

超高性能混凝土抗氯离子侵蚀综述

王 婧¹, 邵四川², 张立卿^{3,*}

- (1. 天津市城市道路设施巡查中心, 天津 300190;
2. 大连理工大学土木工程学院, 大连 116024;
3. 华东交通大学土木建筑学院, 南昌 330013)

摘要: 延长钢筋混凝土结构服役寿命可有效降低其全寿命周期的经济、环境、资源、能源成本。然而, 很多钢筋混凝土结构在环境作用下常由于氯离子侵蚀导致钢筋锈蚀, 从而导致性能劣化, 进而失去使用功能, 甚至发生安全事故。作为钢筋与外界环境之间的屏障, 保护层混凝土可有效阻碍氯离子接触钢筋表面, 保护钢筋不受氯离子侵害, 从而提高结构的耐久性。超高性能混凝土由于水胶比低并剔除了粗骨料, 具有致密的微观结构, 可极大程度地阻碍氯离子在其内部的传输, 从而有望大幅提升钢筋混凝土基础设施的服役寿命。基于此, 本文首先总结了氯离子在水泥基材料内部传输的基本机制, 包括水泥基内部氯离子的运动方式与物理化学结合机制, 并分析了超高性能混凝土的氯离子渗透与氯离子结合能力的研究现状与改善方法。

关键词: 超高性能混凝土; 氯离子; 传输机制; 改善方法

DOI: 10.48014/ems.20231026001

引用格式: 王婧, 邵四川, 张立卿. 超高性能混凝土抗氯离子侵蚀综述[J]. 工程材料与结构, 2024, 3(1): 1-13.

0 引言

随着社会高速发展, 以钢筋混凝土为主的建筑结构服役环境日趋复杂、多变。由于钢筋混凝土结构在与外界环境接触中, 外界环境中的一些物质与混凝土各组分之间存在一定程度的反应。特别是在侵蚀性环境下, 钢筋混凝土结构性能会因此发生劣变, 导致寿命缩短, 钢筋混凝土结构不可避免地面临耐久性问题。美国学者 Mehta^[1]指出, 在导致钢筋混凝土耐久性退化的因素中, 钢筋锈蚀占据了主导地位。钢筋锈蚀是引起钢筋混凝土结构劣化的世界性难题, 尤其是在沿海地区, 钢筋混凝土结构更易受到化学物质的侵蚀。据测算, 沿海地区钢

混结构的寿命仅有内陆地区钢混结构的十分之一, 因氯盐侵蚀沿海地区基础建设带来的耐久性问题严重制约了海洋经济的发展^[2]。

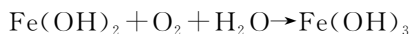
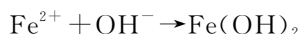
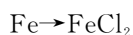
正常情况下, 埋入混凝土内部的钢筋在保护层的保护下具有较好的耐腐蚀性。在结构设计、施工、维护合理的情况下, 可有效避免氯离子和二氧化碳等侵蚀性物质渗透到钢筋表面; 即使氯离子渗透到钢筋表面, 水泥基体孔隙溶液中的高碱性介质 ($\text{pH} > 13.5$) 会形成一层氧化铁钝化膜 (厚度约为 1000\AA) 来保护钢筋免受侵蚀。但在实际工程中, 由于氯离子半径小, 其能够穿透保护层混凝土, 并降低钢筋钝化膜局部的 pH 值^[3]。当 $\text{pH} < 11.5$ 时, 钝化膜开始失稳; 当 $\text{pH} < 9.88$ 时, 钝化膜发生破

* 通讯作者 Corresponding author: 张立卿, zliq@ecjtu.edu.cn

收稿日期: 2023-10-26; 录用日期: 2023-11-22; 发表日期: 2024-03-28

基金项目: 本研究得到了江西省教育厅一般项目 (资助号: GJJ210656) 和江西省一般科学基金面上项目 (资助号: 20224BAB204067) 和黑龙江省自然科学基金 (资助号: LH2023E069) 的资助。

坏;之后,钢筋表面局部腐蚀,表面出现蚀坑,蚀坑逐渐发展; Cl^- 促成钢筋表面形成腐蚀电池,发生一系列电化学反应^[3]:



整个反应过程中,氯离子作为诱导剂,不会被消耗,可作为催化剂持续不断破坏钢筋,这是过量氯离子危害性大的明显特征。钢筋被腐蚀时,氯离子强化了离子通道,降低了阴极和阳极电阻,生成氯化物提高了混凝土吸湿性,加快离子运动,提高导电性能。最后,钢筋不断被消耗,反应过程中常伴随着温度局部升高、体积膨胀,降低钢筋与混凝土的黏结力,混凝土开始出现剥落,裂缝进一步扩展,导致混凝土结构耐久性下降。因此,单纯依靠混凝土包裹的钢筋表面产生的钝化膜来保护钢筋不被锈蚀是难以达到预期目标,在结构服役期内阻止氯离子渗透到钢筋表面,才能根本上解决钢筋锈蚀引起的结构劣化问题。

一般情况下,氯离子主要通过两种方式进入混凝土内部。一种来自掺合料(内部氯源),采用无氯或者低氯的混凝土原材料,如砂石、水泥和实验用水,可以很好地控制混凝土内部氯化物含量。另一种来自外界环境(外部氯源)渗透,外来氯化物来源大多不可避免,难以预测且难以控制。大多数研究学者一致认为,混凝土中氯化物主要来源于暴露环境,如海洋环境、盐碱地区以及冬季频繁使用除冰盐的道路、桥梁等^[4]。

氯离子扩散系数和氯离子结合能力是反映混凝土抗氯离子侵蚀能力的两个重要指标。氯离子侵入钢筋混凝土是一个缓慢过程,以普通混凝土为例,氯离子扩散系数一般为 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,在自由扩散条件下,氯离子 50 年的渗透深度最大约为 15 mm。基于此,根据环境类别,钢筋混凝土保护层最小厚度一般 15—40mm^[5]。然而,氯离子迁移在荷载、干湿交替、微裂纹等多种因素耦合作用下,氯离子扩散系数能够提高 1—2 个数量级,这个渗透深度已超过最小保护层的厚度。增大保护层厚度,能避免氯离子在混凝土使用年限内渗透到钢筋表面,但保护层过大会影响结构计算强度,降低结构安全度,增大保护层厚度并不能从根本上解

决问题。对于钢筋混凝土结构 50~150 年设计使用年限来说,氯离子渗透过程并不缓慢。尤其是在沿海地区,受干湿循环、碳化等因素耦合,会进一步加快氯离子侵入混凝土内部的速率,因此普通混凝土抗氯离子渗透性难以满足建筑物在复杂环境下的使用年限。

与普通混凝土相比,超高性能混凝土(Ultra-high performance concrete, UHPC)具备更加突出的抗氯离子侵蚀性能。其孔隙率低于 2%,远低于普通混凝土的孔隙率(8%~10%);普通混凝土的氯离子扩散系数一般在 $2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} - 6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,而 UHPC 的氯离子扩散系数在 $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s} - 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 之间。研究表明,UHPC 中钢筋的腐蚀速率为 $0.01 \mu\text{m}/\text{年}$,远低于实际工程所需的 $1 \mu\text{m}/\text{年}$ 的限值。因此,在复杂的环境条件下,UHPC 比普通钢筋混凝土具有更长的服役寿命。

基于此,本文首先总结了氯离子在水泥基材料内部传输的基本机制,包括水泥基内部氯离子的运动方式与物理化学结合机制,并分析了超高性能混凝土的氯离子渗透与氯离子结合能力的研究现状与改善方法。

1 水泥基材料中氯离子的运动形式

硬化水泥基材料是由不同粒径的组分构成的聚合体,是一种多孔材料。水泥浆体的孔隙率在体积上可达 30%~40%,孔隙直径可从几纳米到数毫米。孔隙率和孔隙结构对水泥基材料的渗透性有重要影响,硬化水泥基材料内部孔隙包括水化硅酸钙的层间空隙(C-S-H)、毛细孔和气孔,如图 1 所示。由于氯离子的直径约为 0.32~0.36 nm,远小于各类孔隙尺寸范围,因此氯离子可在水泥基材料各类孔隙中传输。通常情况下,硬化水泥基材料内部孔隙可根据其形态分为开(连通)孔和闭(不连通)孔,其中开(连通)孔是氯离子进入基体内部的主要途径^[6]。

外部环境中的氯离子进入混凝土内部是一个复杂过程。一般认为,氯离子的渗透与硬化水泥基材料的透水性密切相关。此外,由于氯离子是带电粒子,氯离子的运动还可能受到电场的驱动。Tang 和 Nilsson^[7]认为外界氯离子进入水泥基体内部是

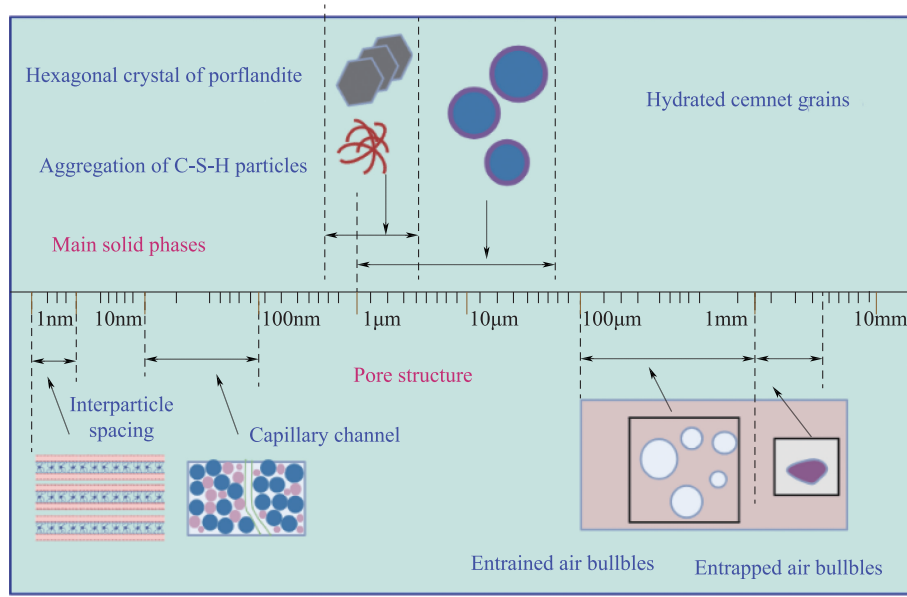


图 1 硬化水泥基材料内部孔隙尺寸范围

Fig. 1 Range of pore size within cement-based materials

一个复杂的过程,其主要受以下因素影响:

① 环境条件影响。以海洋环境下混凝土结构为例,不同区域的混凝土结构受环境影响不同,如完全淹没区、潮汐区、飞溅区和海洋雾区,不同区域氯离子含量存在差异,水饱和状态也不同,导致混凝土的劣化程度不同。

② 水泥基材料内部组分与时变性特征影响。现代水泥基材料成分复杂,除了传统成分外,矿物掺合料和化学外加剂的使用使得硬化水泥基材料内部组分更加复杂多变,从而改变氯离子在其内部的传输特征。

③ 氯离子侵蚀水泥基材料的方式影响。氯离子不仅能以不同的机制进行传输,同时温度变化、干湿循环、冻融循环等外部变化也会导致持续性耦合效应改变氯离子传输特征。

氯离子在水泥基材料内部的传输影响因素复杂,为了通过改善保护层水泥基材料阻碍氯离子侵蚀钢筋,有必要首先分析氯离子在水泥基材料内部的运动形式。外界氯离子进入混凝土内部的方式主要包括扩散、电迁移和毛细效应。

(1) 扩散

氯离子扩散是指以浓度梯度为主要驱动力,氯离子从高浓度区域移动到低浓度区域的运动方式。当混凝土处于完全饱和状态时,一般可认为扩散是

氯离子传输主要机制。氯离子在多孔介质中扩散时,氯离子在沿浓度梯度移动常会受到基体内部孔结构影响,在某一位置移动路径被固相阻挡时,氯离子会停止移动。在扩散条件下,氯离子的浓度随时在变化,始终处于非稳态,氯离子扩散满足 Fick 第二定律^[8,9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

基于公式(1),利用边界条件 $c(x=0, t > 0) = c_0$ (表面浓度恒定在 c_0),初始条件 $c(x > 0, t=0) = 0$ (混凝土中初始浓度为 0) 和无穷远点条件 $c(x = \infty, t > 0) = 0$ (离表面足够远,浓度将始终为 0),求解该方程,可得到经典的误差函数解:

$$c(x, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (3)$$

式中, erf 是误差函数,式(2)和式(3)已被广泛用于描述氯离子在硬化混凝土中的扩散。

(2) 电迁移

当混凝土内部的孔隙溶液存在离散电流时,电势差导致氯离子沿某一方向进入水泥基材料内部。本质上,水泥基材料内部的阴、阳离子是相互中和的。当阳离子失去电子后,会吸附水从而由于其大

尺寸导致移动速率变慢,因而阴离子在物理上比阳离子移动得更快。进一步,阴、阳离子倾向于朝着不同方向移动,最终产生电势差,氯离子在电势差的作用下沿一定方向移动,加快了氯离子在水泥基材料内部的运动。此外,当外加电场存在时,氯离子会在电场力的作用下向正极移动,该原理被用于混凝土抗氯离子侵蚀加速实验中。当离子在外加电压的作用下移动时,数学上,特定离子的迁移可以表示为^[10]:

$$J(x) = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{ZF}{RT} \cdot c \cdot \frac{\partial E}{\partial x} \right] \quad (4)$$

其中, D 代表氯离子扩散系数。式(4)表明在电场作用下,会导致氯离子浓度的差异,这意味着扩散也在同步发生。

(3)毛细效应

毛细效应不同于其他机制。氯离子的驱动力并不是来自梯度变化,而是来自吸引分子对内部各相的力和吸引它们到接触面的力之间的差异产生的自由界面能。随着界面能差值的增大,孔隙水等流体滞留在水位高程以上的多孔介质中。毛细管中的界面张力或吸力使水上升,形成曲面。毛细效应可以用 Laplace 方程来表示^[11]:

$$H = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R} \quad (5)$$

式中, θ 表示液面接触角, γ 表示液体表面张力系数, R 为毛细管半径, ρ 代表孔隙液体密度, g 代表重力加速度; H 代表毛细孔内液面上升高度。

液体的侵入量取决于液体的表面张力、接触角和孔隙半径。对于具有亲水性的水泥基材料来说,其内部毛细孔的半径介于纳米到微米之间。因此,含有氯离子的溶液在毛细效应的作用下能够很快侵入水泥基材料内部。然而,Thomas 等^[12]认为这种传输机制通常仅限于浅覆盖区域,除非水泥基材料质量极差且钢筋较浅,否则单纯由于毛细效应不会将氯离子带到钢筋表面。

2 氯离子在水泥基材料中的物理化学吸附

当氯离子随水分进入到水泥基材料时,部分氯离子会与水泥基材料内部的物相结合,无法自由移动,这一特性使得接触钢筋表面的自由氯离子大大

减少,对于延缓钢筋锈蚀具有重要意义。Haque 和 Kayyali^[13]研究认为,水泥基材料内部氯离子的存在形式包括3种:①化学结合氯离子:氯离子与水泥基材料中未水化的 C_3A 反应生成单氯铝酸钙 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$),也称 Friedel 盐,简称 F 盐;②物理吸附氯离子:氯离子被水泥基材料内部水化产物(如 C-S-H、AFt 等)通过范德华力吸附;③游离氯离子:以离子形式存在与水泥基材料的孔隙溶液中。

(1)化学结合

学者们对于氯离子的化学结合做了大量的研究。Shi 等^[14]和 Paul 等^[15]均证明了氯离子可通过化学结合与 C_3A 生成 F 盐;Midgley 和 Illston^[16]认为只有未水化的 C_3A 才能结合氯离子形成 F 盐,而 Glasser^[17]认为 C_3A 的反应产物同样能与氯离子反应生成 F 盐。

Hewlett 等^[18]研究表明,铝酸盐含量与水泥化学结合量成正比的假设只对内部氯离子起作用,这一发现与 Chen 等^[19]的研究一致;杨志强等^[20]模拟氯离子运输机制发现,在水泥基体中加入 2% 纳米氧化铝时,加入辅助胶凝材料 (Supplementary Cementitious Materials, SCMs) 后的复合水泥浆体的氯离子结合能力提高了 35%,而未加入 SCMs 的水泥浆体氯离子结合能力并未发生明显变化。如图 2 所示,较低的无定形相钙硅比降低了氯离子的物理结合;相反,较高的 C-A-S-H 含量有利于氯离子的物理结合,微观分析证实了加入纳米氧化铝后,确实提高了水泥基材料内部的 F 盐含量。

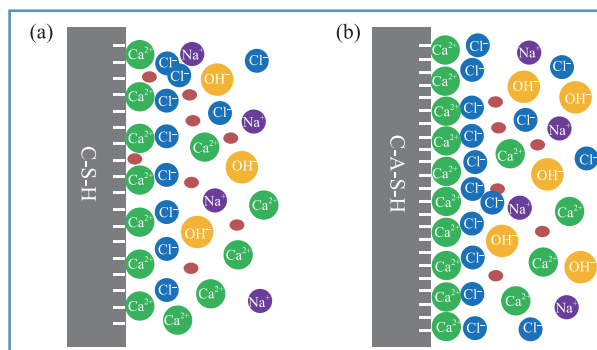


图 2 氯化物在(a)C-S-H和(b)C-A-S-H表面的吸附模型

Fig. 2 Adsorption model of chlorides on (a) C-S-H surface and (b) C-A-S-H surface

Ekolu 等^[21]发现基体内部在接触氯离子时, C-S-H 凝胶脱附的硫酸盐可以形成钙矾石。随着氯离子浓度逐渐增加, 单硫酸盐中的硫酸根离子可被氯离子置换, 加速硫酸根离子与未锈蚀单硫酸盐之间钙矾石的形成。在氯离子浓度超过一定阈值时, 单硫酸盐和钙矾石均会被氯离子破坏, 转化为 F 盐和石膏。

Mehta^[22]则认为 AFm 和 AFt 不会与外部进入基体内的氯离子结合。Florea 和 Brouwers^[23]定量研究了在不同外部氯离子浓度下, 硅酸盐水泥水化产物对氯离子的结合能力。结果表明, 在所有外部氯离子浓度下, HO-AFm 相能较好地与氯离子结合; 同时 HO-AFm 与氯离子的结合能力随外界氯离子浓度的增加而下降。Li^[24]比较了纳米氧化硅、纳米碳酸钙、碳纳米管对水泥基材料氯离子渗透性和氯离子化学结合能力的影响效果。结果表明, 纳米氧化硅会降低水泥基材料孔隙溶液的 pH 值, 导致 F 盐溶解; 这与 Suryavanshi 等^[25]发现 F 盐在低碱度环境下溶解的结论一致; 纳米碳酸钙的加入虽然提升了基体内部的钙硅比, 增强了物理吸附, 但 XRD 分析证实了纳米碳酸钙的加入抑制了 AFm 相的形成, 不利于氯离子的化学结合, 降低了水泥基材料的抗氯离子侵蚀性能, 这也从侧面反映出化学结合在固定氯化物占据主导地位。

(2) 物理吸附

C-S-H 凝胶表面与氯化物的结合是物理吸附的主要形式^[14,26-28]。物理吸附是氯离子由于物理作用力被吸附到 C-S-H 表面, 氯离子与 C-S-H 之间的相互作用包括三种类型: 吸附在 C-S-H 的化学吸附层中, 吸附在 C-S-H 层间空间中, 紧密地结合在 C-S-H 晶格中。Tang 和 Nilsson^[29]发现, 物理吸附氯离子主要与 C-S-H 的离子交换位点结合, 且其中大部分是可逆的。在 C-S-H 凝胶表面, 吸附的氯离子可以通过浓度梯度从一个区域移动到另一个区域, 速度比孔溶液中慢得多。C-S-H 凝胶表面带正电, 阴离子如 Cl^- 和 OH^- 可以被吸引和吸附。Hirao 等^[30]研究了 C-S-H 凝胶与氯离子接触前后的形态性质, 发现氯离子的物理吸附不会改变 C-S-H 凝胶的结构特征。

Birnin 和 Glasser^[31]指出在低氯离子浓度条件下, 氯离子也可能被 AFt 相吸附。Elakneswaran

等^[32]也证实 AFt 相可以通过物理吸附作用与氯离子结合。然而, Hirao 等^[30]的研究结果表明外部溶液中氯离子不能与 AFt 相结合, AFt 相暴露在氯化物溶液中后形貌不变。在上述研究中, 由于所采用的氯离子浓度不同, 这可能是研究得到相悖结果的原因。

(3) 自由游离

游离态氯离子是指在孔隙溶液中随着溶液的迁移而迁移的可溶氯离子。研究表明, 孔隙溶液中的游离氯离子对于混凝土中氯离子的迁移和腐蚀起到主导作用。当外部的氯离子进入基体内部后, 只有一部分会被束缚和阻挡, 另一部分则以游离形式顺利地进入水泥基材料内部。因此, 部分研究者认为, 自由氯离子导致钢筋锈蚀的主要原因。

此外, 在碳化和硫酸盐侵蚀的作用下, 一部分结合吸附的氯离子会受到基体内部条件变化的影响而逃逸到水泥基材料中。因此, 对于解决水泥基材料中氯离子导致的钢筋锈蚀问题, 控制游离态氯离子含量非常重要。

通常情况下, 较高浓度的外部氯离子会导致高水平的氯离子结合^[33]。而对于给定的水泥基材料, 其氯离子结合能力存在极限值。在此极限控制下, 孔隙溶液浓度越高, 氯离子接触钢筋并导致锈蚀的机会越多。为表征水泥基材料化学结合与物理吸附氯化物的能力, 常采用结合等温曲线分析结合氯离子和游离氯离子浓度之间的关系。目前, 学者们提出三种类型等温线模型, 即线性、Langmuir、Freundlich 结合等温线模型。

① 线性结合等温线模型

Tuutti^[34]提出了线性结合等温线模型, 可表示为:

$$C_b = kC_f \quad (6)$$

式中, C_b 和 C_f 分别表示结合和自由氯离子浓度, k 为比例常数。

线性结合等温线模型的合理性引起学者们的一系列讨论。Mohammed 和 Hamada^[35]研究发现, 线性结合等温线模型可准确地描述氯盐环境下水泥基材料内部自由和结合氯离子关系; 此外, Oh 和 Jang^[36]也在氯离子渗透模型中应用了线性结合等温线, 结果表明用来描述在氯溶液中浸泡试样的氯离子结合, 使用线性等温线模型是

可取的。然而, Ramachandran 等^[37]的研究表明自由氯离子与氯离子总含量不符合线性结合等温线模型; Olivier^[38]认为线性关系只适用于有限的氯离子浓度范围, 在较高或较低氯离子环境下不具有普遍性。

② Langmuir 结合等温线模型

Langmuir 结合等温线模型假设氯离子结合是单层吸附, 可由物理化学推导的 Langmuir 公式描述:

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{(1 + \beta C_f)} \quad (7)$$

其中, α 、 β 为拟合后得到的参数, 无实际物理意义。Papadakis^[39]认为当氯离子含量较高时, 所有水泥基材料内部的吸附位点都被氯离子占据, 因此在氯离子浓度较高时, Langmuir 等温线斜率趋近于零; Sergi 等^[40]发现 C_f 、 C_b 的单位分别用 mol/L 和 mmol/g 表示时, 得出的拟合参数 α 和 β 也不同; Tang 和 Nisson^[29]研究表明在氯离子浓度较低时, Langmuir 结合等温线可准确描述水泥基材料内部结合和自由氯离子之间的关系。因此, Langmuir 结合等温线模型的适用范围有比线性等温线模型广泛。

③ Freundlich 结合等温线模型

随着水泥基材料的发展, 各种矿物填料、外加剂的使用, 使得水泥基材料内部氯离子吸附结合情况变得更加复杂。因此 Freundlich 基于单分子层吸附理论建立了 Freundlich 结合等温线模型, 表示如下:

$$C_b = \alpha C_f^\beta \quad (8)$$

Tang 和 Nilsson^[29]研究发现, 在自由氯离子浓度较低时, 结合氯离子与自由氯离子之间的关系, 可用 Langmuir 等温线描述, 当自由氯离子浓度较高时, 结合氯离子与自由氯离子之间的关系可用 Freundlich 等温线描述。他们认为, 在 0.01 ~ 1.0 mol/L 自由氯浓度范围内, Freundlich 等温线很好地拟合了数据, 如图 3 所示。Tang^[41]和 Qiao^[42]使用 Freundlich 等温线预测混凝土中的氯离子迁移, 结果表明模型结果与实验结果契合度较高。

基于上述研究, 结合和自由氯离子之间呈现出明显的非线性关系, 因此 Langmuir 和 Freundlich 等温线在目前的研究中占据了主导地位。

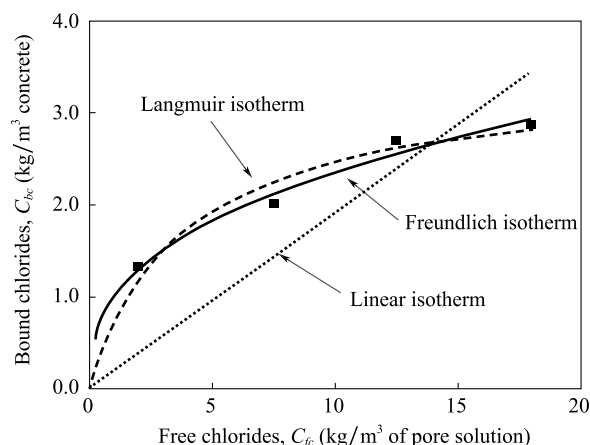


图 3 线性、Langmuir 和 Freundlich 等温线模型^[43]

Fig. 3 Plots of the Linear, Langmuir and Freundlich isotherms^[43]

3 UHPC 抗氯离子渗透研究现状

超高性能水泥基材料, 一般指水胶比较低, 并在其中加入具有微骨料填充效应和火山灰效应的硅灰、粉煤灰以及磨细矿渣等。与普通混凝土相比, UHPC 具有更加致密的微观结构, 且内部存在更多的水化产物, 不仅可显著增加 UHPC 对氯离子的化学结合与物理吸附, 还可降低氯离子在 UHPC 内部的传输, 从而极大提高了 UHPC 结构的耐久性^[2, 44]。然而, 大量掺入矿物掺合料后, 会导致 UHPC 内部的碱度降低, 破坏钢筋表面钝化膜, 可能会加速钢筋锈蚀, 降低钢筋混凝土结构耐久性。

纳米材料是指其特定尺寸小于 100nm 的材料, 根据材料的尺寸和粒径, 纳米填料可以分为零维、一维和二维, 分类依据参照材料在空间的纳米尺度个数。具有特殊的成核效应、桥接效应和界面效应^[45-48], 纳米材料复合水泥基材料后可使其内部水化产物微观结构变得更加致密, 从而改善其抗氯离子渗透性能^[49-52]。如图 4 所示, 纳米材料可增强混凝土内部钢筋的腐蚀电位, 从而提高被包裹钢筋的耐腐蚀性能, 在实验中没有观测到任何点蚀迹象, 并在正常和加速条件下降低腐蚀电流密度^[46]。因此, 纳米材料可有效提高混凝土在高强钢与混凝土界面处的抗体积阻力和电荷转移阻力, 减缓阳极和阴极之间的电子流, 从而阻碍了腐蚀过程的传播。

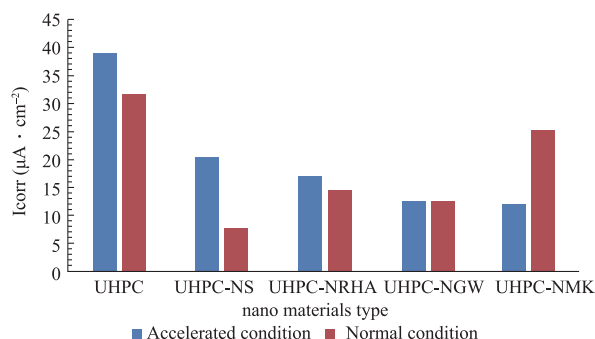


图4 25±2℃下,1%纳米填料复合混凝土浸泡在3.5%氯化钠中的腐蚀电流密度

Fig.4 Corrosion current density of 1% nanofiller composite concrete immersed in 3.5% NaCl at 25±2℃

相比于普通混凝土,在UHPC中掺入纳米填料可更有效地提高其抗氯离子渗透性能。

(1)零维纳米填料复合UHPC抗氯离子渗透研究现状

零维纳米填料,主要是指各种纳米氧化物,常见的包括纳米二氧化硅(NS)、纳米二氧化钛(TiO₂)、纳米二氧化锆(NZ)、纳米氧化钙(CO)等。Wang等^[45]研究了NS、TiO₂和NZ掺量分别为1%和3%时UHPC的抗氯离子渗透性能。对于常温下养护的试样,掺入1wt% NS时,氯离子扩散系数最低,降低了52.63%,抗氯离子渗透性能最好。Shaikh等^[53]研究发现在复合1% NS可使氯离子扩散系数降低26%,这可能是由于火山灰效应促进了额外的C-S-H凝胶的形成,微观结构变得更加致密。Li^[24]认为NS通过改善孔结构可以提高混凝土的抗氯离子渗透能力,进而提高混凝土的耐久性。李永斌^[54]研究发现,NS掺量为1.5%时,抗氯离子渗透系数为 $4.01 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,相较于对照组混凝土抗氯离子渗透系数的 $11.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低了64.5%,说明在混凝土中加入NS可显著改善抗氯离子渗透性能,提高混凝土的耐腐蚀能力。梅军帅等^[55]研究发现,一层2 mm的NS改性UHPC保护层能明显地降低混凝土氯扩散系数,无保护层的对照组氯离子扩散系数是 $16.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$;而复合1%、3%和5%的NS后,对应的氯离子扩散系数分别降低至 $7.89 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $4.62 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $3.76 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,分别比对照组降低了52.4%、72.1%和77.3%。

马保国等^[56]研究发现在砂浆中添加NT能够提高砂浆的抗氯离子渗透性能,当NT掺量为1%、2%和3%时,砂浆氯离子扩散系数比对照组分别降低了6.6%、19.4%和31.1%。韩林阳^[57]实验结果表明,在UHPC中加入掺量为1%、3%的NT时,氯离子扩散系数分别比对照组降低了20%和100%。Jalal等^[58]测定了1%、2%、3%、4%、5%的NT在试件不同深度的氯含量。结果表明,加入4% NT在2.5 mm处的氯含量最低仅为1.85%,远低于对照组的3.55%;随着NT颗粒掺量的增加,氯离子渗透深度逐渐减小。NT掺量为3%和4%时,氯离子渗透性分别为0.13%和0.09%,低于基准混凝土的0.23%。根据Jalal等^[59]的研究,使用超过4%的NT会导致混凝土性能不佳,与其他纳米材料相比表现更差。在该研究中,控制组和4%NT混凝土在168小时暴露后的吸水率分别为5.12%和4.22%。然而,加入15%粉煤灰的混凝土的吸水性比含4%NT的混凝土更低。随着NT的加入,氯离子快速渗透和氯离子迁移逐渐减少^[60];Chinthakunta等^[61]通过RCP法测定了NT复合UHPC快速氯离子渗透电荷量为115.5 C,而对照混凝土为970.83 C。Chun等^[62]的研究结果表明,在无外荷载作用下,含1% NT和不含NT的UHPC在0~5 mm深度处的氯离子浓度几乎相同。然而,NT的加入降低了拉伸应力下UHPC中的氯离子浓度,这是因为在NT颗粒存在的情况下,拉伸应力对抗氯离子侵蚀性能的负面影响变得不明显,纳米粒子的成核效应提高了UHPC的韧性^[63]。

(2)一维纳米填料复合UHPC抗氯离子渗透研究现状

一维纳米填料(如碳纳米管、碳纳米纤维等)被认为是一种有效的纳米填料,因为其长径比大、表面积大、力学性能好等特点使得纳米填料能够良好地增强UHPC基体的力学性能,同时在抗氯离子渗透方面也呈现出良好的效果。

加入碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)对混凝土抗氯离子侵蚀性能的影响尚存在一定的争议。程马遥等^[64]研究了CNTs在0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%等掺量下注浆材料试样的氯离子渗透深度分别减少了27.6%、44.8%、51.7%、44.8%、37.9%;Li^[24]研究结果表明在0.2% CNTs掺量下

UHPC 的氯离子扩散系数显著降低;Carriço 等^[65]则认为 CNTs 种类对混凝土抗氯离子渗透性能影响较小,与对照混凝土相比,氯离子扩散系数最大降低了 12%。Li 等^[66]则认为添加少量 CNTs (0.02%)砂浆氯离子迁移系数是对照组的 3.4 倍,氯离子在水泥基材料中的迁移本质上是带电粒子在水泥基孔隙溶液中的水泥砂浆中添加 CNTs 显著提高了氯离子的传输速率。Wang 等^[67]通过实验表明,加入碳纳米纤维(CNF)可以降低混凝土渗透性,但是,如果掺入 CNF 体积分数过大改性效果会降低,当 CNF 掺入体积分数为 0.3%时,混凝土的渗透率最低。李相国等^[68]通过 RCM 实验研究了 CNTs 在不同掺量(0.1%~0.5%)下的 28d 氯离子渗透深度,结果表明,氯离子渗透深度先减小后增大,在 CNTs 掺量为 0.3%时,渗透深度最小。

(3)二维纳米填料复合 UHPC 抗氯离子渗透研究现状

二维纳米填料包括石墨烯、氧化石墨烯(GO)、石墨纳米片(GNPs)、纳米氮化硼(BN)等,因其具有优异的力学、物理和化学性能,也逐渐开始应用在混凝土中。Zhang 等^[69]分别测定了不同掺量下(0.5%、1.0%、1.5%)BN 复合 UHPC 在标准养护和高温养护 2 d 下的氯离子扩散系数,结果表明,标准养护条件下,BN 最佳掺量为 1.5%,复合后 UHPC 的氯离子扩散系数降低 100%;高温养护下,BN 最佳掺量为 1.0%,复合 UHPC 氯离子扩散系数也降低 100%,两种养护方式下的最佳掺量不同很有可能是高掺量的纳米 BN 团聚现象在高温时影响较为明显。Arslan 等^[70]研究表明 GNPs 能提高 UHPC 抗氯离子渗透性能,在 GNPs 掺量为 0.14 wt%时,导电量最低,为 102 C,比对照组降低了 55.5%。

Chu 等^[71]实验表明 GO 的加入可以提高 UHPC 的抗氯离子渗透性能。0.05% GO 的加入使氯离子迁移系数由 $1.16 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 降低到 $1.02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,明显低于普通 UHPC 氯离子扩散系数,这是因为 GO 增强了孔隙结构和微观结构^[72];此外 Yu 和 Wu^[73]也证实了含 GO 的 UHPC 的氯离子迁移系数显著低于对照 UHPC。在最优掺量 0.06% 时,GO 改性 UHPC 氯离子迁移系数为 $1.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$,比空白 UHPC 降低了 10.7%。

4 UHPC 氯离子结合能力研究现状

水泥基材料中的氯离子结合能力受水泥成分、温度、碳化程度、氯离子浓度、硫酸根离子、外电场等多种因素的影响^[74,75]。而在 UHPC 中,由于使用了 SCMs,给基体氯离子结合能力的影响带来了更多的不确定性。

硅灰不利于水泥基材料的氯离子结合能力。Arya 等^[76]发现掺入硅灰一方面会使 C-S-H 含量增加,有利于氯离子的化学结合,但同时水泥基材料的钙硅比降低且 pH 值降低,对化学结合产生不利影响;从宏观来看,硅灰的负效应超过其正效应。Page^[77]随着硅灰含量的增加,F 盐的含量逐渐降低。这可能是由于 pH 值的降低或 C_3A 的稀释作用导致。

Dhir 等^[78]利用平衡法发现,使用粉煤灰后可提升水泥基材料的氯离子结合能力^[79]。然而,Nagataki 等^[80]研究发现,在外源氯化物的情况下,复合粉煤灰会降低水泥基材料的氯离子结合能力;而对于内部氯离子,复合粉煤灰会提高其结合能力。

5 结论

抑制氯离子侵蚀混凝土引发的钢筋锈蚀是防止钢筋混凝土性能退化的重要手段。与普通混凝土相比,UHPC 具备更加突出的抗氯离子渗透性能,在复杂的环境条件下,UHPC 比普通混凝土的结构具有更长的服役寿命。在 UHPC 的基础上,结合纳米技术,有助于进一步提升钢筋混凝土结构的耐久性和安全性,降低其生产和使用中的环境足迹(特别是碳排放),为钢筋混凝土结构可持续发展提供新思路、新方法或新机理,具有重要的工程意义。

利益冲突:作者声明无利益冲突。

参考文献(References)

- [1] Mehta P K. Durability-Critical Issues for the Future [J]. Concrete international, 1997, 19: 27-33.
- [2] 王欣悦,丁思齐,董素芬,等. 混凝土可持续发展:应对碳排放引起气候变化危机[J]. 工程材料与结构, 2022, 1(1): 1-14.
<https://doi.org/10.48014/ems.20220728001>

- [3] Singh J K, Singh D D N. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH [J]. *Corrosion Science*, 2012, 56: 129-142.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.012>
- [4] Basheer P A M, Andrews R J, Robinson D J, et al. 'PERMIT' ion migration test for measuring the chloride ion transport of concrete on site [J]. *NDT & E International*, 2005, 38(3): 219-229.
<https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2004.06.013>
- [5] 混凝土结构设计规范(GB 50010-2010) [J]. *建设科技*, 2015(10): 28-30.
- [6] Mehta P K, Monteiro P J M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials* [C]. 2005.
<https://doi.org/10.2478/amm-2014-0285>
- [7] Tang L, Nilsson L, Basheer P A M. Resistance of Concrete to Chloride Ingress: Testing and modelling [M]. 2011.
<https://doi.org/10.1201/b12603>
- [8] Barton G. The Mathematics of Diffusion 2nd edn [J]. *Physics Bulletin*, 1975, 26: 500-501.
- [9] Yang Y, Patel R A, Churakov S V, et al. Multiscale modeling of ion diffusion in cement paste: electrical double layer effects [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 96: 55-65.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.008>
- [10] Andrade C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(3): 724-742.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90023-3)
- [11] Basford J R. The Law of Laplace and its relevance to contemporary medicine and rehabilitation [J]. *Archives of physical medicine and rehabilitation*, 2002, 83 8: 1165-1170.
<https://doi.org/10.1053/apmr.2002.33985>
- [12] Martín Pérez B, Pantazopoulou S J, Thomas M D A. Numerical solution of mass transport equations in concrete structures [J]. *Computers & Structures*, 2001, 79: 1251-1264.
[https://doi.org/10.1016/S0045-7949\(01\)00018-9](https://doi.org/10.1016/S0045-7949(01)00018-9)
- [13] Haque M N, Kayyali O A. Free and water soluble chloride in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(3): 531-542.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00042-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00042-B)
- [14] Shi Z, Geiker M R, Lothenbach B, et al. Friedel's salt profiles from thermogravimetric analysis and thermodynamic modelling of Portland cement-based mortars exposed to sodium chloride solution [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2017, 78: 73-83.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.002>
- [15] Paul G, Boccaleri E, Buzzi L, et al. Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and ²⁷Al MAS NMR study [J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67: 93-102.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.004>
- [16] Midgley H G, Illston J M. The penetration of chlorides into hardened cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 1984, 14: 546-558.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90132-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90132-7)
- [17] Glasser F P. Role of chemical binding in diffusion and mass transport [J]. 2001, 25: 129-154.
- [18] Hewlett P C, Lea F M. Lea's chemistry of cement and concrete [M]. 2001.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6256-7.X5007-3>
- [19] Chen Y, Shui Z, Chen W, et al. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 93: 1051-1058.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.047>
- [20] Yang Z, Gao Y, Mu S, et al. Improving the chloride binding capacity of cement paste by adding nano-Al₂O₃ [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195: 415-422.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.012>
- [21] Eklou S O, Thomas M D A, Hooton R D. Pessimism effect of externally applied chlorides on expansion due to delayed ettringite formation: Proposed mechanism [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(4): 688-696.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.020>
- [22] Mehta P K. Effect of Cement Composition on Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete [J]. *ASTM special technical publications*, 1977.
<https://doi.org/10.1520/STP27949S>
- [23] Florea M V A, Brouwers H J H. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2): 282-290.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016>
- [24] Li C, Jiang L, Xu N, et al. Pore structure and permeability of concrete with high volume of limestone powder addition [J]. *Powder Technology*, 2018, 338: 416-424.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.054>

- [25] Suryavanshi A K, Swamy R N. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(5): 729-741. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85010-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85010-1)
- [26] Ye H, Jin X, Chen W, et al. Prediction of chloride binding isotherms for blended cements [J]. Computers and Concrete, 2016, 17(5): 665-682. <https://doi.org/10.12989/cac.2016.17.5.655>
- [27] Thomas M D A, Hooton R D, Scott A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(1): 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- [28] Diamond S. Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures [J]. Cement, Concrete and Aggregates, 1986, 8(2): 97-102. <https://doi.org/10.1520/CCA10062J>
- [29] Luping T, Nilsson L. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(2): 247-253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R)
- [30] Hirao H, Yamada K, Takahashi H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2005, 3(1): 77-84. <https://doi.org/10.3151/jact.3.77>
- [31] Birnin-Yauri U A, Glasser F P. Friedel's salt, $\text{Ca}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: its solid solutions and their role in chloride binding [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28: 1713-1723. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00162-8)
- [32] Elakneswaran Y, Nawa T, Kurumisawa K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides [J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39(4): 340-344. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.006>
- [33] Rasheeduzzafar. Influence of cement composition on concrete durability [J]. Materials, 1992, 89: 574-586. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90296-K](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90296-K)
- [34] Tuutti K. Analysis of pore solution squeezed out of cement paste and mortar [J]. Nordic concrete research, 1982.
- [35] Mohammed T U, Hamada H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1487-1490. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00065-6)
- [36] Oh B H, Jang S Y. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1): 47-53. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.005>
- [37] Ramachandran V S, Seeley R C, Polomark G M. Free and combined chloride in hydrating cement and cement components [J]. Materiaux et constructions, 1984, 17(100): 285-289. <https://doi.org/10.1007/BF02479084>
- [38] Truc O. Prediction of chloride penetration into saturated concrete-multi-species approach [J]. Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola, 2000(1617): 1-179.
- [39] Papadakis V G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30: 291-299.
- [40] Sergi G, Yu S W, Page C L. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment [J]. Magazine of Concrete Research, 1992, 44: 63-69. <https://doi.org/10.1680/mac.1992.44.158.63>
- [41] Luping T. Chloride Transport in Concrete-Measurement and Prediction [C]. 1996.
- [42] Qiao C, Coyle A T, Isgor O B, et al. Prediction of Chloride Ingress in Saturated Concrete Using Formation Factor and Chloride Binding Isotherm [J]. Advances in Civil Engineering Materials, 2018, 7: 20170141. <https://doi.org/10.1520/ACEM20170141>
- [43] Zibara H. Binding of external chlorides by cement pastes [C]. 2001.
- [44] 王绍东, 黄煜镔, 王智. 水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2000(06): 570-574.
- [45] Wang D, Zhang W, Ruan Y, et al. Enhancements and mechanisms of nanoparticles on wear resistance and chloride penetration resistance of reactive powder concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.041>
- [46] Mostafa S A, EL-Deeb M M, Farghali A A, et al. Evaluation of the nano silica and nano waste materials on the corrosion protection of high strength steel embedded in ultra-high performance concrete [J]. Scientific Reports, 2021, 11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82322-0>

- [47] 丁思齐,王欣悦,王佳亮,等. 纳米工程化混凝土研究新进展[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(4): 68-83.
<https://doi.org/10.48014/emc.20230807001>
- [48] 李祯,孙梦月,刘志强,等. 用于可持续基础设施的高性能与多功能纳米氧化钛混凝土[J]. 工程材料与结构, 2023, 2(3): 30-63.
<https://doi.org/10.48014/ems.20230327001>
- [49] Li W, Wittmann F H, Jiang R, et al. Integral Water Repellent Concrete Produced by Addition of Metal Soaps [J]. Restoration of Buildings and Monuments, 2012, 18: 41-48.
<https://doi.org/10.1515/rbm-2012-6499>
- [50] Nazar S, Yang J, Thomas B S, et al. Rheological properties of cementitious composites with and without nano-materials: A comprehensive review [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: 122701.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122701>
- [51] Du Y, Yang J, Skariah Thomas B, et al. Influence of hybrid graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties and microstructure of magnesium potassium phosphate cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 120449.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120449>
- [52] Du Y, Yang J, Skariah Thomas B, et al. Hybrid graphene oxide/carbon nanotubes reinforced cement paste: An investigation on hybrid ratio [J]. Construction and Building Materials, 2020, 261: 119815.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119815>
- [53] Shaikh F, Supit S W M. Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles [J]. Construction and Building Materials, 2015, 99: 208-225.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.030>
- [54] 李永斌. 纳米 SiO_2 协同粉煤灰对混凝土性能的影响实验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34(03): 92-95.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-8249.2020.03.020>
- [55] 梅军帅, 吴静, 王罗新, 等. 纳米 SiO_2 改性的砂浆保护层对混凝土氯离子渗透性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3738-3743.
- [56] Mei J, Ma B, Huang A P J, et al. Effect of nano- TiO_2 on chloride ingress in cementitious material[J]. ZKG International, 2017, 70(9): 60-67.
- [57] 韩林阳. 纳米水泥基复合材料耐磨性与抗氯离子渗透性[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [58] Jalal M, Fathi M, Farzad M. RETRACTED: Effects of fly ash and TiO_2 nanoparticles on rheological, mechanical, microstructural and thermal properties of high strength self compacting concrete [J]. Mechanics of Materials, 2013, 61: 11-27.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.01.010>
- [59] Jalal M, Ramezani pour A A, Pool M K. RETRACTED: Split tensile strength of binary blended self compacting concrete containing low volume fly ash and TiO_2 nanoparticles [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 55: 324-337.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110533>
- [60] Joshaghani A, Balapour M, Mashhadian M, et al. Effects of nano- TiO_2 , nano- Al_2O_3 , and nano- Fe_2O_3 on rheology, mechanical and durability properties of self-consolidating concrete(SCC): An experimental study[J]. Construction and Building Materials, 2020, 245: 118444.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118444>
- [61] Chinthakunta R, Ravella D P, Sri Rama Chand M, et al. Performance evaluation of self-compacting concrete containing fly ash, silica fume and nano titanium oxide[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 43: 2348-2354.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.681>
- [62] Chunping G, Qiannan W, Jintao L, et al. The effect of nano- TiO_2 on the durability of ultra-high performance concrete with and without a flexural load [J]. Ceramics-Silikaty, 2018, 62(4): 374-381.
- [63] Han B, Zhang L, Zeng S, et al. Nano-core effect in nano-engineered cementitious composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95: 100-109.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.008>
- [64] 程马遥, 曾洋, 杨虹. 碳纳米管增强水泥基注浆材料的制备及其注浆性能研究[J]. 功能材料, 2020, 51(11): 11207-11213.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-9731.2020.11.031>
- [65] Carriço A, Bogas J A, Hawreen A, et al. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2018, 164: 121-133.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.221>
- [66] Li W, Liu Y, Jiang Z, et al. Chloride-induced corrosion behavior of reinforced cement mortar with MWCNTs [J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2020, 27(1): 281-289.
<https://doi.org/10.1515/secm-2020-0029>

- [67] Wang T, Xu J, Meng B, et al. Experimental study on the effect of carbon nanofiber content on the durability of concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 250:118891.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118891>
- [68] 李相国, 明添, 刘卓霖. 碳纳米管水泥基复合材料耐久性及力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(05): 1497-1502.
- [69] Zhang W, Han B, Yu X, et al. Nano boron nitride modified reactive powder concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 179:186-197.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.244>
- [70] Arslan S, Öksüz N, Gökçe H S. Improvement of mechanical and transport properties of reactive powder concrete using graphene nanoplatelet and waste glass aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318:126199.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126199>
- [71] Chu H, Zhang Y, Wang F, et al. Effect of Graphene Oxide on Mechanical Properties and Durability of Ultra-High-Performance Concrete Prepared from Recycled Sand [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10.
<https://doi.org/10.3390/nano10091718>
- [72] Karim R, Najimi M, Shafei B. Assessment of transport properties, volume stability, and frost resistance of non-proprietary ultra-high performance concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227:117031.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117031>
- [73] Yu L, Wu R. Using graphene oxide to improve the properties of ultra-high-performance concrete with fine recycled aggregate [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 259:120657.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120657>
- [74] Jung M S, Kim K B, Lee S A, et al. Risk of chloride-induced corrosion of steel in SF concrete exposed to a chloride-bearing environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 166:413-422.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.168>
- [75] Thomas M, Hooton R D, Scott A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42:1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- [76] Arya C, Buenfeld N R, Newman J B. Factors influencing chloride-binding in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 1990, 20(2):291-300.
[https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90083-A](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90083-A)
- [77] Page C L, Vennesland Ø. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes [J]. *Matériaux et Construction*, 1983, 16:19-25.
<https://doi.org/10.1007/BF02474863>
- [78] Dhir R K, EL-MOHR M A K, Dyer T D. Developing chloride resisting concrete using PFA [J]. *Cement and Concrete Research*, 1997, 27:1633-1639.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00146-4)
- [79] Wiens U, Schie P. Chloride binding of cement paste containing fly ash[C]. 1997.
- [80] Nagataki S, Otsuki N, Wee T H, et al. Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars [J]. *ACI Materials Journal*, 1993, 90:323-332.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90754-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90754-3)

A Review of Chloride Corrosion Resistance of Ultra-High-Performance Concrete

WANG Jing¹, SHAO Sichuan², ZHANG Liqing^{3,*}

(1. Tianjin Urban Road Facility Inspection Center, Tianjin 300000, China;

2. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Extending the service life of reinforced concrete structures can effectively reduce the economic, environmental, resource and energy costs throughout their life cycle. However, a large number of reinforced concrete structures often suffer from corrosion of reinforcing bars due to chloride ion erosion in various environments, which leads to deterioration of performance, the loss of functionality and even safety accidents. As a barrier between reinforcing steel and the external environment, protective layer concrete can effectively prevent chloride ions from contacting the surface of reinforcing steel, thus delaying the corrosion of reinforcing steel and improving the durability of reinforced concrete structures. Ultra-high-performance concrete has a dense microstructure due to its low water-to-cement ratio and elimination of coarse aggregates, which can greatly impede the transport of chloride ions within it, and thus it is expected to significantly improve the service life of reinforced concrete infrastructure. Based on this, this paper firstly summarizes the basic mechanism of chloride ion transport inside cementitious materials, including the movement mode and physicochemical binding mechanism of chloride ions inside the cementitious, and analyzes the current research status and improvement methods of the chloride ion penetration and chloride ion binding capacity of ultra-high-performance concrete.

Keywords: Ultra-high-performance concrete; chloride ions; transport mechanism; improvement techniques

DOI: 10.48014/ems.20231026001

Citation: WANG Jing, SHAO Sichuan, ZHANG Liqing. A review of chloride corrosion resistance of ultra-high-performance concrete[J]. Engineering Materials and Structures, 2024, 3(1): 1-13.

Copyright © 2024 by author(s) and Science Footprint Press Co., Limited. This article is open accessed under the CC-BY License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

