

基于低温混凝土孔隙演化的氯离子传输预测模型修正

高玲玲^{1,2}, 崔 健¹, 黄平明², 袁阳光³

(1. 河北科技大学建筑工程学院, 石家庄 050018;

2. 长安大学公路学院, 西安 710064; 3. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055)

摘 要: 氯盐侵蚀作为低温沿海区混凝土服役寿命大幅缩减的主要原因, 其侵蚀机理研究具有重要意义。为提高混凝土结构在低温-氯盐耦合作用下服役寿命的预测精度, 本工作建立时变温度影响的结晶填充(孔隙率降低)和微裂纹扩展(孔隙率增加)的双重效应孔隙变化模型, 揭示了冻融环境下溶液结晶对孔隙结构及氯离子扩散速率的复杂影响, 并基于 Fick 第二定律, 构建经第三方暴露试验验证的氯离子扩散修正模型。借助 COMSOL 软件进一步分析不同影响因素作用下混凝土中氯离子的传输特性及空间分布规律。结果表明: 低温条件下, 随着温度降低, 结晶填充与裂纹扩展对混凝土渗透性影响的主导地位发生转变, 导致氯离子扩散速率呈现出先减小后增大的变化趋势, 长期服役中, “结晶-裂纹”双重机制的协同调控对氯离子传输过程的影响愈发显著, 主导性持续增强; 集成时变温度函数, 混凝土材料特性对氯离子传输影响的模拟结果量化揭示了骨料粒径与初始孔隙率的关键影响, 骨料粒径的增大降低传输路径的迂曲度, 显著加速氯离子的扩散, 此外, 在长期氯离子侵蚀预测模拟计算中, 初始孔隙率由 0.10 增大至 0.15, 结构中钢筋的起蚀时间缩短 12.42 a。该模型的构建可为低温-氯盐耦合侵蚀下混凝土结构耐久性研究提供理论参考。

关键词: 混凝土结构; 氯离子传输; 动态孔隙变化; 时变; 冻融环境

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)10-3614-14

网络出版时间: 2026-03-04



中国海岸线长度达到 1.8 万千米, 海洋面积约为 300 万平方千米。随着国家“南海岛礁建设”“西部陆海新通道建设”和“粤港澳大湾区一体化发展”等重大发展战略的实施, 跨海大桥、岛礁基地等钢筋混凝土工程持续修建。然而受多因素侵蚀的影响, 跨海桥梁在投入使用后 10~20 年间结构劣化现象逐步加剧。针对跨海桥梁的耐久性, 众多学者开展了深入研究。占玉林等^[1]发现不同的服役环境对桥梁耐久性影响显著, 在评估沿海桥梁结构耐久性的众多指标中, 氯离子扩散系数是衡量钢筋混凝土结构耐久性的重要参数。刘清风团队^[2-4]研究发现, 氯离子扩散系数与混凝土环境温度、干湿循环以及电化学耦合等多种因素密切相关。

目前, 已有部分学者探究了温度对混凝土氯离子传输性能的影响机制, 构建了常温-负温双体系的氯离子预测模型研究框架。刘毅^[5]基于 Fick 第二定律, 引入阿伦尼乌斯方程中反应速率常数 k 与热力学温度 T 的定量关系, 建立了常温下混凝土氯离子

扩散的温度效应数学模型。Farahani 等^[6]通过开展多温度(28~35 °C)控制试验, 对氯离子扩散过程进行定量表征, 验证了阿伦尼乌斯方程引入传输模型的适用性。为考虑温度时变影响, 张跃等^[7]采用双分布函数描述混凝土温度场的演化过程, 建立常温环境下温度时变的氯离子侵蚀的数值模型。在负温环境下混凝土结构的研究中, 段明翰等^[8]、Li 等^[9]和 Zhang 等^[10]通过混凝土冻融试验, 分析了不同种类混凝土抗冻性能变化规律。陈好等^[11]基于冻融次数对扩散系数的修正构建数学模型, 从宏观角度定量表征了混凝土在冻融作用下结构劣化对氯离子传输的加速作用。微观机制层面, Wang 等^[12]通过扫描电子显微镜(SEM)技术分析混凝土在低温环境下的微结构变化, 量化表征混凝土孔隙溶液结晶对力学性能变化的影响。李林洁等^[13]提出冻融过程中考虑冻融温度的孔隙溶液结冰率模型, 分析了孔隙溶液结冰填充对氯离子传输的影响。

综上所述, 冻融环境下, 混凝土的微观孔隙变

收稿日期: 2025-09-19。 修订日期: 2025-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52308200)。

通信作者: 高玲玲(1982—), 女, 副教授。

Received date: 2025-09-19. Revised date: 2025-11-10.

First author: GAO Lingling (1982—), female, Associate Professor.

E-mail: gl1030214@163.com

化对氯离子传输具有重大影响。虽然宏观尺度下冻融循环对氯离子传输特性的影响研究已取得系统性成果，并在微观作用机制层面，进行了溶液结晶与混凝土孔隙变化的相关性分析，但模型尚未综合考虑冻融温度及冻融次数对孔隙损伤的影响，且未建立时变温度影响下的动态孔隙结构变化模型，难以对实际工况中长期服役的混凝土结构内部氯离子浓度分布进行精确预测。为此，本工作考虑时变低温环境下结晶填充和微裂纹扩展的双重效应影响，建立动态孔隙结构特征参数与传输系数间的定量关系，揭示冻融循环作用下氯离子扩散系数演变规律，同时基于非稳态扩散理论框架，构建综合考虑时变

温度、多离子耦合及微观结构演化的多因素氯离子传输模型，进一步阐释了微观结构劣化对离子传输行为的影响机理；不仅为复杂环境下混凝土耐久性评估提供理论支撑，同时为基于微观结构调控的混凝土配合比优化设计建立了数学模型基础。

1 机理分析

在外部环境因素作用下，混凝土结构易发生劣化，如图 1 所示。通常情况下，当混凝土材料同时受低温波动与海水侵蚀的耦合作用时，结构将产生孔隙增大、微裂纹扩展等特征，从而导致混凝土结构的侵蚀程度加剧。

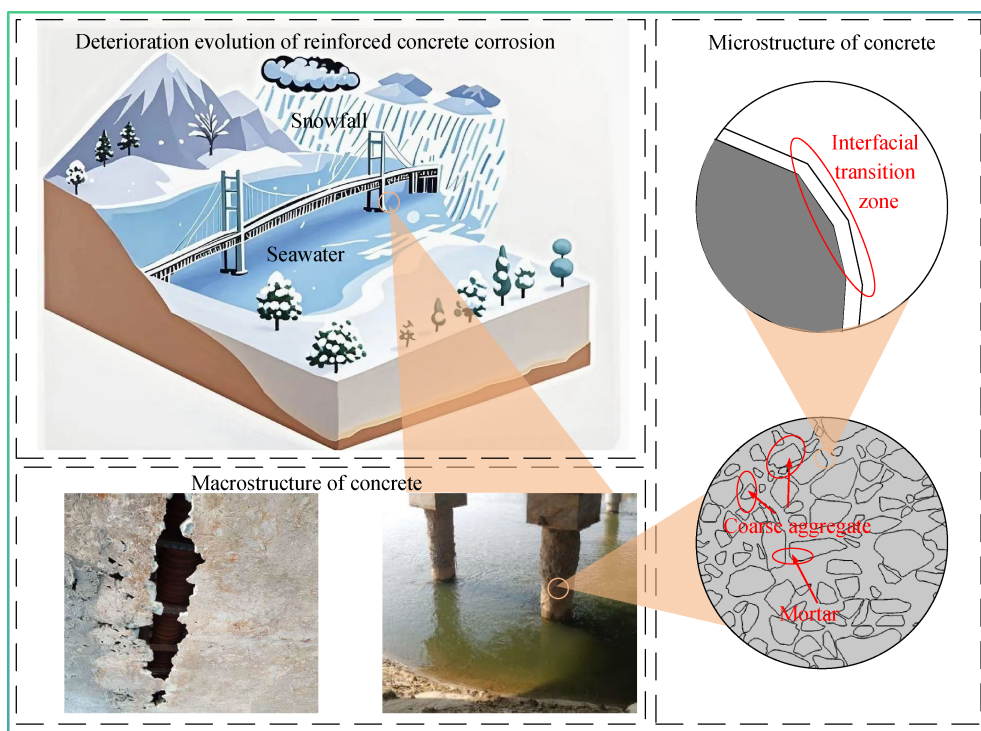


图 1 混凝土宏观与微观结构劣化示意图

Fig. 1 Deterioration diagram of macro and micro structure of concrete

混凝土作为一种多孔复合材料，由砂浆、骨料、界面过渡区(ITZ)及孔隙网络构成。图 2 为混凝土孔隙结构演化机制图。在常温环境下，孔隙溶液以液相形式存在，其中溶解的 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 OH^- 等离子呈动态平衡分布。当环境温度降至相变温度时，孔隙结构内部溶液体系将经历多相态相变过程，其相变行为可分解为 2 个相互耦合的物理化学机制：纯水相变结晶与盐溶质结晶。在温度降至冰点以下时，液相水分子开始进行有序排列，形成微小的冰晶核，随着水分子不断附着使得冰晶持续增大，最终形成具有明确晶体学特征的冰相结构。盐溶质结

晶机制受双重驱动机制调控：盐溶液的溶解度随温度降低而减小，以及受结晶析出引发的溶液浓度动态变化影响。当溶液浓度达到共晶点阈值时，溶质离子在局部过饱和状态下发生相变，触发盐晶体异相成核过程，随后通过扩散控制生长机制实现晶体的定向外延生长。在经历冻融循环作用的过程中，混凝土内部孔隙结构中晶体的生长引发应力场的动态变化，进而导致混凝土的密实度下降，并诱发微裂缝的形成。此外，密实度的降低引起孔隙结构的改变，主要表现为孔隙率、临界孔径以及最大可能孔径等关键参数的增大^[14]。

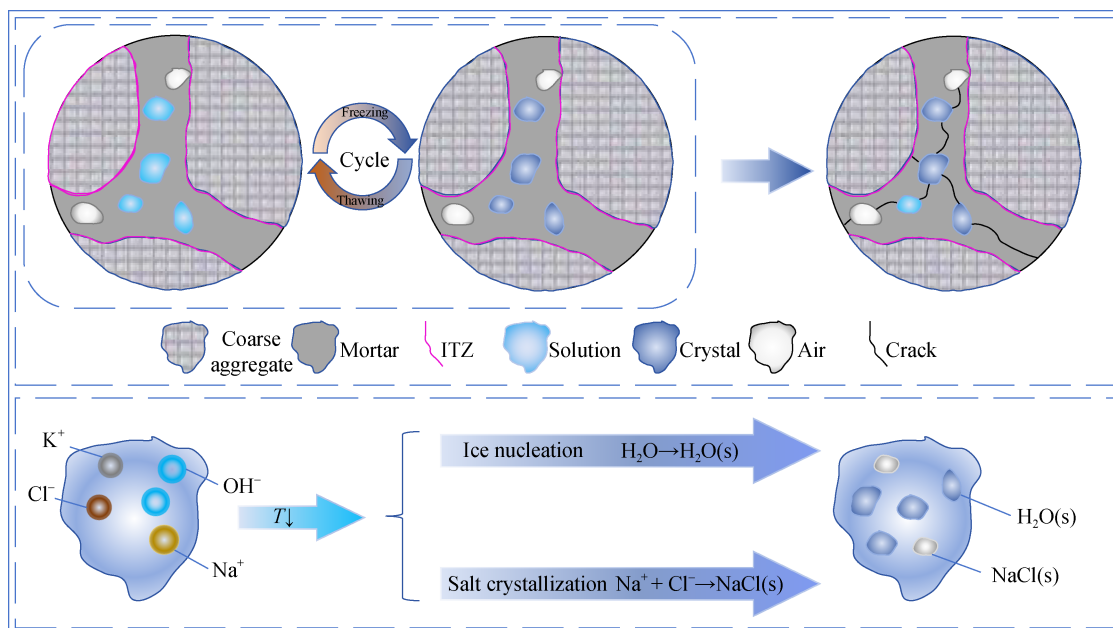


图2 低温环境下混凝土孔隙结构演化机制示意图

Fig. 2 Schematic diagram of evolution mechanism of concrete pore structure under low temperature environment

混凝土的渗透特性与其孔隙结构密切相关，其中毛细孔隙和微裂纹网络构成了主要的物质传输通道。基于上述过程，混凝土孔隙中溶液在低温条件下产生的结晶颗粒会填充或堵塞混凝土的毛细孔隙，在微观尺度上改善混凝土的孔隙结构，使其更加紧密，有助于提升混凝土的抗渗性能^[15]。同时，这些结晶颗粒的产生会导致孔隙周围产生一定的应力差，促进孔隙扩张和裂缝的产生，从而降低混凝土的耐久性。

2 模型建立

2.1 动态孔隙演化模型

混凝土内部空间结构复杂且难以直接观测，传统的试验手段无法实现对混凝土内部孔隙结构变化的定量分析。为系统表征混凝土微观孔隙结构参数的分布特性，本工作引入结晶率作为关键表征参数，通过建立孔隙结构参数与结晶率间的对应关系，从而为建立多尺度孔隙特征与宏观性能的关联机制提供理论基础。

混凝土初始孔隙率为

$$\phi_0 = \frac{V_p^0}{V_0} \quad (1)$$

式中： V_p^0 为初始孔隙体积； V_0 为混凝土初始总体积。考虑结晶填充和微裂纹的双重效应，且在冻融循环过程中，微裂纹的产生是受冻融次数以及冻融温度

的双重调控，因此动态有效孔隙率 $\phi_{\text{eff}}(T)$ 定义为

$$\phi_{\text{eff}}(T) = \phi_0 \cdot [1 - \alpha(T)] + \beta \cdot \phi_0 \cdot [\exp(\lambda N) - 1] \quad (2)$$

式中： $\alpha(T)$ 为温度依赖的结晶填充率 $[0 \leq \alpha(T) < 1]$ ； β 为考虑冻融温度对孔隙变化的影响的修正系数 $(0 \leq \beta \leq 1)$ ； N 为冻融次数； λ 为经验常数，受水灰比影响，取 0.0023 ^[16]。除孔隙率外，临界孔径及最可几孔径的增大对氯离子传输也具有促进作用，后续在2.2节中将单独分析其修正系数； T 为结构所处环境的温度，其随时间变化的表达式可表述为

$$T(t) = T_0 + \frac{\Delta T}{2} \cdot \sin\left(2\pi \cdot \frac{t}{365} - \frac{\pi}{2}\right) \quad (3)$$

式中： T_0 为年平均气温； ΔT 为年最大温差。

在低温环境下，混凝土的孔隙变化如图3所示，其动态有效孔隙率 ϕ_{eff} 受到结晶填充 $\phi_0 \cdot \alpha(T)$ 和裂纹扩展 $\beta \cdot \phi_0 \cdot \exp(\lambda N)$ 的显著影响。尽管受冻融循环影响混凝土微裂纹会逐渐扩展，但这一损伤是持续积累的过程，可视为材料的一种疲劳破坏形式，单次循环过程损伤并不明显，因此可以假定这一单次循环过程裂纹损伤变量为定值^[17]。在冻融过程中孔隙溶液的未结水含量随温度呈现非线性变化，在温度区间0至 T_1 内，未结水含量变化过程可近似描述为一个快速下降、随后减缓并最终趋向于稳定状态的动态过程^[18]。因此，考虑未结水含量与结晶含量的关系，结晶填充 $\phi_0 \cdot \alpha(T)$ 可表示为快速上升—随后减缓—趋于稳定的过程，如图3所示。

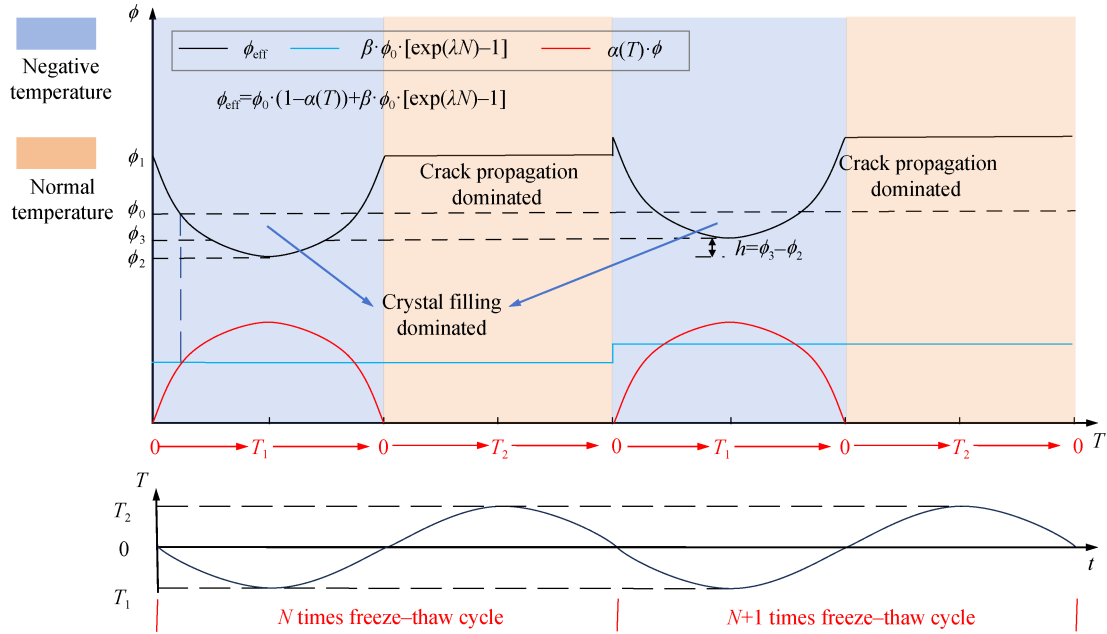


图 3 低温环境下混凝土动态孔隙率

Fig. 3 Dynamic porosity diagram of concrete under low temperature environment

基于唯像模型, Epstein^[19]提出了氯离子扩散系数 D 与硬化水泥浆体微结构参数间的关系表达式:

$$D = D_0 \cdot \frac{\phi}{\tau} \quad (4)$$

式中: τ 为扩散迂曲度, 用以表征离子在孔隙通道传输的曲折程度。

与孔隙率之间存在反比关系, 可定义 τ 常见方法是利用 Bruggeman 模型进行表示 $\tau = \phi^{-1/n}$ ^[20]。

引入曲折度因子 $a=1+1/n$, 将氯离子扩散系数 D 与孔隙率 ϕ 用幂函数关系 $D = D_0 \cdot \phi^a$ 表示, 以期描述扩散系数的衰减特性。在低温模型中, 通过引入动态有效孔隙率的概念, 可得

$$D(T) = D_0 \cdot [\phi_{\text{eff}}(T)]^a = D_0 \cdot \left\{ \phi_0 \cdot [1 - \alpha(T)] + \beta \cdot \phi_0 \cdot [\exp(\lambda N) - 1] \right\}^a \quad (5)$$

进一步展开:

$$D(T) = D_0 \cdot \phi_0^a \cdot [1 - \alpha(T)]^a \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta \cdot [\exp(\lambda N) - 1]}{[1 - \alpha(T)]} \right\}^a \quad (6)$$

因此在低温环境下, 将 Bruggeman 模型与修正孔隙率结合, 可引入修正因子 $f(T)$ 用于表征结晶填充和微裂纹对扩散路径的双重影响, 氯离子扩散系数 $D(T)$ 可表示为

$$D(T) = D_0 \cdot \phi_0^a \cdot [f(T)]^a \quad (7)$$

$$f(T) = [1 - \alpha(T)] \cdot \left\{ 1 + \frac{\beta \cdot [\exp(\lambda N) - 1]}{[1 - \alpha(T)]} \right\} \quad (8)$$

结晶率 $\alpha(T)$ 表征了在低温条件下, 溶液结晶在混凝土孔隙内的体积填充比例。基于 Gibbs-Thomson 定律可知, 混凝土材料中, 孔隙溶液的结晶点取决于孔隙孔径大小^[21]:

$$r(T) = \frac{2\gamma_{\text{CL}} T_{\text{freeze}} V_i}{L(T_{\text{freeze}} - T)} \quad (9)$$

式中: r 为冻结温度 T 时孔隙溶液发生结晶的最小孔径; γ_{CL} 是晶体-液体界面能, 取 30 dyn/cm ^[22]; T_{freeze} 为溶液结晶的临界温度 (5% NaCl 溶液实际结晶温度略低于纯水冰点, 为 270.15 K); L 为 NaCl 的摩尔溶解热, 取 $3.88 \times 10^3 \text{ J/mol}$; V_i 是溶质的摩尔体积, 取 $5.674 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。通过压汞试验可确定不同孔径大小的孔径体积分布, 结合式 (9) 混凝土的结晶率 $\alpha(T)$ 可表示为

$$\begin{cases} \alpha(T) \cdot \phi_0 = \frac{V_{r(T)}}{V_{\text{p}}^0}, T \leq T_{\text{freeze}} \\ \alpha(T) \cdot \phi_0 = 0, T > T_{\text{freeze}} \end{cases} \quad (10)$$

式中: $V_{r(T)}$ 为在温度 T 时由压汞试验测得的孔径体积分布函数积分获得的半径大于 $r(T)$ 的孔隙体积总和。

冻融温度对孔隙变化影响的理论模型主要基于

冻融损伤理论和热应力驱动的断裂力学, 结合试验观测与唯象模型构建。针对密封冻融混凝土的试验研究表明, 随冻融循环次数的增加, 冻融次数对裂纹扩展的影响逐渐趋于稳定^[23]。此时孔隙增量受冻融温度调控。在低温耐久性试验发现孔隙体积增量与温度差 $\Delta T = T_{\text{freeze}} - T$ 的关系符合指数饱和特性, 即孔隙增量 $\phi(T)$ 为

$$\phi(T) = \phi_{\max} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{T_{\text{freeze}} - T_{\min}}{k_{\beta}} \right) \right], T_{\min} \leq T_{\text{freeze}} \quad (11)$$

式中: $T_{\min}$ 表示在区间 $(0, t)$ 函数 $T(t)$ 的最小值, 即年平均最低温度; $\phi_{\max}$ 表示温度趋近于低阈值时, 微裂纹导致的孔隙率最大增量, 反映材料在极端低温下的损伤极限; k_{β} 为温度敏感性系数。

因此, 冻融温度对孔隙变化的修正因子 β 可表示为 $\beta = \phi(T)/\phi_{\max}$ 。

针对不同混凝土结构, 混凝土配合比不同, 其裂纹随温度变化趋势不同, 通过低温耐久性试验可对其 k_{β} 进行测定, 其参数拟合过程见 3.2 节。

当 $-\infty \leq T_{\min} \leq T_{\text{freeze}}$ 时, 分析微裂纹率 $\beta(T)$ 的理论模型:

$$\begin{cases} \beta(T) = 0, T_{\min} = T_{\text{freeze}}, \text{without cracks} \\ \beta(T) \rightarrow \beta_{\max}, T_{\min} < T_{\text{freeze}}, \text{crack saturation} \end{cases} \quad (12)$$

至此, 低温影响下的动态有效孔隙率计算模型建立完成。式(2)~式(5)所提出氯离子扩散系数的修正方法为后续氯离子传输模型的建立奠定重要基础。

2.2 多因素影响下的氯离子传输模型

Collepari 等^[24]基于 Fick 第二扩散定律, 构建氯离子扩散的基本数学模型, 以深入研究其传输规律。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (13)$$

根据初始、边界条件求得基于 Fick 第二定律的氯离子扩散模型数值解为

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (14)$$

式中: erf 为误差函数, $\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-\beta^2} d\beta$; C_s 为混凝土表面氯离子浓度; C_0 为混凝土初始氯离子浓度。

然而在过去研究中发现, 实际扩散过程中受多种内外界因素影响, C_s 和 D 大都随时间变化不断进行调整^[25]。考虑扩散系数及表面氯离子浓度的时变

性质对式(14)进行修正:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D(t) \cdot t}} \right) \right] \quad (15)$$

受凝胶材料影响, 氯离子扩散系数随混凝土服役时间的延长而逐渐减小, 采用 Thomas 模型来表征氯离子扩散系数随混凝土龄期衰减行为^[26]:

$$D_t = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^m \quad (16)$$

式中: D_t 为 t 时刻受龄期衰减行为修正的氯离子扩散系数; m 为龄期衰减系数; t_0 为基准氯离子扩散系数对应的混凝土材料龄期^[27], a ; t 为实际混凝土龄期, 混凝土氯离子扩散系数衰减的实际时间, a 。

Thomas 模型中拟合 180 d 至 8 a 的长期暴露数据并以 28 d(0.076 7 a)作为基准龄期, 描述氯离子扩散系数的长期衰减行为。考虑公式中基准龄期及混凝土龄期均以 a 为基本单位, 本工作选取 $t_0 = 1$ a 作为混凝土材料基准龄期对公式进行简化, 基于青岛胶州湾试验站的长期暴露试验数据对扩散系数龄期衰减行为进行拟合分析, 并在后续案例分析以暴露 1 a 的氯离子扩散系数作为 D_0 的取值。

考虑随冻融循环次数增加, 最可几孔径及临界孔径损伤对氯离子扩散系数的修正因子可表示为^[28]

$$f_{M-P} = \frac{A \times N^B}{100} + 1 \quad (17)$$

$$f_{C-P} = \frac{A_1 \times e^{\left(-\frac{N}{b_1}\right)} + A_2 \times e^{\left(-\frac{N}{b_2}\right)} + A_0}{100} + 1 \quad (18)$$

式中: f_{M-P} 为最可几孔径损伤修正函数; A 、 B 为拟合参数, $A=0.507$, $B=0.770$; f_{C-P} 为临界孔径损伤修正函数; A_0 、 A_1 、 A_2 、 b_1 、 b_2 为拟合参数, $A_0=-128.910$, $A_1=129.402$, $A_2=4.413 \times 10^{-11}$, $b_1=-1300.449$, $b_2=-12.156$; N 为冻融循环次数。

其中冻融次数 N 可考虑为

$$N = (t - t_0) \cdot N_0 \quad (19)$$

式中: N_0 为年均冻融循环次数; t_0 为基准氯离子扩散系数对应的混凝土材料龄期; t 为实际混凝土材料龄期。

通过综合考量不同影响因素对氯离子传输的作用, 本工作构建了考虑龄期衰减、冻融以及孔隙结构变化的氯离子扩散方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \cdot \phi_0^a \cdot [f(T)]^a \cdot f_{M-P} \cdot f_{C-P} \cdot \frac{t_0^m}{t^m} \cdot \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (20)$$

同时, 考虑混凝土的孔隙溶液中存在多种离子, 在混凝土内部离子的传输, 不仅受浓度梯度的影响, 还受溶液中多离子间内部电荷不平衡的影响, 这种电荷失衡会形成静电势, 从而影响溶液中所有离子的传输。因此, 各种离子的传输可以依据 Nernst-Planck 方程来描述^[29]:

$$J_i = -D_i \cdot \nabla \cdot C_i - D_i \cdot C_i \cdot \frac{Z_i F}{RT} \cdot \nabla \cdot \phi \quad (21)$$

随后, 可以推导随时间变化第 i 种离子的传输可表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i \quad (22)$$

表 1 混凝土试件原材料及配合比

Table 1 Raw materials and mix proportion of concrete specimens

Specimen type	Water-binder ratio	Cement/kg	Flyash/kg	Slag/kg	Sand/kg	Coarse aggregate/kg	Water/kg	Water reducer/kg
En	0.31	240	50	185	730	1015	146	4.98

针对式(20)中模拟参数 $C_s(t)$ 和 D_0 的取值分析, 如图 4 所示。基于暴露试验站的历史测试数据, 对历年表面氯离子浓度拟合分析, 采用函数表达式(23)表征浪溅区表面氯离子浓度演变规律:

$$C_s = 0.2028 \cdot \ln(t) + 0.6374 \quad (23)$$

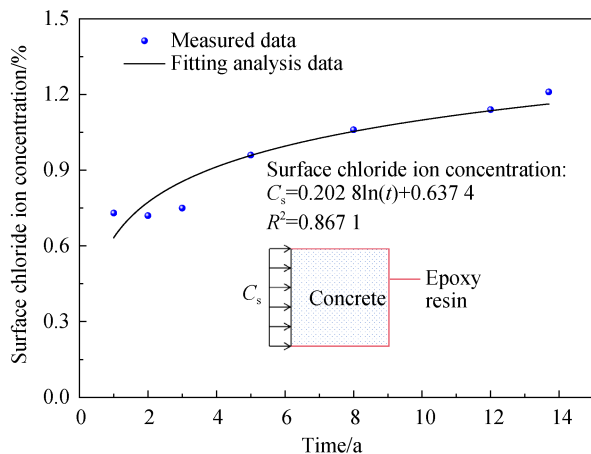


图 4 浪溅区表面氯离子浓度取值拟合分析

Fig. 4 Fitting analysis of chloride ion concentration on the surface in splash zone

考虑分析混凝土氯离子扩散系数受龄期衰减影响, 采集胶州湾浪溅区不同时间暴露试验试件氯离子浓度分布数据, 计算各时间点氯离子扩散系数, 并进行拟合分析如图 5 所示。得到暴露 1 a 的氯离子扩散系数 $D_0 = 0.4013 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

至此考虑冻融及多离子耦合的离子传输模型构建完成。

3 模型验证与讨论

3.1 试验概况

为检验预测模型的适用性, 本研究将模拟结果与暴露试验的实测数据进行了对比分析。在胶州湾跨海大桥工程中, 对钢筋混凝土结构进行暴露试验, 试验站点共设 4 层, 分别对应大气区(+6.0 m)、浪溅区(+2.0 m)、水变区(+0.1 m)以及水下区试件。针对浪溅区试件, 本工作分别在暴露年限 1、2、3、5、8 a 及 12 a 进行了氯离子浓度的测试。浪溅区试件的原材料及配合比详见表 1。

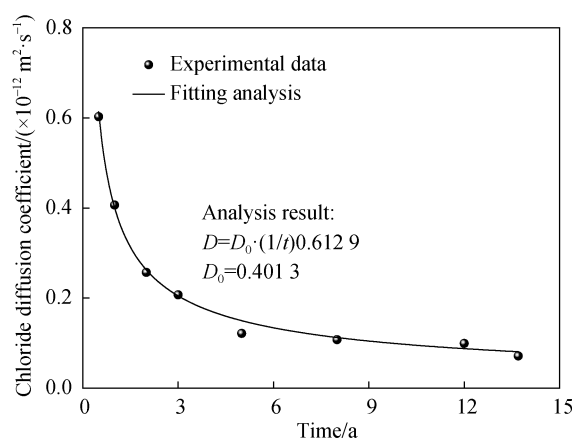


图 5 浪溅区氯离子扩散系数取值拟合分析

Fig. 5 Fitting analysis of chloride ion diffusion coefficient in splash zone

3.2 模型建立

针对低温环境下孔隙结构的演变, 构建了温度随时间变化的三角周期函数模型以及孔隙率随温度变化的解析函数模型, 以模拟动态孔隙演化对氯离子传输的影响。采用 COMSOL 软件构建包含砂浆-骨料-界面过渡区的二维三相混凝土模型, 如图 6 所示。混凝土模型尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 随机骨料尺寸在 2~20 mm 之间。在建模过程中考虑骨料为高密度材料, 其离子渗透性可近似忽略, 设定扩散系数为 0。砂浆与骨料的界面过渡区厚度设定为 $50 \mu\text{m}$, 扩散系数设定为砂浆扩散系数的 5 倍^[13, 30]。

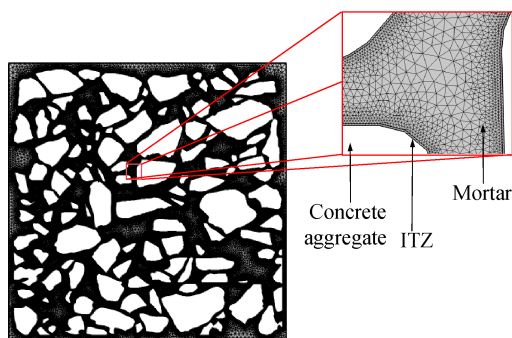


图6 二维三相混凝土模型及网格划分

Fig. 6 Two-dimensional three-phase concrete model and grid division

暴露试验所处地区为胶州湾跨海大桥红岛连接线,考虑极限低温 $T_{\min}$ 为 -16.7°C 。该地区年均冻融次数约 50 次,基于此,采用式(11)、式(17)和式(18)作为损伤变量函数输入,对扩散系数修正。采用式(9)和式(10)作为孔隙填充变量函数输入,用于描述混凝土内部孔隙受溶液结晶的影响。但仍需构建混凝土孔隙分布函数,通常孔径分布特征采用压汞试验测得,如图 7 所示^[31]。

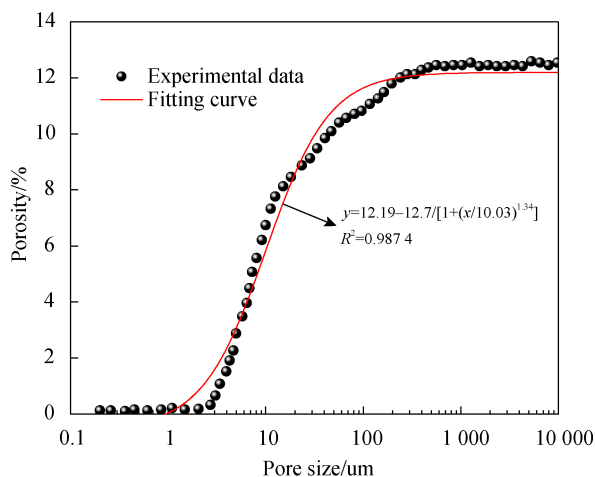


图7 累积孔隙度分布

Fig. 7 Cumulative porosity distribution

通过函数拟合,并结合式(9)和式(10)得

$$\alpha \cdot \phi_0 = \frac{12.7}{1 + \left[\frac{r(T)}{10.03} \right]^{1.34}} \quad (24)$$

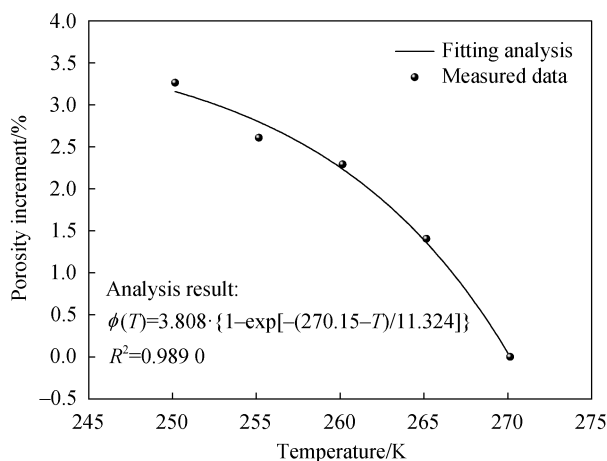
式(11)中 $\phi_{\max}$ 和 k_{β} 作为微裂纹扩展 $\beta(T)$ 的重要参数,采用冻融试验机模拟不同冻融温度环境(-5°C 、 -10°C 、 -15°C 和 -20°C),对试件 En 进行冻融试验,设定冻融次数 $N=150$ 次。如图 8 所示,冻融完成后采用 Autopore IV 9520 型号的压汞仪进行混凝土微观孔隙结构检测。



图8 冻融试验及压汞检测

Fig. 8 Freeze-thaw and mercury injection test

基于式(11)的孔隙率增量随冻融温度变化拟合曲线,如图 9 所示。

图9 冻融损伤参数 $\phi_{\max}$ 和 k_{β} 取值拟合分析Fig. 9 Fitting analysis of freeze-thaw damage parameters $\phi_{\max}$ and k_{β}

同时,在式(7)和式(20)中,各参数对氯离子扩散行为具有显著影响,需要进行详细探讨:在本研究中, a 取值基于 Bruggeman 模型,假设混凝土均匀、各向同性,且忽略颗粒形态及颗粒间的相互作用等因素, $a=1.5$; R 为气体常数,其值为 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; m 为常数,主要表征水灰比对氯离子扩散系数的时间依赖性,本工作采用 $m=0.6129$ 以考虑水灰比的影响^[32];活化能 E_a 取值为 $11.92\text{ kJ}/\text{mol}$ ^[33]。

本模型的构建基于浪溅区环境,在该环境下,干湿循环效应会对混凝土内部的水分饱和度产生影响,进而影响氯离子的传输过程。但本工作重点考虑冻融循环与氯离子传输的耦合效应,因此直接采用浪溅区暴露测试的氯离子扩散系数 D_0 作为初始扩散系数对干湿循环过程进行简化。 K^+ 、 Na^+ 、 OH^- 等离

子的各项参数将依据现有文献研究值进行选取^[4,29], 并通过试验测定的氯离子扩散系数进行校正, 以获得校正后的数值, 具体校正结果详见表 2。

表 2 各离子传输系数校准值

Table 2 Calibration values of ion diffusion coefficients				
Ions	Diffusion coefficient/($10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)			
	Cl^-	OH^-	K^+	Na^+
Diffusion coefficient in mortar	0.401 3	1.039 2	0.385 8	0.263 0
Diffusion coefficient in ITZs	2.006 5	5.196 0	1.929 0	1.315 0
Charge number	-1.000 0	-1.000 0	1.000 0	1.000 0

模型边界初始条件如表 3 所示, 在长期侵蚀环境下, 混凝土表面的钠、氯等离子浓度会随服役年限逐渐增大, 不能仅考虑设定为侵蚀溶液中的离子浓度。本工作考虑用对数函数模型[式(23)]表示表面钠、氯离子浓度随时间的变化规律。

表 3 模型初始边界条件

Table 3 Initial boundary conditions of the model				
Time-space Variable	Ion concentration/($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)			
	Cl^-	OH^-	K^+	Na^+
$x=0$	$C_{\text{Cl}^-}^s = C_s(t)$	$C_{\text{OH}^-}^s = 0$	$C_{\text{K}^+}^s = C_s(t)$	$C_{\text{Na}^+}^s = 0$
$x=100$	0	0	0	0
$y=0$	0	0	0	0
$y=100$	0	0	0	0
$t=0$	0	300	200	100

3.3 氯离子传输的定量验证

COMSOL 模拟侵蚀时间为 1、2、3、5、8 a 及 12 a 时的氯离子浓度分布情况如图 10 所示。整体来看, 随着侵蚀时间的增长, 氯离子传输的浓度及渗透深度均呈现上升趋势。但骨料空间分布的非均匀性导致混凝土同一深度不同区域氯离子侵蚀程度呈现显著差异: 侵蚀 12 a 的结果显示, 骨料离散分布区域的氯离子侵蚀深度较深, 且在骨料附近出现氯离子浓度富集现象。这是由于氯离子的主要传输路径集中分布于水泥基体孔隙网络通道中, 其孔隙网络的复杂致使同深度氯离子浓度呈现差异性, 作为表征孔隙网络迂曲度的参数 τ , 其复杂性对氯离子传输有重要影响。此外, 骨料在水泥基体中形成传输屏障, 导致氯离子在迁移过程中受到阻碍, 并在骨料迎流面聚集。

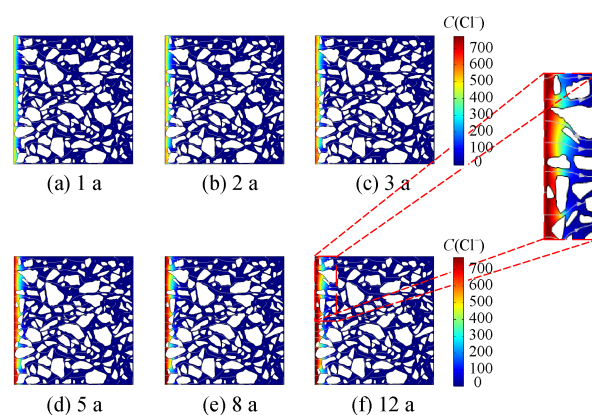


图 10 不同侵蚀时间混凝土氯离子浓度分布

Fig. 10 Chloride ion concentration $C(\text{Cl}^-)$ distribution of concrete at different erosion time

在文献[27]中针对寒冷地区受海水侵蚀混凝土提出一种针对氯离子传输的预测模型, 该模型基于室内试验以及暴露试验, 并通过数据拟合提出了考虑了温度梯度、冻融次数以及凝胶材料衰减对氯离子扩散系数的修正函数: $D_t = D_0(t_0/t)^m \cdot k_T \cdot k_{FR}$ 。本工作中在此基础上增加考虑了溶液结晶填充、冻融温度和冻融次数共同调控的孔隙损伤以及多离子耦合的影响, 图 11 为不同侵蚀时间下本模型及文献[27]中模型与胶州湾及小麦岛^[34]暴露试验数据的对比结果。

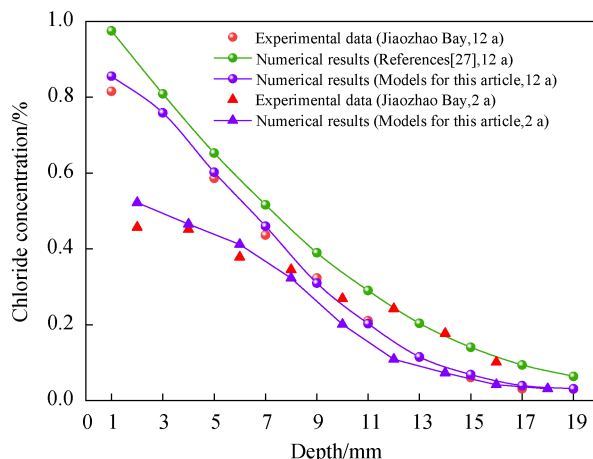


图 11 模型模拟预测计算值与试验值结果对比

Fig. 11 Comparison of numerical simulation results and experimental results

可以看出, 本模型预测结果与两种暴露试验下实测结果吻合度较好, 且新增因素后模型在预测氯离子渗透深度及浓度分布方面与试验值更为接近, 验证了所考虑因素的有效性。进一步分析表明, 氯离子渗透深度的差异源于孔隙变化的影响, 由式(5)可知, 混凝土孔隙变化受结晶填充和裂纹扩展双重

效应影响, 而本模型计算的氯离子浓度更小是由于结晶填充作用对孔隙的封闭效应在模型中得以体现, 从而减缓了氯离子的传输速率。

3.4 数值分析与讨论

借助 COMSOL 软件, 将上述模型中相关参数(温度、迂曲度以及混凝土初始孔隙率)对氯离子的传输行为进阶深入剖析。模拟分析了 273.15、263.15 K 及 253.15 K 三种固定温度以及 253.15~293.15 K 时变温度环境下的氯离子传输规律; 在考虑迂曲度和混凝土

土初始孔隙率对氯离子传输的影响时, 基于时变温度函数和孔隙-温度函数, 模拟低温影响下动态孔隙演化对氯离子传输的作用。

3.4.1 温度对氯离子侵蚀的影响 温度对混凝土内部孔隙溶液结晶及氯离子传输速率均有显著影响, 为探究低温环境下混凝土受氯离子侵蚀程度, 通过有限元软件模拟计算, 273.15、263.15 K 及 253.15 K 三种温度下氯离子浓度随侵蚀时间变化的曲线, 如图 12 所示。

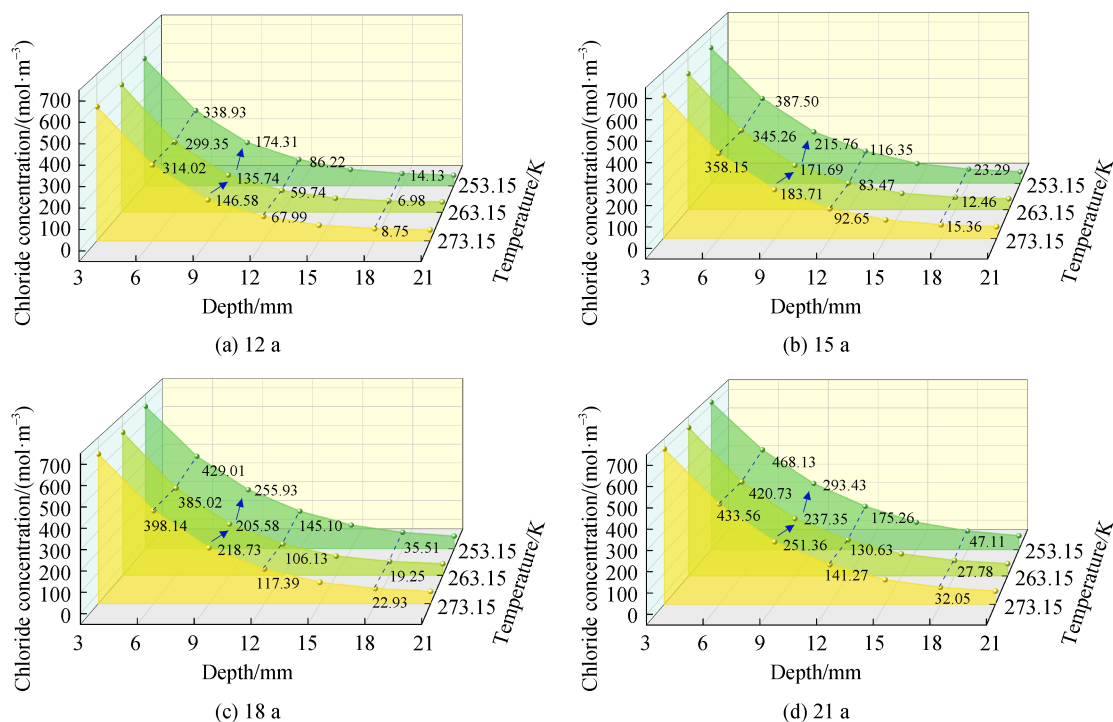


图 12 不同侵蚀时间氯离子侵蚀随温度变化曲线

Fig. 12 Curves of chloride ion erosion with temperature at different erosion time

由图 12 可见, 在相同侵蚀时间下(21a), 3 种温度氯离子浓度存在较大差异, 温度由 273.15 K 降低至 253.15 K, 氯离子浓度先减小后增大, 其最大浓度差达在 9 mm 深度处, 达 56.08 mol/m^3 。温度由 273.15 K 降至 263.15 K, 温度越低, 氯离子浓度越低, 其影响因素主要有两点: 低温溶液结晶, 填充混凝土孔隙, 阻碍氯离子传输通道; 温度降低, 减小氯离子扩散速率。温度由 263.15 K 进一步下降至 253.15 K, 氯离子浓度不降反升, 究其原因: 负温条件下, 随着孔隙溶液结晶, 混凝土微裂纹逐渐扩展, 增强了离子传输通道的连通性进而加速了氯离子的传输。

为进一步探究不同侵蚀时间及侵蚀深度下的低温影响氯离子传输机制, 氯离子浓度变化曲线如

图 13 所示。

浓度曲面下凹表明氯离子传输受结晶-裂纹双机制调控, 而随侵蚀时间延长, 曲面下凹趋势逐渐增强, 说明结晶-裂纹机制对氯离子传输的影响随时间累积效应更加显著。而随着侵蚀深度的逐渐增加, 浓度曲面变化先增强后减弱, 其中结晶效应的影响在 9 mm 深度最明显。

图 14 为固定温度(253.15 K)和时变温度(253.15~295.15 K) 2 种不同条件下的氯离子浓度分布特征。与 253.15 K 的恒定低温对比, 时变温度条件下, 混凝土结构损伤受冻融次数影响较大, 氯离子通过裂纹网络快速扩散, 因此, 时变温度条件下的氯离子渗透更深且浓度更高。

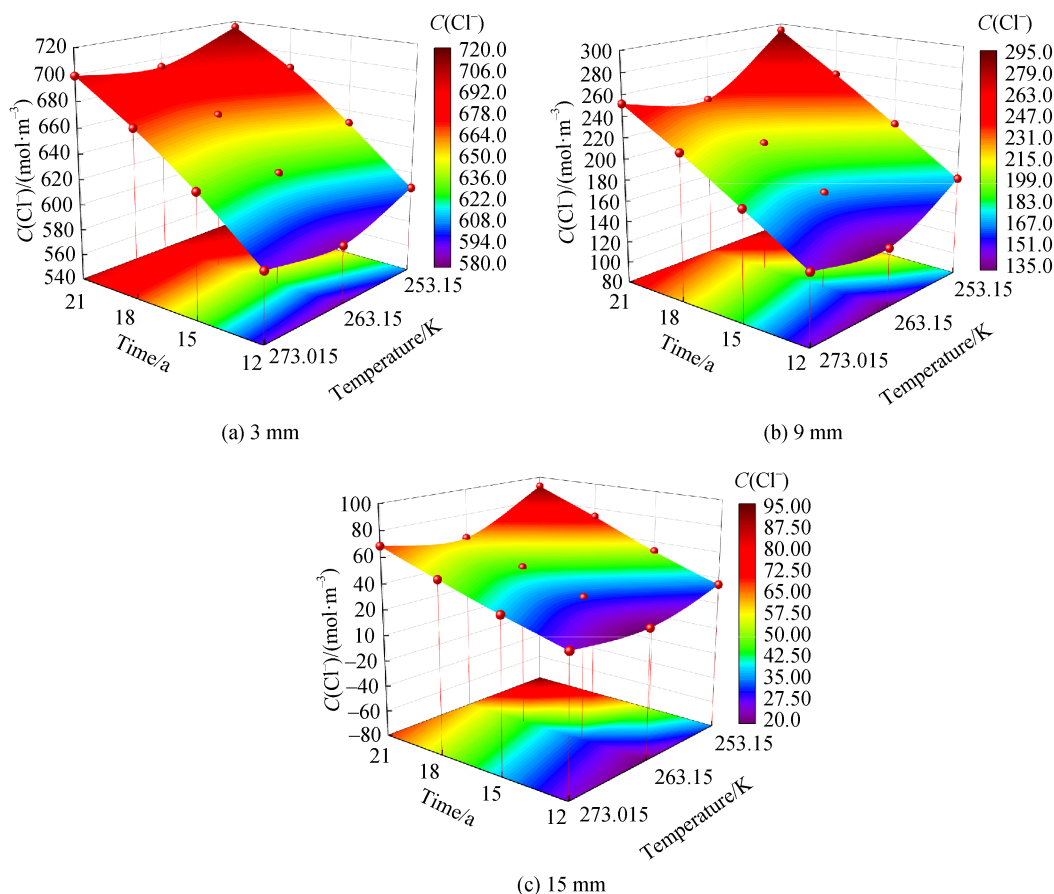


图 13 不同深度下氯离子浓度随温度及时间变化曲线

Fig. 13 Variation curves of chloride ion concentration with temperature and time at different depths

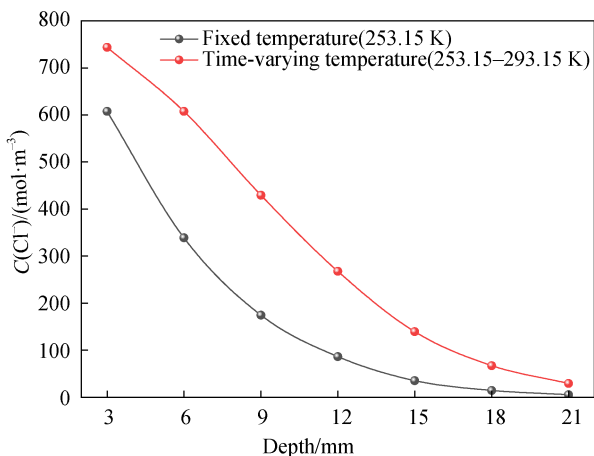


图 14 固定和时变温度条件下氯离子浓度分布曲线

Fig. 14 Chloride ion concentration distribution curves under fixed and time-varying temperature conditions

3.4.2 迂曲度对氯离子侵蚀的影响 根据上述研究可知氯离子传输受混凝土孔隙网络迂曲度 τ 的影响,本模型利用孔隙率增量来表征低温下混凝土的裂纹扩展,同时混凝土孔隙率与 τ 存在良好函数

关系。因此,利用迂曲度 τ 可较好定义混凝土中微裂缝扩展的复杂程度。在 Bruggeman 模型的理论框架中,迂曲度 τ 与孔隙率之间的函数关系式可表述为 $\phi^{-1/n}$ 。

混凝土骨料粒径的大小对混凝土孔隙结构具有显著影响,采用文献[35]中的数值分析及 Bruggeman 理论模型计算,得到平均骨料粒径大小在 15~20 mm 范围内的孔隙率及迂曲度分布特征如图 15 所示。随着骨料平均粒径从 15 mm 增加至 20 mm,混凝土的孔隙率上升了 5%,同时孔隙迂曲度呈现下降趋势。这一现象表明,骨料粒径的增大使得混凝土内部孔隙结构趋于粗化,并且孔隙之间的连通性得到增强,进而为氯离子的传输提供了更为畅通的通道。

图 16 为不同骨料粒径的氯离子扩散系数时变关系曲线与总氯离子浓度分布特征,可进一步说明孔隙通道迂曲度对氯离子传输的影响。

由图 16a 可见,骨料平均粒径为 20 mm 的混凝土氯离子扩散系数是骨料平均粒径为 16 mm 的 1.38

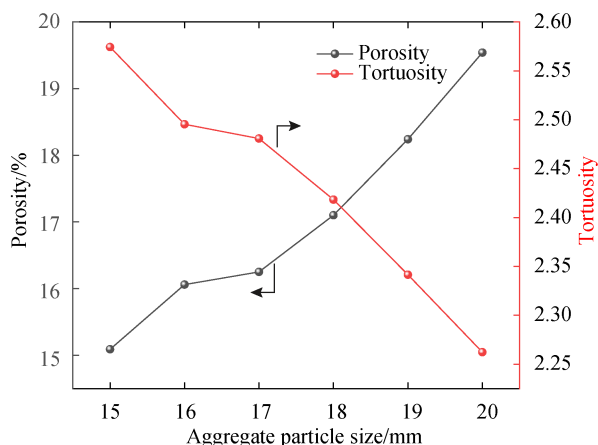
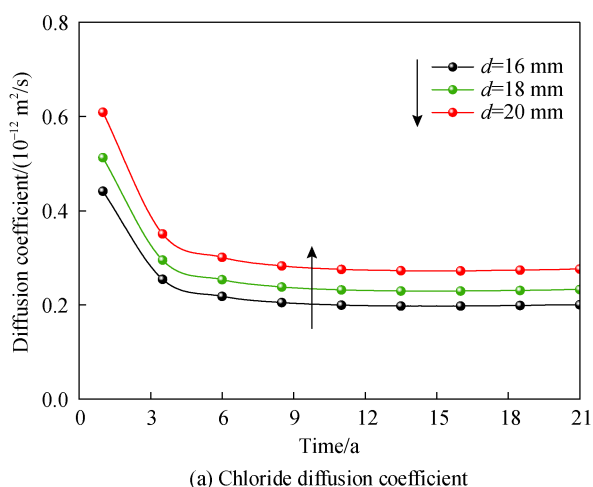
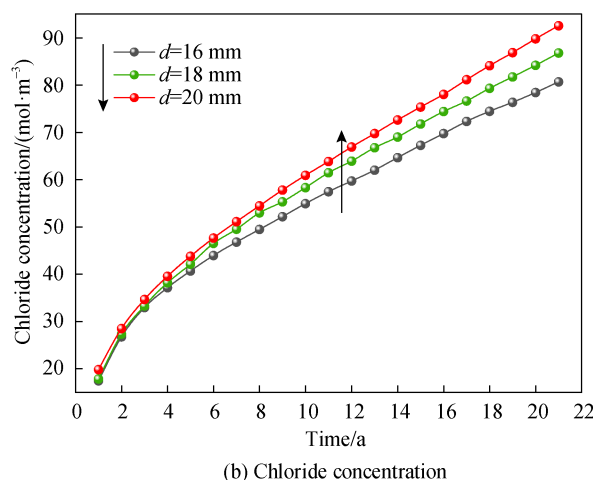


图 15 骨料粒径对孔隙率及迂曲度的影响

Fig. 15 Effect of aggregate size on porosity and tortuosity



(a) Chloride diffusion coefficient



(b) Chloride concentration

图 16 不同骨料粒径对氯离子传输的影响

Fig. 16 Influence of different aggregate sizes on chloride ion transport

3.4.3 初始孔隙对氯离子侵蚀的影响 受材料、配合比以及施工等因素影响,混凝土初始孔隙率不同,对其耐蚀性能具有显著影响。图 17 为总氯离子浓度随时间变化图,可以看出混凝土初始孔隙率对氯离子浓度影响随侵蚀时间增大而增大。这是由于氯离子在混凝土中的传输服从 Fick 第二扩散定律,氯离子浓度与 $\sqrt{D \cdot t}$ 相关,孔隙率 ϕ 越大,氯离子扩散系数 D 越高,相同时间/深度下的氯离子浓度越高。当 D 因随 ϕ 增大而增大时,时间 t 的延长会显著提升氯离子浓度。

为探究混凝土初始孔隙率增加对混凝土结构长期侵蚀过程的影响程度,本研究基于钢筋锈蚀的临界氯离子浓度阈值($88 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 或 0.13%)对钢筋锈蚀起始时间进行了模拟分析,如图 18 所示,计算了在 80 a 的时长内,不同初始孔隙率的混凝土在不同深度达到钢筋锈蚀起蚀点所需的时间。研究发现,不同孔隙率混凝土受氯离子侵蚀的时间与深度变化趋

倍,且随服役年限变化这一比例始终趋于稳定,这是因为在冻融等复杂环境下,孔隙结构可能发生动态变化,但扩散系数的增长比例仍由初始结构决定。图 16b 为氯离子浓度随服役时间的变化曲线,展示了不同骨料粒径条件下氯离子在混凝土中的分布特征,由图 16 可见,随着服役年限增长,骨料粒径对氯离子传输的影响逐渐增大。侵蚀 2 a 时,骨料平均粒径为 20 mm 的混凝土中氯离子浓度比骨料平均粒径为 16 mm 的高 $1.78 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; 而到 21 a 时,这一浓度差值扩大至 $11.85 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。这表明在长期服役过程中,较大骨料粒径所形成的孔隙通道更有利于氯离子的迁移累积,从而加速了氯离子在混凝土中的渗透过程。

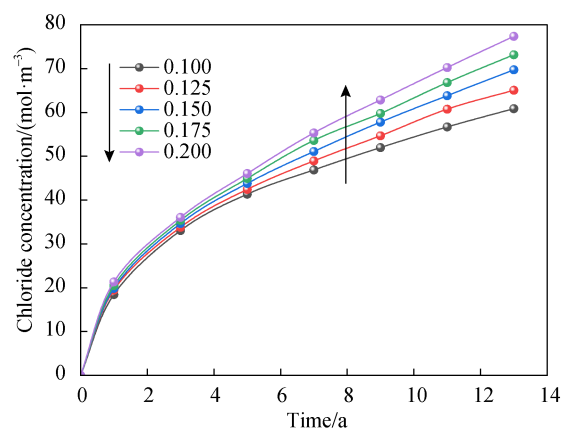


图 17 不同初始孔隙下氯离子浓度随时间变化曲线

Fig. 17 Variation curves of chloride ion concentration with time under different initial pores

势均呈现指数型增长。由图 18 可见,针对钢筋保护层厚度为 20 mm 混凝土结构,若因施工等原因混凝土孔隙率由 0.10 增大至 0.15,会导致结构中钢筋的起蚀时间缩短 12.42 a。

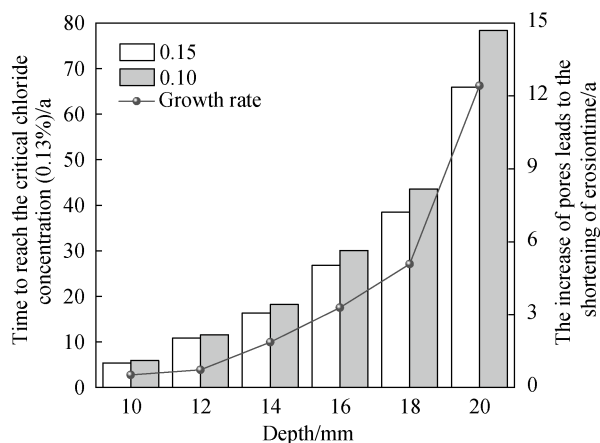


图 18 不同初始孔隙下氯离子侵蚀的长期预测对比

Fig. 18 Comparison diagram of long-term prediction of chloride ion erosion under different initial pores

4 结论

根据北方沿海地区受氯离子侵蚀下影响混凝土结构耐久性的各因素, 构建考虑时变温度下混凝土孔隙变化对氯离子扩散影响的修正模型。在与暴露试验数据对比验证该模型适用性后, 通过有限元分析运用该模型对温度、迂曲度及混凝土初始孔隙率等参数影响下氯离子的传输规律进行研究:

1) 温度对氯离子传输具有重要影响。受结晶-裂纹机制调控, 温度由 273.15 K 降低至 253.15 K, 混凝土内部氯离子浓度先减小后增大, 这一影响随时间累积效应更加显著, 且结晶-裂纹机制对氯离子传输的影响在 9 mm 深度最明显。

2) 时变温度作为动态驱动因子, 其对氯离子传输的加速效应高于恒定温度条件。在温度循环作用下, 氯离子凭借冻融损伤产生的裂纹网络实现了更快速、更深度的迁移, 其峰值浓度可达恒定温度条件下的 2.46 倍。

3) 骨料平均粒径大小作为混凝土初始结构特征与混凝土孔隙网络的迂曲度及氯离子扩散能力密切相关。在时变温度条件下模拟不同骨料粒径混凝土内部氯离子传输过程, 骨料粒径越大, 混凝土内部孔隙迂曲度越小, 且骨料平均粒径为 20 mm 的混凝土氯离子扩散系数是骨料平均粒径为 16 mm 的 1.38 倍; 受初始孔隙结构差异影响, 在长期氯离子侵蚀的累积效应下, 不同骨料粒径大小混凝土的氯离子浓度差随侵蚀年限的延长而增大。

4) 混凝土初始孔隙率与氯离子传输性能密切相关。初始孔隙率越大, 氯离子浓度越高, 且随着侵蚀时间的延长, 大孔隙率对氯离子传输的加速作用会更加显著; 实际工程应用中, 混凝土初始孔隙

率由 0.10 增大至 0.15, 会导致结构中 20 mm 深度处钢筋起蚀的时间缩短 12.42 a。

参考文献:

- [1] 占玉林, 斯睿哲, 臧亚美. 混凝土桥梁耐久性 2020 年度研究进展[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2021, 43(增刊 1): 100-106.
ZHAN Yulin, SI Ruizhe, ZANG Yamei. J Civ Environ Eng, 2021, 43(Suppl 1): 100-106.
- [2] 胡哲, 刘清风. 荷载作用下开裂混凝土中多离子传输的数值研究[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 133-141.
HU Zhe, LIU Qingfeng. Mater Rep, 2023, 37(9): 133-141.
- [3] TONG L Y, ŠAVIJA B, ZHANG M Z, et al. Chloride penetration in concrete under varying humidity and temperature changes: A numerical study[J]. Constr Build Mater, 2025, 458: 138380.
- [4] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107368.
- [5] 刘毅. 混凝土中温度对氯离子扩散系数的影响分析[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 325-327.
LIU Yi. J Jiamusi Univ Nat Sci Ed, 2013, 31(3): 325-327.
- [6] FARAHANI A, TAGHADDOS H, SHEKARCHI M. Prediction of long-term chloride diffusion in silica fume concrete in a marine environment[J]. Cem Concr Compos, 2015, 59: 10-17.
- [7] 张跃, 申林方, 王志良, 等. 考虑温度时变效应氯离子侵蚀混凝土的格子 Boltzmann 数值模型[J]. 材料导报, 2021, 35(16): 16035-16041.
ZHANG Yue, SHEN Linfang, WANG Zhiliang, et al. Mater Rev, 2021, 35(16): 16035-16041.
- [8] 段明翰, 覃源, 李阳. 盐-冻融/干湿循环作用下纤维混凝土耐久性[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(12): 3703-3717.
DUAN Minghan, QIN Yuan, LI Yang. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3703-3717.
- [9] LI J, LIU X Z, CHEN M H, et al. A study on chloride corrosion resistance of reactive powder concrete (RPC) with copper slag replacing quartz sand under freeze-thaw conditions[J]. Materials, 2024, 17(1): 212.
- [10] ZHANG P, WITTMANN F H, VOGEL M, et al. Influence of freeze-thaw cycles on capillary absorption and chloride penetration into concrete[J]. Cem Concr Res, 2017, 100: 60-67.
- [11] 陈好, 刘荣桂, 蔡东升, 等. 冻融与氯盐侵蚀作用下预应力结构耐久性试验及数值模拟[J]. 建筑结构学报, 2010, 31(2): 104-110.
CHEN Yu, LIU Ronggui, CAI Dongsheng, et al. J Build Struct, 2010, 31(2): 104-110.
- [12] WANG X X, LIU C, LIU S G, et al. Compressive strength of pile foundation concrete in permafrost environment in China[J]. Constr Build Mater, 2020, 247: 118431.
- [13] 李林洁, 刘清风. 冻融循环下混凝土内部结冰及氯离子传输规律的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2245-2256.
LI Linjie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2245-2256.
- [14] LI L J, LIU Q F, TANG L P, et al. Chloride penetration in freeze-thaw induced cracking concrete: A numerical study[J]. Constr Build Mater, 2021, 302: 124291.
- [15] JIANG Z W, DENG Z L, ZHU X P, et al. Increased strength and related mechanisms for mortars at cryogenic temperatures[J]. Cryogenics, 2018, 94: 5-13.

- [16] 张志远. 冻融循环和氯离子侵蚀复合作用下混凝土耐久性分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
ZHANG Zhiyuan. Analysis of concrete durability under combined action of freeze-thaw cycles and chloride ion erosion[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [17] 夏宇迪, 贾朝军, 郑艳妮, 等. 冻融-荷载耦合下层状岩石损伤本构模型研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2025, 56(6): 2306–2320.
XIA Yudi, JIA Chaojun, ZHENG Yanni, et al. J Cent South Univ Sci Technol, 2025, 56(6): 2306–2320.
- [18] 李杰林, 周科平, 柯波. 冻融后花岗岩孔隙发育特征与单轴抗压强度的关联分析[J]. 煤炭学报, 2015, 40(8): 1783–1789.
LI Jielin, ZHOU Keping, KE Bo. J China Coal Soc, 2015, 40(8): 1783–1789.
- [19] EPSTEIN N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media[J]. Chem Eng Sci, 1989, 44(3): 777–779.
- [20] TJADEN B, COOPER S J, BRETT D J, et al. On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems[J]. Curr Opin Chem Eng, 2016, 12: 44–51.
- [21] 周志云, 司金涛. 混凝土冻结特征温度预测方法研究[J]. 混凝土, 2010(2): 38–41.
ZHOU Zhiyun, SI Jintao. Concrete, 2010(2): 38–41.
- [22] HARDY S C, CORIELL S R. Surface tension and interface kinetics of ice crystals freezing and melting in sodium chloride solutions[J]. J Cryst Growth, 1973, 20(4): 292–300.
- [23] 黄耀英, 方晨, 邵成羽, 等. 非饱和水工混凝土冻融劣化微观孔隙结构与宏观性能关系研究[J]. 材料导报, 2025, 39(19): 115–121.
HUANG Yaoying, FANG Chen, SHAO Chengyu, et al. Mater Rep, 2025, 39(19): 115–121.
- [24] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes[J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(10): 534–535.
- [25] PACK S W, JUNG M S, SONG H W, et al. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment[J]. Cem Concr Res, 2010, 40(2): 302–312.
- [26] THOMAS M D A, BAMFORTH P B. Modelling chloride diffusion in concrete Effect of fly ash and slag[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(4): 487–495.
- [27] 龙关旭, 盖国晖, 袁阳光, 等. 冰冻海域 PC 梁氯离子随机扩散模型及起蚀概率评估[J]. 公路交通科技, 2023, 40(10): 126–136.
LONG Guanxu, GAI Guohui, YUAN Yangguang, et al. J Highw Transp Res Dev, 2023, 40(10): 126–136.
- [28] LI B, WANG K Y, MAO J Z, et al. Study on the damage mechanism of pore structure in concrete subjected to freeze-thaw cycles[J]. Stavebni Obzor Civ Eng J, 2015, 24(2): 1–11.
- [29] LIU Q F, EASTERBROOK D, YANG J, et al. A three-phase, multi-component ionic transport model for simulation of chloride penetration in concrete[J]. Eng Struct, 2015, 86: 122–133.
- [30] 陈伟康, 刘清风. 干湿交替下混凝土中水分和多离子耦合传输的数值研究[J]. 水利学报, 2021, 52(5): 622–632.
CHEN Weikang, LIU Qingfeng. J Hydraul Eng, 2021, 52(5): 622–632.
- [31] 刘浩天. 硫酸盐冻融后沙漠砂混凝土单轴受压声发射特性研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2025.
LIU Haotian. Study on acoustic emission characteristics of desert sand concrete under uniaxial compression after sulfate freeze-thaw cycles[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2025.
- [32] 辛公锋, 袁阳光, 韩涛, 等. 胶州湾跨海大桥箱梁氯离子侵蚀状态及细观结构特征分析[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2024, 43(7): 1–8.
XIN Gongfeng, YUAN Yangguang, HAN Tao, et al. J Chongqing Jiaotong Univ Nat Sci, 2024, 43(7): 1–8.
- [33] 李强, 陈志林, 刘龙龙, 等. 炎热海洋环境下混凝土桥梁抗氯离子侵蚀耐久性研究[J]. 公路交通科技, 2023, 40(5): 72–77.
LI Qiang, CHEN Zhilin, LIU Longlong, et al. J Highw Transp Res Dev, 2023, 40(5): 72–77.
- [34] 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]. 青岛: 青岛理工大学, 2018.
CAO Jierong. Chloride ion concentration distribution and evolution in concrete surface exposed to marine environment[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018.
- [35] 高弘鹄. 裹浆层与骨料因素作用下的透水混凝土孔结构和渗流特性研究[D]. 宜昌: 三峡大学, 2024.
GAO Honghu. Research on the pore structure and seepage characteristics of pervious concrete under the influence of cement paste coating and aggregate factors[D]. Yichang: China Three Gorges University, 2024.

作者贡献声明:

- 高玲玲**: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、分析数据并推导结论
崔健: 调查研究、数据管理、软件使用、绘制图表
黄平明: 提供资源、获取资助、项目管理
袁阳光: 监督指导、审阅与修订

Modification of Chloride Ion Transport Prediction Model Based on Pore Evolution of Concrete Under Low Temperature Environment

GAO Lingling^{1,2}, CUI Jian¹, HUANG Pingming², YUAN Yangguang³

(1. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and technology, Shijiazhuang 050018, China;
 2. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 3. College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Durability is a fundamental property of concrete, and research on concrete durability differs markedly among service environments. The deterioration mechanisms of concrete materials encompass a complex interplay of physicochemical processes, including carbonation, freeze-thaw damage, wet-dry cycling, sulfate erosion and chloride ion erosion. Considering the coupled

erosion mechanism of chloride ingress and freeze-thaw cycling that persistently affect concrete structures in frigid coastal regions of northern China, the non-steady-state transport characteristics and spatiotemporal distribution patterns of chloride ions within concrete media are critical parameters for durability assessment in civil engineering applications. The development of predictive models for chloride ion transport in concrete matrices has therefore attracted increasing research attention. Conventional chloride ion transport models often ignore the dynamic effects of low-temperature environments on the micro-pore structure of concrete, resulting in insufficient model prediction accuracy. In this study, the microscopic mechanism of pore structure and chloride ion transport in concrete in low-temperature environments was studied, and a chloride ion diffusion model with higher engineering applicability was constructed.

Methods The chloride ion transport model suitable for low-temperature environments was established in three steps. The first step was to determine the evolution mechanism of concrete pore structure. Under the combined effects of cryogenic conditions and saline solution infiltration, crystals tended to form within the concrete matrix. These crystals filled concrete capillary pores, densified the matrix, and helped improve concrete impermeability. Crystalline particles could create stress differences around pores, promoting pore expansion and crack formation, thereby reducing the durability of concrete. The second step was to construct a pore structure change model. The pore structure change model included two parts: a time-varying model of temperature field was constructed based on trigonometric functions, and a dynamic evolution equation of porosity considering the coupling effect of temperature fluctuation on crystal filling and microcrack propagation was established to achieve the quantitative characterization of multiphysics response of pore structure. The third step was to construct a chloride ion transport model considering age attenuation, multi-ion coupling, damage to the critical pore size and most probable pore size. The Bruggeman model is combined with the dynamic porosity model to modify the chloride diffusion coefficient. Based on the mathematical and physical nature of Fick's second diffusion law, a chloride ion transport model with time-varying parameters was constructed.

Results and discussion The microstructure evolution of pores had a significant influence on the transport characteristics and spatial distribution of chloride ions during chloride-ion erosion of structures at low temperature. Compared with the traditional diffusion model, the results showed that the chloride ion penetration depth and concentration predicted by the new model established in this study were more consistent with the exposure test data. The evolution of pore structure of concrete under low temperature could be divided into two characteristic stages: crystallization filling stage and micro-crack propagation stage. In the chloride ion transport mechanism, the enhancement effect of microcrack propagation on the effective chloride ion diffusion coefficient was significantly higher than that of crystal filling at low temperature. This phenomenon revealed the key controlling effect of crack network connectivity on ion migration channels.

Conclusions This study constructs a modified model that accounts for the influence of concrete pore changes on chloride ion diffusion under time-varying temperature in northern coastal areas. Comparison with exposure test data verifies the applicability of the model, which is then used to study the transport behavior of chloride ions under the influence of temperature, tortuosity and initial porosity of concrete through finite element analysis. The main conclusions are as follows: Temperature has an important influence on chloride ion transport. Regulated by the crystallization-cracking mechanism, the temperature decreases from 273.15 K to 253.15 K, and the chloride ion concentration in concrete decreases first and then increases. This effect is more significant with time, and the effect of crystallization-cracking mechanism on chloride ion transport is most obvious at the depth of 9 mm. As a dynamic driving factor, the time-varying temperature has a stronger accelerating effect on chloride ion transport than the constant temperature condition. Under temperature cycling, chloride ions achieve faster and deeper migration through the crack network generated by freeze-thaw damage, and its peak concentration can reach 2.46 times that under constant temperature conditions. As an initial structural characteristic of concrete, the average particle size of aggregate is closely related to the tortuosity of concrete pore network and chloride ion diffusion capacity. The chloride ion transport process in concrete with different aggregate sizes is simulated under time-varying temperature conditions. A larger aggregate size, corresponds to lower tortuosity of the internal concrete pores, and the chloride ion diffusion coefficient of the concrete with an average aggregate size of 20 mm is 1.38 times that of the concrete with an average aggregate size of 16 mm. Affected by differences in the initial pore structure, under the cumulative effect of long-term chloride ion erosion, the difference of chloride ion concentration in concrete with different aggregate sizes gradually increases as the erosion duration increases. The initial porosity of concrete is closely related to the chloride ion transport behavior. The higher the initial porosity, the higher the chloride ion concentration, and as the erosion time increases, the acceleration effect of large porosity on chloride ion transport becomes more significant; in practical engineering applications, when the initial porosity of concrete increases from 0.10 to 0.15, the corrosion time of steel bars at a depth of 20 mm in the structure is shortened by 12.42 years.

Keywords concrete structure; chloride ion transport; dynamic pore evolution; time-varying; freeze-thaw environment