

综合机制下氯离子扩散迁移模型及敏感性研究

王仁超, 朱 琳, 杨 弢, 邬 旺

(天津大学 建筑工程学院, 天津 300072)

摘要：缩短钢筋混凝土结构使用寿命的主要原因之一是氯离子对混凝土的扩散侵蚀。研究各种因素对氯离子扩散的影响, 准确预测氯离子侵蚀程度是修复和加固钢筋混凝土结构的重要依据。作者基于 Fick 第二定律, 推导出混凝土氯离子综合机制扩散迁移模型, 确定了温度、时间、混凝土结合作用以及结构劣化效应与氯离子扩散系数之间的关系, 并对各种影响机制的内在相关性和重要性进行了敏感性分析。经过工程实验验证, 证明了改进后的氯离子扩散迁移模型的正确性和合理性。

关键词：使用寿命；扩散模型；综合机制；氯离子扩散；钢筋混凝土；费克第二定律；敏感性分析

中图分类号：TU528 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-3096 (2006) 07-0021-06

钢筋的锈蚀是影响钢筋混凝土结构耐久性的一个重要因素, 而氯离子侵蚀是诱发钢筋锈蚀的主要原因, 是影响钢筋混凝土结构使用寿命的重要指标^[1]。目前混凝土结构耐久性的评估方程都是以 Fick 第二扩散定律为基础对氯离子在混凝土中的扩散和迁移特性进行分析和预测的。但是 Fick 第二扩散定律描述的是一种稳态扩散过程, 其数值解有着严格的限制条件^[2]: 混凝土材料必须是无限均质材料; 氯离子不与混凝土发生反应; 氯离子扩散系数必须是恒定的。实际的混凝土是通过水泥水化固化胶结砂石骨料而成的气、液、固三相并存的多孔性非均质材料^[3], 并且氯离子在混凝土中的扩散迁移过程是受很多因素和机制制约的, 是一个极其复杂的过程。通常, 氯离子在混凝土中的侵入过程是氯离子浓度差引起的扩散作用、水压力引起的渗透作用以及毛细管作用和电迁移几种作用^[4]的组合, 另外混凝土中氯离子浓度还受到温度、保护层厚度和混凝土材料对氯离子结合作用的影响。

虽然氯离子在混凝土材料中的迁移过程非常复杂, 但是在许多情况下, 尤其是在海洋环境下, 扩散被认为是最主要的侵入方式。氯离子在混凝土中的扩散不是线性、稳态的, 而是非线性和非稳态的。混凝土

实际的氯离子扩散系数不是一个常数, 它随着混凝土龄期和环境的温度变化而改变, 是时间和温度的函数, 同时也与材料特性有着密切关系。Pérez 等^[5]应用 Fick 定律来进行混凝土使用寿命预测时仅考虑了结合作用, Castro 等^[6]仅考虑温度等环境条件, 没有考虑结合作用和结构损伤。所以, 为了准确预测混凝土的使用寿命并进一步完善其预测理论, 就必须对现有预测模型进行改进和修正。

作者在考虑多种机制影响的基础上, 对应用 Fick 第二定律进行混凝土预测的模型进行了推广与修正, 得到了新的氯离子迁移扩散方程, 从而建立了估算混凝土中氯离子浓度的扩散迁移理论模型, 并对影响机制的内在相关性和重要性进行了敏感性分析。最后应用本模型对一些实验和工程数据进行理论计算, 并同实际测量数据进行了比较, 其结果是令人满意的。

收稿日期: 2003-12-11; 修回日期: 2004-05-13

作者简介: 王仁超 (1963-), 男, 山东龙口人, 博士, 副教授, history_521@sina.com

1 氯离子扩散理论迁移模型的建立

1.1 影响氯离子扩散系数的因素

一般说来,氯离子在混凝土中的扩散迁移过程涉及到许多复杂的机理。但是在氯离子环境下,混凝土结构使用寿命的预测通常是以扩散过程为基础的,而影响扩散速率的一个重要因素就是混凝土氯离子扩散系数。影响氯离子扩散系数的因素除混凝土材料本身以外主要有以下几个:

(1) 温度(T):一些研究^[7, 8]表明适宜的温度会极大提高氯离子扩散系数,从而影响氯离子侵蚀混凝土的速度。

(2) 时间(t):氯离子在混凝土中的扩散系数不是始终不变的,而是关于时间的函数。

(3) 混凝土结合作用:混凝土固化一部分氯离子,从而延缓了氯离子的侵蚀。

(4) 混凝土初始养护龄期的长短和在使用期间产生的结构损伤。

1.2 理论模型的推导

本理论模型在推导的过程中基于以下几种假定:

(1)假定混凝土是半无限均匀介质;(2)孔隙分布是均匀的;(3)氯离子浓度梯度仅沿着暴露表面到钢筋表面的方向变化;(4)在混凝土中的扩散是一维扩散行为;(5)部分氯离子在侵入过程中被混凝土结合。氯离子对混凝土的整个侵蚀过程可以由 Fick 第二定律来描述^[5]。

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c \omega_c \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (1)$$

上式表示总的氯离子质量浓度随着时间变化 ($\partial C_t / \partial t$), 是空间梯度 ($\partial C_f / \partial x$) 的函数。其中, C_t 为混凝土中总的氯离子质量浓度 (kg/m^3); C_f 为距表面 x 处孔隙溶液中的自由氯离子质量浓度 (kg/m^3); D_c 为有效扩散系数 (m^2/s), 对应于氯离子质量浓度按每立方米混凝土的质量进行计算的情况; ω_c 为混凝土含有可蒸发水的体积比率 (m^3/m^3)。

混凝土中的氯离子以两种形式存在:自由氯离子和固化的氯离子,它们同总的氯离子浓度的关系为:

$$C_t = C_b + \omega_c C_f \quad (2)$$

其中, C_b 为混凝土材料结合的氯离子浓度。混凝土对氯离子的固化是由具体的水泥组分而定的,图1给出了具体的混凝土材料同固化氯离子的关系^[5]。

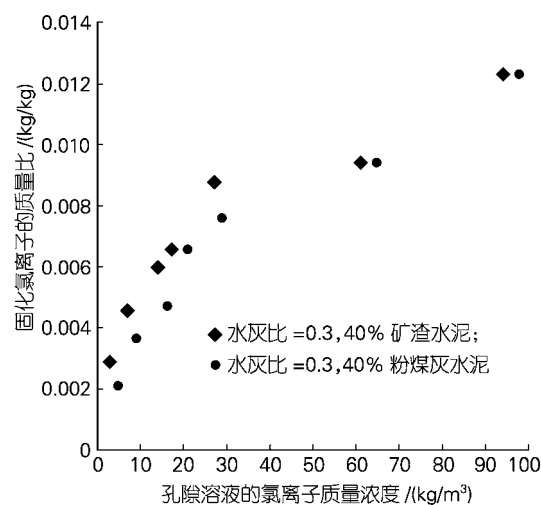


图1 2种水泥材料对氯离子的等温吸附图 (Toronto 大学)

Fig. 1 Chloride binding isotherms obtained at the University of Toronto for two cement pastes

将式(1)代入式(2)可以得到修正的 Fick 第二定律方程^[5]:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_c^* \frac{\partial C_f}{\partial x} \right) \quad (3)$$

其中, $D_c^* = \frac{D_c}{1 + \frac{1}{\omega_c} \cdot \frac{\partial C_b}{\partial C_f}}$, 为名义扩散系数;

$\partial C_b / \partial C_f$ 被 Nilsson 定义为“结合能力”^[5]。具体混凝土体系的结合能力由相应结合关系的斜率给出。

混凝土在初始养护龄期 t_{ref} 和温度 T_{ref} 的参考氯离子扩散率为 D_{ref} , t 时刻温度为 T 时的氯离子扩散率为 D , 则扩散系数同时间和温度的关系如下^[9]:

$$D(t, T) = D_{\text{ref}} \left(\frac{t_{\text{ref}}}{t} \right)^m \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4)$$

其中, m 为依赖材料特性的常数; U 为扩散过程的活化能, 与水灰质量比 (w/c) 有关, $w/c = 0.4$ 时, $U = 49887 \text{ J/mol}$, $w/c = 0.5$ 时, $U = 45314 \text{ J/mol}$; $R = 8.314510 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 为摩尔气体常数; T 为绝对温度。方程考虑了时间和温度对扩散率的影响, 形式上同 Mangat 和 Molloy^[9]提出的理论是一致的。常数 m 考虑的是随时间推移扩散系数的劣化, 主要依赖于水泥的种类。通常对普通波特兰水泥取值较低 (0.2~0.3), 对粉煤灰和矿渣水泥取值较高 (0.5~0.7)。

在结构使用过程中,混凝土一方面会产生微裂隙等结构损伤,另一方面由于氯离子的不断侵蚀,使得混凝土孔隙更为粗放。这些劣化效应会使得氯离子侵蚀速度有增加的趋势,因此增加一个混凝土劣化效应系数 λ ,则氯离子扩散系数 D' 表示为:

$$D' = \lambda D_c \quad (5)$$

将式(4)、(5)代入式(3)中的 D_c^* 中得综合扩散系数 D^* ,

$$D^* = \frac{\lambda D_{\text{ref}}}{1 + \frac{1}{\omega_c} \frac{\partial C_b}{\partial C_f}} \left(\frac{t_{\text{ref}}}{t} \right)^m \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6)$$

由上式可以看出,综合扩散系数 D^* 考虑了温度 and 时间的依赖性、混凝土对氯离子的结合作用以及劣化效应等各种因素。

1.3 扩散模型的数学解

在对 Fick 第二定律扩散方程求数学解的过程中,假定^[2,10]:氯离子扩散系数为常数;氯离子在侵蚀过程中不同混凝土发生结合作用;扩散过程为一维扩散,由此得出方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7)$$

其中, x 为距混凝土表面的距离; t 为时间; D 为氯离子扩散系数; C 为距混凝土表面 x 处的氯离子质量浓度。当初始条件为 $t=0, x>0$ 时, $C=C_0$;边界条件为 $x=0, t>0$ 时, $C=C_s$,上式的数学解为:

$$C_f = C_0 + (C_s - C_0) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (8)$$

其中, C_0 为混凝土内部初始氯离子质量浓度; C_s 为混凝土暴露表面的氯离子质量浓度,等于暴露环境介质的氯离子质量浓度; $\operatorname{erf}(\cdot)$ 为误差函数,

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

公式(8)是没有考虑温度等因素影响的数学解,如果将各影响机制综合考虑到 Fick 定律的模型中,则可以得到:

$$C_f = C_0 + (C_s - C_0) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D^*t}} \right) \quad (9)$$

其中, D^* 为式(6)的表达式。由上式可以看出,氯离子在混凝土的扩散迁移过程受到混凝土内部初始氯离子浓度,暴露环境的温度与周边氯离子浓度、混凝土结合作用、初始养护龄期以及劣化效应等因素的影响。文中建立的氯离子扩散迁移模型,即公式(9)是对应用 Fick 第二定律进行混凝土预测的模型进行

了推广与修正,在一定程度上解决了 Fick 第二定律的局限性和适应性问题,具有广泛的理论和实践意义。

2 氯离子扩散方程影响机制的敏感性分析

2.1 结合作用的敏感性分析

在混凝土中氯离子同水泥的水化产物反应后被固化,主要同 C_3A 反应形成 Friedel 盐^[11]。由于只有孔隙溶液中的自由氯离子才会锈蚀钢筋,结合作用有效地降低了侵蚀过程的自由氯离子数,从而降低了氯离子侵蚀速度,在一定程度上控制了侵入深度。混凝土的氯离子结合能力是指水泥水化过程中能够结合的氯离子数,它由 Langmuir 算法进行模拟,如下方程:

$$C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f}, \quad \frac{\partial C_b}{\partial C_f} = \frac{\alpha}{(1 + \beta C_f)^2},$$

$$D_c^* = \frac{D_c}{1 + \frac{\alpha}{\omega_c (1 + \beta C_f)^2}} \quad (10)$$

其中, C_b 是氯离子的结合量, C_f 是溶液中的自由氯离子质量浓度, α 和 β 是依赖于混凝土组分的常数。Sergi 等^[12]通过对 w/c (水灰比)为0.5的普通混凝土材料进行回归分析得出 α 和 β 分别为1.6和4.08。

2.2 温度敏感性分析

环境温度对氯离子扩散系数的影响也很大。对于湿热地区的混凝土结构物,较高的温度会使氯离子扩散系数大幅度的增加。Boddy 等^[9]研究表明,随着温度的增加,氯离子侵蚀速度迅速加快,极大地增加了钢筋区域的氯离子浓度,从而减少结构的使用寿命。因此对于建造在温暖地区的结构,可以采用一些有效措施来减少这种情况的发生,比如使用高性能混凝土、加强结构表面措施的处理,以减缓氯离子的侵入速度。

2.3 初始养护龄期的敏感性分析

养护条件和初始暴露时间主要影响到混凝土初始暴露的成熟度。研究表明^[13],初始暴露时间的提前会导致混凝土水化不充分,内部孔隙结构大,氯离子扩散系数增加,不利于抵御氯离子侵蚀。适宜的暴露时间和合理的养护条件能够让混凝土水化程度更加完善,内部的孔隙更为致密、孔结构排列更为有序,抵抗氯离子侵蚀的能力增强,提高混凝土耐久性能。

2.4 m 值的敏感性分析

常数 m 考虑的是随着时间的推移扩散系数的劣化, 主要依赖于水泥的种类。Andrea 等人^[13]比较了不同 m 值下混凝土的氯离子侵蚀剖面的情况发现, 结构使用寿命预测结果对 m 的变化非常敏感。这是由于方程中的 m 处于指数位置。通常随着 m 的增大, 钢筋的初始腐蚀时间会提前, 混凝土结构中的氯离子浓度会降低。对不同混凝土来说 m 值仍没能给出准确的数值。一般对普通波特兰水泥取值较低 (0.2~0.3), 对粉煤灰和矿渣水泥取值较高 (0.6~0.7)^[14]。正确量化 m 值能够极大提高寿命预测结果的准确性。

2.5 劣化效应的敏感性分析

很明显, 混凝土结构的劣化效应对氯离子侵蚀起着促进作用。劣化效应所反映的是混凝土结构微裂隙、混凝土剥落等结构损伤对混凝土结构使用寿命的影响。碳化、冻融循环、化学腐蚀等作用使结构微裂隙增加; 低劣的原材料和施工质量会产生混凝土剥落的

结构缺陷。这些都会提高混凝土渗透性, 增大氯离子侵蚀速度, 从而增大混凝土劣化效应系数 λ 。 λ 的一般取值规律为^[15]: 普通混凝土 $\lambda=1\sim14$, 高性能混凝土 $\lambda\geq 6$ 。

3 氯离子扩散方程的工程验证

3.1 混凝土试件在海南八所港码头浪溅区暴露 29 和 42 个月的氯离子侵蚀试验

海南岛八所港属亚热带气候, 年平均气温 23.3 °C。朱雅仙等采用普通混凝土、粉煤灰水泥和矿渣水泥制作了试件, 湿养护 (20 °C) 28 d。2 种普通混凝土水泥用量分别为 430, 350 kg/m³, 水胶比分别为 0.45, 0.55。矿渣水泥采用单掺和双掺技术, 水泥用量均为 129 kg/m³, 水胶比分别为 0.42 和 0.38。粉煤灰水泥采用双掺技术, 水泥用量 385 kg/m³, 水胶比为 0.318。碱矿渣水泥水胶比为 0.38。图 2 表示了试验值与理论模型计算值的关系。

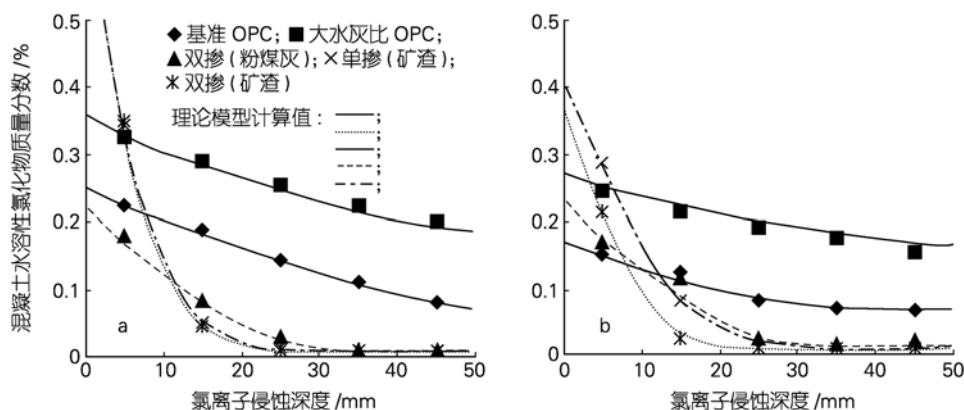


图 2 5 种混凝土氯化物含量分布

Fig. 2 Distribution of five chloride concentrations in concrete

a. 暴露 29 个月; b. 暴露 42 个月

a. exposed for 29 months; b. exposed for 42 months

3.2 英国南部海滩浪溅区混凝土试件暴露 6 a 的氯离子侵蚀试验

Bamforth 等在英国南部海滩用混凝土试件暴露在海浪浪溅区 6 a。混凝土试件所采用的材料有普通水泥 (OPC), 有的掺 70% 矿渣, 有的掺 30% 粉煤灰,

有的掺 10% 硅灰, 水胶比都为 0.50, 在 20 °C 水中湿养护 3 d 后放于浪溅区进行暴露试验。图 3 是试件暴露于浪溅区 6 a 的试验测量值与本实验模型的理论计算值的比较情况。结果表明, 模型的理论计算值同试验值基本上是符合的, 从而证明了本实验氯离子扩散

迁移模型的合理性。

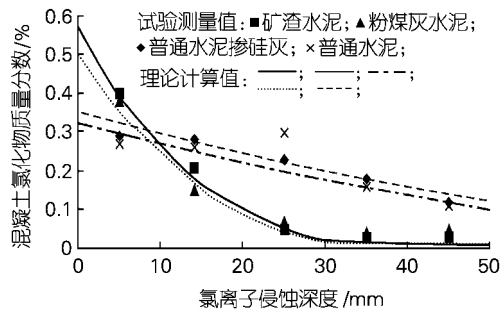
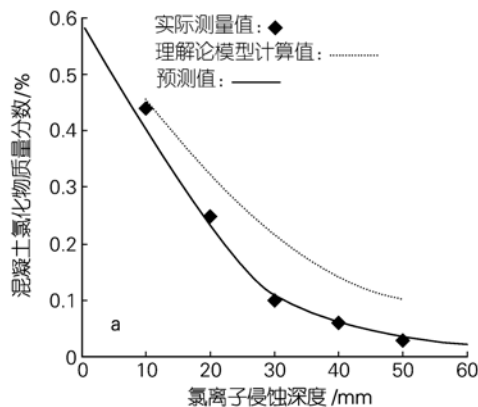


图3 6 a后混凝土氯化物含量分布

Fig. 3 Distribution of chloride concentration in concrete after six years



3.3 混凝土试件天津港码头暴露 11a 和 24 a 的氯离子侵蚀研究

天津地区年平均气温 12 °C 左右, 天津港码头梁板构件的水灰比一般为 0.5。刘卫民等试验时, 码头 7~8 段使用年限 11 a, 14~15 段使用年限 24 a。试件取自浪溅区的梁板处。图 4 给出了码头混凝土试件的实际测量值和理论模型计算值, 同时作为比较给出了 Fick 第二定律的预测值。结果表明, 本实验扩散迁移模型的计算值同试验值符合得很好, 而 Fick 第二定律的预测值与实际测量值相差较大。

4 结论

作者分析了影响氯离子在混凝土中扩散迁移过程的各种机制, 引入了混凝土对氯离子“结合能力”

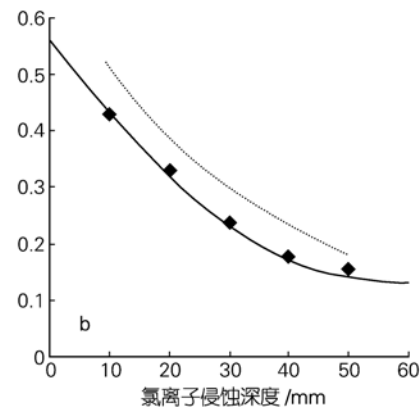


图4 混凝土氯化物含量分布

Fig. 4 Distribution of chloride concentration in concrete

a. 7~8 码头段; b. 14~15 码头段

a. 7~8 jetty sections; b. 14~15 jetty sections

的概念, 同时将氯离子扩散系数对温度和时间的依赖性引入扩散模型中, 并且考虑了结构劣化效应对氯离子侵蚀速度的影响, 对应用 Fick 第二定律进行混凝土预测的模型进行了推广与修正。作者采用工程和实验数据对扩散迁移模型进行了充分的验证, 结果表明了改进后的氯离子扩散迁移模型的正确性和合理性。本模型不但适用于暴露在氯离子环境(尤其是海洋环

境)下的钢筋混凝土建筑物, 而且同样适用于一般情况下的结构。

伴随着氯离子扩散迁移模型进行的敏感性分析结果表明, 本研究涉及到的所有参数对氯离子侵蚀混凝土的过程都有一定程度的影响, 正确估量各参数对理论模型所起的作用并深刻地理解影响氯离子扩散速率的不同机制的内在相关性和重要性, 有助于更为

准确地预测钢混结构的使用寿命。

参考文献:

- [1] 袁承斌, 张德峰, 刘荣桂, 等. 不同应力状态下混凝土抗氯离子侵蚀的研究 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2003, 31 (1): 50-54.
- [2] 余红发, 孙伟, 麻海燕, 等. 混凝土在多重因素作用下的氯离子扩散方程 [J]. 建筑材料学报, 2002, 5 (3): 240-247.
- [3] 冯乃谦. 实用混凝土大全 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 440.
- [4] 王智, 黄煜镔, 王绍东. 当前国外混凝土耐久性问题及其预防措施综述 [J]. 混凝土, 2000, 1 (1): 52-57.
- [5] Martín-Pérez B, Zibara H, Hooton R D, *et al.* A study of the effect of chloride binding on service life predictions [J]. **Cement and Concrete Research**, 2000, 30 (8): 1 215-1 223.
- [6] Castro P, De Rincon O T, Pazini E J. Interpretation of chloride profiles from concrete exposed to tropical marine environments [J]. **Cement and Concrete Research**, 2001, 31(4): 529-537.
- [7] Jones M R, Dhir R K, Gill J P. Concrete surface treatment: effect of exposure temperature on chloride diffusion resistance [J]. **Cement and Concrete Research**, 1995, 25(1): 197-208.
- [8] 田俊峰, 潘德强. 海工高性能混凝土抗氯离子侵蚀耐久寿命预测 [J]. 中国港湾建设, 2002, 4 (2): 1-6.
- [9] Boddy A, Bentz E, Thomas M D A, *et al.* An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model [J]. **Cement and Concrete Research**, 1999, 29 (6): 827-837.
- [10] Prezzi M, Geyskens P, Monteiro P J M. Reliability approach to service life prediction of concrete exposed to marine environments [J]. **ACI Materials Journal**, 1996, 96(6): 544-552.
- [11] 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, 28 (6): 570-574.
- [12] Sergi W, Yu S W, Page C L. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment [J]. **Magazine Concrete Research**, 1992, 44(158): 63-69.
- [13] Griesel E J, Alexander G. Effect of controlled environmental conditions on durability index parameters of Portland cement concretes [J]. **Cement, Concrete and Aggregates**, 2001, 23(1): 44-49.
- [14] Thomas M D A, Bamforth D B. Modeling chloride diffusion in concrete: Effect of fly ash and slag [J]. **Cem Concr Res**, 1999, 29(4): 487-495.
- [15] 余红发, 孙伟, 鄢良慧, 等. 混凝土使用寿命预测方法的研究 I: 理论模型 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (6): 686-690.

A multi-mechanistic chloride diffusion and transport model and sensitivity study

WANG Ren-chao, ZHU Lin, YANG Tao, WU Wang

(Civil Engineering School, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Received: Dec., 11, 2003

Key words: serve life; diffusion model; multi-mechanism; chloride diffusion; reinforced concrete structures; Fick's second law of diffusion; sensitivity analysis

Abstract: One of the major causes of reduction of serve life of reinforced concrete structures is chloride diffusion in the structures where corrosion of the reinforcing steel occurs. The study of influencing mechanisms of chloride diffusion and the accurate evaluation of chloride incursion are the important gist of the repair and reinforcing of the reinforced concrete structure. Based on Fick's second law of diffusion, this paper developed a theoretical multi-mechanism diffusion and transport model of chloride ion and considered the relation between chloride diffusion coefficient and mechanisms, such as time, temperature, micro-defect and binding effect of concrete. The sensitivity of inherent relativity and roles of the various mechanisms are analyzed. In addition, the application of this diffusion and transport model is verified with experimental and engineering data.

(本文编辑: 张培新)