

doi:10.11835/j.issn.2096-6717.2020.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



混凝土中氯离子渗透的试验与细观数值分析

金立兵,王珍,王振清,张庆章,梁新亚

(河南工业大学 土木工程学院,郑州 450001)

摘要:采用试验研究与数值模拟相结合的方法,从细观角度研究了粗骨料含量、界面区和孔隙率等对混凝土中氯离子渗透性能的影响。通过氯离子扩散系数快速测定 RCM 试验和压汞试验,分析了不同粗骨料含量、水胶比、孔隙率与氯离子扩散系数的关系;通过编写程序建立混凝土细观随机骨料模型,进而对氯离子的扩散性能进行数值模拟,分析了粗骨料含量和界面区等细观参数对氯离子渗透扩散的影响。结果表明:数值模拟与试验结果吻合性较好,验证了细观数值模型的有效性;氯离子扩散系数随粗骨料含量的增加而降低;混凝土孔隙率随水胶比的增加而增大,进而增加混凝土的渗透性;混凝土的渗透性能随着界面区厚度和界面区扩散系数的增加而增大。

关键词:氯离子;混凝土;粗骨料;孔隙率;水胶比;界面区

中图分类号:TU528.01 **文献标志码:**A **文章编号:**2096-6717(2020)06-0118-07

Experiment and mesoscopic numerical analysis of chloridion penetration in concrete

Jin Libing, Wang Zhen, Wang Zhenqing, Zhang Qingzhang, Liang Xinya

(College of Civil Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, P. R. China)

Abstract: Using a combination of experimental research and numerical simulation, the effects of coarse aggregate content, interface area, and porosity on the permeability of chloridion in concrete were studied from a mesoscopic perspective. Firstly, through the RCM chloridion diffusion coefficient rapid determination test and mercury injection test, the relationship between different coarse aggregate content, water-binder ratio, porosity and chloride ionization diffusion coefficient was analyzed; then a program was established to build a concrete meso-random aggregate model. Furthermore, the numerical simulation of chloridion diffusion performance was conducted, and the effects of meso-parameters such as coarse aggregate content and interface area on the permeation and diffusion of chloridion were analyzed. The results show that the numerical simulation is in good agreement with the test results, verifying the validity of the meso-scale numerical model; the chloridion diffusion coefficient decreases with increasing coarse aggregate content; the concrete porosity increases with increasing water-binder ratio, and further Increase the permeability of concrete; the permeability of concrete increases with the thickness of the interface zone and the diffusion coefficient of the interface zone.

Keywords: chloridion; concrete; coarse aggregate; porosity; water-binder ratio; interface area

收稿日期:2019-12-10

基金项目:国家自然科学基金(51509084,51508162)

作者简介:金立兵(1976-),男,副教授,博士,主要从事混凝土结构与新型仓储结构基本理论和长期性能研究, E-mail: jinlb@haut.edu.cn.

Received:2019-12-10

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 51509084,51508162)

Author brief: Jin Libing (1976-), associate professor, PhD, main research interests: basic theory and long-term performance of concrete structure and new storage structure, E-mail: jinlb@haut.edu.cn.

氯离子对混凝土的侵蚀可引起钢筋锈蚀及结构承载力降低,是海洋环境中混凝土结构耐久性失效的主要原因,因此,氯离子对混凝土的侵蚀已引起人们的高度重视^[1-3]。混凝土是一种复杂的、非均质的复合材料,在细观上可以看成由砂浆、粗骨料、界面区组成的三相复合结构,各组成部分的渗透性能各不相同^[4]。因此,从细观层次出发,研究氯离子在混凝土内的传输规律对混凝土耐久性设计以及寿命预测具有重要意义。

在现有研究中,大多是将混凝土看成宏观上的均质材料,从细观角度研究混凝土中氯离子传输性能的还比较少^[5]。从细观层次上研究氯离子在混凝土中的侵蚀规律,学者们已经展开了一定研究,主要对粗骨料含量、粗骨料形状特征、界面区厚度和界面区扩散性能等方面进行研究。吴静新^[6]从细观层次研究了界面过渡区厚度、界面过渡区扩散性能对混凝土中氯离子扩散渗透的影响。Zheng 等^[7]应用加速试验研究了粗骨料长细比对混凝土中氯离子扩散的影响。虞爱平等^[8]通过试验研究了混凝土中粗骨料及界面区对混凝土渗透性能的影响。周双喜等^[9]和李杰等^[10]采用 COMSOL 软件,研究了骨料含量和界面区体积对混凝土中氯离子扩散的影响。Choi

等^[11]考虑骨料和界面区对混凝土中氯离子传输的影响,提出了氯离子扩散预测模型。

目前,采用试验与数值方法相结合,研究氯离子在混凝土细观层面的扩散性能还比较少。由于传统的氯离子侵蚀试验周期较长,且试验研究难以对每一个参数的影响都展开精确研究,因此,笔者采用加速氯离子扩散系数测定试验和细观上数值模拟方法相结合,分析了粗骨料含量、孔隙率、界面区厚度、界面区扩散系数等参数对氯离子渗透性能的影响。

1 试验研究

1.1 原材料及配合比

为了研究不同粗骨料含量、混凝土孔隙率和水胶比对混凝土中氯离子扩散的影响,分别设计 5 组不同粗骨料含量试件、5 组不同水胶比试件,进行 RCM 试验和压汞试验。试验采用普通硅酸盐水泥 P·O42.5 级,密度为 3 060 kg/m³;细骨料为天然河沙,细度模数为 2.63,表观密度为 2 739 kg/m³;粗骨料采用粒径 5~20 mm 的连续级配碎石,表观密度为 2 697 kg/m³;粉煤灰采用河南省郑州市电厂生产的 II 级粉煤灰,密度为 2 534 kg/m³;拌合用水采用自来水,密度为 1 000 kg/m³,混凝土具体配合比如表 1。

表 1 混凝土配合比

Table 1 Concrete mix

试件编号	水灰比	水/(kg·m ⁻³)	水泥/(kg·m ⁻³)	粉煤灰/(kg·m ⁻³)	细骨料/(kg·m ⁻³)	粗骨料/(kg·m ⁻³)	粗骨料含量
G-1	0.4	378	708	236	822	0	0
G-2	0.4	321	602	201	698	405	0.15
G-3	0.4	264	496	165	575	809	0.30
G-4	0.4	208	389	130	452	1 214	0.45
G-5	0.4	151	283	94	329	1 618	0.60
S-1	0.2	148	554	185	619	1 009	0.37
S-2	0.3	187	468	156	619	1 009	0.37
S-3	0.4	216	405	135	619	1 009	0.37
S-4	0.5	238	357	119	619	1 009	0.37
S-5	0.6	255	319	106	619	1 009	0.37

1.2 试验过程

1.2.1 试件制备 根据《混凝土耐久性设计与施工指南》(CCES 01—2004)中的要求制作 Φ100 mm×

200 mm 的圆柱体试件,成型 24 h 后脱模,移至养护水槽中(温度 20±2℃)养护 21 d,然后切割成 Φ100 mm×50 mm 的标准尺寸试件,并继续在养护

水槽中养护至试验龄期 28 d。

混凝土标准养护到 28 d 龄期后,进行压汞试样制作,剔除混凝土中粗骨料,取大小约为 1 cm^3 的水泥砂浆试样,然后,放入无水乙醇中终止水化,最后,在烘箱中烘至恒重,放入密封袋密封等待压汞测试。

1.2.2 RCM 法测混凝土氯离子扩散系数 对制备好的待测标准试件进行 RCM 试验,具体试验过程参见《混凝土耐久性设计与施工指南》(CCES 01—2004),在进行试件安装之前,进行 $120 \pm 20 \text{ s}$ 的超声浴处理,然后将准备好的试件安装在 RCM 设备上。试验结束后,立即将试件在压力试验机上沿直径方向劈开,并喷涂 0.1 mol/L AgNO_3 溶液,测量氯离子扩散深度,并根据测量得到的氯离子扩散深度计算氯离子扩散系数。

1.2.3 压汞法测混凝土孔结构 压汞法是测定混凝土细观孔结构特征的常用方法,该方法通过一定的外部压力将液态汞压入水泥砂浆孔隙中,根据孔径与压力之间的关系,得到混凝土孔径分布规律以及孔体积大小。采用美国 Micromeritics 公司生产的 Autopore IV9500 型压汞仪进行压汞测试,测试环境在恒温 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,湿度 $60\% \pm 5\%$ 环境下进行,最大压力 227.53 MPa ,可测量孔径范围为 $0.005 \sim 1000 \text{ }\mu\text{m}$ 。

2 试验结果分析

2.1 粗骨料含量的影响

粗骨料含量对混凝土抵抗氯离子侵蚀作用主要有曲折效应、稀释效应、界面效应等,其中前两种作用会降低氯离子传输,而界面效应会加快氯离子的传输,因此,粗骨料含量的增加对混凝土中氯离子传输的影响是这几种效应的综合作用^[12]。5 组(G-1、G-2、G-3、G-4、G-5)不同粗骨料含量与氯离子扩散系数之间的关系如图 1 所示,由图 1 可见,随着粗骨料含量的增加,氯离子扩散系数逐渐降低,当粗骨料含量为 60% 时,此时氯离子扩散系数与纯砂浆扩散系数相比减少 65.18%。这一结果表明,当粗骨料含量增加时,曲折效应和稀释效应占据主导地位,使混凝土渗透能力降低。将试验测得的粗骨料含量与氯离子扩散系数的关系进行拟合分析,得到关系式(1),相关系数 $R^2=0.9734$,不同粗骨料含量与氯离

子扩散系数关系的拟合曲线如图 1 所示。

$D = D_0(1.3346V_a^2 - 1.8069V_a + 0.9793)$ (1)
式中: D 为氯离子扩散系数, m^2/s ; D_0 为砂浆中氯离子扩散系数, m^2/s ; V_a 为粗骨料含量。

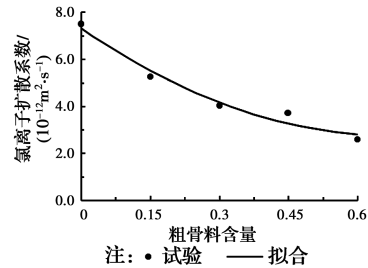


图 1 粗骨料含量与氯离子扩散系数之间的关系

Fig. 1 Relationship between coarse aggregate content and chloride ion diffusion coefficient

2.2 不同水胶比及孔隙率的影响

从 5 组(S-1、S-2、S-3、S-4、S-5)压汞试样测试结果(图 2 和图 3 分别为孔径与累计孔体积、孔径与孔体积增量的分布关系)可以看出,随着水胶比的增大,混凝土孔隙率不断增加,而且从孔径与孔体积增量的关系来看,孔体积在 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 之间增量特别大,说明不同水胶比的混凝土孔径多在 $5 \sim 100 \text{ nm}$ 之间分布。由压汞试验得到砂浆孔隙率,根据粗骨料含量可以进一步换算得到混凝土孔隙率,图 4 是水胶比与混凝土孔隙率之间的关系,可以看出水胶比越大,混凝土孔隙率越大,二者有较好的相关性,将水胶比与混凝土孔隙率的关系进行拟合分析,得到关系式(2),相关系数 $R^2=0.9774$,不同水胶比与混凝土孔隙率关系的拟合曲线如图 4 所示。

$$\varphi = 0.1376(\tau w/b)^2 + 0.0377(\tau w/b) + 0.0876 \quad (2)$$

式中: $\tau w/b$ 为水胶比; φ 为混凝土孔隙率。

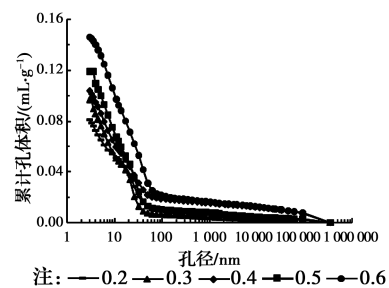


图 2 不同水胶比下孔径与与累计孔体积之间的关系

Fig. 2 Relationship between water-to-binder ratio and porosity

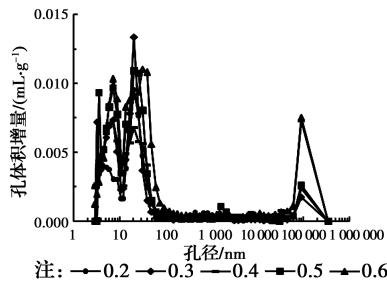


图 3 不同水胶比下孔径与孔体积增量之间的关系

Fig. 3 Relationship between pore size and pore volume increment under different water-to-binder ratios

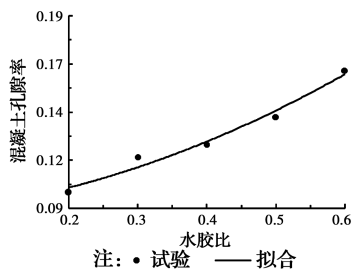


图 4 水胶比与混凝土孔隙率之间的关系

Fig. 4 Relationship between water-to-binder ratio and concrete porosity

图 5 为试验测得的水胶比与氯离子扩散系数之间的关系,从图 5 可以看出,随着水胶比的增大,氯离子扩散系数增大,氯离子在混凝土中的渗透速度加快,混凝土抵抗氯离子侵蚀能力降低。这主要是因为水胶比增加时,混凝土微观孔隙增多,使氯离子传输通道增加,各孔径连通的可能性也增大。将试验测得的水胶比与氯离子扩散系数的关系及孔隙率与水胶比的关系进行拟合分析,得到关系式(3)、关系式(4),相关系数 R^2 分别为 0.989 1、0.978 3,不同水胶比及混凝土孔隙率与氯离子扩散系数关系的拟合曲线如图 5、图 6 所示。

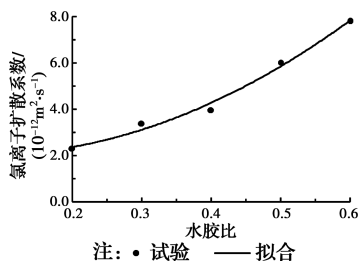


图 5 水胶比与氯离子扩散系数之间的关系

Fig. 5 Relationship between water-to-binder ratio and chloride ion diffusion coefficient

$$D = (20.55(w/b)^2 - 2.803(w/b) + 2.112) \times 10^{-12}$$

(3)

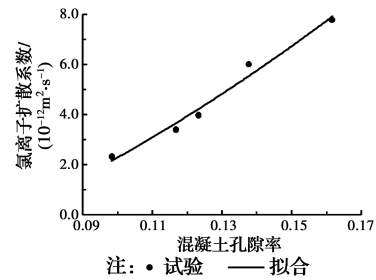


图 6 混凝土孔隙率与氯离子扩散系数之间的关系

Fig. 6 Relationship between concrete porosity and chloride ion diffusion coefficient

$$D = (208.45\varphi^2 + 36.973\varphi - 3.5071) \times 10^{-12}$$

(4)

式中: D 为氯离子扩散系数, m^2/s ; w/b 为水胶比; φ 为混凝土孔隙率。

3 饱和状态下氯离子在混凝土中传输的微观数值研究

3.1 微观模型建立

为了更加深入研究混凝土粗骨料含量、界面区厚度、界面区扩散性能等一系列微观参数对混凝土渗透能力的影响,从微观角度出发,将混凝土看成由粗骨料、砂浆、界面区组成的复合材料,利用 Matlab 程序软件,随机生成粗骨料模型。以 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 二维随机粗骨料模型为研究对象,由于粗骨料形状对氯离子扩散影响很小^[13-14],粗骨料形状采用圆形。粗骨料粒径范围取 $5 \sim 20 \text{ mm}$,并在 3 个级配段 ($5 \sim 10 \text{ mm}$ 、 $10 \sim 15 \text{ mm}$ 、 $15 \sim 20 \text{ mm}$) 内随机生成,满足 Fuller 连续级配。根据已有研究结果^[15],界面过渡区厚度在 $0 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,为简化研究和提高计算效率,取界面过渡区厚度为 $100 \mu\text{m}$ 。分别生成粗骨料含量为 0、0.15、0.3、0.45、0.6 的随机骨料模型,微观随机骨料模型如图 7 所示,将生成的随机粗骨料模型导入 COMSOL Multiphysics 有限元软件,进行参数输入和网格划分,图 8 是模型有限元网格划分结果。

3.2 模型验证

混凝土在微观上的 3 种组成成分具有不同的扩散性能,为了验证所建立数值模拟方法的有效性,将试验得到的粗骨料含量为 0 时的氯离子扩散系数作为砂浆的氯离子扩散系数, $D_c = 7.476 \times 10^{-12} \text{ m}^2/s$; 根据已有研究^[15],界面区氯离子扩散系数是砂浆扩散系数的 1~100 倍,模拟取界面区扩散系数是砂浆

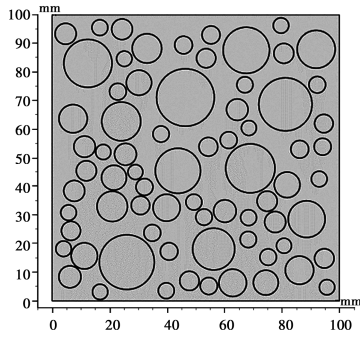


图 7 二维随机骨料模型

Fig. 7 Two-dimensional random aggregate model

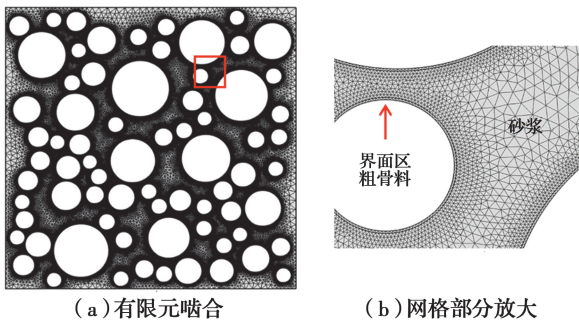


图 8 模型有限元网格划分

Fig. 8 Model finite element meshing

中的 10 倍, $D_1 = 74.76 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; 粗骨料由于渗透系数非常小, 可认为是不渗透的, 其扩散系数为零。设定混凝土表面氯离子浓度为 0.5%, 混凝土中初始氯离子浓度为零。取侵蚀时间为 240、270、300 d, 将不同侵蚀时间的试验结果与模拟结果进行对比, 发现当侵蚀时间取 270 d 时, 数值模拟结果与试验结果有较好的一致性, 快速试验的结果与模拟结果吻合性较好, 说明 RCM 快速测氯离子扩散系数试验的结果与慢速的 270 d 的侵蚀效果相当, 二者的对比如图 9 所示。

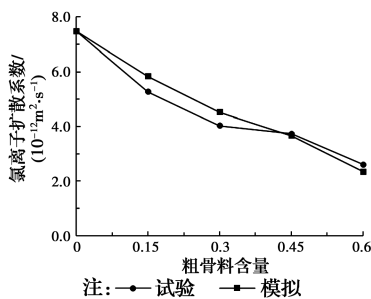


图 9 模拟结果与试验结果对比

Fig. 9 Comparison of simulation results with test results

3.3 数值结果分析

3.3.1 不同粗骨料含量的影响 为进一步明确不

同粗骨料含量对氯离子扩散性能的影响, 对不同粗骨料含量下深度与氯离子浓度之间的关系进行分析, 结果如图 10 所示。随着粗骨料含量的增加, 相同深度处氯离子含量减少, 粗骨料含量增加阻碍了氯离子的扩散性能。

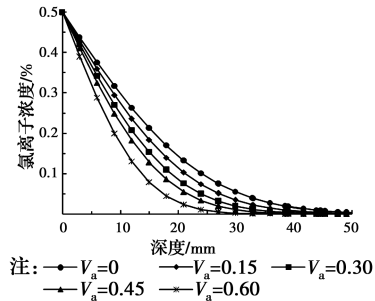


图 10 氯离子扩散深度与浓度之间的关系

Fig. 10 Relationship between chloride ion diffusion depth and concentration

3.3.2 不同界面区厚度及界面区扩散性能的影响

界面区有较高的水灰比和孔隙率, 会增强氯离子在混凝土中的渗透性能^[16]。取界面区厚度 25、50、75、100 μm 及界面区扩散系数与砂浆扩散系数比值 $D_1/D_c = 10、40、70、100$, 进行数值分析。图 11、图 12 是上述条件得到的模拟结果, 从图 11 可以看出, 随着界面区厚度增加, 氯离子扩散系数增加, 当 D_1/D_c 分别为 10、40、70、100 时, 随着界面区厚度从 25 μm 增至 100 μm , 混凝土中氯离子扩散系数分别增加 27.73%、64.41%、77.54%、82.01%, 说明界面区扩散系数越大, 界面区厚度对混凝土中氯离子扩散影响越显著。图 12 是当界面区厚度不同时, 侵蚀深度与氯离子浓度的关系, 由图 12 可以看出, 随着界面区厚度的增加, 相同深度处氯离子含量增加。

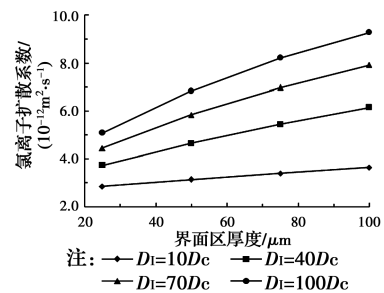


图 11 界面区厚度与氯离子扩散系数之间的关系
Fig. 11 Relationship between interface region thickness and chloride ion diffusion coefficient

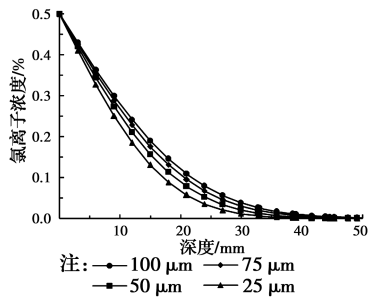


图 12 氯离子扩散深度与浓度之间的关系

Fig. 12 Relationship between chloride ion diffusion depth and concentration

4 结论

通过氯离子快速渗透试验、压汞试验以及细观数值分析法,研究了不同体积分数粗骨料、水胶比、孔隙率等细观参数对混凝土抗氯离子渗透性的影响,得到如下主要结论:

1) 当粗骨料含量增加时,界面区也在增加,但粗骨料含量增加对氯离子侵蚀作用产生的曲折效应和稀释效应占据主导地位,因此,随着粗骨料含量增加,氯离子扩散系数减小,混凝土抗氯离子侵蚀性能增强。

2) 不同水胶比的混凝土孔隙主要分布在 5~100 nm 之间,且水胶比与氯离子扩散系数和孔隙率均有较好的相关性,进一步分析得到了孔隙率与氯离子扩散系数的关系,对两者关系进行拟合,得出相应关系式。

3) 从细观角度出发,将混凝土看作由粗骨料、砂浆和界面区组成的复合材料,通过编程建立混凝土细观随机粗骨料模型,通过试验结果与模拟结果对比,验证了数值方法的有效性。随着界面区厚度和界面区扩散系数的增加,氯离子渗透加快,表现为促进作用,而且界面区扩散系数越大,界面区厚度对混凝土中氯离子扩散影响越显著。

参考文献:

[1] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: microstructure, properties and materials [M]. 4th ed. New York, USA: McGraw-Hill Education Press, 2014: 121-199.

[2] LINDVALL A. Chloride ingress data from field and laboratory exposure - Influence of salinity and

temperature [J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(2): 88-93.

[3] 张希瑾, 田稳苓, 王浩宇, 等. 带裂缝混凝土氯离子扩散作用试验研究及数值模拟[J]. 土木建筑与环境工程, 2017, 39(2): 35-42.

ZHANG X J, TIAN W L, WANG H Y, et al. Experimental analysis and numerical simulation of chloride ion diffusion in concrete with cracks [J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2017, 39(2): 35-42. (in Chinese)

[4] BRETON D, CARLES-GIBERGUES A, BALLIVY G, et al. Contribution to the formation mechanism of the transition zone between rock-cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(2): 335-346.

[5] 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 H S, WANG Q. Research on the factors influencing on the chloride ingress in concrete [J]. Journal of Building Materials, 2004, 7(3): 286-290. (in Chinese)

[6] 吴静新. 混凝土内氯离子传输模型及其数值研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.

WU J X. Modelling and simulation of chloride ions transmission in concrete [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. (in Chinese)

[7] ZHENG J J, ZHOU X Z, HUANG X F, et al. Experiment and modeling of the effect of aggregate shape on the chloride diffusivity of concrete [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(9): 04014048.

[8] 虞爱平, 吕海波, 韦克宇. 骨料及界面区对混凝土渗透性影响试验[J]. 混凝土, 2014(9): 8-11.

YU A P, LÜ H B, WEI K Y. Affect of aggregate and interfacial transition zone on the permeability of concrete [J]. Concrete, 2014(9): 8-11. (in Chinese)

[9] 周双喜, 韩震, 魏星, 等. 骨料含量和界面区体积对混凝土氯离子扩散性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 351-357.

ZHOU S X, HAN Z, WEI X, et al. Influence of aggregate contents and volume of interfacial transition zone on chloride ion diffusion properties of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3): 351-

357. (in Chinese)
- [10] 李杰, 孔祥习. 混凝土氯离子扩散性能影响试验等效数值模拟[J]. 水利水电技术, 2018, 49(9): 184-190.
LI J, KONG X X. Equivalent numerical simulation on experiment of influence from diffusion performance of chloride ion in concrete [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2018, 49(9): 184-190. (in Chinese)
- [11] CHOI Y C, PARK B, PANG G S, et al. Modelling of chloride diffusivity in concrete considering effect of aggregates [J]. Construction and Building Materials, 2017, 136: 81-87.
- [12] 孙国文, 孙伟, 张云升, 等. 骨料对氯离子在水泥基复合材料中扩散系数的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(4): 662-669.
SUN G W, SUN W, ZHANG Y S, et al. Influence of aggregates on chloride ion diffusion coefficient in cement-based composite materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(4): 662-669. (in Chinese)
- [13] FENG G L, LI L Y, KIM B, et al. Multiphase modelling of ionic transport in cementitious materials with surface charges [J]. Computational Materials Science, 2016, 111: 339-349.
- [14] 朱战伟, 霍立飞, 胡守旺, 等. 高性能混凝土氯离子渗透性细观数值模拟[J]. 交通科学与工程, 2018, 34(2): 18-25.
ZHU Z W, HUO L F, HU S W, et al. Mesoscopic numerical simulation of chloride ion permeability in high performance concrete [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2018, 34(2): 18-25. (in Chinese)
- [15] BASHEER L, KROPP J, CLELAND D J. Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review [J]. Construction and Building Materials, 2001, 15(2/3): 93-103.
- [16] 金浏. 细观混凝土分析模型与方法研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2014.
JIN L. Study on meso-scope model and analysis method of concrete [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2014. (in Chinese)

(编辑 胡玲)