

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2019.174

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



# 海洋大气区氯离子在混凝土中的 沉积与传输行为研究综述

胡劲哲<sup>1</sup>, 牛建刚<sup>1</sup>, 孙丛涛<sup>2</sup>, 李言涛<sup>2</sup>, 鲍麒<sup>3</sup>

(1. 内蒙古科技大学 土木工程学院, 内蒙古 包头 014010; 2. 中国科学院海洋研究所,  
山东 青岛 266071; 3. 中国人民解放军 92690 部队, 海南 三亚 572000)

**摘要:**海洋大气区氯离子对钢筋混凝土的侵蚀行为可分为两个阶段, 首先, 氯离子在风力作用下附着在混凝土表面, 其次, 从混凝土表面向混凝土内部侵蚀。基于海洋大气区氯离子对混凝土侵蚀的全过程, 对已有研究进行归纳总结, 阐述了各影响因素对沉积过程的影响规律。其中, 海水含盐量、风速、暴露时间与混凝土氯离子沉积量呈正相关关系, 距海岸距离与混凝土氯离子沉积量呈负相关关系; 论述了各影响因素对传输过程的影响规律, 水灰比越大、暴露时间越长、温度越高、内外湿度梯度越大、碳化越严重越容易形成对流区。目前, 针对海洋大气区氯离子在混凝土中沉积和传输行为开展研究多基于单因素, 多因素耦合作用下的沉积和传输行为尚需进一步研究。

**关键词:**海洋大气区; 氯离子沉积; 混凝土; 氯离子传输

**中图分类号:** TU528.33      **文献标志码:** R      **文章编号:** 2096-6717(2020)02-0165-14

## A review on the deposition and transport behavior of chloride ions in concrete in marine atmosphere

Hu Jinzhe<sup>1</sup>, Niu Jiangang<sup>1</sup>, Sun Congtao<sup>2</sup>, Li Yantao<sup>2</sup>, Bao Qi<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, P. R. China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, Shandong, P. R. China; 3. 92690 Force PLA, Sanya 572000, Hainan, P. R. China)

**Abstract:** The erosion behavior of reinforced concrete by chloride ions in ocean atmosphere can be divided into two phases. At first, chloride ions attach to the surface of concrete under the action of wind, and then erode from the surface into the concrete. Based on the whole process of chloride ions erode on concrete in marine atmosphere, this article has summarized existing research both at domestic and abroad. On the one hand, this essay expounds the various influencing factors on the influence of deposition process, The salinity of seawater, wind speed and exposure time were positively correlated with the amount of chloride ion deposition in concrete, while the distance from the coast was negatively correlated with the amount of

**收稿日期:** 2019-07-31

**基金项目:** 应用基础研究项目(CHJ17J033); 中国科学院战略性先导科技专项子课题(XDA13040402)

**作者简介:** 胡劲哲(1995-), 男, 主要从事混凝土耐久性研究, E-mail: 154307881@qq.com.

孙丛涛(通信作者), 男, 高级工程师, 博士后, E-mail: suncongtao@qdio.ac.cn.

**Received:** 2019-07-31

**Foundation items:** Applied Basic Research Projects (No. CHJ17J033); Sub-Project of the Strategic Priority Research Program of CAS (No. XDA13040402)

**Author brief:** Hu Jinzhe (1995-), main research interest: durability of concrete, E-mail: 154307881@qq.com.

Sun Congtao (corresponding author), senior engineer, postdoctoral, E-mail: suncongtao@qdio.ac.cn.

chloride ion deposition in concrete. On the other hand, discussing the influence of transfer process from the various influencing factors. The influence law of various influencing factors on the transmission process is discussed. The higher the water-cement ratio is, the longer the exposure time is, the higher the temperature is, the larger the internal and external humidity gradient is, and the more serious the carbonization is, the easier to form the convection zone. At present, the researches which aim at the deposition and transport behavior of chloride ions in marine atmosphere are based on single factor. The deposition and transport behaviors under the coupling of multiple factors need to be further studied.

**Keywords:** marine atmosphere zone; chloride deposition; concrete; chloride transport

中国拥有长达 1.8 万 km 的大陆海岸线,沿海钢筋混凝土建筑物数量庞大。海洋环境中存在大量氯离子,对混凝土结构产生巨大威胁,在长期使用中会出现混凝土内部钢筋锈蚀问题,带来巨大的经济损失,混凝土结构的氯离子侵蚀问题已引起人们的高度重视<sup>[1]</sup>。现阶段开展的混凝土抗氯盐侵蚀方面的研究多针对潮差区和水下区,针对海洋大气区的研究较少,然而,在沿海地区的混凝土结构中,绝大多数处于大气区。因此,开展海洋大气区混凝土中氯离子侵蚀规律研究具有重要的现实意义。

海洋大气区氯离子对混凝土的侵蚀过程主要分为两个阶段,其中一个阶段为氯离子随海风、海雾、雨水等在混凝土表面的沉积过程,另一个阶段为混凝土表面氯离子向混凝土内部传输的过程。鉴于此,笔者对两个过程进行相关研究总结,对侵蚀过程中的海域特征、海岸距离、风速等相关因素进行分析。通过分析影响因素,对氯离子从外向混凝土内部侵蚀全过程进行探究,为海洋大气区混凝土中氯离子侵蚀规律的研究提供支持。

## 1 海洋大气区混凝土表面氯离子的沉积过程和影响因素分析

氯离子沉积到混凝土表面是海洋大气区氯离子侵蚀钢筋混凝土的第 1 步。海浪在冲击海岸时会形成拍岸浪,在拍岸浪形成过程中将浪花分解为细小的液体组织,其质量体积较小,随着海洋气流上升,在细小液体流入空气的过程中,经过一系列复杂的变化过程,主要包含液体蒸发、裂解和凝固混拼等过程,最终细小液体形成海洋气溶胶。海洋气溶胶的主要组成物质为氯盐,在空气运动下,气溶胶先被运送到几千米的高空,在风力作用下,气溶胶被传送到陆地。风中如果含有大量的气溶胶会形成盐雾环境,此环境中的氯离子浓度较高,随着风力作用的减

弱,其中的氯离子成分会沉积到附近的混凝土结构表面。大气区混凝土每平方米暴露面积沉积的氯化物约有 2%~45%<sup>[2]</sup>。拍岸浪产生的海洋气溶胶是导致大气区混凝土结构出现腐蚀问题的主要物质,也是产生氯离子沉积作用的主要原因。沉积作用受诸多环境因素影响,从海域特征、距海岸距离、风速、暴露时间、水灰比、建筑物朝向等方面对氯离子在混凝土表面沉积过程进行分析。

### 1.1 海域特征

Song 等<sup>[3]</sup>收集了英国、日本和委内瑞拉海域现场取样的数据,英国、日本和委内瑞拉海域的混凝土建筑物存在时间分别为 8 a、7~58 a 和 7~64 a。根据混凝土不同深度反推表面氯离子浓度,检测总氯离子含量,结果显示,英国海域的表面氯离子浓度最低,这可能是由于暴露时间较短。日本和委内瑞拉海域的表面氯离子浓度则是在大致相同的暴露时间里测得,尽管暴露条件和持续时间相似,但委内瑞拉海域的表面氯离子沉积量远高于日本,这种差异可能是由不同的气候条件和不同的海域特征所致。Alcala<sup>[4]</sup>对西班牙境内伊比利亚半岛不同海域的氯离子沉积量进行检测,同时,绘制出氯离子沉积速率先图,发现各地方试验结果相差较大,这种情况的出现与海域差异存在显著关系。

在中国,由于经纬度不同,受季风气候的影响,渤海、东海、黄海和南海所含盐度不同,同时,随着季节的变换,盐度也有小幅度的变化,四大海域冬季海水含盐度普遍高于夏季海水含盐度,其中,东海的冬季与夏季海水含盐度相差 2.8%~2.9%,最为明显。冬季四大海域海水含盐度基本相同,夏季四大海域中海海水含盐度与其他 3 个海域相差较大,低 2%~2.8%<sup>[5]</sup>。

由此可见,不同海域中盐度的差别,造成了盐雾环境中含盐量的差异,进而影响混凝土表面沉积氯

离子的浓度。

## 1.2 距海岸距离

由于拍岸浪形成的气溶胶颗粒成分较大,因此,其搬运距离较短,海洋气溶胶会随着海岸距离的增加而不断降低。蔡荣<sup>[6]</sup>在研究中收集了多国的海域数据,这些数据通过对混凝土构件进行钻芯取样,实测一定暴露龄期下,混凝土内部扩散区不同深度的自由氯离子浓度,然后,根据 Fick 第二扩散定律模型的一维解析,解公式拟合反推确定混凝土表面氯离子浓度,称为表观表面氯离子浓度,也简称为表面氯离子浓度,并且给出了距海岸线距离与表面氯离子浓度的计算模型

$$C_s(d, v, R_{w/b}/t) = C_s(v, R_{w/b}, t) e^{\beta_d \cdot d}$$

式中: $C_s$  为海洋大气区混凝土的表观表面氯离子浓度,%(占胶凝材料质量的比值); $d$  为离海岸距离, m; $v$  为风速, m/s; $R_{w/b}$  为水胶比; $t$  为暴露时间; $\beta_d$  为描述海岸距离影响规律的拟合参数, 1/m。

对文献[6]部分数据进行整理绘图,如图 1 所示。由图 1 可知,海洋大气区混凝土沉积氯离子浓度与海岸距离存在直接关系。

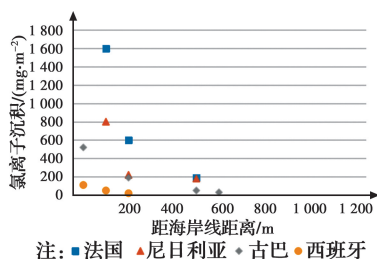


图 1 各国氯离子沉积与距海岸线距离关系

Fig. 1 Relation between chloride ion deposition and distance from coastline

Makowski 等<sup>[7]</sup>对厄瓜多尔东南部氯盐沉积采取钻芯取样的方式,检测了各深度自由氯离子含量,认为沉积浓度随距海岸距离增加而减少,并根据当地地形与气候做出计算模型。Mustafa 等<sup>[8]</sup>对暴露 1 a,分别距离海岸线 30、400 m,通过收集装置直接收集混凝土表面氯离子浓度,测试结果无明显差异,此结果因暴露时间太短所致,也说明表面氯离子沉积是一个漫长的过程。而 Morinaga 等<sup>[9]</sup>对暴露 30 a 的混凝土建筑物进行取样,检测自由氯离子浓度,取样点距离海岸线分别为 50、100、1 000 m,反推其表面氯离子浓度分别为 2.5%、1.3%、0.3%。在 30 a 的暴露时间里,距海岸线距离对表面沉积作用有

显著影响。郭冬梅<sup>[10]</sup>对沿海城市台州的钢筋混凝土桥梁的氯离子沉积情况进行了研究,参与调查取样研究的钢筋混凝土桥梁共计 300 座,通过检测自由氯离子含量发现,在海洋大气环境下,混凝土表面氯离子浓度随距海岸距离的增加不断下降。日本建筑学会指南<sup>[11]</sup>中提到表面沉积氯离子浓度数值暴露在大气条件下 30 a 后才会趋于稳定,同时,还发现在距海岸线 1 km 之外的混凝土建筑物表面并没有受氯离子侵蚀的显著影响。Meira 等<sup>[12]</sup>将钻芯取样点划分得更加密集,检测总氯离子含量,提供了更多关于海洋大气区中混凝土表面氯离子浓度的数据,同样也是随离海岸线距离增加含量递减的趋势,并且离海越近,递减速度越快。

中国海域也存在类似的变化规律,刘军等<sup>[13]</sup>在海南万宁试验站现场检测的结果显示,大气氯离子浓度变化受离海岸线距离的影响较大,随着离海岸线距离的增加,100 m 以内时,大气氯离子浓度急剧下降,100~200 m 时,氯离子浓度下降速度变缓,200 m 以外时,氯离子浓度较低且基本稳定。在中国黄海海域,赵尚传<sup>[14]</sup>在山东烟台离海岸线水平距离分别为 0、100、250、500、1 000 m 的区域布点,测试这些区域大气中氯离子浓度,同时还现场取样 3 000 m 以内不同区域混凝土建筑,检测内部自由氯离子浓度,然后反推表面氯离子浓度,结果表明,大气中氯离子浓度和混凝土表面氯离子浓度均随距海岸线距离的增加呈下降趋势。

在《海港工程混凝土结构防腐蚀技术规范》(JTJ 275—2000)中,对轻度大气区和重度大气区的判定指标之一就是离海岸线距离,可见离海岸线距离是一个影响氯离子侵蚀过程的重要因素。

## 1.3 风速

气溶胶形成的盐雾环境中含有高浓度的氯离子成分,在氯离子整个沉积过程中,受到多种因素的影响,其中,风力是最为关键的影响因素之一<sup>[15]</sup>。大部分研究中所提及的风均指从海洋吹向陆地的风,实验数据均取自迎风面。

McDonald 等<sup>[16]</sup>在佛罗里达群岛的环礁海岸塔附近,现场用大气氯离子收集器采集了大量不同风速情况下的样本,采集样本时,风速为 3.4~10 m/s,从 3 个不同口径的收集器收集的数据显示,在同一个地方、不同季节里,风速不一样,大气中氯离子浓度也不一样。风速越快则大气中氯离子浓度越高。



Meira 等<sup>[17]</sup>认为混凝土表面的氯离子是风带来的,风速越高,附着在混凝土表面的氯离子越多,但是有一个上限值。Woodcock<sup>[18]</sup>的研究发现,风速小于 5 m/s 时,大气中氯离子浓度急剧下降。收集整理世界各地研究中部分风速与大气氯离子浓度的关系可知,呈正相关关系<sup>[16, 19-21]</sup>,如图 2 所示。

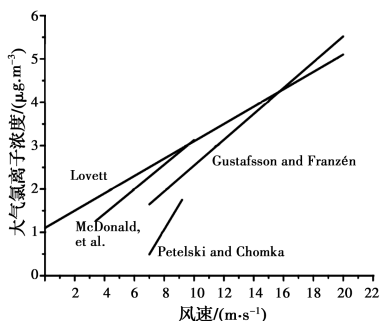


图 2 风速与大气氯离子浓度关系

Fig. 2 Relationship between wind speed and atmospheric chloride ion concentration

谢舜韶<sup>[22]</sup>发现风速会影响混凝土表面的蒸发速率,并给出了空气表面蒸发速率的公式。彭智<sup>[23]</sup>认为风速增大,混凝土表面水分对流速度加快,水分扩散表面因子变大。随着风速增加,流体形态将由层流向湍流转变,进入湍流后,风速对水分扩散表面因子的影响更加剧烈,沉积效果加剧。

风速在每个时间段的大小不同,所以,统计风速对氯离子沉积效果的影响时,结果相差较大,但总体趋势是风速越大,混凝土表面氯离子沉积越多,精确数值还需要测量当地天气状况,掌握风速变化规律,做出风速影响模型。

#### 1.4 暴露时间

暴露时间同样是一个重要的因素,一般认为大气区氯离子沉积浓度随时间的增加而增加<sup>[24]</sup>,研究人员通过现场暴露实验和室内模拟实验分别对暴露时间的影响进行了分析。Song 等<sup>[3]</sup>发现现场暴露 3 a 后,混凝土的重量增加了 0.44%~0.69%,而钻芯测其自由氯离子含量,反推表面离子浓度,暴露 8 a 后增加了 1.66%~6.69%,混凝土重量和表面氯离子浓度的增加均与暴露时间相关。Thomas 等<sup>[25]</sup>对海洋大气区中暴露时间为 2 a 和 10 a 的混凝土结构进行钻孔磨粉,检测内部总氯离子含量,结果表明,暴露时间越长,混凝土表面氯离子浓度越大。刘伟龙<sup>[26]</sup>在青岛小麦岛海洋暴露试验站通过钻孔取样测试两种不同龄期混凝土内部自由氯离子含量,

再得到表面氯离子浓度,结果表明,暴露时间与表面氯离子浓度呈正相关关系,且两种混凝土沉积氯离子浓度线性增加速度基本一致。张荣亮等<sup>[27]</sup>在室内用盐雾箱模拟大气环境对时间参数进行了探究,制作了 3 组不同强度等级的混凝土,在其他条件相同的情况下,放置于盐雾箱中加速侵蚀,通过钻孔取样检测自由氯离子含量,反推表面氯离子浓度,结果显示,随着时间增长,表面氯离子不断增加,当达到极限值时,保持稳定不再变化,同时,发现混凝土强度等级对表面氯离子浓度的影响并不显著。李长贺<sup>[28]</sup>通过多组试验数据给出更为精确的表面氯离子随时间变化的模型

$$C_s(t) = C_0 + C_{sm}(1 - e^{-bt})$$

式中: $C_s$  为表面氯离子浓度,%; $C_0$  为混凝土初始氯离子浓度,%; $t$  为氯离子侵蚀时间; $b$  为拟合系数; $C_{sm}$  为表面氯离子浓度稳定值,%。

对比室外暴露实验与室内模拟实验,氯盐环境中,混凝土表面氯离子浓度并不是维持一个定值,而是一个随着时间变化最终趋于稳定的过程,并且大气中氯离子浓度明显高于混凝土表面氯离子浓度<sup>[29]</sup>。

#### 1.5 水灰比

在混凝土中减小水灰比,对改变混凝土的孔结构有较好的提升效果<sup>[30-33]</sup>。根据 Sakata<sup>[34]</sup>、Seaki 等<sup>[35]</sup>和 Wong 等<sup>[36]</sup>的研究,当温度保持不变时,通过钻芯取样检测自由氯离子含量,得到的混凝土表面氯离子浓度与水灰比呈线性增加关系,且两者的线性关系较为稳定。同时,马昆林等<sup>[37]</sup>的研究还表明,对于氯离子在混凝土表面沉积的过程,水灰比越小的混凝土,其达到稳定极值状态的时间就越短,因为减小水灰比能够提升混凝土对氯离子有效吸附面积,显著增强物理吸附能力。Mahdi 等<sup>[38]</sup>通过检测大气区现场暴露试验试块的总氯离子浓度来分析水灰比对表面氯离子浓度的影响,结果显示,4 种水灰比的表面氯离子浓度基本一致,分析原因,每种混凝土水灰比只相差 0.05,水灰比梯度设置过小是造成试验现象不明显的主要因素。Dura<sup>[39]</sup>研究发现,可以通过引入胶凝材料种类修正系数  $A_c$  来考虑胶凝材料类型对表面氯离子浓度的影响,从而将海洋大气区混凝土表面氯离子浓度与水灰比和胶凝材料种类之间的关系描述为

$$C_s(d, v, R_{w/b}, t) = C_s(d, v, t) \cdot A_c \cdot R_{w/b}$$

式中: $C_s$  综合反映了离海岸距离、风速和暴露时间对混凝土表面氯离子浓度的影响规律,%(占胶凝材料质量的比值); $A_c$  表示胶凝材料种类修正系数,可以利用不同胶凝材料种类混凝土的自然暴露试验数据拟合确定。

赵羽习等<sup>[29]</sup>通过室内试验探究水灰比对表面沉积氯离子的影响,将混凝土磨粉 0~5 mm,运用 RCT 快速氯离子浓度测定仪检测自由氯离子含量,结果表明,表面氯离子浓度与水灰比之间表现出良好的正线性相关性。陈微<sup>[40]</sup>在研究中设置不同的水灰比条件,在暴露 45 d 后,通过磨粉取样检测混凝土各深度的自由氯离子浓度,结果表明,在不同深度下,水灰比大的混凝土氯离子浓度明显高于水灰比小的混凝土,其表面氯离子浓度相差最大,随着深度增加,不同水灰比间氯离子浓度差异性有所降低。

由此可见,水灰比越大,混凝土表面沉积量越大,虽然减小水灰比会加快混凝土表面氯离子达到极值的速度,但会产生致密的微观孔结构,这种结构能够明显提升抵抗氯离子向内侵蚀的能力,进而更好地提高混凝土的耐久性。

## 1.6 降水量

自然环境中,建筑物会遭受各种天气状况,其中,沿海地区会经常受到降雨的影响,雨水对混凝土氯离子表面沉积也会产生影响。Chen 等<sup>[41]</sup>对基隆、金山、三池等多个地区的建筑物通过改进的收集装置检测其表面氯离子浓度。当地气象局的数据显示,2006 年 12 月至 2010 年 3 月中,在基隆、金山和三池地区,月平均有效降水量大于 100 mm,其他地区的有效降水量仅为 21~49 mm。测试结果显示,基隆、金山和三池地区的表面氯离子含量明显低于其他地区,单独统计基隆地区不同月份的降水量,检测氯离子沉积量,绘制关系图如图 3 所示,结果表明,降水量越大,对混凝土表面的冲刷效果越强,表面沉积的氯离子损失越多。

Andrade 等<sup>[42]</sup>指出,外界雨水环境对混凝土内部湿度影响显著,在模型计算时,要对雨水条件和干燥条件进行区别计算。Lockington 等<sup>[43]</sup>指出混凝土表面氯离子沉积状况与雨水径流量有关,认为雨水对不同形状的混凝土表面影响程度存在差异,并提出了相关的计算模型。Hong 等<sup>[44]</sup>通过磨粉取样检测内部总氯离子含量,结果表明,清水可以在一定

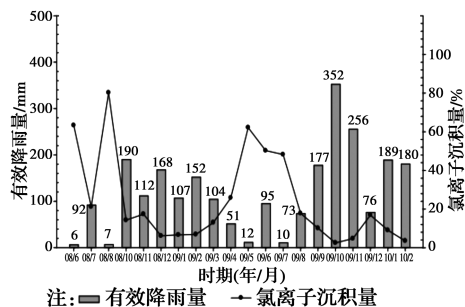


图 3 基隆降雨量与氯离子沉积量关系

Fig. 3 Relationship between Keelung rainfall and chloride ion deposition

程度上将混凝土表面附近的氯离子冲刷出来。Van 等<sup>[45]</sup>指出,在无降水且混凝土表面干燥的情况下,通过检测内部总氯离子含量得到的表面氯离子浓度明显升高。

在理想状况下,可以认为混凝土湿润过程中各毛细孔按照由大至小的顺序依次饱和,湿润过程总是孔径最大的部分孔隙在传输水分,而干燥过程则是孔径最小的那部分孔隙在传输水分<sup>[46]</sup>。在实际情况中,降雨有两方面的影响:在雨水的冲刷作用下,混凝土结构表面的氯离子被冲走,使混凝土表面沉积的氯离子浓度降低;雨水环境与高温环境交替出现,加快了毛细吸附过程,混凝土是多孔材料,氯离子等有害介质也随水分侵入到混凝土的孔隙中,加快了混凝土的腐蚀过程。所以,降雨对混凝土的侵蚀是一个多重因素,如果冲刷效应带走的氯离子比“皮肤”效应吸收的氯离子多,降雨就是一个减缓腐蚀的效果;如果“皮肤”效应吸收的氯离子比冲刷效应带走的氯离子多,降雨就是一个加速腐蚀的效果,但是这个临界值还有待探究。

## 1.7 建筑物朝向

建筑物有东西南北 4 个朝向,通过观察年代久远的临海建筑物,发现 4 个朝向面并不是均匀腐蚀,相关学者通过室外暴露实验和室内模拟实验分别探究了建筑物朝向对混凝土表面氯离子沉积的影响。达波等<sup>[47]</sup>对南海岛礁开展了关于朝向影响的研究,在室外环境不同朝向的混凝土立柱上进行了现场取样,并检测了自由氯离子和总氯离子含量,分别得到表面氯离子浓度。结果显示,在西面和南面混凝土立柱中,两种表面氯离子浓度远远高于其他两面的表面氯离子浓度,其中,西面朝向大海,而此地盛行

西南季风<sup>[48]</sup>,由此可见,朝向对氯离子沉积浓度有着显著的影响。高旭<sup>[49]</sup>现场取样海岸边一根主梁的顶面和侧面,检测自由氯离子浓度,发现表面氯离子浓度侧面高于顶面,由于顶面平行于风向,所以附着的氯离子较少,而侧面拦截风中的氯离子较多,因此,造成不同沉积程度。高祥壮等<sup>[50]</sup>、管学鹏<sup>[51]</sup>分别现场取样日照港、天津港码头向海面 and 向岸面,检测自由氯离子浓度,以及许泽启<sup>[52]</sup>收集的世界各国暴露站数据,结果均显示向海面表面氯离子浓度显著高于向岸面。

在室内模拟试验中,陈微<sup>[40]</sup>通过盐雾箱模拟海洋大气区,以磨粉取样检测自由氯离子浓度的方式确定表面氯离子浓度。由于盐雾箱的喷嘴自上而下喷洒盐雾,所以,通过改变试件顶面与水平面角度的方式模拟建筑物不同朝向,探究不同朝向对沉积作用与传输作用的影响,试件摆放位置如图4所示。

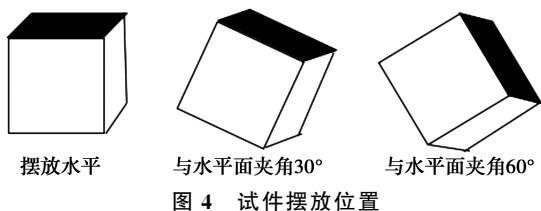


Fig. 4 Placement of specimens

研究表明,试件放置的角度对表面氯离子的沉积有显著影响。当侵蚀面为水平面时,沉积量最大,当侵蚀面与水平面夹角 $30^\circ$ 时,沉积量次之,当侵蚀面为与水平面夹角 $60^\circ$ 时,沉积量最小。因此,在与喷头夹角越接近直角的侵蚀面上,越容易积累氯离子,进而加快氯离子的侵蚀速度。盐雾箱中喷头方向模拟的是海洋大气区中,氯离子主要来源方向,此室内试验结论与达波等<sup>[47]</sup>在南海岛礁的室外试验结论一致。

海洋大气区中,氯离子主要来源方向受风向的影响,所以,风向与建筑物接触面积最大即迎风面垂直时,表面沉积的氯离子最多。

## 2 大气区混凝土中氯离子的传输过程及影响因素分析

自然环境中,混凝土中氯离子传输以毛细作用、扩散作用、渗透作用相互耦合的方式进行<sup>[53-54]</sup>。常压下,饱和状态主要依靠扩散作用,毛细吸附大多出现在混凝土孔隙不饱和状态,而形成压力差的情况

下,则主要依靠渗透作用<sup>[55-56]</sup>。在大气区,氯离子以毛细和扩散作用耦合进行,自外部到表层主要依靠毛细吸附作用,而从表层向内部依靠扩散方式迁移<sup>[57]</sup>。目前,混凝土内部扩散作用的研究较多,而形成对流区的过程较为复杂,本文分析各因素对对流区的影响过程,详细介绍对流作用。

### 2.1 对流作用

处于湿润盐雾环境中的混凝土,氯离子主要通过毛细作用和扩散作用向混凝土内部迁移。当环境处于相对干燥的状态时,表层水分蒸发,但氯离子仍留在混凝土内部。在经过多次上述干湿循环过程后,混凝土内部氯离子浓度逐渐增加<sup>[58-59]</sup>,一旦氯离子浓度达到临界浓度,钢筋开始锈蚀,随着锈蚀的进行,混凝土因内部钢筋锈蚀而胀裂<sup>[60-61]</sup>。在混凝土中,通常将氯离子含量峰值距混凝土表面距离来确定对流区深度<sup>[62]</sup>。Andrade等<sup>[63]</sup>和Song等<sup>[3]</sup>强调了研究对流区有利于建立更加准确的氯离子侵蚀模型,对流区示意图如图5所示<sup>[64]</sup>。

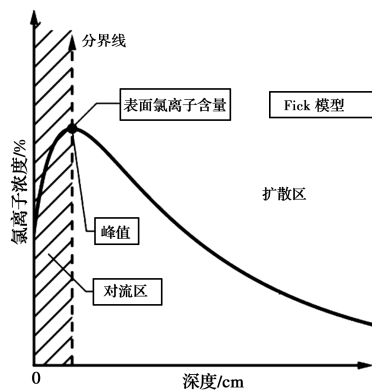


图5 对流区示意图

Fig. 5 Schematic diagram of convection zone

范宏等<sup>[65]</sup>在研究中对暴露26 a的修船码头氯离子侵蚀情况进行了分析,结果显示对流区的平均深度为15 mm。Rincon等<sup>[66]</sup>和Chen等<sup>[67]</sup>分别检测1996年和1974年服役的临海码头氯离子浓度分布,结果表明对流区平均深度为20 mm。对于普通混凝土而言,微裂缝几乎是不可避免的<sup>[68]</sup>,裂缝的存在加剧了对流过程<sup>[69]</sup>,陆春华等<sup>[70]</sup>通过室内模拟实验认为,开裂混凝土试件经历15次干湿循环后,裂缝宽度小于0.3 mm,对流区深度为15 mm,裂缝宽度大于0.3 mm时,对流区深度20 mm。Frederiksen等<sup>[71]</sup>的研究认为只有潮差区、浪溅区、大气区才存在对流区现象,由于水下区不存在干湿



交替作用,所以,混凝土表层不存在对流区。Andrade 等<sup>[72]</sup>认为,在 Fick 第二定律、边界条件恒定以及半无限介质的假定基础上的一维解析解可修正为

$$C(x,t) = C_0 + (C_s - C_0) \operatorname{erfc} \left( \frac{x - \Delta x}{2 \sqrt{D_s \cdot t}} \right)$$

式中: $D_s$  是饱和混凝土中氯离子表观扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $C$  是混凝土中氯离子质量分数,%;  $C_s$  是对流区深度处混凝土中的氯离子质量分数,%;  $C_0$  是混凝土中初始的氯离子质量分数,%;  $\Delta x$  为对流区深度,mm。

由此可见对流现象对混凝土寿命预测的重要性。影响大气区对流区深度和峰值的因素主要有水灰比、时间、温度和相对湿度等。

## 2.2 对流作用影响因素分析

### 2.1.1 水灰比

混凝土的密实度和孔隙大小是影响氯离子在混凝土内部传输的两个重要因素<sup>[73-76]</sup>,有研究认为,将水灰比 0.67 降至 0.42,能在试验周期内减少 25% 的氯离子侵入<sup>[77-78]</sup>。Lifecon<sup>[79]</sup>在报告中指出,混凝土的水灰比直接影响对流区深度,这种关系在建立对流区深度模型以及寿命预测时有着重要作用。Oh 等<sup>[80]</sup>、Van 等<sup>[45]</sup>和 Li 等<sup>[81]</sup>认为氯离子在混凝土的孔隙中迁移时,水灰比越小,混凝土越密实,氯离子通道越小,越不容易形成对流区。Meira 等<sup>[82]</sup>和 Pedro 等<sup>[83]</sup>认为减小水灰比能够提升混凝土的密实性,降低混凝土“皮肤效应”带来的影响,即减小水灰比,对流区峰值将不断下降,直至对流区消失。Liu 等<sup>[84]</sup>认为水灰比对对流区深度影响不显著,但对对流区峰值与扩散区氯离子浓度影响较大。

因此,对流现象不易出现在水灰比较小的混凝土中,当不存在对流区时,氯离子传输过程得以简化,可以直接运用扩散模型对混凝土结构进行寿命预测。

### 2.1.2 暴露时间

Lin 等<sup>[85]</sup>现场检测了暴露在大气区 10、30、50 a 的混凝土码头中氯离子浓度,发现对流区峰值处氯离子浓度分别为 1.8%、2.5%、3%,如图 6 所示,由此可见,暴露时间越长,对流区峰值越高。

Mangat 等<sup>[86]</sup>认为,虽然时间越长混凝土水化程度越高,混凝土越致密,但在大气区,相同时间内混凝土毛细作用吸入的氯离子多于水化作用阻挡的

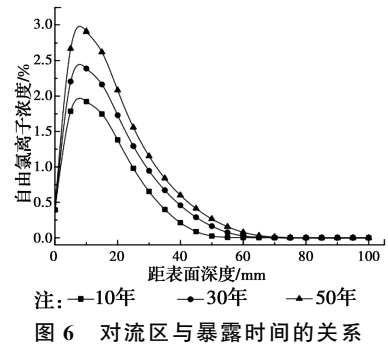


图 6 对流区与暴露时间的关系

Fig. 6 Relationship between convection zone and exposure time

氯离子量,所以,暴露时间较长的混凝土仍然存在对流区。

曹杰荣<sup>[87]</sup>在研究中分别检测 13 个月、2 a、3 a 的混凝土内部氯离子浓度,发现其表层出现的对流区峰值分别为 0.15%、0.2%、0.24%,由此可见,暴露时间越长,对流区峰值越高,与 Liu 等<sup>[84]</sup>的结论一致。李建强等<sup>[88]</sup>认为处于大气区混凝土中氯离子浓度由外至内逐渐降低并趋于平缓,在室外暴露 13 个月未出现明显对流区,所以,大气区混凝土中短期内不易形成对流区。高延红等<sup>[89]</sup>在探究混凝土中对流区形成过程时,对不同龄期的混凝土在室内加速模拟环境中进行测试,当混凝土的暴露时间为 40、80 d 时,混凝土中未出现对流区,而当暴露时间达到 120 d 后,混凝土表层开始形成对流区。

由此可见,对流区的形成需要一定时间并且需经历多次干湿循环后才能形成,在海洋大气区,普遍暴露 1 a 以上才会出现对流区,且时间越长峰值越高。

### 2.1.3 温度

欧洲标准化委员会<sup>[90]</sup>和 Amey<sup>[91]</sup>认为,对流区与环境温度有着密切的关系,温度升高会直接提升氯离子的扩散能力,从而加速对流区的形成。Van 等<sup>[45]</sup>认为在干湿交替环境下,温度的影响显得十分重要,温度较高不仅使内部扩散速率增加,还使得毛细作用加强从而加快对流区的形成。Oh 等<sup>[92]</sup>在含有温度的计算模型中指出,25 °C 是一个活化临界温度,温度高于 25 °C,氯离子扩散速率大大加快,同时,也加快了对流区的形成速度。张明敏<sup>[93]</sup>和徐可<sup>[94]</sup>在室内模拟实验中发现,高温下,蒸发作用加快,干湿比例增大,由水分作为载体的氯离子迁移速度加快,进而影响对流区的深度及形成速度。

由此可见,温度对对流区有较大影响,其主要原

因为温度升高增加了分子的动能,加快了氯离子的迁移速度,进而加速了对流区的形成并影响对流区深度。

2.1.4 相对湿度 湿度是形成对流区的最主要原因之一,湿润盐雾与高温蒸发反复出现形成了干湿交替的环境。由于混凝土的多孔特性,使其表面能够与水溶液充分接触,在毛细作用下将溶液吸附于混凝土的表层,而后逐步渗透到混凝土的内部,这一过程也将溶液中的氯离子传递到混凝土的孔隙结构中<sup>[95]</sup>。

Peter等<sup>[96]</sup>在划分氯离子在混凝土中传输区间时,直接将对流区深度取为水分传输的深度,通常条件下,混凝土中水分的传输与相对湿度存在直接关系。Nilsson等<sup>[97]</sup>检测了暴露在外界环境中混凝土相对湿度,发现随着相对湿度的减小,混凝土单位面积的毛细吸水量呈下降趋势,对流区的深度也会因此减小。李春秋等<sup>[98]</sup>通过具体的数值计算对干湿交替下混凝土中氯离子与水分传输进行了研究,证实在混凝土表层中,对流作用是氯离子主要的传输方式。金伟良等<sup>[99]</sup>在研究中指出,随着外界相对湿度减小,表层混凝土孔隙液排空深度增加,进而增加表层混凝土毛细孔负压,当外界相对湿度增大时,随着孔隙液渗入,氯离子的移动速度增加,对流现象更加明显。李长贺<sup>[28]</sup>给出了实验室环境干湿循环次数与对流区峰值的关系式

$$C_{\Delta r} = \alpha T^{\beta}$$

式中: $\alpha$ 和 $\beta$ 为拟合参数; $T$ 为干湿循环周期。

大气区中相对湿度是一个不断变化的参数,同时伴随日照、降雨等因素容易出现干湿循环的条件,混凝土经历多次干湿循环后易形成对流区。内外湿度梯度是形成毛细作用的主要原因,且湿度梯度越大,对流区深度越深。

2.1.5 碳化作用 碳化作用会影响混凝土中氯离子的扩散,而对流是扩散和毛细吸附的耦合作用,因此,碳化也会影响对流作用。

Yoon<sup>[100]</sup>认为碳化和氯离子共同作用时的碳化速率低于单一碳化速率,且碳化对氯离子扩散却有明显影响。主要是碳化后混凝土释放的自由氯离子会重新向混凝土内部扩散,从而加速对流区的形成。Xie等<sup>[101]</sup>的研究表明,碳化对氯离子扩散存在正反两方面影响,一方面,碳化产物填充混凝土孔隙,阻

止氯离子扩散;另一方面,碳化增加混凝土的平均孔径,促进氯离子扩散。

牛荻涛等<sup>[102]</sup>检测了3种不同混凝土经历多次快速碳化循环后对流区峰值处的自由氯离子和总氯离子含量,结果显示,在峰值处的自由氯离子和总氯离子含量随循环次数的增加而提高。高祥壮等<sup>[50]</sup>现场取样服役大于20a的日照港码头,通过检测碳化和对流区深度发现,碳化平均深度在5.5mm左右,对流区平均深度在9mm左右,对流速度比碳化速度快。黄琪<sup>[103]</sup>通过电通量法测不同碳化条件下的混凝土,发现经过碳化后能够明显降低氯离子渗透,未碳化的混凝土对流区峰值明显高于碳化处理后的混凝土,主要原因是碳化过程中形成的 $\text{CaCO}_3$ 沉淀附着在孔隙中,从而在一定程度上阻碍氯离子向内侵蚀。杨蔚为等<sup>[104]</sup>通过试验研究发现,虽然碳化对扩散有双重作用,一方面,碳化增加混凝土密实度,阻碍氯离子扩散;另一方面,碳化增加混凝土内毛细孔数量且增大自由氯离子含量,促进氯离子扩散,但试验结果表明,对于部分碳化混凝土,氯离子扩散系数随着碳化深度增加而增大,在干湿循环下形成的对流区峰值越大。

综上所述,碳化对对流区的形成有着双重作用,但大多数情况下碳化对混凝土中氯离子传输是加速作用,由于碳化反应粗化了混凝土的孔结构,从而加快了混凝土中氯离子扩散速度,提高了混凝土中的氯离子含量,进而加速了对流区的形成。

### 3 结论

绝大多数沿海建筑物处于海洋大气环境中,氯盐导致的腐蚀问题较为普遍,因此,掌握大气区混凝土中氯离子侵蚀规律对提高混凝土结构的耐久性有重要意义。大气区氯盐侵蚀分为外部沉积和内部传输两个过程,整理国内外相关文献,主要结论如下:

1)混凝土表面氯离子浓度可分为表面自由氯离子浓度和表面总氯离子浓度,表面自由氯离子浓度由内部自由氯离子含量拟合推出,表面总氯离子浓度由内部总氯离子含量拟合推出。大气区混凝土结构的两种表面氯离子浓度具有非常显著的线性关系,且相同位置表面自由氯离子浓度略高于表面总氯离子浓度。

2)海水含盐量、风速、暴露时间、水灰比与混凝



土氯离子沉积量呈正相关关系,减小水灰比会加快混凝土表面沉积氯离子达到极值的速度,距海岸距离与混凝土氯离子沉积量呈负相关关系,其中,距海岸距离影响程度最为显著。

3)对流区的表征参数主要为对流区峰值和深度,水灰比越大、暴露时间越长、温度越高、内外湿度梯度越大越容易形成对流区,其中,内外湿度梯度影响程度最大。

上述结论可为海洋大气区的后续研究乃至模型建立提供一定的借鉴和参考,另一方面,针对这些因素的影响过程,有目的地进行建筑物选址、布筋、防护等方面的工作,可有效延长混凝土结构使用寿命。目前,针对海洋大气区氯离子在混凝土中沉积和传输行为所开展的研究多基于单因素,多因素耦合作用下的沉积和传输行为亟需更多更深入的研究,以便做出更加精确的计算模型,预测混凝土结构寿命。

#### 参考文献:

- [1] 武海荣, 马政伟, 杨欢, 等. 近海大气环境中混凝土结构的表面氯离子浓度[C]//2017 第四届海洋材料与腐蚀防护大会论文集, 广东 湛江, 2017:258-265.
- WU H R, MA Z W, YANG H, et al. Surface chloride ion concentration of concrete structures in offshore atmospheric environment [C]//Proceedings of the Fourth Marine Materials and Corrosion Protection Conference 2017, Zhanjiang, Guangdong, 2017: 258-265. (in Chinese)
- [2] ECHEVARRIA V A. Concrete diffusivity and its correlation with chloride deposition rate on concrete exposed to marine environments [J]. Dissertations & Theses - Grad Works, 2012, 40(4):42-47.
- [3] SONG H W, LEE C H, ANN K Y. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments [J]. Cement and Concrete Composites, 2008, 30(2):113-121.
- [4] ALCALA F J, CUSIODIO E. Atmospheric Chloride deposition in continental Spain [J]. Hydrological Processes, 2008, 22(18): 3636-3650.
- [5] 李金桂, 赵闰彦. 腐蚀和腐蚀控制手册[M]. 北京:国防工业出版社, 1988:39.
- LI J G, ZHAO G Y. Corrosion and corrosion control manual [M]. Beijing, National Defense Industry Press, 1988:39. (in Chinese)
- [6] 蔡荣. 海洋环境下混凝土表面氯离子浓度多因素计算模型研究[D]. 南宁:广西大学, 2017.
- CAI R. Study on multi-factor computational models of surface chloride concentration for concrete exposed to marine environment [D]. Nanning: Guangxi University, 2017. (in Chinese)
- [7] MAKOWSKI G S, TRACHTE K, ROLLENBECK R, et al. Atmospheric salt deposition in a tropical mountain rainforest at the eastern Andean slopes of south Ecuador-Pacific or Atlantic origin? [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(15): 10241-10261.
- [8] MUSTAFA M A, YUSOF K M. Atmospheric chloride penetration into concrete in semitropical marine environment [J]. Cement and Concrete Research, 1994, 24(4):661-670.
- [9] MORINAGA S, IRINO K, OHTA T, et al. Life prediction of existing reinforced concrete structures determined by corrosion [J]. Cement and Concrete Research, 1994, 29(19):1411-1418.
- [10] 郭冬梅. 沿海在役钢筋混凝土桥梁性能退化及剩余使用寿命预测[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- GUO D M. Prediction the remaining useful life and study of performance degradation for R. C. bridge near coastal areas [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. (in Chinese)
- [11] Standard specifications for concrete structures -2007 designm [S]. Tokyo, Japan: Concrete Committee Japan Society of Civil Engineer, 2007.
- [12] MEIRA G R, ANDRADE C, PADARATZ I J, et al. Chloride penetration into concrete structures in the marine atmospheric zone: Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(9):667-676.
- [13] 刘军, 邢锋, 丁铸. 环境参数对大气氯离子作用的影响 [J]. 低温建筑技术, 2008, 30(6):4-6.
- LIU J, XING F, DING Z. The influence of environmental parameters on atmospheric chloride ion action [J]. Low Temperature Architecture Technology, 2008, 30(6):4-6. (in Chinese)
- [14] 赵尚传. 基于混凝土结构耐久性的海潮影响区环境作用区划研究[J]. 公路交通科技, 2010, 27(7): 61-64, 75.
- ZHAO S C. Study on zoning of marine environment based on concrete structure durability [J]. Journal of

- Highway and Transportation Research and Development, 2010, 27(7):61-64, 75. (in Chinese)
- [15] LIMA L J, TRAVERSA L P, DI MAIO A A. Chloride profiles and diffusion coefficients in structures located in marine environments [J]. Structural Concrete, 2004, 5(1):1-4.
- [16] MCDONALD R L, UNNI C K, DUCE R A. Estimation of atmospheric sea salt dry deposition: Wind speed and particle size dependence [J]. Journal of Geophysical Research:Oceans, 1982, 87:1246-1250
- [17] MEIRA G R, ANDRADE M C, PADARATZ I J, et al. Measurements and modelling of marine salt transportation and deposition in a tropical region in Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(29): 5596-5607.
- [18] WOODCOCK A H. Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force [J]. Journal of Meteorology, 1953, 10(5):362-371.
- [19] LOVETT R F. Quantitative measurement of airborne sea-salt in the North Atlantic [J]. Tellus A, 1978, 30(4):358-364.
- [20] GUSTAFSSON M E R, FRANZÉN L G. Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, SW Sweden [J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(6):977-989.
- [21] PETELSKI T, CHOMKA M. Sea salt emission from the coastal zone [J]. Oceanologia, 2000, 42(4): 493-504.
- [22] 谢舜韶. 化工传递过程[M]. 北京:化学工业出版社, 1980.
- XIE S S. Chemical transfer process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980. (in Chinese)
- [23] 彭智. 干湿循环与荷载耦合作用下氯离子侵蚀混凝土模型研究[D]. 杭州:浙江大学, 2010.
- PENG Z. Model of chloride penetration concrete under the drying and wetting cycles coupled with load [D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2010. (in Chinese)
- [24] ZHANG H F, ZHANG W P, GU X L, et al. Chloride penetration in concrete under marine atmospheric environment-analysis of the influencing factors [J]. Structure and Infrastructure Engineering, 2016:1-11.
- [25] THOMAS M D A, MATTHEWS J D. Performance of PFA concrete in a marine environment 10-year results [J]. Cement and Concrete Composites, 2004, 26(1):5-20.
- [26] 刘伟龙. 海洋环境下混凝土中腐蚀离子传输与结合研究[D]. 山东青岛:青岛理工大学, 2013.
- LIU W L. Study on corrosion ion transportation and binding of concrete in marine environment [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehcnology University, 2013. (in Chinese)
- [27] 张荣亮, 杨建宇, 易伟建. 沿海大气环境混凝土表面氯离子浓度与氯离子扩散系数相关性研究[J]. 公路, 2018, 63(7):304-308.
- ZHANG R L, YANG J Y, YI W J. Study on the correlation between chloride ion concentration on concrete surface and chloride ion diffusion coefficient in coastal atmospheric environment [J]. Highway, 2008, 63(7):304-308. (in Chinese)
- [28] 李长贺. 干湿交替下氯离子在混凝土中传输机理及模型研究[D]. 郑州:郑州大学, 2014.
- LI C H. Study on chloride ion corrosion mechanism and simulation of concrete under alternating wet and dry [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014. (in Chinese)
- [29] 赵羽习, 王传坤, 金伟良, 等. 混凝土表面氯离子浓度时变规律试验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2010, 32(3):8-13.
- ZHAO Y X, WANG C K, JIN W L, et al. Experimental analysis on time-dependent law of surface chloride ion concentration of concrete [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2010, 32(3):8-13. (in Chinese)
- [30] LIU J, XING F, DONG B Q. Microscopic mechanism of the diffusivity of concrete chloride ion [J]. Advanced Materials Research, 2013, 773: 687-692.
- [31] MEIRA G R, ANDRADE C, VILAR E O, et al. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone [J]. Construction and Building Materials, 2014, 55: 289-298.
- [32] 孙丛涛, 康莉萍, 赵霞, 等. 混凝土涂层的抗渗性能 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(5):1378-1384.
- SUN C T, KANG L P, ZHAO X, et al. Permeability resistance of concrete coating [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(5):1378-1384. (in Chinese)
- [33] 牛建刚, 王潇鹏. 塑钢纤维轻骨料混凝土氯离子渗透性试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(6):

- 2025-2029.
- NIU J G, WANG X P. Experimental study on chloride ion permeability of steel-plastic fiber lightweight aggregate concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(6):2025-2029. (in Chinese)
- [34] SAKATA K. A study on moisture diffusion in drying and drying shrinkage of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1983, 13(2):216-224.
- [35] SAEKI T, OHGA H, NAGATAKI S. Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete [J]. Doboku Gakkai Ronbunshu, 1990(414): 99-108.
- [36] WONG S F, WEE T H, WADDIWUDHIPONG S, et al. Study of water movement in concrete [J]. Magazine of Concrete Research, 2001, 53(3):205-220.
- [37] 马昆林, 谢友均, 唐湘辉, 等. 粉煤灰对混凝土中氯离子的作用机理研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2007, 20(1):13-15.
- MA K L, XIE Y J, TANG X H, et al. Research on the binding mechanism of fly ash and chloride ion in concrete [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2007, 20(1):13-15. (in Chinese)
- [38] MAHDI V, FARHAD P, MOHAMMAD S, et al. In situ study of chloride ingress in concretes containing natural zeolite, metakaolin and silica fume exposed to various exposure conditions in a harsh marine environment [J]. Construction and Building Materials, 2013, 46:63-70.
- [39] DuraCrete. R17 Final technical report-General guidelines for durability design and redesign [R]. Denmark: The European Union, 2000.
- [40] 陈微. 盐雾干湿条件下基于水化产物的氯离子吸附及传输模型[D]. 杭州:浙江大学, 2016.
- CHEN W. Study on chloride binding and transportation models based on hydrated phases in salt-fog wetting-drying environment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016. (in Chinese)
- [41] CHEN Y S, CHIU H J, Chan Y W, et al. The correlation between air-borne salt and chlorides cumulated on concrete surface in the marine atmosphere zone in north Taiwan [J]. Journal of Marine Science and Technology, 2013, 21(1):24-34.
- [42] ANDRADE C, SARRIÁ J, ALONSO C. Relative humidity in the interior of concrete exposed to natural and artificial weathering [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8):1249-1259.
- [43] LOCKINGTON D A, PARLANGE J Y, DUX P. Sorptivity and estimation of water penetration into unsaturated concrete [J]. Materials and Structures, 1999, 32(5):342-347.
- [44] HONG K, HOOTON R D. Effects of fresh water exposure on chloride contaminated concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(8): 1199-1207.
- [45] VAN D Z A J J, TAHER A, ARENDS T. Modelling of water and chloride transport in concrete during yearly wetting/drying cycles [J]. Construction and Building Materials, 2015, 81:120-129.
- [46] 李春秋. 干湿交替下表层混凝土中水分与离子传输过程研究[D]. 北京:清华大学, 2009.
- LI C Q. Study on water and ionic transport processes in cover concrete under drying-wetting cycles [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009. (in Chinese)
- [47] 达波, 余红发, 麻海燕, 等. 南海岛礁普通混凝土结构耐久性的调查研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(8):1034-1040.
- DA B, YU H F, MA H Y, et al. Investigation of durability of ordinary concrete structures in the South China Sea [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2016, 37(8):1034-1040. (in Chinese)
- [48] 徐云飞, 李琼, 孟庆林, 等. 南海岛屿气象参数与建筑能耗分析[J]. 土木建筑与环境工程, 2018, 40(4): 42-47.
- XU Y F, LI Q, MENG Q L, et al. Meteorological parameters and building energy consumption analysis of South China Sea Islands [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2018, 40(4):42-47. (in Chinese)
- [49] 高旭. 某海港码头海洋大气区钢筋混凝土结构的耐久性评估与修复[D]. 山东青岛:青岛理工大学, 2011.
- GAO X. Area of a seaport terminal oceanic and atmospheric assess the durability of reinforced concrete structures and repair [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehcnology University, 2011. (in Chinese)
- [50] 高祥壮, 孔玮, 田惠文, 等. 暴露 24 年后码头钢筋混凝土梁的碳化和氯离子分布[J]. 港口科技, 2010(10):16-22.
- GAO X Z, KONG W, TIAN H W, et al. Carbonization and chloride distribution of reinforced concrete beam after 24 years' exposure [J]. Science & Technology of Ports, 2010(10):16-22. (in Chinese)
- [51] 管学鹏. 天津港 1-3 号码头结构现状检测及结构加固



- 改造方法研究[D]. 天津:天津大学, 2012.
- GUAN X P. Structure status detection and reinforcement method of Tianjin port 1-3 wharf [D]. Tianjin:Tianjin University, 2012. (in Chinese)
- [52] 许泽启. 海洋混凝土结构寿命设计模型的边界条件及寿命影响研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2018.
- XU Z Q. Study on the impact of boundary condition on life design model and its impact on service life of marine concrete structure [D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018. (in Chinese)
- [53] 李伟文, 冷发光, 张根亮. 荷载作用下混凝土氯离子渗透性研究:研究现状和研究方法[C]//HPC2002 第四届全国高性能混凝土学术研讨会论文集, 武汉, 2002: 191-197.
- LI W W, LEN F G, ZHANG G L. Research on chloride ion permeability of concrete under load-Research status and research methods [C]//National Symposium on High-performance Concrete, 2002:191-197. (in Chinese)
- [54] 袁利强, 孙丛涛, 程火焰. 非饱和混凝土氯离子传输模型研究综述[J]. 混凝土, 2015(6):32-36.
- YUAN L Q, SUN C T, CHENG H Y. Research review of transport mode of chlorine ion in concrete under unsaturated state [J]. Concrete, 2015(6):32-36. (in Chinese)
- [55] 曹卫群. 干湿交替环境下混凝土的氯离子侵蚀与耐久性防护[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2013.
- CAO W Q. Chloride transport and cover protection of concrete under drying-wetting cycles [D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2013. (in Chinese)
- [56] 孙丛涛, 牛荻涛. 冻融环境混凝土氯离子扩散性能试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8):1863-1869.
- SUN C T, NIU D T. Experimental study on chloride diffusion properties of concrete in freeze-thaw environment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(8):1863-1869. (in Chinese)
- [57] 齐广政. 海洋大气环境下混凝土氯离子侵蚀性能的试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2012.
- QI G Z. Experimental research on chloride ion erosion of concrete in the marine atmospheric environment [D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2012. (in Chinese)
- [58] HONG K, HOOTON R D. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9):1379-1386.
- [59] BHUTTA M A R, MARUYA T, TSURUTA K. Use of polymer-impregnated concrete permanent form in marine environment:10-year outdoor exposure in Saudi Arabia[J]. Construction and Building Materials, 2013, 43:50-57.
- [60] 孙丛涛, 刘诗群, 牛荻涛, 等. 干湿循环条件下钢筋锈蚀的临界氯离子浓度[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(2):385-389.
- SUN C T, LIU S Q, NIU D T, et al. Critical chloride concentration of rebar corrosion under dry-wet cycles [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(2):385-389. (in Chinese)
- [61] 刘诗群, 孙丛涛, 牛荻涛. 钢筋腐蚀临界氯离子浓度研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1):83-91.
- LIU S Q, SUN C T, NIU D T. Research review of critical chloride concentration in the corrosion of steel bar [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(1):83-91. (in Chinese)
- [62] 王传坤, 高祥杰, 赵羽习, 等. 混凝土表层氯离子含量峰值分布和对流区深度[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2):262-267.
- WANG C K, GAO X J, ZHAO Y X, et al. Peak value distribution of surface chloride concentration and convection depth of concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(2):262-267. (in Chinese)
- [63] ANDRADE C, DIEZ J M, ALONSO C. Mathematical modeling of a concrete surface skin effect on diffusion in chloride contaminated media [J]. Advanced Cement Based Materials, 1997, 6(2):39-44.
- [64] GAO Y H, ZHANG J Z, ZHANG S, et al. Probability distribution of convection zone depth of chloride in concrete in a marine tidal environment [J]. Construction and Building Materials, 2017, 140: 485-495.
- [65] 范宏, 赵铁军, 田砾, 等. 暴露 26 年后的混凝土的碳化和氯离子分布[J]. 工业建筑, 2006, 36(8):50-53, 44.
- FAN H, ZHAO T J, TIAN L, et al. Carbonation and chloride distribution of concrete after 26 year-exposure [J]. Industrial Construction, 2006, 36(8):50-53, 44. (in Chinese)
- [66] RINCON O T, CASTRO P, MORENOE I, et al. Chloride profiles in two marine structures: meaning and some predictions [J]. Building and Environment, 2004, 39(9):1065-1070.
- [67] CHEN Y, XU J, LIU R G, et al. Research on chloride diffusion model of PC with chloride attack in marine

- atmosphere zone [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, 711:481-484.
- [68] LI P H, JIN B. Modelling of chloride diffusion into surface-biodeposited concrete [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 164:107-110.
- [69] TING S, YANG L. Chloride ion erosion experiment research in cracked concrete [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 81:012134.
- [70] 陆春华, 张邵峰, 刘荣桂, 等. 横向弯曲裂缝对混凝土内氯离子侵蚀作用的影响[J]. *土木建筑与环境工程*, 2013, 35(6):124-130.
- LU C H, ZHANG S F, LIU R G, et al. Influence of transverse flexural crack on chloride penetration in concrete [J]. *Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering*, 2013, 35(6):124-130. (in Chinese)
- [71] FREDERIKSEN J M, NILSSON L O, SANDBERG P, et al. No. 83 HETEK-A system for estimation of chloride ingress into concrete-theoretical background [R]. Denmark: Denmark Ministry of Transport, 1997. PH
- [72] ANDRADE C, CLIMENT M A, DE VERA G. Procedure for calculating the chloride diffusion coefficient and surface concentration from a profile having a maximum beyond the concrete surface [J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(4):863-869.
- [73] GU X, LI C. FEM analysis of the concrete structure life under the condition of the chloride ion corrosion [C]// *International Conference on Information & Computing*, IEEE, 2011.
- [74] SHI C J, DENG D H, XIE Y J. Pore structure and chloride ion transport mechanisms in concrete [J]. *Key Engineering Materials*, 2006, 302/303(3):528-535.
- [75] HAN S H, PARK W S. Analysis of chloride ion penetration in marine concrete structure [C]// *Asian & Pacific Coasts -international Conference*, 2003.
- [76] 牛建刚. 一般大气环境多因素作用混凝土中性化性能研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2008.
- NIU J G. Concrete neutralization in the atmospheric environment based on multi-factor effects [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2008. (in Chinese)
- [77] VEDALAKSHMI R, RAJAGOPAL K, PALANISWAMY N. Long term corrosion performance of rebar embedded in blended cement concrete under macro cell corrosion condition [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(3):186-199.
- [78] CHALEE W, TEEKAVANIT M, KIATTIKOMOL K, et al. Effect of W/C ratio on covering depth of fly ash concrete in marine environment [J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21:965-71.
- [79] Lifecon service life models; instructions on methodology and application of models for the prediction of the residual service life for classified environmental loads and types of structures in Europe [R]. *Life Cycle Management of Concrete Infrastructures for Improved Sustainability*, 2003.
- [80] OH B H, CHA S W, JANG B S, et al. Development of high-performance concrete having high resistance to chloride penetration [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2002, 212(1):221-231.
- [81] LI C, WANG R, LIU R. Similarity study on chloride corrosion of prestressed concrete in marine atmosphere [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 307:012054.
- [82] MEIRA G R, ANDRADE C, ALONSO C, et al. Durability of concrete structures in marine atmosphere zone: The use of chloride deposition rate on the wet candle as an environmental indicator [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(6):427-435.
- [83] PEDRO F M, ANTONIO C, FRANCESCA L. Service life of RC structures: chloride induced corrosion; prescriptive versus performance-based methodologies [J]. *Materials and Structures*, 2012, 45(1):277-296.
- [84] LIU J, OU G F, QIU Q W, et al. Chloride transport and microstructure of concrete with/without fly ash under atmospheric chloride condition [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 146:493-501.
- [85] LIN G, LIU Y H, XIANG Z H. Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride environments [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(8):571-579.
- [86] MANGAT P S, MOLLOY B T. Prediction of long term chloride concentration in concrete [J]. *Materials and Structures*, 1994, 27(6):338-346.
- [87] 曹杰荣. 海洋环境下混凝土表层氯离子浓度分布及时变规律[D]. 山东 青岛:青岛理工大学, 2018.
- CAO J R. Chloride ion concentration distribution and evolution in concrete surface exposed to marine environment [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehenology University, 2018. (in Chinese)
- [88] 李建强, 金祖权, 陈永丰. 海洋环境混凝土对流区形成

- 机理及氯离子迁移速率分析[J]. 混凝土, 2017(5):55-58, 62.
- LI J Q, JIN Z Q, CHEN Y F. Analysis of chloride ion migration rate and formation mechanism of convection zone in marine concrete [J]. Concrete, 2017(5):55-58, 62. (in Chinese)
- [89] 高延红, 赵静, 郑盈盈, 等. 模拟自然潮差环境混凝土氯离子侵蚀对流区深度的相似性与随机性[J]. 自然灾害学报, 2018, 27(5):63-69.
- GAO Y H, ZHAO J, ZHENG Y Y, et al. Similarity and randomness of convection zone depth of chloride in concrete under simulated tidal environment [J]. Journal of Natural Disasters, 2018, 27(5):63-69. (in Chinese)
- [90] Hygrothermal performance of building materials and products: determination of water vapor transmission properties; EN ISO 12572 [S]. CEN, Brussels, 2001.
- [91] AMEY S L. Predicting the service life of concrete marine structures; An environmental methodology [J]. ACI Structural Journal, 1998, 95(2):39-43.
- [92] OH B H, JANG S Y. Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(1):47-53.
- [93] 张明敏. 混凝土中氯离子传输机理研究[D]. 山东青岛: 青岛理工大学, 2012.
- ZHANG M M. Research on transport mechanism of chloride in concrete [D]. Qingdao, Shandong: Qingdao Tehnology University, 2012. (in Chinese)
- [94] 徐可. 不同干湿制度下混凝土中氯盐传输特性研究[D]. 湖北宜昌: 三峡大学, 2012.
- XU K. Properties of chloride ions transportation in concrete under different drying-wetting cycles [D]. Yichang, Hubei: China Three Gorges University, 2012. (in Chinese)
- [95] YILMAZ A B, DEHRI İ, ERBİL M. Effects of ammonium chloride salt added to mixing water on concrete and reinforced concrete subject to atmospheric corrosion [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(1):91-95.
- [96] PETER S, BAMFORTH P, BAROGHEL B V, et al. Model code for service life design; FIB bulletin34 [S]. 2006.
- [97] NILSSON L O. The relation between the composition, moisture transport and durability of conventional and new concretes [C]//International RILEM Workshop on Technology Transfer of the New Trends in Concrete, Barcelona, Spain, 1994:63-82.
- [98] 李春秋, 李克非. 干湿交替下表层混凝土中氯离子传输: 原理、试验和模拟[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4):581-589.
- LI C Q, LI K F. Chloride ion transport in cover concrete under drying-wetting cycles: theory, experiment and modeling [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(4):581-589. (in Chinese)
- [99] 金伟良, 张奕, 卢振勇. 非饱和状态下氯离子在混凝土中的渗透机理及计算模型[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10):1362-1369.
- JIN W L, ZHANG Y, LU Z Y. Mechanism and mathematic modeling of chlorldde permeation in concrete under unsaturated state [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10):1362-1369. (in Chinese)
- [100] YOON I S. Deterioration of concrete due to combined reaction of carbonation and chloride penetration; Experimental study [J]. Key Engineering Materials, 2007, 348/349:729-732.
- [101] XIE X L, FENG Q G, CHEN Z, et al. Diffusion and distribution of chloride ions in carbonated concrete with fly ash [J]. Construction and Building Materials, 2019, 218:119-125.
- [102] 牛荻涛, 孙丛涛. 混凝土碳化与氯离子侵蚀共同作用研究[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8):1094-1099.
- NIU D T, SUN C T. Study on interaction of concrete carbonation and chloride corrosion [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(8):1094-1099. (in Chinese)
- [103] 黄琪. 纤维掺量对混凝土碳化-氯离子渗透性能的影响[J]. 四川建材, 2019, 45(7):3-4, 27.
- HUANG Q. Effect of fiber content on the carbonation chloride ion permeability of concrete [J]. Sichuan Building Materials, 2019, 45(7):3-4, 27. (in Chinese)
- [104] 杨蔚为, 郑永来, 郑顺. 混凝土碳化对氯离子扩散影响试验研究[J]. 水利水运工程学报, 2014(4):93-97.
- YANG W W, ZHENG Y L, ZHENG S. Experimental studies of concrete carbonization impact on chloride diffusion [J]. Hydro-Science and Engineering, 2014(4):93-97. (in Chinese)