

西北复合盐侵蚀环境衬砌喷射混凝土离子扩散研究

王家滨¹ 张凯峰² 侯泽宇¹ 牛荻涛³

(1. 西安工业大学, 陕西西安 710021; 2. 中建西部建设北方有限公司, 陕西西安 710065; 3. 西部绿色建筑国家重点实验室, 陕西西安 710055)

摘要: 中国西北地区盐渍土广泛分布, 侵蚀性离子与喷射混凝土衬砌接触并向其内部扩散, 经过一系列物理化学作用, 形成高溶解性、膨胀性及无胶凝性侵蚀产物, 破坏喷射混凝土微观结构, 造成衬砌结构耐久性退化。采用干湿交替制度, 模拟西北地区自然环境; 以 5%Na₂SO₄+5%MgSO₄+3.5%NaCl (质量百分比) 混合溶液为侵蚀介质, 模拟盐渍土及其地下水中的离子组成及含量, 开展复合盐侵蚀喷射混凝土耐久性试验, 测试混凝土 pH 值, 水溶性 Cl⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺ 含量及酸溶性 SO₄²⁻ 含量。结果表明: 干湿交替次数增大, 混凝土 pH 值, 水溶性 Ca²⁺ 含量降低, 水溶性 Cl⁻、SO₄²⁻ 及酸溶性 SO₄²⁻ 离子含量增大。Mg²⁺ 扩散导致混凝土侵蚀区 pH 值明显降低。但随着深度增大, 混凝土 pH 值快速增大继而稳定。Cl⁻ 扩散降低酸溶性 SO₄²⁻ 含量, 而 SO₄²⁻ 的扩散加速混凝土 pH 值及 Ca²⁺ 含量降低, 并在一定程度上促使 Cl⁻ 含量提升。喷射混凝土的水胶比、粉煤灰取代率及钢纤维掺量对离子扩散具有显著的影响。喷射混凝土中水溶性 Cl⁻ 及 SO₄²⁻ 扩散符合 Fick 第二定律, 并建立了考虑喷射混凝土配合比参数的离子扩散模型。

关键词: 隧道工程; 盐渍土环境; 喷射混凝土; 离子含量; 离子扩散; 扩散模型

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-131X(2020)11-0021-15

Ion diffusion in shotcrete lining under compound salt corrosion environment saline soil in Northwest China

Wang Jiabin¹ Zhang Kaifeng² Hou Zeyu¹ Niu Ditao³

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. China West Construction North Co., Ltd., Xi'an 710065, China; 3. State Key Laboratory of Green Building in Western China, Xi'an 710055, China)

Abstract: Saline soil widely distributes in Northwest China. Aggressive ions can diffuse into shotcrete lining, and after a sequence of physical and chemical reactions, corrosion products with the characteristics of high solubility, expansion and non-gelling are produced, which destroys the microstructure of shotcrete and leads to the degeneration of the durability of lining structure. The durability of shotcrete exposed to compound salt was tested under drying-wetting cycles to simulate the environment of Northwest China. Furthermore, the corrosive medium of 5% Na₂SO₄+5% MgSO₄+3.5% NaCl (mass ratio) solution was used to simulate the composition and content of aggressive ions in saline soil and the underground water, and the experiments on the durability of compound salt corroded shotcrete were carried out for measuring the pH value, the contents of water-soluble Cl⁻, SO₄²⁻ and Ca²⁺ and the content of acid-soluble SO₄²⁻. The results show that with the increase of drying-wetting cycles, the pH value and the content of water-soluble Ca²⁺ of shotcrete decrease, while the contents of water-soluble Cl⁻ and SO₄²⁻ and the content of acid-soluble SO₄²⁻ increase. The diffusion of Mg²⁺ into shotcrete may result in the evident decrease of the pH value of corrosion zone. However, the pH value quickly increases and then remains stably with the depth. The diffusion of Cl⁻ decreases the content of acid-soluble SO₄²⁻, while the diffusion of SO₄²⁻ accelerates the decrease of the pH value and the content of Ca²⁺, and to some degree promotes the increase of Cl⁻ content. Meanwhile, the water-binder ratio, fly ash replacement ratio and steel fiber content may significantly affect the diffusion of ions. The diffusions of water-soluble Cl⁻ and acid-soluble SO₄²⁻ into shotcrete conform to the Fick's second law, and the diffusion model of ions considering the mix-proportion parameter of shotcrete was established.

Keywords: tunneling engineering; saline soil environment; shotcrete; ions content; ions diffusion; diffusion model

E-mail: wangjiabin@xatu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51908440)、陕西省自然科学基金 (2018JQ5032)

作者简介: 王家滨, 博士, 讲师

收稿日期: 2020-02-20

引言

我国西北地区气候干燥,蒸发量大,盐渍土广泛分布,土壤及其地下水含有高浓度的氯盐、硫酸盐及镁盐,是造成在役混凝土结构耐久性劣化及可靠度损失的主要原因^[1]。喷射混凝土永久支护结构因其施工速度快和成本低,在国内外已被逐渐应用于隧道的设计及施工之中^[2]。

侵蚀性离子在扩散过程中,对混凝土结构的影响及机理不尽相同^[3]。氯离子的扩散会造成钢筋锈蚀;硫酸根离子与水化产物反应形成二次钙矾石及石膏,造成混凝土开裂剥落;而镁离子会造成混凝土水化产物中钙的流失^[4]。目前,国内外学者采用室内快速模拟试验、数值模拟及理论分析等方法,针对普通模筑混凝土的氯离子及硫酸根离子扩散开展了较为系统的研究。贾立哲等^[5]、关博文等^[6]及邵伟等^[7]基于 Fick 定律,建立了考虑结构外部环境因素、混凝土自身因素、氯离子结合能力等因素的非饱和混凝土氯离子扩散模型。Min 等^[8]基于硫酸根离子的有效扩散系数和表面硫酸根离子浓度的时变规律,建立了考虑表面硫酸根浓度、有效扩散系数和化学反应速率的硫酸根离子扩散模型。Nicola^[9]从硫酸盐侵蚀对混凝土造成的化学损伤及力学损伤角度入手,建立了考虑混凝土膨胀、内部应力状态及宏观力学性能退化过程的侵蚀混凝土化学-力学时变模型。而 Sun^[10]和 马晏骏^[11]则引入相应的效应系数对 Fick 第二定律进行修正,建立了相应的离子扩散

模型。

混凝土结构在盐渍土环境服役过程中,遭受多种离子的共同作用,加速了混凝土力学性能的退化。喷射混凝土与普通模筑混凝土水硬化过程和成型方式的不同,使二者的微观结构呈现出明显的差异^[12]。因此,侵蚀性离子在喷射混凝土中的扩散过程与普通模筑混凝土亦不相同。在复合盐侵蚀喷射混凝土耐久性退化过程及机理研究的基础上^[13],本文采用固液萃取法、电位法及分析化学法,对侵蚀喷射混凝土水溶性氯离子、硫酸根离子、钙离子含量,酸溶性硫酸根离子含量以及混凝土 pH 值进行了测试,分析离子扩散过程及其影响因素,研究离子互相作用对其扩散的影响,建立了侵蚀喷射混凝土水溶性氯离子及硫酸根离子扩散模型,为盐渍土环境喷射混凝土永久支护结构的耐久性设计及服役寿命预测评估奠定理论基础。

1 试验概况

1.1 试验原材料

喷射混凝土用水泥强度等级为 42.5 的普通硅酸盐水泥,Ⅱ级低钙粉煤灰,细度模数 3.4 的渭河粗砂,5~10mm 连续级配卵石,剪切波浪形钢纤维(40mm 长,3mm 宽,抗拉强度大于 600MPa),山西凯迪 KDSP-1 聚羧酸高性能减水剂(早强型,减水率不小于 27%),山西桑木斯 RC-4 铝氧熟料型速凝剂(28d 混凝土抗压强度比不低于 75%,无碱骨料反应)。水泥与粉煤灰物理及化学组成见表 1 所示。

表 1 水泥与粉煤灰物理及化学组成

Table 1 Physical and chemical composition of cement and fly ash

原材料	物理性能					化学组成(%)							
	密度 (g/cm ³)	细度 (%)	比表面积 (m ² /kg)	烧失量 (%)	需水量比 (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	碱含量	Cl ⁻	f-CaO
水泥	3.08	2.7	334	4.12	—	57.27	19.50	6.45	3.08	1.21	1.14	0.007	0.81
粉煤灰	2.09	15.2	404	3.0	98	5.62	43.64	25.38	4.19	0.84	1.80	0.011	0.46

1.2 喷射混凝土配合比及制作

喷射混凝土配合比设计考虑了水胶比(0.38、0.43、0.49)、粉煤灰取代率(0、10%、20%、30%)、钢纤维掺量(0、40kg/m³、50kg/m³、60kg/m³)及混凝土的成型方式(喷射、模筑),共包含 10 个。喷射混凝土试验配合比如表 2 所示。混凝土砂率为 50%,减水剂掺量为胶凝材料用量的 1%,速凝剂掺量为胶凝材料用量的 4%。

喷射混凝土采用干喷大板法制作:①将水泥、粉煤灰、砂及卵石在卧式强制式搅拌机中搅拌 30s,制成混合料;②将混合料与速凝剂快速拌和并倒入喷射机中;③在高压空气推动下,混合料经软管传输至喷口处,与拌合水瞬时混合后喷射至大板木模中(木模内尺寸为 1000mm×500mm×120mm);④混凝土表面简单修整并迅速覆盖薄膜防止水蒸发,3h 后脱模并移入标准养护室中养护至 7d;⑤使用红外定

表 2 喷射混凝土配合比(质量比)

Table 2 Mix proportions (mass ratio) of shotcrete specimens

配合比	胶凝材料	砂	卵石	水	减水剂	速凝剂
S38F10	1.00	1.66	1.66	0.38	0.01	0.04
S43F10	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S49F10	1.00	2.30	2.30	0.49	0.01	0.04
S43F0	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S43F20	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S43F30	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S43F10SF40	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S43F10SF50	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
S43F10SF60	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	0.04
C43F10	1.00	1.95	1.95	0.43	0.01	—

位自动岩石切割机将大板切割为 27 个边长为 100mm 的立方体;⑥继续标准养护至 28d 后在实验室内自然养护至 90d。在混凝土喷射过程中,喷嘴与木模底板垂直且距离在 0.85~1.2m,以减小回弹。

1.3 喷射混凝土复合盐侵蚀

试验采用 5% $MgSO_4$ +5% Na_2SO_4 +3.5% $NaCl$ 混合溶液模拟盐渍土环境中的主要耐久性侵蚀离子,以干湿交替方法(浸泡 16h 与 60℃ 烘干 8h 交替)模拟西北部地区的环境特点。试验开始前,将喷射混凝土试件(边长为 100mm 立方体试件)在 60℃ 烘干 48h,降至室温后,采用环氧树脂进行密封,仅保留一个面作为离子扩散面。树脂固化后,将试件放置在水中浸泡 4d,而后移入混合溶液中,开始进行干湿交替试验。试验共进行 3 个周期,分别为干湿交替 30 次、90 次和 150 次。

1.4 喷射混凝土中离子含量测试

复合盐侵蚀喷射混凝土离子含量测试包括水溶性氯离子 Cl^- 、钙离子 Ca^{2+} 、硫酸根离子 SO_4^{2-} 及 pH 值和酸溶性硫酸根离子 SO_4^{2-} 。

1.4.1 水溶性离子含量及 pH 值的测试与计算

复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性离子含量(除 SO_4^{2-})及 pH 值测试过程:

(1) 将相应干湿交替次数的混凝土试件置于室内环境中自然晾干 5d,而后将试件置于鼓风干燥箱中 50℃ 烘干 24h。待试件降至室温后,采用数控混凝土磨粉机对混凝土分层取粉(沿离子侵蚀方向每 2mm 为一层,共取 10 层),而后将筛下(0.1mm 方孔筛)的磨细粉末放置于封口袋中密封保存。

(2) 取磨细粉末 12.00g 于称量瓶中,将其置于鼓风干燥箱中 105℃ 烘干 12h。然后在烘箱中迅速将瓶盖盖好,并转移至干燥器中晾至室温。

(3) 称取 10.00g 烘干后的粉末置于三角烧瓶中,采用移液管准确量取 100ml 蒸馏水并移入三角烧瓶中,并在振荡器中振荡 30s,然后放置于试验架上静置 24h(每隔 8h 再次振荡 30s),之后以快速定量滤纸过滤。

(4) 取滤液(两份,每份 30ml)分别使用离子计(上海仪电, PXSJ-216F 型,搭配相应的离子电极、参比电极及温度电极)和 pH 计(奥豪斯, C2100Pro 实验室 pH 计)对水溶性离子摩尔浓度进行测量。

采用式(1)对水溶性离子含量进行计算。

$$W\% = \left(\frac{M \times 10^{-pX} \times V}{G} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W\%$ 为硬化混凝土中水溶性离子质量百分比, 0.001%; M 为待测离子摩尔质量, 氯离子取 35.5g/mol、钙离子取 40.0g/mol; pX 为测试离子的摩尔浓度, mol/L; V 为浸泡溶液体积, 取 0.1L; G 为浸泡时所用混凝土粉末质量, 取 10.00g。

1.4.2 水/酸溶性 SO_4^{2-} 含量测试及计算

复合盐侵蚀喷射混凝土酸溶性硫酸根离子含量测试过程:

(1) 称取 10.0000g 烘干后的粉末并置于三角烧瓶中。

(2) 加入 200ml 体积比为 20% 的硝酸溶液于三角烧瓶中,放置在振荡器中振荡 1min,使混凝土粉末完全与硝酸反应。对于水溶性 SO_4^{2-} 测试,采用蒸馏水浸泡。将三角烧瓶置于恒温水浴锅 70℃ × 30min,使混凝土中的 SO_4^{2-} 完全溶于溶液中。塞上橡胶塞在试验架上静置 24h。

(3) 使用快速定量滤纸对溶液进行过滤,并置于 100℃ 水浴锅中,加入过量 10% $BaCl_2$ 溶液,并持续搅拌,直至上层溶液中不再有白色沉淀生成。

(4) 将烧杯置于试验架静置 4h,采用慢速定量滤纸过滤。之后使用蒸馏水对滤纸中沉淀进行洗涤,并在洗涤后形成的滤液中滴加 1% $AgNO_3$ 溶液,若有 $AgCl$ 沉淀产生,则需继续对沉淀进行洗涤,直至滤液中无沉淀形成(洗涤总次数不超过 3 次)。

(5) 将沉淀连同滤纸包好,一同放入经 550℃ 灼烧至恒重的陶瓷坩埚中,在高温电炉中 550℃ 灼烧,待炉温降至 110℃ 时将坩埚移入干燥器中冷却至室温并称量,复烧、复称,直至两次质量偏差不超过 0.0002g。

喷射混凝土中 SO_4^{2-} 含量按式(2)进行计算:

$$W\% = \left(\frac{m \times (G_3 - G_2)}{M} \times \frac{1}{G_1} \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: $W\%$ 为混凝土中 SO_4^{2-} 质量百分比,精确至 0.001%; m 为 SO_4^{2-} 分子摩尔质量,试验中取 96.09g/mol; M 为

BaSO₄分子量, 取 233.39g/mol; G₁为浸泡时所用混凝土粉末质量, 0.0001g; G₂为坩埚质量, 0.0001g; G₃为经灼烧后 BaSO₄与坩埚总质量, 0.0001g。

2 混凝土中离子含量及扩散过程

2.1 水溶性离子含量及扩散过程

复合盐侵蚀喷射混凝土中 pH 值及水溶性氯离

子、硫酸根离子及钙离子含量分别见图 1~图 5 所示。

2.1.1 喷射混凝土 pH 变化

从图 1 可看出, 喷射混凝土受侵蚀区的 pH 值降低。随着距混凝土表面深度增大, 混凝土 pH 值快速增大而后缓慢增大最终平稳; 随着干湿交替次数增大, 混凝土 pH 值降低。相同干湿交替次数, 混凝土 pH 值随混凝土水胶比减小而增大, 随粉煤灰取代率增大而减小, 随钢纤维掺量增大而增大。

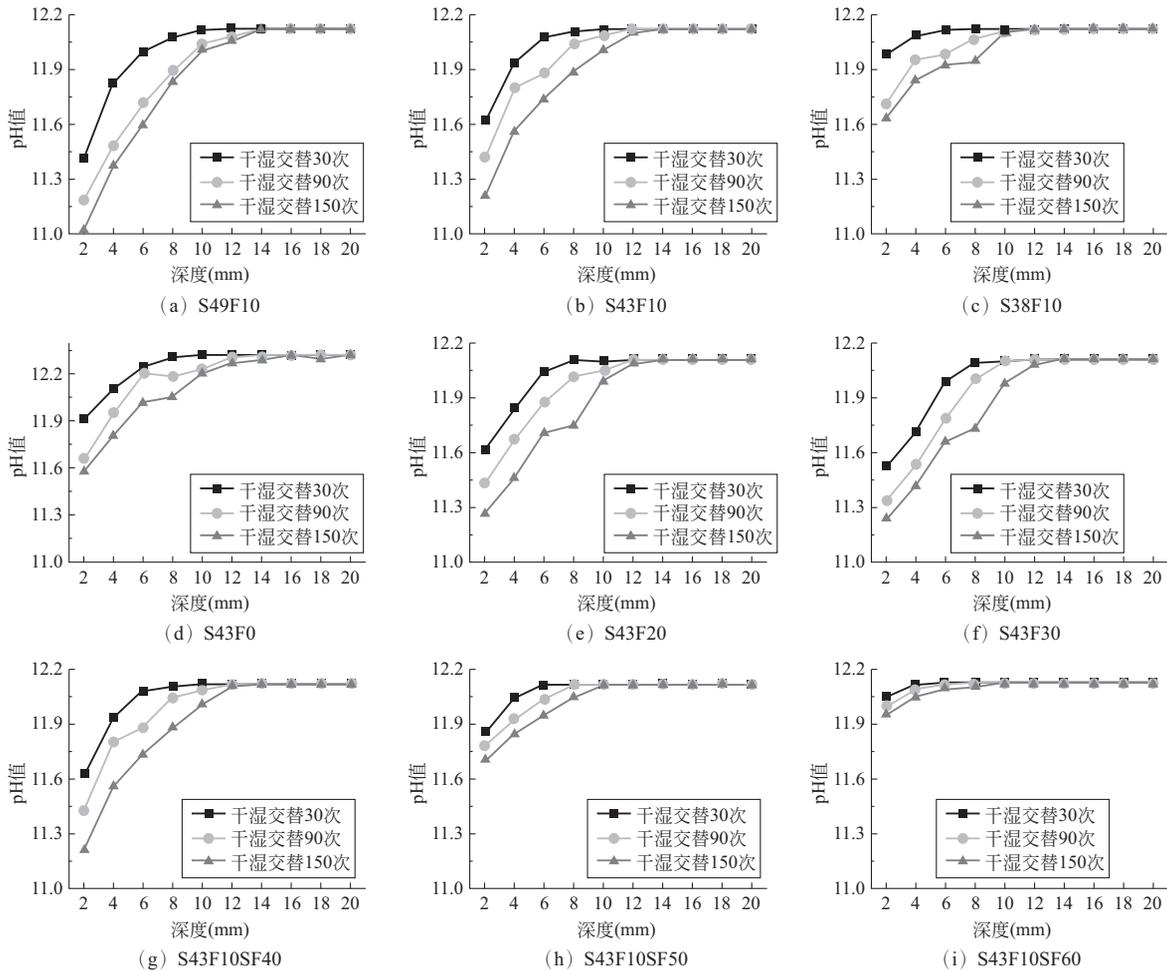


图 1 复合盐侵蚀喷射混凝土 pH 值

Fig. 1 pH values of shotcrete in compound salt corrosion environment

喷射混凝土与侵蚀溶液接触后, 溶液中镁离子 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 与混凝土中的水化产物氢氧化钙 (Ca(OH)₂) 反应, 并在混凝土表面由表及里依次形成水镁石层和石膏层, 使侵蚀混凝土中氢氧化钙含量快速降低, pH 值下降^[14]。由于水镁石层及石膏层十分致密, 阻碍了 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 向混凝土内部扩散, 故混凝土 pH 值随深度增大快速增大继而稳定。

水胶比增大, 喷射混凝土单位体积水泥用量减小, 拌合水相对含量增大, 喷射混凝土初终凝时间延长, 拌合水蒸发产生的毛细连通孔数量及体积增

多。另一方面, 水化产物含量降低, 使混凝土孔隙率提高且大孔径孔含量增多^[15]。侵蚀过程中, 侵蚀性离子快速扩散使化学反应速率加快, 造成氢氧化钙含量加速降低, 侵蚀区 pH 值下降较快。

粉煤灰的火山灰效应引发的二次水化反应可消耗部分氢氧化钙, 从而降低侵蚀反应主要的矿物含量, 提升喷射混凝土的抗侵蚀性能。但是, 由于氢氧化钙含量降低, 在相对一致的反应速率下, 氢氧化钙的消耗量增大, 从而使喷射混凝土侵蚀区 pH 值随粉煤灰掺量增大而减小。

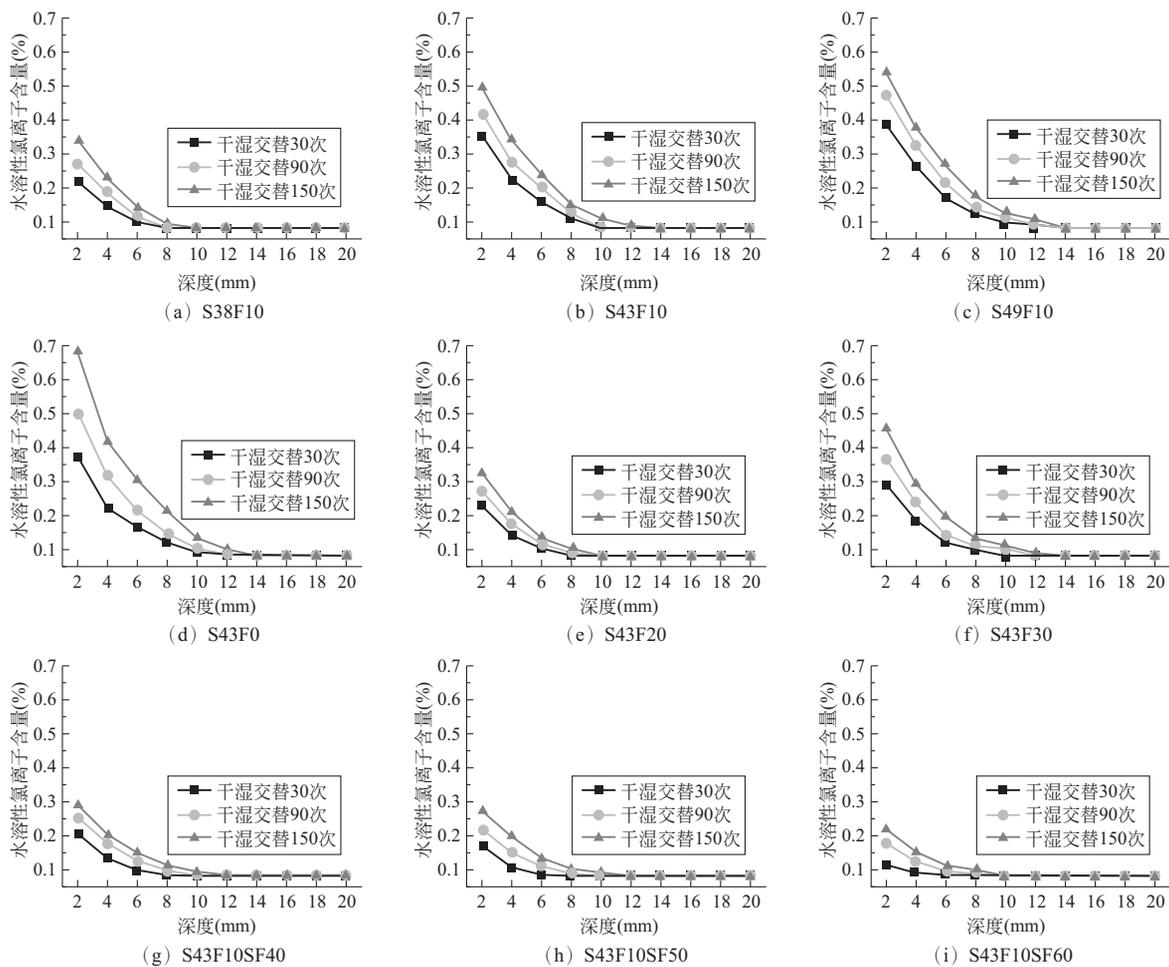


图 2 复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性 Cl⁻ 含量

Fig. 2 Content of water-soluble Cl⁻ in shotcrete under compound salt corrosion environment

钢纤维在喷射混凝土中呈三维乱向分布，可最大化降低喷射混凝土快速水化硬化形成的化学收缩裂缝及拌合水蒸发形成的干缩裂缝。另一方面，在混凝土喷射过程中，钢纤维形成的网状结构可降低混凝土的回弹率，增大骨料含量，降低孔隙率及大孔径孔含量，提高混凝土的密实度及抗渗性。因此，随着钢纤维掺量增大，喷射混凝土密实度逐渐提高，侵蚀离子扩散速率降低，侵蚀反应速度减缓，混凝土 pH 值显著增大。

2.1.2 喷射混凝土水溶性 Cl⁻ 含量变化

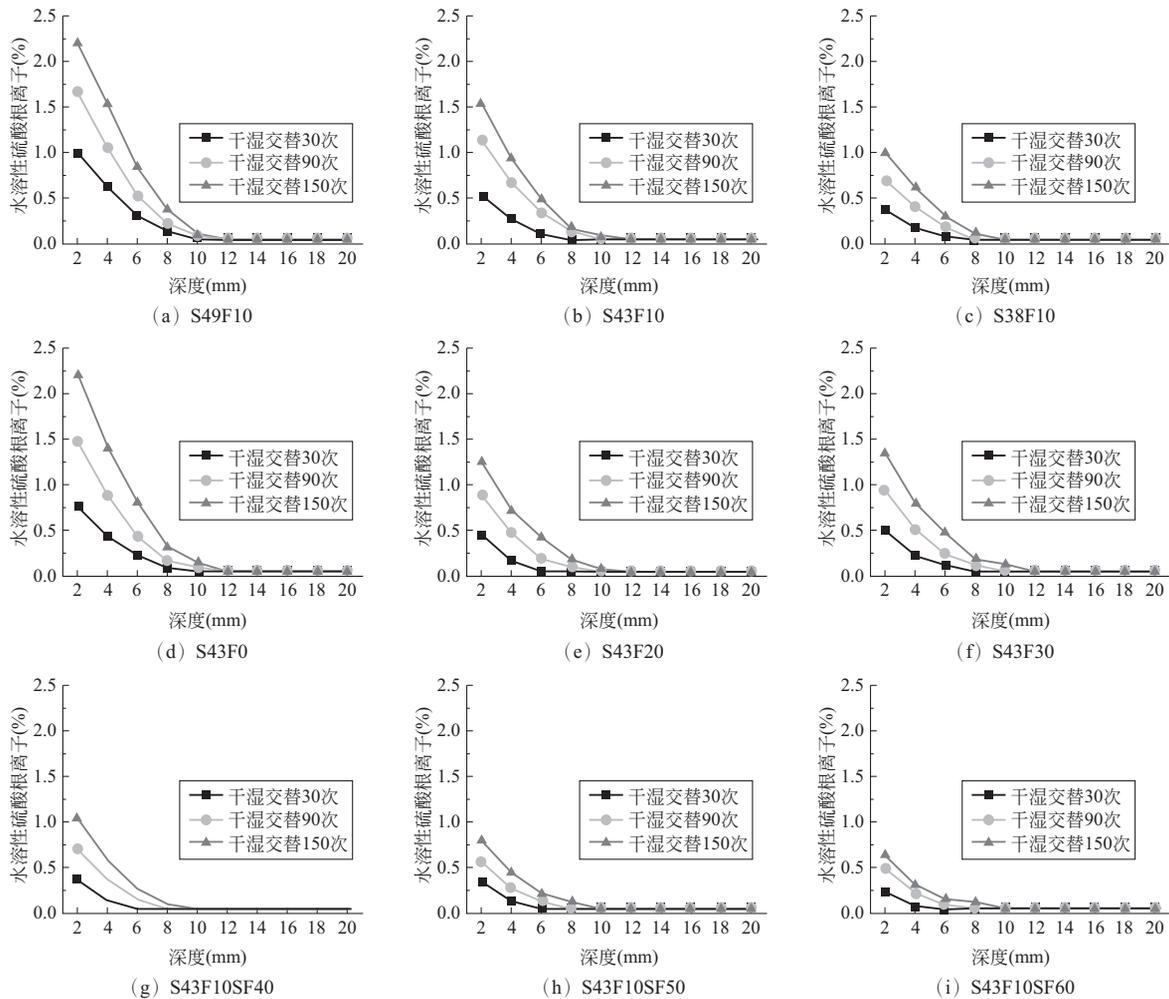
从图 2 可得出，喷射混凝土侵蚀区 Cl⁻ 含量随表面深度增大而减小。同深度处，混凝土中 Cl⁻ 含量随干湿交替次数增多而增大。在干湿交替次数增多时，Cl⁻ 含量随水胶比增大、随粉煤灰取代率增大而先减小后增大，随钢纤维掺量增大而减小。

喷射混凝土与 Cl⁻ 接触后，在浓度梯度作用下，Cl⁻ 向混凝土内部扩散。侵蚀初期，混凝土表面密实度高，Cl⁻ 扩散阻力大，Cl⁻ 含量及氯离子扩散深度

小，随着侵蚀反应进行，混凝土表面膨胀性及无胶凝性侵蚀矿物大量生成，造成混凝土表面微裂缝不断萌生，加速 Cl⁻ 的扩散。因此，Cl⁻ 含量在干湿交替 90 次至 150 次的增长率高于 30 次至 90 次的增长率。

水胶比减小，喷射混凝土 Cl⁻ 峰值含量降低，扩散区深度减小，Cl⁻ 含量随扩散深度增大由快速降低转变为缓慢降低。水胶比从 0.38 增至 0.49 时，氯离子峰值含量从 0.343% 增至 0.541% (150 次，2mm 处)，增长 1.58 倍；扩散深度从 8mm 增至 14mm，增长 1.75 倍。低水胶比喷射混凝土无害孔和少害孔含量高，气孔率低，孔分形维数大，抗渗性高^[12]，Cl⁻ 扩散阻力大且含量低。

粉煤灰取代率提高，混凝土 Cl⁻ 含量及扩散区深度先减小后增大。同干湿交替次数同深度处，混凝土 Cl⁻ 含量分别为 0.684% (取代率 0%)、0.497% (10%)、0.325% (20%) 及 0.459% (30%)，对应的扩散区深度分别为 14mm、12mm、10mm 及 12mm。

图3 复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性 SO_4^{2-} 含量Fig. 3 Content of water-soluble SO_4^{2-} in shotcrete under compound salt corrosion environment

原因有四：其一，粉煤灰提高砂浆和易性及混凝土密实度；其二，粉煤灰的形态效应降低喷射混凝土中有害孔和多害孔含量，提升毛细孔曲折度和抗渗性，增大 Cl^- 扩散阻力；其三，粉煤灰火山灰效应生成的二次水化产物水化铝酸钙 (CAH) 及单硫型水化硫铝酸钙 (AFm) 与 Cl^- 结合形成 Friedel 盐，使水溶性 Cl^- 含量降低^[16]；其四，粉煤灰取代率超过 20%，其微集料效应减弱，混凝土有害孔及多害孔含量反而增大，抗渗性降低， Cl^- 含量和扩散深度均增大。

钢纤维乱向分布不仅减小喷射混凝土回弹率，还可将水泥浆体与骨料固结在一起，有效阻止喷射混凝土中干缩及化学收缩裂缝产生及扩展。在试验范围内，喷射钢纤维混凝土抗渗性逐渐提高， Cl^- 含量及扩散深度减小。钢纤维掺量 $60\text{kg}/\text{m}^3$ 时，氯离子含量 (150 次, 2mm) 为 0.219%，是未掺钢纤维喷射混凝土的 0.46 倍。

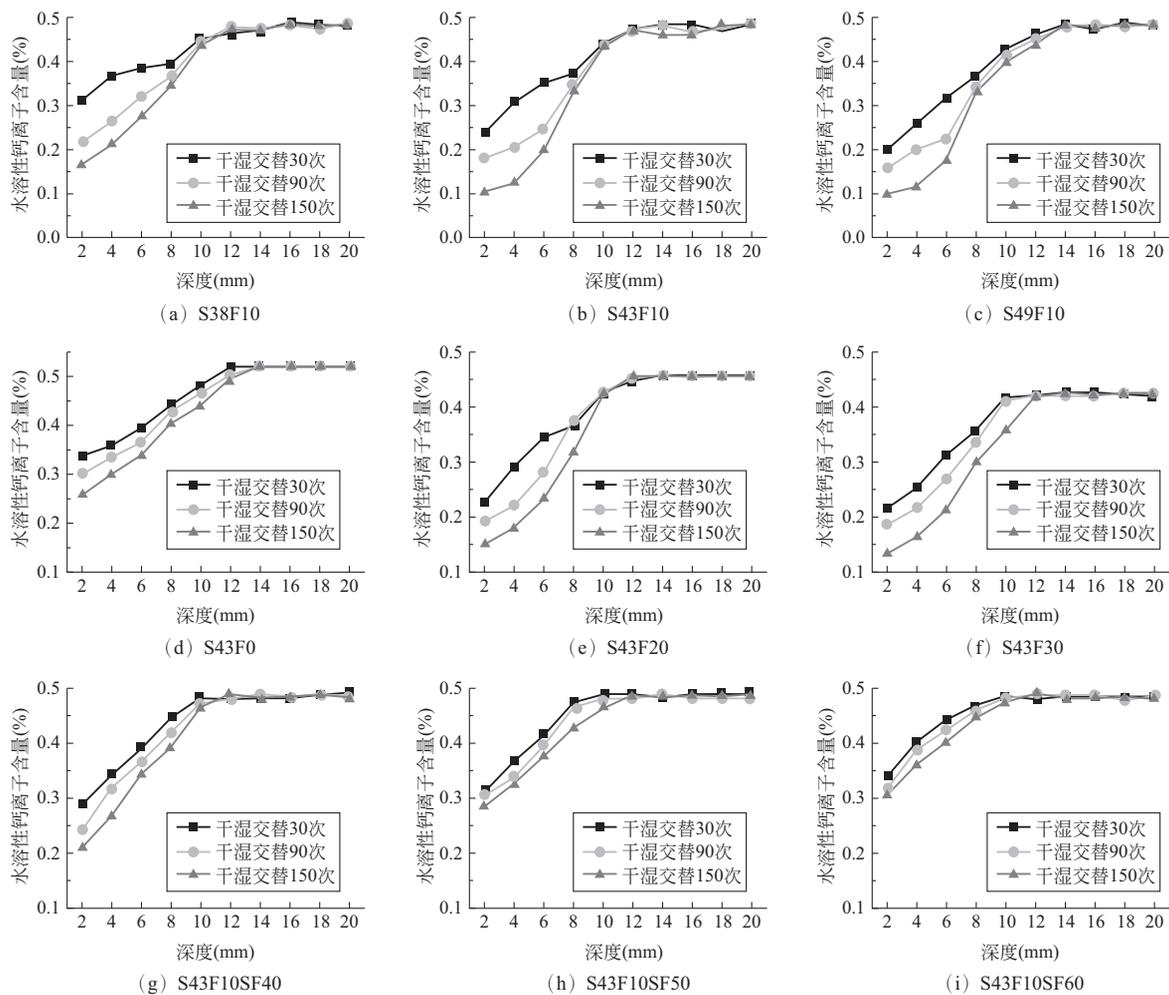
2.1.3 喷射混凝土水溶性 SO_4^{2-} 含量变化

复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性 SO_4^{2-} 含量见图 3

所示。 SO_4^{2-} 含量变化规律与 Cl^- 含量变化规律相似但又有所区别。

扩散深度增大， SO_4^{2-} 含量快速降低。喷射混凝土衬砌结构服役时，环境中 SO_4^{2-} 在浓度梯度作用下在混凝土表面聚积并向内部扩散。随着深度增大，离子浓度梯度快速降低，在毛细孔曲折度增大及毛细孔饱和度降低造成的扩散阻力增大的影响下，离子含量开始降低。再者，由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 先于石膏形成，故在混凝土表面依次形成水镁石层和石膏层，石膏层的存在使大量水溶性 SO_4^{2-} 转变为结合 SO_4^{2-} 并阻塞毛细孔， SO_4^{2-} 扩散阻力增大，含量降低^[17]。

干湿交替次数增大，同深度处 SO_4^{2-} 含量增长速度逐渐降低。侵蚀初期， SO_4^{2-} 在浓度梯度作用下快速向混凝土内扩散，含量快速增大。之后，混凝土表面水镁石和石膏不断形成且晶体逐渐长大，微裂缝在界面过渡区及砂浆毛细孔处不断萌生并扩展，最终扩展至混凝土表面，为 SO_4^{2-} 扩散提供更多通道。

图 4 复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性 Ca^{2+} 含量Fig. 4 Content of water-soluble Ca^{2+} in shotcrete under compound salt corrosion environment

因此, 干湿交替 90 次时, SO_4^{2-} 含量从 30 次 (S43F10, 2mm 处) 的 0.532% 增至 1.137%, 增大 2.14 倍。随着侵蚀反应进一步深入, 在水镁石、石膏、碳硫硅钙石、钙矾石和无胶凝性侵蚀产物硅酸镁 (M-S-H) 共同作用下, 混凝土表面微裂缝形成网状并被结晶盐填充, 砂浆剥落。由于砂浆剥落, SO_4^{2-} 含量从 90 次的 1.137% 增至 150 次的 1.532%, 增大 1.35 倍, 明显低于从 30 次至 90 时的 2.14 倍。同干湿交替次数、同深度处 SO_4^{2-} 含量随水胶比减小, 随粉煤灰取代率增大快速降低后缓慢上升, 随钢纤维掺量增大而降低, 但降幅较小。喷射混凝土配合比参数对 SO_4^{2-} 含量变化规律的影响与 Cl^- 含量变化规律基本一致, 在此不赘述。

2.1.4 喷射混凝土水溶性 Ca^{2+} 含量变化

图 4 所示为复合盐侵蚀喷射混凝土中 Ca^{2+} 含量变化曲线。从图中可看出, Ca^{2+} 含量变化曲线总体呈波动上升, 且随干湿交替次数增大而减小。对于未掺钢纤维的喷射混凝土, 在干湿交替小于 90 次时,

Ca^{2+} 含量随深度增大快速增大而后稳定; 干湿交替大于 90 次, Ca^{2+} 含量先缓慢增大而后快速增大最终稳定。对于喷射钢纤维混凝土, Ca^{2+} 含量随深度快速增大继而恒定。

钙离子含量在扩散区降低的主要原因有四点: 第一, 水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 Ca^{2+} 在水的作用下向侵蚀溶液中溶出, 混凝土中 Ca^{2+} 含量开始降低; 第二, 扩散至混凝土中的 SO_4^{2-} 与孔溶液中的 Ca^{2+} 反应形成石膏, 使水溶性 Ca^{2+} 转变为结合 Ca^{2+} , 进一步降低 Ca^{2+} 含量; 第三, Cl^- 的扩散打破混凝土孔溶液电平衡, 造成 Ca^{2+} 反向迁移, 从而再次降低水溶性 Ca^{2+} 含量; 第四, Mg^{2+} 与水化硅酸钙 (C-S-H) 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应形成 M-S-H 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 降低混凝土 pH 值, 加速水化产物中 Ca^{2+} 溶出。溶出的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应形成石膏。周而复始, 扩散区 Ca^{2+} 含量快速降低。随着扩散深度增大, 侵蚀性 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 含量快速降低, 混凝土 pH 值增大, 毛细孔溶液处于电平衡状态, 水溶性 Ca^{2+} 含量逐渐增大最终处于恒定状态^[14]。

水胶比增大, Ca^{2+} 含量快速下降。高水胶比喷射混凝土毛细连通孔含量及大孔径孔含量较高, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 扩散速率快, 导致溶出 Ca^{2+} 的量增多。另外, 高水胶比喷射混凝土离子扩散区含有大量侵蚀产物, 使混凝土表面砂浆剥落及裂缝扩展, 加速了 Ca^{2+} 的流失。

粉煤灰取代率增大, Ca^{2+} 含量下降速度逐渐减小, 且稳定区 Ca^{2+} 含量亦随着粉煤灰取代率增大而降低。粉煤灰取代率增大, 单位体积混凝土中水泥用量降低的同时, 粉煤灰与水化产物发生二次水化反应, 造成混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量降低。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度高于 C-S-H, 故粉煤灰取代率高的喷射混凝土中 Ca^{2+} 含量稍低。混凝土与侵蚀盐溶液接触后, 混凝土 pH 值下降, Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 及 Cl^- 含量增多, 使侵蚀混凝土孔溶液电平衡打破, 未侵蚀区或侵蚀轻微区域中的水化产物中的 Ca^{2+} 不断溶出并反向迁移, 使

区域 Ca^{2+} 含量开始降低。反向迁移的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应形成石膏, 孔溶液离子始终处于电不平衡状态。因此, 未侵蚀区 Ca^{2+} 不断溶出, 混凝土中水溶性 Ca^{2+} 含量持续降低。

钢纤维掺量增大, 喷射混凝土孔隙率及渗透性均显著降低, SO_4^{2-} 及 Cl^- 扩散速度明显降低, 混凝土侵蚀区域孔溶液电失衡程度弱, 未侵蚀区及侵蚀微弱区的 Ca^{2+} 反向迁移驱动力小, 水化产物 Ca^{2+} 溶出速度低。因此, 喷射钢纤维混凝土中 Ca^{2+} 含量较 S43F10 高, 且呈现出随钢纤维掺量增大而逐渐增大的趋势。

2.2 酸溶性 SO_4^{2-} 含量变化及扩散过程

复合盐侵蚀喷射混凝土酸溶性 SO_4^{2-} 含量变化见图 5 所示。酸溶性 SO_4^{2-} 含量变化与干湿交替次数和混凝土配合比参数(水胶比、粉煤灰取代率及钢纤维掺量)有着直接的关系。

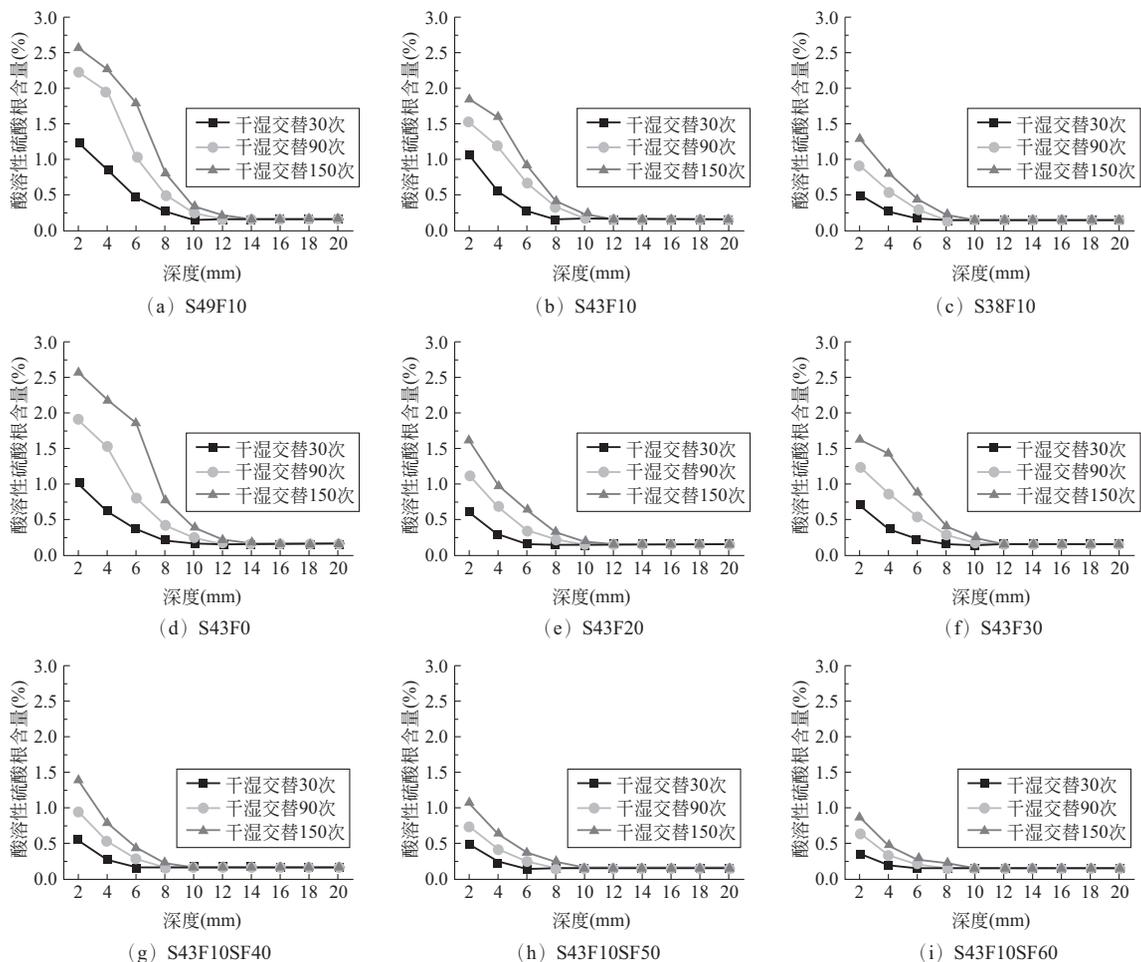


图 5 复合盐侵蚀喷射混凝土酸溶性 SO_4^{2-} 含量

Fig. 5 Content of acid-soluble SO_4^{2-} in shotcrete under compound salt corrosion environment

干湿交替 30 次时, 混凝土中酸溶性 SO_4^{2-} 含量随着深度增大而快速减小。环境中 SO_4^{2-} 与混凝土表层

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 AFm 反应, 并在水镁石层之下依次形成石膏层与钙矾石层, 侵蚀产物堵塞毛细孔同时会阻

碍 SO_4^{2-} 向混凝土深层扩散, 混凝土中 SO_4^{2-} 含量快速减小。

干湿交替增至 90 次以上时, 酸溶性 SO_4^{2-} 含量变化与喷射混凝土配合比有明显的关系。对于喷射混凝土 S43F0、S49F10、S43F10 及 S43F30, 酸溶性 SO_4^{2-} 含量在表层至 4mm 处出现一个台阶, 而后随着深度增加而快速下降。混凝土中水镁石及石膏含量随干湿交替次数逐渐增多且晶体体积增大, 造成混凝土内部微裂缝不断萌生及扩展, 加速 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 向混凝土内部扩散, 水镁石、石膏及钙矾石层不断向混凝土内部迁移, 逐渐形成水镁石层、水镁石/石膏层、石膏/钙矾石层及钙矾石层^[13]。在混凝土表面连通裂缝影响下, 侵蚀产物不断形成, 结合 SO_4^{2-} 含量增多。随着深度增大, 由于侵蚀产物堆积在孔及裂缝中而阻碍 SO_4^{2-} 向混凝土内部自由扩散, 故酸性 SO_4^{2-} 含量在深度大于 4mm 时快速下降。

对于喷射混凝土 S38F10 和 S43F20, 即低水胶比或适量粉煤灰取代率, 其孔隙率及渗透性较低, Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 在混凝土中扩散速率下降, 侵蚀反应速率及产物含量低, 故喷射混凝土中酸溶性 SO_4^{2-} 含量明显下降。

随着钢纤维掺量增大, 喷射混凝土中酸溶性 SO_4^{2-} 含量下降, 含量曲线由缓慢下降→快速下降→稳定转变为快速下降→稳定。钢纤维掺量提高, 喷射钢纤维混凝土中干缩裂缝及化学收缩裂缝数量减少, 抗渗性提升, 极大地降低 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 的扩散速率。另一方面, 钢纤维的随机分布限制了膨胀裂缝(水镁石、石膏及钙矾石晶体形成的膨胀应力)的形成及扩展, 进一步降低了混凝土中酸溶性 SO_4^{2-} 含量。

2.3 混凝土成型方式对离子扩散的影响

由于加入速凝剂及采用喷射成型方式, 喷射混凝土的矿物组成及微观结构与模筑混凝土差异较大。因此, 混凝土的成型方式对离子扩散具有显著影响。图 6 所示为盐侵蚀喷射混凝土 S43F10 及模筑混凝土 C43F10 的 pH 值, 水溶性 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和酸溶性 SO_4^{2-} 含量随深度的变化规律。

干湿交替 30 次时, S43F10 的 pH 值, 水溶性 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 及酸溶性 SO_4^{2-} 低于 C43F10, 而水溶性 Cl^- 含量略高。因喷射混凝土气孔率高于模筑混凝土, 故离子在喷射混凝土中的扩散速度较快。在喷射混凝土服役时, 环境中 Mg^{2+} 及 SO_4^{2-} 与表面 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应依次形成致密的水镁石层及石膏层, 使喷射混凝土侵蚀区 pH 值及 Ca^{2+} 含量低于 C43F10, 而 Cl^- 含量较高。随着侵蚀反应进行, 侵蚀产物含量逐渐增多。

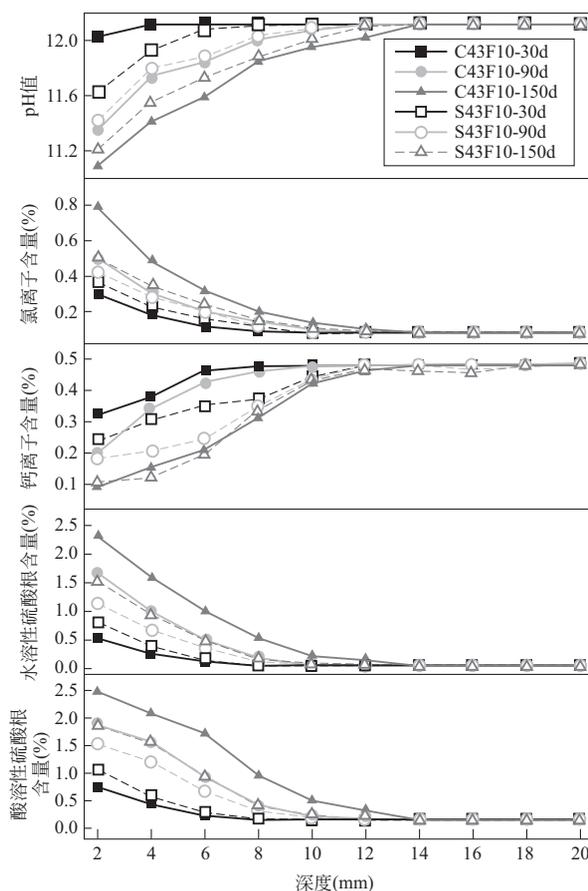


图 6 盐侵蚀 S43F10 与 C43F10 中离子含量

Fig. 6 Ions content of shotcrete S43F10 and C43F10

由于 C43F10 密实度较高, 等量侵蚀产物形成的膨胀应力高于 S43F10, 造成 C43F10 表面膨胀裂缝快速萌生并扩展, 从而加速侵蚀离子向其内部的扩散, 侵蚀反应速度逐渐加快并高于 S43F10。因此, 在干湿交替大于 30 次时, C43F10 的 pH 值低于 S43F10, Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量高于 S43F10。

2.4 混凝土中离子之间的相互影响

图 7 所示为复合盐侵蚀喷射混凝土 S43F10 的 pH 值及离子含量。从图中可看出, 水溶性 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量随深度增大而降低, pH 值及水溶性 Ca^{2+} 含量随深度增加, 但酸溶性 SO_4^{2-} 含量变化规律从快速下降→稳定转变为缓慢降低→快速降低→稳定。

喷射混凝土与侵蚀溶液接触后, 溶液中的侵蚀性离子在浓度梯度作用下向混凝土内部扩散。 Mg^{2+} 与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作用形成水镁石, 快速降低侵蚀区(见图 8 所示)的混凝土 pH 值, 造成 C-S-H 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 Ca^{2+} 溶出。混凝土表面的 Ca^{2+} 溶出进入侵蚀溶液, 而内部 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应生成石膏。由于反应区内 pH 值低, 不利于 AFt 的形成。因此, 在侵蚀初期, 混凝土表面会依次形成致密的水镁石层和石膏

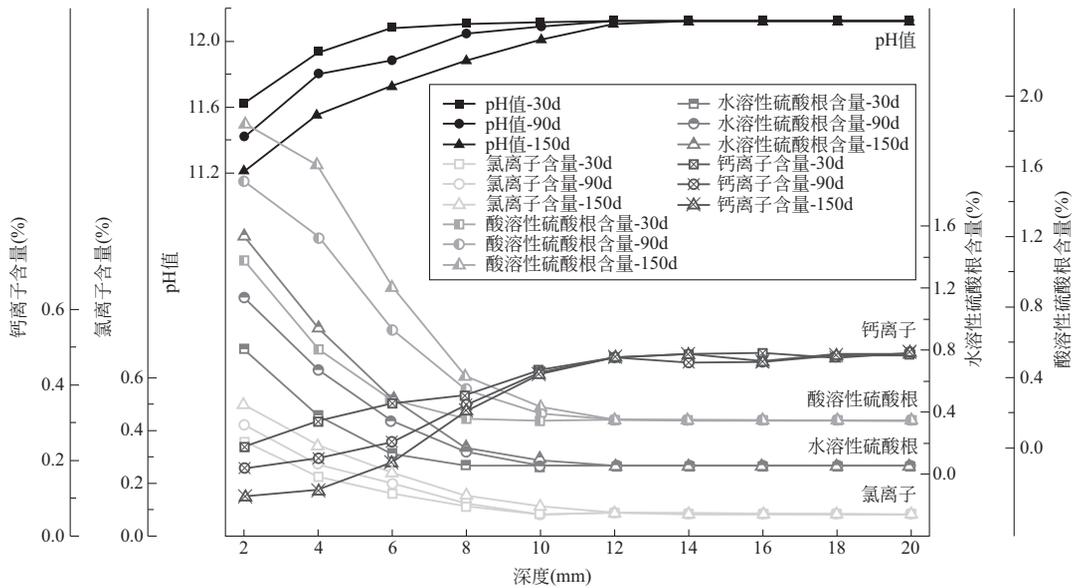


图7 喷射混凝土 S43F10 离子含量
Fig. 7 Ions content of shotcrete S43F10

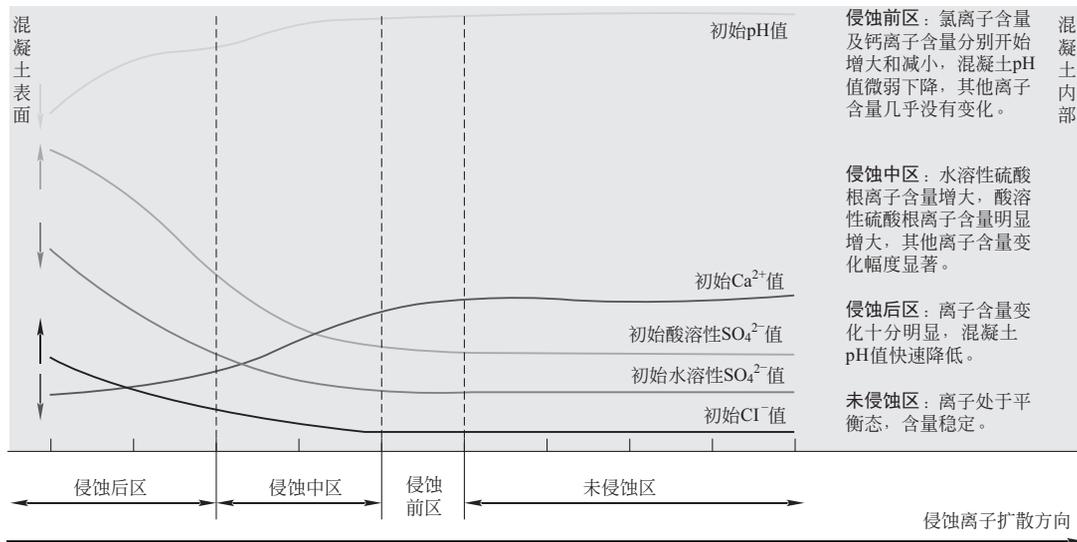


图8 侵蚀离子在喷射混凝土中扩散典型曲线
Fig. 8 Typical curves of aggressive ions diffusing in shotcrete.

层，而阻碍离子的进一步扩散。所以，在干湿交替30次时，混凝土中侵蚀离子含量较低且随深度增大而快速下降。

随着侵蚀的进行，水镁石和石膏量增大，使混凝土表面开裂，为侵蚀性离子的扩散提供更多的通道。由于Cl⁻的体积小于SO₄²⁻，Cl⁻的扩散速度高于SO₄²⁻，且反应前区SO₄²⁻的含量较低，Cl⁻先于SO₄²⁻与混凝土中的AFm等铝相发生反应形成Friedel盐而阻塞毛细孔，阻碍了Mg²⁺和SO₄²⁻的扩散，从而降低了混凝土中SO₄²⁻的含量^[18]。但是，随着Mg²⁺与Ca(OH)₂反应造成pH值下降及Ca²⁺溶出和孔溶液中水溶性SO₄²⁻含量增大，Friedel盐发生分解释放Cl⁻、

Ca²⁺及铝相，并与SO₄²⁻反应生成AFt及石膏，在降低水溶性SO₄²⁻含量的同时，提高酸溶性SO₄²⁻和水溶性Cl⁻的含量^[19]。另一方面，在低pH环境下，Mg²⁺与C-S-H反应形成M-S-H的同时，释放大量Ca²⁺，会进一步提升AFt及石膏的生成量，导致酸溶性SO₄²⁻含量进一步提升，水溶性Ca²⁺含量下降^[20]。因此，在侵蚀中期(干湿交替90次)，混凝土侵蚀区pH值下降，SO₄²⁻含量快速升高。由于水镁石层及石膏层不断向混凝土内推移，反应前区混凝土密实度较高，SO₄²⁻等体积较大的离子扩散阻力大于Cl⁻等体积小的离子，故SO₄²⁻含量随深度快速下降，而Cl⁻含量下降较为平缓。

侵蚀后期,随着混凝土侵蚀后区侵蚀产物增多,水镁石及石膏晶体持续长大并形成较大的膨胀应力,使侵蚀中后区膨胀微裂缝不断萌生并扩展,加速离子向混凝土内部扩散,造成喷射混凝土侵蚀中后区 pH 值及 Ca^{2+} 含量不断降低,水溶性 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量增大。由于侵蚀后区 Ca^{2+} 持续的溶出速率下降,新生成的石膏等侵蚀产物含量降低,结合 SO_4^{2-} 含量下降,故酸性 SO_4^{2-} 含量增长幅度减小。再者, Cl^- 持续向混凝土内部扩散,为了保证混凝土侵蚀前区孔溶液电平衡,侵蚀前区 Ca^{2+} 发生反向迁移,不断向侵蚀后区扩散并与 SO_4^{2-} 发生反应被消耗,故进一步加速侵蚀前区 Ca^{2+} 溶出及含量下降。因此,与干湿交替 90 次相比,干湿交替 150 次时,离子扩散深度增大,水溶性 SO_4^{2-} 含量增长加快,其他离子的含量增长幅度或持平或降低。

3 喷射混凝土 Cl^- 及 SO_4^{2-} 离子扩散模型

3.1 水溶性 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的扩散系数

喷射混凝土与环境中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 接触后, Cl^- 和 SO_4^{2-} 在离子浓度梯度作用下向混凝土内部扩散,呈现出非稳态扩散过程,扩散过程符合 Fick 第二定律。

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

式中: $C(x, t)$ 为 t 时刻深度 x 处的 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量, %; C_0 为混凝土中初始 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量, $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; C_s 为混凝土表面 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量, $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$ 为误差函数。

基于 Fick 第二定律(式 3),对喷射混凝土中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量进行分析,得出相应的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 扩散系数,见表 3 所示。随干湿交替次数增大,离子扩散系数快速减小;扩散系数随水胶比减小,随粉煤灰取代率增大先快速减小而后略微增大,随钢纤维掺量增大而减小。干湿交替初期,在离子浓度梯度作用下,离子快速向混凝土内扩散;随着扩散进行,混凝土内侵蚀产物阻塞及离子含量提高,离子扩散受阻且与溶液中离子浓度梯度缩小,扩散速率降低。低水胶比、高钢纤维掺量喷射混凝土孔隙率及渗透性低,离子扩散阻力大。粉煤灰改善混凝土和易性,减少大孔径孔含量,提高毛细孔曲折度(分形维数),降低离子扩散速率。粉煤灰取代率高于 20%,其形态效应减弱,造成喷射混凝土孔隙率及大孔径孔含量增大,离子扩散速度有所提升。

表 3 复合盐侵蚀喷射混凝土水溶性 Cl^- 和 SO_4^{2-} 扩散系数

Table 3 Diffusion coefficient of water-soluble Cl^- and SO_4^{2-} in shotcrete under compound salt corrosion environment

离子种类	干湿交替(次)	水胶比			粉煤灰取代率(%)				钢纤维掺量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				模筑混凝土
		0.49	0.43	0.38	0	10	20	30	0	40	50	60	
Cl^-	30	6.505	5.655	3.842	5.725	5.655	3.443	4.399	5.655	3.291	1.872	2.559	4.056
	90	2.422	2.191	1.382	2.227	2.191	1.461	1.729	2.191	1.799	1.524	1.339	1.983
	150	1.839	1.598	0.999	1.662	1.598	0.969	1.325	1.598	1.345	1.215	0.995	1.401
SO_4^{2-}	30	5.660	3.069	2.602	4.766	3.393	1.914	2.752	3.393	1.824	1.670	1.182	3.393
	90	2.056	1.805	1.435	1.842	1.805	1.319	1.487	1.805	1.221	1.107	0.900	1.846
	150	1.488	1.166	1.071	1.373	1.166	1.155	1.238	1.166	0.895	0.942	0.803	1.825

3.2 Cl^- 及 SO_4^{2-} 的离子扩散模型

喷射混凝土与环境接触的过程中, Cl^- 及 SO_4^{2-} 离子在混凝土中的扩散受到多种物理化学作用的影响。当混凝土暴露在氯离子环境的时间为 t_0 时, Cl^- 及 SO_4^{2-} 离子扩散系数可表示为^[10, 21]:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{1-m} \cdot \frac{t_0^m}{t^{m-1}}}} \right) \right] \quad (4)$$

式中: m 为离子扩散系数的时间衰减系数; D_0 为暴露时间 t_0 (干湿交替 30 次) 时混凝土中的离子含量, $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

从表 3 可看出,离子扩散系数与干湿交替次数存在显著关系。干湿交替 30 次增至 90 次时,扩散系数快速下降,继续增至 150 次时,扩散系数下降程度缩小。 Cl^- 及 SO_4^{2-} 扩散系数与暴露时间之间的关系可表示为式(5),相应的时间衰减系数 m 见图 9 和表 4 所示。

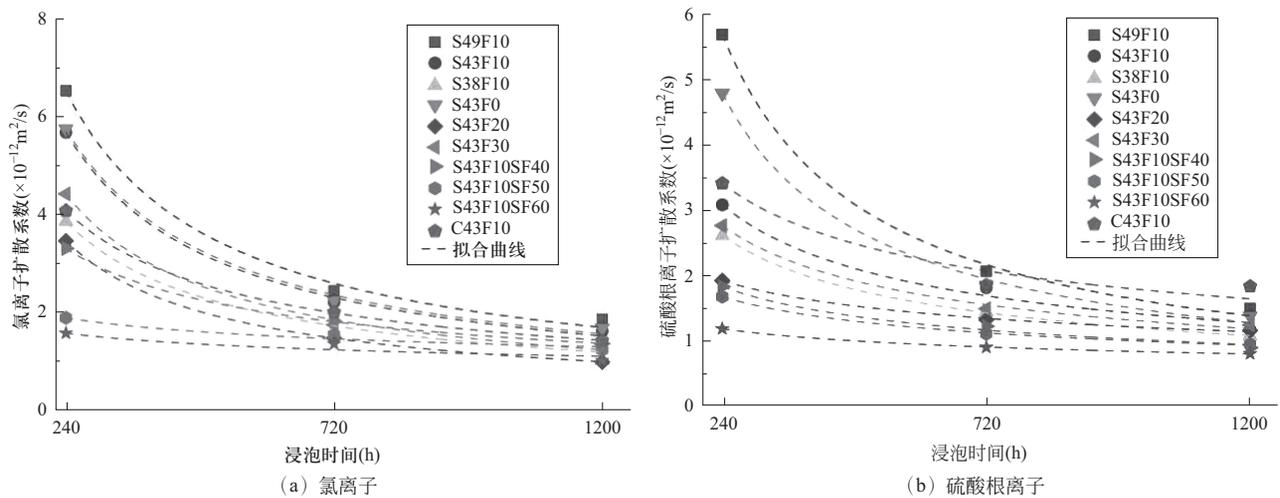


图9 Cl⁻和SO₄²⁻扩散系数的时间衰减系数

Fig.9 Time attenuation coefficient of diffusion coefficient for Cl⁻ and SO₄²⁻

表4 Cl⁻及SO₄²⁻离子扩散系数的时间衰减系数

Table 4 Time attenuation coefficient of diffusion coefficient of Cl⁻ and SO₄²⁻ in shotcrete

离子种类	水胶比			粉煤灰取代率(%)				钢纤维掺量(kg·m ⁻³)				模筑混凝土
	0.49	0.43	0.38	0	10	20	30	0	40	50	60	
Cl ⁻	0.843	0.825	0.738	0.814	0.825	0.784	0.797	0.825	0.553	0.237	0.204	0.656
SO ₄ ²⁻	0.878	0.621	0.547	0.820	0.621	0.323	0.524	0.621	0.410	0.363	0.243	0.453

$$D(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^m \quad (5)$$

式中： t 为混凝土的暴露环境时间， h 。

复合盐侵蚀喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻扩散系数的时间衰减系数与混凝土的水胶比、粉煤灰取代率和钢纤维掺量有着显著的关系。采用IBM SPSS中非线性回归分析模块对表4中数据进行分析，得出喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻扩散系数的时间衰减系数式(6)及式(7)：

$$m_c = \alpha_c \times (1.052w/b + 0.486) \times (-0.138w_{FA}^2 - 0.085w_{FA} + 1.059) \times [\ln(2.282 - 0.014v_{SF})] \quad R^2 = 0.961 \quad (6)$$

$$m_s = \alpha_s \times (8.89w/b - 2.069) \times (5.527w_{FA}^2 - 2.893w_{FA} + 0.802) \times [\ln(1.861 - 0.009v_{SF})] \quad R^2 = 0.885 \quad (7)$$

式中： α 为混凝土成型方式影响系数。采用喷射成型时 $\alpha = 1$ ；采用模筑成型时， $\alpha_c = 0.80$ 、 $\alpha_s = 0.73$ 。

将喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻扩散系数时间衰减系数预测值与试验测试值相比，标准偏差分别为0.09和0.15，标准差分别为0.01和0.02，变异系数分别为0.4和1.4，预测值与实测值误差较小，可较好地预测喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻的扩散系数时间衰减系数。

采用式(2)对图2和图3中的水溶性Cl⁻和SO₄²⁻含量进行拟合分析，得到相应的混凝土表面离子含量，并见图10所示。通过对图10中的表面离子含量进行分析，喷射混凝土表面Cl⁻及SO₄²⁻含量随暴露时间的变化可用式(8)表示：

$$C_s = kt^a + C_0 \quad (8)$$

式中： C_s 为喷射混凝土表面Cl⁻及SO₄²⁻含量，%； C_0 为喷射混凝土中Cl⁻及SO₄²⁻初始含量， $C_{0,cl} = 0.05\%$ ， $C_{0,sul} = 0.08\%$ ； k 为与喷射混凝土配合比有关的系数，见表5所示； a 为累计扩散速率的系数，与环境中Cl⁻及SO₄²⁻浓度有关， $a_{cl} = 0.4$ ， $a_{sul} = 0.6$ 。

复合盐侵蚀喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻表面离子含量的配合比影响系数 k 随混凝土水胶比及钢纤维掺量增大而减小，随粉煤灰取代率增大先减小后增大。采用IBM SPSS中非线性回归分析模块对表5中数据进行分析，得出喷射混凝土Cl⁻及SO₄²⁻表面离子含量的混凝土配合比影响系数 k (式9及式10)。

$$k_c = \gamma_c \times (5.343w/b - 0.932) \times (7.972w_{FA}^2 - 3.455w_{FA} + 0.944) \times [\ln(1.04 - 0.0004v_{SF})] \quad R^2 = 0.95 \quad (9)$$

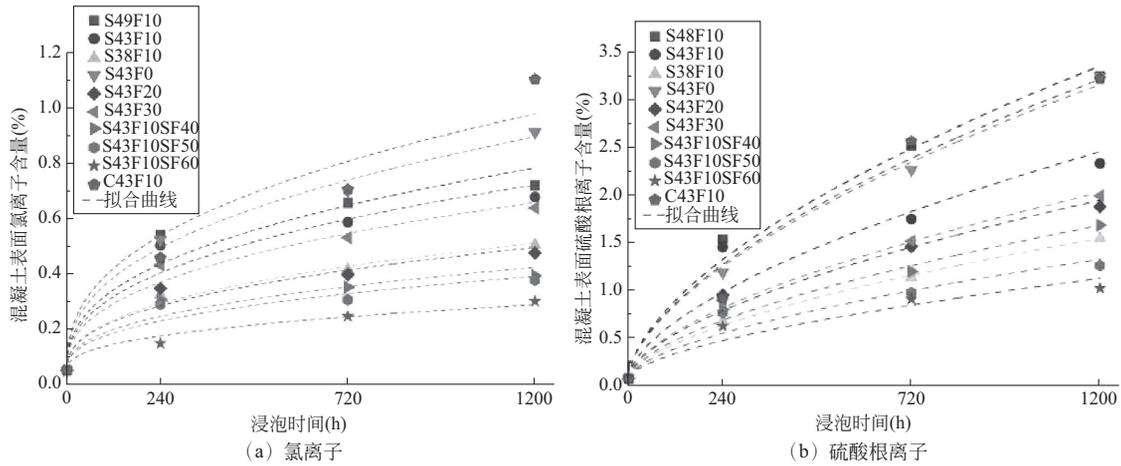


图 10 喷射混凝土表面 Cl^- 和 SO_4^{2-} 含量

Fig. 10 Contents of Cl^- and SO_4^{2-} on the shotcrete surface

表 5 喷射混凝土配合比影响系数 k

Table 5 Mix-proportion influence coefficient k of shotcrete

离子种类	水胶比		粉煤灰取代率 (%)				钢纤维掺量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)				模筑混凝土	
	0.49	0.43	0.38	0	10	20	30	0	40	50		60
Cl^-	0.043	0.039	0.027	0.049	0.039	0.026	0.035	0.039	0.022	0.020	0.014	0.054
SO_4^{2-}	0.047	0.034	0.021	0.044	0.034	0.027	0.028	0.034	0.023	0.018	0.015	0.045

$$k_s = \gamma_s \times (6.06w/b - 1.751) \times (9.341w_{FA}^2 - 4.672w_{FA} +$$

$$1.504) \times [\ln(1.035 - 0.0003v_{SF})] \quad R^2 = 0.99 \quad (10)$$

式中： γ 为混凝土成型方式影响系数。采用喷射成型时 $\gamma = 1$ ；采用模筑成型时， $\gamma_c = 1.50$ 、 $\gamma_s = 1.36$ 。

分别将喷射混凝土 Cl^- 及 SO_4^{2-} 配合比影响系数 k 的预测值与试验测试值进行对比分析，标准偏差分别为 0.34 和 0.18，标准差分别为 0.12 和 0.03，变异系数分别为 1.32 和 0.85，预测值与实测值误差较小，可较好地预测喷射混凝土 Cl^- 及 SO_4^{2-} 表面离子含量的配合比影响系数。

将式(6)~式(10)分别代入式(4)中，计算复合盐侵蚀喷射混凝土中 Cl^- 及 SO_4^{2-} 含量，并将试验值与预测值进行对比分析。通过对比发现，喷射钢纤维混凝土中的 Cl^- 及 SO_4^{2-} 预测值较试验值偏小，这可能是由于钢纤维与混凝土的界面为离子扩散提供通道所致。因此，在后期研究中，将着重开展喷射钢纤维混凝土中界面对离子扩散的影响研究。

4 结 论

以 5% $\text{MgSO}_4 + 5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3.5\% \text{NaCl}$ 溶液为侵蚀介质，采用干湿交替机制，开展复合盐侵蚀喷射混凝土耐久性试验。采用固液萃取法、电位法及分析化学法，对侵蚀喷射混凝土 pH 值，水溶性 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、

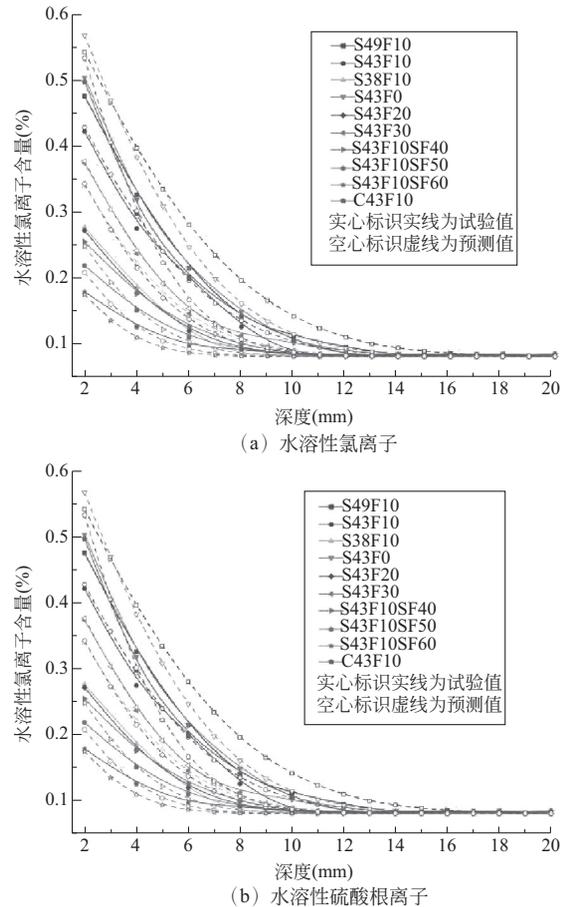


图 11 试验值与模型预测值的对比

Fig. 11 Comparison analysis between experimental values and model predicted values

Ca²⁺及酸溶性SO₄²⁻含量进行测试,得出以下结论:

(1) 高水胶比及未掺粉煤灰或高粉煤灰取代率喷射混凝土抗离子侵蚀能力弱,混凝土侵蚀区域pH值及Ca²⁺含量低,水溶性Cl⁻、SO₄²⁻及酸溶性SO₄²⁻含量高。低水胶比、粉煤灰取代率20%以及喷射钢纤维混凝土抗侵蚀性能强。

(2) 侵蚀过程中,混凝土pH值及水溶性Ca²⁺含量降低,水溶性Cl⁻、SO₄²⁻及酸溶性SO₄²⁻含量增大。随着扩散深度增大,混凝土pH值及水溶性Ca²⁺含量先增大而后稳定,水溶性Cl⁻和SO₄²⁻含量逐渐减少而稳定,酸溶性SO₄²⁻含量先缓慢降低继而快速下降直至稳定。

(3) Mg²⁺显著降低喷射混凝土pH值。当混凝土pH值较低时(侵蚀后区),SO₄²⁻的扩散快速消耗水化产物溶出的Ca²⁺形成石膏并使Friedel盐分解转化为AFt,从而加速Cl⁻的扩散。当混凝土pH值较高时(侵蚀中前区),Cl⁻与AFm及铝相形成Friedel盐填充孔隙并阻碍SO₄²⁻的扩散。在混凝土侵蚀区毛细孔电负性作用下,侵蚀前区Ca²⁺不断溶出并反向迁移至侵蚀中后区,继而加速侵蚀中后区石膏等侵蚀产物形成,造成膨胀微裂缝不断萌生并扩展至混凝土表面,为离子扩散提供更多通道,侵蚀深度不断增大。

(4) 喷射混凝土中水溶性Cl⁻和SO₄²⁻扩散符合Fick第二定律。离子扩散系数随干湿交替次数增大而减小,随水胶比增大及钢纤维掺量减小而增大,随粉煤灰取代率增大先减小后增大。建立了考虑水胶比、粉煤灰取代率及钢纤维掺量的喷射混凝土水溶性Cl⁻和SO₄²⁻扩散模型。通过与试验值比较,模型对于喷射钢纤维混凝土中离子含量预测偏小,这与离子通过钢纤维与混凝土界面扩散有关,后期将着重研究离子在喷射钢纤维混凝土界面的扩散。

参 考 文 献

- [1] 余红发,孙伟,王甲春,等.盐湖地区侵蚀性离子在混凝土中的扩散及其相互作用[J].东南大学学报:自然科学版,2003,33(2):156-159 (Yu Hongfa, Sun Wei, Wang Jiachun, et al. Diffusion of corrosive ions into concrete exposed to salt lake and interaction between corrosive-ions and concrete [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2003, 33(2): 156-159 (in Chinese))
- [2] Franzen T, Garshol K F, Tomisawa N. Sprayed concrete for final linings: ITA working group report[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2001, 16(4): 295-309
- [3] Zhou Y W, Tian H, Cui H Z, et al. Model for sulfate diffusion depth in concrete under complex aggressive environments and its experimental verification[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2015(14): 1-11
- [4] Chen J K, Qian C, Song H. A new chemo-mechanical model of damage in concrete under sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 536-543
- [5] 贾立哲,张英姿,王开源,等.非饱和混凝土中氯离子传输机理[J].建筑材料学报,2016,19(1):45-52 (Jia Lizhe, Zhang Yingzi, Wang Kaiyuan, et al. Transport mechanism of chloride in nonsaturated concrete[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(1): 45-52 (in Chinese))
- [6] 关博文,杨涛,於德美,等.干湿循环作用下钢筋混凝土氯离子侵蚀与寿命预测[J].材料导报,2016,30(20):152-157 (Guan Bowen, Yang Tao, Yu Demei, et al. Chloride erosion and life prediction of steel reinforced concrete under dry and wet cycles [J]. Materials Review, 2016, 30(20): 152-157 (in Chinese))
- [7] 邵伟,史旦达,李镜培.环境温度对混凝土管桩氯离子扩散性能的影响[J].土木与环境工程学报(中英文),2019,41(2):12-19 (Shao Wei, Shi Danda, Li Jingpei. Effect of environment temperature on chloride diffusion in RC pipe piles [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2019, 41(2): 12-19 (in Chinese))
- [8] Min H G, Sui L L, Xing F, et al. An effective transport model of sulfate attack in concrete [J]. Construction and Building Materials, 2019, 216: 365-378
- [9] Cefis N, Comi C. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 93: 57-70
- [10] Sun C, Chen J K, Zhu J, et al. A new diffusion model of sulfate ions in concrete [J]. Construction and Building Materials, 2013, 39: 39-45
- [11] 马晏骏,陈党生,孙忠民,等.混凝土中硫酸根离子扩散系数劣化效应研究[J].水资源与水工程学报,2018,29(1):198-202 (Ma Yanjun, Chen Dangsheng, Sun Zhongmin, et al. Research on the degradation effect of sulfate ion diffusion coefficient in concrete [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2018, 29(1): 198-202 (in Chinese))
- [12] Wang J B, Niu D T, Ding S, et al. Microstructure, permeability and mechanical properties of accelerated shotcrete at different curing age [J]. Construction and Building Materials, 2015, 78: 203-216
- [13] 王家滨,牛荻涛,何晖,等.盐湖侵蚀环境喷射混凝土耐久性能劣化规律及机理研究[J].土木工程学报,2019,52(6):67-80 (Wang Jiabin, Niu Ditao, He Hui, et al. Durability deterioration and corrosion mechanism of shotcrete in salt lake environment [J]. China Civil Engineering Journal, 2019, 52(6): 67-80 (in Chinese))
- [14] Yu H F, Tan Y S, Yang L M. Microstructural evolution of concrete under the attack of chemical, salt crystallization, and bending stress [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(7): 04017041
- [15] 王家滨,牛荻涛,张永利.喷射混凝土力学性能、渗透性及耐久性试验研究[J].土木工程学报,2016,49(5):96-109 (Wang Jiabin, Niu Ditao, Zhang Yongli. Investigation of mechanical, permeability and durability performance of shotcrete with and without steel fiber [J]. China Civil Engineering Journal, 2016, 49(5): 96-109 (in Chinese))

- [16] Chen Y J, Gao J M, Tang L P, et al. Resistance of concrete against combined attack of chloride and sulfate under drying-wetting cycles [J]. Construction and Building Materials, 2016, 106: 650-658
- [17] Cheng S K, Shui Z H, Sun T, et al. Effects of sulfate and magnesium ion on the chloride transportation behavior and binding capacity of Portland cement mortar [J]. Construction and Building Materials, 2019, 204: 265-275
- [18] Zhao G W, Li J P, Han F, et al. Sulfate-induced degradation of cast-in-situ concrete influenced by magnesium [J]. Construction and Building Materials, 2019, 199: 194-206
- [19] De Weerd K, Colombo A, Coppola L, et al. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2015, 68: 196-202
- [20] 曹园章, 郭丽萍, 臧文洁, 等. 氯盐和硫酸盐交互作用下水泥基材料的破坏机理综述 [J]. 材料导报 A: 综述篇, 2018, 32(12): 4142-4149 (Cao Yuanzhang, Guo Liping, Zang Wenjie, et al. Failure mechanism of cement-based materials subjected to the interaction between chloride and sulfate; a review [J]. Materials Review: A, 2018, 32(12): 4142-4149 (in Chinese))
- [21] Wang J B, Niu D T, Wang Y, et al. Chloride diffusion of shotcrete lining structure subjected to nitric acid, salt-frost degradation, and bending stress in marine environment [J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 104: 103396

王家滨(1986—),男,博士,讲师。主要从事混凝土结构耐久性方面研究。

张凯峰(1986—),男,硕士,工程师。主要从事混凝土及胶凝材料技术方面研究。

侯泽宇(1996—),男,硕士研究生。主要从事再生混凝土耐久性方面研究。

牛荻涛(1962—),男,博士,教授。主要从事混凝土结构耐久性方面研究。

(上接第 20 页)

(Zhang Pu, Zhu Hong, Meng Shaoping, et al. Calculation of sectional stiffness and deflection of FRP sheets strengthened reinforced concrete beams [J]. Journal of Building Structures, 2011, 32(4): 87-94 (in Chinese))

[22] GB 50367—2013 混凝土结构加固设计规范 [S]. 北

京: 中国建筑工业出版社, 2013 (GB 50367-2013 Code for design of strengthening concrete structure [S]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2013 (in Chinese))

[23] ACI 318-05 Building code requirements for structural concrete [S]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2004

周云(1965—),男,博士,教授。主要从事结构抗震、抗风与减震控制研究。

王廷彦(1980—),女,博士,讲师。主要从事结构减震、抗震与加固研究。

张军伟(1980—),男,博士,高级工程师。主要从事结构抗震与加固研究。