海工混凝土氯离子扩散系数随深度的变化规律

姚昌建,金伟良,王海龙,金立兵,延永东

(浙江大学 结构工程研究所,浙江 杭州 310027)

摘要:氯离子扩散系数是表征氯离子侵入混凝土内部速率的重要参数.基于混凝土在长期服役过程中内部毛 细孔结构的演化结果和电化学理论,推导了介质在真实溶液中的扩散方程.理论计算结果表明,混凝土内部氯 离子扩散系数随深度的增加而增大.对工程现场混凝土内部氯离子的浓度进行取样检测,计算得出不同深度氯 离子扩散系数的变化规律,与现场检测结果变化规律一致.

关 键 词: 氯离子; 扩散系数; 海工混凝土; 深度; 孔隙结构; 浓度 中图分类号: TV431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-640X(2008)04-0014-05

Change of chloride diffusion coefficient in marine concrete with depth

YAO Chang-jian, JIN Wei-liang, WANG Hai-long, JIN Li-bing, YAN Yong-dong

(Institute of Structural Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Chloride diffusion coefficient in concrete is an important parameter for the durability of marine concrete structures, which characterizes the velocity of chloride penetrating into concrete. Based on the evolution of capillary in concrete during the long term service and electrochemical theory, a modified equation is derived in this paper to analyze the chloride diffusion in the real solution. Theoretical results show that the chloride diffusion coefficient of concrete increases with the depth. In addition, the changes of the chloride diffusion coefficient in concrete are calculated according to the chloride concentrations on the surface, which are in good agreement with the results inspected from the field.

Key words: chloride; diffusion coefficient; marine concrete; depth; pore structure; concentration

氯离子在混凝土材料中的迁移过程非常复杂,涉及许多复杂的机理,但在许多情况下,尤其是海洋环境下,扩散是最主要的侵蚀方式.在过去近20多年的研究中,人们对氯离子在混凝土中的扩散行为进行了大量研究,研究氯离子扩散的试验方法和理论已经取得了很大的进展,并用于指导工程实际.但由于对实际混凝土结构中离子迁移的物理化学过程缺乏理解,导致在耐久性分析中的数学表达式过于简化.快速氯离子渗透试验的电化学方法也引起很大的争议.

收稿日期:2008-02-15

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50538070)、国家 863 科技项目(2006AA04Z422)、交通部西部科技项目 (200631800019)、浙江省科技厅重大科技专项(2006C13090)

作者简介:姚昌建(1983-),男,江苏常州人,硕士研究生,主要从事混凝土结构耐久性研究. E-mail: hlwang@zju.edu.cn

氯盐环境下的混凝土抗侵蚀性一般用氯离子扩散系数 D 表示, D 值越大, 表示氯离子侵蚀混凝土越容易^[1]. 氯离子在混凝土中的扩散不是线性、稳态的, 而是非线性、非稳态的. 混凝土中实际的氯离子扩散系数 不是一个常数, 而是随着混凝土龄期和环境的变化而变化, 是时间和温度的函数, 同时也与材料本身特性有着密切关系.

1 海洋环境下混凝土的孔隙结构演化

混凝土是由固相、液相和气相组成的一个多相多孔体系. 混凝土中的孔隙主要由大孔、毛细孔和凝胶孔 三部分组成,大孔一般是指混凝土内部的缺陷和微裂缝,在混凝土凝结过程中砂石骨料的沉降孔、由于砂浆 骨料变形不一致或因骨料表面失去水分而形成的接触孔等都属于这一类,但对浇注质量较好的混凝土而言, 大孔一般都不连通;毛细孔是在水泥硬化到一定阶段后形成的,其数量和平均孔径随着水泥水化的发展而有所 降低,孔径一般在 0.1~10 μm 之间,其总体积可达水泥石总体积的 40% 左右,毛细孔受水灰比影响较大;凝胶 孔随水泥的不断水化和水分蒸发而增加,一般孔径小于 10 μm. 混凝土内部和外部的离子要进行传输则必须 通过毛细孔或凝胶孔,由于凝胶孔的孔径很小,氯离子通过凝胶孔的扩散系数,比通过毛细孔的小 3 个数量

级,所以凝胶孔基本上属无害孔^[2].因此,氯离子在混凝土中的 扩散性能主要与其内部毛细孔的结构特征有关.

在水泥水化初期,所有的孔隙都是连通的,水泥石具有很好 的传输性能.随着水泥水化程度的增加,水泥石的空间结构不断 被水化产物填充密实,总孔隙率不断减小,毛细孔的连通性也相 应降低,水泥石的传输性能也随之变弱,但由于水化物结晶度提 高,凝胶孔浓度降低,毛细孔增多,其分形维数变低[3].在海洋环 境下,混凝土长期与海水接触,混凝土的孔结构及渗透性在整个 服役过程中不断发生变化.海水中含有丰富的钠、钾、铵等硫酸 盐,它们与混凝土毛细孔壁上的组分发生反应,如与混凝土中氢 氧化钙反应生成硫酸钙,硫酸钙再与水泥中的固态水化铝酸钙 作用,生成高硫型水化硫铝酸钙(钙钒石)或硫酸镁与混凝土中 的氢氧化钙、低硫型水化铝酸钙作用生成钙钒石^[4],钙钒石是一 种难溶的产物,会堵塞粗大的毛细孔,从而对侵蚀性介质起到 "自闭合"的作用. Mohammed 等人^[5]对处于海洋环境下潮差区 混凝土的孔隙结构进行了研究,图1显示的是潮差区普通混凝 土(OPC)和掺一定量矿渣的混凝土(SCB)服役15年后的孔隙 结构,说明同一配合比但不同掺合料的混凝土,在海洋环境下服 役后,毛细孔的孔径均逐渐变小,孔隙结构得到优化,特别是浅 层混凝土(离表面5~15 mm),这种现象尤为明显.



2 电化学理论

混凝土内外部氯离子的传输都是靠孔隙液进行.在电化学 理论中,化学势表示溶液中某组分在一定条件下自体系中逸出的能力,组分(如氯离子)是自发地由化学势 高的溶液向化学势低的溶液中迁移.在理想溶液中,各组分互不影响^[6,7].但在实际溶液中,各组分之间存在 相互影响.德拜和休克尔认为,实际溶液中每个离子周围都有异号离子和同号离子,由于静电作用力和热运 动,使离子周围异号离子多于同号离子,这样溶液从理想状态变为非理想状态,两者的性质产生了一定的偏

(1)

差^[8].引入活度来代替浓度,活度与浓度的比值反映了离子间相互作用所引起的真实溶液与理想溶液的偏差,称为活度系数,并规定活度系数为1的溶液即为理想溶液^[9]:

$$\gamma_i = a_i / c_i$$

2)

式中: a_i 为i组分的活度; c_i 为i组分的质量摩尔浓度.

对组分 i 而言,稳态扩散条件下的扩散流量方程为:

$$J = B \cdot \left(c_i \frac{RT \mathrm{dln}a_i}{\mathrm{d}x}\right) = BRTc_i \frac{\mathrm{dln}(\gamma_i c_i)}{\mathrm{d}x}$$
$$= BRT \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} \left(1 + \frac{\mathrm{dln}\gamma_i}{\mathrm{dln}c_i}\right) \qquad (1 + \frac{\mathrm{dln}\gamma_i}{\mathrm{d}x}\right)$$

 $\diamondsuit \qquad D = BRT \left(1 + \frac{\mathrm{dln}\gamma_i}{\mathrm{dln}c_i} \right)$

式中:B为常量;R为摩尔气体常数;T为热力学温度;D为扩散系数,是浓度和活度系数的函数.图 2 为不同电解液 $1+dlny_i/dlnc_i$ 的值随电解液浓度的变化关系^[10].



and $(1+d\ln\gamma_i/d\ln c_i)$

上述分析表明,单一环境下氯离子侵蚀海工混凝土设施受浓度影响很大,氯离子浓度越大,则离子间相 互影响也越大,越不利于氯离子向混凝土内部传输,即氯离子浓度越大,扩散系数越小.

3 不同混凝土深度氯离子扩散系数的计算

3.1 现场检测

在理论分析的基础上,为了弄清扩散系数在实际混凝土构件不同深度处的变化规律,对位于嘉兴港乍浦 港区二期一泊位北岸的工作船码头混凝土剪力墙内氯离子浓度进行了现场检测.工程区历年平均气温为 15.6℃,历年极端最高气温 38.4℃,历年极端最低气温-10.6℃,年海水平均盐度 10.787,所采用的混凝土 等级为 C40,水泥标号为 P·O42.5,水灰比为 0.4,外加剂为 P621-C,掺量0.3%,掺合增强纤维 1 kg/m³,至检 测时该码头已服役 55 个月.剪力墙顶面标高为 6.00 m(浙江吴淞高程,下同),底面高程为 1.00 m.在 1.30 m,1.80 m,2.30 m,2.80 m,3.30 m,3.80 m,4.30 m,4.80 m,5.25 m 和5.80 m 这 10 个标高处不同深度 的混凝土采用冲击钻进行取粉.每个高程从 3 个相邻位置取样,检测采用 10 个不同深度,每个深度间隔为 7 mm,总计深度为 7 cm(若遇较大石子,则重新选择位置).然后在实验室内将同一高程处的 3 个粉样混合, 用密筛筛除较大颗粒,称量 1.5 g,采用 RCT(Rapid Chloride Test)对混凝土粉样进行分析,得到的电压值转 化为混凝土的质量分数,即为此处的氯离子浓度.

3.2 计算方法

令则

氯离子在混凝土的传输机理采用第二定律分析:

其一般解析解为:

$$(\partial C/\partial t) = D(\partial^2 C/\partial x^2)$$
(3)

其一般解析解为:

$$C(x,t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\beta = 1/(2\sqrt{D \cdot t})$$

$$C(x,t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf}(\beta x)\right]$$

$$\operatorname{erf}(\beta x) = \frac{C_s - C(x,t)}{C_s}$$

再令
$$E(x) = \frac{C_s - C(x,t)}{C_s}, X = \beta x$$
,得到 $\operatorname{erf}(X) = E(x)$ (4)

这样,在已知表面氯离子浓度、不同深度的氯离子浓度及混凝土服役年限等条件下,便可计算出不同深度处氯离子的扩散系数.

为了便于采用上述方法计算不同深度处各点的氯离子扩散系数,计算过程做如下简化:①将现场混凝土 设施第1个取粉区段(即0~7 mm)处的氯离子浓度近似作为表面氯离子浓度 C_s;②每一取粉区段氯离子浓 度作为该区段中点处的氯离子浓度;③计算中将深度 x 值取为该区段中点与第1个取粉区段中点(即 3.5 mm)的垂直距离;④绘制深度-扩散系数关系曲线时,仍以每一取粉区段内中点作为实际深度值^[10].

3.3 计算结果及分析

分别计算 10 个标高处不同深度氯离子扩散系数.氯离子含量-深度关系、氯离子扩散系数-深度关系见图 3.图中氯离子含量为氯离子占混凝土的质量分数.



Fig. 3 Variation of chloride content and diffusivity of concrete at different elevations with depth

从图 3 可见,氯离子扩散系数随深度的 增加而增大.为了定量分析混凝土中氯离子 扩散系数随深度的变化,本文采用相对扩散 系数,即令第 1 个深度(即第 2 个取粉区段 中点 10.5 mm)的扩散系数为 1,其它各深度 的扩散系数对其求相对值,再将这 10 条氯离 子分布曲线的同一深度测点的相对扩散系 数求平均值,得到这 10 条曲线各测点的氯离 子相对扩散系数,计算结果见图 4.

从图 4 可见,相对扩散系数随深度的增加而增大,但增大的趋势随深度增加有所减缓.



Fig. 4 Variation of chloride diffusivity of concrete at different elevations with depth

4 结 语

氯离子扩散系数是表征氯离子侵入混

凝土内部速率的重要参数,研究其在混凝土内部不同深度的变化规律,可用于氯盐环境下混凝土结构的耐久 性评估和寿命预测.根据现场检测结果,海工混凝土结构的氯离子扩散系数随深度的增加而增大,增大速度 逐渐减小.主要原因归结如下:

(1)海洋环境下的混凝土,由于服役期间长期接触海水,水泥充分水化,同时还会与海水中的某些离子 发生反应,生成类似钙钒石之类的不溶物,堵塞了混凝土的孔隙,使得表层(除去磨蚀影响层面)混凝土的孔 隙结构得到优化,从而提高了抵抗海水中有害介质(特别是氯离子)侵蚀的能力;

(2)从电化学理论导出的真实溶液扩散方程,受介质活度系数和浓度的双重影响,离子在介质中的扩散 系数随着浓度的增大而减小. 混凝土内部氯离子浓度随深度的增加而减小,因此,深度越大,扩散系数越大, 即氯离子扩散系数随着深度增加而变大.

参考文 献:

- [1] 金伟良,赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [2] 水中和, 万惠文, 钟 杰. 离子传输与混凝土耐久性[J]. 国外建材科技, 2003, 24(3): 1-3.
- [3] 唐 明,李 晓. 多种因素对混凝土孔结构分形特征的影响研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2005, 21(3): 232-237.
- [4] 邢振贤. 土木工程材料[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2006.
- [5] Tarek Uddin Mohammed, Toru Yamaji, Hidenori Hamada. Chloride Diffusion, Microstructure, and Mineralogy of Concrete after 15 Years of Exposure in Tidal Environment [J]. ACI Materials Journal, 2002, 99(3): 256-263.
- [6] 贾梦秋,杨文胜.应用电化学[M].北京:高等教育出版社,2004.
- [7] 林树昌. 溶液平衡[M]. 北京:北京师范大学出版社, 1993.
- [8] 余天桃. 溶液理论的改革与发展[J]. 化学世界, 2004, 7: 390-392.
- [9] 杨绮琴, 方北虎, 童叶翔. 应用电化学[M]. 广州: 中山大学出版社, 2005.
- [10] Zhang T W, Odd E G. Diffusion Behavior of Chloride Ions in Concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(6): 907-917.