

# 既有水工混凝土氯离子扩散系数的时变模型

张俊芝<sup>1</sup>, 王建泽<sup>1</sup>, 孔德玉<sup>1</sup>, 邹传仁<sup>1</sup>, 黄海珍<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江省钱塘江管理局, 浙江 杭州 310016)

**摘要:** 处于自然含氯环境下的水工混凝土, 承受荷载和氯盐侵蚀等多种因素的作用. 根据钱塘江河口地区的两座既有水闸的闸墩混凝土中氯离子浓度的检测结果, 分析了实际水工混凝土在自然环境下的氯离子侵蚀规律, 得出使用 30 a 的水工混凝土中氯离子最高浓度在距离表面约 2 cm 处; 通过模拟既有水工混凝土并测试氯离子扩散系数, 证实了氯离子扩散系数随时间减小的规律; 基于既有水工混凝土的测试、模拟和 Fick 第二定律, 建立了包括时间、空间和温度影响因素的既有水工混凝土氯离子扩散系数时变模型.

**关键词:** 既有水工混凝土; 氯离子; 扩散系数; 模拟; 时变性

**中图分类号:** TU528.36

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-640X(2010)02-0014-07

氯离子向混凝土中传输的机理十分复杂, 对混凝土的侵蚀是扩散与毛细吸收等各种机理组合的综合结果. Fick 第二定律普遍应用于混凝土中氯离子扩散的研究<sup>[1]</sup>, 但假设材料是均质的、氯离子不与材料发生反应和材料的氯离子扩散系数为恒定的常数等<sup>[2]</sup>. 目前, 计算氯化物的渗入量时, 常采用表观扩散系数反映各种因素对氯离子扩散的影响, 也反映了混凝土对氯化物侵蚀的抵抗能力. 但实际中扩散系数并非恒定常数, 不仅与混凝土组成、内部孔结构的数量和特征及水化程度等内部因素有关, 同时也受到外部因素和时间的影 响. 由于影响因素多, 且各因素之间关系复杂, 目前仍没有建立完整的理论体系. 基于 Fick 第二定律提出了多种扩散修正计算公式<sup>[1,3-4]</sup>, 但由于试验环境不同、参数取值困难或过于复杂等原因, 这些公式很难应用于实际工程.

自然氯盐环境下混凝土的氯离子侵蚀情况与室内试验结论差别较大, 尤其是在距离表面一定深度内的氯离子浓度<sup>[5-6]</sup>, 用 Fick 第二定律计算的扩散系数的离散性很大<sup>[7]</sup>. 水工混凝土所处的自然环境往往湿度大, 暴露在室外, 并同时受其他因素的作用. 完全用室内试验模拟自然环境下的氯离子侵蚀过程, 其误差较大. 实际工程耐久性评估时, 一般进行必要的检测、分析及计算, 其结论反映了实际工程在自然环境下的侵蚀情况, 对耐久性分析与评价有重要的参考意义. 但是, 一次检测的结论只能代表混凝土当前的侵蚀状态, 而研究表明, 氯离子扩散系数随时间增加而降低<sup>[7-8]</sup>. 因此, 如何根据自然环境有限样本得到的检测资料, 预测混凝土中氯离子扩散性能的变化规律, 对深入研究氯离子在混凝土中的扩散行为及实际工程耐久性预测具有十分重要的意义. 本文利用实际工程取得的混凝土中氯离子侵蚀资料, 结合室内模拟试验结论, 分析了自然环境下的氯离子扩散影响因素, 建立了既有水工混凝土氯离子扩散系数的时变模型.

## 1 既有水工混凝土氯离子侵蚀特性

### 1.1 既有混凝土的样本和氯离子浓度的测试

既有水工混凝土的样本, 来源于钱塘江河口区海塘北岸 2 座水闸的闸墩, 处于自然环境下已分别运行

收稿日期: 2009-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50879079); 浙江省科技计划资助项目(2007C23058)

作者简介: 张俊芝(1964-), 男, 江西金溪人, 教授, 博士, 主要从事结构耐久性评价理论及应用研究.

E-mail: jzhang@zjut.edu.cn

37 a(甲水闸,处于河口上游区)和27 a(乙水闸,处于河口下游区).取得的样本芯样直径10 cm,长度为10~20 cm不等(成样的长度视取样时情况确定,但至少10 cm);取样位置是:甲水闸(4孔)从高于底板50~70 cm开始,在下、中和上部(间距50~100 cm)各取1个,5个闸墩共15个;乙水闸(5孔)为底板之上100 cm,于中墩取得6个芯样<sup>[9]</sup>.钱塘江河口地区不同区域的水体中氯离子浓度相差较大,环境的湿度、温度等与杭州市区类似,而潮水涨落每天2次,上溯至甲闸附近<sup>[9]</sup>.

从外侧逐步向芯样内侧,将混凝土芯样切割成1 cm等厚的片状试块,机械压碎后用球磨机研磨成粉末,并通过0.63 mm筛后,置于烘箱内2 h,取出冷却至室温待用.将一定量的试样粉末,分别用去离子水(蒸馏水)配置成100 mL的溶液,并剧烈振荡1~2 min,每份溶液中加入2 mL的ISA(离子稳定剂),其中的粉末质量用电子天平称得(精确到0.001 g).配置1,10和100 mg/L的标准溶液作为酸度计的标定溶液.经比较,氯离子的最长析出时间是48 h<sup>[10]</sup>,故配置的溶液在放置48 h后,用Thermo 720A酸度计测试溶液中的自由氯离子含量.

## 1.2 混凝土中氯离子侵蚀及浓度分布

按上述测试方案,对水闸闸墩混凝土芯样中含氯量进行测试,其中,甲水闸取样15个,乙水闸取样6个,将测得的自由氯离子浓度换算成氯离子与混凝土的质量分数,得出自由氯离子平均浓度随深度变化见图1.图中的侵蚀深度从混凝土外侧起算.各点的自由氯离子浓度的方差(分别以甲闸15个和乙闸6个数值统计)随深度增大而减小,说明内部趋于稳定扩散.

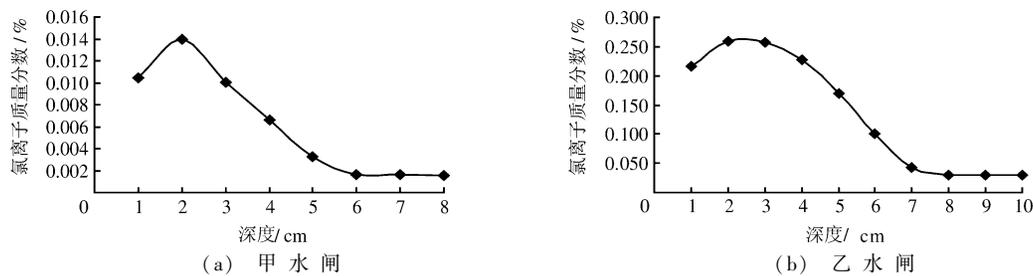


图1 闸墩混凝土中的氯离子浓度均值随深度变化

Fig.1 Means of chloride concentration in pier concrete of sluices along different depths

可见,由于河口区上游感潮水体的含氯浓度不高<sup>[9]</sup>,甲水闸的闸墩混凝土中自由氯离子浓度与乙水闸的混凝土氯离子浓度相差较大,但2个水闸的闸墩混凝土中的自由氯离子浓度均随深度增加而减小;最高浓度并不在混凝土表面,而在距混凝土表面2 cm处,随后呈明显下降趋势,4~5 cm之后氯离子的侵蚀则基本趋于平缓.上述情况也说明,位于浪溅区环境中的混凝土构件,氯离子在混凝土表层的侵入不是扩散作用,而主要是毛细管吸附作用.另外,甲水闸闸墩中部的氯离子浓度较高<sup>[9]</sup>,究其原因是该部位的水位变动频繁,受干湿交替等环境因素影响.

## 2 模拟既有水工混凝土的氯离子扩散系数试验

### 2.1 既有混凝土的模拟及氯离子扩散系数的试验方法

为模拟既有水工混凝土的氯离子侵蚀性能,对上述混凝土芯样的配合比进行了推定.配合比的推定基于分离粗骨料的方法,先测定混凝土中粗骨料的用量,即利用水泥石与骨料之间的界面过渡区是混凝土等水泥基材料中薄弱环节的特点,采用加热、研磨破碎等方法使界面过渡区原有的及新产生的微裂纹扩展,在挤压、摩擦力作用下使粗骨料与砂浆脱开,并通过筛分的方法将两者分离.再用分离的砂浆做盐酸溶解和烧失量的试验,从而推定细骨料用量、水泥用量及水含量<sup>[9]</sup>.

甲、乙两水闸的闸墩均以6个混凝土芯样进行配合比推定,其推定的水灰比平均值分别为0.59:1和0.61:1.为测定与新拌和混凝土配合比之间的差异,根据推定的两闸墩混凝土组分,设计2个新拌混凝土配

合比组分分别是:①甲闸,砂率 31.5%,水泥:粗骨料:细骨料:水=1.00:4.00:1.88:0.59;②乙闸,砂率 29.5%,水泥:粗骨料:细骨料:水=1.00:4.15:1.95:0.61。其中,试验用水泥为潮州 325#水泥,粗骨料最大粒径为 40 mm,砂子为当地中砂,其细度模数为 2.7。根据上述推定方法,推定新拌混凝土的水灰比平均值(6组)分别为 0.66:1 和 0.69:1,相对误差分别为 11.9% 和 13.1%;粗骨料与细骨料的比例(质量比)有一定误差。考虑到本文工程的建造时间很早,执行的标准应是较早的《水工钢筋混凝土结构设计规范(试行)》(SDJ20-78),没有掺加减水剂等外加剂,而且运行时间较长,故利用上述推定方法对既有混凝土配合比推定具有一定的可信度。因此,以上两组分的混凝土分别模拟甲、乙两水闸闸墩混凝土进行氯离子侵蚀试验。

在室内浇注上述两组分的混凝土试件各 3 个,尺寸为 10 cm×10 cm×10 cm,静水养护 28 d 后进行强度试验,以分析氯离子扩散系数与强度的关系;另各浇注 6 个直径为 100 mm、厚 60 mm 的圆盘型混凝土试件,静水养护 28 d 后用交流电桥法做抗氯离子渗透快速试验。交流电阻试验原理是通过测量混凝土试件的电导评定混凝土抵抗氯离子渗透的性能,强度试验与抗氯离子渗透快速试验按照规范进行<sup>[11]</sup>。

## 2.2 模拟的混凝土扩散系数试验结论

用交流电桥法测试上述模拟配合比混凝土的 28 d 龄期试件的氯离子扩散系数,并取 6 块试件的平均值作为每一配合比混凝土的试验结果。经试验:甲闸(水灰比 0.59:1)1~6 组试件的氯离子扩散系数分别为 6.212,6.470,7.319,6.910,5.784 和 5.711 ( $\times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s),平均值为  $6.401 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s;乙闸(水灰比 0.61:1)1~6 组分别为 7.316,7.581,5.569,6.492,6.181 和 6.994 ( $\times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s),平均值为  $6.689 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s。

因为氯离子扩散系数与电导率成正比,而电导率与水灰比成正比,上述两组数据也说明氯离子扩散系数与水灰比成正比。强度测试结论是:模拟的甲水闸混凝土为 21.15 MPa,乙水闸混凝土为 21.78 MPa;与现场芯样混凝土强度测试的平均值相比,模拟的混凝土强度偏低<sup>[9]</sup>。

## 3 既有水工混凝土的氯离子扩散时变模型

### 3.1 混凝土中氯离子扩散模型及影响因素

氯离子的扩散系数最初被认为是一常数,直到 20 世纪 90 年代初,人们才逐渐认识到扩散系数不仅与混凝土的组成、内部孔结构的数量和特征及水化程度等内部因素有关,同时也受到外部因素的影响。影响扩散系数的随机性因素主要包括时间、温度、养护龄期、掺合料的种类和数量等。

水灰比是衡量氯离子侵入的最直接因素。国内外大量的现场实测和试验结果表明,较高的水灰比是导致氯离子过早侵入混凝土并造成钢筋锈蚀的主要原因之一。一般地,水灰比越大,扩散系数越大。温度对于混凝土的耐久性有双重作用:一方面,温度升高使水分蒸发过快,造成表面的孔隙率增大,渗透性增大;另一方面,温度升高可以使内部混凝土的水化速度加快,混凝土的密实性增加,从而降低渗透性。当温度升高时,对既有或硬化混凝土而言,其水化已经充分,第一种作用占主导地位,即混凝土的孔隙率将增大,氯离子扩散系数则相应增大<sup>[7]</sup>。

文献[7]利用 Nernst-Einstein 方程,研究了氯离子扩散系数随温度变化的规律,得到考虑温度影响的扩散系数公式为:

$$D_2 = D_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right) \exp \left[ q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (1)$$

式中: $D_1$  为测量时绝对温度  $T_1$  对应的扩散系数; $D_2$  为所求绝对温度  $T_2$  对应的扩散系数; $q$  为常数,由水灰比确定,水灰比为 0.4,0.5 和 0.6 时分别为 6 000,5 450 和 3 850<sup>[7]</sup>。由此可见,温度对扩散系数的影响较大,温度从 20℃ 增加到 30℃,扩散系数可以增大 1 倍。在此只考虑了平均温度的影响,实际上的氯离子扩散系数随温度变化不仅与环境平均温度有关,而且与昼夜和季节变化引起的温度变化频率、幅值等瞬时温度因素有很大关系。

大量研究表明,混凝土中氯离子扩散系数随时间增加而降低.文献[8]认为氯离子扩散系数的时间依赖性归结为混凝土孔结构的时间依赖性,将氯离子扩散系数随时间增加而降低的现象用幂函数表征,得到寿命为 $t$ 时混凝土的氯离子扩散系数为<sup>[8]</sup>:

$$D(t) = D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^a \quad (2)$$

式中: $a$ 为扩散系数的时间依赖性常数,与胶凝材料的种类和环境条件有关,但与水胶比无关; $t_0$ 为混凝土养护龄期; $D_0$ 为参考期(一般为28 d)扩散系数.

综上所述,对氯离子扩散系数的准确评价应同时考虑时间、温度、水灰比、掺合料和施工养护等因素.在现有研究水平的基础上,应以其中几种因素为主来确定扩散系数.在考虑氯离子扩散系数与时间、空间、温度和深度的依赖性基础上,可建立如下的扩散系数时变模型<sup>[7]</sup>:

$$D(x, t) = D_0 f(x) g(t) \exp \left[ q \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3)$$

式中: $D_0$ 为参考期扩散系数; $f(x)$ 为扩散系数对渗透深度依赖性函数,可由所测数据拟合得到; $g(t)$ 为扩散系数对暴露时间依赖性函数,由所测数据拟合得到; $q$ 为常数,由水灰比确定<sup>[7]</sup>;  $T$ 为测试时的绝对温度; $T_0$ 为测试参考期扩散系数时的绝对温度.

### 3.2 基于实测自由氯离子浓度的扩散系数

饱和溶液中氯离子的扩散过程被视为稳定,当混凝土处于水饱和状态时,氯离子主要通过离子的扩散作用侵入混凝土,扩散过程满足 Fick 第二定律.设扩散系数为 $D_{f_2}$ ,氯离子扩散是从表面向半无限空间进行,其边界条件为 $C(0, t) = C_s$ ,  $C(x, 0) = C_0$ ,则随距离混凝土表面的深度 $x$ (m)和扩散(暴露)时间 $t$ (s)变化的扩散系数为<sup>[2]</sup>:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{f_2}t}} \right] \right\} \quad (4)$$

式中: $C_0$ 为混凝土内初始氯离子浓度(%); $C_s$ 为混凝土暴露表面的氯离子浓度(%),等于暴露环境介质的氯离子浓度; $\operatorname{erf}(\cdot)$ 为误差函数; $D_{f_2}$ 为 Fick 第二定律的扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

目前的研究结论表明,混凝土内部的扩散符合 Fick 第二定律<sup>[2,4]</sup>.以上述两水闸的既有闸墩各混凝土芯样为对象,以稳定扩散起点(即最高氯离子浓度处)浓度为暴露环境介质的氯离子浓度 $C_s$ ,并取10 cm之前的最小氯离子浓度为混凝土中的氯离子初始浓度 $C_0$ .甲、乙两水闸的闸墩混凝土的计算扩散系数时间分别为37和27 a.因为在不同深度处,式(4)中除 $D_{f_2}$ 外均已知,故可用(4)式计算各混凝土芯样不同深度的氯离子扩散系数,取计算平均值.结果表明,计算得到的扩散系数随侵蚀深度的加深而增大,用乘幂次能很好地拟合,其相关系数均大于0.99.其中,甲水闸闸墩混凝土的氯离子扩散系数与侵蚀深度的关系为:

$$D_1(x) = 0.847 2x^{0.373 4} \quad (5)$$

乙水闸闸墩混凝土氯离子扩散系数与侵蚀深度的关系为:

$$D_2(x) = 0.874 1x^{0.272 3} \quad (6)$$

式中: $x$ 为距离表面的深度(m), $D(x)$ 为 Fick 第二定律的扩散系数( $10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ ).

公式(3)中的 $f(x)$ ,对于甲水闸的闸墩混凝土有 $f_1(x) = b_1 x^{0.343 7}$ ,对于乙水闸的闸墩混凝土有 $f_2(x) = b_2 x^{0.272 3}$ ,其中的 $b_1$ 和 $b_2$ 是扩散系数对渗透深度的依赖常数.

多数研究得出的混凝土氯离子扩散系数比上述计算的扩散系数大1个数量级.考虑到本试验所用的试样是分别使用了37和27 a的既有混凝土,而氯离子扩散系数是随时间减小的,故上述结论是可信的.

### 3.3 结合模拟试验与实测值的既有水工混凝土氯离子扩散系数的时变模型

由于根据既有混凝土中实际浓度计算得到的氯离子扩散系数已经考虑了时间因素的影响,为此需对比试验研究的28 d混凝土试件的扩散系数,则可得到既有混凝土氯离子扩散系数的时变模型.

按上述模拟试验结论,模拟甲水闸闸墩的混凝土试件28 d的平均氯离子扩散系数为 $6.401 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ ,

而已运行 37 a 的甲水闸闸墩既有混凝土的氯离子扩散系数的均值为  $1.544 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  (以 6 cm 前均值计算), 则由式(2)可得, 扩散系数的时间依赖性常数为 0.602 8, 所以式(2)变为:

$$D_1(t) = D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^{0.6028} \quad (7)$$

同样, 根据模拟乙水闸闸墩混凝土的试件 28 d 的平均氯离子扩散系数为  $6.689 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , 而已运行 27 a 的乙水闸的既有闸墩混凝土的氯离子扩散系数的均值为  $2.477 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  (以 6 cm 前均值计算), 可类似地得到乙水闸混凝土的氯离子扩散系数的时间依赖性常数为 0.562 1, 则对乙闸而言, 式(2)可表示为:

$$D_2(t) = D_0 \left( \frac{t_0}{t} \right)^{0.5621} \quad (8)$$

式(7)和(8)表示的是两水闸既有混凝土扩散系数与扩散(暴露)时间的关系; 而式(5)和(6)表示的是两水闸的闸墩混凝土氯离子扩散系数与侵蚀深度的关系。

根据上述试验中推定的两水闸的闸墩混凝土的配合比及文献[7]的式(3)和参数  $q$ , 并考虑到模拟试验测试时的绝对温度为 293 K, 则甲水闸闸墩混凝土的时变氯离子扩散系数计算公式为:

$$D_1(x, t) = 6.401 b_1 x^{0.3734} \left( \frac{28}{t} \right)^{0.6028} \exp \left[ 4.010 \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (9)$$

结合式(5), 如以取样时已运行 37 a (即  $t_1 = 37 \times 365 \text{ d}$ ) 且服役期平均温度为 293 K 计算, 则有:

$$D_1(x, t_1) = 6.401 b_1 x^{0.3734} \left( \frac{28}{37 \times 365} \right)^{0.6028} \exp \left[ 4.010 \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{293} \right) \right] = 0.8472 x^{0.3734}$$

计算得到扩散系数对渗透深度依赖常数  $b_1 = 5.4871$ , 则式(9)为:

$$D_1(x, t) = 261.7807 x^{0.3734} t^{-0.6028} \exp \left[ 4.010 \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (10)$$

式中:  $D_1(x, t)$  为考虑时间等影响因素的甲水闸的闸墩混凝土氯离子扩散系数 ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ );  $x$  为距离混凝土表面的距离 (m);  $t$  为扩散(暴露)时间 (d);  $T$  为测试时的绝对温度 (K)。

类似地, 可得  $b_2 = 3.5289$ , 乙水闸的闸墩混凝土的时变氯离子扩散系数计算式为:

$$D_2(x, t) = 153.6201 x^{0.2723} t^{-0.5621} \exp \left[ 3.690 \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (11)$$

式中:  $D_2(x, t)$  为考虑时间等影响因素的乙水闸的闸墩混凝土氯离子扩散系数 ( $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ); 其它符号同式(10)。

式(10)和(11)分别为甲、乙两水闸的闸墩混凝土, 在自然环境下考虑时空因素和温度影响的氯离子扩散系数的计算式, 反映了不同深度、不同温度环境下混凝土中氯离子的扩散特性。图 3(a) 为当前时刻(已使用 37 a)甲闸墩混凝土氯离子扩散系数随温度与深度的变化趋势; 图 3(b) 为测试温度 293 K 时, 乙闸墩混凝土氯离子扩散系数随时间与深度的变化趋势(并与甲闸当前时刻扩散系数对比)。

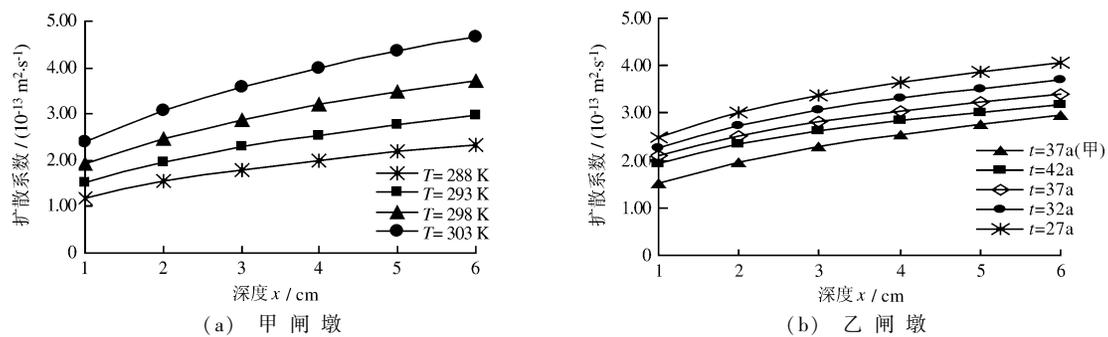


图 3 混凝土氯离子扩散系数随深度变化

Fig. 3 Diffusion coefficients in pier concrete of sluice along depths

从上述分析中可知,温度相差 10 ℃ 时,相同暴露时间及相同深度处的氯离子扩散系数相差 60% 左右,温度越高,扩散系数越大;而由于侵蚀环境和暴露时间不同,相同深度与温度时,尽管混凝土的水灰比近似,但当前时刻乙水闸(处于钱塘江河口地区下游,环境水体含盐浓度高)的闸墩混凝土中氯离子扩散系数大于甲水闸。

另外,按照上述时变公式,如果乙水闸运行到 37 ~ 42 a,其闸墩混凝土中氯离子的扩散系数要低于当前时刻,但此时仍比甲水闸的相同深度处的扩散系数高。这既反映了水灰比(甲水闸的水灰比小)的影响,也反映了环境对扩散系数的影响(乙水闸的环境水体氯盐浓度高)。

由于交流电桥法测试存在的固有误差,测得的模拟混凝土的氯离子扩散系数与其它方法存在一定的差异。在进一步研究中,将采用自然浸泡扩散法等较精确的方法测量试验混凝土氯离子的扩散系数,以揭示既有混凝土氯离子扩散性能与时间及空间之间的关系。

## 4 结 语

本文根据钱塘江河口地区含氯环境下的既有水工混凝土中氯离子侵蚀深度及浓度,并结合模拟试验得出:

(1)处于自然环境下使用 30 a 左右的水工混凝土中氯离子浓度,在距离表面约 2 cm 处最高,之后有较明显的下降趋势,4 ~ 5 cm 后氯离子侵蚀则基本趋于平缓。

(2)模拟的既有水工混凝土,在龄期较短时测试的氯离子扩散系数比既有水工混凝土大,证实了氯离子扩散系数是随时间减小的一般结论。

(3)结合既有水工混凝土的测试与模拟结论,提出了建立包括时间、空间和温度影响因素的扩散系数时变模型方法,并给出了背景工程基于 Fick 第二定律的扩散系数时变模型。

(4)在已有研究成果的基础上,结合实测混凝土中氯离子浓度建立的扩散系数时变理论模型,还有待更多相似环境下的实际工程和试验模拟的进一步验证。

## 参 考 文 献:

- [1] LIANG Ming-te, LIN Li-hsien, LIANG Chih-hsin. Service life prediction of existing reinforced concrete bridges exposed to chloride environment[J]. ASCE, Journal of Infrastructure Systems, 2002, 8(3): 76-85.
- [2] 金伟良,赵羽习. 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))
- [3] 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. (YU Hong-fa, SUN Wei, MA Hai-yan, et al. Diffusion equations of chloride ion in concrete under the combined action of durability factors[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(3): 240-247. (in Chinese))
- [4] 孟宪强,王显利,王凯英. 海洋环境混凝土中氯离子浓度预测的多系数扩散方程[J]. 武汉大学学报(工学版),2007,40(3): 57-60, 92. (MENG Xian-qiang, WANG Xian-li, WANG Kai-ying. A multi-coefficient diffusion equation for predicting chloride ions concentration of concrete in marine environment[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2007, 40(3): 57-60, 92. (in Chinese))
- [5] 范宏,赵铁军,徐红波. 码头混凝土中的氯离子侵入研究[J]. 水运工程,2006(4): 49-53. (FAN Hong, ZHAO Tie-jun, XU Hong-bo. Chloride ingress in concrete of port structures[J]. Port & Waterway Engineering, 2006(4): 49-53. (in Chinese))
- [6] 李颖,田双珠,朱崇诚. 港口水工建筑物中氯离子分布规律的研究[J]. 水道港口,2004,25(增刊): 103-107. (LI Ying, TIAN Shuang-zhu, ZHU Chong-cheng. Study on distribution law of chloride ions in hydraulic structures[J]. Journal of Waterway and Harbor, 2004, 25(Suppl): 103-107. (in Chinese))
- [7] AMEY S L, JOHNSON D A, MILTENBERGER M A, et al. Predicting the service life of concrete marine structures: an environmental methodology[J]. ACI, Structural Journal, 1998, 95(2): 205-214.

- [8] MANGAT P S, MOLLOY B T. Prediction of long term chloride concentration in concrete[J]. *Materials and Structure*, 1994, 27(6): 338-346.
- [9] 王建泽. 既有混凝土的氯离子侵蚀及模拟试验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008. (WANG Jian-ze. Chloride ion erosion and simulated test study of existing concrete[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2008. (in Chinese))
- [10] 张俊芝, 王建泽, 孔德玉, 等. 水工混凝土氯离子侵蚀及扩散系数的随机模型[J]. *人民长江*, 2008, 39(11): 105-108. (ZHANG Jun-zhi, WANG Jian-ze, KONG De-yu, et al. Chloride ions' invasion and stochastic model of diffusion coefficient for existing hydraulic concrete[J]. *Yangtze River*, 2008, 39(11): 105-108. (in Chinese))
- [11] DL/T 5150-2001, 水工混凝土试验规程[S]. (DL/T5150-2001, Test code for hydraulic concrete[S]. (in Chinese))

## Time variation model of chloride ions' diffusion coefficient for existing concrete

ZHANG Jun-zhi<sup>1</sup>, WANG Jian-ze<sup>1</sup>, KONG De-yu<sup>1</sup>, ZOU Chuan-ren<sup>1</sup>, HUANG Hai-zhen<sup>2</sup>

- (1. *College of Architecture & Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China*;  
2. *Management Bureau of Qiantang River, Hangzhou 310016, China*)

**Abstract:** The hydraulic concrete structures under natural chloride environment are subjected to action of nature environment including loads and chloride invasion. Based on test results for chloride concentration in pier concrete of two existing sluices at the estuary of the Qiantang River, the chloride erosion rule of actual hydraulic concrete under the natural environment is analyzed. Analysis results show that the maximum chloride concentration in hydraulic concrete after 30 years is located 2 cm in depth behind concrete surface. The existing concrete of the two piers is simulated, and chloride diffusion coefficients are tested, and the rule that chloride diffusion coefficients decrease with the increase of used time is confirmed. According to the results of test and experimental simulation for the existing concrete, a time variation model of chloride diffusion coefficients for existing hydraulic concrete including influencing factors of time and space and temperature is established on the basis of the Fick's second law.

**Key words:** existing hydraulic concrete; chloride; diffusion coefficient; simulation; time variation