



温度对混凝土氯离子扩散性能的影响

杨海成¹, 杜安民², 范志宏¹, 熊建波¹, 王胜年¹

(1. 中交四航工程研究院有限公司, 水工构造物耐久性技术交通行业重点实验室, 广东 广州 510230;

2. 中交第四航务工程勘察设计院有限公司, 广东 广州 510230)

摘要: 混凝土中氯离子侵蚀过程与外部环境条件、混凝土自身性能等因素密切相关。通过开展 2~40 ℃ 5 个不同环境温度和 28、56 及 90 d 3 个养护龄期的室内盐水浸泡试验, 研究环境温度和养护龄期对普通混凝土和高性能混凝土氯离子侵蚀规律的影响。结果表明: 环境温度影响混凝土中氯离子的扩散速度, 随着环境温度的升高, 混凝土中氯离子扩散系数增大, 并且环境温度对氯离子扩散速度的影响程度及混凝土活化能 E_a 与混凝土性能、养护龄期相关; 在对南北不同地区混凝土耐久性设计和施工时, 应充分考虑混凝土材料的差异性及养护时间对活化能 E_a 取值的影响。

关键词: 混凝土; 环境温度; 养护龄期; 氯离子扩散; 活化能 E_a

中图分类号: TV 431

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2015)10-0020-07

Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concrete

YANG Hai-cheng¹, DU An-min², FAN Zhi-hong¹, XIONG Jian-bo¹, WANG Sheng-nian¹

(1. Key Laboratory of Harbor & Marine Structure Durability Technology of the Ministry of Communications,

CCCC Fourth Harbor Engineering Institute Co., Ltd., Guangzhou 510230, China;

2. CCCC-FHDI Engineering Co., Ltd., Guangzhou 510230, China)

Abstract: Chloride diffusion process on concrete is closely related to the factors such as environment condition and performance of concrete. This paper examines the effect of five exposure temperatures from 2 ℃ to 40 ℃ and curing age of 28, 56 and 90 days on chloride diffusion in ordinary concrete and high-performance concrete. The result indicates that chloride diffusion on concrete increases with the exposure temperature. The degree of influence and activation energy E_a for the exposure temperature is related to the concrete performance and curing age. For the design and construction of concrete structure's durability under different environmental regions, we should give full consideration to differences of concrete material and curing time on the values of activation energy E_a .

Keywords: concrete; exposure temperature; curing age; chloride diffusion; activation energy E_a

氯离子侵蚀诱导钢筋锈蚀是造成海洋环境下钢筋混凝土耐久性劣化的最主要原因。海洋环境下混凝土结构耐久性影响因素众多, 环境温湿度、海水潮汐、暴露位置、龄期等对混凝土结构耐久性均有影响。我国幅员辽阔, 海岸线较长, 南北沿海气候差异较大, 北方地区年平均气温低, 华北、东北等地区在冬季结冰期存在一定的海水冻融循环现象, 而华南地区则常年高温高湿。外界

不同环境对混凝土耐久性劣化过程的影响有所差异。针对不同环境对混凝土结构耐久性的影响, 尤其环境温度对混凝土氯离子扩散性能的影响, 国内外开展过相关研究, Anders Lindvall^[1]、S. H. Lin 等^[2]、Martin Jooss 等^[3]、施惠生等^[4]等认为混凝土氯离子扩散系数随环境温度的升高而增大; Collepardi 等^[5]、McGrath^[6]研究了不同环境温度对水泥砂浆中氯离子侵蚀规律的影响, 得出了

收稿日期: 2015-03-06

作者简介: 杨海成 (1982—), 男, 硕士, 工程师, 从事海工混凝土耐久性材料方面的工作。

不同水胶比水泥砂浆氯离子扩散活化能 E_a , 其中水胶比 0.4 和 0.3 的活化能分别为 35.6 kJ/mol 和 32.8 kJ/mol。FIB model code^[7] 和 Life-365^[8] 耐久性寿命预测模型给出了环境温度对混凝土扩散系数影响的计算公式, 认为活化能 E_a 分别取 40 kJ/mol 和 35 kJ/mol, 上述计算公式中活化能 E_a 的取值主要参考 Page^[9] 的相关试验数据, 该试验同样采用水泥砂浆研究不同温度下氯离子的侵蚀过程。水泥砂浆无法有效表征骨料与砂浆界面区对氯离子扩散性能的影响, 同时考虑到不同性能的混凝土其内部微观孔结构及连通性等不同, 以及环境温度对不同龄期的混凝土氯离子吸附性能的影响等不同, 在混凝土结构耐久性设计时, 如不考虑上述因素的影响, 可能降低工程耐久性寿命预测的准确性。因此有必要开展环境温度、养护龄期等条件对不同性能混凝土的扩散性能及活化能 E_a 的影响, 以便进一步完善环境温度对混凝土氯离子扩散系数的计算公式。本文对普通混凝土和复掺

粉煤灰和磨细矿渣粉的高性能混凝土开展了 2、10、20、30、40 ℃ 5 个环境温度以及 28、56 及 90 d 3 个养护龄期对氯离子扩散及活化能 E_a 的影响, 为我国不同环境条件下混凝土结构耐久性设计及施工提供参考。

1 试验方案

1.1 原材料及配合比

水泥采用粤秀 PII42.5R 硅酸盐水泥, 物理性能指标见表 1。采用珠海建邦石场生产的花岗岩碎石 (5~20 mm), 表观密度 2.70 g/cm³, 紧密堆积密度为 1.63 g/cm³, 针片状含量 2.3%, 压碎值 3.0%; 细骨料采用广东西江砂, 表观密度为 2.64 g/cm³, 细度模数为 2.7, 含泥量为 0.4%, 泥块含量为 0.2%。粉煤灰采用珠江电厂 II 级灰, 具体性能指标见表 2, 采用珠钢矿渣粉, 具体性能指标见表 3。减水剂为 HSP-V 型聚羧酸高效减水剂。混凝土配合比见表 4。

表 1 水泥物理性能

品种等级	初凝时间/min	终凝时间/min	沸煮安定性/mm	标稠用水量/%	3 d 抗折/MPa	3 d 抗压/MPa	28 d 抗折/MPa	28 d 抗压/MPa
P. II42.5R	100	166	合格	25.0	7.0	32.0	9.4	53.5

表 2 粉煤灰的性能指标

产地	细度 (45 μm) /%	需水量比 /%	SO ₃ 含量 /%	Cl ⁻ 含量 /%	碱含量 /%	水含量 /%	烧失量 /%	等级
珠江电厂	8	99	1.87	0.022 3	1.4	0.07	2.55	II 级灰

表 3 矿渣粉的性能指标

项目	比表面积/(m ² ·kg ⁻¹)	流动度比 /%	烧失量 /%	活性指数 /%	
				7 d	28 d
珠钢矿粉	404	96	0.48	82	98

表 4 混凝土配合比

编号	水胶比	水泥/(kg·m ⁻³)	矿粉/(kg·m ⁻³)	粉煤灰/(kg·m ⁻³)	中砂/(kg·m ⁻³)	石子/(kg·m ⁻³)	水/(kg·m ⁻³)	减水剂/(kg·m ⁻³)	坍落度/mm
普通混凝土	0.40	400			728	1 092	160	2.40	160
高性能混凝土	0.35	180	180	90	716	1 075	158	4.95	210

1.2 试验方案

混凝土成型后分别标准养护 28、56、90 d, 开展浓度为 165 g/L 的 NaCl 盐溶液浸泡试验, 浸泡的环境温度分别为 2、10、20、30、40 ℃, 浸泡时间为 35 d, 浸泡结束后, 分层取粉测试不同

深度氯离子浓度。

1.3 氯离子含量测试

参照 NT Build 443 《硬化混凝土氯离子渗透快速试验方法》规定的方法逐层制取混凝土粉样。并参照 JTJ 270—1998 《水运工程混凝土试验规

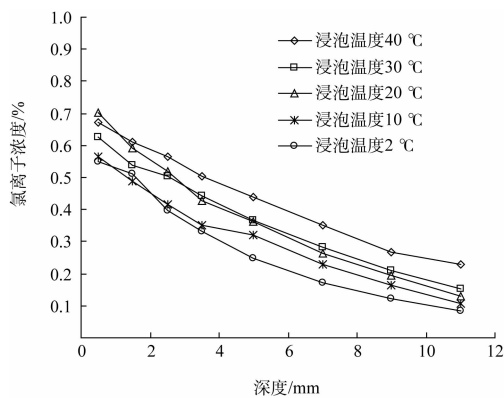
程》中“砂浆中酸溶性氯离子含量测试方法”对粉样进行浸泡处理,采用化学分析法测量混凝土中的总氯离子含量。

2 试验结果

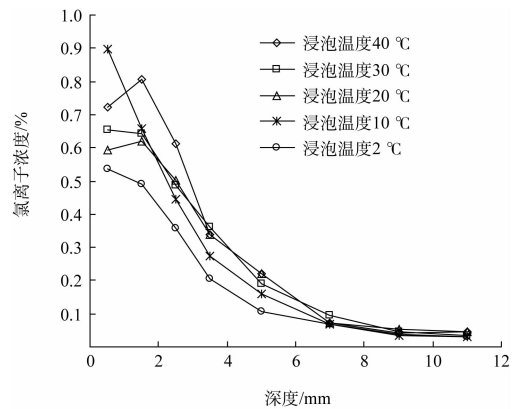
2.1 环境温度和浸泡龄期对混凝土中氯离子扩散性能的影响

1) 混凝土中氯离子分布情况。

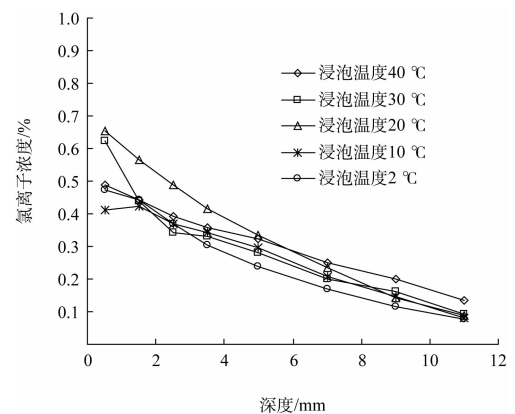
不同环境温度和养护龄期时混凝土中氯离子分布情况见图1。由图1可知:1) 环境温度显著影响混凝土中氯离子的扩散速度,环境温度为40℃时混凝土内部各层的氯离子含量整体上大于其它温度条件,并且随环境温度的升高,混凝土内部各层的氯离子含量显著增大,尤其对于普通混凝土,但对于养护28、56 d时复掺活性掺合料的高性能混凝土,环境温度对混凝土氯离子扩散性能的影响体现在2个方面:一是环境温度加速氯离子在混凝土中的扩散速率,但另一方面,由于混凝土中掺入20%粉煤灰+40%磨细矿渣粉,其早期水化进程同样受到环境温度的影响,环境温度越高,水化速度越快,有利于混凝土密实性的提高,环境温度对混凝土中氯离子分布规律是上述因素共同作用造成的,使得高性能混凝土在30℃时混凝土内部部分层的氯离子含量稍高于40℃环境温度;2) 环境温度对氯离子迁移速度的影响程度与混凝土性能、养护龄期密切相关,环境温度对普通混凝土的影响程度更为显著,且浸泡龄期越早,环境温度的影响程度越大;3) 随着浸泡龄期的延长,混凝土抗氯盐侵蚀性能显著提高。



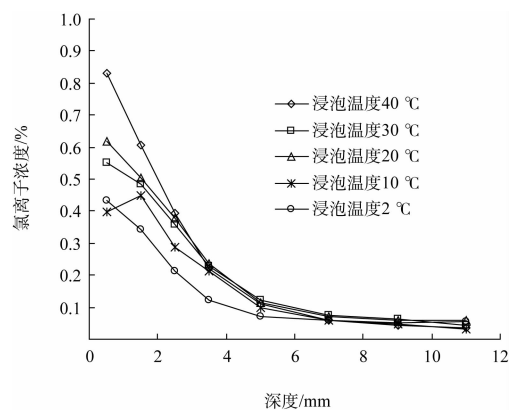
a) 普通混凝土28 d养护龄期



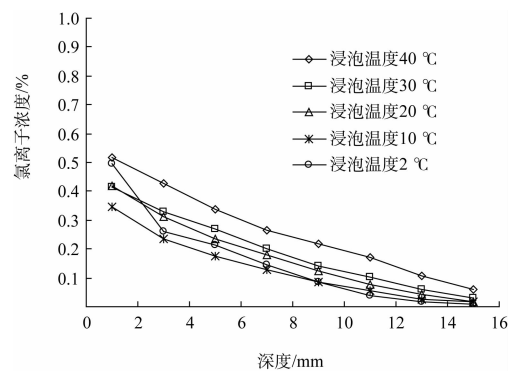
b) 高性能混凝土28 d养护龄期



c) 普通混凝土56 d养护龄期



d) 高性能混凝土56 d养护龄期



e) 普通混凝土90 d养护龄期

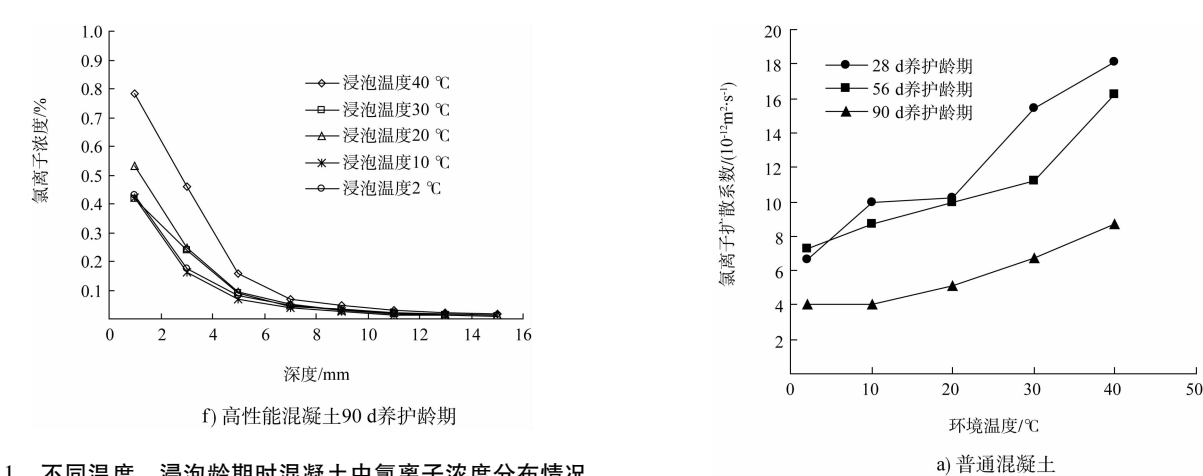


图 1 不同温度、浸泡龄期时混凝土中氯离子浓度分布情况

2) 氯离子扩散系数。

氯离子在混凝土中的传输机理非常复杂,但在混凝土保水状态下扩散过程被认为是主要的传输方式。目前广泛采用 Fick 第二定律误差函数解析公式求解混凝土表面氯离子扩散系数,见公式 1。

$$c_{x,t} = c_0 + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{ap} t}} \right) \right] \quad (1)$$

式中: D_{ap} 为表观氯离子扩散系数; C_s 为理论上的表面氯离子浓度计算值; C_0 为初始氯离子浓度; $x \geq 0$ 。不同环境温度、浸泡龄期时混凝土表观氯离子扩散系数见图 2。由图 2 可知: ①不同浸泡龄期的普通混凝土随环境温度的增加,氯离子扩散系数不断增大,但对于高性能混凝土,在 28 d 养护龄期时,随环境温度的增加氯离子扩散系数先增大后减小,在环境温度为 30 °C 时氯离子扩散系数最大,该趋势与不同温度下混凝土氯离子分布规律基本一致,分析其主要是由于环境温度提高混凝土氯离子扩散系数的同时,同样可加速混凝土中胶凝材料的水化速度,该规律是两种效果作用的综合反映,而在 90 d 养护龄期时,伴随养护龄期的增加,混凝土中胶凝材料水化相对更为充分,环境温度对胶凝材料水化进程的影响减弱,对氯离子扩散进程的影响更为显著; ②随着养护龄期的延长,混凝土氯离子扩散系数不断降低,即混凝土抗氯盐侵蚀性能不断增强,因此延长混凝土接触氯盐环境时的养护时间,有利用提高混凝土的耐久性。

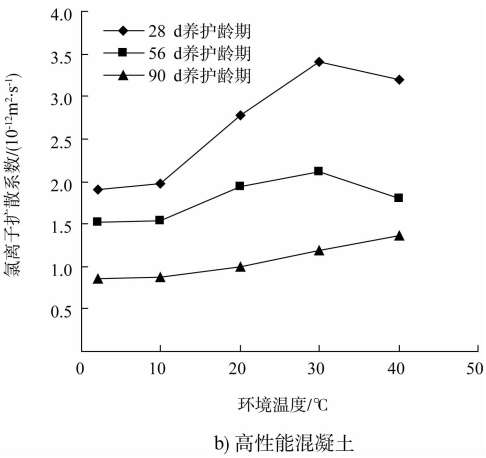


图 2 不同温度、浸泡龄期时混凝土氯离子扩散系数

3) 表面氯离子浓度。

海洋环境下混凝土结构表面氯离子浓度是开展耐久性分析和定量设计的重要参数。表面氯离子浓度值由于受到外界雨水、碳化、干湿交替等多重因素影响,实测表层的氯离子数据往往难以真实地反映混凝土氯离子扩散规律,一般情况下根据混凝土中不同深度的氯离子浓度实测值,采用 Fick 第二定律误差函数解析公式拟合求得,该值通常被用以开展混凝土结构耐久性分析和寿命计算。

本文表面氯离子浓度采用计算值,不同温度、养护龄期时混凝土表面氯离子浓度见图 3。分析图 3 可知: ①环境温度对混凝土表面氯离子浓度的影响规律相对复杂,在环境温度为 10 ~ 20 °C 时的表面氯离子浓度相对较高,但在环境温度为 20 ~ 40 °C 时表面氯离子浓度存在先减小后增大的趋势。该趋势与元强^[10]的试验研究结论基本一致,

但关于环境温度对表面氯离子浓度影响的机理还需进一步研究。②浸泡龄期对表面氯离子浓度的影响呈现较好的规律性，接触氯盐环境越早，在研究期内表面氯离子浓度越大。表面氯离子浓度值与外界氯盐环境处于不断平衡的过程，并伴随暴露龄期的延长，表面浓度值达到最大值，此后表面浓度不再增大。③表面氯离子浓度与混凝土胶凝材料密切相关，高性能混凝土表面氯离子浓度明显高于纯硅酸盐普通混凝土，主要是由于混凝土中掺入粉煤灰和磨细矿渣粉，能够提高水泥基浆体对氯离子的吸附能力^[11]，但这种现象并不一定说明混凝土中掺入活性掺合料将显著增大混凝土发生腐蚀破坏的风险，因为本文采用酸溶法测试总氯离子含量，而研究表明矿物掺合料可提高混凝土氯离子结合能力^[12]。

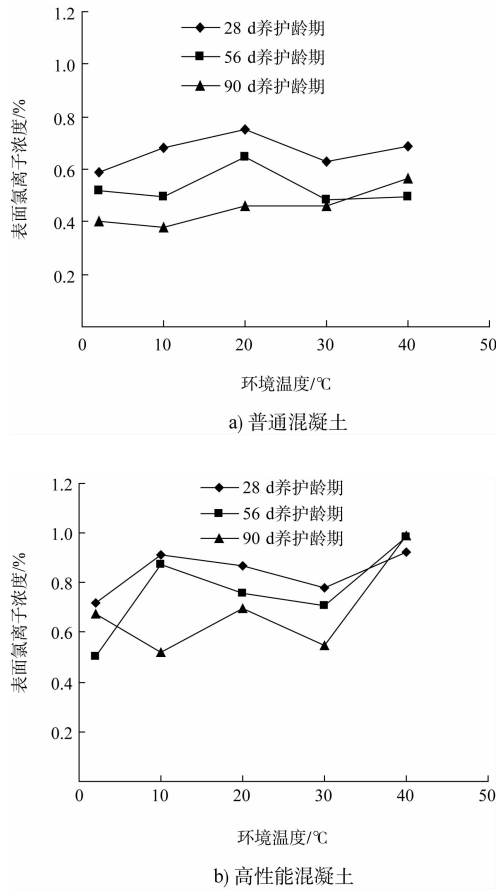


图3 不同温度、浸泡龄期时混凝土表面氯离子浓度

2.2 不同养护龄期时混凝土的活化能

分子、离子等从空间一个位置运动到另一个位置时必须克服能量垒，其所具有的能量越高，

移动速率越快。一般采用 Arrhenius 公式表征环境温度对物质化学反映速率的影响。

$$D = Ae^{-E_a/RT} \tag{2}$$

式中： D 为氯离子扩散系数； A 为指前因子； E_a 为活化能； R 为气体常数； T 为绝对温度。公式中指前因子 A 和活化能 E_a ，对于某一确定的反映是不随温度变化的常数。由公式(2)对 T 求导，得：

$$\frac{d\ln D}{d\ln T} = E_a/(RT^2) \tag{3}$$

将公式(3)从 T_1 到 T_2 积分，得：

$$\ln \frac{D_2}{D_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 T_1} \tag{4}$$

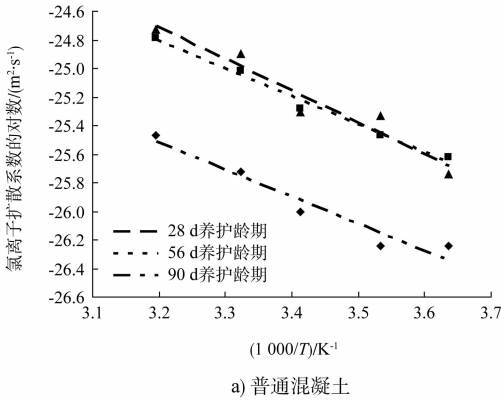
从式(3)、(4)可以看出，环境温度与反应活化能 E_a 对扩散速率的影响：活化能越大，温度对反应速率的影响越大，反之亦然。活化能越大，表明反应速率对温度的变化越敏感。

对公式(2)两边取对数，

$$\ln D = \ln A - E_a/(RT) \tag{5}$$

由式(5)可知， $\ln D$ 与 $1/T$ 成线性关系，其中 $-E_a/R$ 为斜率。

国外学者 Boddy A 等^[13]、N. S. Berke^[14] 将 Arrhenius公式引入表征环境温度对混凝土氯离子扩散性能的影响，分析了 Arrhenius 公式研究混凝土氯离子扩散性能的合理性和主要影响因素，上述研究认为 Arrhenius 公式可以用以表征环境温度对混凝土扩散系数的影响。本文根据不同温度的氯离子扩散系数值，拟合求出了活化能 E_a ，拟合式见公式(6)~(11)， $-E_a/R$ 为斜率， R 为回归方程的相关系数，利用拟合公式可计算出活化能 E_a (表5)，拟合曲线见图4。



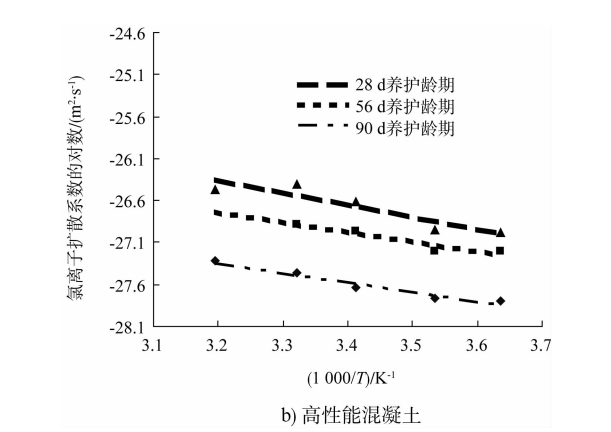


图 4 不同温度、浸泡龄期时混凝土活化能 E_a 的拟合

$$\ln D_{\text{普通}-28} = -2\,220/T - 17.61 \quad R^2 = 0.94 \quad (6)$$
$$\ln D_{\text{普通}-56} = -1\,940/T - 18.62 \quad R^2 = 0.99 \quad (7)$$
$$\ln D_{\text{普通}-90} = -1\,900/T - 19.44 \quad R^2 = 0.94 \quad (8)$$
$$\ln D_{\text{高性能}-28} = -1\,430/T - 21.78 \quad R^2 = 0.84 \quad (9)$$
$$\ln D_{\text{高性能}-56} = -1\,141/T - 23.10 \quad R^2 = 0.91 \quad (10)$$
$$\ln D_{\text{高性能}-90} = -1\,140/T - 23.70 \quad R^2 = 0.95 \quad (11)$$

普通混凝土			高性能混凝土		
28 d	56 d	90 d	28 d	56 d	90 d
18.46	16.83	15.80	11.92	9.49	9.48

由式(6)~(11)及表5分析可知:混凝土活化能 E_a 与混凝土性能密切相关,高性能混凝土活化能 E_a 低于同龄期普通混凝土,并随养护龄期的延长存在降低的趋势,分析可能是由于不同性能混凝土其内部孔隙分布及连通程度不同,通常氯离子沿内部孔隙渗透到混凝土内部,由于掺入活性掺合料和延长混凝土浸泡龄期后,混凝土孔隙率、连通程度降低,有效阻碍了氯离子在其中的渗透,尽管随环境温度的升高,混凝土孔隙液的黏度降低、离子动能量增大,但受到的阻挡作用也更为显著,从而表现出活化能 E_a 的减小。Ali Dousti 等^[15] 研究认为,相比纯硅酸盐普通混凝土,混凝土中掺入不同掺量的硅灰和沸石粉后,其活化能 E_a 降低。Life-365^[8] 耐久性寿命预测模型中活化能 E_a 取 35 kJ/mol,该值借鉴了 Page^[9] 水泥砂浆试验数据,由于砂浆未能真实表征混凝土中骨料及界面过渡区对氯离子扩散性能的影响,且采用的较

大水灰比的纯水泥砂浆(水灰比 0.4~0.6),上述因素可能是造成其计算的活化能 E_a 明显高于本试验的主要原因。因此在不同环境下混凝土结构耐久性设计时,应充分考虑现场混凝土材料的特点、环境条件等因素对活化能 E_a 的影响。

通过室内快速试验初步分析了不同浸泡温度对混凝土氯离子扩散性能的影响,由于室内试验环境条件与现场实际情况有所不同,室内试验数据尚需通过长期暴露试验或实体工程数据予以完善。笔者在开展室内试验的同时,采用相同的原材料、配合比、成型养护工艺等制作一批不同性能的混凝土暴露试件,分别放置在我国华北地区的天津港暴露试验站、华东东海大桥暴露试验站及华南湛江港暴露试验站,以期通过现场暴露试验获取不同实际环境温度对混凝土扩散性能的影响及活化能 E_a 的取值,以分析室内快速试验和暴露试验的差异及相关性,进一步完善研究成果。

3 结论

- 1) 环境温度影响混凝土中氯离子的扩散速度,随着环境温度的升高,混凝土中氯离子浓度和扩散系数增大,并且环境温度对氯离子扩散速度的影响程度与混凝土性能、养护龄期密切相关,环境温度对普通混凝土的影响程度更为显著。
- 2) 混凝土活化能 E_a 与混凝土性能、养护龄期密切相关,高性能混凝土活化能 E_a 低于普通混凝土,并随养护龄期的延长而降低。
- 3) 在南北不同区域混凝土结构耐久性设计和施工时,应充分考虑混凝土材料的差异对活化能 E_a 取值的影响。

参考文献:

[1] Lindvall A. Chloride ingress data from field and laboratory exposure-Influence of salinity and temperature[J]. Cement & Concrete Composites, 2007(29): 88-93.

[2] Lin S H, Tao Y. Chloride diffusion in porous concrete under conditions of variable temperature[J]. Wärme-und Stoffübertragung, 1993(28): 411-415.

- [3] Jooss M, Reinhardt H W. Permeability and diffusivity of concrete as function of temperature [J]. Cement and Concrete Research, 2002(32): 1 497-1 504.
- [4] 施惠生, 王琼. 混凝土中氯离子迁移的影响因素研究[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(3): 286-290.
- [5] McGrath P. Development of test methods for predicting chloride penetration into high performance concrete[D]. Toronto: University of Toronto, 1996.
- [6] Collepardi M, Marcialis A, Turriziani R. Penetration of chloride ions in cement pastes and in concrete[J]. Journal of American Ceramic Society, 1972, 55: 534-535.
- [7] FID B. Model code for service life design: FIB-Fed[S].
- [8] Thomas M D A, Bentz E C. Life 365: computer program for predicting the service life and life-cycle costs of reinforced concrete exposed to chlorides[R]. Michigan: American Concrete Institute, Committee 365, Service Life Prediction, Detroit, 2001.
- [9] Page C L, Short N R, El Tarras A. Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes[J]. Cement and Concrete Research, 1981(3): 395-406.
- [10] 元强. 水泥基材料中氯离子传输试验方法的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [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.
- [12] 蝴蝶, 麻海燕, 余红发, 等. 矿物掺合料对混凝土氯离子结合能力的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 129-134.
- [13] Boddy A, Bentz E, Thomas M D A. An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(6): 827-837.
- [14] Berke N S, Hicks M. C. Predicting chloride profiles in concrete[J]. Corrosion Engineering, 1994, 50(3): 234-239.
- [15] Dousti A, Rashetnia R, Ahmadi B, et al. Influence of exposure temperature on chloride diffusion in concrete incorporating silica fume or natural zeolite[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 393-399.
- (本文编辑 郭雪珍)

~~~~~

( 上接第 12 页 )

综上所述, 在统计资料的支持下, 本文综合考虑各方面因素, 实现了锚泊半径准确预报, 克服了国内外学者关于锚泊半径研究成果的局限性。通过实船数据验证表明, 采用回归分析方法推算出的锚泊半径具有较高的准确性, 在航海实践中应用具有一定的可行性。

#### 参考文献:

- [1] JTS 165—2013 海港总体设计规范[S].
- [2] 何易培, 戴冉, 谢洪彬, 等. 锚地安全容泊数量研究报告[R]. 杭州: 浙江海事局, 2007.
- [3] 杨晓, 廉静静, 张新宇, 等. 利用 GPS 接收机值守锚更探析[J]. 航海技术, 2011(4): 37-38.
- [4] 陈世才, 范中洲, 夏国忠. 一种抛锚出链长度的计算方法[J]. 大连海事大学学报, 1999(3): 44-47.
- [5] 关政军, 刘彤. 航海仪器[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2009.
- [6] 吴卫兵, 尹建川. 准确判断船舶走锚方法[J]. 中国航海, 2012(4): 124-127.
- [7] 洪碧光. 船舶操纵[M]. 大连: 大连海事大学出版社, 2009.
- [8] 宋扬. 基于 AIS 数据的大型船舶锚泊半径及船间距的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2010.
- ( 本文编辑 武亚庆 )