

海洋环境下混凝土氯离子渗透性评价

刘 镇

(海军勤务学院, 天津 300450)

摘 要: 海洋环境下, 温度和干湿循环等复杂因素会加速混凝土中氯离子的传输过程, 从而引发混凝土结构的耐久性失效破坏。因此, 加强对该特殊腐蚀环境下混凝土耐久性评价的研究具有重要意义。目前, 通常采用单一指标(氯离子扩散系数)量化环境因素对混凝土耐久性的影响, 不能综合反映环境因素对氯离子传输过程的影响。基于 Fick 第二定律的控制方程, 从扩散通量入手, 推导出进入混凝土氯离子总量(累计氯离子含量)的解析解; 基于累计氯离子含量, 综合考虑温度、干湿循环 2 个典型的海洋环境因素, 建立了混凝土氯离子渗透性量化指标“ l 值”, 构建了混凝土耐久性综合评价方法, 分析了温度、干湿循环等环境因素对混凝土 l 值的影响; 揭示了 28-d 表观氯离子扩散系数 D_{28} 与月平均温度的最大值 $T_{\max}$ 以及龄期系数 m 与年温差 ΔT_y 之间的线性关系, 从而建立了综合考虑干湿循环和温度影响的混凝土氯离子渗透性量化指标的简化计算公式, 该公式物理意义明确、参数便于获取, 适用于评价温度、干湿循环等复杂环境因素对混凝土氯离子渗透性的影响。

关键词: 海洋环境; 干湿循环; 混凝土耐久性; 扩散通量; 氯离子

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2846-11

网络出版时间: 2023-10-10



Chloride Permeability Evaluation of Concretes in Marine Environment

LIU Zhen

(Naval Logistics Academy, Tianjin 300450, China)

Abstract: In marine environment, complex environmental factors such as temperature and dry-wet cycles accelerate the transmission process of chloride in concrete, thus affecting the durability of concrete structures. It is of great significance to strengthen the research on the durability evaluation of concrete in this special corrosive environment. At present, a single index (i.e., chloride diffusion coefficient) is usually used to quantify the influence of environmental factors on the durability of concrete, which cannot comprehensively reflect the influence of environmental factors on the chloride ion transport process. Based on the Fick second law, we derived an analytical solution of the total amount of chloride ions entering the concrete from the diffusion flux, as the accumulated content of chloride. For the cumulative content of chloride, the quantitative index ' l value' of concrete chloride permeability was established, and then the comprehensive evaluation method of concrete durability was constructed when the two typical marine environmental factors of temperature and dry-wet cycle were concerned. The influence of environmental factors such as temperature and dry-wet cycle on the l value of concrete was analyzed. A linear relationship between the 28-d apparent chloride diffusion coefficient D_{28} and the maximum monthly average temperature $T_{\max}$ and a linear relationship between the age coefficient m and the annual temperature difference ΔT_y were revealed. Subsequently, a simplified calculation formula for the quantitative index l value of concrete chloride ion permeability with respect to effects like dry-wet cycle and temperature was proposed. This formula is suitable for evaluating the influence of complex environmental factors (i.e., temperature and dry-wet cycle) on the concrete chloride permeability.

Keywords: marine environment; dry-wet cycles; concrete durability; diffusion flux; chloride

海洋环境下, 钢筋混凝土结构的退化过程大致可分为两个阶段: 锈蚀诱导期和锈蚀发展期。在锈

蚀诱导期, 氯离子不断侵入混凝土, 到达钢筋表面并不断累积^[1-2]; 当其表面的氯离子浓度达到引起钢

收稿日期: 2023-07-12。 修订日期: 2023-08-20。

基金项目: 海南省科技计划三亚崖州湾科技城联合项目资助(2021JLH0088);

水利工程仿真与安全国家重点实验室开放基金资助(HESS-2105)。

第一作者: 刘 镇(1995—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-07-12. Revised date: 2023-08-20.

First author: LIU Zhen (1995—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: zliu@tju.edu.cn

筋锈蚀的临界值时, 钢筋就会开始锈蚀, 进入锈蚀发展期^[3-5]。在锈蚀发展期, 锈蚀产物不断在钢筋表面堆积, 降低钢筋与混凝土界面的黏结性, 最终导致钢筋混凝土结构的耐久性失效破坏^[6-7], 造成巨大的经济损失并带来极大的安全隐患^[8]。其中, 锈蚀诱导阶段通常会持续十数年甚至数十年, 在混凝土结构的整个寿命周期中占比较大。因此, 准确评价混凝土的氯离子渗透性具有重要意义。此外, 高温高盐、潮汐和波浪共同作用形成的复杂环境会加速混凝土中氯离子的传输过程, 有必要加强对该特殊腐蚀环境下混凝土氯离子渗透性评价的研究。

海洋环境下, 温度的变化会改变混凝土孔隙液中氯离子的活性, 从而改变其传输速率, 且温度越高氯离子扩散系数越大^[9]。Berke 等^[10]和 Boddy 等^[11]先后于 1994 年和 1999 年提出温度对扩散过程的影响可以通过 Nernst-Einstein 方程表达:

$$D_{\text{ins}}(t, T) = D_{\text{ins}}(t, T_{\text{ref}}) \cdot \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

式中: $D_{\text{ins}}(t, T)$ 为暴露时间 t 、温度 T 时混凝土的瞬时氯离子扩散系数; $D_{\text{ins}}(t, T_{\text{ref}})$ 为暴露时间 t 、参考温度 T_{ref} 时混凝土的瞬时氯离子扩散系数; T_{ref} 为参考温度, 一般为 293.15 K; U 是扩散过程的活化能, 一般为 45 kJ/mol^[10]; R 为气体常数, 通常取 8.31 J/(mol·K)。

Jiang 等^[12]研究表明, 式(1)能够准确描述温度对混凝土中氯离子扩散系数的影响。然而, 式(1)表征的是混凝土的瞬时氯离子扩散系数, 难以直接采用工程中更常便于使用的表观氯离子扩散系数进行表达。因此, 有必要开展进一步的研究, 探究表观氯离子扩散系数与环境温度之间的关系。

在实时的潮汐循环作用下, 混凝土处于干湿交替的环境中, 导致氯离子在浓度梯度驱动的扩散作用以及湿度梯度驱动的毛细吸收作用的耦合作用下以相对较快的速率传输^[13-16]。国内外许多学者开展室内自然扩散试验探究干湿比对混凝土中氯离子传输的影响^[17-23], 然而由于大多数学者在研究中采用固定湿润时间的方法探究不同干湿比对氯离子传输的影响, 干湿比变化的同时干湿循环周期也发生变化, 导致其研究结果存在较大差异: 部分结果发现干湿比越大, 氯离子侵蚀越严重^[17-20]; 另一部分则得到相反的结论^[21-23]。为进一步探究干湿比对氯离子传输的影响, 刘镇^[24]固定干湿循环周期为 24 h (模拟全日潮)开展了干湿时间比 1:15、3:13、...、13:3、15:1 共 8 个干湿比下暴露时间为 40 d 和 80 d 的自然

扩散试验, 探究了干湿时间比对表面氯离子浓度 C_s 和表观氯离子扩散系数 D 的影响。结果表明, 干湿比对表面氯离子浓度影响显著; 随干湿比增加, 表面氯离子浓度 C_s 明显增加, 干湿比为 15:1 时表面氯离子浓度最大。此外, 研究发现表观氯离子扩散系数 D 几乎不随干湿比变化。

综上所述, 环境温度主要通过影响混凝土的氯离子扩散系数影响氯离子传输过程, 而干湿循环主要作用于表面氯离子浓度。目前缺少一致的指标来综合反映环境温度和干湿循环的共同作用, 有待开展进一步的研究。

为解决上述问题, 本工作从扩散通量的物理意义入手, 基于 Fick 第二定律推导了累计氯离子含量的解析解; 基于累计氯离子含量, 综合考虑温度、干湿循环 2 个典型的海洋环境因素, 建立了混凝土氯离子渗透性量化指标“ l 值”, 构建了混凝土耐久性综合评价方法。选取青岛、岱山、福州、海口等 4 个具有代表性气温特征的城市进行数值计算, 分析了温度、干湿循环等环境因素对混凝土表观氯离子扩散系数和 l 值的影响; 基于数值计算结果, 发现了 28-d 表观氯离子扩散系数 D_{28} 与月平均温度的最大值 T_{max} 以及龄期系数 m 与年温差 ΔT_y 之间的线性关系, 从而建立了综合考虑干湿循环和温度影响的混凝土氯离子渗透性量化指标的简化计算公式; 随后, 分别采用数值算法和简化算法对珠海地区混凝土的 l 值进行计算, 从而验证了该简化计算公式的准确性, 表明该简化计算公式适用于评价温度、干湿循环等复杂环境因素对混凝土氯离子渗透性的影响。

1 混凝土氯离子渗透性的量化评价方法

1.1 累计氯离子含量的解析解

扩散通量是指在单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量, 用 J 表示。根据 Fick 第二定律, 可以表示为:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (2)$$

式中: $J(x, t)$ 表示在时刻 t 通过扩散深度 x 位置处的扩散通量; D 为扩散系数(m²/s); $C(x, t)$ 为在时刻 t 扩散深度为 x 处的氯离子浓度(%)。

根据扩散通量 J 的物理意义, 将其从 0 到 t 进行积分, 可得单位面积上在时间 t 内经由扩散深度 x 所在位置进入混凝土的氯离子量:

$$\int_0^t J(x, r) dr = \int_0^t -D \frac{\partial C(x, r)}{\partial x} dr = -D \int_0^t \frac{\partial C(x, r)}{\partial x} dr \quad (3)$$

基于 Fick 第二定律, 假设: 1) 混凝土表面氯离子浓度恒定; 2) 混凝土相对于暴露表面为半无限体; 3) 相对于暴露表面无穷远处的氯离子浓度为初始浓度。可得 Fick 第二定律的解析解^[25–26]:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4)$$

式中: C_0 为混凝土内的初始氯离子浓度; C_s 为表面氯离子浓度, 与环境因素以及材料因素有关; erf 为误差函数。

引入 $f(x)$, 令

$$f(x) = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{B} \right) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{B}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (5)$$

式中: $B = 2\sqrt{Dt}$ 。

可得:

$$\frac{d(f(x))}{dx} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{d}{dx} \left(\frac{x}{B} \right) e^{-\left(\frac{x}{B}\right)^2} = -\frac{2}{B\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{x}{B}\right)^2} \quad (6)$$

将 Fick 第二定律解析解式(4)代入式(3), 可得:

$$\begin{aligned} \int_0^t J(x, r) dt = & D \cdot (C_s - C_0) \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\pi} \sqrt{Dr}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dr}}\right)^2} dr = \\ & 2\sqrt{Dt} \cdot e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} - x\sqrt{\pi} + \\ & x\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \\ D \cdot (C_s - C_0) \cdot t \frac{x\sqrt{\pi} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)}{\sqrt{\pi} Dt} = & \\ (C_s - C_0) \frac{2\sqrt{Dt} \cdot e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}}{\sqrt{\pi}} - & \\ x \cdot (C_s - C_0) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) = & \\ (C_s - C_0) \frac{2\sqrt{Dt} \cdot e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}}{\sqrt{\pi}} - x \cdot (C(x, t) - C_0) & \quad (7) \end{aligned}$$

式中: η 为水灰比; B 为 $2\sqrt{Dt}$; D 为扩散系数; t 为暴露时间。

假设扩散深度为 x 处的截面积为 S , 则通过扩散深度 x 所在位置处进入混凝土的氯离子总量 $Q(x, t)$ 为:

$$Q(x, t) = S \cdot \int_0^t J(x, t) dr \quad (8)$$

式(8)为经由扩散深度 x 位置处进入混凝土的氯离子量, 当 $x=0$ 时, 可以得到经由混凝土表面位置

($x=0$)进入混凝土的氯离子量, 即累计氯离子含量 $Q(t)$:

$$Q(t) = S \cdot \int_0^t J(0, r) dr \quad (9)$$

将式(7)带入式(9), 化简可得

$$Q(t) = 2(C_s - C_0) \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} S \quad (10)$$

由式(10)可知, 累计氯离子含量可以综合反映表面氯离子浓度 C_s 和扩散系数 D , 是一个可以综合反映混凝土氯离子渗透性的参数。有学者指出, 氯离子扩散通量 J 代表氯离子在混凝土中的迁移速率^[27]。因此, 可以用进入混凝土的氯离子总量 Q , 即扩散通量的积分来表示混凝土的抗氯离子渗透性。暴露时间相同时, 进入混凝土的氯离子总量 Q 越大, 混凝土的抗氯离子渗透性越差。

1.2 氯离子渗透性量化指标

如前所述, 环境温度和干湿循环作用分别会影响混凝土的表观氯离子扩散系数 D 和表面氯离子浓度 C_s ^[24]。从式(10)的表达形式可以发现, 累计氯离子含量可以同时反映表面氯离子浓度 C_s 和表观氯离子扩散系数 D 的差异。为了进一步量化复杂环境因素对混凝土氯离子渗透性的影响, 基于累计氯离子含量 Q , 定义混凝土的氯离子渗透性量化指标:

$$I_{En}(t) = \frac{Q_{En}(t)}{Q_{E1}(t)} \quad (11)$$

式中: $Q_{E1}(t)$ 为在标准环境下混凝土中累计氯离子含量; $Q_{En}(t)$ 为在复杂海洋环境下混凝土中累计氯离子含量; $I_{En}(t)$ 为该复杂环境因素相比于标准环境的氯离子渗透性量化指标。

将式(10)带入式(11), 可得

$$\begin{aligned} I_{En} = & \frac{2(C_{s,En} - C_0) \sqrt{\frac{D_{En}t}{\pi}} S}{2(C_{s,E1} - C_0) \sqrt{\frac{D_{E1}t}{\pi}} S} = \frac{(C_{s,En} - C_0) \sqrt{D_{En}}}{(C_{s,E1} - C_0) \sqrt{D_{E1}}} \quad (12) \end{aligned}$$

式中: $C_{s,E1}$ 和 $C_{s,En}$ 分别为在标准环境下和复杂海洋环境下混凝土的表面氯离子浓度; D_{E1} 和 D_{En} 分别为在标准环境下和复杂海洋环境下混凝土的表观氯离子扩散系数。

事实上, 初始氯离子浓度 C_0 与表面氯离子浓度 $C_s(t)$ 相比几乎可以忽略。因此, 式(12)可以进一步简化为:

$$I_{En} \approx \frac{C_{s,En}}{C_{s,E1}} \sqrt{\frac{D_{En}}{D_{E1}}} \quad (13)$$

可见, 氯离子渗透性量化指标与表面氯离子浓度成正比, 与表观氯离子扩散系数的 $1/2$ 次方成正

比。比较而言,表面氯离子浓度的改变对氯离子渗透性的影响更大。

2 工程案例及环境条件

根据中央气象台公布的地表 2 m 气温分布图,本工作选取我国东部沿海 4 个典型城市,由北向南分别是青岛、岱山、福州、海口。以上述 4 个典型城市沿海位置处的钢筋混凝土高桩码头为例,利用本文所提出的氯离子渗透性量化指标,重点研究该高桩码头横梁在氯盐环境下考虑温度、干湿循环等外界环境因素对混凝土耐久性的影响,即评价环境恶劣等级。根据 JTS 151—2011《水运工程混凝土结构设计规范》^[28]的相关规定,海洋环境水位变动区的混凝土材料,基于耐久性设计要求,其最低强度等级为 C35。故本研究选取强度等级为 C35 的混凝土

开展相关研究。根据 JGJ 55—2011《普通混凝土配合比设计规程》^[29],计算得到计算水灰比 ≤ 0.54 ,水灰比取为 0.5,详细的混凝土材料性能参数见表 1。根据天气后报发布 2011 年至 2022 年的气温统计数据(表 2),上述 4 个城市所在地区的年平均气温、日温差、年温差见表 3。温度边界条件可以用周期性的正弦函数表示:

$$\bar{T}_d(d) = \bar{T}_y + \frac{\Delta T_y}{2} \sin\left(\frac{\pi}{6}d + \frac{5\pi}{4}\right) \quad (14)$$

$$T(t) = \bar{T}_d(d) + \frac{\Delta T_d}{2} \sin\left(\frac{\pi}{12} \times 24t - \frac{3\pi}{4}\right) + 273.15 \quad (15)$$

式中: $\bar{T}_d(d)$ 为 d 月的日平均温度($^{\circ}\text{C}$); $\bar{T}_y$ 是年平均温度($^{\circ}\text{C}$); ΔT_y 为年温差($^{\circ}\text{C}$); ΔT_d 指的是日温差($^{\circ}\text{C}$); $T(t)$ 为 t 时刻的计算气温(K)。

表 1 混凝土的材料性能参数

Table 1 Material and performance parameters of concrete

Cement	During time/d	Density ^[24] /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	28-d chloride diffusion coefficient ^[30] /($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Initial chloride diffusion coefficient/%
P.O 42.5	28	2 444	$10^{6.7-13.84}$	0

表 2 4 个典型城市 1~12 月月平均最低气温与最高气温(2011~2022 年)

Table 2 Monthly average minimum temperature and maximum temperature from January to December in four typical cities (2011–2022)

	Month	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May.	Jun.	Jul.	Aug.	Sept.	Oct.	Nov.	Dec.
Qingdao	Minimum value/ $^{\circ}\text{C}$	-1.7	-0.3	3.5	8.5	14.2	18.5	22.7	23.3	19.2	13.2	6.5	0.1
Qingdao	Maximum value/ $^{\circ}\text{C}$	3.1	4.8	9.8	15.3	20.8	23.9	27.0	28.4	25.5	19.4	12.5	4.8
Daishan	Minimum value/ $^{\circ}\text{C}$	3.9	4.5	7.7	11.9	16.8	20.9	24.5	25.1	21.6	17.6	12.5	5.9
Daishan	Maximum value/ $^{\circ}\text{C}$	8.5	9.4	13.2	18.3	23.0	25.8	30.3	31.0	26.9	22.6	17.7	11.1
Fuzhou	Minimum value/ $^{\circ}\text{C}$	8.3	8.8	11.5	15.8	20.0	23.8	26.0	25.5	23.5	19.4	15.7	9.8
Fuzhou	Maximum value/ $^{\circ}\text{C}$	14.8	15.8	19.4	24.0	27.5	31.1	34.4	33.5	31.0	26.5	22.0	16.5
Haikou	Minimum value/ $^{\circ}\text{C}$	15.3	16.4	19.6	22.3	24.8	25.6	25.3	25.1	24.5	22.7	21.0	16.4
Haikou	Maximum value/ $^{\circ}\text{C}$	20.3	22.3	26.3	29.5	32.3	33.5	32.8	32.0	31.0	28.4	25.9	21.2

表 3 沿海地区 4 个典型城市年平均气温、日温差及年温差(2011~2022 年)

Table 3 Annual average temperature, diurnal temperature difference and annual average temperature difference of four typical cities (2011–2022)

City	Annual average temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Diurnal temperature difference/ $^{\circ}\text{C}$	Annual average temperature difference/ $^{\circ}\text{C}$
Qingdao	13.7	5.6	12.2
Daishan	17.0	5.4	10.6
Fuzhou	21.0	7.4	9.2
Haikou	24.4	6.4	5.6

3 基于累计氯离子含量的混凝土氯离子渗透性量化及环境恶劣程度评价

3.1 干湿循环环境对表面氯离子浓度的影响

Meijers 等^[31]研究表明,潮汐区干湿循环条件下,干湿时间比对混凝土中氯离子的传输过程具有

显著影响。在相同的暴露时间内,随干湿比的增加,对流区深度和峰值浓度显著增加。Balestra 等^[32-33]和 Yu 等^[34]开展的现场试验研究也得出了较为一致的结论,并指出海洋环境下在高潮位附近建造的混凝土结构具有最高的氯离子浓度。事实上,高潮位附近的混凝土,由于涉水时间较短,其表面更容易

干燥,进而会减少干燥过程中浅层混凝土孔隙中的水分含量;随后,当潮位上涨导致混凝土涉水时,毛细吸水作用将会携带氯离子进入混凝土,从而导致更强烈的对流作用^[33]。

如前所述,刘镇^[24]采用固定干湿循环周期(24 h,模拟全日潮)、变化干湿比(1:15、3:13、...、13:3、15:1共8个干湿比)的方法,探究了干湿比对混凝土中氯离子传输的影响。结果表明,干湿比对混凝土中的氯离子传输影响显著;随干湿比增加,氯离子传输作用明显增加,最不利干湿比为15:1。研究发现,当混凝土配合比一定时,混凝土表面干燥时间占比 R_D 对表面氯离子浓度影响显著。随 R_D 增加,表面氯离子浓度 C_s 明显增大。 C_s 随 R_D 的变化可以采用指数函数的形式表达:

$$C_s(R_D) = (C_{s*} - 0.405)e^{2.629(R_D - 0.9375)} + 0.405 \quad (16)$$

式中: R_D 为干燥时间占比,即干燥时间 t_D 与暴露时间 t 之比; C_{s*} 为最不利干湿比(15:1,此时干燥时间占比 R_D 为0.9375)下混凝土的表面氯离子浓度(%),取1.31^[24]。其中,干燥时间占比 R_D 和干湿比 $R_{D/W}$ 之间换算关系为: $R_D = R_{D/W} / (1 + R_{D/W})$ 。

3.2 温度对表观氯离子扩散系数的影响

Mangat等^[35]的研究表明,瞬时氯离子扩散系数与表观氯离子扩散系数之间存在定量关系,并且可以用下式表述:

$$D(t) = \frac{\int_0^t D_{ins}(r) dr}{t} \quad (17)$$

式中: D_{ins} 为瞬时氯离子扩散系数。

其中, $D(t)$ 通常可表示为:

$$D(t) = D_{28} \left(\frac{28}{t} \right)^m \quad (18)$$

式中: D_{28} 为混凝土28-d表观氯离子扩散系数,与混凝土材料性质和环境因素有关; m 为混凝土龄期系数,与混凝土材料因素和环境因素有关。

将式(18)代入式(17)并对等式两边进行求导,可得瞬时氯离子扩散系数的表达式:

$$D_{ins}(t) = D'(t) \cdot t + D(t) = (1-m) \cdot D_{28} \left(\frac{28}{t} \right)^m \quad (19)$$

综合式(1)和式(17),可以得到考虑温度影响的表观氯离子扩散系数表达形式:

$$D_T(t) = \frac{\int_0^t D_{ins}(r, T_{ref}) \cdot \exp \left[\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T(r)} \right) \right] dr}{t} \quad (20)$$

式中: $D_T(t)$ 为暴露时间 t 时考虑温度影响的表观氯离子扩散系数。需要注意的是,由于温度 T 是随时间变化的,上述积分中 T 也是关于被积变量的函数。

3.2.1 混凝土结构开始服役月份的影响 通常,码头建设项目总工期为通常持续数年之久,码头不同部位的混凝土构件可能是1~12月中任一月份建成。将混凝土构件开始服役所处的月份成为开始服役月份,探究开始服役月份对混凝土氯离子渗透性的影响。将选取的4个城市的温度变化曲线代入式(14)进行数值计算,得到混凝土构件的表观氯离子扩散系数随开始服役月份的变化如图1所示。

可以发现,4个城市混凝土的表观氯离子扩散系数均表现出一致的规律:当在海洋环境下的暴露时间相同时,不同月份投入使用的混凝土结构其表观氯离子扩散系数不同,随混凝土结构投入使用时所处月份的增加,混凝土的表观氯离子扩散系数呈先增加后降低的趋势;随暴露时间增加,不同月份开始投入使用的混凝土其表观氯离子扩散系数之间的差异降低。在暴露时间达到160 d后,当暴露时间相同时,相比于在其他月份建成的混凝土结构,4月份至6月份建成的混凝土结构其表观氯离子扩散系数较大。这可能是由于在这几个月份建成的混凝土结构,紧接着会完整经历其后6月份至8月份的高温天气,在结构投入使用的开始阶段遭受夏季的高温天气,大大增加了混凝土的氯离子渗透性,从而加速了混凝土结构的劣化。因此,在其他条件相同情况下,可通过合理规划混凝土构件开始服役月份降低其表观氯离子扩散系数,从而提高混凝土构件的耐久性。

3.2.2 考虑温度影响的表观氯离子扩散系数时变关系 如前所述,温度对混凝土中氯离子的传输过程具有显著影响,高温条件很大程度上会降低混凝土结构的服役寿命。针对6月份开始服役的混凝土结构,图2给出了其表观氯离子扩散系数随服役时间的变化。从图2可以发现,式(12)适用于描述考虑温度影响的混凝土表观氯离子扩散系数的时变关系。相比于实验室标准环境下混凝土的龄期系数(20℃, $m=0.36$),4个城市混凝土的龄期系数 m 都有不同程度的增大,混凝土的龄期系数与年温差有关,年温差越大的城市混凝土的龄期系数 m 越大。

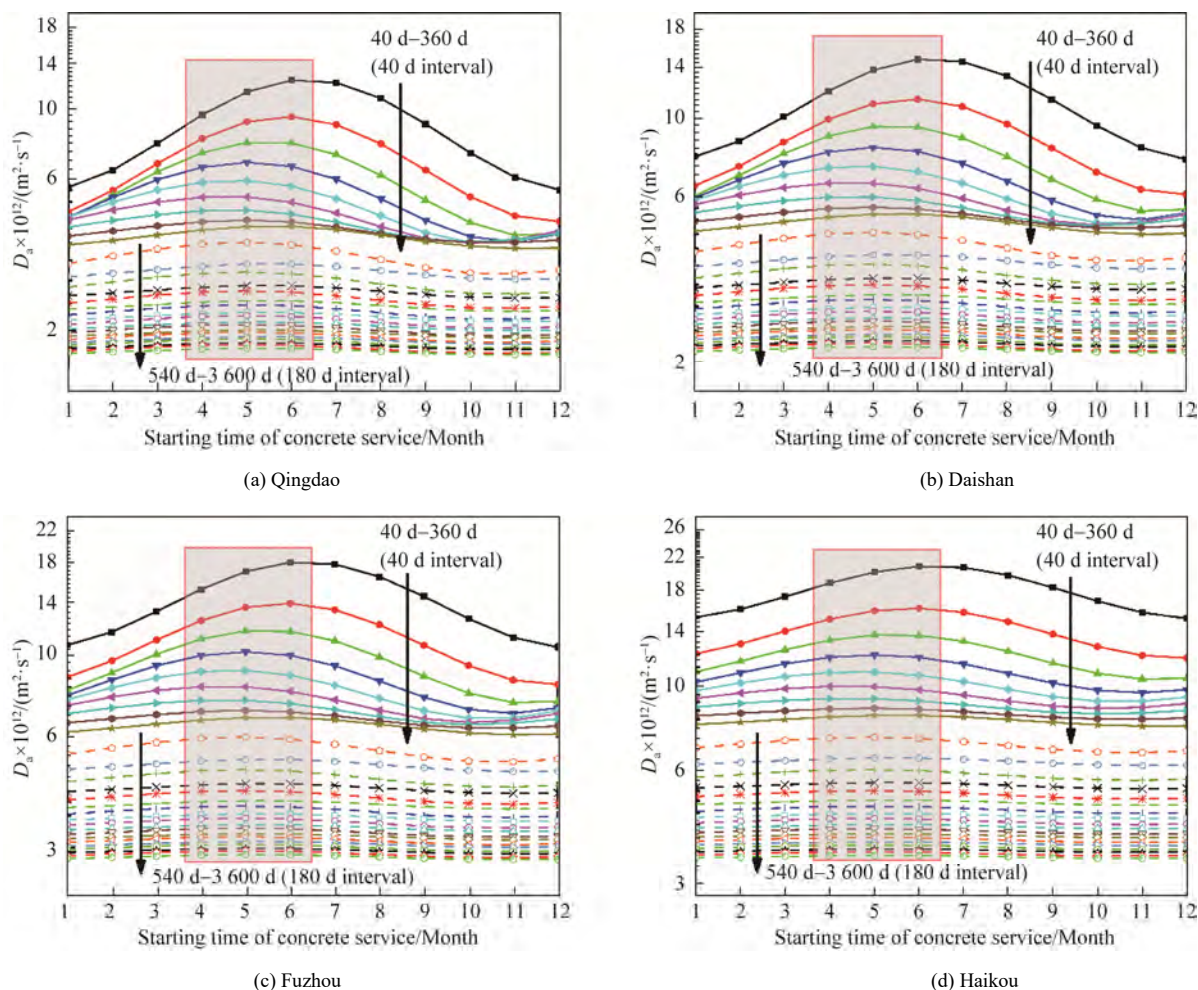


图 1 不同暴露时间(40~3 600 d)混凝土的表观氯离子扩散系数随混凝土投入使用时月份的变化

Fig. 1 Apparent chloride diffusion coefficient of concrete with different exposure time (40~3 600 d) changes with the starting time of concrete service

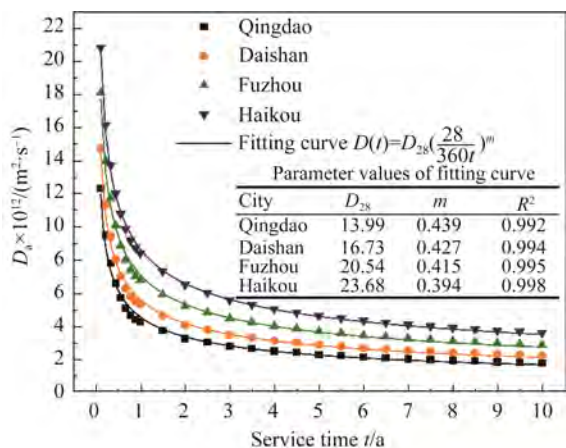


图 2 不同城市混凝土的表观氯离子扩散系数随服役时间的变化

Fig. 2 Apparent chloride diffusion coefficient of concrete in four cities varies with service time

通过分析可以发现, 6 月份开始服役混凝土的 28-d 表观氯离子扩散系数 D_{28} 及龄期系数 m 与年平

均温度 $\bar{T}_y$ 和年温差 ΔT_y 之间存在一定的关联, 如图 3 所示。其中, 月平均温度的最大值 $T_{\max}$ 等于年平均温度 $\bar{T}_y$ 与 0.5 倍年温差 ΔT_y 的和。由于此处计算的是 6 月份开始服役的混凝土, 且年最高温度普遍出现在 7 月份, 因此其 28-d 表观氯离子扩散系数 D_{28} 与月平均温度的最大值之间存在较好的线性相关关系。此外, 本工作发现龄期系数 m 与年温差 ΔT_y 之间存在较强的线性相关关系。 D_{28} 和 m 与特征温度之间的关系可以表示为:

$$D_T(t) = (1.132T_{\max} - 8.34) \left(\frac{28}{t} \right)^{0.0063\Delta T_y + 0.36} \quad (21)$$

则考虑温度影响的表观氯离子扩散系数的时变关系可以用下式表达:

$$D_T(t) = (1.132T_{\max} - 8.34) \left(\frac{28}{t} \right)^{0.0063\Delta T_y + 0.36} \quad (22)$$

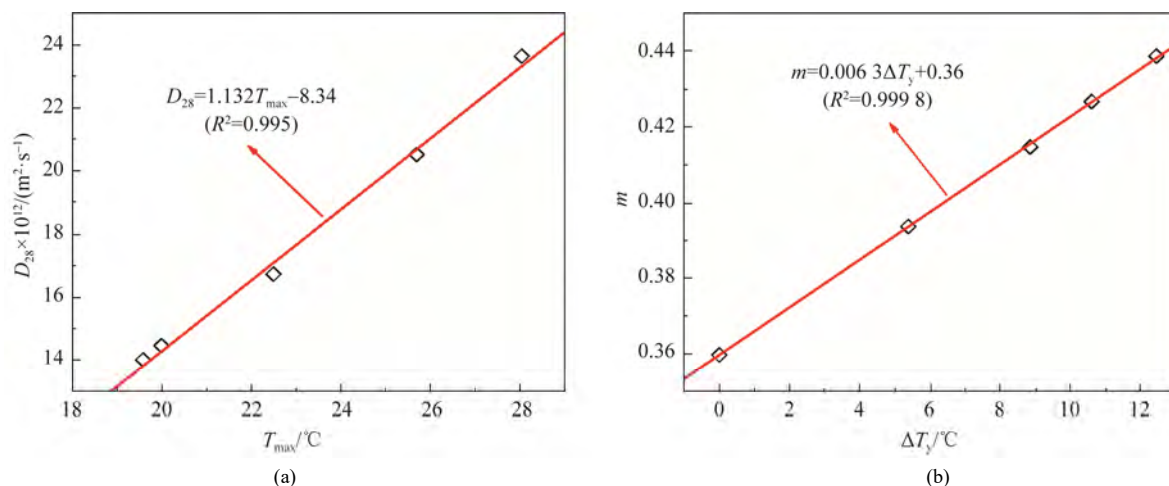


图3 (a) 28-d 表观氯离子扩散系数与月平均最大温度的关系; (b) 龄期系数与年温差的关系

Fig. 3 (a) Relationship between 28-d apparent chloride diffusion coefficient and the maximum value of monthly average temperature; (b) Relationship between age attenuation factor and annual average temperature difference

3.3 混凝土氯离子渗透性预测结果及环境恶劣程度评价

3.3.1 氯离子渗透性预测结果 以干湿比为 1:15、温度为 20 °C 作为标准环境条件，将上述考虑

干湿循环影响的表面氯离子浓度和考虑温度影响的表观氯离子扩散系数代入式(13)可得综合考虑干湿循环和温度影响的混凝土氯离子渗透性指标值，各城市的氯离子渗透性指标计算结果如图 4 所示。可

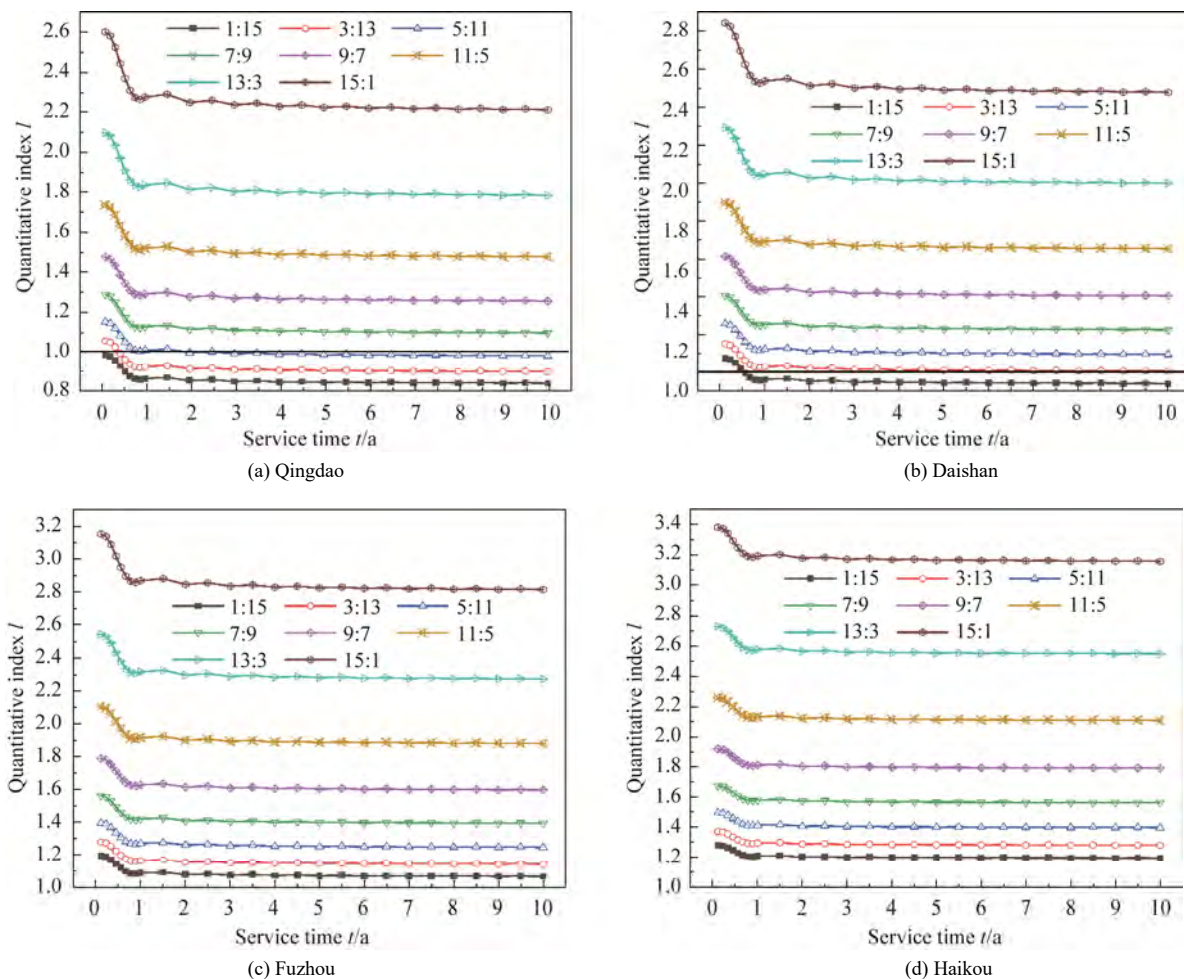


图4 不同干湿比(1:15–15:1)混凝土的氯离子渗透性量化指标随混凝土服役时间的变化

Fig. 4 Change of chloride permeability quantitative index of concrete with different dry-wet ratio (1:15–15:1) with the service time

以发现, 干湿循环对混凝土的氯离子渗透性具有显著影响。随混凝土服役时间增加, 混凝土渗透性量化指标 I 迅速降低后基本趋于稳定, 这与表观氯离子扩散系数随服役时间的变化规律基本一致; 当服役时间相同时, 随干湿比增大, 混凝土的表面氯离子浓度显著增加, 从而导致混凝土 I 值显著增大。与干湿循环作用相比, 温度对 I 值的影响程度相对较小。这主要是由于温度是通过影响表观氯离子扩散系数来影响混凝土 I 值, 干湿循环作用则是通过改变表面氯离子浓度, 由式(13)可知, 表面氯离子浓度的改变对 I 值的影响更大, 即干湿循环对 I 值的影响更显著。此外, 以干湿比 1:15 为例, 当服役时间为 10 a 时, 受温度影响, 青岛、岱山、福州和海口四地的 I 值逐渐增大。

3.3.2 干湿循环对氯离子渗透性的影响 干湿循环通过改变表面氯离子浓度实现对混凝土氯离子渗透性的影响。将式(16)代入式(13), 可得:

$$I_{En} \approx \frac{C_{s,En}}{C_{s,E1}} \sqrt{\frac{D_{En}}{D_{E1}}} = \frac{C_s(R_D)}{C_s(0.0625)} = \frac{0.905e^{2.629(R_D-0.9375)} + 0.405}{0.5} \quad (23)$$

将不同干湿比对应的干燥时间占比代入上式, 可得仅考虑干湿循环影响的混凝土氯离子渗透性量化指标值, 如表 4 所示。随着干湿比增加, 混凝土的氯离子渗透性量化指标 I 值逐渐增大; 干湿比为 15:1 时, I 值最大为 2.64。这一结果揭示了干湿比对混凝土氯离子渗透性的显著影响, 干湿比越大的环境下混凝土中氯离子侵蚀越严重。

表 4 不同干湿比环境下混凝土的氯离子渗透性量化指标 I 值

Table 4 Chloride permeability quantitative index of concrete with different dry-wet ratios

Dry-wet ratio $R_{D/W}$	1:15	3:13	5:11	7:9	9:7	11:5	13:3	15:1
Proportion of drying time R_D	0.0625	0.1875	0.3125	0.4375	0.5625	0.6875	0.8125	0.9375
Quantitative index of chloride permeability I	1.00	1.07	1.17	1.31	1.50	1.76	2.13	2.64

3.3.3 年平均温度对氯离子渗透性的影响 当干湿比相同时, 由于温度的差异, 4 个城市混凝土的氯离子渗透性具有明显区别。图 5a 为岱山、福州和海口 3 个城市混凝土的氯离子渗透性量化指标 I 值与青岛地区混凝土 I 值的比值。可以发现, 随着混凝土服役时间的增加, 这一比值先迅速增加后基本趋于稳定; 服役时间为 10 a 时, 岱山、福州和海口地区混凝土的 I 值分别是青岛地区混凝土 I 值的 1.12、

1.27 倍和 1.43 倍。由图 5b 可知, 随年平均温度的增加, 氯离子渗透性量化指标线性增大, 可以表示为:

$$\begin{cases} I_{10a} = (0.036\bar{T}_y + 0.511)I_{Q,10a} \\ I_{y,10a} = 0.837 \end{cases} \quad (24)$$

式中: I_{10a} 为年平均气温为 $\bar{T}_y$ 地区的混凝土服役 10 a 时的氯离子渗透性量化指标值; $I_{Q,10a}$ 为青岛地区混凝土服役 10 a 时的氯离子渗透性量化指标值。

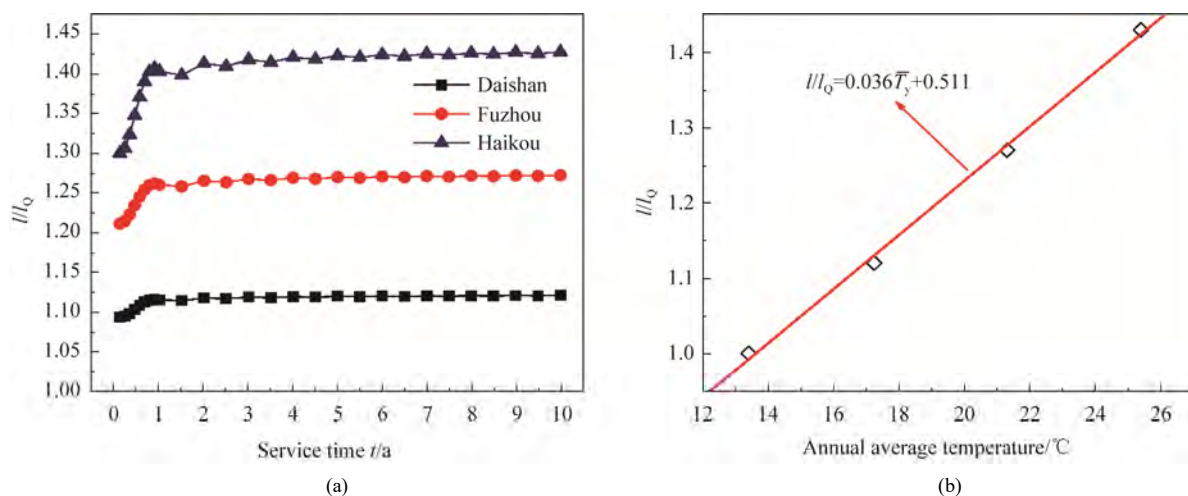


图 5 氯离子渗透性量化指标比值随(a)服役时间和(b)年平均温度的变化

Fig. 5 Change of chloride permeability quantitative index with (a) service time and (b) annual average temperature

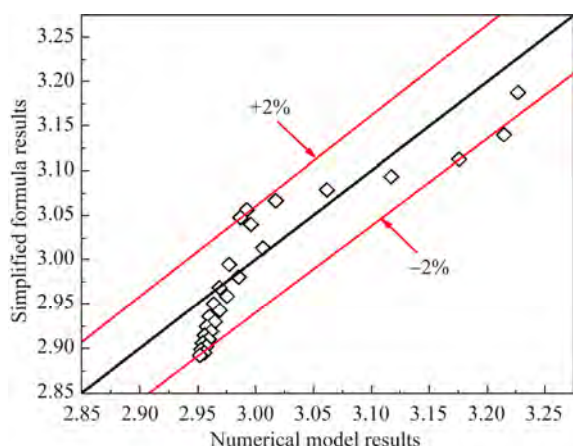


图 7 数值模型结果与简化计算公式结果的对比

Fig. 7 Comparison between the numerical model results and the simplified formula results

4 结论

1) 分析了干燥时间占比和年平均温度对 I 值的影响, 结果表明: 干燥时间占比对 I 值影响显著, 干燥时间占比越大, I 值越大且变化越剧烈。随年平均温度的增加, I 值线性增大。

2) 分析了开始服役月份对 I 值的影响, 结果表明: 4~6 月份开始服役的混凝土, 其 I 值相对较大; 随年温差增大, 开始服役月份对氯离子渗透性的影响逐渐增加。

3) 综合考虑最不利干湿循环环境和高温作用的复杂环境下, 混凝土的 I 值是 2 种单一环境下混凝土 I 值的乘积, 远大于单一环境下混凝土的 I 值。

4) 发现 28-d 表观氯离子扩散系数 D_{28} 与月平均温度的最大值 $T_{\max}$ 以及龄期系数 m 与年温差 ΔT_y 之间的线性关系, 并建立了考虑干湿循环和温度影响的混凝土氯离子渗透性量化指标的简化计算公式。

参考文献:

- [1] WANG Y Z, LIU Z, ZHANG B H, et al. A time-dependent diffusive model for the simulation of chloride penetration in concrete considering the effect of natural salt freeze-thaw cycles[J]. Cold Reg Sci Technol, 2022, 201: 103622.
- [2] WANG Y Z, LIU Z, FU K, et al. Experimental studies on the chloride ion permeability of concrete considering the effect of freeze-thaw damage[J]. Constr Build Mater, 2020, 236: 117556.
- [3] MORRIS W, VAZQUEZ M. Corrosion of reinforced concrete exposed to marine environment[J]. Corros Rev, 2002, 20(6): 469–508.
- [4] SAREMI M, MAHALLATI E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(12): 1915–1921.
- [5] WANG Y Z, LIU Z, WANG Y C, et al. Effect of recycled aggregate and supplementary cementitious material on the chloride threshold for

steel bar corrosion in concrete[J]. Constr Build Mater, 2022, 346: 128418.

- [6] CHEN D, MAHADEVAN S. Chloride-induced reinforcement corrosion and concrete cracking simulation[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(3): 227–238.
- [7] FAKHRI H, FISHMAN K L, RANADE R. A novel experimental method to determine the critical chloride content in cement-based composites[J]. Constr Build Mater, 2020, 263: 120101.
- [8] CHEN L L, WANG Y Q, WANG Z F, et al. Diffusion resisting performance of concrete modified with sodium methyl silicate in saline soil area[J]. Constr Build Mater, 2022, 350: 128767.
- [9] ALAWI AL-SODANI K A, AL-ZAHRANI M M, MASLEHUDDIN M, et al. Chloride diffusion models for Type I and fly ash cement concrete exposed to field and laboratory conditions[J]. Mar Struct, 2021, 76: 102900.
- [10] BERKE N S, HICKS M C. Predicting chloride profiles in concrete[J]. Corrosion, 1994, 50(3): 234–239.
- [11] BODDY A, BENTZ E, THOMAS M D A, et al. An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(6): 827–837.
- [12] JIANG W Q, SHEN X H, HONG S X, et al. Binding capacity and diffusivity of concrete subjected to freeze-thaw and chloride attack: a numerical study[J]. Ocean Eng, 2019, 186: 106093.
- [13] LU C H, GAO Y A, CUI Z W, et al. Experimental analysis of chloride penetration into concrete subjected to drying–wetting cycles[J]. J Mater Civ Eng, 2015, 27(12): 04015036.
- [14] SUN C T, YUAN L Q, ZHAI X F, et al. Numerical and experimental study of moisture and chloride transport in unsaturated concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 189: 1067–1075.
- [15] PANG L, LI Q W. Service life prediction of RC structures in marine environment using long term chloride ingress data: comparison between exposure trials and real structure surveys[J]. Constr Build Mater, 2016, 113: 979–987.
- [16] KIM J, MCCARTER W J, SURYANTO B, et al. Chloride ingress into marine exposed concrete: a comparison of empirical- and physically-based models[J]. Cem Concr Compos, 2016, 72: 133–145.
- [17] HONG K, HOOTON R D. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(9): 1379–1386.
- [18] 徐现正, 刘荣桂, 延永东, 等. 干湿时间比对海工混凝土结构氯盐扩散的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3529–3535.
XU Xianzheng, LIU Ronggui, YAN Yongdong, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2016, 35(11): 3529–3535.
- [19] 徐港, 徐可, 苏义彪, 等. 不同干湿制度下氯离子在混凝土中的传输特性[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(1): 54–59.
XU Gang, XU Ke, SU Yibiao, et al. J Build Mater (in Chinese), 2014, 17(1): 54–59.
- [20] XU G, LI Y P, SU Y B, et al. Chloride ion transport mechanism in concrete due to wetting and drying cycles[J]. Struct Concr, 2015, 16(2): 289–296.
- [21] 李训孝. 考虑粗骨料和冻融影响的浪溅区混凝土氯离子传输试验研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
LI Xunxiao. Experimental study on chloride transport into concrete in splash zone considering the effects of coarse aggregate and freeze-thaw (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [22] 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 Chunqiu, LI Kefei. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(4): 581–589.

- [23] WU J Q, DIAO B, YE Y H, et al. Chloride diffusivity and life prediction of cracked RC beams exposed to different wet-dry ratios and exposure duration[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2017, 2017: 1–13.
- [24] 刘镇. 矿物料掺合再生混凝土氯离子传输及钢筋锈蚀特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2022.
- LIU Zhen. Study on the chloride transport and steel bar corrosion in mineral-admixture recycled aggregate concrete (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2022.
- [25] MACDONALD D D. The mathematics of diffusion[M]// *Transient Techniques in Electrochemistry*. Boston, MA: Springer, 1977: 47–67.
- [26] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete[J]. *Il Cemento*, 1970: 157–164.
- [27] RIBEIRO D V, LABRINCHA J A, MORELLI M R. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 124–133.
- [28] 中华人民共和国交通运输部. 水运工程混凝土施工规范: JTS 202—2011[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011.
- [29] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 普通混凝土配合比设计规程: JGJ 55—2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [30] 张菊辉, 王伟, 管仲国. 基于氯盐侵蚀的钢筋混凝土桥面板寿命预测[J]. *材料导报*, 2016, 30(增刊 2): 401–405.
- ZHANG Juhui, WANG Wei, GUAN Zhongguo. *Mater Rev* (in Chinese), 2016, 30(Suppl 2): 401–405.
- [31] MEIJERS S J H, BIJEN J M J M, BORST R, et al. Computational results of a model for chloride ingress in concrete including convection, drying-wetting cycles and carbonation[J]. *Mater Struct*, 2005, 38(2): 145–154.
- [32] BALESTRA C E T, REICHERT T A, PANSERA W A, et al. Chloride profile modeling contemplating the convection zone based on concrete structures present for more than 40 years in different marine aggressive zones[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 198: 345–358.
- [33] BALESTRA C E T, REICHERT T A, SAVARIS G. Contribution for durability studies based on chloride profiles analysis of real marine structures in different marine aggressive zones[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 206: 140–150.
- [34] YU Z W, CHEN Y, LIU P, et al. Accelerated simulation of chloride ingress into concrete under drying-wetting alternation condition chloride environment[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 93: 205–213.
- [35] MANGAT P S, MOLLOY B T. Prediction of long term chloride concentration in concrete[J]. *Mater Struct*, 1994, 27(6): 338–346.