

多因素作用下钢筋混凝土构件氯离子扩散系数模型

滕海文^{a,b}, 舒正昌^a, 黄颖^a, 霍达^{a,b}

(北京工业大学 a. 建筑工程学院; b. 城市与工程安全减灾省部共建教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要:通过对钢筋混凝土氯离子侵蚀机理的分析,在 Fick 第二扩散定律基础上,建立了综合考虑水灰比、湿度、时间、温度、混凝土材料对氯离子结合作用等多因素作用下的氯离子侵蚀模型,并给出了考虑边界条件的侵蚀模型数学解。通过对长期现场暴露试验数据分析,验证了该侵蚀模型的有效性和可靠性。与传统的 Fick 第二扩散定律模型对比并分析得:该模型不仅能反映结构实际受氯盐侵蚀的发展趋势和混凝土不同深度处的氯离子浓度,而且能预测不同时期钢筋处的氯离子含量和钢筋开始锈蚀时间。

关键词:侵蚀; 扩散系数; 多因素; 钢筋混凝土构件

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2011)01-0012-05

Chloride Ion Diffusion Coefficient Model of R. C. Elements under Multiple Factors

TENG Hai-wen^{a,b}, SHU Zheng-chang^a, HUANG Ying^a, HUO Da^{a,b}

(a. College of Architecture and Civil Engineering; b. Key Lab of Urban Security and Disaster Engineering, MOE, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China)

Abstract: Based on the analysis of chloride ion-induced erosion mechanism of reinforced concrete and the Fick's second law, a multi-factor model of the chloride ion erosion is established. In this model, the influences of water-cement ratio, humidity, time, temperature, and chloride ion binding capacity of concrete are taken into consideration, and the mathematic solution to the new model is provided by considering the boundary conditions. The new model is verified by analyzing the long-term exposed experiment data. Compared with the traditional model of Fick's second law, the model can indicate the development trend of the structure eroded by chloride and the chloride ion concentration in different depth, and at the same time, it can predicate the chlorine ion concentration on rebar surface in different corrosion periods and the initiation corrosion time of reinforcement.

Key words: erosion; diffusion coefficient; multiple factors; R. C. elements

影响混凝土结构耐久性的因素中,钢筋锈蚀是最主要的原因之一,而钝化膜破坏是钢筋锈蚀的“元凶”。在无杂散电流环境中,混凝土中性化和钢筋表面有一定浓度的游离 Cl⁻ 是导致钢筋钝化膜破坏的

2 个主要因素^[1],通常认为后者即氯离子侵蚀引起的钢筋锈蚀最为直接、严重和普遍。

混凝土结构在氯盐环境下的使用寿命取决于混凝土的氯离子渗透性能,而氯离子扩散系数是反映

收稿日期:2010-06-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50808005);国家科技支撑计划项目(2006BAJ27B04);北京市自然科学基金重大项目(8100001)

作者简介:滕海文(1974-),女,博士,副教授,主要从事结构耐久性分析、结构损伤识别与维修加固研究,(E-mail) tenghaiwen@bjut.edu.cn.

混凝土抗氯离子渗透性的主要指标。在常规的 Fick 扩散方程中假定氯离子扩散系数 D 为常量,这与实际情况并不吻合。由于混凝土水化过程需要经过很长时间才能完成,因此 D 是一个随时间、氯离子浓度等因素变化的函数。余红发^[2]在 Fick 定律基础上,提出了综合考虑氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性和结构微缺陷影响的实际混凝土氯离子扩散新方程。吴相豪^[3]建立了综合考虑混凝土氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性、水灰比和应力状态影响的新扩散方程。

尽管目前对多因素作用下的氯离子侵蚀模型有一定研究,但仍然存在许多问题,如考虑的因素相对简单,或是在某些特定条件下的研究;或是需确定的参数多,其实用性可操作性有待探讨;或方程中引入的参数本身就是一个难以确定的变量,参数值的准确性有待探讨等。基于此,该文在 Fick 第二定律基础上建立了综合考虑水灰比、湿度、时间、温度、混凝土材料、对氯离子结合作用等普遍因素作用下的氯离子侵蚀模型,给出了考虑边界条件的侵蚀模型数学解并采用实测数据进行了验证。

1 氯离子扩散新模型及其数学解

1.1 氯离子侵入混凝土的现有模型

一般认为在混凝土中氯离子的扩散遵循 Fick 第二定律,并采用以下假设:1)混凝土是半无限均匀介质;2)氯离子扩散时不与混凝土材料结合;3)氯离子扩散系数 D 是 1 个常数及 2 个边界条件下确定的: $t = 0$ 时 $C_x = 0, 0 < x < \infty$; $x = 0$ 时, $C_x = C_s, 0 < t < \infty$ 。Fick 第二定律可表示为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

其数学解为:

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

式中: C_x 为距混凝土表面 x 处的氯离子浓度; C_s 为混凝土表面的氯离子浓度; x 为距离构件表面的深度; t 为曝露时间; $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} \cdot du$ 。

1.2 考虑多因素作用下的有效氯离子扩散系数

1.2.1 水灰比的影响 氯离子在混凝土中的扩散主要受水泥石毛细孔的影响,而水泥石的毛细孔是混凝土水灰比的函数,所以水灰比对混凝土扩散系数的影响占有主要地位,随水灰比的降低扩散系数减小^[4]。但由于扩散系数与水灰比的关系比较复

杂,目前没有建立统一的公式。该文以标准养护 28d 试件实测的氯离子扩散系数作为参照氯离子扩散系数 D_{28} ,反映结构水灰比的不同。考虑到湿度因素的影响, D_{28} 建议采用 ASTM C1202 或 NEL 渗透试验方法测得^[5-6],因为这 2 种测试方法在测试前对试件进行饱水或饱盐处理,相对湿度达到 100%。

1.2.2 相对湿度的影响 氯离子扩散需要在连续的水通道内进行,而相对湿度的大小影响混凝土内部水通道的尺寸和数量,因此氯离子在混凝土中的扩散速度随相对湿度的降低而减小,并存在临界相对湿度。考虑相对湿度因素的氯离子扩散系数计算公式为^[7]:

$$D_h = D_{28} \cdot \left(1 + \frac{(1-h)^4}{(1-h_c)^4} \right)^{-1} \quad (3)$$

D_h 为相对湿度为 h 时的氯离子扩散系数; h 为混凝土中的相对湿度; h_c 为临界相对湿度,一般取 75%。

1.2.3 时间因素的影响 随着时间的延续,水泥水化程度越高,则混凝土的密实度越高,从而阻碍氯离子的扩散。研究表明氯离子扩散系数与时间的关系可用幂函数规律描述^[8-9],即:

$$D_t = D_{28} \cdot \left(\frac{t_{28}}{t} \right)^m \quad (4)$$

式中 D_t 为 t 时间的扩散系数; m 为时间衰减系数。

时间衰减系数 m 与混凝土材料有关,已有研究成果表明^[10],对于普通混凝土 m 值在 0.25 左右,对于掺粉煤灰和矿渣时的 m 值在 0.6 左右。

1.2.4 温度因素的影响 温度对扩散系数有显著的影响,扩散系数随着温度的上升而变大^[11],同时结合性能又随着温度的升高而降低。施惠生等^[12]研究指出:40℃时测得的扩散系数值为 10℃时的 3~4 倍。北美 Life365^[10]也给出了温度对扩散系数影响的计算公式,并且与施惠生研究结果基本一致,该文采用北美 Life365 给出的计算公式

$$D_T = D_{28} \cdot \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{28}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5)$$

D_T 为温度 T 时的扩散系数; T_{28} 为养护 28 d 时的绝对温度,一般取 293 K; U 为扩散过程的激活能量,取 35 000 J/mol; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

通过以上分析,得到同时考虑上述影响因素的有效氯离子扩散系数 D_F ^[13]:

$$D_F = D_{28} \cdot \left(1 + \frac{(1-h)^4}{(1-h_c)^4} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{t_{28}}{t} \right)^m \cdot \exp \left[\frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{28}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (6)$$

1.3 考虑氯离子结合作用的自由氯离子浓度 C_f

氯离子在侵入混凝土的过程中与混凝土材料结

合,一部分被化学结合生成新的水化物,一部分被物理吸附,从而降低了氯离子在混凝土中的扩散速度,也减少了到达钢筋表面并积累的数量。P. Sandbesg^[14]、T. U. Mohammed^[15]、东南大学和南科院等分别通过在实验室环境检测及长期暴露试验得出总氯离子与自由氯离子之间是线性关系的结论,因此采用线性关系^[16],即:

$$C_f = \alpha \cdot C \quad (7)$$

C 为 x 处总氯离子浓度; C_f 为 x 处自由氯离子浓度; α 为氯离子结合系数。

对于 α 的取值,综合美国联邦公路管理局、东南大学、南科院、日本港湾研究所及金祖权^[17]研究成果及基础上,取 $\alpha = 0.85$ 。

1.4 同时考虑多因素的氯离子扩散新模型及其数学解

1.4.1 新模型的推导

由于:1)侵入混凝土的氯

$$C = C_s \left| \frac{1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{D_{28} \cdot t_{28}^m \cdot \alpha \cdot \left(1 + \frac{(1-h)^4}{(1-h_c)^4}\right)^{-1} \cdot \exp\left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{28}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot t^{1-m}}}{(1-m)}}}{1-m} \right| \quad (10)$$

式中: $t_{28} = 28 \text{ d}$; $\alpha = 0.85$; $h_c = 75\%$; $U = 35000 \text{ J/mol}$; $R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; $T_{28} = 293 \text{ K}$; 对于普通混凝土 $m = 0.25$, 掺粉煤灰和矿渣时 $m = 0.6$;

由式(10)可以看出,对于混凝土结构,其 D_{28} 为定值,所以氯离子的侵蚀作用主要与混凝土表面的氯离子浓度 C_s 、侵蚀深度 x 、侵蚀时间 t 、温度 T 、相对湿度 h 有关,该氯离子扩散模型更符合实际情况。

2 新模型的验证

M. D. A. Thomes 和 P. B. Bamforth^[18]进行了长期现场暴露试验。实验制作了普通混凝土、粉煤灰混凝土试件,试件水灰比分别为 0.66、0.54,并于 1987 年暴露在英国东南沿海的浪溅区,实验过程中每种构件测试了 6 组数据,即暴露 6 个月、1 a、2 a、3 a、6 a、8 a 时不同深度的氯离子含量。通过新方程式(10),由第一组实验数据(暴露 6 个月时的氯离子含量)拟合得到构件的参照氯离子扩散系数 D_{28} 和混凝土表面的氯离子浓度 C_s ,对于普通混凝土拟合得: $D_{28} = 17.87 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_s = 0.35\%$; 对于粉煤灰混凝土拟合得: $D_{28} = 8.35 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, $C_s = 0.42\%$ 。将拟合值 D_{28} 和 C_s 代入公式(10)中,可得暴露时间为 1 a、2 a、3 a、6 a、8 a 时的新模型预测曲线,并与 Fick 第二定律的预测曲线进行了对比,分别如图 1-2 所示。

离子中只有自由氯离子参与钢筋的锈蚀反应;2)由式(6)知,氯离子有效扩散系数 D_F 与深度 x 无关。则式(1)可改写为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \quad (8)$$

式中 D_F 为考虑多因素的有效氯离子扩散系数。

将式(6)、(7)代入式(8)中得到同时考虑水灰比、湿度、时间、温度、氯离子结合作用的氯离子扩散理论模型:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{28} \cdot t_{28}^m \cdot \left(1 + \frac{(1-h)^4}{(1-h_c)^4}\right)^{-1} \cdot \exp\left[\frac{U}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{28}} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot t^{-m} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

1.4.2 新模型的数学解 对于方程(9),边界条件是: $t = 0$ 时 $C_x = 0$, $0 < x < \infty$; $x = 0$ 时, $C_x = C_s$, $0 < t < \infty$ 。则方程(9)的数学解为:

残差(J)和决定系数(R^2)是评价曲线精度的 2 个重要指标。残差越小,决定系数越接近于 1,表示曲线精度越高,拟合效果越好,若决定系数为负值,则表示该曲线拟合程度越差,不能使用。根据误差分析,分别计算新方程预测模型与 Fick 第二定律的预测模型的残差及决定系数,评定 2 模型的可靠度及精度,如表 1 所示。

由图 1-2 可见,除了在混凝土近表面由于取样误差导致结果有偏差外,新理论模型与实验数据基本一致。尤其是当混凝土深度大于 25 mm 时,该模型能很好反映结构实际受氯盐侵蚀的发展趋势和氯离子浓度,而 Fick 定律的预测曲线与实测值相差较大。由表 1 可以看出,当侵蚀时间小于 3 a 时,对于普通混凝土,新模型与 Fick 定律精度接近,但对于粉煤灰混凝土,新模型精度远远大于 Fick 定律。随着侵蚀时间得增长,当侵蚀时间超过 3 a 时,无论是普通混凝土还是粉煤灰混凝土,Fick 定律预测误差很大,已经不能用来预测氯离子的侵蚀情况,但该文提出的基于多因素作用下的新模型精度较高,满足预测的要求。因此,无论在预测不同深度混凝土中氯离子含量,还是在预测氯离子侵蚀随时间的发展情况,该模型均具有较好的精度和可靠性。

3 结语

该文综合考虑了水灰比、湿度、时间、温度、混凝

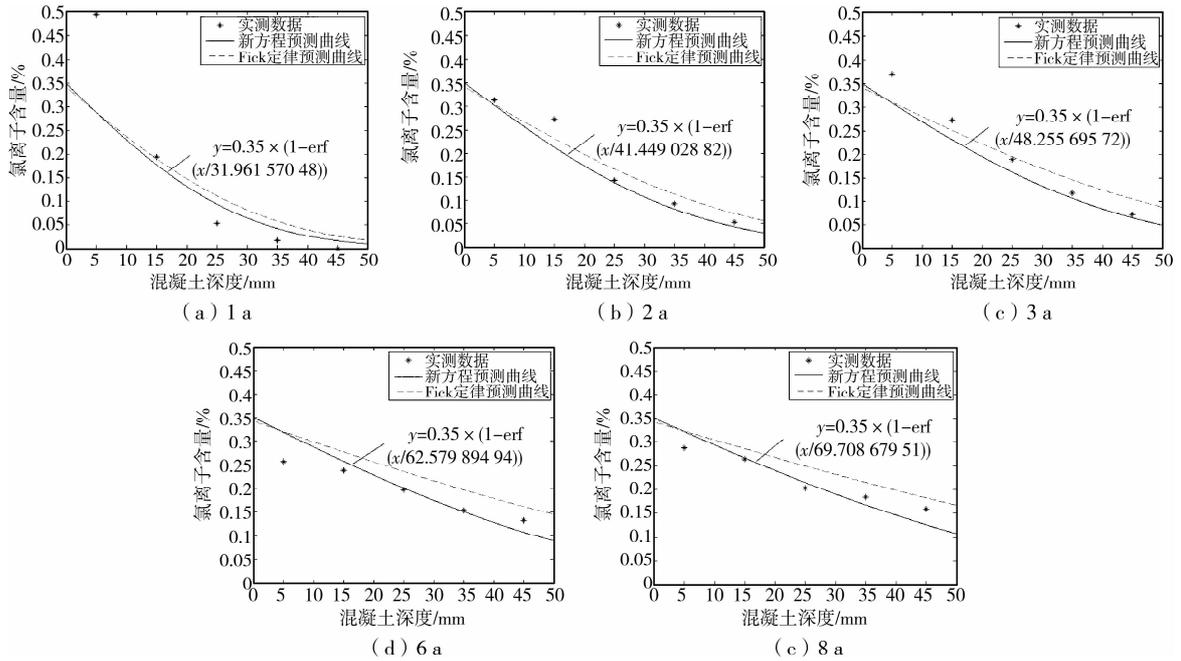


图 1 不同暴露时间下氯离子浓度及不同模型方程的验证曲线(普通混凝土)

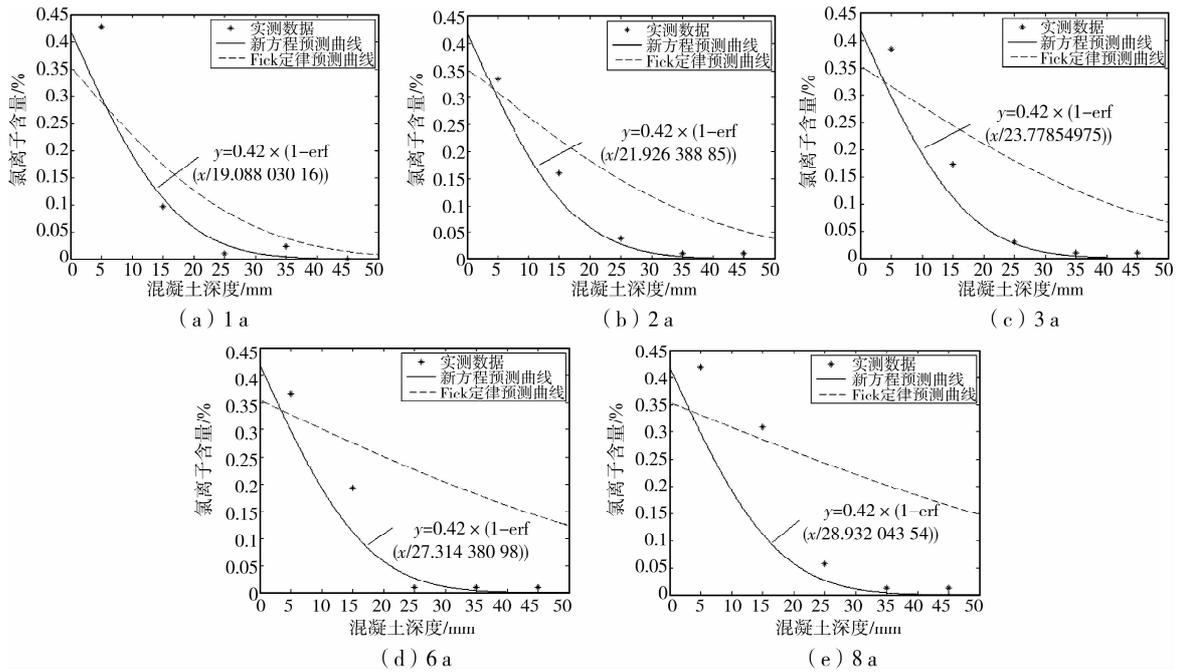


图 2 不同暴露时间下氯离子浓度及不同模型方程的验证曲线(粉煤灰混凝土)

表 1 不同模型的预测精度

时间	普通混凝土				粉煤灰混凝土			
	残差 J		决定系数 R ²		残差 J		决定系数 R ²	
	Fick 定律	新模型	Fick 定律	新模型	Fick 定律	新模型	Fick 定律	新模型
6 个月	1.06E-04	7.70E-05	0.997 9	0.998 5	0.002 0	5.71E-05	0.965 2	0.999 0
1 a	0.048 8	0.045 5	0.714 8	0.734 2	0.031 4	0.017 3	0.759 0	0.866 9
2 a	0.003 1	0.003 9	0.938 6	0.923 0	0.024 9	9.04E-04	0.679 3	0.988 4
3 a	0.005 9	0.006 4	0.897 4	0.888 6	0.055 9	0.006 1	0.480 7	0.943 4
6 a	0.009 8	0.004 8	0.129 7	0.670 2	0.101 8	0.006 7	0.008 0	0.934 3
8 a	0.005 4	0.002 6	0.551 5	0.784 0	0.102 0	0.021 2	0.288 7	0.852 3

土材料对氯离子结合作用,建立了考虑多因素的氯离子侵蚀计算模型,并给出了新模型数学解。通过长期的现场暴露试验数据,对该文提出的基于多因素作用新模型的准确性进行了验证,该模型无论在预测不同深度混凝土中氯离子含量,还是在预测氯离子侵蚀随时间的发展情况,均具有较好的精度和可靠性。

参考文献:

- [1] 张誉,蒋利学. 混凝土结构耐久性概论[M]. 上海:上海科学技术出版社,2003.
- [2] 余红发,孙伟. 混凝土氯离子扩散理论模型[J]. 东南大学学报:自然科学版,2006,36(S2):68-76.
YU HONG-FA, SUN WEI. Model reserch on chlorine ion diffusion in concretes [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2006, 36(S2): 68-76.
- [3] 吴相豪,李丽. 海港码头混凝土构件氯离子浓度预测模型[J]. 上海海事大学学报,2006,27(1):17-20.
WU XIANG-HAO, LI LI. Prediction model of chloride ion concentration at concrete element in harbor dock [J]. Journal of Shanghai Maritime University,2006,27(1):17-20.
- [4] SANG-HUN HAN. Influence of diffusion coefficient on chloride ion penetration of concrete structure [J]. Construction and Building Materials, 2007, 21: 370-378.
- [5] 杨进波, FOLKER H WITTMANN, 赵铁军, 等. 混凝土氯离子扩散系数试验研究[J]. 建筑材料学报,2007,10(2):223-229.
YANG JIN-BO, FOLKER H WITTMANN, ZHAO TIE-JUN, et al. Experimental research of chloride diffusion coefficient in concrete[J]. Journal of Building Materials,2007,10(2):223-229.
- [6] 刘志勇,孙伟. 基于饱海水电阻率的海工混凝土氯离子扩散系数测试方法的试验研究[J]. 混凝土,2005(4):26-29.
LIU ZHI-YONG, SUN WEI. Research on rapid testing method for chloride diffusion coefficient of marine concrete saturated with seawater based on electrical resistivity measurement [J]. Concrete, 2005(4): 26-29.
- [7] BITARAF M, MOHAMMADI S. Analysis of chloride diffusion in concrete structures for prediction of initiation time of corrosion using a new meshless approach [J]. Construction and Building Materials 2008,22:546-556.
- [8] TANG LUPING, JOOST GULIKERS. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete [J]. Cem Concr Res, 2007,37(4):589-595.
- [9] HA-WON SONG, HYUN-BO SHIM. Service life prediction of repaired concrete structures under chloride environment using finite difference method [J]. Cement&Concrete Composites,2009, 31:120-127.
- [10] Life-365 Service Life Prediction Modle [CP/OL]. <http://www.life-365.org/download.html>.
- [11] TAKURO MATSUMURA, KOJI SHIRAI, TOSHIARI SAEGUSA. Verification method for durability of reinforced concrete structures subjected to salt attack under high temperature conditions [J]. Nuclear Engineering and Design,2008,238:1181-1188.
- [12] 施惠生,王琼. 混凝土中氯离子迁移的影响因素研究[J]. 建筑材料学报,2004.7(3):286-290.
SHI HUI-SHENG, WANG QIONG. Research on the factors influencing on the chloride ingress in concrete [J]. Journal of Building Materials, 2004,7(3): 286-290.
- [13] 刘荣桂,陈妤,颜庭成. 氯盐环境条件下预应力混凝土氯离子侵蚀模型研究[J]. 混凝土,2006(9):1-4.
LIU RONG-GUI, CHEN YU, YAN TING-CHENG. Research to chloride ion erosion model for prestressed concrete in chloride environment [J]. Concrete, 2006(9): 1-4.
- [14] PAUL SANDBERG. Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment [J]. Cement and Concrete Research, 1999,29:473-477.
- [15] MOHAMMED T U, HAMADA H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete [J]. Cement and Concrete Research,2003,33:1487-1490.
- [16] QIANG YUAN, CAIJUN SHI. Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment-a review [J]. Constr Build Mater,2009,23, 1-13.
- [17] 金祖权,孙伟,赵铁军,等. 在不同溶液中混凝土对氯离子的固化程度 [J]. 硅酸盐学报. 2009,37(7):1068-1072.
JIN ZU-QUAN, SUN WEI, ZHAO TIE-JUN. Chloride binding in concrete exposed to corrosive solutions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(7): 1068-1072
- [18] THOMAS M D A, BAMFORTH P B. Modeling chloride diffusion in concrete-effect of fly ash and slag [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 487-495.