

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2009.04.010

现场海洋区域环境中混凝土的 Cl^- 扩散特性

吴庆令¹, 余红发¹, 王甲春^{1,2}, 梁丽敏¹

(1. 南京航空航天大学航空宇航学院, 江苏 南京 210016; 2. 厦门理工学院建筑工程系, 福建 厦门 361024)

摘要:对普通混凝土(OPC)和高性能混凝土(HPC)进行了现场海洋暴露试验,并根据自然扩散法的原理,通过分层取样和化学分析方法测定了海洋大气区、潮汐区和水下区混凝土的总 Cl^- 质量分数和自由 Cl^- 质量分数,研究了 OPC 与 HPC 在现场海洋区域环境中的 Cl^- 扩散规律、 Cl^- 结合能力和表面 Cl^- 质量分数随暴露时间的变化规律.试验结果表明:混凝土的自由 Cl^- 质量分数随着扩散深度的增加而递减,两者呈二次函数关系;混凝土的总 Cl^- 质量分数与自由 Cl^- 质量分数具有很好的线性关系.

关键词:普通混凝土;高性能混凝土;海洋环境;暴露试验;氯离子;扩散行为;结合能力

中图分类号: TU528 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1980(2009)04-0410-05

近年来我国沿海大量规划和建造采油平台、码头、防波堤、海上大桥等重大混凝土结构物,这些海洋环境中的钢筋混凝土结构物通常因冻融循环和干湿交替的频繁作用以及风暴引起的海浪冲击和使用环境的劣化直接危害到其耐久性^[1-2],其中因 Cl^- 扩散导致的混凝土内部钢筋锈蚀是影响混凝土结构耐久性的最关键因素之一.根据腐蚀劣化程度的不同,海洋区域环境可分为水下区、潮汐区、浪溅区和大气区 4 个区域.潮汐区和浪溅区是腐蚀劣化最为严重的区域,这是因为海工结构物在涨潮时被海浪溅湿或淹没,落潮时水分蒸发干燥,混凝土表层孔隙液中的 Cl^- 质量分数增大,并不断向混凝土内扩散,使钢筋周围孔隙液的 Cl^- 质量分数较易增大到破坏钢筋钝化膜的临界 Cl^- 质量分数^[3].

过去几十年,国内外海工结构物因 Cl^- 侵蚀破坏导致其使用寿命大大缩短的工程数不胜数.我国几乎所有的海工结构物都是短命的,其使用年限多数为 30~40 a,寿命最短的不到 10 a,有的甚至使用 1 a 就需要修补.因而,基于现场海洋区域环境混凝土暴露试验,研究混凝土在海洋环境中的抗 Cl^- 渗透性能,已经成为国内外学术界的研究热点问题.笔者在环境气候条件比较恶劣(冬寒夏热,冬季常结冰,平均潮差为 2~3 m,盐度高达 3.3%)的渤海湾设立了现场试验暴露站,实地进行了普通混凝土(ordinary performance concrete, OPC)和高性能混凝土(high performance concrete, HPC)试件的海洋暴露试验,并根据自然扩散法的原理,采用分层取样和化学分析方法,考虑到存放于海洋浪溅区的混凝土试件容易丢失,重点探讨了海洋大气区、潮汐区和水下区 OPC 和 HPC 中 Cl^- 的扩散行为.

1 试件制备与试验方法

1.1 试验材料及基本性能

试验采用青海水泥股份有限公司生产的 P.O 32.5 水泥和 P.I 52.5 水泥,性能指标符合 GB175—1999《硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥》^[4]的要求,其物理力学性能见表 1.矿物掺合料有:青海桥头电厂产的 II 级粉煤灰(FA),细度为 45 μm 方孔筛筛余不大于 20%,含水量为 0.4%,青海山川铁合金有限公司产的硅灰(SF).FA 和 SF 中各化学成分的质量分数以及 FA 和 SF 的烧失量如表 2 所示.细骨料采用西宁北川河产河沙(细度模数为 2.9 的中沙),表观密度和堆积密度分别为 2 730 kg/m^3 和 1 585 kg/m^3 ,属于 II 区级配.粗骨料为西宁市北川河产的粒径为 5~20 mm 花岗岩碎石,连续级配,级配良好.外加剂为 FDN 型萘系高效减水剂,棕褐色粉末,

收稿日期:2008-08-13

基金项目:中国博士后科学基金(20060400284);江苏省博士后科研资助计划(0602018B);江苏省自然科学基金(BK2005216)

作者简介:吴庆令(1981—)男,浙江温州人,博士研究生,主要从事海工混凝土结构的耐久性研究.

减水率达 20% 以上, Na_2SO_4 的质量分数小于 5%, Cl^- 的质量分数小于 0.01%。试验用水为饮用水。

表 1 水泥的物理力学性能

Table 1 Physical and mechanical properties of cement										
水泥 品种	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	80 μm 方孔 标准筛筛余/%	SO ₃ 的 质量分数/%	MgO的 质量分数/%	烧失量/ %	不溶物的 质量分数/%	抗压强度/MPa		抗折强度/MPa	
							3 d	28 d	3 d	28 d
P.O 32.5		4.6	2.10	2.74	1.27		16.0	42.0	4.2	7.8
P.I 52.5	360		1.84	2.80	0.80	0.61	26.0	58.4	5.5	8.8

表 2 FA 和 SF 中各化学成分的质量分数以及烧失量

Table 2 Chemical compositions and losses on ignition of silica fume and fly ash										%
品种	各化学成分的质量分数									烧失量
	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	H_2O	SO_3	
SF	90.00	0.30	0.30	0.40	0.80	0.70	0.90	0.70		4.00
FA	52.68	8.01		33.42	3.68	1.21			0.66	2.51

试验设计了强度等级 C30 的 OPC 与强度等级 C80 的 HPC, 参照 GB/T50081—2002《普通混凝土力学性能试验方法标准》^[5], 制备 100 mm × 100 mm × 100 mm 的试件, 其配合比和物理力学性能见表 3。

表 3 混凝土配合比及物理力学性能

Table 3 Mixed proportions and physical and mechanical properties of concrete												
试件	水胶比	混凝土材料用量/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)							坍落度/ mm	抗压强度/ MPa		
		水泥	粉煤灰	硅灰	砂	石	减水剂	水		3 d	7 d	28 d
OPC	0.48	419			530	1234		200	40	20.3	31.6	40.9
HPC	0.25	435	87	58	670	1070	9.8	145	40	48.0	60.7	81.3

1.2 试验方法

1.2.1 混凝土的成型养护与现场暴露

采用机械搅拌、振动成型 100 mm × 100 mm × 100 mm 的混凝土立方体试件, 次日拆模后移入温度(20 ± 3)℃、相对湿度达 95% 以上的混凝土标准养护室, 进行 28 d 的标准养护。混凝土试件经过 28 d 的标准养护后, 运至渤海湾的混凝土暴露试验站, 在现场海洋区域环境中进行海洋大气区、海洋潮汐区和水下区的现场暴露试验。在每个暴露区域中, 每组配比安放 12 块试件。试件的暴露时间 t_e 分别为 102 d, 199 d, 369 d 和 564 d, 在每个暴露时间点分别取 3 块试件运回试验室进行试验。

1.2.2 取样方法

为了测定混凝土中自由 Cl^- 质量分数, 通过将混凝土碾成粉末用水萃的萃取溶液(萃取法)来分析。首先采用分层取样法对混凝土试件进行分层切割, 然后收集不同切割深度的粉末样品。切割机为苏州百得电动工具有限公司生产的 DW861 型, 锯片厚度为 1.8 mm。试件的切割深度依次为 0 ~ 5 mm, 6 ~ 10 mm, 11 ~ 15 mm, 16 ~ 20 mm, 21 ~ 25 mm, 26 ~ 30 mm 和 31 ~ 35 mm, 保证每层混凝土试件中收集约 5 g 的样品, 并用孔径 0.16 mm 的方孔筛过筛。

1.2.3 化学分析方法

混凝土的总 Cl^- 质量分数 w_t 采用酸溶萃取法, 自由 Cl^- 质量分数 w_f 采用水溶萃取法, 其详细的操作步骤与分析步骤主要按 JTJ270—1998《水运工程混凝土试验规程》^[6]进行。

1.3 试验数据处理方法

1.3.1 混凝土的 Cl^- 结合能力 R

Tuutti^[7]发现, 在低的 w_f 范围内, 混凝土中的结合 Cl^- 质量分数 w_b 与 w_f 之间的关系以线性吸附为主。由于总 Cl^- 质量分数 $w_t = w_b + w_f$, 因此 w_t 与 w_f 也呈线性关系, 其关系式为

$$w_t = kw_f$$

(1)

式中 k 为线性吸附系数。采用 Nilsson 等^[8]提出的 Cl^- 结合能力的定义

$$R = \frac{\partial w_b}{\partial w_f} = k - 1$$

(2)

由式(2)可知 Cl^- 结合能力 R 为常数.

1.3.2 表面 Cl^- 质量分数 w_s

根据 Cl^- 扩散理论分析, w_s 应该是 $x = 0$ 时“表面混凝土” Cl^- 质量分数,不能直接测定. 因为表面 w_f 不可测,所以只能根据实测的 w_f 与扩散深度 h 之间的关系拟合出 w_s 值. 本文采用回归拟合方法,在得到 w_f 与 x 的回归关系式后,令 $x = 0$ 求得 w_s .

2 试验结果分析

2.1 不同海洋区域环境中 w_f 与 h 的关系

不同海洋区域环境中混凝土试件暴露 199 d 后 w_f 与 h 的关系如图 1 所示. 从图 1 可以看出, w_f 随着 h 的增加而递减,两者呈二次函数关系. 通过拟合回归分析,可得到二次函数回归方程. 令 $x = 0$ 即可求得 w_s . 由上述分析可知,加大钢筋保护层厚度可显著提高防止钢筋锈蚀的效果,保护层越厚,钢筋处的 w_f 越低,从而也就能保证 w_f 低于诱发钢筋锈蚀的临界 Cl^- 质量分数 w_{cr} ,这将会大大延长海工混凝土的使用寿命.

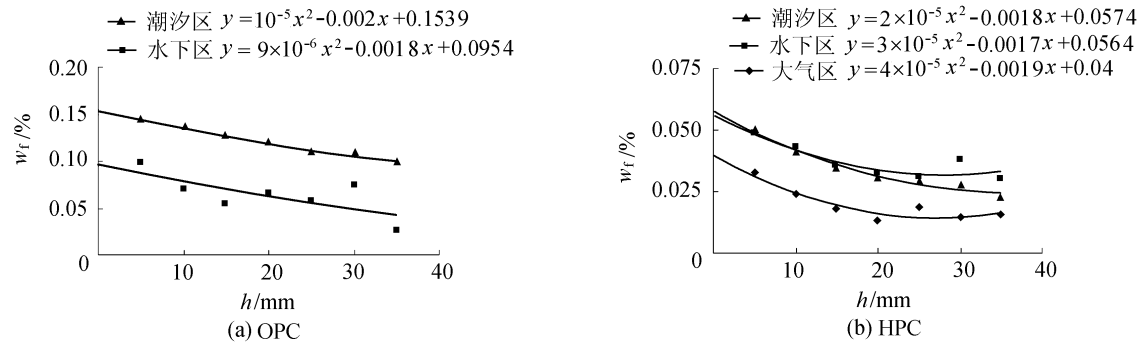


图 1 不同海洋区域环境中 w_f 与 h 的关系

Fig. 1 Relationship between w_f and h of specimens after 199 d of exposure in different marine regional environments

现场海洋区域环境中的 OPC 与 HPC,其内部 w_f 有很大的差别. OPC 内部 w_f 的分布规律是 $w_{f\text{潮汐区}} > w_{f\text{水下区}}$,HPC 内部 w_f 的分布规律与 h 有关,浅表层混凝土($h < 15\text{ mm}$) w_f 的分布规律是 $w_{f\text{潮汐区}} \approx w_{f\text{水下区}} > w_{f\text{大气区}}$,内部混凝土($h > 15\text{ mm}$) w_f 的分布规律是 $w_{f\text{水下区}} > w_{f\text{潮汐区}} > w_{f\text{大气区}}$. 因此,在海洋混凝土结构的耐久性设计时,OPC 应关注潮汐区的 Cl^- 扩散行为,而 HPC 则更应关注水下区的 Cl^- 扩散行为.

2.2 不同暴露时间下 w_f 与 h 的关系

不同暴露时间下混凝土试件 w_f 与 h 关系如图 2 所示. 由图 2 可见:除 OPC 的少量数据存在误差以外,总体上 w_f 随 t_e 的增加而增加. 在相同的 h 下,暴露在海洋环境中的 OPC 的 w_f 明显比 HPC 大,前者为后者的 2~4 倍. 因为较低的水胶比以及硅灰和粉煤灰的微集料填充效应和火山灰效应改善了 HPC 的孔结构和界面结构,使连通毛细孔减少,孔隙率下降,孔半径减小,所以混凝土的抗 Cl^- 扩散渗透能力有所提高^[9]. 虽然本研究的短期暴露试验与长期暴露试验(5~10 a)相比有其局限性,但亦可见其一般规律. 从长期耐久性考虑,HPC 的孔隙率更小,孔结构更致密,HPC 具有优异的抗海洋环境腐蚀性.

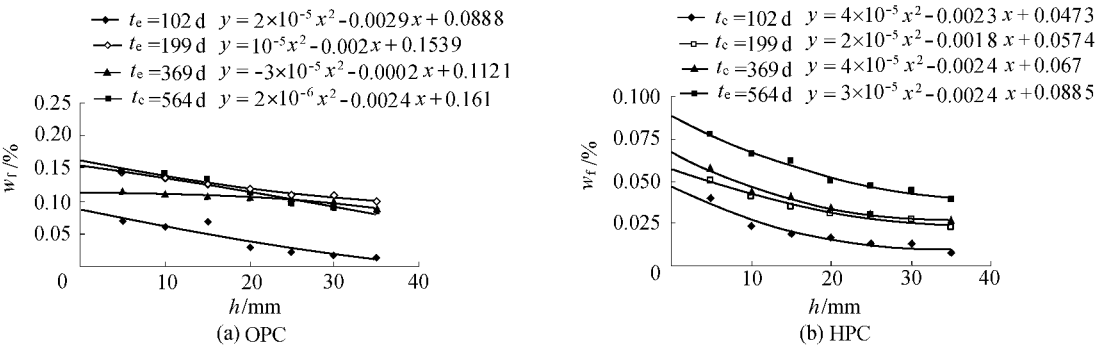


图 2 不同暴露时间下 w_f 与 h 的关系

Fig. 2 Relationship among w_f , h and t_e different exposure time

2.3 混凝土的 Cl^- 结合能力 R

暴露在现场海洋区域环境中的 OPC 和 HPC 试件 w_t 与 w_f 之间的关系如图 3 所示.混凝土的 Cl^- 结合能力参数 R 与回归的相关系数 r 如表 4 所示.由图 3 和表 4 可见,在海洋氯盐环境下,混凝土的 w_t 与 w_f 之间具有很好的线性关系.

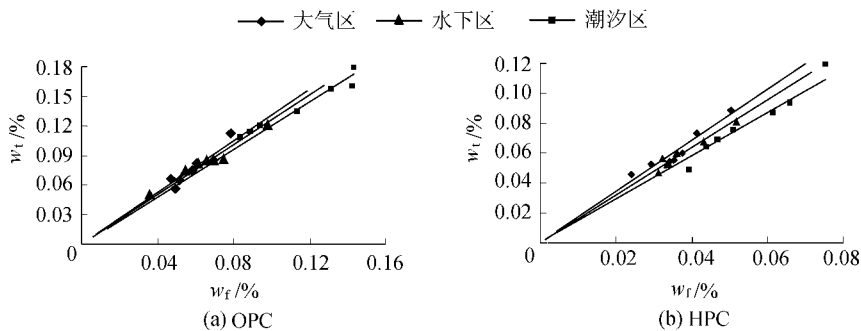


图 3 OPC 和 HPC 试件 w_t 与 w_f 的关系
Fig. 3 Relationship between w_t and w_f of OPC and HPC specimens

表 4 混凝土的 Cl^- 结合能力参数与回归的相关系数

试件	大气区			水下区			潮汐区		
	k	R	r	k	R	r	k	R	r
OPC	1.308 8	0.308 8	0.900 2	1.258 4	0.258 4	0.940 8	1.209 3	0.209 3	0.927 6
HPC	1.704 6	0.704 6	0.925 7	1.590 7	0.590 7	0.936 5	1.454 2	0.454 2	0.943 8

由拟合回归结果可知,OPC 的 $k = 1.20 \sim 1.30$,HPC 的 $k = 1.45 \sim 1.70$,此 k 值大于文献 [10] 得到的 k 值.这与试验暴露时间的长短有关,随着暴露时间的增加, k 值逐渐降低直至恒定.由表 4 回归分析结果可以发现,在现场海洋区域环境中,混凝土的 Cl^- 结合能力 R 具有以下规律:(a)HPC 的 R 大于 OPC 的 R ,其主要原因是掺加硅灰和粉煤灰提高了 HPC 的 Cl^- 结合能力.(b)大气区的 R 大于水下区的 R ,水下区的 R 又大于潮汐区的 R ,HPC 和 OPC 在大气区、水下区、潮汐区的 R 分别为 0.70 和 0.31,0.59 和 0.26,0.45 和 0.21,前者比后者高 1.14~1.36 倍.

2.4 w_s 与 t_e 的关系

w_s 反映了混凝土表面对环境 Cl^- 质量分数作用的响应. w_s 并非一成不变,而是一个逐步累积的过程.关于 w_s 与 t_e 的关系,Amey 等^[11]建议用线性函数和幂函数来表示,Kassir 等^[12]根据试验得到了指数函数的关系.这些函数关系为确定现场海洋环境中混凝土表面 Cl^- 质量分数随时间和空间的变化规律提供了计算模型.

图 4 所示为本次试验得到的混凝土表面 Cl^- 质量分数随暴露时间的变化趋势.由图 4 拟合结果可知,潮汐区和大气区满足对数函数关系,水下区满足二次函数关系.这与文献 [11-12] 中提到的计算模型有所区别,主要原因是 w_s 不仅与现场海洋的区域环境因素相关,而且 w_s 的累积过程受到众多随机因素的影响而具有随机变量的特征,不同区域环境中 w_s 的概率分布模型也不相同.

3 结 论

- a. 现场海洋区域环境中混凝土的自由 Cl^- 质量分数随着扩散深度的增加而递减,两者呈二次函数关系.
- b. 混凝土的总 Cl^- 质量分数与自由 Cl^- 质量分数具有很好的线性关系.在现场海洋区域环境中,混凝土的

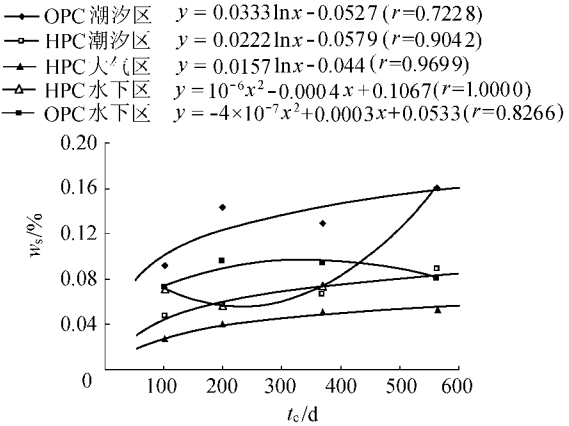


图 4 w_s 与 t_e 的关系
Fig. 4 Relationship between w_s and t_e

Cl^- 结合能力最大的是大气区,其次是水下区,最小的是潮汐区。

c. 在现场海洋区域环境的暴露过程中,混凝土的表面 Cl^- 质量分数是一个逐步累积的过程,潮汐区 and 大气区满足对数函数关系,水下区满足二次函数关系。

d. 由于短期暴露试验结果与长期暴露试验结果存在一些差异,基于现场海洋区域环境的混凝土 Cl^- 随暴露时间的扩散行为及其变化规律仍需进一步探究。

参考文献:

- [1] 何世钦. 氯离子环境下钢筋混凝土构件耐久性能试验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- [2] 吴瑾, 吴胜兴. 海洋环境下混凝土中钢筋表面氯离子质量分数的随机模型[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2004, 32(1): 38-41.
- [3] 葛燕, 朱锡昶. 氯化物环境钢筋混凝土的腐蚀和牺牲阳极保护[J]. 水利水电科技进展, 2005, 25(4): 67-70.
- [4] GB175—1999, 硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥[S].
- [5] GB/T50081—2002, 普通混凝土力学性能试验方法标准[S].
- [6] JTJ270—1998, 水运工程混凝土试验规程[S].
- [7] TUUTTI K. Corrosion of steel in concrete[R]. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Institute, 1982.
- [8] NILSSON L O, MASSAT M, TANG L. The effect of non-linear chloride binding on the prediction of chloride penetration into concrete structures[C]//Durability of Concrete. [S.l.]: American Concrete Institute, 1994: 469-486.
- [9] 姚燕, 王玲, 田培. 高性能混凝土[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 12-45.
- [10] MOHAMMED T U, HAMADA H. Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1487-1490.
- [11] AMEY S L, JOHNSON D A, MILTENBERGER M A, et al. Predicting the service life of concrete marine structures: an environmental methodology[J]. ACI Structure J, 1998, 95(1): 27-36.
- [12] KASSIR M K, GHOSN M. Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge deck[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(1): 139-143.

Chloride ion diffusion characteristics of concrete in field marine regional environment

WU Qing-ling¹, YU Hong-fa¹, WANG Jia-chun^{1,2}, LIANG Li-min¹

(1. College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Department of Architecture Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Field exposure tests on ordinary performance concrete (OPC) and high performance concrete (HPC) were carried out. Based on the principle of the natural diffusion method, the stratified sampling and chemical analysis methods were employed to investigate total and free chloride ion mass fractions of the concrete in the marine atmospheric, tidal and submerged zones. The chloride ion diffusion law, the chloride ion binding capacity and the variation of the surface chloride ion mass fraction with exposure time of OPC and HPC in regional marine environments were studied. The test results show that the free chloride ion mass fraction decreases with the increase of the diffusion depth, and a quadratic function relationship between them is displayed. The total and free chloride ion mass fractions have a good linear relationship.

Key words: ordinary performance concrete; high performance concrete; marine environment; exposure test; chloride ion; diffusion behavior; binding capacity