

确定混凝土中氯离子扩散系数的方法及适用性评价

陈 伟, 许宏发

(解放军理工大学工程兵工程学院,江苏 南京 210007)

[摘 要] 对当前常用的确定混凝土中氯离子扩散系数的方法进行了简要介绍,指出了各种方法的优缺点,并对获得结果的使用范围进行了评述。

[关键词] 耐久性; 混凝土; 氯离子; 扩散系数

[中图分类号] TU528.07 [文献标识码] A [文章编号] 1002-3550(2004)12-0012-03

Methods to evaluate chloride ion diffusion coefficient of concrete and appraisal on applicable case

CHEN Wei, XU Hongfa

(Engineering Institute of Science and Technology University of PLA, Nanjing 210007, Jiangsu, China)

Abstract: The general methods to evaluate chloride diffusion coefficient of concrete are introduced, and the advantages and disadvantages of these method are figured out. This paper also discussed the applicable cases of the results.

Key words: durability; concrete; chloride ion; diffusion coefficient

1 引言

氯盐引起的钢筋腐蚀,在世界范围内对钢筋混凝土基础设施等造成极大破坏,修复花费巨大,已经是一个影响经济和可持续发展的大问题^[1]。我国存在广泛的氯盐环境,因此必须对氯盐环境下混凝土耐久性问题给予足够的重视。

氯盐环境下的混凝土抗侵入性一般用氯离子扩散系数 D 表示, D 值越大,表示氯离子侵入混凝土越容易。目前,确定氯离子扩散系数通常有三类方法:一类是自然扩散法,将试件长期浸泡在盐溶液中,或直接从现场混凝土中取样,通过测定氯离子侵入混凝土内部不同深度上的浓度分布,用 Fick 第二定律拟合求出氯离子扩散系数。二是加速扩散法,通过施加电场,加速氯离子在混凝土中的迁移,然后结合化学分析,通过测定氯离子浓度—距离—时间曲线,利用理论公式计算氯离子扩散系数。三是经验公式法,人们根据工程调查和长期暴露试验,拟合出一些经验公式来估算 D 值。

虽然混凝土耐久性越来越受到关注,确定氯离子扩散系数的方法也越来越多^[2~3],但人们对确定氯离子在混凝土中扩散系数的具体方法并不是很了解,对所得结果的适用范围也不是很清楚。本文结合收集到的相关资料,对这些方法进行简要介绍和评述。

2 自然扩散法

自然扩散法分为试验室浸泡^[4]与现场取样两种。试验室浸泡测定氯离子扩散系数时,通常使用 350mm × 250mm × 75mm 的试模,制作后移至标准养护室养护。试验前 7d 加工成标准测试试件(直径为 100mm ± 3mm,高度为 50mm ± 2mm),浸没于饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液养护至试验龄期。为了避免出现双向扩散及压力渗透现象,除了测试面,其余面均用环氧树脂密封。测试时,将试件放入一个 2.5L 的塑料容器,容

中装有 1.5 升 1mol/L 的 NaCl 溶液,如图 1 所示。保持溶液温度恒定(波动幅度 ± 3),持续浸泡至预定时间。由于氯离子扩散进入混凝土是一个缓慢的过程,所以通常浸泡时间要持续 3 个月以上。完成上述步骤后,将试件取出,立即用塑料薄膜覆盖并放入冰箱冷藏(-18),以阻止进一步的扩散。研究氯离子沿混凝土深度分布时,首先用小锤和凿子去除表面的环氧树脂层,以免将混凝土研粉时混入其中。将试件固定在研磨机上分层研磨,每次研磨厚度为 1.0mm \pm 0.1mm,各层粉末分别存放,但研磨的第一层应该被抛弃,这是因为表层的缺陷容易使得氯离子集中。将混凝土粉末放入三角瓶中,缓缓加入 0.5mol/L 的硝酸溶液,盖上瓶盖,在电炉上加热至微沸,以充分释放氯离子到溶液中。待冷却至室温后,采用 0.01mol/L 的 AgNO_3 溶液,用电子滴定仪进行电化学滴定,根据获得的电压与滴定体积的关系曲线图的拐点来计算氯离子的浓度,如图 2-a、2-b 所示。为了得到一个好的分布截面,在氯离子侵入深度内至少要有 5 个代表点,侵入深度外至少需 1 个代表点,一般采用 10 个点来描绘氯离子沿混凝土深度的浓度分布,表层应适当密集一些,如图 2-c。需注意的是,所量测到的最低氯离子浓度应视为背景氯离子浓度,这是在制备混凝土时混入的,而不是扩散进入的,应从获得的氯离子浓度梯度中扣除。

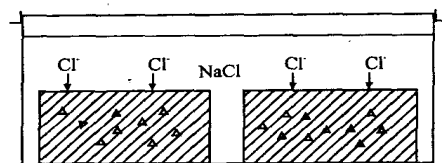


图 1 试验室浸泡示意图

根据做出的氯离子浓度与侵入深度的关系曲线,利用 Fick 第二定律(式 1),基于最小二乘法,拟合出氯离子在混凝土中的扩散系数,这一扩散系数称为有效扩散系数或表观扩散系数 D_{ap} (mm^2/s)。

[收稿日期] 2004-10-21

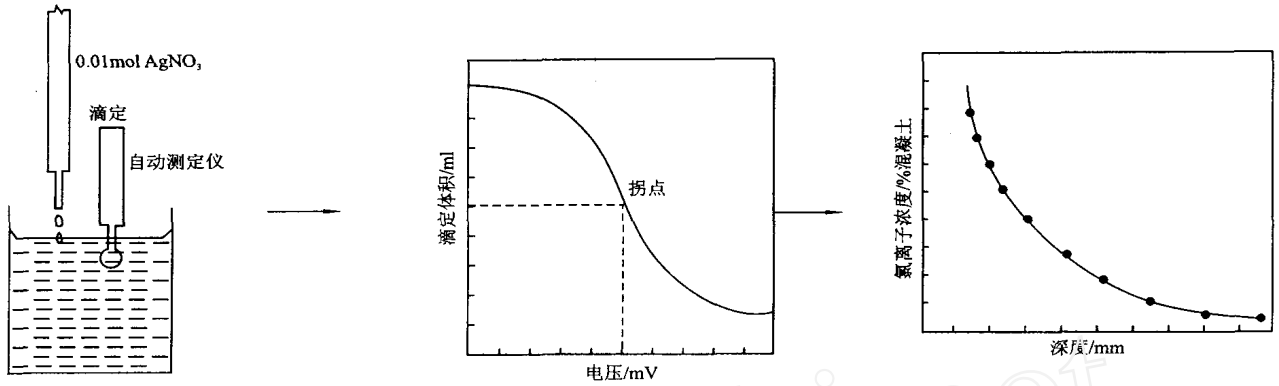


图2 电化学滴定方法

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

式中: c_s 为混凝土暴露表面的氯离子浓度,以占混凝土重量百分比表示; x 为距混凝土表面的距离 (mm); t 为浸泡时间 (s); erf 为误差函数。

D_{ap} 既与开始浸泡时的龄期有关,又随浸泡时间 t 的增长而降低,其与时间的函数为:

$$D = D_{t_0} \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \quad (2)$$

式中: t 为混凝土龄期, n 为扩散系数的衰减指数, D_{t_0} 为龄期 $t = t_0$ 时的表观扩散系数。当 $t \geq 30a$ 时, D 就取为定值而不再降低。

进行试验时,通常将同一批试件在 NaCl 溶液分别浸泡不同的时间 (如 90d, 200d, 1a), 以获得 D 随 t 变化曲线,按式 (2) 拟合出衰减指数 n 。此外,表观扩散系数随试验温度的提高而增加,还与试件的养护与环境有关,因此用实验室测定的扩散系数来预测实际工程的寿命时,要按式 (3) 修正。

$$D = k_e \cdot k_c \cdot \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \cdot \frac{T}{T_0} \cdot e^{\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} D_0 \quad (3)$$

式中: D 是寿命预测时采用的氯离子扩散系数; k_e 与 k_c 分别是环境系数和养护系数,前者考虑不同环境与不同胶凝材料的影响,后者考虑养护时间的影响,具体取值见表 2、表 3^[5]; T 为绝对温度; U 为扩散过程中的活化能,与水灰比有关,水灰比为 0.4 时, $U = 49.8875J \cdot \text{mol}^{-1}$,水灰比为 0.5 时, $U = 45.3145J \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8.314510J \cdot \text{mol}^{-1}$ 为摩尔气体常数; D_0 为在龄期 t_0 , 温度 T_0 测定的基准表观扩散系数。

表1 环境系数 k_e

胶凝材料环境	硅酸盐水泥				矿渣			
	水中	潮汐区	浪溅区	大气区	水中	潮汐区	浪溅区	大气区
k_e	1.32	0.92	0.27	0.68	3.88	2.70	0.78	1.98

表2 养护系数 k_c

养护时间	1/d	3/d	7/d	28/d
k_c	2.08	1.50	1	0.79

现场取样法与实验室浸泡法基本相同,本文仅就不同点做简要说明^[6]。取样时,应清除混凝土表面的污垢、粉刷层。选择混凝土均质且无钢筋处,用取芯机在构件有代表性部位钻取芯样,芯样直径宜在 70mm~100mm。用切割机将钻取芯样分层,每层厚度在 5mm~7mm 左右,研磨至全部通过 0.08mm 筛子,冷却至室温后使用。现场取样拟合出的表观扩散系数可信

度最高,按式 (2) 进行龄期修正后,就可用于实际寿命预测。

自然浸泡法原理简单,容易令人接受,且表观扩散系数比较接近实际情况,可信度高,经修正后可用于实际寿命预测。其缺点在于试验周期漫长,要进行切片、研粉、浸取、电化学滴定、数学拟合等多个步骤,试验过程繁琐,而且无法真正知道混凝土表面的氯离子浓度,检测结果有一定误差。对于氯盐环境下的重要工程,通常要用自然扩散法进行耐久性评估。

3 加速扩散法

加速试验法操作简便,试验时间短,在实践中得到了广泛的应用。常用的加速扩散法有两种:一种是 RCM 法,欧洲 Dura Crete 的建议标准,德国的 ibac-test 及瑞士标准 SIA 262-1 都采用了这种试验模式。另一种是清华大学提出的 NEL 法,在国内应用较多。

3.1 RCM 法^[6]

制作试件时,通常使用 100mm × 300mm 或 150mm × 150mm × 150mm 的试模,制作后立即用塑料薄膜覆盖移至标准养护室,24h 后拆模并浸于标准养护池的水池中。试验前 7d 加工成标准测试试件 (100mm ± 1mm, 高度为 50mm ± 2mm), 继续浸没于水中养护至试验龄期。试件安装前表面应干净,无油污、灰砂和水珠,其直径与高度用游标卡尺测量 (精度 0.1mm), 实验室温度控制在 20 ± 5。RCM 测定仪构造如图 3 所示,将试件装入橡胶筒内,用两个环箍施加扭矩固定,使试件的侧面处于密封状态。将装有试件的橡胶筒装到试验槽中,安好阳极板,在橡胶筒中注入约 300ml 的 0.2mol/L 的 KOH 溶液,使阳性板和试件表面均浸没于溶液中。在试验槽中注入含 5% NaCl 的 0.2mol/L 的 KOH 溶液,直至与橡胶筒中溶液平齐。接通 30V 的直流电源,记录时间,同步测量并联电压,串联电流和电解液温度。试验时间由表 3 确定,溶液温度应精确到 0.2。试验结束时,关闭电源,取出试件,立即在压力实验机上劈成两半。在劈开的试件表面喷涂显色指示剂 (荧光黄溶液),混凝土表面一般变黄,含氯离子部分明显较亮。表面稍干后喷 0.1mol/L 的 AgNO₃ 溶液,不久在含氯与无氯区便呈现不同颜色,沿分界线即可量得氯离子的扩散深度。按图 4 所示方法测定深度 (精确到 mm), 计算各点平均值即为扩散深度。

表3 初始电流与试验时间关系

初始电流 / mA	$I_0 < 5$	5	$I_0 < 10$	10	$I_0 < 30$	30	$I_0 < 60$	60	$I_0 < 120$	120 < I_0
通电时间 / h	168	96	48	24	8	4				

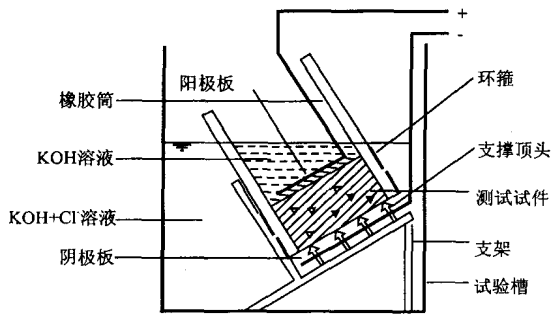


图3 RCM测试仪示意图

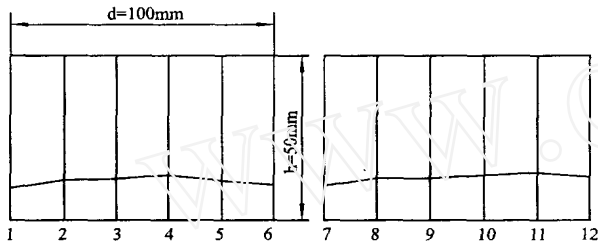


图4 绘制显色分界线

氯离子在混凝土中的扩散系数按下式计算:

$$D_{RCM} = 2.872 \times 10^{-6} \frac{Th(x_d - a \sqrt{x_d})}{t} \quad (4)$$

$$a = 3.338 \times 10^{-3} \sqrt{Th}$$

式中: D_{RCM} 为 RCM 法测定的氯离子扩散系数 (m^2/s); T 为阳极电解初始和最终温度的平均值 (K); h 为试件高度 (m); x_d 为氯离子扩散深度 (m); t 为通电试验时间 (s); 氯离子扩散系数为 3 个试样的平均值。

当试件从实体混凝土结构中钻取时,应先切割成标准尺寸,再在标准养护水池中浸泡 4d,然后才可以进行试验。

RCM 法适用于骨料最大粒径不大于 25mm (一般 20mm) 的构件。对于孔隙率大的混凝土 (如强度小于 C40), 计算氯离子扩散系数时,将会产生高估现象,对于孔隙率小的混凝土 (如强度 > C70), 会产生低估现象,故该法对 C50 ~ C70 的混凝土较为合适,特别是掺硅灰的混凝土^[7]。 D_{RCM} 值也与测试时的龄期有关,但随龄期增长而降低的速率不同于 D_{ap} 。已有少许的室内试验对比说明:早期混凝土的 D_{RCM} 与 D_{ap} 之间有较好的相关性,而且在数值上相当接近^[5],因此实际工程中的混凝土在早期接触氯盐时的表观扩散系数 D_{ap} ,可近似取为 D_{RCM} 值。用实验室测定的 D_{RCM} 按式 (3) 修正后,可利用 Fick 第二定律进行寿命预测。

3.2 NEL 法^[8]

清华大学建立的 NEL 法,实际是饱盐混凝土电导率法。它是将混凝土进行饱盐,使之成为线性元件,然后用 Nernst-Einstein 方程确定混凝土中的氯离子扩散系数。试验步骤如下:

用纯 NaCl 和蒸馏水搅拌配制 4mol/L 的 NaCl 盐溶液,静停 8h 以上备用;将待测混凝土试件 (指定龄期的试件或钻取的芯样),切去表面层 2cm 以避免浮浆层的影响,然后切成 100mm × 100mm × 50mm 或 100mm × 50mm 的试样,上下表面应平整;取其中三块,用千分尺量取试样中心厚度。将试样用配备好的溶液进行真空饱盐,擦去试样侧面盐水,置于夹具中两 50mm 紫铜电极间,用 NEL 型混凝土渗透性电测仪进行量测。混凝土渗透性电测仪可自动调节电压,直接给出该混凝土试样中氯离子

扩散系数 D_{NEL} 值,最终定值为三块试样的平均值。

NEL 法测量时间很短,它可在混凝土饱盐后 5 分钟内完成测量,是现有电测方法中最快的。同时,该法施加电压低,无高压带来的不良影响,所以应用较多。但 NEL 法得到的扩散系数是自由氯离子的扩散系数,由于现阶段对混凝土中自由氯离子与被结合氯离子之间定量关系研究还不是很透彻,所以 D_{NEL} 尚不能用于 Fick 定律,对使用寿命进行评估。 D_{NEL} 值一般用于对混凝土渗透性进行快速评价,为混凝土耐久性设计及检验提供依据。

4 经验公式法

估计扩散系数常用的简单办法是利用实际工程调查和试验得到的经验公式计算。估算普通硅酸盐混凝土 28d 龄期的扩散系数 D_{28} 可参考下式^[9]:

$$D_{28} = 10^{(-12.06 + 2.4W/C)} (m^2/s) \quad (5)$$

其中, W/C 为水胶比。

如掺和料为硅粉,则取其扩散系数为^[9]:

$$D_{SF} = D_{PC} e^{-0.1646SF} \quad (6)$$

式中, D_{PC} 为硅酸盐水泥混凝土的扩散系数,指数内的 SF 为硅粉掺量百分比。

文献[6]也给出了一个经验公式:

$$D_{ap} = \exp(3.56W/B + 3.86RH - 32.36) (mm^2/s) \quad (7)$$

式中, D_{ap} 为氯离子表观扩散系数, RH 为环境相对湿度。

根据美国佛罗里达州对跨海桥调查结果,分析得到下列关系式,估算混凝土在 11 年龄期时扩散系数^[9]:

$$D = 2.046 \times 10^{-13} \times \left(1 + \frac{W/C - 0.32}{0.41 - 0.32}\right) \times \left(1 + \frac{446 - CF}{446 - 390}\right) \times F1 (m^2/s) \quad (8)$$

式中, CF 为胶凝材料用量 (kg/m^3); 如果 $W/C < 0.32$, 则用 0.32; 如果 $CF > 466$, 则用 466; 如粉煤灰或微硅粉或矿渣取代水泥量分别达到 18% ~ 30%、8% ~ 10% 或 70%, 则 $F1 = 1$; 如不用上述掺合料, $F1 = 3$ 。如混凝土龄期超过 11 年, D 还要乘以折减因数; $F2 = (\text{龄期}/11 \text{年})^{-0.7}$ 。

由于混凝土耐久性与施工质量、材料的选择以及环境作用密切相关,而上述因素很难定量描述,且不同工程差别较大,因此上述经验值可靠度不高。只有在缺乏可靠的工程经验类比,也没有条件进行试验时,作为初步估算使用,不能用于实际寿命预测。在混凝土配比设计阶段,也可利用经验公式初步估算混凝土的耐久性。值得注意的是,上述经验公式的回归数据源都是国外试验与工程数据,考虑到我国材料和施工水平与国外的差距,因此 D 值宜比经验公式值取的大一些。

5 结语

(1) 有关确定氯离子在混凝土中扩散系数的方法多种多样,但其测试原理和适用范围有所不同,所获得的扩散系数使用方法也不同,应予合理选择。

(2) 由于水分迁移速度远快于氯离子扩散,因此在不饱和的混凝土中,只有达到平衡状态后水迁移机制停止的情况下,氯离子扩散才重新起主要作用。所以,用作扩散试验的试件都必须是饱和的,或饱水或饱盐。

(3) 目前的方法都或多或少存在缺陷,所获得的扩散系数难以准确预测结构寿命,需进一步完善。

的颗粒数约为 15 %;水泥 X 在大粒径范围的颗粒较少,7.4 μ m ~ 15 μ m 颗粒总量 2.5 %左右,L 在这一粒径范围的颗粒数占 17.3 %,H 在 6.3 μ m ~ 16 μ m 的颗粒比例为 19.5 %,根据坐标图中的数据,可以换算出水泥 H 在 7.4 μ m ~ 15 μ m 范围内颗粒的比例约为 10 %左右。

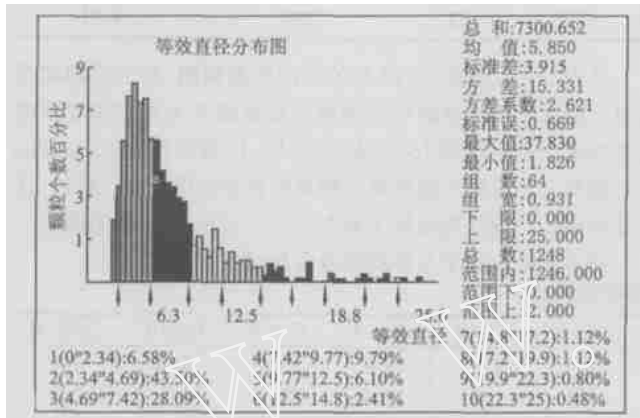


图 9 L 的等效直径分布图

水泥 X 细颗粒较多的特点会引起水化速度加快,使早期消耗的水量增加,增加水泥的流动性经时损失,最终产生与减水剂的适应性问题^[7]。

所以,水泥 X 的细颗粒较多是其与萘系减水剂产生适应性问题的主要原因。

2 适应性问题的机理分析及解决措施

2.1 产生适应性问题的机理

通过提高熟料中的 C_3S 含量并控制其晶型与晶貌,是提高熟料胶凝性的有效手段,普通硅酸盐水泥熟料中 C_3S 含量通常为 50 % ~ 60 %,当超过 60 % 时就认为是高 C_3S 水泥熟料, C_3S 含量的提高改善了水泥的易磨性,如果按照一般粉磨工艺加工高 C_3S 水泥,会引起过粉磨现象^[3]。水泥 X 中 C_3S 含量达到 68.3 %,显然具有更好的易磨性,尽管生产中可以通过提高产量等措施控制其勃氏比表面积、筛余等细度指标达到一般水泥的范围,但易磨性的提高改变了水泥的粒径分布,使细颗粒的比例提高。虽然水泥的凝结时间无明显异常,但较多的细颗粒增加了早期水化消耗的水量,使工作性变差。

2.2 解决适应性问题的措施

在实际应用中,水泥 X 产生与萘系减水剂适应性问题时通常采用了增加减水剂掺量或增加拌和水的解决方法,显然这

是以增加成本或降低性能为代价的。根据问题产生的原因和机理,采用缓凝剂或缓凝型减水剂应当是最有效的解决方式^[8~10]。由于缓凝作用主要针对水泥 X 中细颗粒的水化速度而不是针对萘系减水剂一般由于高温造成的流动性损失,所以缓凝剂的使用具有一定特殊性,具体实验研究通过本文作者另外的论文介绍。

3 结论

3.1 高 C_3S 水泥在萘系减水剂作用下的初始流动性属于正常范围,但经时流动性损失高于一般水泥;

3.2 高 C_3S 水泥产生与萘系减水剂适应性问题的原因是由于其细颗粒比例过高、早期水化消耗了较多的水分造成的, C_3S 含量的提高改善了水泥的易磨性,从而使水泥的细颗粒数量增加;

3.3 解决高 C_3S 水泥与萘系减水剂适应性问题的最有效途径是采用缓凝剂或缓凝型减水剂。

[参考文献]

- [1] 孙希刚,王培铭.高 C_3S 水泥的颗粒组成与性能的关系[J].水泥,2003,(10):10-13.
- [2] 易南概,陈忠新,由世宽.利用 ISO 法检验复合水泥、粉煤灰水泥时固定水灰比引起的思考[J].混凝土,2002,(8):16-18.
- [3] 管宗甫,陈益民,郭随华,等.高 C_3S 水泥熟料的烧成[J].建材发展导向,2002,(2):45-48.
- [4] 廖国胜.聚羧酸系混凝土高性能减水剂的研究[D].武汉:武汉理工大学,硕士论文,2003.3:12.
- [5] 贾道祥.水泥主要特性对水泥与减水剂适应性影响的研究[D].北京:中国建材科学研究院,硕士论文,2002.6.
- [6] 范磊,隋同波,文寨军,等.高贝利特水泥与高效减水剂适应性的研究[J].建材技术与应用,2002,(6):3-7.
- [7] 王玲,张洪涛,姚燕,等.超细复合水泥及其混凝土性能的研究[J].建筑材料学报,2002,(6):103-107.
- [8] 田培.我国混凝土外加剂发展现状[J].混凝土,2002,(3):3-7.
- [9] 刘秉京.高效减水剂与水泥的适应性[J].混凝土,2002,(9):20-25.
- [10] 李崇智.聚羧酸系高效减水剂的研制及其性能[J].混凝土与水泥制品,2002,(2):3-5.

[作者简介] 朱洪波,1965年生人,男,河南驻马店人,博士研究生;马保国,男,教授,博士生导师。

[单位地址] 武汉洪山区珞狮路122号(430070)

[联系电话] 027-87640064;62301281

·上接第14页·

[参考文献]

- [1] 洪乃丰.基础设施腐蚀防护与耐久性问答[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] Caijun Shi. Effect of Mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test[J]. Cement and Concrete Research,2004,34:537-545.
- [3] S. Erdogdu, I. L. Kondratova, T. W. Bremner. Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements[J]. Cement and Concrete Research,2004,34:603-609.
- [4] K. Hong, R. D. Hooton. Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover[J]. Cement and Concrete Research,1999,29:1379-1386.
- [5] 中国工程院土木水利与建筑学部等.混凝土结构与耐久性设计与施工指南[M].北京:中国建筑工业出版社,2004.

- [6] 张誉,蒋利学,等.混凝土结构与耐久性概论[M].上海:上海科学技术出版社,2003:155-159.
- [7] 路新瀛,张华新,王晓睿.混凝土渗透性电测方法评述[J].混凝土与水泥制品,2003,(4):7-9.
- [8] 李翠玲,路新瀛,张海霞.确定氯离子在水泥基材料中扩散系数的快速试验方法[J].工业建筑,1998,28(6):85-88.
- [9] 赵筠.钢筋混凝土结构的工作寿命设计——针对氯盐污染环境[J].混凝土,2004,(1):1-15.
- [10] 路新瀛,王晓睿,张华新. ASTM C1202 试验方法简析[J].工业建筑,2004,34(4):89-91.

[作者简介] 陈伟,男,硕士。

[单位地址] 南京市海福巷1号研究生3队(210007)

[联系电话] 13357811572