

混凝土表面氯离子浓度时变规律试验研究

赵羽习, 王传坤, 金伟良, 许 晨

(浙江大学 结构工程研究所, 杭州 310058)

摘要:采用氯盐浸泡试验, 定期检测了混凝土表面处的氯离子浓度, 并对数据进行了拟合分析, 研究了混凝土表面氯离子浓度随时间的变化规律, 分析了氯盐溶液浓度、水灰比和粉煤灰掺量对表面氯离子浓度大小及其累积速率的影响。结果表明, 表面氯离子浓度随时间的增加逐渐增长并最终达到稳定状态。随着氯盐溶液浓度的增加, 表面氯离子浓度将更快地达到稳定状态, 表面氯离子浓度也相应增大; 水灰比越大, 表面氯离子浓度累积速率越快, 表面氯离子浓度越大; 掺入粉煤灰可加快表面氯离子浓度的累积速率, 表面氯离子浓度随粉煤灰掺量的增加而增大。通过对现有模型比较与修正, 提出了一个更为完善的模型。

关键词:混凝土; 表面氯离子浓度; 时变规律; 氯盐溶液浓度; 水灰比; 粉煤灰掺量

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2010)03-0008-06

Experimental Analysis on Time-dependent Law of Surface Chloride Ion Concentration of Concrete

ZHAO Yu-xi, WANG Chuan-kun, JIN Wei-liang, XU Chen

(Institute of Structural Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, P. R. China)

Abstract: Immersion in sodium chloride solution was adopted to periodically test chloride ion concentration at the surface of concrete and regression analysis was completed. And time-dependent law of surface chloride ion concentration of concrete with time was investigated. Influences of sodium chloride solution concentration, water to cement ratio and fly ash content on size and accumulation rate of surface chloride ion concentration were also analyzed. It is found that surface chloride ion concentration gradually grows with the of time increase the of time and reaches a steady state finally. With the increase of sodium chloride solution concentration, surface chloride ion concentration reaches the steady state more quickly and then increases numerically. Bigger water to cement ratio means quicker accumulation of surface chloride ion concentration and greater surface chloride ion concentration. Fly ash replacement could fasten accumulation of surface chloride ion concentration and surface chloride ion concentration increases with the increase of fly ash content. An improved model was proposed by comparison and correction of current models.

Key words: surface chloride ion concentration; time-dependent law; sodium chloride solution concentration; water to cement ratio; fly ash content

沿海混凝土结构的耐久性问题主要表现为氯盐侵蚀引起的钢筋锈蚀。氯离子在混凝土中的扩散是

由于氯离子的浓度差引起的, 混凝土表面氯离子浓度越高, 内外部氯离子浓度差越大, 扩散至混凝土内

收稿日期: 2009-09-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50538070); 国家高技术研究发展 863 计划项目(2006AA04Z422)

作者简介: 赵羽习(1973-), 女, 教授, 主要从事混凝土结构耐久性研究, (E-mail) yxzha@163.com。

金伟良(联系人), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事混凝土结构耐久性研究, (E-mail) jinwl@zju.edu.cn。

部的氯离子就会越多^[1]。而混凝土表面氯离子浓度除了与环境条件有关外,还与混凝土的胶凝材料类型、水灰比和孔隙率等有关。

长期以来,国内外研究机构倾向于采用 Colleparidi^[2]提出的 Fick 第二定律来计算混凝土中氯离子侵蚀过程,在 Fick 扩散方程的解答中通常假设混凝土表面氯离子浓度为恒定值。然而大量检测结果表明^[3-5],实际氯盐环境中混凝土表面氯离子浓度并不是恒定值,它有一个随时间逐步累积并最终达到稳定的过程。目前,对混凝土表面氯离子浓度随时间的变化规律已进行了不少研究工作。关于描述表面氯离子浓度时变性的模型主要有线性^[6]、平方根型^[7]、幂函数型^[8]、对数型^[9]和指数型^[4]等几种形式,但这些模型相别较大,其适用性还有待进一步研究。尽管也曾有学者^[6,10]进行过这方面的研究,但也仅限于在线性和平方根模型的基础上进行一些修正。在研究方法上,不少研究人员^[11-12]倾向于通过采用 Fick 第二定律恒定边界条件的解析解对氯离子变化曲线进行拟合的方法得到表面氯离子浓度,再对其进行时变性研究,这在逻辑上难免自相矛盾。影响因素方面,DuraCrete^[13]认为表面氯离子随水灰比的增大而增大,但也有文献^[9]指出,由于皮肤效应(skin effect)的影响,水灰比较大的混凝土的表面氯离子浓度反而较低。此外,关于环境、材料等因素对混凝土表面氯离子浓度累积规律影响的研究未见报道。

基于以上研究现状,采用氯盐浸泡试验,通过实际检测和数据分析,研究了混凝土表面氯离子浓度随时间的累积规律,讨论了氯盐溶液浓度、水灰比和粉煤灰掺量对表面氯离子浓度及其累积规律的影响。基于试验数据对现有的表面氯离子浓度时变性模型进行了比较与修正,提出了一个更为完善的模型。

1 试验设计

1.1 试验方案

采用氯盐浸泡试验,通过定期检测混凝土表面处的氯离子浓度,研究表面氯离子浓度随时间的累积规律。为了研究氯盐溶液浓度、水灰比和粉煤灰掺量对表面氯离子浓度的影响,试验分3组进行,分组情况见表1。试验所用水泥为浙江杭州钱潮水泥厂生产的P.O. 42.5水泥,砂子为天然河砂,属于中砂,石子为产自漳山的5~16 mm连续级配的碎石,粉煤灰为II级灰,水为自来水。各组混凝土试验配合比见表2,其中B15、S45、F0作为各组试验的基准配合比,粉煤灰采用超量取代法,取代系数为1.2。

表1 试验分组

试验组号	考察因素	试块编号	NaCl 溶液浓度/%	水灰比	粉煤灰掺量/%
1	氯盐溶液浓度	B15	15		
		B10	10	0.45	0
		B05	5		
2	水灰比	S35	15	0.35	0
		S45		0.45	
		S55		0.55	
		S65		0.65	
3	粉煤灰掺量	F0			0
		F10			10
		F20	15	0.45	20
		F30			30
		F40			40

表2 混凝土试验配合比

试验组号	试块编号	材料用量/(kg·m ⁻³)				
		水泥	粉煤灰	砂	石	水
1	B15					
	B10	433	0	587	1 139	195
	B052					
2	S35	557	0	501	1 116	195
	S45	433	0	587	1 139	195
	S55	355	0	664	1 130	195
	S65	300	0	736	1 104	195
3	F0	433	0	587	1 139	195
	F10	390	52	560	1 139	195
	F20	347	104	533	1 139	195
	F30	303	156	506	1 139	195
	F40	260	208	479	1 139	195

1.2 试验步骤

- 1) 浇筑混凝土试块尺寸为100 mm×100 mm×100 mm,标准养护28 d。
- 2) 为实现一维方向的氯离子扩散,将试块的一个侧面作为暴露面,其余各面均用海工砼专用漆密封,放于水中浸泡至饱和状态。
- 3) 试块在室温下干燥至饱和面干状态,浸泡于预先配制好的NaCl溶液中,各组试验溶液浓度参照表1,试验温度统一控制在(30±3)℃,如图1所示。溶液每周更新一次。
- 4) 浸泡开始后,分别于7 d、14 d、21 d、28 d、35

d、42 d、49 d、60 d 取出试块进行检测。首先用砂纸将试块暴露面表面的结晶盐除去,然后用剖面磨削机在暴露面磨粉取样,见图 2。综合考虑试验的精确性和可操作性,取样深度定为 0~5 mm。

5)对混凝土粉样进行氯离子浓度测试,绘制表面氯离子浓度随时间的变化曲线。



图 1 氯盐浸泡试验



图 2 剖面磨削

1.3 氯离子测试方法

使用 RCT(快速氯离子浓度测试仪)对已取得的混凝土粉样进行氯离子浓度的测试。RCT 是丹麦 Germann Instruments A/S 公司的产品,其检测方便快捷,既可用于硬化混凝土的检测,也可用于新拌混凝土的检测。RCT 与标准实验室氯化物浓度测试有很好的相关性,其精度可与离子色谱法相提并论。RCT 测出的氯离子浓度,均以氯离子占混凝土重量的百分比来表示,故文中所涉及到的氯离子浓度均为氯离子占混凝土质量的百分比。RCT 的原理及操作步骤介绍见文献[14]。

2 试验结果

试验检测得到了各组混凝土表面氯离子浓度随时间的变化曲线,见图 3—图 5。试验结果显示,各组试验的混凝土表面氯离子浓度大致上一开始都随着侵蚀时间的增加而增长,且早期增长速度较快,随后逐渐减慢,并逐步趋于稳定。在不同浓度的氯盐溶液侵蚀下,混凝土表面氯离子浓度随着溶液浓度

的增大而增大,但浓度较大时差异减小。混凝土表面氯离子浓度随水灰比的增大而增大。掺入粉煤灰之后,混凝土表面氯离子浓度明显增大,并随着粉煤灰掺量的增加有增大的趋势。

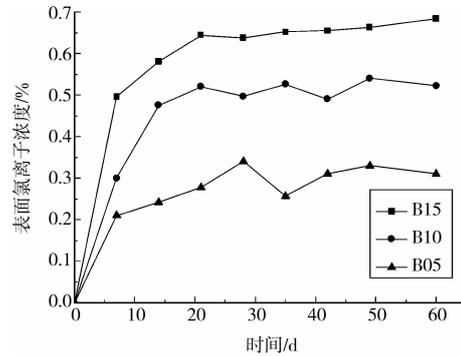


图 3 第 1 组表面氯离子浓度随时间的变化曲线

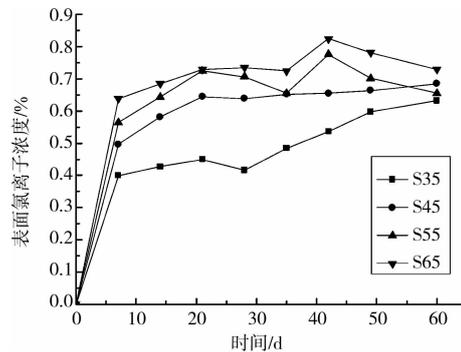


图 4 第 2 组表面氯离子浓度随时间的变化曲线

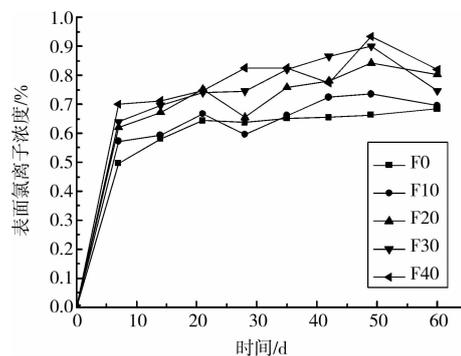


图 5 第 3 组表面氯离子浓度随时间的变化曲线

3 分析与讨论

3.1 模型比较与修正

如前言所述,描述混凝土表面氯离子浓度 C_s 随时间 t 的变化规律的模型主要有线性、平方根型、幂函数型、对数型和指数型等,具体函数表达式见表 3。采用这几种模型分别对试验数据进行拟合分析,发现各个模型与试验数据的相关性不尽相同。以 B15 为例,各模型对 B15 数据的拟合结果见表 3,拟合曲线见图 6。

表 3 B15 数据的模型拟合结果

模型类型	表达式	拟合结果	R^2	σ^2
线性	$c_s = k \cdot t$	$k=0.015\ 95$	$-0.348\ 96$	$0.063\ 18$
平方根型	$c_s = k \cdot \sqrt{t}$	$k=0.108\ 81$	$0.636\ 75$	$0.017\ 01$
幂函数型	$c_s = c_1 \cdot t^n$	$c_1=0.407\ 47$ $n=0.130\ 11$	$0.993\ 97$	$0.000\ 32$
对数型	$c_s = c_0 + \alpha \cdot \ln t$	$c_0=0.361\ 24$ $\alpha=0.080\ 91$	$0.993\ 97$	$0.000\ 32$
指数型	$c_s = c_0(1 - e^{-rt})$	$c_0=0.656\ 60$ $r=0.187\ 38$	$0.994\ 44$	$0.000\ 30$

说明: C_1 、 C_0 为拟合的氯离子浓度,单位为%; k 、 α 、 r 为拟合系数,无量纲。

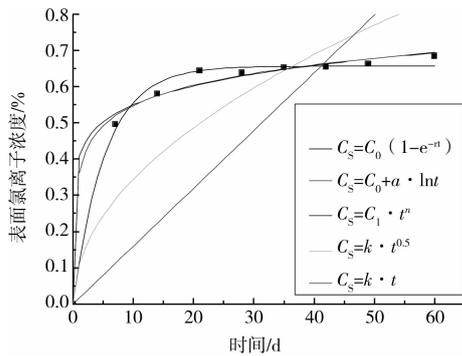


图 6 B15 数据的模型拟合曲线

拟合结果表明,线性和平方根型模型拟合精度不高,时间对 C_s 的敏感性过高,导致早期 C_s 偏小,后期 C_s 偏大^[9]。而幂函数型、对数型和指数型模型拟合精度很好。但是,幂函数型模型仍无法解决时间敏感性过高的问题,导致后期 C_s 偏大;对数型模型表达式适用于 $t > 0$,无法考虑初始状态。相比之下,指数型模型不但弥补了其它模型的缺陷,而且表达式中的 C_0 可直接表征稳定后的表面氯离子浓度,具有很好的合理性和实用性。

由于指数型模型未考虑混凝土初始时刻的表面氯离子含量,对其进行修正,得到一个更为完善的模型:

$$c_s(t) = c_{s0} + c_{smax}(1 - e^{-rt}) \quad (1)$$

式中, $C_s(t)$ 是 t 时刻的混凝土表面氯离子浓度(%), c_{s0} 是初始时刻的混凝土表面氯离子浓度(%), c_{smax} 是稳定后的混凝土表面氯离子浓度(%), r 为表征累积速率的拟合系数,无量纲。

文献[4-5]分别给出了现场检测和实验室浸泡试验得到的表面氯离子浓度随时间的变化曲线,采用该模型对这 2 组试验数据进行拟合分析,如图 7、8 所示。结果得出相关系数分别为 0.936 2 和 0.967 1,表明该模型具有良好的合理性和实用性。

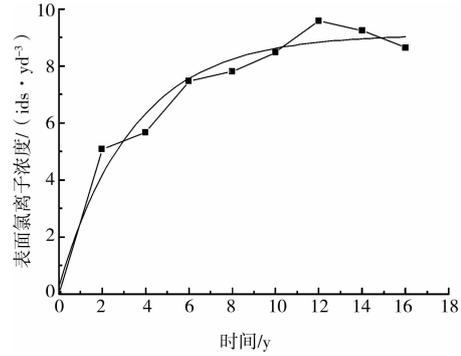


图 7 现场检测的表面氯离子浓度时变曲线^[4]

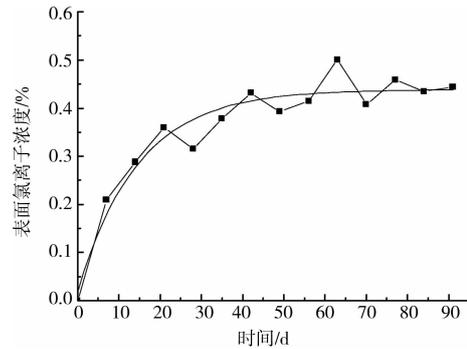


图 8 浸泡试验的表面氯离子浓度时变曲线^[5]

3.2 数据分析

采用式(1)对试验数据进行拟合分析,求得各组混凝土初始时刻的表面氯离子浓度 c_{s0} 、稳定后的表面氯离子浓度 c_{smax} 和累积速率系数 r ,见表 4。

拟合结果发现,各组混凝土除 S35 外 c_{s0} 都小于 0.006%,可以忽略不计,而实测的各组混凝土初始时刻的表面氯离子浓度均为零,与拟合结果保持一致。

表 4 试验数据的拟合结果

试验组号	试块编号	$c_{s0}/\%$	$c_{smax}/\%$	r	R^2	σ^2
1	B15	0.002 29	0.654 36	0.186 87	0.994 45	0.000 35
	B10	-0.004 97	0.529 26	0.139 69	0.985 84	0.000 59
	B05	0.003 40	0.303 97	0.138 64	0.938 47	0.000 89
2	S35	0.019 58	0.514 46	0.129 09	0.868 22	0.005 91
	S45	0.002 29	0.654 36	0.186 87	0.994 45	0.000 35
	S55	0.000 63	0.699 94	0.225 96	0.973 95	0.001 90
	S65	0.001 50	0.748 21	0.251 66	0.979 34	0.001 50
3	F0	0.002 29	0.654 36	0.186 87	0.994 45	0.000 35
	F10	0.002 39	0.672 22	0.238 30	0.959 26	0.002 78
	F20	0.003 48	0.759 29	0.213 49	0.955 70	0.003 87
	F30	0.005 61	0.796 84	0.195 79	0.953 29	0.004 51
	F40	0.003 20	0.811 33	0.244 06	0.954 73	0.004 52

3.3 氯盐溶液浓度对表面氯离子浓度的影响

如表 4 所示,随着氯盐溶液浓度的提高, c_{smax} 和 r 逐渐增大。这表明随着氯盐溶液浓度的提高,表面氯离子浓度在较高的浓度梯度作用下会更快地达到稳定状态,而且稳定后的表面氯离子浓度也相应增长。这是因为影响表面氯离子浓度的最重要的环境变量是混凝土接触水中的氯离子含量^[12],外界氯盐溶液浓度较高,渗入到混凝土表面的氯离子就会增多。

3.4 水灰比对表面氯离子浓度的影响

如表 4 所示,随着水灰比的增大, c_{smax} 和 r 逐渐增大,即表面氯离子浓度更快地达到稳定状态,而且稳定后的表面氯离子浓度也相应增大。这是因为水灰比越大,混凝土表面的密实度越差,孔隙率越大,氯离子扩散速度越快,对氯离子的吸附能力越强。欧洲 Duarte^[13] 提出了海洋环境下表面氯离子浓度与水胶比之间的线性关系:

$$c_s = A(w/b) + \epsilon \quad (2)$$

式中, A 、 ϵ 为拟合回归系数,单位与氯离子浓度相同; w/b 为水胶比。

用式(2)对 2 组试验数据拟合分析,结果如图 9 所示, $A = 0.7468$, $\epsilon = 0.2809$,相关系数 $R^2 = 0.9156$,稳定后的表面氯离子浓度与水灰比之间呈现出良好的线性关系。

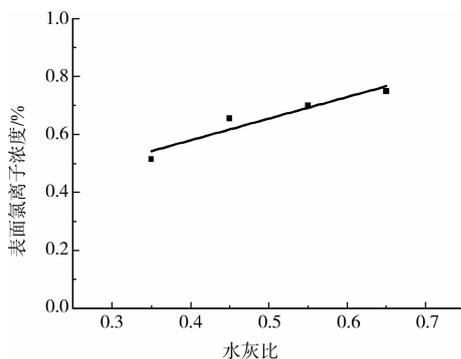


图 9 表面氯离子浓度与水灰比的关系

3.5 粉煤灰掺量对表面氯离子浓度的影响

如表 4 所示,在普通混凝土中掺入粉煤灰之后, c_{smax} 和 r 均明显增大,即表面氯离子浓度会更快地达到稳定状态,而且稳定后的表面氯离子浓度也相应增大。随着粉煤灰掺量的增加,稳定后的表面氯离子浓度 c_{smax} 逐渐增大,这是因为粉煤灰颗粒具有较大的比表面积和空心结构,本身就有一定的物理吸附氯离子的能力^[15],同时粉煤灰二次水化反应生成较多的 CSH 和水化铝酸钙,进一步增强了对氯离子的吸附能力^[16]。尽管研究表明掺加粉煤灰可显著

提高混凝土对氯离子的抗渗性^[11,16],但对于混凝土表面区域这种效果并不明显。Berry 等^[17] 通过对强度为 40~60 MPa 的混凝土进行表面依附试验发现:掺入粉煤灰之后,混凝土对水的吸附能力增强,并随着粉煤灰掺量的增加而增长。而氯离子是通过水溶液的形式运输的,因此进入混凝土表面的氯离子也相应增加。此外,粉煤灰掺量在 10%~40% 范围时,累积速率系数 r 随着粉煤灰掺量的增加先减小后增加,在掺量 30% 处最小,这可能与粉煤灰掺量为 30% 左右的混凝土具有较低的表现扩散系数^[18],氯离子在表面 0~5 mm 区域不容易扩散有关。

根据回归分析,混凝土稳定后的表面氯离子浓度与粉煤灰掺量之间具有显著的一元二次关系:

$$c_{smax} = -0.2320(m_F/m_{F+C})^2 + 0.4985(m_F/m_{F+C}) + 0.6435 \quad (3)$$

式中, m_F 为单位体积混凝土中粉煤灰的质量, m_{F+C} 为单位体积混凝土中总胶凝材料的质量。相关系数 $R^2 = 0.9426$,拟合结果见图 10。

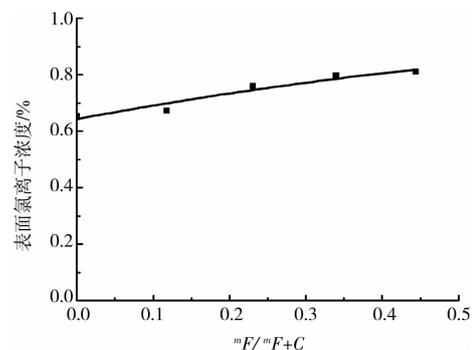


图 10 表面氯离子浓度与粉煤灰掺量的关系

4 结论

1) 通过氯盐浸泡试验,研究了表面氯离子浓度随时间的累积规律。试验发现,混凝土表面氯离子浓度一开始随着侵蚀时间的增加而增长,且早期增长速度较快,随后逐渐减慢,并逐步趋于稳定。

2) 随着氯盐溶液浓度的提高,表面氯离子浓度会更快地达到稳定状态,稳定后的表面氯离子浓度也相应增长。

3) 随着水灰比的增大,表面氯离子浓度更快地达到稳定状态,稳定后的表面氯离子浓度逐渐增大。稳定后的表面氯离子浓度与水灰比之间呈现出良好的线性关系。

4) 在普通混凝土中掺入粉煤灰之后,表面氯离子浓度更快地达到稳定状态,累积速率在粉煤灰掺量为 30% 时最小。随着粉煤灰掺量的增加,稳定后

的表面氯离子浓度逐渐增大,这对混凝土抗氯离子侵蚀产生了不利影响。

5)基于试验数据,分析比较了描述混凝土表面氯离子浓度时变规律的5种模型,结果表明指数型模型具有很好的合理性和实用性。通过考虑初始时刻的表面氯离子含量,对指数型模型进行了修正,提出了一个更为完善的模型。

参考文献:

- [1] 金伟良,赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京:科技出版社,2002:57-60.
- [2] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972,55(10):534-535.
- [3] SWAMY R N, HAMADA H, LAIW J C. A critical evaluation of chloride penetration into concrete in marine environment[C]//In *Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, Proceedings of an International Conference, University of Sheffield, England, Jul. 1994:404-419.
- [4] MUMTAZ K, MICHEL G. Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002,32:139-143.
- [5] 姬永生,袁迎曙. 干湿循环作用下氯离子在混凝土中的侵蚀过程分析[J]. *工业建筑*, 2006,36(12):16-19, 23. JI YONG-SHENG, YUAN YING-SHU. Transport process of chloride in concrete under wet and dry cycles [J]. *Industrial Construction*, 2006,36(12):16-19,23.
- [6] STEPHEN L A, DWAYNE A J, MATTHEW A M, et al. Predicting the service life of concrete marine structures: an environmental methodology [J]. *ACI Structural Journal*, 1998,95(2):205-214.
- [7] UJI K, MATSUOKA Y, MARUYA T. Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to permeation of chloride [M]. *Corrosion of reinforcement in concrete*, Elsevier Applied Science, 1990:258-267.
- [8] COSTA A, APPLETON J. Chloride penetration into concrete in marine environment - Part II: Prediction of long term chloride penetration [J]. *Materials and Structures*, 1999,32:354-359.
- [9] SONG HA-WON, LEE CHANG-HONG, KI YONG ANN. Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments[J]. *Cement & concrete composites*, 2008,30(2): 113-121.
- [10] ANN K Y, AHN J H, RYOU J S. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures [J]. *Construction and Building Materials*, 2009,23(1):239-245.
- [11] 高仁辉,秦鸿根,魏程寒. 粉煤灰对硬化浆体表面氯离子浓度的影响[J]. *建筑材料学报*, 2008,11(4): 420-424. GAO REN-HUI, QIN HONG-GEN, WEI CHENG-HAN. Influence of fly ash on chloride ion concentration on hardened paste surface [J]. *Journal of Building Materials*, 2008,11(4):420-424.
- [12] 金立兵. 多重环境时间相似理论及其在沿海混凝土结构耐久性中的应用[D]. 杭州:浙江大学建筑工程学院, 2008:46-140.
- [13] The European Union-Britain Erma III. BE95-1347 General guidelines for durability design and redesign [S]. Duarte, 2000.
- [14] 李佩珍,谢慧才. RCT——快速氯离子检测方法及其应用[J]. *混凝土*, 2000(12):46-48. LEE PEI-ZHEN, XIE HUI-CAI. RCT-The rapid chloride test and its applications [J]. *Concrete*, 2000 (12):46-48.
- [15] 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(1): 13-15. MA KUN-LIN, XIE YOU-JUN, TANG XIANG-HUI, et al. Research on the Binding Mechanism of Fly Ash and Chloride Ion in Concrete [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2007(1):13-15.
- [16] 蔡路,陈太林,王浩,等. 粉煤灰对混凝土抗氯离子渗透性的影响研究[J]. *房材与应用*, 2006,34(3):1-3. CAI LU, CHEN TAI-LIN, WANG HAO, et al. Study on effects of fly ash on the resistance to penetration of chloride ions into concrete [J]. *Housing Materials & Applications*, 2006, 34(3):1-3.
- [17] BERRY, MALBOHOTRA. Coal fly ash in concrete [C]//In *5th Cement/ACI International Conference on Fly Ash Slag Silica Fume and Other Natural Puzzles*. Milwaukee: [son], 1995.
- [18] 曹文涛,余红发,胡蝶,等. 粉煤灰和矿渣对表观氯离子扩散系数的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2008, 30(1): 48-51. CAO WEN-TAO, YU HONG-FA, HU DIE, et al. Influence of fly ash and slag on apparent chloride diffusion coefficient of concretes [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2008, 30(1):48-51.

(编辑 王秀玲)