

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2015.04.007



孔隙分形修正的混凝土中氯离子扩散系数

冯庆革^{1a}, 梁正义^{1a}, 郭建强², 李浩璇^{1b}

(1. 广西大学 a. 环境学院, 广西高校环境保护重点实验室; b. 材料科学与工程学院, 南宁 530004;
2. 广西壮族自治区环境保护厅, 南宁 530028)

摘要:在已有的氯离子扩散理论和孔隙分形理论的基础上, 提出小孔的孔轴线分形维数表征氯离子扩散的曲折度、大孔的孔表面分形维数修正孔隙率, 并推导得到基于孔隙分形修正的氯离子扩散系数模型。通过分析龄期为 14 d 和 28 d 不同配比混凝土的基于孔隙分形的氯离子扩散系数模型的计算结果和快速氯离子扩散试验 (ASTM C1202) 电通量, 发现两者之间有良好的线性关系。采用基于孔隙分形修正的氯离子扩散系数代入 Fick 第二定律的解析解, 对试验后各组混凝土中不同扩散深度的氯离子浓度进行拟合, 计算结果与实测值吻合情况较好。

关键词:混凝土; 分形维数; 扩散系数; 氯离子

中图分类号: TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2015)04-0051-08

Chloride diffusion coefficient modified by pore fractal theory in concrete

Feng Qingge^{1a}, Liang Zhengyi^{1a}, Guo Jiangqiang², Li Haoxuan^{1b}

(1a. School of Environmental, Key Laboratory of Environmental Protection of Universities of Guangxi;
1b. School of Materials Science and Engineer, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China;
2. Department of Environmental Protection of Guangxi Province, Nanning 530028, P. R. China)

Abstract: Based on the theory of chloride diffusion and pore fractal theory a new model is proposed on the base that the sinuosity of chloride diffusion characterized by the axis fractal dimension of the small pore and the porosity of concrete modified by the surface fractal dimension of large pore. The model was applied to analyze 14 d and 28 d age concrete with different proportions and the results, showed a linear relationship with those of the Coulomb electric charge determined by The Rapid Chloride Permeability Test (RCPT)—American Society of Testing and Materials (ASTM) test method C1202. The Chloride diffusion coefficient modified by pore fractal theory was presented in this study. Two different chloride concentrations in different depths of concrete were calculated by modified Chloride diffusion coefficient and orthodox Chloride diffusion coefficient. The comparison between two different Chloride diffusion coefficient indicated that the

收稿日期: 2015-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(51362003); 广西科学研究与技术开发项目(桂科攻 12118014B、桂科攻 12118023-2、桂科攻 12118014-3A)

作者简介: 冯庆革(1967-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境友好建筑材料、废弃物再利用及高性能水泥与混凝土研究, (E-mail) fengqg@gxu.edu.cn。

Received: 2015-03-20

Foundation item: National Natural Sciencal Foundation of China (No. 51362003); Guangxi Science and Technology Development Projects (No. 12118014B, 12118023-2, 12118014-3A)

Author brief: Feng Qingge (1967-), professor, doctoral supervisor, main interests: environmental friendly building materials, waste recycling, high performance cement and concrete, (E-mail) fengqg@gxu.edu.cn.

chloride concentration calculated by modified Chloride diffusion coefficient agreed better with the measured chloride concentration.

Key words: concrete; fractal dimension; diffusion coefficient; chloride diffusion

腐蚀性离子的侵入被认为是混凝土内部钢筋锈蚀的主要原因,其中具有代表性的就是氯离子在混凝土中的扩散。目前对氯离子在混凝土中扩散系数模型研究较多,包括宏观尺度的 Fick 第一和第二定律^[1]、微观尺度下的复合材料理论^[2]以及微观尺度下的多孔介质理论^[3]等。混凝土作为多孔材料,在宏观、细观和微观结构中都具有复杂的多孔性质,根据扩散通道孔径大小与质点自由程比值的不同,扩散可分为 Fick 扩散、过渡扩散和努森扩散等^[4],氯离子在混凝土中的扩散可能是多种不同类型的扩散共同作用的结果;另一方面,受到观测尺度的影响,孔径差别很大的孔结构体系可能需要“线”、“面”或“体”等多个维度共同表征,所以细化研究不同孔径的孔结构与氯离子扩散系数的关系显得尤为必要。

分形理论是描述自然界中诸如海岸线长度、固体内部孔洞等复杂非线性系统“局部”和“整体”自相似现象的理论。传统的欧式几何认为,空间维度的分布是离散的点,不同维度之间不存在新的维度;但是分形理论认为,空间的维度分布应是连续的,可能会出现小数形式的维度。分形维数正是描述研究对象所处维度的参数,分形维数越高,说明研究对象的复杂程度就越高。已有的研究表明,混凝土内部孔结构,包括孔体积、孔表面积以及孔轴线均可用分形理论阐述,并可通过利用对压汞数据取双对数的方法,计算得到混凝土中孔体积、孔表面积以及孔轴线的分形维数^[5]。目前,已经有研究者研究孔结构分形现象与离子扩散系数之间的关系^[6],但细化研究

不同孔径孔洞的分形现象与氯离子扩散之间关系的研究却鲜有报道。

1 原材料与试验

1.1 原材料

水泥:取自南宁某水泥生产企业的 P. O 42.5R 普通硅酸盐水泥;粗骨料采用南宁产的石灰石碎石, $\phi 5 \sim 20$ mm,连续级配;细骨料采用钦州河砂,表观密度为 $2\ 650\ \text{kg}/\text{m}^3$,细度模数为 2.58;粉煤灰:取自广西田东某电厂,表观密度为 $2\ 520\ \text{kg}/\text{m}^3$,比表面积为 $425\ \text{m}^2/\text{kg}$,符合 I 级粉煤灰分级标准;磨细矿渣:取自广西某混凝土公司,表观密度为 $2\ 880\ \text{kg}/\text{m}^3$,比表面积为 $428\ \text{m}^2/\text{kg}$;实验用水采用去离子水;减水剂采用西卡聚羧酸系高效减水剂,固含量为 20%(质量分数,下同),密度为 $1.074\ \text{g}/\text{mL}$,pH 值为 7.1。主要原材料的化学组分见表 1。

表 1 主要原材料化学组分

原材料	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
熟料	20.63	6.21	3.45	60.81	0.75	2.52
粉煤灰	50.18	25.18	8.99	4.04	1.51	0.54
细磨矿渣	32.71	15.49	0.36	37.95	9.59	0.12

1.2 混凝土配合比

混凝土试验配合比如表 2 所示。

表 2 单方混凝土配合比

Table 2 Mix proportion of concrete

编号	水灰比	水/kg	水泥/kg	粉煤灰/kg	磨细矿渣/kg	细骨料/kg	粗骨料/kg	减水剂/kg
F3	0.35	142	366	35	0	705	1 250	3.4
FG5	0.33	145	201	81	121	703	1 250	3.3
G6	0.36	150	250	0	167	704	1 250	2.8
P3	0.35	151	431	0	0	704	1 250	4.7

1.3 试验方法与理论

1.3.1 试样制备及样品处理 根据上述配合比成型 $\phi 80\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ 的圆柱形试块,1 d 脱模并标准

养护至 14 d 和 28 d 后进行混凝土快速氯离子扩散试验(ASTM C1202)。对经过氯离子扩散试验的试块进行切割处理,各切割层间隔 6 mm。收集各切割

层块状试块和切割粉末,分别用作压汞试验和氯离子含量测定,切割示意图如图 1 所示。

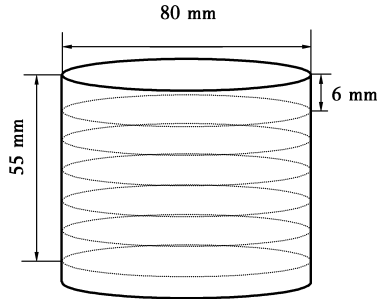


图 1 混凝土试块的切割示意图

Fig. 1 The cutting diagram of the concrete

1.3.2 测试 氯离子扩散试验采用美国建筑协会 ASTM C1202 方法,利用丹麦肯麦公司的 PROOVE it 型氯离子快速渗透仪通过在混凝土试块的两端施加电场加速氯离子在混凝土中的扩散,通电 6 h 后记录电通量;根据《水运工程混凝土试验规程》中有关方法提取粉末样中的总氯离子,利用改进福尔哈德法^[7]测定浸出液中的氯离子浓度;压汞试验所用压汞仪型号为 AutoPore IV 9500 型,最大测试压力为 228 MPa,测量孔径的范围为 5 ~ 1 000 000 nm。

1.4 混凝土孔表面分形维数和孔轴线分形维数

氯离子在混凝土中的扩散系数同时受到大孔的粗糙度与小孔的曲折度的影响^[8],但是粗糙度与曲折度都不能用实验的方法直接得到;此外,混凝土内部不同孔洞之间的孔径差别很大,孔径分布由纳米级到接近毫米级,对于大孔径的孔洞而言,小孔径的孔洞可认为是一维的“线”。分形维数作为描述事物复杂程度的参数^[5],可通过计算样品大孔的表面分形维数、小孔的孔轴线分形维数分别表征相应的大孔的粗糙度与小孔的曲折度。

1.4.1 混凝土孔表面分形维数 根据 Menger 海绵模型^[5],如图 2 所示,对压汞数据取双对数,计算得到混凝土中孔表面分形维数。孔表面分形维数的计算公式见式(1)。

$$\lg\left(-\frac{dV}{dr}\right) \propto (2 - D_m) \lg r \quad (1)$$

式中: V 表示压汞试验中一定压力下对应的压入的汞体积; r 表示压力对应的孔径; D_m 表示孔表面分形维数。孔表面分形维数越大,说明孔表面越粗糙。

1.4.2 混凝土孔轴线分形维数 孔轴线指的是孔隙中轴线,过去孔隙模型通常假设混凝土是平滑直线型的圆柱孔,而实际上孔隙的轴线形状是曲线。



图 2 Menger 海绵模型构造^[5]

Fig. 2 Menger sponge model^[5]

以 Von Koch 曲线模型为基础,对压汞数据取双对数,可计算得到孔轴线分形维数^[9],其计算公式见式(2)。

$$\lg\left(\frac{d^2V}{dr^2}\right) \propto (1 - D_k) \lg r \quad (2)$$

式中: V 表示压汞试验中一定压力下对应的压入的汞体积; r 表示压力对应的孔径; D_k 表示孔轴分形维数。孔轴线分形维数越大,表明孔轴线越曲折。

2 氯离子扩散系数模型理论研究

2.1 多孔介质理论

水泥基材料通常被认为是多孔介质,利用多孔介质理论研究混凝土的孔结构特征对于解释氯离子在混凝土中的扩散行为就显得非常有必要。Garboczi^[3]认为离子在多孔介质中的扩散与孔隙率和孔结构有关,其有效扩散系数可表示为

$$De \propto \varphi \cdot \beta \quad (3)$$

式中: De 表示有效扩散系数; φ 表示孔隙率; β 表示孔结构参数。Brakel-Heertjes^[10]将孔结构参数定义为

$$\beta \propto \frac{\delta}{\tau^2} \quad (4)$$

式中: δ 表示压缩度; τ 表示曲折度。曲折度指的是质点运动的实际路程和位移的比值,其表达式为

$$\tau = \frac{l_e}{l} \quad (5)$$

式中: l_e 表示溶质运动的路程; l 表示运动的位移。由于曲折度目前无法进行实际测量,工程上常用指数 n 对孔隙率 φ 进行修正以代替曲折度。Epstein^[11]用指数 n 修正孔隙率有

$$De \propto \varphi^k \quad (6)$$

式中:指数 k 由压缩度和曲折度所决定,其值一般介于 1 至 2 之间。

2.2 分形理论修正氯离子扩散系数

范新欣等^[12]分析了孔道分形维数与扩散系数的关系,发现孔道分形维数越大,则弯曲程度越大;对于小孔的曲折度,根据孔轴线分形维数的定义^[9]

不难证明溶质运动的路程 l_e 与孔轴线分形维数 D_k 数值上有如下关系

$$\ln l_e \propto D_k \quad (7)$$

当观测尺度 λ 很小时有

$$l_e \propto e^{\lambda D_k} - 1 \approx \lambda D_k \quad (8)$$

结合式(4),当溶质运动位移 l 一定时,曲折度 τ 与小孔孔轴线分形维数 D_k 的关系为

$$\tau^2 = \left(\frac{l_e}{l}\right)^2 \propto 2D_k \quad (9)$$

根据邵中军等^[8]的研究,大孔的孔表面粗糙度是影响氯离子扩散系数的一个因素。参考式(6)用大孔表面分形维数 D_m 对孔隙率修正,同时以小孔轴线分形维数替代曲折度后有

$$De \propto \frac{\varphi}{2D_k D_m^n} \quad (10)$$

式中: De 表示有效扩散系数; φ 表示孔隙率; D_k 表示小孔轴线分形维数; D_m 表示大孔表面分形维数; n 为经验系数,其值一般取 2 至 3 之间,可令 $T =$

$\frac{\varphi}{2D_k D_m^n}$ (以下简称模型 T)。

3 分析与讨论

3.1 混凝土孔隙率与电通量的关系

图 3 给出了各样品孔隙率与电通量之间的关系。

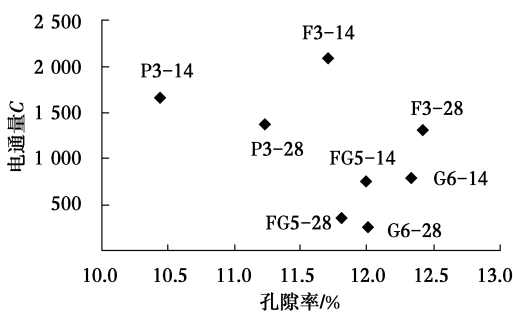


图 3 孔隙率和电通量的关系

Fig. 3 Relationship between porosity and electric flux

由图 3 可以看出,单独的孔隙率与电通量之间不存在简单的线性关系,这说明对于不同系统(不同组分、水胶比等)的混凝土,孔隙率与电通量难以获得普适性的良好关系,这是因为在电场作用下,氯离子在混凝土内部扩散不但受到孔隙率的影响,同时也受到孔隙曲折度和氯离子自由扩散系数的影响^[13],其关系表达式为

$$C \propto D_e = \epsilon \cdot \varphi \cdot D_i \quad (11)$$

式中: C 为电通量; D_e 为氯离子有效扩散系数; ϵ 为孔隙弯曲度因子; D_i 为离子自然扩散系数。对于单掺粉煤灰 F3 样品组,由于活性较低,早期水化速度较慢,粉煤灰在其中只起到微集料的作用,占有部分孔洞体积,这造成混凝土的孔隙率低但是内部孔洞结构较差,电通量较大;对于龄期在 28 d 以内的样品,随着龄期的增加,粉煤灰的“火山灰效应”发挥作用使得混凝土表观体积变大^[14],水化产物堆积使得小孔隙更曲折,这导致了混凝土样品的孔隙率变大但是内部小孔隙更曲折,所以电通量变小。对于掺加有较高活性矿渣的 G6 和 FG5 样品组,由于早期水化速度较快,小孔隙更曲折,所以电通量随着龄期的增加而减小。总体来说,氯离子快速扩散实验的电通量与混凝土的孔隙率之间并不是简单地线性关系,而是随着水化程度的增加,小孔隙越曲折^[8],氯离子在混凝土中扩散阻力相应变大,电通量也随之变小。

3.1 分形维数与电通量的关系

根据分形维数的定义,表面分形维数数值应在 2 至 3 之间,孔轴线分形维数数值应在 1 至 2 之间^[5]。在分形维数的计算过程中发现,不同区孔径间段分形维数并不是单一值,在 100~2 000 nm 区段出现孔表面分形维数大于 3、孔轴线分形维数大于 2 的情况,部分研究者^[15]认为这是由于材料内部孔在高压条件下坍塌造成的。由于目前基于压汞实验表达孔径的方法是以孤立的孔径点代表与之对应的孔径范围来表征相应的孔体积,这可能也是造成孔表面分形维数大于 3、孔轴线分形维数大于 2 的一个重要原因。

一般认为混凝土内部孔孔径小于 200 nm 的孔为无害孔,大于 2 000 nm 的为有害孔^[16],而 100 nm 以内孔径的孔则是氯离子扩散的瓶颈^[17]。这可能是因为当孔通道的孔径较小时,溶质离子与孔壁碰撞的几率大大增加^[4]。所以,下面以孔径大于 2 000 nm 孔表面分形维数和小于 100 nm 孔轴线分形维数分别表示式(10)中的 D_m 和 D_k (D_m 和 D_k 均取 6 个切割面的平均值),对式(10)进行讨论。

采用压汞试验数据,计算得到全部样品 D_m 、 D_k 与电通量的关系作比较,见图 4、图 5。

图 4 中显示电通量随着 100 nm 内孔轴线分形维数 D_k 增大而减小。结合公式(9)和(10)可知,孔轴线分形维数与有效扩散系数之间成反比关系。这是因为孔轴线分形维数的增加,表示混凝土中小孔

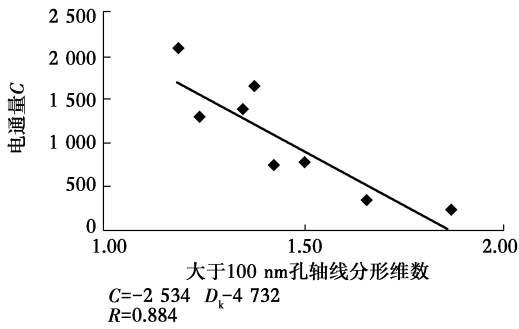


图 4 100 nm 内孔轴线分形维数与电通量的关系
Fig. 4 Relationship between pore axes fractal dimension within 100 nm and electric flux

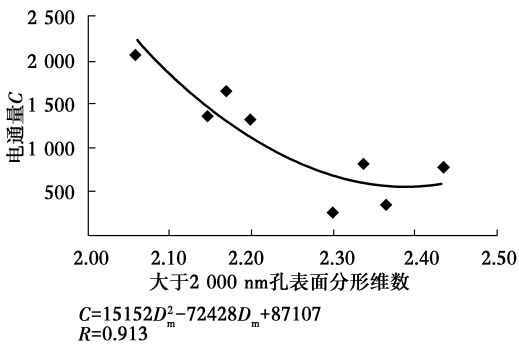


图 5 大于 2 000 nm 孔表面分形维数与电通量的关系
Fig. 5 Relationship between pore surface fractal dimension more than 2 000 nm and electric flux

隙的曲折度也相应变大,溶质离子扩散受到的阻碍力增强,扩散系数变小,宏观上表现为电通量也随着变小。

图 5 显示全部样品孔径大于 2 000 nm 孔表面分形维数 D_m 与电通量的关系。由图 5 可看出,电通量随孔表面分形维数的增大而减小,关系接近二次函数。这是因为孔表面分形维数越大,材料内部孔隙的空间分布状态越复杂,空间的填充能力越强,材料孔结构得到优化^[18]。孔结构的优化使得溶质在孔通道运动的阻力变大,导致扩散系数与电通量也随着变小。

3.3 基于孔隙分形修正的氯离子扩散系数模型与电通量的关系

混凝土内部并不存在孤立的大孔,大孔之间是通过小孔联系在一起^[8]。对于小孔,由式(9)可知,曲折度 τ^2 和 D_k 之间存在线性关系;对于大孔而言,在相同孔隙率的情况下,孔表面越粗糙,其对氯离子扩散的阻力就越大。在式(10)中,经验指数 n 有不同的取值,图 6 表示了 n 取不同的值时模型 T 的计算结果与电通量之间的相关系数关系, n 取值范围

为 0.5 至 8,间隔为 0.5;图 7 表示了经验指数 n 取 2 时模型 T 的计算结果与电通量的关系。

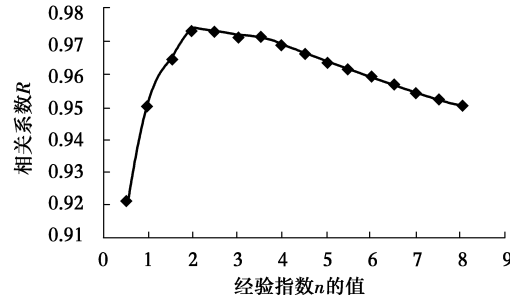


图 6 n 的不同取值时相关系数的统计
Fig. 6 Correlation coefficients at different values of n

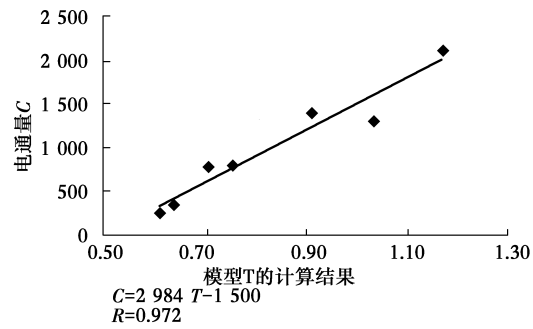


图 7 模型 T 计算结果与电通量的关系图
Fig. 7 Relationship between the value of model T and electric flux

由图 6 看出,经验指数 n 取 2 时相关系数最大,所以, n 可考虑取 2,可令基于孔隙分形修正的氯离子扩散系数模型 $T = \frac{\varphi}{2D_k D_m^2}$;图 7 显示了 $T =$

$\frac{\varphi}{2D_k D_m^2}$ 计算得到的结果和电通量之间存在良好的线性关系。

图 8 给出了模型 T 的计算结果与总孔面积之间的关系。

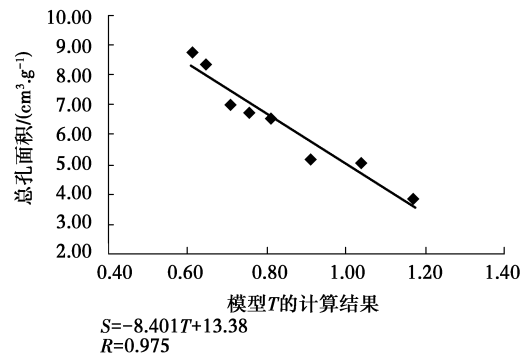


图 8 模型 T 计算结果与总孔面积的关系
Fig. 8 Relationship between the value of model T and total pore area

如图 8 所示,模型 T 的计算结果与总孔面积之间也存在着良好的负相关关系。由 $T = \frac{\varphi}{2D_k D_m^2}$ 可知,孔隙率 φ 与总孔面积 S 的比值 $\frac{\varphi}{S} \sim 2D_k D_m^2$ 可以表征混凝土的平均孔径。对孔径的研究本质上是研究孔体积和孔表面积两者之间的关系,而平均孔径是两者关系最直接的表示方法。已有的研究表明,氯离子扩散系数与平均孔径之间有明显的线性关系^[19],但是仅通过平均孔径一个参数并不足以较为全面的了解氯离子扩散系数与孔结构的关系。混凝土属于多孔材料,孔径分布由纳米级到毫米级,由于扩散的类型受到扩散通道孔径大小的影响^[4],这说明氯离子的扩散系数是不同类型的扩散共同作用的结果。分形维数作为表征孔径分布综合参量,以小孔轴线分形维数、大孔表面分形维数共同表征混凝土孔径变化规律,是对平均孔径等单一孔结构参数的细化表征,同时,也揭示了氯离子扩散系数受到大、小孔径的孔洞共同作用的量化关系。

3.4 基于 Fick 第二定律的混凝土中氯离子浓度分布

冯仲伟等^[20]通过研究 6 h 电通量 Q 与扩散系数的关系,给出了两者之间的线性方程

$$De = 0.000492Q + 0.257765 \quad (12)$$

根据上述分析,模型 T 的计算结果与电通量也有较好的线性关系($C = 2984T - 1500$)。所以以下分析通过模型 T 的计算结果与有效扩散系数之间的线性关系求得 De 。

$$De = aT + b \quad (13)$$

从图 7 中模型 T 的计算结果与电通量之间的关系式可以求得 $a = 1.468128, b = -0.481$ 。

Tang 等^[21]通过设置边界条件,求得 Fick 第二定律的解析解,形式为

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_c t}}\right) \right] \quad (14)$$

式中: $C(x,0)$ 为 t 时刻 x 处的氯离子浓度; C_0 为试块氯离子本底浓度,经测定混凝土制备过程未混入氯离子,这里取 0; C_s 为混凝土氯离子表面浓度; $\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数。

陈正等^[7]的研究表明,通过快速氯离子扩散实验后的混凝土中氯离子浓度分布仍然符合 Fick 第二定律。通过以上讨论的模型 T 的计算结果与扩散系数 De 之间的关系,可利用 Fick 第二定律的解

析解,通过式(13)计算得到不同切割层氯离子的有效扩散系数。以第一切割面氯离子浓度作为混凝土氯离子表面浓度,结合式(14)计算不同扩散深度下氯离子浓度并与实测浓度数据点做相关性分析;同时参考传统的计算方法^[7],利用式(12)计算得到未修正的扩散系数后结合式(14)计算不同扩散深度下氯离子浓度后与实测浓度进行拟合,其中扩散时间 t 取 6 h,每个切割层相距 6 mm。图 9 和图 10 是部分样品计算浓度和实测浓度对比,图中数据点为实测浓度,黑色虚线为计算浓度;所有实测浓度与基于孔隙分形的氯离子扩散系数计算浓度数据点相关性分析见图 11;所有实测浓度与未修正的扩散系数计算浓度数据点相关性分析见图 12。

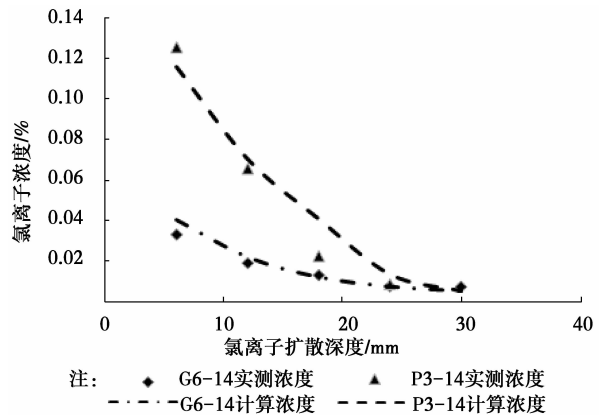


图 9 14 d 样品 G6 与 P3 氯离子计算和实测浓度分布
Fig. 9 Calculated concentration distribution and measure concentration distribution of sample G6-14 and P3-14

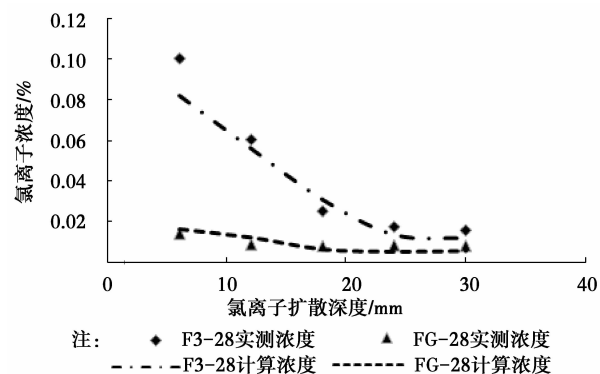


图 10 28 d 样品 F3 与 FG5 氯离子计算和实测浓度分布
Fig. 10 Calculated concentration distribution and measure concentration distribution of sample F3-28 and FG5-28

图 9、图 10 和图 11 显示用基于孔隙分形的氯离子扩散系数在计算快速氯离子扩散实验后的试块内氯离子浓度分布与实测浓度的拟合精度较高,全部氯离子计算浓度约为实测浓度的 0.788 倍,且实测

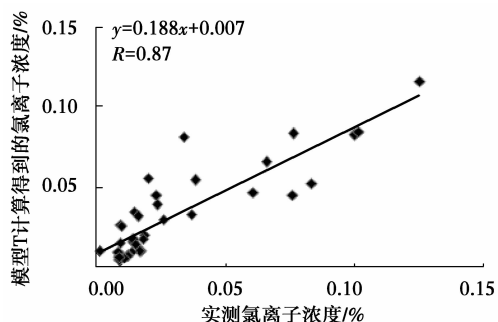


图 11 实测浓度与模型计算浓度相关性分析

Fig. 11 Correlation analysis between measured chloride concentration and calculated concentration base on model T

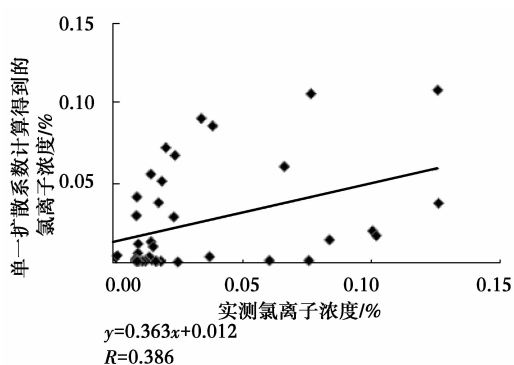


图 12 实测浓度与传统方法计算浓度相关性分析

Fig. 12 Correlation analysis between measured chloride concentration and calculated concentration base on not modified diffusion coefficient

浓度和计算浓度变化趋势基本一致($R=0.87$)。通过对比图 11 和图 12 可知,仅利用未修正的扩散系数计算得到的氯离子浓度与实测浓度之间的相关性并不明显($R=0.386$)。这可能是对于不同切割层都具有不同的孔隙率以及孔结构,而氯离子的扩散系数与孔隙率和孔结构密切相关。目前对于氯离子扩散系数的研究大多通过对宏观尺度上的单一扩散系数来预测氯离子的浓度变化,即等效介质近似法^[22]。但细化到氯离子在不同扩散深度的浓度分布,仅通过一个平均扩散系数来计算各扩散深度的氯离子浓度是不够的。

4 结论

运用基于孔隙分形修正的氯离子扩散系数模型,并通过利用 Fick 第二定律解析解求得快速氯离子扩散实验后混凝土试块中氯离子浓度分布与实测浓度对比,得出以下结论:

1)小孔隙的曲折度对氯离子扩散的影响大于孔

隙率对氯离子扩散的影响;水化程度越高,小孔隙越曲折,氯离子扩散系数就越小。

2)混凝土中小于 100 nm 孔轴分形维数与电通量之间呈线性关系;大于 2 000 nm 孔孔表面分形维数和电通量之间成接近二次函数的关系。反映了氯离子在不同孔径的孔通道存在不同的扩散行为。

3)通过小孔孔轴线分形维数表征氯离子扩散曲折度、大孔孔表面分形维数修正孔隙率而得到的扩散系数模型 T 的计算结果与电通量之间有着良好的线性关系, T 的计算结果越大,电通量就越大。

4)利用模型 T 求得的扩散系数代入 Fick 第二定律的解析解对混凝土内部氯离子浓度分布进行拟合,计算值总体约为实测值的 0.788 倍,且两者相关系数 $R=0.87$,拟合效果较好。

参考文献:

- [1] Atkinson A, Nickerson A K. The diffusion of ions through water-saturated cement [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(9): 3068-3078.
- [2] Hobbs D W. Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(12): 1995-1998.
- [3] Garboczi E J. Permeability, diffusivity and microstructural parameters: A critical review [J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20(4): 591-601.
- [4] Ji H J, Li Z, Yang Y L, et al. Effects of organic micromolecules in coal on its pore structure and gas diffusion characteristics [J]. Transport in porous media, 2015, 107: 419-433.
- [5] 金珊珊,张金喜,李爽. 混凝土孔结构分形特征的研究现状与进展[J]. 混凝土, 2009(10): 2-3.
Jin S S, Zhang J X, Li S. Current situation and development of fractal characteristic of pore structure of concrete [J]. Concrete, 2009(10): 2-3. (in Chinese)
- [6] Yu B M, Ping C. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45: 2983-2993.
- [7] 陈正,杨绿峰,蒋琼明. 高性能混凝土氯离子快速扩散试验与浓度分布分析[J]. 混凝土, 2013(6): 15-18.
Chen Z, Yang L F, Jiang Q M. Rapid chloride permeability test and concentration distribution of high-performance concrete [J]. Concrete, 2013(6): 15-18. (in Chinese)
- [8] 邵中军,张建波,刘江,等. 混凝土孔隙分形特征与氯离子渗透理论研究[J]. 混凝土, 2012(9): 1-4.
Zhao Z J, Zhang J B, Liu J, et al. Theoretical research on

- concrete pore fractal characteristic and chloride diffusivity [J]. *Concrete*, 2012(9):1-4. (in Chinese)
- [9] 尹红宇. 混凝土孔结构分形特征研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006. 11-71.
Yin H Y. Study the fractal charaterristic of concrete's pore structure [D]. Nanning: Guangxi University, 2006:11-71. (in Chinese)
- [10] Brakel J, van Heetjes P M. Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1974, 17(9):1093-1103.
- [11] Epstein. On tortuosity and the turtuosity factor in flow and diffusion through porous media [J]. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44(3):777-779.
- [12] 范新欣, 王宝和, 于才渊, 等. 基于分形理论油页岩有效扩散系数研究[J]. *化学工程*, 2010, 38(10):238-242.
Fan X X, Wang B H, Yu C Y, et al. Study on effective diffusion coefficient of oil shale based on fractal theory [J]. *Chemical Engineering*, 2010, 38(10): 238-242. (in Chinese)
- [13] 张奕. 氯离子在混凝土中的运输机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008, 84-86.
Zhang Y. Mechanicl of Chloride ions transportion in concrete [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008:84-86. (in Chinese)
- [14] Gao P W. Shrinkage and expansive strain of concrete with fly ash and expansive agent [J]. *Materials Science Edition*, 2009, 24(1):150-153.
- [15] 姜文, 唐书恒, 张静平, 等. 基于压汞分形的高变质石煤孔渗特征分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2013, 41(4):9-13.
Jiang W, Tang S H, Zhang J P, et al. Characteristics of pore permeability of highly metamorphic bone coal [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2013, 41(4): 9-13. (in Chinese)
- [16] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999:24.
Wu Z W, Lian H Z. High performance concrete [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1999:24. (in Chinese)
- [17] 罗学波, 李浩璇, 冯庆革. 混凝土孔径分布模型及其应用[J]. *混凝土*, 2011(6):12-14.
Luo X B, Li H X, Feng Q G, et al. Model of pore size distribution in concrete and its application [J]. *Concrete*, 2011(6):12-14. (in Chinese)
- [18] Tao G L, Zhang J R. Two categories of fractal models of rock and soil expressing volume and size-distribution of pores and grains [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(23):4458-4467.
- [19] Moon H Y, Kim H S. Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes [J]. *Construction and Building Materials*, 2005(20):725-732.
- [20] 冯仲伟, 谢永江, 朱长华, 等. 混凝土电通量和氯离子扩散系数的若干问题研究[J]. *混凝土*, 2007(10):7-11.
Feng Z W, Xie Y J, Zhu C H, et al. Research on the issues about rapid chloride permeability tes t result s and chloride diffus ion coefficient of concrete [J]. *Concrete*, 2007(10):7-11. (in Chinese)
- [21] Tang L P, Gulikers J. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(4):589-595.
- [22] Bary B, Béjaoui S. Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model [J]. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36(2):245-258.

(编辑 王秀玲)