

混凝土氯离子扩散系数时变性规律与 计算模型适用性分析

吴 焯¹, 朱雅仙², 刘建忠¹

(1. 江苏省建筑科学研究院有限公司 高性能土木工程材料国家重点实验室, 江苏 南京 210008; 2. 南京水利科学研究院 水利部水工新材料工程技术研究中心, 江苏 南京 210029)

摘要: 通过自然渗透试验直观展现了氯离子在混凝土中的扩散过程, 研究了试验过程中氯离子扩散系数的计算模型. 结果表明: 氯离子向混凝土内部扩散是物理化学综合作用的复杂过程, 其扩散系数是与时间相关的函数, 衰减系数与胶凝材料种类、水胶比和暴露环境有关; 由模型 II 得出, 养护时间与浸泡时间对计算混凝土短期浸泡试验氯离子扩散系数的影响不能忽略, 而对长期浸泡试验, 即当浸泡时间远大于养护时间时, 其影响可以忽略.

关键词: 混凝土; 氯离子扩散系数; 计算模型; 时变性

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 1009-640X(2012)03-0050-06

对于沿海地区的钢筋混凝土建筑物, 氯离子侵蚀引起的钢筋锈蚀是导致混凝土构件过早失效的主要原因之一^[1-2]. 氯离子在混凝土中传输速率的快慢决定了其诱发钢筋开始发生腐蚀所需浓度的时间^[3], 因此, 氯离子扩散系数可以作为衡量混凝土结构耐久性的依据. 随着大量基础设施工程的建设和对可持续发展、节能环保的要求, 混凝土结构的耐久性问题受到越来越广泛的关注^[4].

现阶段, 评估混凝土结构耐久性的指标和模型有很多, 诸如碳化模型、冻融模型以及氯离子扩散模型等. 其中, 用氯离子扩散模型来预测氯盐环境下混凝土结构的使用寿命是评估其耐久性的主要手段之一. 暴露试验^[5-6]研究发现混凝土氯离子扩散系数不是一个常数, 它与混凝土材料特性、暴露环境有着密切的关系.

不同试验条件下混凝土氯离子扩散系数存在较大差异, 而计算模型对计算结果的准确性有很大影响. 因此, 探讨各试验条件下混凝土氯离子扩散系数计算模型的适用性、研究氯离子扩散系数的时变性规律和正确地将其用于结构寿命预测模型, 对提高混凝土结构寿命预测结果的准确率有重要作用.

1 试验方案设计

1.1 试验原材料及试件制备

试验采用海螺 P. O42.5 水泥, 新疆玛纳斯 II 级粉煤灰, S95 级矿渣微粒, 细度模数为 2.9 的河砂, 粒径为 5~25 mm, 含泥量小于 1% 的花岗岩碎石, FDN 型萘系高效减水剂和自来水.

混凝土试件成型过程参照《水工混凝土试验规程》进行, 混凝土配合比见表 1, 试件尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm. 混凝土试件标准养护 28 d 后取出, 待面干后选择其中的一面作为工作面, 其余 5 个面用环氧沥青密封, 将试件在清水中浸泡 1 d 后置于 10% 的 NaCl 溶液中进行干湿循环和全浸泡的自然渗透试验. 自然渗透周期分别为 30, 60, 90 和 120 d. 试验过程在 20℃ 恒温室内进行.

收稿日期: 2011-10-18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2009CB623200); 国家自然科学基金资助项目(50808094)

作者简介: 吴 焯(1985-), 男, 江苏靖江人, 硕士, 主要从事混凝土构筑物耐久性提升技术的研究.

E-mail: wuye@cnjsjk.cn

表 1 混凝土配合比

Tab.1 Concrete mix proportions

试件名称	编 号	混凝土材料用量/(kg·m ⁻³)						
		水泥	粉煤灰	矿渣	水	砂	碎石	减水剂
普通混凝土	K1	460	—	—	184	667	1 089	—
普通混凝土	K2	460	—	—	207	659	1 075	—
矿渣+粉煤灰+FDN	SF1	276	92	92	167	614	1 140	5
矿渣+粉煤灰+FDN	SF2	276	46	138	167	614	1 140	5

1.2 游离氯离子含量测定

混凝土试件经过不同试验时间循环结束后取出,用清水冲掉试件表面的盐溶液,晾干,用台钻钻取试件中央部位不同深度层(各试件取样深度为 0~5 mm,5~10 mm,10~20 mm,20~30 mm,30~40 mm,40~50 mm)的粉末样品,研磨至全部通过 0.63 mm 的筛子,然后按《水运工程混凝土试验规程》对上述样品进行处理,分析样品中游离 Cl⁻ 的含量.

2 游离氯离子侵入量

混凝土经不同自然渗透周期循环结束后,各深度层内游离氯离子含量分布见图 1.

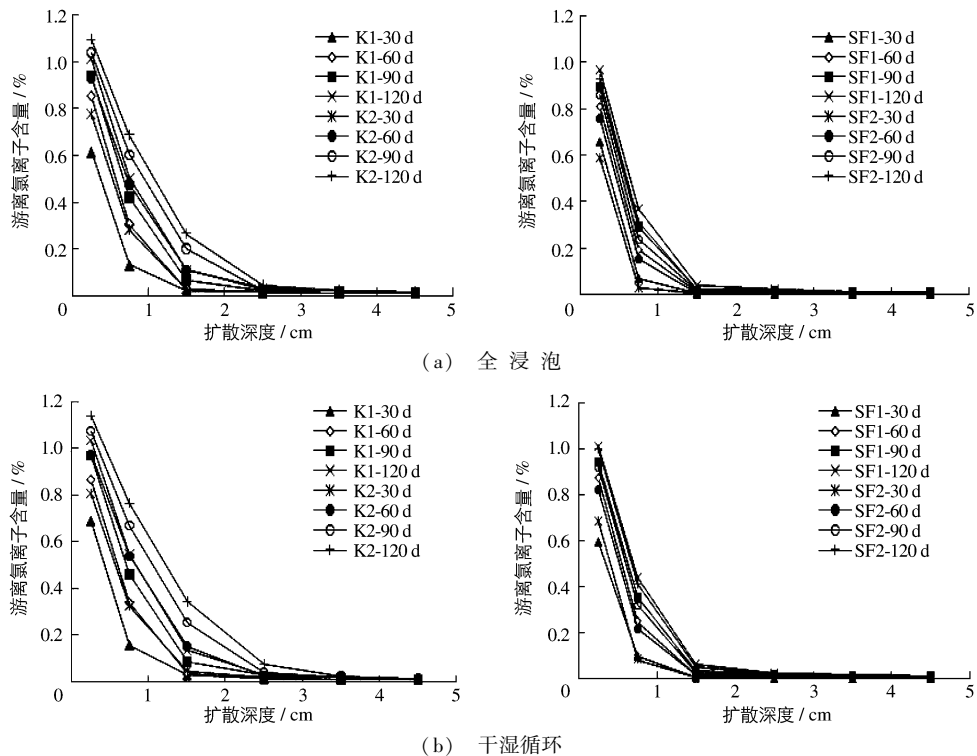


图 1 全浸泡和干湿循环条件下不同浸泡时间混凝土各深度层中的游离氯离子含量

Fig.1 Free chloride concentration in different depth of concrete under conditions of different tests

从图 1 可见,混凝土表层内游离氯离子的含量最大,随着深度的增加,游离氯离子含量则逐渐降低.在全浸泡和干湿循环两种试验条件下,混凝土中的游离氯离子含量随着浸泡时间的延长而不断增加.另外,相同品种混凝土在干湿循环试验条件下试件内部的游离氯离子含量要大于全浸泡条件下的试验值.

普通混凝土 K1 (水胶比 0.4) 组中游离氯离子含量小于普通混凝土 K2 (水胶比 0.45) 组,主要是因为水

胶比越大,混凝土内部孔隙率越高,氯离子在混凝土内部的扩散就越容易.掺合料混凝土在相同扩散深度层内的游离氯离子含量小于普通混凝土组,其中SF2组中游离氯离子含量小于SF1组.这说明混凝土中掺入适当的矿物量有助于提高混凝土抵抗氯离子渗透的能力,主要是因为矿物掺合料的密实填充效应和火山灰效应,能显著降低混凝土的总孔隙率与大孔含量,改善混凝土的孔径分布与孔的几何形状,使得混凝土内部扩散通道变得曲折,增加了氯离子在混凝土内部传输的阻力.

3 计算模型

3.1 不同的计算模型

氯离子向混凝土内部传输是个非常复杂的过程,其传输方式主要有扩散、渗透、毛细管吸附等几种形式^[7].混凝土在浸泡试验之前做了饱水处理,氯离子向混凝土内部渗透视为以扩散方式为主,混凝土中氯离子含量的分布遵从 Fick 第二定律.目前氯离子扩散系数一般采用下式计算:

$$C(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \right) \right] \quad (1)$$

式中: $C(x, t)$ 为 t 时刻扩散深度为 x 处的氯离子浓度(mol/L); C_s 为混凝土表面氯离子浓度(mol/L), $\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数; t 为混凝土试件暴露时间; D_{eff} 为氯离子有效扩散系数.式(1)得到的有效扩散系数只能表示暴露期间的平均值,而不是瞬时值.有学者根据研究和调查结果,考虑混凝土氯离子扩散系数的时变性规律,提出了不同的预测氯离子在混凝土中渗透的模型.L. Tang 等^[8]通过快速扩散试验发现,混凝土氯离子扩散系数是与时间有关的函数,相关关系可以表示为:

$$D(t) = D_0(t/t_0)^{-n} \quad (2)$$

式中: D_0 为结构暴露时或其他任一时段的有效扩散系数; t_0 为相应于 D_0 的时间; n 为时间衰减系数.因此,考虑混凝土氯离子扩散系数的时变性规律,有学者提出了几种预测混凝土中氯离子扩散模型.

(1)模型 I P. S. Mangat 等^[9]将混凝土暴露前的养护时间 t_{ex} 与总时间(暴露时间 $t+t_{\text{ex}}$)简化成0到 t ,得到描述混凝土中氯离子扩散过程的计算模型:

$$\frac{C(x, t)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{1-n} \left(\frac{t_0}{t} \right)^n t}} \right) \quad (3)$$

(2)模型 II L. Tang 等^[10]考虑混凝土养护时间与浸泡时间对计算结果的影响,认为养护时间对计算结果有很大的影响,得到计算模型如下:

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_0}{1-n} \left[\left(1 + \frac{t_{\text{ex}}}{t} \right)^{1-n} - \left(\frac{t_{\text{ex}}}{t} \right)^{1-n} \right] \left(\frac{t_0}{t} \right)^n t}} \right) \quad (4)$$

由式(4)可见,当 $t_{\text{ex}} \approx 0$,即混凝土试件成型或浇筑后,经较短时间的养护,就直接暴露在氯盐环境中或者当暴露时间 t 远大于养护时间 t_{ex} 时,式(4)可以简化为式(3).但在试验室浸泡试验研究过程中,一般难以满足该条件,因此按以上两种数学模型计算的氯离子扩散系数将存在一定差异.

(3)模型 I 与模型 II 差异的理论分析 对比式(3)和(4),依据两模型计算得到 t 时刻的表观氯离子扩散系数 D_a 之间存在以下关系:

$$\frac{D_{a, \text{Eq}(3)}}{D_{a, \text{Eq}(4)}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{t_{\text{ex}}}{t} \right)^{1-n} - \left(\frac{t_{\text{ex}}}{t} \right)^{1-n}} \quad (5)$$

根据式(5),在不同衰减系数 n 下, $D_{a, \text{Eq}(3)}/D_{a, \text{Eq}(4)}$ 与 t/t_{ex} 的关系见图2.由图2可见,当 n 值一定时, t/t_{ex} 值越小, $D_{a, \text{Eq}(3)}/D_{a, \text{Eq}(4)}$ 值越大;当 t/t_{ex} 一定时, n 值越大, $D_{a, \text{Eq}(3)}/D_{a, \text{Eq}(4)}$ 值也越大,但随着 t/t_{ex} 的增大, $D_{a, \text{Eq}(3)}/D_{a, \text{Eq}(4)}$ 值不断减小,并逐渐趋向于1.也就是说,只有当暴露时间远大于养护时间时,按式(3)和(4)

计算得到的氯离子扩散系数才基本一致,而在本试验研究过程中,试验时间条件无法满足.因此,采用式(3)来计算混凝土氯离子扩散系数会造成较大的计算误差.

3.2 不同模型计算结果分析

根据模型 I 与模型 II 计算得到的全浸泡条件下混凝土氯离子扩散系数随时间衰减变化关系,分别计算出混凝土在 28 和 150 d 时的氯离子扩散系数(表 2).从表 2 可见:两种模型计算所得混凝土 28 d 时氯离子扩散系数相差较大,差幅在 23% ~ 29% 之间;150 d 时的氯离子扩散系数接近,差幅在 3% ~ 6% 之间.

研究发现,模型 I 预测氯离子在混凝土中的扩散过程时,由于室内自然渗透时间相对较短,将某一段自然渗透时间视为渗透时间与初始养护时间的和,导致其计算所得氯离子扩散系数偏小,这不仅影响混凝土抵抗氯离子渗透能力的评估,而且弱化了混凝土氯离子扩散系数对时间的依赖性,导致衰减系数的计算结果偏小.但随着渗透时间的延长,初始养护时间相对于渗透时间可以忽略,模型 I 与模型 II 计算所得氯离子扩散系数结果越来越接近.因此,式(3)适用于预测长期渗透试验氯离子在混凝土中的扩散状况,而较短渗透时间的混凝土中氯离子扩散规律则需用式(4).

表 2 两种模型计算 28 和 150 d 时混凝土氯离子扩散系数

Tab.2 Concrete chloride diffusion coefficient calculated by two models at the curing ages of 28 days and 150 days

编 号	28 d			150 d		
	混凝土氯离子扩散系数/ ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		$(D_2 - D_1)/D_2$	混凝土氯离子扩散系数/ ($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		$(D_2 - D_1)/D_2$
	D_1	D_2		D_1	D_2	
K1	4.09	5.61	0.27	2.51	2.68	0.06
K2	7.37	9.61	0.23	4.84	5.08	0.05
SF1	2.58	3.63	0.29	1.54	1.60	0.04
SF2	2.18	2.87	0.24	1.32	1.28	-0.03

注: D_1, D_2 分别代表模型 I 和模型 II 计算得到的氯离子扩散系数.

由式(4)计算全浸泡与干湿循环条件下各配比混凝土氯离子扩散系数随时间变化关系,并按幂函数进行拟合得到关系式,见图 3.

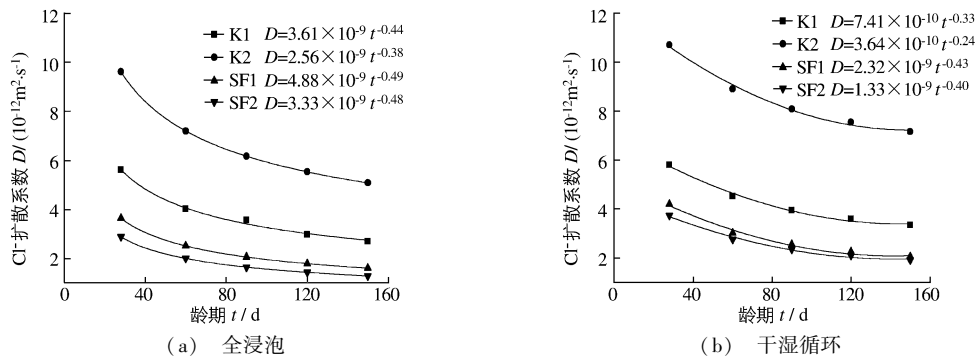


图 3 全浸泡和干湿循环条件下混凝土氯离子扩散系数随时间变化关系

Fig.3 Chloride diffusion coefficients changing with time under the condition of immersion and dry and wet cycles

由图 3 可见,在全浸泡和干湿循环两种试验条件下,普通混凝土氯离子扩散系数随水胶比的增大而增大.掺合料混凝土氯离子扩散系数远小于普通混凝土.干湿循环条件下各组混凝土氯离子扩散系数大于全浸

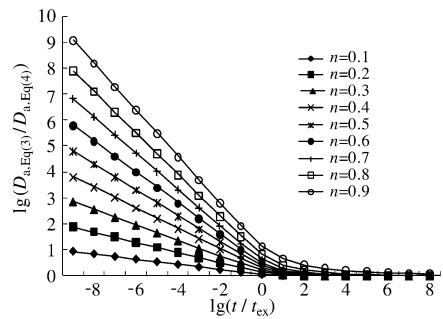


图 2 $\lg(t/t_{ex})$ 与 $\lg(D_{a,Eq(3)}/D_{a,Eq(4)})$ 关系

Fig.2 Relationships between $\lg(t/t_{ex})$ vs. $\lg(D_{a,Eq(3)}/D_{a,Eq(4)})$

泡条件.普通混凝土 K1 组(水胶比为 0.4)氯离子扩散系数随时间的衰减系数 n 值大于 K2 组(水胶比为 0.45),主要是因为混凝土水胶比越小,早期水化不完全,成熟度较低,但随着时间的增加,混凝土不断水化直至完全,内部结构更加密实,因而抵抗氯离子渗透的能力对时间的依赖性则较大;水胶比大的混凝土,早期水化程度较高,随着时间的增加,抵抗氯离子渗透能力对时间的依赖性则相对较小.掺合料 SF1、SF2 组混凝土氯离子扩散系数随时间变化的衰减系数 n 要大于普通混凝土,主要是因为混凝土中矿物掺合料经后期二次水化,内部结构更加密实,其抵抗氯离子渗透的能力越来越强;另外,干湿循环条件下,混凝土氯离子扩散系数随时间变化的衰减系数 n 要小于浸泡条件值.

可以看出,氯离子扩散系数随时间衰减系数 n 是混凝土内水泥和活性掺合料的长期水化作用对于结构的密实效应在氯离子扩散性能上的综合反映,其数值大小与混凝土水胶比、掺合料种类与含量有关,且不同的暴露条件 n 值也相差很大.

4 结 语

(1)混凝土水胶比越大,内部孔隙率越高,氯离子在混凝土中扩散就越容易.矿物掺合料的掺入能有效抑制氯离子在混凝土中的扩散.另外,氯离子在干湿循环条件下的扩散系数大于全浸泡条件下的值.

(2)混凝土氯离子扩散系数随时间不断减小,其数值和衰减系数 n 值的大小与混凝土的水胶比、掺合料的种类和含量、暴露环境以及计算模型有关.掺合料混凝土氯离子扩散系数随时间变化的衰减系数 n 大于普通混凝土.干湿循环条件下,混凝土氯离子扩散系数随时间变化的衰减系数 n 则小于全浸泡条件试验值.

(3)不同的理论模型对氯离子扩散系数计算结果有很大影响.对于短时间浸泡试验,即养护时间相对于浸泡时间不能忽略时,需用式(4)来计算氯离子扩散系数;而对于长期浸泡试验,即当浸泡时间远远大于养护时间时,则可以用式(3)进行计算.

参 考 文 献:

- [1] 洪乃丰. 混凝土中钢筋腐蚀与防护技术[J]. 工业建筑, 1999, 29(10): 60-63. (HONG Nai-feng. Corrosion and protective technology of rebar in concrete[J]. Industrial Construction, 1999, 29(10): 60-63. (in Chinese))
- [2] MEHTA P K. Concrete durability-fifty years progress[C]//Detroit. Proc of 2nd Inter Conf on Concrete Durability, ACI SP126-1, 1991: 1-31.
- [3] IZQUIERDO D, ALONSO C, ANDRADE C, et al. Potentiostatic determination of chloride threshold values for rebar depassivation experimental and statistical study[J]. Electrochemical Methods in Corrosion Research, 2004, 49(17): 2729-2731.
- [4] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. (KE Wei. Chinese corrosion investigation report[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese))
- [5] 朱雅仙, 朱锡昶, 张燕迟. 钢筋混凝土耐久性海洋暴露试验[J]. 海洋工程, 2004, 22(4): 60-66. (ZHU Ya-xian, ZHU Xi-chang, ZHANG Yan-chi. Coastal exposure test of durability of reinforced concrete using activated admixtures[J]. The Ocean Engineering, 2004, 22(4): 60-66. (in Chinese))
- [6] 金伟良, 赵羽喜. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2002. (JIN Wei-liang, ZHAO Yu-xi. Durability of concrete structures[M]. Beijing: Science Press, 2002. (in Chinese))
- [7] BODDY A, BENTZ E, THOMAS M D A, et al. An overview and sensitivity study of a multi-mechanistic chloride transport model [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 827-837.
- [8] TANG L, NILSSON L O. Chloride diffusivity in high strength concrete at different ages[J]. Nordic Concrete Research, 1992, 11(1): 162-171.
- [9] MANGAT P S, MOLLOY B T. Predictions of long term chloride concentration in concrete[J]. Materials and Structures, 1994, 27: 338-346.

- [10] TANG L, JOOST G. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(4): 589-595.

Time variation of concrete chloride diffusion coefficients and applicability analysis of the calculation models

WU Ye¹, ZHU Ya-xian², LIU Jian-zhong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Civil Engineering Materials, Jiangsu Research Institute of Building Science, Nanjing 210008, China; 2. Research Center on New Materials in Hydraulic Structures, Ministry of Water Resources, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China)

Abstract: Natural penetration tests intuitively show the chloride diffusing process in concrete. The calculation models for chloride diffusion coefficients are discussed in this paper. The analysis results show that: chloride diffusing into concrete is a complex process of physical and chemical effects, and the diffusion coefficients are the time-dependent functions, and the attenuation coefficients are related to cementitious materials, water cement ratio and exposure environment. According to model II, for short term soaking experiment, the influence of a curing age and soaking time on the chloride diffusion coefficient calculation results cannot be neglected, whereas, for long term immersion experiment, namely when soaking time is far longer than the curing age, its influence can be neglected.

Key words: concrete; chloride diffusion coefficient; calculation model; time variation

水利部农村电气化研究所一项科研成果获 2011 年度浙江省科学技术一等奖

由浙江工业大学、浙江省水电管理中心和水利部农村电气化研究所共同完成的“小水电站网络化控制与优化运行关键共性技术及推广应用”科研成果荣获 2011 年度浙江省科学技术一等奖。

该成果是在多个国家和省部项目联合资助下取得的。结合小水电站发展需要,以“经济实用,简单可靠”为指导思想,从小水电网络化远程控制与维护、现地智能控制系统、优化运行调度等三个方面,对小水电的有效利用与安全运行的共性技术进行了深入的研究,开发了具有自主知识产权的小水电站网络化控制设备。该研究成果在国内外得到大规模应用,已成功应用于浙江、甘肃、江西、陕西、重庆、贵州、福建、广东等省、市的几十座电站,并已出口到土耳其、秘鲁、越南、蒙古、肯尼亚、安哥拉等十多个国家,取得了显著的经济和社会效益。

该成果已取得授权发明专利 8 项,授权实用新型专利 2 项,授权软件著作权 6 项。

摘自南京水利科学研究院网站