nyquist图

以低频区角频率的 $-1/2$ 次方( $\omega^{-1/2}$ )为横坐标,阻抗的实部和虚部为纵坐标分别做图,得到两条平行的直线(见图2),其斜率均为 $\sigma$ ,由 $\sigma$ 可从式(1)<sup>[4]</sup>计算得出氯离子扩散系数。

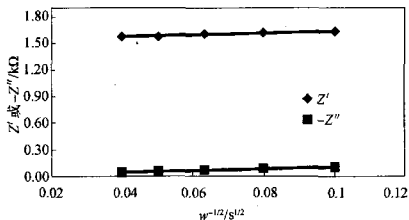


图2 C组试件的Randles图

从图2可以算出直线的斜率 $\sigma=1.005 \text{ k}\Omega$ ,代入式(1)计算得到C组试件28 d的氯离子扩散系数为 $74.95 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

$$D = 3.54 \times 10^{-14} (A\sigma c)^{-2} \quad (1)$$

式中: $A$ 为电极面积, $\text{cm}^2$ ,一般在电阻的计算中已考虑了面积的因素,因此 $A$ 可以去掉; $\sigma$ 为阻抗系数, $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{1/2}$ ;  $c$ 为浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^3$ 。

### 2.2 3个参数对氯离子扩散系数的影响

表8列出了各组混凝土的28 d氯离子扩散系数及正交分析结果。

表8 28 d混凝土的氯离子扩散系数及其正交分析

编号	水灰比 $w/c$	含气量 $Q$ %	粉煤灰掺量 $f$ %	扩散系数 $D_0$ $\times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	扩散性
A	0.30	0	0	6.95	低
B	0.40	3.0	20	13.73	中
C	0.50	6.0	35	74.95	高
D	0.30	3.0	35	18.43	中
E	0.40	6.0	0	53.74	高
F	0.50	0	20	28.91	中
G	0.30	6.0	20	6.45	低
H	0.40	0	35	6.85	低
I	0.50	3.0	0	39.71	中
$K_1$	31.82	42.72	100.40		
$K_2$	74.33	71.87	49.09		
$K_3$	143.57	135.13	100.23		
$k_1$	10.61	14.24	33.47		
$k_2$	24.78	23.96	16.36		
$k_3$	47.86	45.04	33.41		
$R$	37.25	30.81	17.10		

由表8的数据可以看出,28 d龄期时,A、G、H的扩散性低,B、D、F、I扩散性为中,C和E的扩散性高,且C的扩散性最高。

从表8的极差 $R$ 值可以看出,水灰比对混凝土28 d的氯离子扩散系数影响最大,含气量次之,粉煤灰掺量最小。从均值 $k$ 可以看出,随着水灰比增大,氯离子扩散系数增大;随着含气量增大,氯离子扩散系数增大;粉煤灰掺量为0和35%时,氯离子扩散系数近似相等,粉煤灰掺量为20%时,氯离子扩散系数较低,表明适当的粉煤灰掺量有利于降低氯离子扩散系数。各因素的水平变化对氯离子扩散系数的影响示于图3。

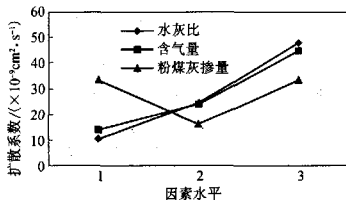


图3 不同因素水平对氯离子扩散系数的影响

进一步对表8中的数据拟合分析和多元回归,结果发现混凝土28d的氯离子扩散系数( $D_0$ )与灰水比( $w/c$ )、含气量( $Q$ )和粉煤灰之间( $f$ )的关系可以用下式:

$$D_0 = 1.092e^{7.533(w/c)} + 14.347e^{0.182Q} + 0.057f^2 - 1.993f - 21.583 (\times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2)$$

来描述,相关系数 $r=0.9476$ ,在显著性水平 $\alpha=$

0.01下相关关系显著。

代入表6中各因素的数值对混凝土28d龄期的扩散系数进行预测,并分别以预测值与实测值为两个样本对新建模型进行游程检验,其结果列于表9。从表9的检验结果来看,在显著性水平 $\alpha=0.05$ 下,预测值与实测值无显著差异,表明该模型表征的各因素与混凝土28d氯离子扩散系数之间的关系是显著的。

表9 混凝土28d氯离子扩散系数关系式的游程检验

编号	A	B	C	D	E	F	G	H	I
预测值	3.23	9.06	70.96	14.34	46.04	22.86	17.18	14.93	51.13
实测值	6.95	13.73	74.95	18.43	53.74	28.91	6.45	6.85	39.71
游程检验	合并以上两个样本进行排序,由此得到一个游程序列011101000101100101,游程总个数统计量 $U_N=12$ 。由 $\alpha=0.05$ 的临界值 $c_N=7$ , $U_N > c_N$ ,因此预测值与实测值无显著差异。								

注:预测值和实测值的单位为 $\times 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 3 结论

(1)灰水比对混凝土28d的氯离子扩散系数影响最大,含气量次之,粉煤灰掺量最小。随着灰水比增大,氯离子扩散系数增大;随着含气量增大,氯离子扩散系数增大;粉煤灰掺量为0和35%时,氯离子扩散系数近似相等,粉煤灰掺量为20%时,氯离子扩散系数较低,表明适当的粉煤灰掺量有利于降低氯离子扩散系数。

(2)回归建立的28d龄期混凝土氯离子扩散系数计算模型(式2)在显著性水平 $\alpha=0.01$ 下其相关关系显著,并采用游程(总个数)检验,证明应用模型的预测值与实测值无显著差异。

(3)氯离子扩散系数计算模型体现了氯离子扩散系数与灰水比、含气量和粉煤灰掺量等混凝土配

制参数之间的内在关系,为引气粉煤灰混凝土的氯离子扩散模型的建立提供了重要的基础。

### 参考文献:

- [1] 洪定海. 混凝土中钢筋的腐蚀与保护[M]. 北京:中国铁道出版社,1998.
- [2] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤[M]. 北京:科学出版社,1978.
- [3] 马孝轩. 我国主要土壤对混凝土材料腐蚀性分类[A]. 第二届中国硅酸盐学会论文集混凝土与水泥卷[C]. 北京:中国硅酸盐学会,2003.
- [4] 史美伦. 混凝土阻抗谱[M]. 北京:中国铁道出版社,2003.
- [5] 史美伦,陈志源,孙剑,等. 水泥水化过程的电化学研究(I)[J]. 建筑材料学报,1999,2(4).

## Chlorine Diffusion Coefficient of Air-Entraining Fly-Ash Concrete

YANG Jian-sen<sup>1</sup>, HE Dang-qing<sup>2</sup>, XIAN Bao-Lin<sup>1</sup>

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. Changqing Petroleum Delivery Company, Yinchuan 750004, China)

**Abstract:** On the basis of on the compounding characteristic of concrete in cold saline-alkali area, the SA(Saline-Alkali)solution is imitated to compound and the orthogonal experiment is applied to study the influences of water-cement ratio, entrained air content, and the blending content of fly ash on the chlorine ion diffusion coefficient of air-entraining fly ash concrete. The calculating model is established and the run test method applied to test the model. The results show that the relativity of the model is significant, and there is no significant difference between calculated value and testing value.

**Key words:** air-entraining fly ash concrete; chlorine ion diffusion coefficient; run test; orthogonal experiment