

水泥浆体中氯盐阳离子种类对游离氯离子浓度的影响

林楠, 江乐鑫, 杨梦娜, 柳俊哲*
(宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 研究了不同阳离子氯盐作用下, 水泥净浆中游离氯离子浓度和结合氯离子浓度的变化, 并通过 X 射线衍射技术和电镜扫描分析技术观察其微观状态. 结果表明: 掺氯化钠的试件中游离氯离子浓度更高, 钙离子对氯离子的结合能力更强; 氯化钙比氯化钠更易与水泥熟料发生反应, 生成水化产物 Friedel 复盐和 C-S-H 凝胶; 掺氯化钙的试块表面晶体更为细密且结构多样.

关键词: 水泥基材料; 阳离子类型; 游离氯离子浓度; 钙矾石; 氯盐掺量

中图分类号: TU528.0

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2020) 04-0077-05

钢筋混凝土结构是目前世界范围内应用最广泛的建筑结构材料, 但每年因耐久性问题而导致大量混凝土失效, 给各国造成了很大的损失. 目前国内外学者普遍认为钢筋锈蚀是引起混凝土结构破坏的主要因素^[1-3], 而氯离子侵蚀是造成钢筋锈蚀问题的主要原因^[4-7]. Papadakis 等^[8]研究表明, 混凝土中氯离子有结合氯离子和游离氯离子 2 种存在形态, 混凝土中结合氯离子不能移动且不会引起钢筋锈蚀^[9-11], 而氯盐种类对混凝土中氯离子浓度的影响非常显著. 蒋林华等^[12]研究了阳离子类型影响临界氯离子浓度, 表明其相对大小与其表征形式有关. 岳青滢等^[13]研究表明 Ca^{2+} 固化氯离子能力强于 Na^{+} . 潘从玲等^[14]研究了在氯盐-硫酸盐共存环境中, Ca^{2+} 固化氯离子能力强于 Na^{+} . 张邦庆等^[15]研究了在电场作用下, Ca^{2+} 比 Na^{+} 更能使结合氯离子失稳释放. 由于阳离子类型不仅对混凝土中氯离子浓度的影响非常重要, 其对混凝土微观结构的变化也非常显著^[16-18], 因此系统地开展阳离子类型对水泥基材料中氯离子浓度影响的研究具有重要意义.

1 实验方案

1.1 原材料

水泥: 选用浙江宁波海螺水泥有限公司生产

的 P·O42.5 普通硅酸盐水泥; 水: 水泥净浆拌制过程用自来水; 氯化钠: 无色立方结晶或结晶性粉末, 分析纯; 氯化钙: 白色多孔性熔块或颗粒, 分析纯.

1.2 试件制备

按表 1 配比分别制作 40 mm×40 mm×160 mm 的长方体水泥净浆试块, 通过氯化物含量来影响混凝土的性能, 试块均选用 0.35 的水灰比.

表 1 氯化钠和氯化钙掺量

氯化钠掺量			氯化钙掺量		
编号	水灰比	NaCl/%	编号	水灰比	CaCl ₂ /%
A1	0.35	0.05	B1	0.35	0.05
A2	0.35	0.1	B2	0.35	0.1
A3	0.35	0.2	B3	0.35	0.2
A4	0.35	0.3	B4	0.35	0.3
A5	0.35	0.4	B5	0.35	0.4
A6	0.35	0.5	B6	0.35	0.5
A7	0.35	0.6	B7	0.35	0.6
A8	0.35	0.7	B8	0.35	0.7
A9	0.35	0.8	B9	0.35	0.8
A10	0.35	0.9	B10	0.35	0.9
A11	0.35	1.0	B11	0.35	1.0

1.3 试验方法

1.3.1 游离氯离子浓度的测定

按方案要求将水泥净浆试块置于养护室, 养

收稿日期: 2019-07-22.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51778302).

第一作者: 林楠(1995-), 男, 浙江宁波人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性. E-mail: 1275310925@qq.com

*通信作者: 柳俊哲(1964-), 男, 黑龙江五常人, 博导/教授, 主要研究方向: 混凝土结构耐久性. E-mail: liujunzhe@nbu.edu.cn

护 240 d 后, 用钻取机钻取中间部分粉末, 将其放入标准方孔石筛和振筛机, 筛选出粒径小于 0.05 mm 的粉末放入烘箱, 在 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 温度下干燥, 烘干 24 h 后得到样品. 取 20 g 烘干后粉末放入 250 mL 去离子水中, 将配置好的溶液放置于磁力搅拌器上搅拌 30 min. 搅拌结束后, 将溶液置于实验平台静置一段时间, 取 200 mL 澄清溶液, 并用快速氯离子测定仪测定其游离氯离子浓度.

1.3.2 X 射线衍射(XRD)物相分析

净浆试块在标准养护室养护 240 d, 用取芯机钻取中间部分, 磨细后放入振筛机筛选出粒径小于 0.3 mm 的粉末, 放入烘箱中, 于 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘 24 h 后取出样品, 装入塑料密封袋冷却待用. 之后将试样放入布鲁克 AXS 公司的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪, 进行样品的常规物相分析和定量分析, 得到 XRD 衍射图谱.

1.3.3 电镜扫描分析(SEM)

将水泥净浆置于养护室养护至一定龄期后, 取少量中间部位的试样, 用锤子敲成粒径为 10 mm 左右碎块, 挑选表面较为平整的碎块放入烘箱中, 用 $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ 温度烘 24 h, 然后取出烘干样品, 用密封袋密封冷却. 在用电镜扫描前需对碎块进行二次加工, 先用钳子轻轻夹碎成碎块, 然后用镊子挑出结构保持完整、表面无裂缝且粒径约为 5 mm 的碎片, 用导电胶布将其粘在载物台上, 断面朝上, 送入微观样品喷金设备喷金, 然后用 SU-70 型场发射扫描电镜进行结构扫描, 通过放大不同倍数来观察结构内部形貌和水化产物形貌等.

2 实验结果与分析

2.1 阳离子类型对氯离子浓度影响

试样在不同阳离子种类作用下的游离氯离子浓度变化如图 1 所示, 由图可知, 游离氯离子浓度随总氯离子浓度的增加而增加, 当氯离子总量一定时, 掺氯化钙的净浆试样中游离氯离子的浓度一直明显低于掺氯化钠的净浆试样. 试样在不同阳离子种类作用下的结合氯离子质量浓度变化如图 2 所示, 由图可知, 掺氯化钠或掺氯化钙的净浆试样中的结合氯离子浓度均随总氯离子浓度的增大而升高, 且掺氯化钙试样中的结合氯离子浓度略高于掺氯化钠试样. 这是因为 CaCl_2 比 NaCl 更

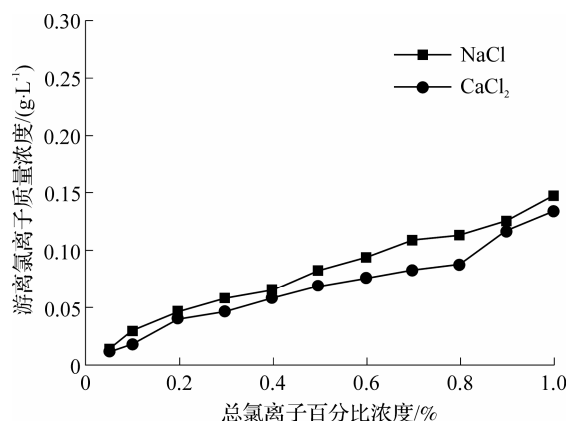


图 1 阳离子类型对游离氯离子浓度的影响

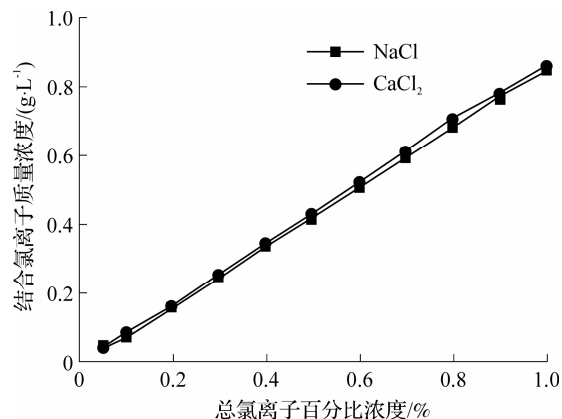
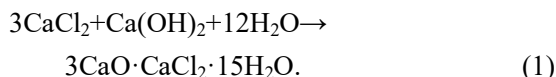
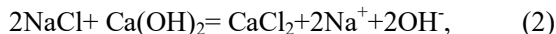


图 2 阳离子类型对结合氯离子浓度的影响

容易与水泥中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 Friedel 盐, 将游离氯离子用化学结合的方式来固定, 增加了离子化学固化量. 相应反应式如下:



而内掺氯化钠时, 氯化钠会先与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 CaCl_2 , CaCl_2 之后再与水泥熟料 C_3A 反应生成 Friedel 盐. 相应反应式如下:



此过程降低了游离氯离子参与到化学反应中的量. 同时对于掺氯化钙的水泥净浆而言, 其孔溶液中存在的氯化钙能促进 C-S-H 凝胶的生成, 也提高了水泥浆体中的 Ca/Si 比, 增强了 C-S-H 凝胶的物理吸附能力, 而且 C-S-H 凝胶吸附 Ca^+ 形成的 C-S-H 比吸附 Na^+ 形成的 C-S-H 对 Cl^- 的吸附能力更强. 因此, 掺氯化钙水泥净浆内的结合氯离子浓度要比掺氯化钠的水泥净浆高.

阳离子类型对氯离子结合率的影响规律如图3所示, 观察发现阳离子类型能影响水泥基材料对游离氯离子的结合能力. 结合图4中的相对氯离子结合系数分析, 发现掺氯化钙的水泥净浆对氯离子的结合能力比掺氯化钠的水泥净浆更强, 即对应的氯离子结合能力表现为 $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$. 但无论是掺氯化钠还是掺氯化钙, 水泥基材料一定时, 均存在一个最大的氯离子结合能力. 在掺氯化钙的水泥净浆中, 当总氯离子浓度为 0.8% 时, 水泥基材料对氯离子的结合能力最强, 此时氯离子结合率为 89.98%. 而掺氯化钠的水泥净浆中, 当总氯离子浓度为 0.9% 时, 水泥基材料对氯离子的结合能力最强, 此时氯离子结合率为 86.13%.

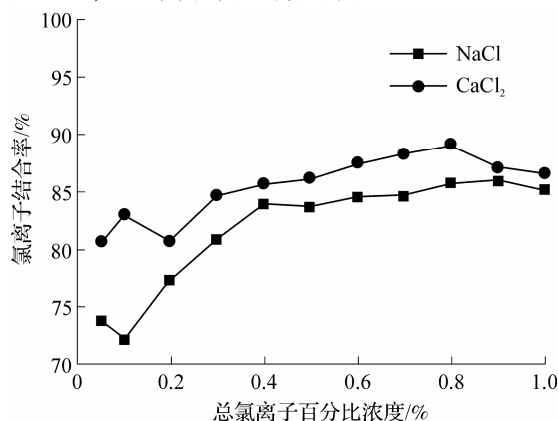


图3 阳离子类型对氯离子结合率的影响

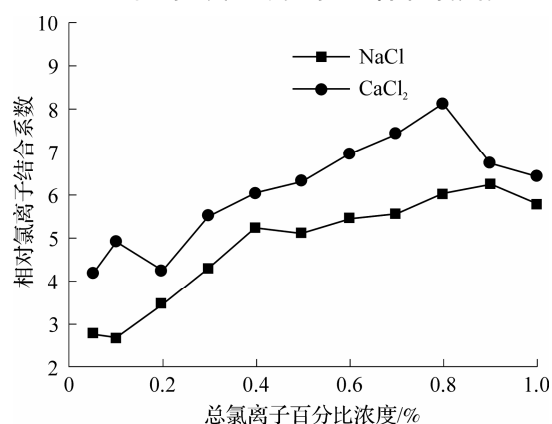


图4 阳离子类型对相对氯离子结合系数的影响

2.2 XRD 分析

图5为当氯离子浓度 1.0% 时, 内掺氯化钙与内掺氯化钠的 2 组试样的 X 射线衍射图. 观察图谱可以发现, 掺 2 种氯盐的水泥净浆中主要水化产物为石英、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体、少量的 Friendel 盐和 C-S-H 凝胶, 在掺氯化钙试样中比掺氯化钠试样中多了

少量钙矾石. 对比 2 组试样 XRD 图谱中峰的强度, 发现掺氯化钙试样中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体的峰强要略高于氯化钠的净浆试样. 这是因为当氯离子掺量相同时, 掺入到水泥基材料中的 Na^+ 量是 Ca^{2+} 的 2 倍, 在水化过程中会消耗更多的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体. 且掺氯化钙试样中的 Friendel 盐含量要比掺氯化钠试样高, 这也进一步论证了氯化钙更易与水泥熟料或水泥水化产物反应生成 Friendel 盐. 此外, 还发现掺氯化钙水泥净浆内 C-S-H 凝胶的生成量也要比掺氯化钠的水泥净浆高, 且多了一种水化产物的衍射峰——钙矾石. 钙矾石也同样具备结合氯离子的能力, 能够通过物理吸附作用结合孔隙液中的微量游离氯离子^[19]. 表明在掺氯化钙的试样中, 发挥物理吸附作用的除了 C-S-H 凝胶还有微量的钙矾石. 同时, 掺氯化钙水泥净浆中 Ca^{2+} 含量明显增加, 提高了浆体内的 Ca/Si 比, 导致 C-S-H 凝胶表面携带的正电荷数增加, 对 Cl^- 的吸附能力更强. 所以, 无论是对氯离子的化学结合能力还是物理吸附能力而言, CaCl_2 都要明显强于 NaCl . 因此, 在工程实践中, 为了改善混凝土性能而必须添加含氯盐的外加剂时, 要尽量采用氯化钙以减轻氯离子的侵蚀作用.

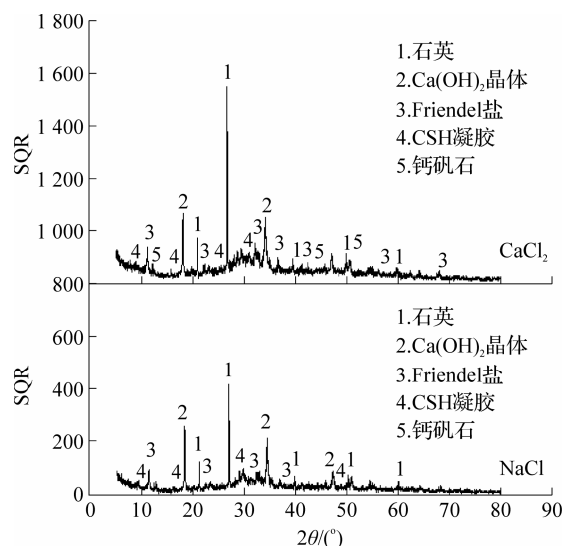
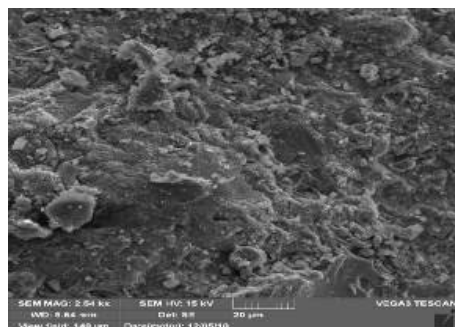


图5 掺 1.0% 氯化钠和氯化钙水泥净浆的 X 射线对比图

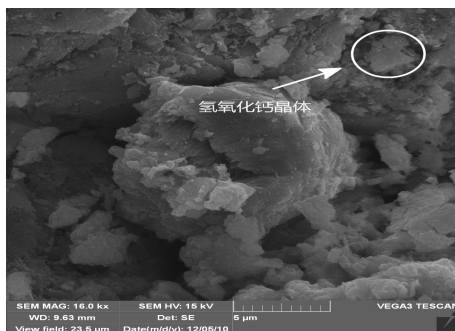
2.3 SEM 分析

图6为掺 1% 氯化钠的水泥净浆内部扫描电镜图, 与图7的掺 1% 氯化钙的水泥净浆内部扫描电镜图相比, 可以发现掺氯化钠的净浆试块内部结构更为疏松, 存在更多的孔洞, 且孔隙直径要更大.

对比图6、图7中的(b)图,可以看出水泥石表面被一些水化产物所包裹,掺氯化钙水泥石表面包裹的晶体物质更为复杂且结构多样,主要以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体和钙矾石为主。

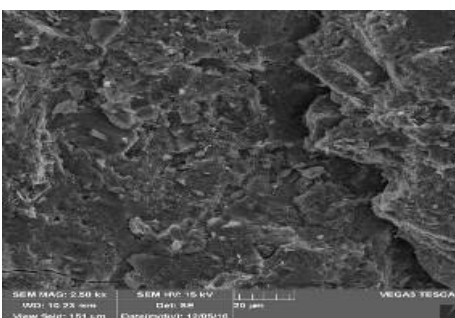


(a) ×2 500



(b) ×16 000

图6 掺1.0%氯化钠的水泥净浆 SEM图



(a) ×2 500



(b) ×16 000

图7 掺1.0%氯化钙的水泥净浆 SEM图

3 结论

(1)水泥浆体中游离氯离子浓度随总氯离子浓度的增加而增加。当总氯离子浓度一定时,掺氯化钠的试件内游离氯离子含量明显高于掺氯化钙的试件。

(2)氯化钙比氯化钠更易与水泥熟料发生反应生成水化产物 Friedel 复盐和 C-S-H 凝胶,且生成了较多钙矾石。

(3)结合氯离子浓度与总氯离子浓度之间具有良好的线性关系,氯化钙对氯离子的结合能力要强于氯化钠,且掺氯化钙的水泥净浆表面空隙更为细密。

参考文献:

- [1] Honore T, Okeil A M, Castaneda H, et al. A framework for reliability assessment of corrosion damaged reinforced concrete structures[C]. 2018 世界交通运输大会, 北京, 2018.
- [2] 钟亚伟, 李固华. 沿海混凝土耐久性研究综述[J]. 四川建筑科学研究, 2007, 33(1):90-95.
- [3] Zhao Y X, Dong J F, Wu Y Y, et al. Steel corrosion and corrosion-induced cracking in recycled aggregate concrete[J]. Corrosion Science, 2014, 85:241-250.
- [4] Muthulingam S, Rao B N. Non-uniform corrosion states of rebar in concrete under chloride environment[J]. Corrosion Science, 2015, 93(4):267-282.
- [5] Zhang Z W, Li Y S, Liu R. Failure behavior of adhesive bonded interface between steel and bamboo plywood[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(19):2081-2099.
- [6] Zhang J L, Li Y S, Liu R, et al. Examining bonding stress and slippage at steel-bamboo interface[J]. Composite Structures, 2018, 194(15):584-597.
- [7] Pan C G, Jin W L, Mao J H, et al. Influence of reinforcement mesh configuration for improvement of concrete durability[J]. China Ocean Engineering, 2017, 31(5):631-638.
- [8] Papadakis V G, Vayenas C G, Fardis M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation[J]. ACI Materials Journal, 1991, 88(4):363-373.
- [9] 徐金霞, 冯伟蒋, 林华, 等. 表面活性剂对水泥浆体结合氯离子性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版),

- 2017, 44(12):74-81.
- [10] Geng J, Easterbrook D, Li L Y, et al. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 68:211-222.
- [11] Angst U, Elsener B, Larsen C K, et al. Critical chloride content in reinforced concrete: A review[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(12):1122-1138.
- [12] 蒋林华, 刘蓉, 莫莉莉. 阳离子类型对混凝土中钢筋腐蚀临界氯离子浓度的影响[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2013, 34(4):476-480.
- [13] 岳青滢, 丁宁, 王石付. 阳离子类型对混凝土固化氯离子能力的影响机理[J]. 混凝土, 2014(1):12-16; 20.
- [14] 潘从玲, 储洪强, 蒋林华. 氯盐-硫酸盐共存环境中阳离子类型对氯离子结合能力的影响[J]. 混凝土, 2019(4):28-32; 36.
- [15] 张邦庆, 储洪强, 蒋林华. 电化学脱盐对结合氯离子稳定性的若干影响因素研究[J]. 材料导报, 2015, 29(20):70-75.
- [16] Pruckner F, Gjorv O E. Effect of CaCl_2 and NaCl additions on concrete corrosivity[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(7):1209-1217.
- [17] 谢超, 王起才, 李盛, 等. 养护温度和水灰比对混凝土微观孔结构及抗氯离子渗透性影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12):3663-3669.
- [18] Zhang J L, Li Y S, Tong K T, et al. Deformation of steel-bamboo composite beam considering the effect of interfacial slippage[J]. Advanced Steel Construction, 2018, 14(3):324-336.
- [19] 勾密峰, 管学茂, 张海波, 等. 钙矾石结合氯离子能力的研究[J]. 材料导报, 2013, 27(10):136-139.

The influence of chloride cation type on the concentration of free chloride ion in cement paste

LIN Nan, JIANG Lexin, YANG Mengna, LIU Junzhe*

(School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The change of the concentration of free chloride ion and combined chloride ion in cement paste is investigated under the reaction of different cationic chloride salts. The results suggest that the concentration of free chloride ions reads higher in the sample mixed with sodium chloride, and the binding force of calcium ions to chloride ions turns out to be stronger. Calcium chloride reacts with cement clinker more easily than sodium chloride to produce Friedel compound salt and C-S-H gel. The crystals on the surface of the test piece doped with calcium chloride are more compact and possess various structures.

Key words: cement-based materials; cation types; free chloride ion concentration; ettringite; chloride content

(责任编辑 章践立)