

竖向毛细吸附对海洋水位变动环境混凝土氯离子传输影响

王元战, 袁良智

(天津大学水利工程仿真与安全国家重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 在海洋水位变动环境下, 氯离子在混凝土中的传输主要包括 2 种机制: 浓度梯度产生的扩散和湿度梯度产生的毛细吸附。目前针对水位变动环境混凝土氯离子传输规律的研究, 主要考虑扩散和水平向毛细吸附, 忽视沿重力方向的竖向毛细吸附。为了研究其影响, 利用自制的海洋潮汐循环模拟装置, 设计了考虑和不考虑竖向毛细吸附的 2 种室内自然侵蚀试验。通过测定上述 2 组试验中氯离子浓度分布, 确定混凝土氯离子浓度最高的区域, 评估竖向毛细吸附对混凝土表面氯离子浓度 C_s 和氯离子扩散系数 D_a 的影响。结果表明: 受竖向毛细吸附影响, 混凝土中氯离子浓度最高的区域在最高水位以上 0~50 mm 段。竖向毛细吸附降低了水位变动区氯离子浓度, 增加了最高水位以上区域的氯离子浓度。在水位变动区域, 竖向毛细吸附使得混凝土表面离子浓度和氯离子扩散系数降低。在最高水位以上区域, 竖向毛细吸附增大了混凝土表面氯离子浓度和氯离子扩散系数。基于 Fick 第二定律, 建立了考虑竖向毛细吸附影响的混凝土氯离子传输经验模型, 模型与试验数据吻合良好。

关键词: 混凝土; 水位变动环境; 竖向毛细吸附; 氯离子; 回归分析

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0047-13

网络出版时间: 2024-11-26



氯离子诱发的钢筋锈蚀是海洋环境中钢筋混凝土结构耐久性失效破坏的首要原因。钢筋混凝土结构长期暴露于含氯的海洋环境, 游离氯离子通过多种传输机制迁移到钢筋前沿区域, 导致 pH 值降低, 并破坏 Si-Fe-O 钝化膜, 从而引发钢筋的锈蚀^[1-3]。在饱和状态的混凝土中, 氯离子主要在浓度梯度的驱动下以扩散形式传输。然而, 在海洋水位变动环境中, 混凝土通常处于非饱和状态, 此时不仅存在浓度梯度引发的扩散, 还由湿度梯度产生的毛细吸附, 两者共同影响氯离子的迁移过程^[4-6]。

已有研究多聚焦在扩散过程, 这一过程被视为氯离子传输的主要机制。例如, 近年来研究者^[7-10]已经考虑了粗骨料体积分、钢筋阻滞效应、结构高程、干湿比等因素, 从而建立了更适应实际工程环境的氯离子扩散模型。然而, 部分学者^[1, 11]指出, 忽视毛细吸附仅考虑扩散过程无法全面反映氯离子的实际传输机制。例如, Sun 等^[1]在干湿循环条件下考虑了混凝土中水平向毛细吸附的影响, 并在水分运移模型的基础上, 建立了氯离子传输预测模型,

其模型计算结果更接近氯离子实际海洋测试结果。同样, A.da Costa 等^[12]在其数值模型中同时考虑扩散和水平向毛细吸附, 有效解释了海洋环境中非饱和条件下的氯离子传输过程。毛细吸附根据作用的方向, 可以分为沿重力方向的竖向毛细吸附以及沿水平方向的毛细吸附。前者由水平湿度梯度驱动, 后者由竖向湿度梯度驱动。竖向毛细吸附使得氯离子沿高程分布存在差异, 水平向毛细吸附使得氯离子沿深度分布存在差异。值得注意的是, 上述研究聚焦于水平向毛细吸附, 却未涉及竖向毛细吸附。

现有的竖向毛细吸附研究主要针对静水环境中的混凝土结构。这些结构有恒定的干湿分界面, 干燥和湿润区域不会随时间发生变化。此时, 由于底部湿润区混凝土与盐溶液接触, 上部干燥端混凝土暴露在相对湿度小于 100% 的空气中, 上下端存在明显竖向湿度差。这导致毛细作用将盐溶液自湿润端吸收, 传输到干燥端后蒸发。这种竖向毛细吸附现象又被形象地称为“灯芯效应”^[13]。Ustabas 等^[14]调查了有 20 年历史的地下室钢筋锈蚀的情况, 发现

收稿日期: 2024-05-20。 修订日期: 2024-06-20。

基金项目: 国家自然科学基金(51979191); 国家重点研发计划(2022YFB2603000); 中国路桥工程有限责任公司科研项目(2020-zlkj-10)。

第一作者: 王元战(1958—), 男, 教授。

Received date: 2024-05-20. Revised date: 2024-06-20.

First author: WANG Yuanzhan (1958—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yzwang@tju.edu.cn

在与含氯溶液直接接触的混凝土部分, 其氯离子含量随时间减少, 而在竖向毛细吸附影响的最高水位以上区域, 其氯离子含量随时间增加。Chang 等^[15]通过静水位毛细吸水试验研究内部相对湿度对混凝土内氯离子含量的影响, 结果表明湿度降低短时间内增加了毛细吸收的海水量, 从而促进混凝土表面氯离子浓度的快速增长。上述对竖向毛细吸附的研究均集中在静水位环境中, 但是海洋环境下的结构受潮汐影响, 干湿区域随时间不断变化。因此上述静水环境中有关竖向毛细吸附的研究结论, 并不适用于海洋水位变动环境。

现有研究大多关注水位变动环境下氯离子传输规律的扩散和水平毛细吸附, 而忽略了竖向毛细吸附。少数考虑竖向毛细吸附的氯离子传输研究都是针对静水位环境, 未考虑水位变动情况。在海洋水位变动环境下, 混凝土存在竖向毛细吸附, 对氯离子传输过程可能产生重要影响。因此, 有必要开展在海洋水位变动环境下的竖向毛细吸附对氯离子传输过程影响研究。

为了研究水位变动环境中考虑竖向毛细吸附的混凝土内氯离子传输规律, 利用自制的海洋潮汐循环模拟装置, 设计并开展了考虑和不考虑竖向毛细吸附的 2 种室内自然侵蚀试验。通过测定上述 2 组试验混凝土中的氯离子浓度分布, 确定竖向毛细吸附影响下氯离子浓度最高的位置。通过对氯离子浓度分布曲线开展回归分析, 分别确定竖向毛细吸附对表面氯离子浓度 C_s 和氯离子扩散系数 D_a 的影响。

1 实验

1.1 混凝土原材料和混凝土配合比

选用天津水泥厂同一批次生产的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥作为混凝土的胶凝材料, 其干密度为 $3.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; 采用细度模数为 2.61, 表观密度为 $2.61 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 且连续级配的天然河砂(可认为其内不含氯离子)作为制备试验试件的细骨料; 选用表观密度为 $2.69 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 公称粒径为 5~20 mm 且连续级配的天然碎石作为粗骨料。参照《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ5—2011), 设计的混凝土强度为 C35, 水泥、水、砂子和石子的质量之比为 1.00:2.00:6.22:3.35。

1.2 混凝土试件的制备及养护

使用到混凝土试件分为毛细试验组和对照组, 其中, 毛细试验组用于研究竖向毛细吸附影响下的混凝土氯离子分布规律; 对照组则用于确定不受竖

向毛细吸附影响的混凝土内氯离子分布规律。

试验使用混凝土搅拌机进行拌和, 拌合完成后, 将拌和物分别装入尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 和 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的模具中进行浇筑。前者用于制作毛细试验组试件, 后者用于制作对照组试件。浇筑完成后, 立即将所有模具放于振动台上振捣密实。之后, 参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T50081—2019), 模具被放在环境温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 50% 以上的混凝土养护箱中, 进行初凝养护 24 h。待初凝养护完成后, 对试件进行脱模, 将脱模后的试件放于水温 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的饱和氢氧化钙溶液中继续养护 28 d。

毛细试验组和对照组试件如图 1 所示。为了控制竖向毛细吸附影响的大小并确保氯离子的一维扩散, 在养护完成后, 对尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ 的毛细试验组和尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的对照组试件, 均保留 1 个侧面为扩散面, 其余 5 面涂抹环氧树脂以封闭防水。如图 1 左侧所示, 毛细试验组试件若存在上下端的湿度梯度差, 毛细水可沿扩散面向上爬升, 形成竖向毛细吸附。对照组试件如图 1 右侧所示, 由于其竖向尺度较小, 引起的竖向毛细吸附也相应较小; 此外, 对照组试件的每 2 层间均使用环氧树脂涂层作为防水处理, 有效阻隔了层与层之间的竖向毛细传输。因此, 相对于毛细试验组试件, 对照组试件的竖向毛细作用可以忽略不计。同时, 由于对照组和试验组混凝土试件仅保留 1 个面为扩散面, 其余面用环氧树脂封死, 故本工作中氯离子的扩散可被视为一维扩散。最后需要说明的是, 本工作在最高水位以上也设置了对照组, 其目的是观测水位变动产生的浪溅、盐雾等不可控因素对试验结果产生的影响, 评估试验数据的可靠性。

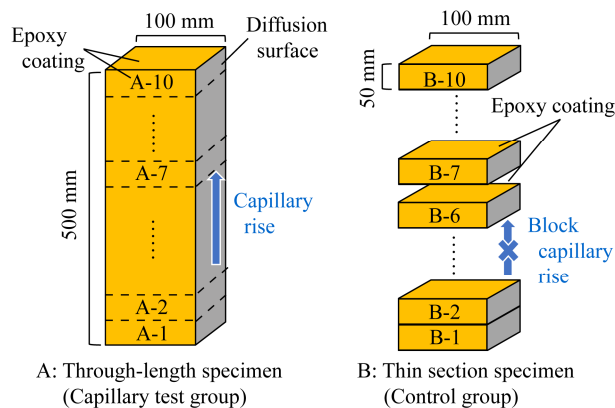


图 1 毛细试验组和对照组试件

Fig. 1 Capillary test group and control group specimens

1.3 自然侵蚀试验

使用自制的潮汐循环装置控制水位涨落以实现潮汐过程模拟, 装置示意图如图 2 所示。该装置可以根据用户设置的高潮位、低潮位以及循环周期自动模拟潮汐循环。

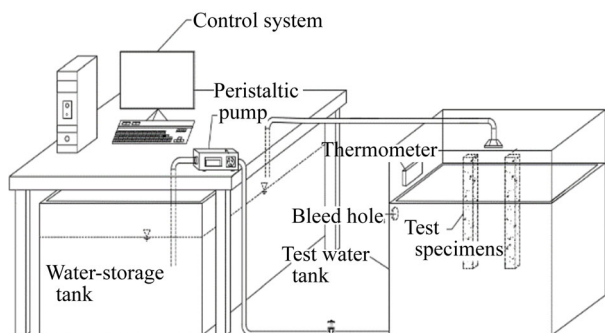


图 2 潮汐循环装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the tidal circulation device

如图 3 所示, 在环氧树脂凝固后, 毛细试验组试件和对照组试件被放入潮汐循环系统开展自然侵蚀试验。水位变化范围设定为 $-350\sim 0$ mm, 潮汐循环周期为 24 h (涨潮 12 h, 落潮 12 h)。试验使用的侵蚀溶液以太平洋海水平均矿化度($S=35$)为标准配置, 其质量分数为 $0.51\%\text{MgCl}_2+0.40\%\text{Na}_2\text{SO}_4+2.87\%\text{NaCl}$ 。试验设置了 40、80、120、160、200 d 共 5 个暴露侵蚀时间。为了方便表述, 以最高水位为标高零点, 水位变动区(标高 -350 mm 至 0 mm)和最高水位以上区域(标高 0 mm 至 150 mm)是研究的 2 个主要区域。

混凝土试件如表 1 所示。对于水位变动环境下的混凝土内氯离子传输, 除了竖向毛细吸附外, 水位变动区引起的干湿比变化也会显著影响氯离子传

输。因此, 本工作水位变动区混凝土氯离子传输也同时考虑到了干燥时间占比(T_d/T)的影响。本工作定义干燥时间 T_d 与总时间 T 的比值为干燥时间占比(T_d/T), 并以不同干燥时间占比代表水位变动区不同高程处的混凝土结构。2 组试件均沿高程依次设 1/14、3/14、5/14、7/14、9/14、11/14、13/14 共 7 组干燥时间占比(T_d/T)。除此之外, 由于最高水位以上干燥时间占比均为 1, 为了更好地区分不同高程处的试件, 将其按照高程分为 3 段, 分别为最高水位以上 $0\sim 50$ mm 段、 $50\sim 100$ mm 段以及 $100\sim 150$ mm 段, 以此研究混凝土最高水位以上区域不同高程处的氯离子传输规律。

1.4 氯离子浓度测定方法

1) 试件切割

按照步骤将试件放入潮汐循环装置开展室内自然暴露试验。在达到预定龄期后, 从试验装置中取出毛细试验组试件, 对表面进行擦拭清洁。随后, 利用切割机对毛细试验组试件进行切片处理。如图 3 左侧试件所示, 将毛细试验组的试件沿虚线从底部起沿高程每 50 mm 切 1 块, 共 10 块, 自下到上分别编号为 A1~A10, 代表 7 个干燥时间占比段和 3 个最高水位以上段。由于对照组试件本身为薄片, 分别为 B1~B10, 代表 7 个干燥时间占比段和 3 个最高水位以上段, 故直接将其从潮汐循环系统中取出擦拭清洁, 以备磨粉取样。

2) 磨粉取样

对于毛细试验组、对照组的切片, 利用主动式磨粉仪研磨。在 $0\sim 5$ mm 范围内, 按照 1 mm 每层进行磨粉, 在 $7\sim 21$ mm 范围内, 按照 2 mm 每层进行磨粉。磨制完的粉末先通过筛孔直径为 0.63 mm

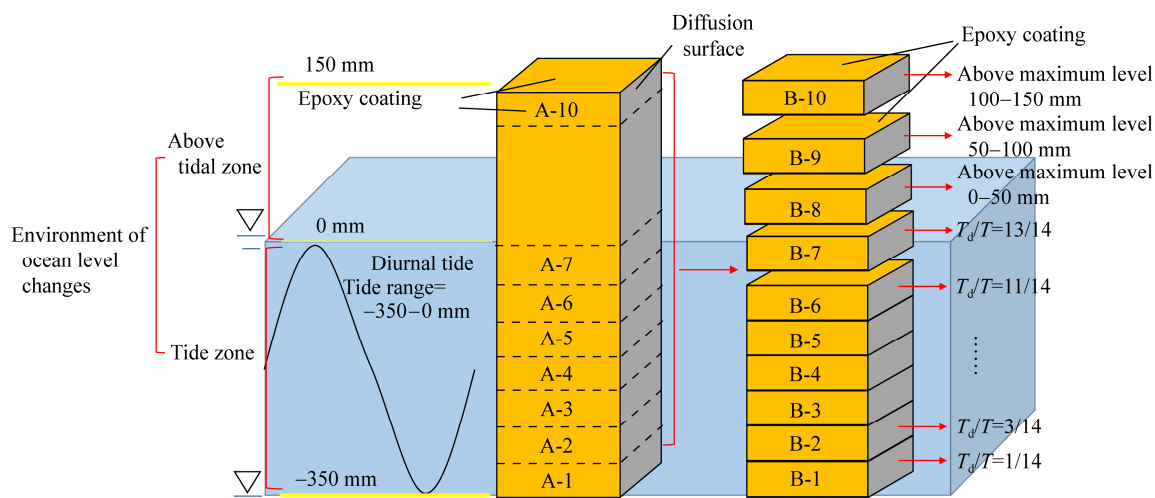


图 3 试件摆放示意图

Fig. 3 Schematic diagram of test piece placement

表 1 混凝土试件及工况
Table 1 Concrete specimens and working conditions

Serial number	Percentage of drying time	Above tide zone/mm	Size	Transmission mechanism	Exposure time to erosion/d
A-1	1/14		100 mm×	Diffusion+horizontal	40, 80, 120, 160, 200
A-2	3/14		100 mm×	capillary	
A-3	5/14		50 mm		
A-4	7/14				
A-5	9/14				
A-6	11/14				
A-7	13/14				
A-8		(0, 50)			
A-9		(50,100)			
A-10		(100, 150)			
B-1	1/14		100 mm×	Diffusion+horizontal	
B-2	3/14		100 mm×	capillary+vertical	
B-3	5/14		500 mm	capillary	
B-4	7/14				
B-5	9/14				
B-6	11/14				
B-7	13/14				
B-8		(0, 50)			
B-9		(50,100)			
B-10		(100, 150)			

的筛子，后放入温度(105±5)℃的烘干箱中 2 h，最后将干燥的粉末放入干净的塑料密封袋中保存。

3) 氯离子浓度测定

参考《水运工程混凝土试验检测技术规范》(JTS/T 236—2019)，称取已烘干的粉末样品 2 g 置于烧杯中，加入 40 mL 蒸馏水。将烧杯放在磁力搅拌仪上充分搅拌后形成悬浊液。待悬浊液充分静置后，使用上海仪电科学仪器股份有限公司的 ZDJ-5B-5/4B/4A 电导滴定仪测量粉末样本中的自由氯离子含量。每个位置样品进行 3 次滴定并取均值，以确定氯离子在混凝土中的分布规律。

2 氯离子浓度分布

按照第 1 节所述试验过程和方法，可以测得在不同暴露时间下($t=40, 80, 120, 160, 200$ d)混凝土试件中氯离子浓度 C 沿扩散深度 x 的分布，如图 4 所示。

从图 4 可以得到如下规律：

1) 根据图 4a 和图 4b，120 d 后毛细试验组氯离子浓度最大位置出现在最高水位以上 0~50 mm 的范围内。这表明在竖向毛细作用的影响下，水分和溶解其中的氯离子被带到最高水位以上的区域，并由于蒸发而在这一区域内浓缩，从而形成氯离子的

高浓度区。这与图 4c、图 4d 对照组的结果形成对比，对照组的结果表明氯离子浓度最高位置出现在水位变动区 T_d/T 最大处，并不会出现在最高水位以上的区域。此外，由于对照组中没有竖向毛细吸附作用，其最高水位以上区域未观察到氯离子的累积。这表明，竖向毛细吸附对于毛细试验组中最高水位以上区域氯离子的积累起着决定性作用。

2) 氯离子可凭借竖向毛细作用传输到最高水位以上 0~100 mm 范围。从图 4b 可以看到，水位变动区的氯离子通过竖向毛细吸附传输到最高水位以上区域。当暴露侵蚀时间为 200 d 时，毛细试验组最高水位以上 0~50 mm 和 50~100 mm 区段均有明显的氯离子侵入，最高水位以上 100~150 mm 段则始终没有氯离子侵入。

图 5 为毛细试验组和对照组在相同位置处(以暴露时间分别为 $t=80$ d 和 200 d，扩散深度分别为 $x=6$ mm 的氯离子浓度实测值为例)的氯离子浓度对比图。

由图 5a 可见，龄期为 80 d 和 200 d 时，无论干湿比如何变化，毛细试验组氯离子浓度均低于对照组。原因在于竖向毛细吸附对混凝土的双重影响。一方面，在干湿循环的干燥阶段，竖向毛细吸附使得混凝土从底部涉水区吸收水分，保持一定的湿度。这减少了再次湿润时毛细吸附的强度，从而降低了

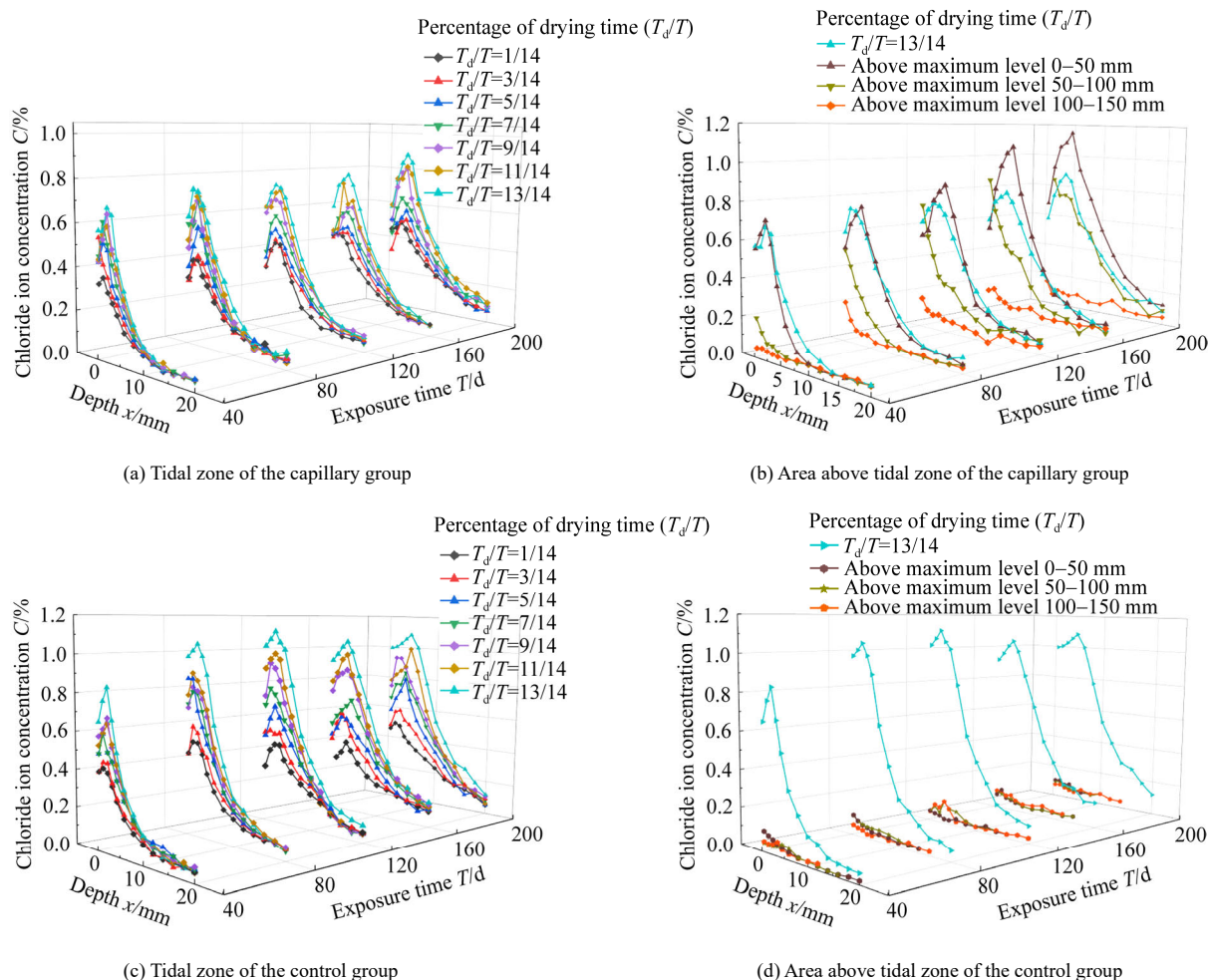
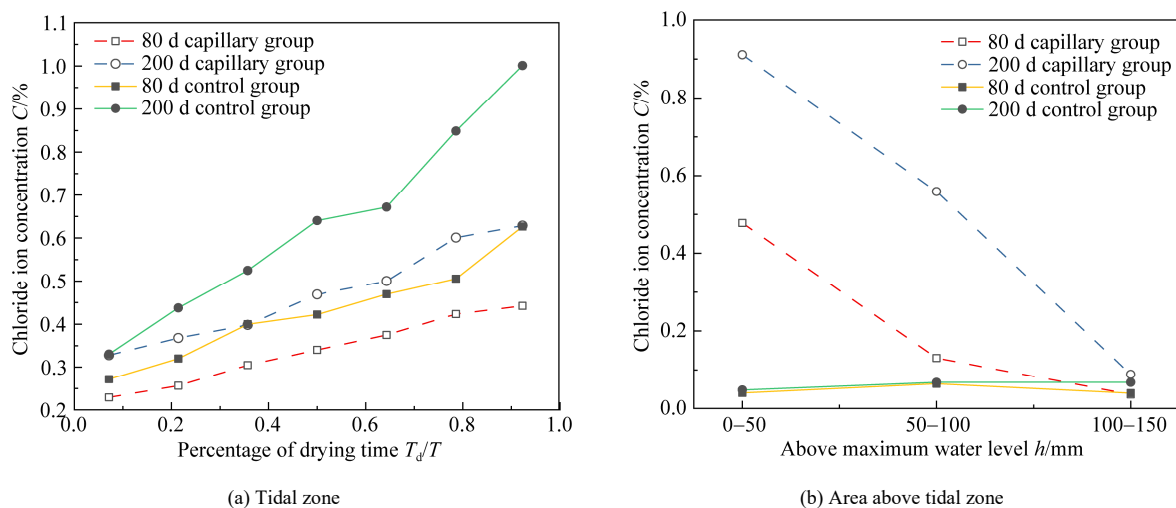


图 4 混凝土中的氯离子浓度分布

Fig. 4 Distribution of chloride ion concentration in concrete

图 5 相同深度处($x=6\text{ mm}$)氯离子浓度对比Fig. 5 Comparison of chloride ion concentration at the same depth ($x=6\text{ mm}$)

对流强度,有助于降低表面氯离子浓度;另一方面,竖向毛细吸附还促进水位变动区的氯离子通过毛细水分传输到最高水位以上区域。这 2 种作用的叠加效果,使得试验组内的氯离子浓度低于对照组。

由图 5b 可见,龄期为 80 d 和 200 d 时,最高水位以上 0~50 mm 段和最高水位以上 50~100 mm 段,毛细试验组氯离子浓度均高于对照组。对照组在最高水位以上区域并未检测到氯离子的侵入,这说明:

1) 在毛细试验组中, 竖向毛细吸附是最高水位以上混凝土氯离子的主要来源; 2) 由水位变动引起的浪溅和盐雾等因素对试验结果产生的影响很小。试验设备内水位变动严格遵循预设规则, 试验设备运行稳定, 确保了试验数据的可靠性。

综上所述, 竖向毛细吸附增加了最高水位以上区域的氯离子浓度, 降低了水位变动区的氯离子浓度。

3 结果与讨论

对于非饱和混凝土, 其内部氯离子浓度分布会沿氯离子传输深度方向先上升后下降, 一般将上升段称为浅层对流区, 将下降段称为深层扩散区。由于氯离子主要对深层钢筋起锈蚀作用, 故研究深层区域的氯离子传输机制更具意义。在深层区, 混凝土内氯离子浓度分布试验结果符合 Fick 第二定律解析解的形式。

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

式中: $C(x, t)$ 为暴露时间为 $t(d)$ 、扩散深度为 $x(m)$ 处的氯离子浓度; C_0 为初始氯离子浓度; C_s 为表面氯离子浓度; D_a 为表观氯离子扩散系数, 表示氯离子在混凝土中的传输速率。

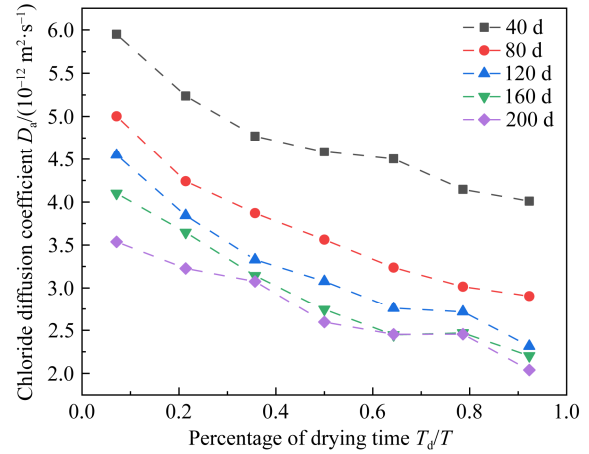
将基于式(1), 取下降段的氯离子分布试验数据, 通过回归分析确定考虑和不考虑竖向毛细吸附 2 种工况下混凝土的表面氯离子浓度 C_s 和氯离子扩散系数 D_a 。将 2 种工况下的 C_s 和 D_a 进行对比, 进而确定竖向毛细吸附的影响。

3.1 竖向毛细吸附对水位变动区氯离子传输影响

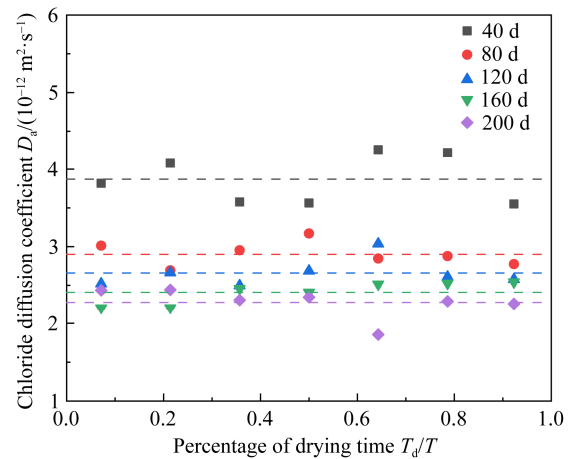
3.1.1 水位变动区氯离子扩散系数 Fick 第二定律解析解^[16]式(1)中表观扩散系数 D_a 表示氯离子在混凝土内的传输速率。毛细试验组及对照组的扩散系数如图 6 所示。

由图 6a 可见, 在相同龄期下, 对照组扩散系数随干湿比增大而逐渐变小。这是因为水位变动区氯离子扩散系数受混凝土的饱和度影响: 干燥时间越长, 混凝土的饱和度越低, 混凝土内的孔隙溶液连通性越差, 扩散系数降低。由图 6b 可见, 受竖向毛细吸附影响的试验组中, 干燥时间占比对扩散系数的影响无明显规律, 扩散系数在均值的 $\pm 15\%$ 内波动。这是由于竖向水分传输使得混凝土内部饱和度沿高程(干燥时间占比)变化不大。上述分析得出, 竖向毛细吸附减缓了水位变动区的氯离子侵蚀, 加剧了最高水位以上区域的氯离子侵蚀。为进一步验

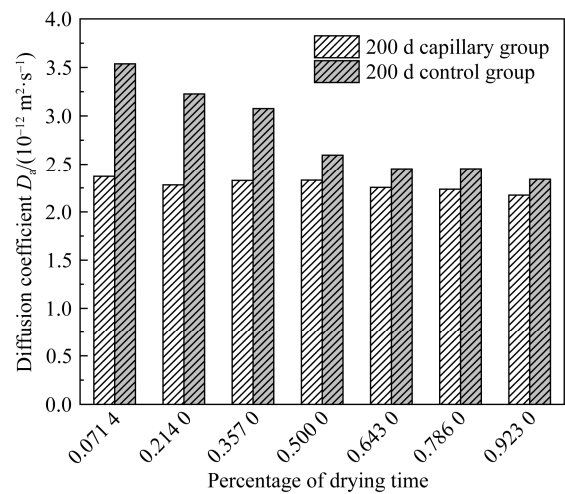
证上述规律, 以 200 d 为例, 试验组和对照组的扩散系数对比如图 6c 所示。相同龄期条件下, 毛细试验组氯离子扩散系数均低于对照组。例如, 当干燥时间占比 $T_d/T=0.923$ (13/14) 时, 对照组扩散系数为



(a) Capillary group



(b) Control group



(c) Comparison of capillary and control groups

图 6 水位变动区扩散系数

Fig. 6 Chloride diffusion coefficient of tidal zone

$2.33 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 毛细试验组为 $2.11 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 毛细试验组相较对照组降低了约 10%。这一结果表明, 竖向毛细吸附减慢了水位变动区氯离子的传输速度, 从而导致混凝土中的氯离子浓度相对较低。

3.1.2 水位变动区表面氯离子浓度 在水位变动区, 将毛细试验组和对照组氯离子浓度分布按 Fick 第二定律[式(1)]以最小二乘法拟合, 可以得到各工况下混凝土的表面氯离子浓度, 如图 7 所示。

由图 7a 和图 7b 可以发现: 毛细试验组和对照组的表面氯离子浓度(C_s)随干湿比的增加以及龄期的延长而增长。由图 7c 可见, 在相同龄期和干燥时间占比条件下, 毛细试验组的表面氯离子浓度普遍低于对照组。以龄期 200 d, 最不利于干燥时间占比 $T_d/T=0.923$ (13/14) 为例, 毛细试验组表面氯离子浓度 C_s 为 1.63%, 对照组 C_s 为 1.80%, 毛细试验组相较对照组降低约 10%。这种差异是由竖向毛细吸附导致的: 竖向毛细吸附使得混凝土在干湿循环的干燥阶段饱和度增加, 干燥时间占比减小, 降低了再次湿润时的氯离子对流作用, 最终导致对流区的氯离子浓度总体降低, 表面氯离子浓度拟合值也相应降低。

3.2 竖向毛细吸附对最高水位以上区域氯离子传输影响

利用式(1)拟合得到最高水位以上区域的氯离子浓度分布, 得到最高水位以上不同高程段的扩散系数和表面氯离子浓度, 如图 8 和图 9 所示。

由图 8 和图 9 可见: 1) 竖向毛细吸附对最高水位以上 0~50 mm 段影响最大, 该段表面氯离子浓度和扩散系数在所有测试段中均为最高; 2) 在毛细试验组中, 受竖向毛细吸附影响, 随着龄期的增长, 表面氯离子浓度逐渐增加, 而扩散系数则呈下降趋势; 相比之下, 对照组扩散系数随时间增长变低, 表面氯离子浓度则无明显变化。这是因为最高水位以上区域的混凝土受到蒸发影响, 饱和度逐渐降低, 导致氯离子向内传输的速率变弱, 在混凝土表层累积; 3) 竖向毛细吸附显著增大了最高水位以上区域的扩散系数 D_a 和表面氯离子浓度 C_s 。

以最高水位以上 0~50 mm 段为例, 在整个暴露时间内, 毛细试验组的表面氯离子浓度和扩散系数均高于对照组。这是由于竖向毛细吸附将水分从水位变动区传输至最高水位以上区域, 从而增大了该区域的扩散系数; 同时, 氯离子溶液依托竖向毛细吸附向上迁移, 在最高水位以上区域受到蒸发浓缩

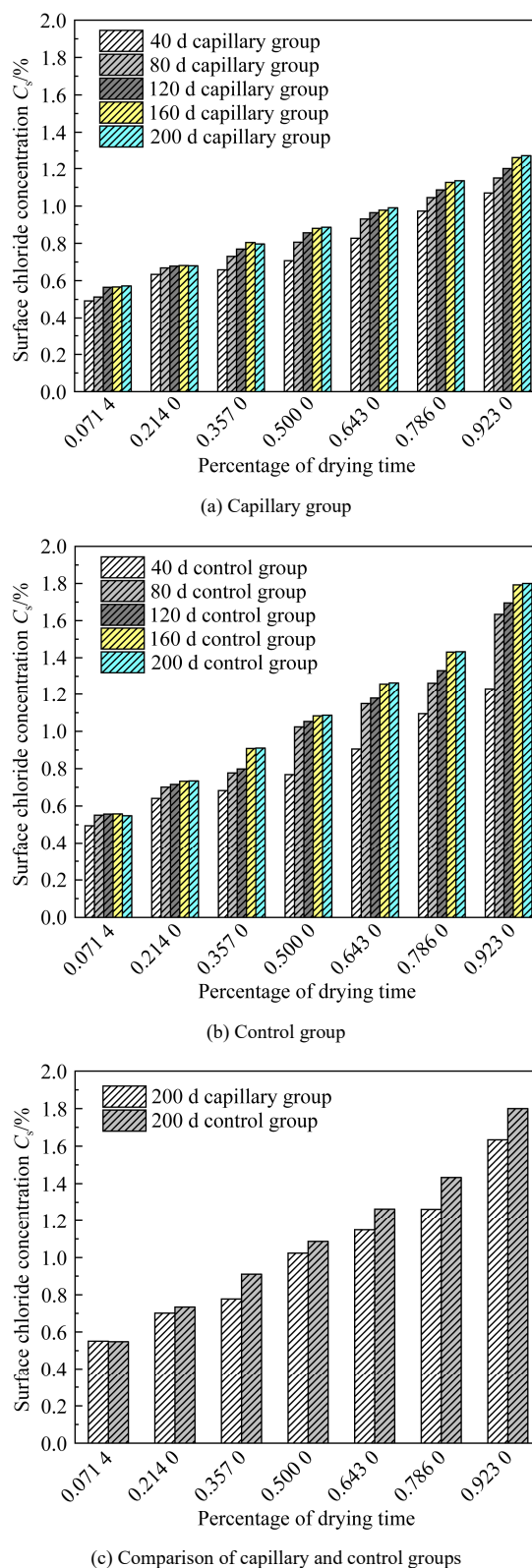


图 7 水位变动区表面氯离子浓度
Fig. 7 Surface chloride concentration of tidal zone

的影响, 导致氯离子在混凝土表面富集, 从而增大了表面氯离子浓度。对照组由于缺少竖向毛细吸附, 其表面氯离子浓度随时间没有明显变化。

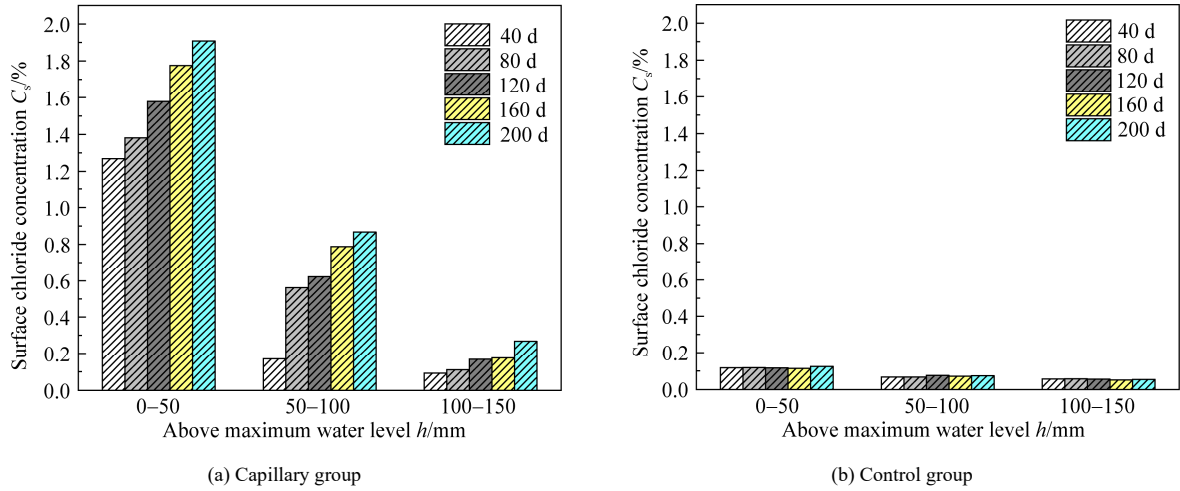


图 8 最高水位以上区域表面氯离子浓度
Fig. 8 Surface chloride concentration above tidal zone

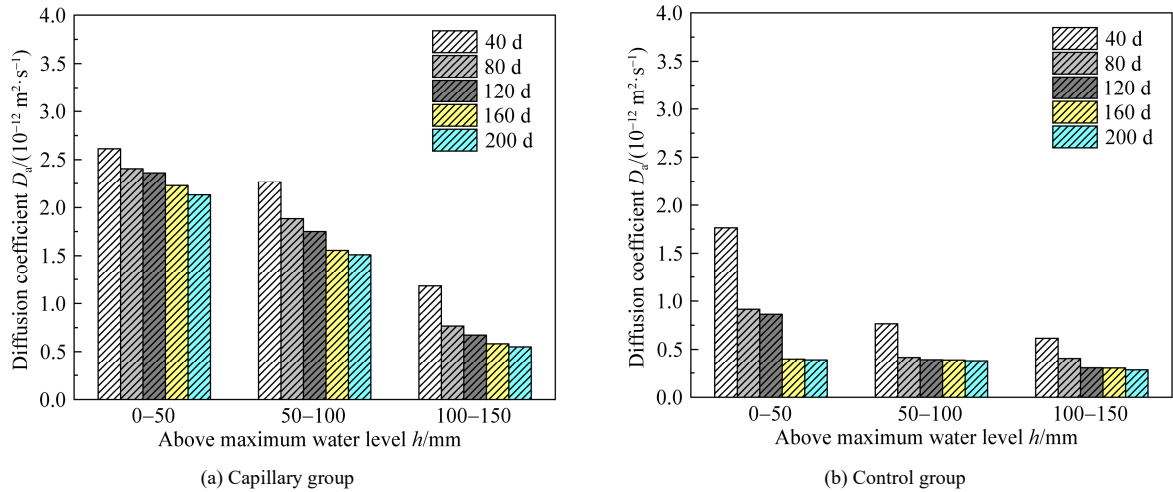


图 9 最高水位以上区域扩散系数
Fig. 9 Chloride diffusion coefficient above tidal zone

4 考虑竖向毛细吸附的氯离子传输模型

4.1 水位变动区模型

4.1.1 氯离子扩散系数模型 氯离子扩散系数的时变特性已有大量研究，常采用 Thomas 等^[17]提出的时变公式描述氯离子扩散系数随暴露时间的变化规律：

$$D_a(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^m \quad (2)$$

式中： D_0 为初始氯离子扩散系数(m^2/s)； t_0 为养护时间(d)，取 28 d； t 为暴露时间(d)； m 为龄期系数，用以反映混凝土水化速率。根据图 6b，在竖向毛细吸附影响下，试验组扩散系数随干燥时间占比变化不显著，在均值 $\pm 15\%$ 范围内波动。因此选取扩散系数的均值作为各侵蚀暴露时间的代表值。当龄期系

数 $m=0.445$ ，初始扩散系数 $D_0=5.64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 时，以式(2)为基础建立的模型与试验扩散系数吻合最好。基于这些参数建立的毛细试验组的扩散系数模型和预测效果如式(3)和图 10 所示。

$$\begin{cases} D_a(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^m \\ D_0 = 5.64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \\ m = 0.445 \\ t_0 = 28 \text{ d} \end{cases} \quad (3)$$

4.1.2 表面氯离子浓度模型 在毛细试验组中，表面氯离子浓度随暴露时间的变化先增加然后逐渐趋于稳定，因此采用负指数形式^[18]的模型更适合描述这一规律：

$$C_s(t) = C_{s,\max} (1 - e^{-rt}) \quad (4)$$

式中: $C_{s,\max}$ 为极限表面氯离子浓度(%), 表征长期暴露后, 表面氯离子浓度可以达到得稳定值; t 为暴露龄期; r 为时变系数。利用上式对 C_s 进行拟合, 得到不同干燥时间占比下的 $C_{s,\max}$ 和 r , 进一步建立 $C_{s,\max}$ 和 r 与干燥时间占比 T_d/T 的关系式。基于这些参数建立的毛细试验组的表面氯离子浓度模型和预测效果如式(5)和图 11 所示, 式中 T_d/T 为干燥时间占比。

$$\begin{cases} C_s\left(\frac{T_d}{T}, t\right) = C_{s,\max}\left(\frac{T_d}{T}\right)(1 - e^{-rt}) \\ C_{s,\max}\left(\frac{T_d}{T}\right) = 0.77 \times \frac{T_d}{T} + 0.51 \\ r = 0.044 \end{cases} \quad (5)$$

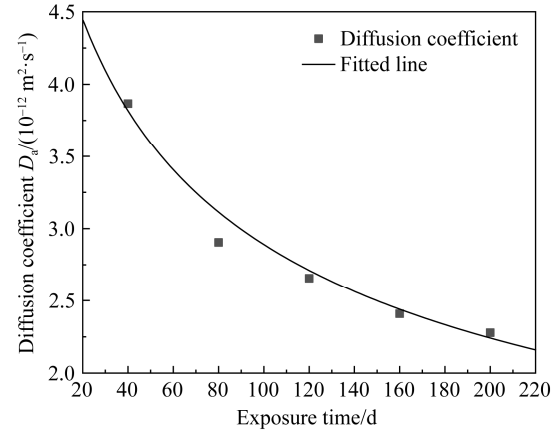
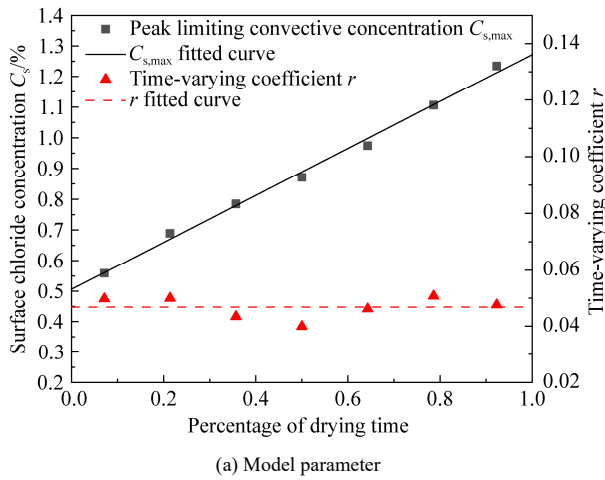


图 10 毛细试验组扩散系数预测效果

Fig. 10 Effect of diffusion coefficient prediction for capillary group

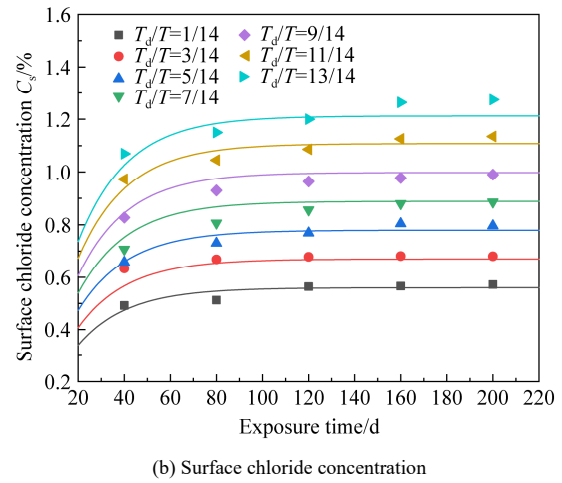


图 11 毛细试验组的表面氯离子浓度预测效果

Fig. 11 Effect of surface chloride concentraion prediction for capillary group

4.1.3 氯离子传输模型 综合式(1)、式(3)、式(5), 给出考虑竖向毛细吸附的混凝土氯离子传输模型, 如式(6)所示:

$$\begin{cases} C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \\ D_a(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^m \\ D_0 = 5.64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \\ C_s\left(\frac{T_d}{T}, t\right) = C_{s,\max}\left(\frac{T_d}{T}\right)(1 - e^{-rt}) \\ C_{s,\max}\left(\frac{T_d}{T}\right) = 0.77 \times \frac{T_d}{T} + 0.51 \\ r = 0.044 \\ m = 0.445 \\ t_0 = 28 \text{ d} \end{cases} \quad (6)$$

为验证模型的正确性, 取室内试验 5 个龄期下

最不利干燥时间占比($T_d/T=13/14$)处氯离子浓度实测值与本工作建立的氯离子传输模型计算值进行对比分析, 结果如图 12a 所示。不同龄期下的氯离子浓度的实测值与模型预测值作的相对误差结果如图 12b 所示。由图 12 可以发现: 不同环境工况下, 氯离子传输模型预测值与实测值吻合较好, 相对误差基本包含在 $\pm 15\%$ 范围之内, 验证了氯离子传输模型的合理性及准确性。

4.2 最高水位以上侵蚀最严重区域模型

最高水位以上区域不涉水, 但在竖向毛细吸附影响下, 也会存在氯离子传输。根据第 2 节, 最高水位以上 0~50 mm 段受氯离子侵蚀最严重。由于氯离子会导致深埋于混凝土中的钢筋锈蚀, 故本工作将重点关注 0~50 mm 段氯离子传输情况, 建立氯离子传输模型。图 13a 为最高水位以上 0~50 mm 段混凝土的表面氯离子浓度。

由图 13a 可见, 以指数函数拟合表面氯离子的

时变规律效果较好。这是由于毛细吸附作用不断向最高水位以上区域输送氯离子, 同时在蒸发浓缩作用下, 氯离子在混凝土表面不断累积。因此使用式(7)描述该过程。

$$C_s = 0.436t^{0.274} \quad (7)$$

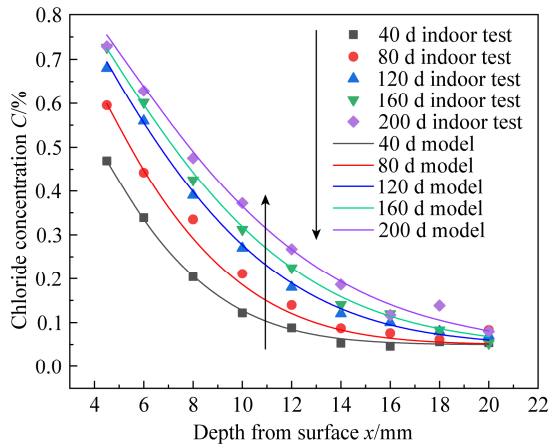
式中: t 为暴露龄期, 单位为天(d)。图 13b 为最高水位以上 0~50 mm 段扩散系数随时间变化图。使用常用 Thomas 等^[17]提出的时变公式描述氯离子扩散系数随暴露时间的变化规律, 得到扩散系数时变模型式(8):

$$\begin{cases} D_a(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^m \\ D_0 = 2.93 \times 10^{-12} \text{ m/s}^2 \\ m = 0.15 \\ t_0 = 28 \text{ d} \end{cases} \quad (8)$$

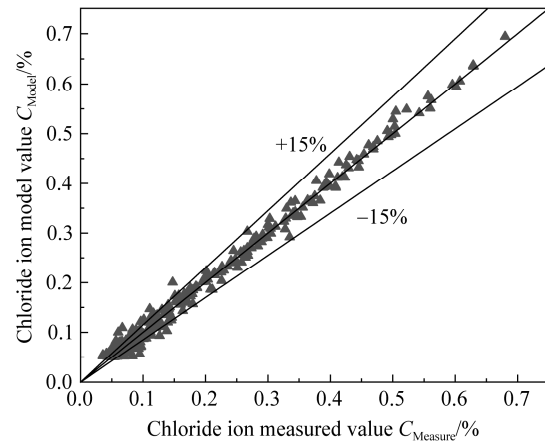
综合上述式(7)和式(8), 建立最高潮位之上最不

利位置(0~50 mm)的氯离子传输模型, 如式(9)。为了评估最高水位以上侵蚀最严重区域的氯离子传输模型, 将不同龄期下的氯离子浓度的实测值与模型预测值作对比, 结果如图 14 所示。由图 14 可以发现: 氯离子传输模型预测值与实测值吻合良好, 相对误差基本包含在 $\pm 15\%$ 范围之内, 验证了氯离子传输模型式(9)的合理性及准确性。

$$\begin{cases} C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \\ D_a(t) = D_0 \left(\frac{t_0}{t_0 + t} \right)^m \\ D_0 = 2.93 \times 10^{-12} \text{ m/s}^2 \\ C_s = 0.436t^{0.274} \\ t_0 = 28 \text{ d} \\ m = 0.15 \end{cases} \quad (9)$$



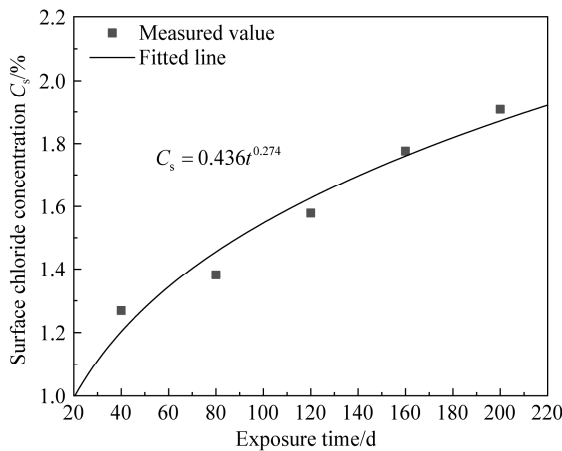
(a) Fitted graphs



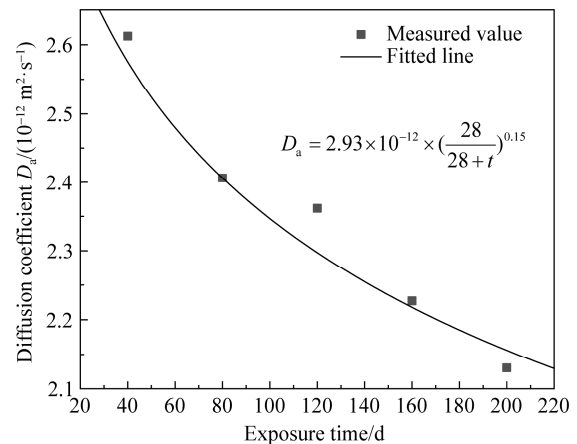
(b) Error analysis diagram

图 12 水位变动区传输模型结果验证

Fig. 12 Validation of transmission modeling results for tidal zones



(a) Surface chloride concentration



(b) Chloride diffusion coefficient

图 13 最高水位以上 0~50 mm 段

Fig. 13 Segment 0–50 mm above maximum water level

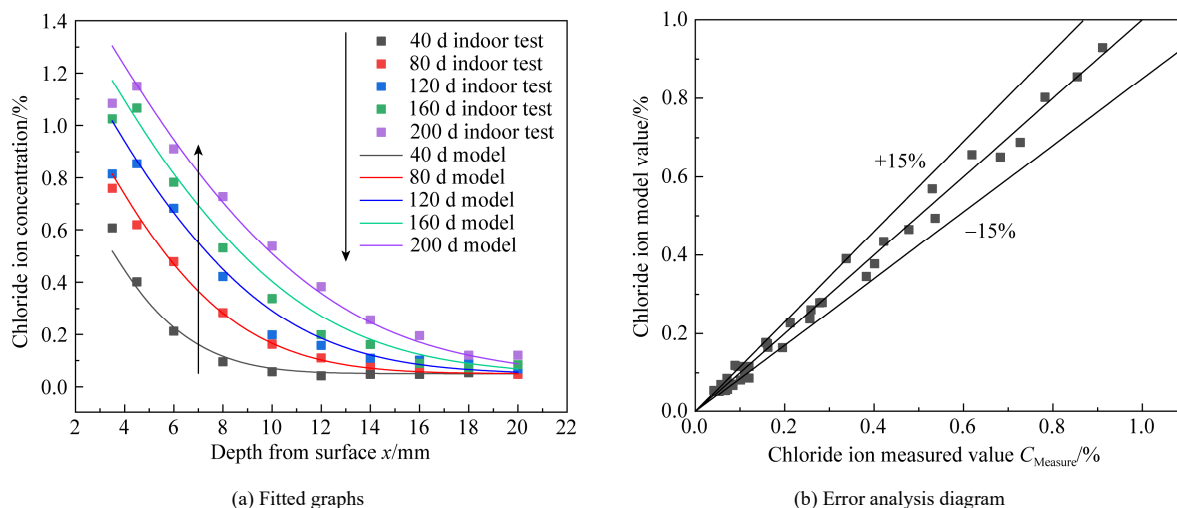


图 14 最高潮位以上侵蚀最严重区域传输模型结果验证

Fig. 14 Validation of transmission model results for the most eroded areas above the highest tide level

5 结论

利用自制的海洋潮汐循环模拟装置, 设计了考虑和不考虑竖向毛细吸附的 2 种室内自然侵蚀试验。通过测定上述两组试验中混凝土的氯离子浓度分布, 确定水位变动环境下混凝土受氯离子侵蚀最严重的位置, 探究竖向毛细吸附对混凝土表面氯离子浓度和氯离子传输的影响, 主要结论如下:

1) 竖向毛细吸附增大了最高水位以上区域氯离子浓度, 减少了水位变动区氯离子浓度。受竖向毛细吸附影响, 氯离子浓度最高的位置在最高水位以上 0~50 mm 段。

2) 在水位变动区, 竖向毛细吸附降低了水位变动区表面氯离子浓度, 降低了氯离子扩散系数, 使氯离子扩散系数不随干湿比变化明显变化。

3) 在最高水位以上区域, 竖向毛细吸附增大了最高水位以上 0~100 mm 段的表面氯离子浓度和氯离子扩散系数。竖向毛细吸附作用随高程增高而减弱, 影响最大的区域出现在最高水位以上 0~50 mm 段。

4) 建立了海洋水位变动环境考虑竖向毛细吸附的氯离子传输时变模型, 模型计算结果与实测值偏差在 $\pm 15\%$ 之内, 验证了模型的合理性及准确性。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] WEI J, WANG C G, WEI X, et al. Corrosion evolution of steel reinforced concrete under simulated tidal and immersion zones of

marine environment[J]. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2019, 32(7): 900–912.

- [3] MENGEL L, KRAUSS H W, LOWKE D. Water transport through cracks in plain and reinforced concrete—Influencing factors and open questions[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 254: 118990.
- [4] 沈春华. 水泥基材料水分传输的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
SHEN Chunhua. Study on moisture transfer of cement-based materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
- [5] NIELSEN E P, GEIKER M R. Chloride diffusion in partially saturated cementitious material[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(1): 133–138.
- [6] HALL C. Water sorptivity of mortars and concretes: A review[J]. *Mag Concr Res*, 1989, 41(147): 51–61.
- [7] 林陈安攀. 考虑钢筋阻滞效应的混凝土构件氯离子扩散试验及耐久性研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
LINCHEN Anpan. Chloride diffusion test and durability study of concrete members considering reinforcement retardation effect[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [8] 吴林键. 考虑混凝土材料不均匀性和钢筋阻滞效应的氯离子扩散研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
WU Linjian. Study on chloride ion diffusion considering concrete material inhomogeneity and steel bar retardation effect[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [9] JU X L, WU L J, LIN C, et al. Prediction of chloride concentration with elevation in concrete exposed to cyclic drying-wetting conditions in marine environments[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 122370.
- [10] WANG Y Z, GUO S, YAN B C, et al. Experimental and analytical investigation on chloride ions transport in concrete considering the effect of dry-exposure ratio under diurnal tidal environment[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 328: 127138.
- [11] HOMAN L, ABABNEH A N, XI Y P. The effect of moisture transport on chloride penetration in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 125: 1189–1195.
- [12] DA COSTA A, FENAUX M, FERNÁNDEZ J, et al. Modelling of chloride penetration into non-saturated concrete: Case study application for real marine offshore structures[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 43: 217–224.
- [13] PUYATE Y T, LAWRENCE C J. Effect of solute parameters on wick

- action in concrete[J]. Chem Eng Sci, 1999, 54(19): 4257–4265.
- [14] USTABAS I. The effect of capillarity on chloride transport and the prediction of the accumulation region of chloride in concretes with reinforcement corrosion[J]. Constr Build Mater, 2012, 28(1): 640–647.
- [15] CHANG H L, JIN Z Q, ZHAO T J, et al. Capillary suction induced water absorption and chloride transport in non-saturated concrete: The influence of humidity, mineral admixtures and sulfate ions[J]. Constr Build Mater, 2020, 236: 117581.
- [16] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2014.
- [17] THOMAS M D A, BAMFORTH P B. Modelling chloride diffusion in concrete[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(4): 487–495.
- [18] KASSIR M K, GHOSN M. Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(1): 139–143.

Effect of Vertical Capillary Adsorption on Chloride Transport in Concrete in a Marine Water Fluctuation Environment

WANG Yuanzhan, YUAN Liangzhi

(State Key Laboratory of Hydraulic Engineering Simulation, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Extended Abstract

Introduction In the context of marine water fluctuation environment, the transport of chloride ions in concrete involves two mechanisms, *i.e.*, diffusion due to concentration gradients and capillary adsorption due to moisture gradients. Most of the existing studies focus on diffusion and horizontal capillary adsorption of chloride ion transport patterns in water fluctuation environments, while neglecting vertical capillary adsorption. A few studies on vertical capillary adsorption are in static water level environments, which are not considered for water level changes. Vertical capillary adsorption exists in concrete under oceanic water level fluctuations, which may have an impact on the chloride ion transport process. It is thus necessary to carry out a research on the effect of vertical capillary adsorption on the chloride ion transport process under the environment of marine water level change.

Methods To investigate the chloride ion transport patterns within concrete considering vertical capillary absorption in water level fluctuation environments, this study utilized a homemade marine tidal cycle simulation device. Two sets of comparative experiments were arranged, *i.e.*, one accounting for vertical capillary absorption and another not. Concrete samples were ground in an active grinding machine at intervals of 1 mm per layer within the 0–5 mm range from the diffusion surface, and at intervals of 2 mm per layer within the 7–21 mm range. The chloride ion content in the powdered samples in concrete for both sets of experiments was measured by a model ZDJ-5B-5/4B/4A conductometric titrator. The location of the most severe chloride ion erosion in concrete under water level fluctuation conditions was identified, and the effect of vertical capillary absorption on chloride ion concentration distribution, surface chloride ion concentration, and diffusion coefficients in concrete were evaluated.

Results and discussion Based on the results of the chloride ion concentration distribution in concrete, the maximum chloride ion concentration in the capillary group appears in the area above tidal zone, while it in the control group appears in the area where the dry time accounted for 13/14 of the cycle. Comparing with the control group, the capillary group has higher chloride ion concentrations above the tidal zone but lower chloride ion concentrations in the tidal zone. This is due to the vertical capillary absorption on concrete. In the drying phase of the wet–dry cycle, vertical capillary absorption causes the concrete to absorb moisture from the bottom, maintaining a certain level of humidity. This reduces the intensity of capillary absorption during subsequent wetting, thus lowering the surface chloride ion concentration in the tidal zone. Also, vertical capillary absorption promotes the transfer of chloride ions from the tidal zone to the area above tidal zone, resulting in higher chloride ion concentrations above the tidal zone and lower chloride ion concentrations in the tidal zone.

In the tidal zone, the diffusion coefficients for chloride ions in the capillary test group are lower than those in the control group. For instance, after 200 d exposure, the diffusion coefficient for the capillary group is 2.11×10^{-12} m²/s when the dry time ratio is 13/14, compared to the diffusion coefficient of 2.33×10^{-12} m²/s for the control group. The surface chloride ion concentration (C_s) for the capillary group is 1.63% (in mass fraction), while that for the control group is 1.80% (in mass fraction). The surface chloride ion concentration and the diffusion coefficient in the capillary group both are approximately 10% lower than those in the control group.

In the area above the tidal zone, vertical capillary absorption significantly increases both the diffusion coefficient (D_a) and the surface chloride ion concentration (C_s). For instance, in the 0–50 mm segment above the highest water level, the surface chloride ion concentration and diffusion coefficient in the capillary group both are higher than those in the control group throughout the entire exposure period.

Based on Fick's second law, an empirical model for chloride ion transport in concrete considering the impact of vertical capillary absorption is established, and the predicted data by the model are in reasonable agreement with the experimental results.

Conclusions Vertical capillary absorption increased the chloride ion concentration above the tidal zone and reduced the chloride ion concentration in the tidal zone. The location with the maximum chloride ion concentration was within the 0–50 mm range above the highest water level due to the influence of vertical capillary absorption. In the tidal zone, vertical capillary absorption reduced the surface chloride ion concentration and the diffusion coefficient of chloride ions, leading to a less pronounced variation in chloride ion diffusion coefficient with wet–dry ratio. In the area above the tidal, vertical capillary absorption increased the surface chloride ion concentration and the diffusion coefficient of chloride ions within the 0–100 mm range above the highest water level. The effect of vertical capillary absorption diminished with increasing elevation, and the most significant impact occurred within the 0–50 mm range above the highest water level. A time-variable model for chloride ion transport considering vertical capillary absorption in marine water level fluctuation environments was established. The predicted data by the model were within $\pm 15\%$ deviation, compared to the measured results, validating the rationality and accuracy of the model.

Keywords concrete; water fluctuation environment; vertical capillary adsorption; chloride ions; regression analysis