

# 氯盐侵蚀对混凝土微观结构损伤的影响研究

刘 勇

(泸州职业技术学院 建筑工程学院, 四川 泸州, 646000)

**摘要:**为了研究氯盐侵蚀作用对混凝土微观结构的损伤规律,进行不同浓度的氯盐溶液浸泡试验,分别对浸泡 28 d、56 d 和 84 d 的混凝土进行质量测试和低场核磁共振扫描(LF-NMR),在此基础上分析了混凝土受氯盐腐蚀的损伤机理。研究结果表明:随着氯盐浓度的增加,混凝土试件的质量损失率呈线性增加规律,且质量损失率随浸泡时间增加也有明显的上升趋势;浸泡 28 天的混凝土  $T_2$  分布曲线呈“双峰型”分布,而浸泡 56 和 84 天的混凝土  $T_2$  分布曲线呈“三峰型”分布;质量损失率与谱面积具有良好的线性关系,说明根据  $T_2$  谱面积可以对混凝土的微观结构损伤进行合理描述;结合扫描电子显微镜(SEM)图像分析,认为氯盐浸泡过程中产生的渗透压力和化学腐蚀是影响混凝土孔隙结构的主要原因。研究结果为混凝土耐久性在氯盐侵蚀条件下的劣化规律认识提供了一定参考。

**关键词:**混凝土;氯盐侵蚀;核磁共振;质量损失率;孔隙结构

**中图分类号:**TV533;TU528.571

**文献标志码:**A

**文章编号:**1006-7930(2020)03-0390-06

## Study on the damage characteristics of concrete structures by chloride erosion

LIU Yong

(Institute of Civil Engineering, Luzhou Vocational & Technical College, Sichuan Luzhou 646000, China)

**Abstract:** In order to study the chlorine salt erosion damage law of marine engineering concrete, different concentrations of chloride salt solution immersion tests with a soaking time of 28, 56 and 84 days were conducted to concrete. Low field NMR scans (LF-NMR) were conducted to analyze the damage mechanism of concrete corrosion by chlorine salt. Results showed that the mass loss rate of concrete specimens increased linearly with the increase of chloride concentration, and the mass loss rate also increased with the increase of soaking time. The  $T_2$  distribution curves of concrete soaked for 28 days were bimodal, while the  $T_2$  distribution curves of concrete soaked for 56 and 84 days were trimodal. The mass loss rate has a good linear relationship with the spectral area, which indicates that the microstructure damage of concrete can be described reasonably according to  $T_2$  spectral area. Combined with SEM image analysis, it is concluded that the seepage pressure and chemical corrosion caused by chlorine salt immersion are the main reasons that affect the pore structure of marine concrete. The results provide a reference for the understanding of the deterioration law of concrete durability under the condition of chloride erosion.

**Key words:** concrete; chlorine erosion; NMR; mass loss rate; pore structure

潮汐发电原理与常规水电能源类似,利用太阳和月球的引力作用,形成周期性潮涨潮落从而产生供发电站进行电能转换的动能<sup>[1]</sup>。随着海上潮汐发电的推广,大量混凝土被用于海上发电站建设的发展。而海水的离子侵蚀破坏是在海上水利工程混凝土结构的常见病害之一,严重影响了海工混凝土的耐久性,对海上发电站工程造成了一定的安全隐患<sup>[2]</sup>。在离子侵蚀作用下,混凝土材料的微观结构特点和强度会发生显著变化<sup>[3]</sup>。对海工混凝土而言,氯离子侵蚀是一种常见的混凝土离子破坏形式,多次氯盐侵蚀使得混凝土的初始的微

观结构产生一定程度的结构损伤<sup>[4]</sup>。随着氯盐浓度的增加,混凝土内部结构受到的损伤效应不断累积,最终导致材料出现显著的破损现象,严重的影响了混凝土结构的渗透性和力学特性<sup>[5]</sup>。因此,研究氯盐浓度对材料内部微观结构与孔隙分布的变化规律,对于分析混凝土宏观物理特性以及提高结构耐久性有重要意义<sup>[6]</sup>。

混凝土的抗渗性能是影响其物理力学性能的重要因素,受离子侵蚀的影响,混凝土结构的渗透特性普遍出现一定程度的劣化。因此,在海工结构中常常会发生由离子侵蚀导致的渗透破坏,严

重降低材料的耐久性和稳定性。对于混凝土受离子侵蚀的影响，前人已经开展了一系列的研究，对结构的破坏机理得到了一定深度的认识。例如：Farahani 等<sup>[7]</sup>人建立了预测硅灰氯离子扩散系数的经验模型，发现溶液浓度越高，试样的氯离子扩散系数越大，且预测水平在±25%的误差范围内；Da 等<sup>[8]</sup>基于线性极化电阻法对海水混凝土在海洋环境中的腐蚀程度开展研究，结果表明氯离子浓度显著地加快了水泥水化物和钢筋的腐蚀；禹卓杰等<sup>[9]</sup>开展对疲劳荷载作用下混凝土材料中氯离子孔隙分布和渗流性能的变化规律；李漠和周景润<sup>[10]</sup>分析了粉煤灰掺量对混凝土抗氯盐腐蚀性能的影响，并阐述了氯离子对粉煤灰混凝土微结构的影响机理。然而，关于氯离子浓度对混凝土的影响规律以及作用机理，当前的研究还不够深入，尤其是对孔隙空间在氯离子侵蚀过程中变化规律的报道还比较罕见。

低场核磁共振扫描(NMR)是在低强度磁场中，对被测试材料内游离水分子的分布范围进行探测，获取材料内孔隙水的核磁共振  $T_2$  分布曲线和孔隙分布，从而分析材料孔隙分布的特点<sup>[11-13]</sup>。NMR 扫描技术在材料领域已得到了大量的应用，采用 NMR 技术对混凝土进行微观结构探测也积累了一系列研究成果<sup>[14]</sup>，但就 NMR 技术在混凝土结构损伤变化机理的应用还罕见相关研究。本文基于海工混凝土易受氯盐侵蚀破坏的特点，开展了不同浓度氯离子溶液的浸泡试验，并对不同氯盐侵蚀程度的试样开展 NMR 扫描，旨在研究混凝土微观结构受氯盐侵蚀影响的微观机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

本文采用的混凝土粗骨料为级配碎石，粒径范围 5.25~25.0 mm；细骨料为普通海砂，粒径范围 0.075~5.25 mm；水泥选用 P.O 42.5 型硅酸盐水泥，减水剂采用聚羧酸型减水剂；引气剂采用松香热聚物类引气剂。试验采用的混凝土砂浆的基本物料包括：碎石骨料、河砂、水泥、粉煤灰、水、减水剂和引气剂，各物料的含量如表 1 所示。

根据国家标准 DL/T 5150-2017《海工混凝土试验规程》制备混凝土试样。首先将各物料按照表 1 的比例用实验室用混凝土搅拌机进行均匀拌和，再将砂浆浇筑在边长为 150 mm 的立方体模具中。

脱模后，将混凝土试样放在标准养护室内，保持养护温度为 20℃±2℃，相对湿度为 90±2%，养护时间为 28 d。养护完成后，将混凝土试样取出，经过切模机的修整打磨，制成直径为 20 mm，高度为 50 mm 的圆柱体样。

表 1 海工混凝土的配合比

Tab. 1 The mix proportion of marine concrete

水泥砂浆物料/kg·m <sup>-3</sup>					引气剂	减水剂
水	级配碎石	河砂	水泥	粉煤灰	/%	/%
102	1 250	508	306	60	0.01	0.9

1.2 试验方法

混凝土试件完成养护后，本研究采用浸泡法进行氯盐侵蚀试验，即将混凝土试件静置在溶液中，使得混凝土内部结构被 NaCl 溶液充分浸润。本文共准备了四种氯化钠浓度的溶液，分别为 0(蒸馏水)、5%、10% 和 15%，将混凝土试件置于氯化钠溶液中分别浸泡 28、56 和 84 d 以模拟海水对混凝土结构的腐蚀效应，再将试件取出，擦拭干净后立即进行 NMR 测试以保证水分不蒸发。利用上海组迈公司生产的 Mini-NMR120 型低场核磁共振分析系统对试件进行弛豫时间  $T_2$  分布谱的测量，每次扫描时间为 1 min，本试验所用的核磁共振扫描仪实拍图如图 1 所示。



图 1 低场核磁共振成像扫描仪

Fig. 1 The low field NMR scanner

2 试验结果分析

2.1 混凝土外观变化与质量损失

对经过不同条件下氯盐侵蚀试验的混凝土试件进行拍照观测，以浸泡 84 d 的测试组为例，经过 NaCl 浓度为 0、5、10 和 15% 的溶液浸泡后，试样外观如下图 2 所示，图中的黑线为裂隙的形状。从观测结果可以看出蒸馏水浸泡仅对试样表面造成中、小型的裂隙，且数量不多；经过浓度为 5% 的 NaCl 溶液浸泡的混凝土试件表面开始有一些比较明显的缺陷，但是在试样表面仍未见较大裂

隙,试样的整体性较好;在经过10%的NaCl溶液浸泡后,试样表面开始有碎渣剥落现象,表面的裂纹开始贯通,并观察到明显的连通裂隙;经过15%的NaCl溶液浸泡后,混凝土的整体性已经遭到严重破坏,大量碎渣剥落,表面的裂纹已经形成明显的连通面.由混凝土外观在不同溶液浸泡后的变化规律可以看出氯盐对混凝土的腐蚀程度随氯离子浓度提高而明显增加.

在对浸泡后的试样进行拍照记录的过程中,同时测量了混凝土的质量,按照公式(1)计算质量损失率 $R_t$ .结果如图3所示.可以看出不同浸泡时

间和溶液浓度均对混凝土的质量损失率有显著影响.对于同一浸泡时间作用的混凝土试件而言,其质量损失率 $R_t$ 与氯离子浓度 $c$ 呈线性正相关的关系.由线性拟合计算了 $R_t$ 和 $c$ 的数学关系式.公式中的斜率和截距均随NaCl溶液浸泡时间延长有明显的增大趋势.

$$R_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R_t$ 为浸泡 $t$ 天的质量损失率%, $m_t$ 为浸泡 $t$ 天的质量g, $m_0$ 为试样的初始质量g.

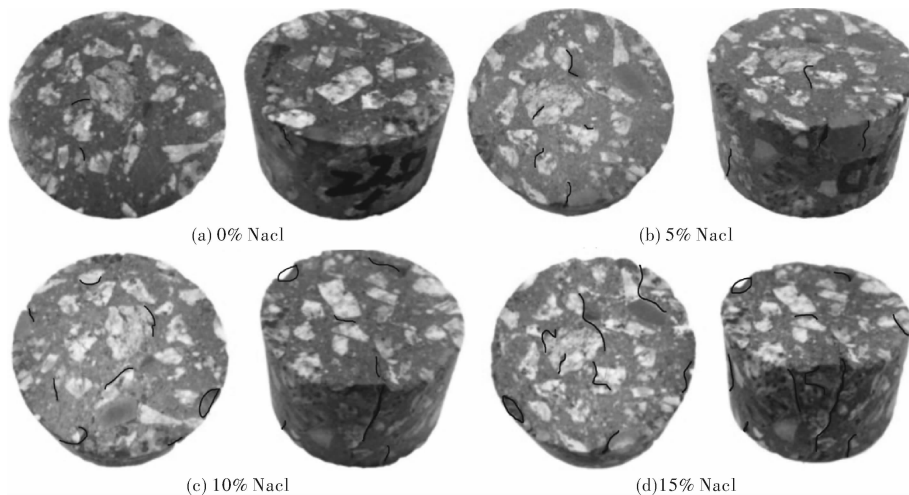


图2 浸泡84 d的混凝土试样外观

Fig. 2 Appearance of concrete samples soaked for 84 days

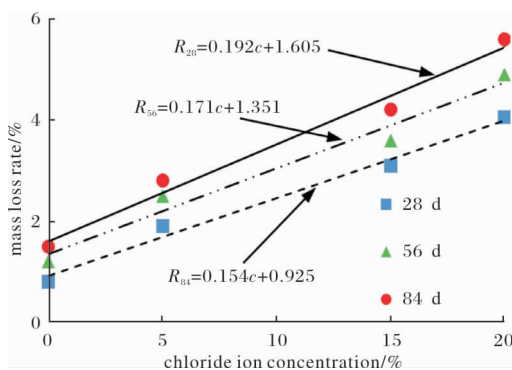


图3 质量损失率与氯离子浓度的关系

Fig. 3 Relationship between mass loss rate and chloride ion concentration

## 2.2 核磁共振 $T_2$ 分布曲线

在低场核磁共振扫描试验中,弛豫时间 $T_2$ 值与孔径呈正相关关系,利用 $T_2$ 值的强度分布可以反映被测物体的孔隙分布规律. $T_2$ 值越大表示试样内孔隙体积越大,根据 $T_2$ 分布曲线可以对混凝土孔隙分布规律进行量化分析.在不同浓度氯盐的腐蚀作用下,混凝土内孔隙结构逐渐变化.随浸泡时

间的增加,混凝土 $T_2$ 曲线的变化情况如图4所示.纵坐标的核磁信号强度越高,孔隙的含量越高;横坐标为弛豫时间 $T_2$ ,该值越大则孔隙越大<sup>[15]</sup>.

从图4(a)可以看出,在混凝土试件经过28 d不同浓度NaCl溶液的浸泡后, $T_2$ 分布谱线为“双峰分布”,其中峰1的值明显大于峰2;峰1表示的是小孔隙,峰2表示的是中等大小的孔隙.从图4(b)可以看出,在经过56 d溶液浸泡后,混凝土的 $T_2$ 分布谱线呈“三峰分布”,峰3表示的是大孔隙,峰1明显高于峰2和峰3.从图4(c)可以看出,经过84 d溶液浸泡后,混凝土 $T_2$ 分布谱线中的峰2与峰3逐渐重合,即中等尺寸的孔隙逐渐向大孔隙过渡.图4(a)~(c)中的 $T_2$ 分布谱线中表示小孔隙的峰1随浓度增加的变化均不明显,但表示中、大孔隙的峰2和峰3的值随浓度增加均有显著的增大,且增大程度随浸泡时间增加有扩大趋势.混凝土试件 $T_2$ 分布谱线的变化表明:氯盐浓度和浸泡时间对混凝土内部的孔隙分布均有明显的影响.其中,小孔隙的分布基本不受溶液浓度的影

响，但是中等和大尺寸的孔隙对氯盐浓度具有相当明显的敏感性，说明氯盐腐蚀作用主要引起了中、大孔隙的形成和扩大。

表 2 混凝土试样的  $T_2$  谱面积  
Tab. 2  $T_2$  spectral area of concrete sample

浸泡时间 /d	$T_2$ 谱面积/ms			
	0 %	5 %	10 %	15 %
28	2 250	2 458	3 010	3 568
56	4 214	4 565	4 365	5 620
84	6 410	7 688	8 264	8 875

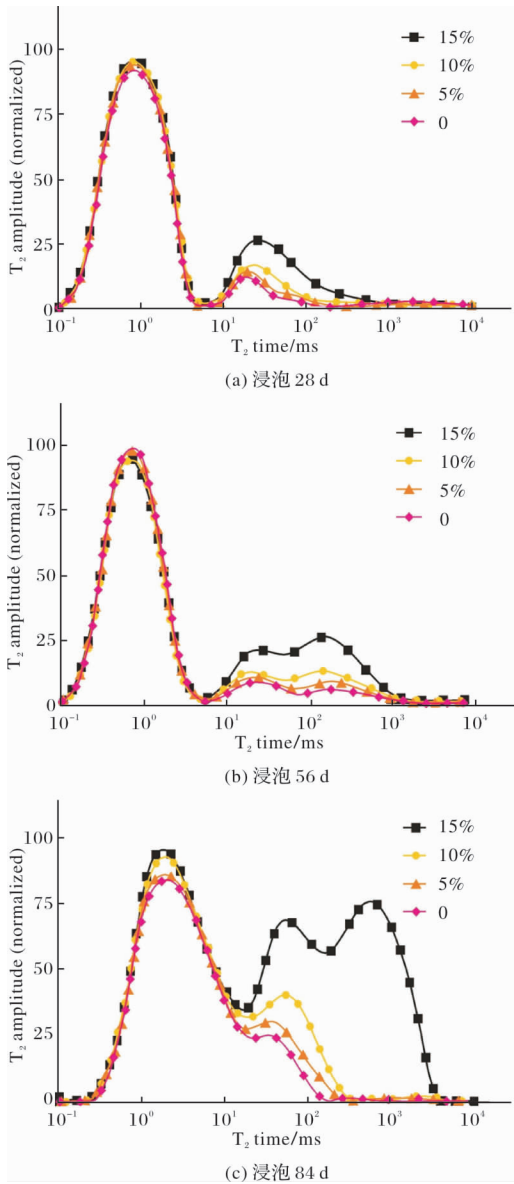


图 4 氯盐干湿循环下混凝土的  $T_2$  分布谱

Fig. 4  $T_2$  curves of concrete under various cycles

根据  $T_2$  分布谱线覆盖的面积变化趋势分析氯盐腐蚀导致混凝土孔隙体积的变化规律。由试验结果计算得到不同浸泡时间和浓度的氯盐腐蚀下试

样的  $T_2$  谱面积表 2 所示。从表 2 可以看出在随着氯盐侵蚀程度增加，混凝土的  $T_2$  谱面积不断增加，表明氯盐腐蚀使得试样总孔隙体积逐渐增大。

2.3  $T_2$  谱面积与质量损失率的关系

从图 5 所示的混凝土质量损失率与  $T_2$  谱面积的关系曲线图，可以看出，混凝土试样的质量损失率与  $T_2$  谱面积呈现明显的线性正相关关系，两者经过线性拟合的相关系数的平方达到了 0.941。经过氯盐腐蚀后的质量损失是一个描述混凝土宏观损伤效应的指标，而  $T_2$  谱面积是一个描述混凝土微观孔隙分布的指标。质量损失率和  $T_2$  谱面积存在良好的线性相关性，表明材料损伤的宏观和微观效应存在显著的同步性，也证实了核磁共振扫描在混凝土微观孔隙结构量化分析中的适用性。

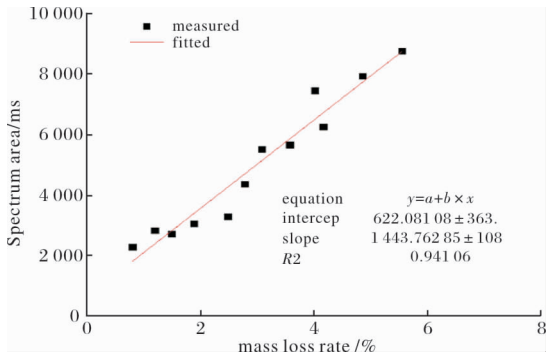


图 5 质量损失率与  $T_2$  谱面积的关系

Fig. 5 Corelation curves of spectrum area and cycles

2.4 SEM 成像结果

从核磁共振扫描试验中发现混凝土试样在受到氯盐腐蚀作用时，孔隙结构发生了明显的变化。扫描电子显微镜 SEM 试验作为一种常见的材料微观形态的方法，在混凝土内部结构损伤的研究中心已经得到了广泛应用。本文采用 SEM 测试验证核磁共振扫描结果的正确性并分析孔隙分布变化的微观机理。对在 15% NaCl 溶液浸泡 0、28、56 和 84 d 后的混凝土试样进行了 SEM 测试。由图 6 (a) 可以看出未经氯盐侵蚀的混凝土内部结构非常致密，只有一些小孔隙存在于骨料之间；由图 6 (b) 可以看出混凝土在经过 28 d 的氯盐浸泡后，材料内部出现了尺寸较大的孔隙；根据图 6 (c)，经过 56 d 氯盐浸泡后的混凝土内部逐渐形成了连通的裂隙，一些原本致密的水泥水化产物变得较为疏松；由图 6 (d) 观察到，在经过 84 d 氯盐浸泡后，受氯盐侵蚀作用的影响，混凝土内部的水泥水化物之间的裂隙继续扩大，且骨料之间的胶结物发生瓦解现象。

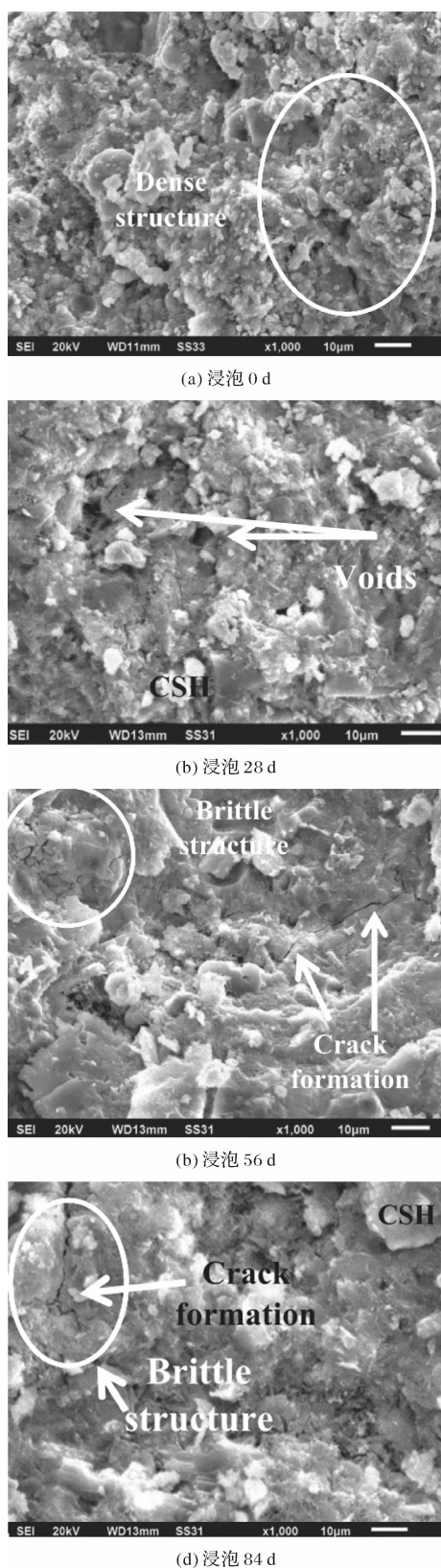


图 6 氯盐侵蚀前后混凝土的微观 SEM 图

Fig. 6 SEM images of concrete before and after chlorine salt erosion

从微观形态规律中可以推测：混凝土内部的结构损伤效应本质上是由于材料受到了微观力的冲击破坏，而在氯盐侵蚀过程中，流体溶解在孔隙中发生渗透流动，对混凝土骨架产生渗透压力

和化学腐蚀，两种效应共同作用造成了内部孔隙结构的变异<sup>[8]</sup>。由于混凝土的骨架为尺寸不一的粗、细骨料组成，颗粒粒径范围的差距极大，砂浆内部含有大量原生骨料与水化物的砂浆结合面，且界面的粘结强度相对薄弱<sup>[16]</sup>。经过长时间的氯盐浸泡，渗透力和化学腐蚀作用对砂浆结合面的破坏效应累积从而形成连通裂隙，对混凝土的微观结构造成了明显的损伤效应，从而严重影响了混凝土的抗渗和强度性能。

### 3 结论

(1) 氯盐侵蚀作用对混凝土产生了宏观损伤效应。具体表现为：随氯盐浓度和浸泡时间的增加，混凝土外观出现明显的破损，以及质量损失率随浓度和时间增加呈明显增大规律；

(2) 由混凝土的低场核磁共振测得了不同浸泡时间和浓度的  $T_2$  谱线，结果表明浸泡 28 d 的混凝土  $T_2$  分布曲线呈“双峰型”分布，而浸泡 56 和 84 d 的混凝土  $T_2$  分布曲线呈“三峰型”分布；

(3) 采用线性拟合描述质量损失率与谱面积的相关性，说明根据  $T_2$  谱面积可以对混凝土的微观结构损伤进行合理描述；

(4) 根据不同浸泡时间后混凝土的 SEM 图像分析，认为经过长时间的氯盐浸泡，渗透力和化学腐蚀作用对砂浆结合面的破坏效应累积从而形成连通裂隙，对混凝土的微观结构造成了明显的损伤效应。

### 参考文献 References

- [1] ASKARZADEH A. Electrical power generation by an optimised autonomous PV/wind/tidal/battery system [J]. Renewable Power Generation IET, 2017, 11(1): 152-164.
  - [2] HUGHES P, FAIRHURST D, SHERRINGTON I, et al. Microscopic study into biodeterioration of marine concrete[J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2013, 79 (1): 14-19.
  - [3] Limeira J, ETXEBERRIA M, AGULLÓ L, et al. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand[J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(11): 4165-4174.
  - [4] 杨绿峰, 蔡荣, 余波. 海洋大气区混凝土表面氯离子浓度的形成机理和多因素模型[J]. 土木工程学报, 2017, 50(12): 46-55.
- YANG Lufeng, CAI Rong, YU Bo, Formation mechanism and multi-factor model for surface chloride con-

- centration of concrete in marine atmosphere area[J]. Civil Engineering Journal, 2017, 50(12):46-55.
- [5] 王振山, 邢立新, 赵凯, 等. 硫酸镁侵蚀环境下玄武岩纤维混凝土耐腐蚀及力学性能劣化研究[J/OL]. 应用力学学报: 2020, 37(1):134-141.
- WANG Zhenshan, XING Lixin, ZHAO Kai, et al. Study on corrosion resistance and mechanical property degradation of basalt fiber reinforced concrete under magnesium sulfate erosion environment[J/OL]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2020, 37(1): 134-141.
- [6] 彭跃辉, 黄琳雅, 陈梦成, 等. 陶瓷粉再生混凝土氯离子扩散性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2019, 51(2):177-185, 229.
- PENG Yuehui, HUANG Linya, CHEN Mengzhen, et al. Study on chloride diffusion properties of recycled ceramic concrete [J]. J. of Xi'an Univ. of Arch. & Tech., (Natural Science Edition), 2019, 51(2):177-185, 229.
- [7] ATIYE Farahani, HOSEIN Taghaddos, MOHAMMAD Shekarchi. Chloride diffusion modeling in pozzolanic concrete in marine site [J]. ACI Materials Journal, 2018, 115(4):509-518.
- [8] DA Bo, YU Hongfa, MA Haiyan, et al. Reinforcement corrosion research based on the linear polarization resistance method for coral aggregate seawater concrete in a marine environment[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2018, 65(5):458-470.
- [9] 禹卓杰, 秦想姣, 刘杰, 等. 疲劳荷载作用下混凝土中氯离子渗透性能的研究进展[J]. 中外公路, 2017, 37(2):281-288.
- YU Zuojie, QIN Xiangjiao, LIU Jie, et al. Research progress of chloride ion permeability in concrete under fatigue load [J]. Journal of China and Foreign Highway: 2017, 37(2):281-288.
- [10] 李漠, 周景润. 粉煤灰与聚合物水泥防水涂料对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(8):73-76.
- LI Mo, ZHOU Jingrun. The influence of fly ash and polymer cement waterproof coating on the corrosion resistance of concrete [J]. New Building Materials: 2010, 37(8):73-76.
- [11] FAURE P, PETER U, LESUEUR D, et al. Water transfers within hemp lime concrete followed by NMR [J]. Cement & Concrete Research, 2012, 42(11): 1468-1474.
- [12] 丁庆军, 石华, 杨军, 等. 卤水侵蚀对水泥粉煤灰浆体微结构影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(1):17-24, 34.
- DING Qingjun, SHI Hua, YANG Jun, et al. Influence of brine erosion on Microstructure of cement fly ash paste [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(1):17-24, 34.
- [13] ZHANG J, GUO J, LI D, et al. The influence of admixture on chloride time-varying diffusivity and microstructure of concrete by low-field NMR[J]. Ocean Engineering, 2017, 142(1):94-101.
- [14] FOURMENTIN M, FAURE P, PELUPESSY P, et al. NMR and MRI observation of water absorption/uptake in hemp shives used for hemp concrete [J]. Construction and Building Materials, 2016, 124: 405-413.
- [15] JEANETTE Orlowsky. Measuring the layer thicknesses of concrete coatings by mobile NMR- A study on the influence of steel reinforcements [J]. Construction and Building Materials, 2011, 27(1): 341-349.
- [16] 张玉, 刘伯权, 吴涛, 等. 高强页岩轻骨料混凝土配合比与微观结构研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2018, 50(2):225-232.
- ZHANG Yu, LIU Boquan, WU Tao, et al. Study on mix proportion and microstructure of high strength shale lightweight aggregate concrete [J]. J. of Xi'an Univ. of Arch. & Tech. (Natural Science Edition), 2018, 50(2): 225-232.

(编辑 吴海西 沈 波)