DOI:10.11705/j.issn.1672-643X.2018.01.34

混凝土中硫酸根离子扩散系数劣化效应研究

马晏骏，陈党生，孙忠民，丁凯伦
(上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093)

摘　要： 鉴于硫酸根离子在扩散过程中会与混凝土材料的水化产物发生化学反应，在扩散方程中引入关于扩散系数的化学反应劣化效应系数，建立了考虑化学反应因素影响的混凝土硫酸根粒子扩散确定性理论模型。该模型解决了 Fick 第二定理在混凝土中的适应性问题，通过与实验结果进行比较，验证了确定性理论模型可以较好地预测硫酸根离子浓度均值。考虑到混凝土材料在其形成之初的微孔洞、微裂缝等初始缺陷具有随机性，采用高斯随机分布来描述初始扩散系数，研究建立了考虑化学反应因素影响的混凝土硫酸根离子扩散随机性理论模型。通过与实验值对比，验证了随机性理论模型能够较好地预测出硫酸根离子浓度的分布范围。

关键词： 混凝土；硫酸根离子扩散系数；化学反应；劣化效应系数；确定性理论模型；随机性理论模型
中图分类号： TU528.01　　**文献标识码：** A　　**文章编号：** 1672-643X(2018)01-0198-05

Research on the degradation effect of sulfate ion diffusion coefficient in concrete

MA Yanjun, CHEN Dangsheng, SUN Zhongmin, DING Kailun
(*School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai* 200093, *China*)

Abstract: As the sulfate ions react with the hydration products of concrete material in the diffusion process, the coefficient of chemical reaction degradation effect of diffusion coefficient is introduced to the equation of diffusion and the deterministic theory model of sulfate ion diffusion is established based on influencing factor of chemical reaction being taken into consideration. Compared with the test result, the present model can be used to predict the mean value of sulfate ion concentration and it solves the problem of adaptability of Fick's second law of diffusion in concrete. Considering the micro holes with randomness at the beginning of the formation of concrete material, the Gaussian random distribution was used to describe the initial diffusion coefficient and the stochastic theory model of sulfate ion diffusion is established considering the influencing factor of chemical reaction. Compared with the test result, the present model can be used to predict the range of sulfate ion concentration.

Key words: concrete; sulfate ion diffusion coefficient; chemical reaction; degradation coefficient; deterministic theory of model; stochastic theory of model

1　研究背景

在混凝土被硫酸盐腐蚀过程中，硫酸根离子与混凝土材料的水化产物发生化学反应造成混凝土内缺陷变化，决定了混凝土硫酸根离子扩散具有时变性，通常体现在混凝土中硫酸根离子扩散系数随着时间的变化而变化。

Tumidajski 等[1]利用 Fick 第二定律建立了硫酸根离子浓度及扩散深度随时间变化的关系理论模型；Gospodinov 等[2]提出了通过混凝土的抗压强度和空隙率来确定硫酸根离子在混凝土中扩散程度的方法；赵顺波等[3]考虑了混凝土硫酸根离子的吸收能力对混凝土硫酸根离子扩散系数的影响，结合实验建立了混凝土硫酸根离子浓度预测模型；梁咏宁等[4]通过实验提出了不同水灰比下扩散系数随腐蚀时间变化经验公式；徐惠[5]考虑了混凝土的水胶比、溶液腐蚀浓度、养护时间和应力比的综合影响，给出了硫酸盐在混凝土中的有效扩散系数的计算公式。关于描述化学产物如何影响硫酸根离子的扩散过程的研究相对较少。

收稿日期：2017-10-12；　修回日期：2017-11-18
基金项目：国家自然科学基金项目(51679140)
作者简介：马晏骏(1991-)，男，湖北十堰人，在读硕士研究生，研究方向为混凝土材料耐久性。

另外,由于混凝土材料是一种非均匀性材料,虽然文献[6－10]基于 Fick 第二定律对混凝土硫酸根离子扩散模型进行了修正,但上述研究都是建立于假定混凝土中的孔隙分布是均匀的基础上,因此,需要进一步考虑随机因素的影响。

本文综合考虑了化学腐蚀产物和混凝土材料的非均匀性对扩散的影响,引入扩散系数的化学反应劣化效应系数,分别研究建立混凝土硫酸根离子的确定性扩散理论模型和随机性扩散理论模型。

2　实　验

2.1　实验设计

试样为 100 mm×100 mm×100 mm 的细石混凝土,水泥为上海建筑材料集团水泥厂生产的 425 号硅酸盐水泥,细骨料为天然河砂,细度模数为 3.0,粗骨料为 5～10 mm 连续级配的碎石。具体配合比见表 1。

表 1　混凝土配合比设计　kg/m^3

水泥	水	砂	砾石	水灰比 w/c
573	172	653	1021	0.30
533	187	674	1057	0.35
513	205	589	1094	0.40
456	205	609	1131	0.45
410	205	625	1160	0.50

2.2　试样成型及实验步骤

试样成型 24 h 后脱模,标准条件养护 28 d 后取出晾干,选择其中一面为工作面,其他 5 个面用环氧树脂密封。将密封好的试件工作面朝上浸泡在浓度为 10% 的硫酸钠溶液中,保证液面高出试件顶面至少 10 mm,并且每 20 d 更换新溶液。在腐蚀龄期分别为 1、3、5、7 和 9 个月时,用钻头直径为 30 mm 的钻孔机在混凝土试件工作面正中心取深度为 0～4、4～8、8～12、12～16、16～20 mm 5 个深度层混凝土粉样,并用孔径为 0.63 mm 的方孔筛过筛。同一水灰比下的 5 个试件平行取样,同一水灰比下同一深度层上的 5 个试件粉末作为该层的代表样品,对上述样品按照中华人民共和国国家标准制盐工业通用实验进行处理[11],并分析样品中硫酸根离子的含量。用上述方法测得的同一水胶比下同一深度层上的 5 个试件粉末的硫酸根离子的含量取平均值,作为该深度层上硫酸根离子含量的平均值。

3　实验结果分析

混凝土中硫酸根离子一维扩散分析理论通常以 Fick 第二定律为基础:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_t \frac{\partial c^2}{\partial x} \qquad (1)$$

方程(1) 的初始条件为 $t = 0, x > 0$ 时, $c = c_0$; 边界条件为 $x = 0, t > 0$ 时, $c = c_s$。在此初始和边界条件下,解方程(1) 可得:

$$D_t = \frac{1}{t}\left[\frac{x}{2\ \mathrm{erf}^{-1}\left(1 - \frac{c(x,t) - c_0}{c_s - c_0}\right)}\right]^2 \qquad (2)$$

式中: $c_0 = 0$; $c_s = 6.76\%$; $c(x,t)$ 为任意腐蚀时间内任意截面硫酸根离子浓度,%; t 为腐蚀时间,s; x 为截面到暴露面的距离,mm; D_t 为 t 时刻的扩散系数, mm^2/s; erf 为误差函数。

将实验测得的不同腐蚀时间下混凝土工作面上 0～4 mm 深度层上硫酸根离子含量的平均值 $c(x,t)$,代入公式(2)可以求得混凝土硫酸根离子的扩散系数的平均值随着腐蚀龄期变化规律,见图 1。

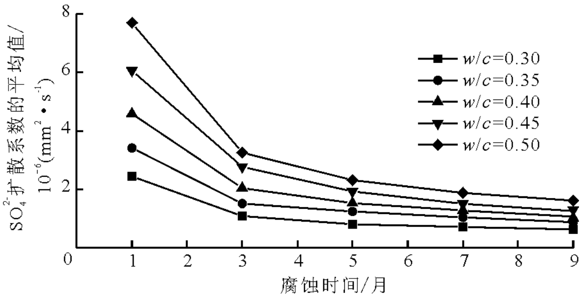
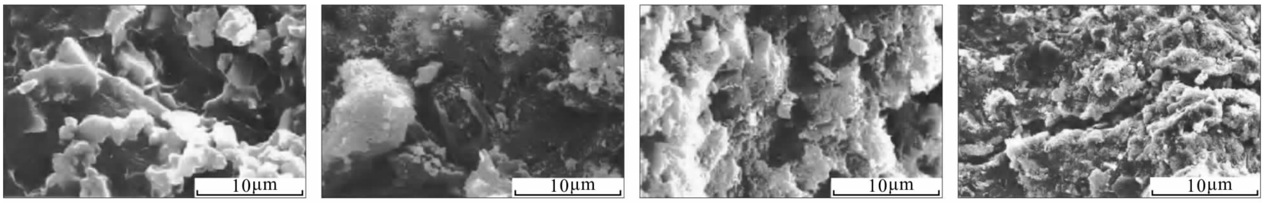


图 1　SO_4^{2-} 扩散系数平均值变化规律

由图 1 可知混凝土硫酸根离子的扩散系数的平均值随着腐蚀龄期的增加而减小,下面结合硫酸根离子腐蚀过程中混凝的微观结构变化对该现象加以分析。

梁咏宁等[12] 通过扫描电镜(Scanning Electron Microscope,SEM)试验,观察浸泡于浓度为 10% 的硫酸钠溶液中混凝土试样,图 2 为观察到的 SO_4^{2-} 不同腐蚀龄期的混凝土 SEM 照片。从图 2 中可看到,当未受到硫酸根离子腐蚀时,混凝材料内部有大量的初始孔隙,腐蚀时间为 3 个月时在孔隙中能看到少量的针状钙矾石和块状石膏结晶积聚,当腐蚀到 6 个月时孔隙中有大量的石膏晶体。

上述现象表明,酸根离子向混凝土内部扩散的过程中与混凝土材料水化产物发生化学反应生成钙矾石、石膏等晶体,随着腐蚀龄期的增加,腐蚀产物结晶会在孔隙中累积,使得混凝土的孔径分布向小孔方向移动。因此,硫酸根离子的扩散系数会随着腐蚀龄期的增加而减小。



（a）原始样本　（b）腐蚀3个月　（c）腐蚀6个月　（d）腐蚀6个月贯通裂缝

图 2　SO_4^{2-} 不同腐蚀龄期混凝土 SEM 照片

4　扩散理论模型

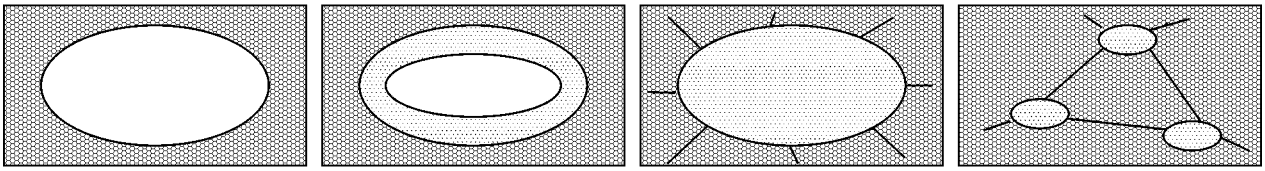
4.1　扩散确定性理论模型

为了描述腐蚀产物对混凝土硫酸根离子扩散系数的影响,参照类似于损伤力学中定义损伤变量的方法,引进一个关于扩散系数的化学反应劣化效应系数 K_{che}。

在混凝土硫酸根离子侵蚀膨胀密实阶段(见图 3(a)、3(b)),其初始的空隙横截面积为 A_0。由于化学反应生成的腐蚀产物使截面的一部分被腐蚀产物填充,设被填充的面积用 A_{che} 表示。当把混凝土当成均匀性材料时,可以假设初始状态下的微孔隙在混凝土各个方向均匀分布且所有孔隙大小相同。因此,可定义扩散系数的化学反应劣化效应系数为:

$$K_{che} = \frac{A_{che}}{A_0} \tag{3}$$

由公式(3)可知,在腐蚀初期混凝土内部的水化产物还没有与硫酸根离子发生化学反应或者由于腐蚀时间太短没有生成腐蚀填充产物,此时 $K_{che} = 0$。随着腐蚀龄期的增加,腐蚀产物的填充面积 A_{che} 不断增加,$K_{che} \to 1$。因此在混凝土硫酸根离子侵蚀膨胀密实阶段 K_{che} 介于 0 ~ 1。



（a）初始状态　（b）腐蚀产物填充孔隙　（c）出现微裂缝　（d）出现贯通裂缝

图 3　硫酸根离子侵蚀过程

当空隙被填满以后,由于化学反应的持续进行,多余的产物会对孔隙壁产生挤压作用,造成混凝土内部孔隙产生开裂,此时进入混凝土硫酸根离子侵蚀膨胀开裂阶段(见图 3(c)、3(d))。在该阶段由于有新的裂缝,初始扩散通道的面积变为 eA_0,其中 e 为初始扩散通道的放大系数($e \geqslant 1$)。

在膨胀密实阶段,设 t_0 时刻,混凝土内部孔隙的初始截面 A_0 为硫酸根离子的初始扩散通道,此时对应的扩散系数为 D_0,由于化学反应产生的腐蚀产物的填充作用,腐蚀龄期为 t 时硫酸根离子的扩散通道变为 $A_0 - A_{che}$,t 时刻的扩散系数 D_t 可表示为:

$$\frac{D_t}{D_0} = \frac{A_0 - A_{che}}{A_0} = 1 - K_{che} \tag{4}$$

在膨胀开裂阶段,t 时刻对应的扩散通道面积为 $eA_0 - A_{che}$,该阶段的扩散系数 D_t 可表示为:

$$\frac{D_t}{D_0} = \frac{eA_0 - A_{che}}{A_0} = e - K_{che} \tag{5}$$

引入扩散系数的化学反应劣化效应系数之初,便提出了混凝土材料是一种均匀性材料的基本前提条件,在这种基本假设前提下混凝土硫酸根离子的初始扩散系数 D_0 是一个确定性变量,可表示为 $\overline{D}_0$。由公式(5)可得考虑化学反应因数影响的确定性扩散系数 $\overline{D}_t$ 的一般表达形:

$$\overline{D}_t = (e - K_{che})\overline{D}_0 \tag{6}$$

其中,在膨胀密实阶段由于没有受到膨胀开裂的影响,此时 $e = 1$。随着腐蚀反应的持续进入膨胀开裂阶段,此时 $e > 1$。将公式(6)代入公式(1),能够导出考虑化学反应因素影响的硫酸根离子确定性扩散新方程:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (e - K_{che})\overline{D}_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7}$$

方程(7)的初始条件和边界条件同方程(1),在此初始和边界条件下,解得混凝土硫酸根离子扩散的确定性理论模型如下:

$$\bar{c} = c_0 + (c_s - c_0)\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(e - K_{che})\overline{D}_0 t}}\right)\right] \tag{8}$$

式中:$\bar{c}$ 为 t 时刻距离混凝土表面 x 处的硫酸根离子

平均浓度，%；c_0 为混凝土内初始硫酸根离子浓度，%；c_s 为混凝土暴露表面的硫酸根离子浓度，%，一般认为与暴露环境介质的硫酸根离子浓度相当；x 为距离混凝土表面的距离，mm；e 为初始扩散通道的放大系数，$e \geqslant 1$；K_{che} 是扩散系数的化学反应劣化效应系数；$\overline{D}_0$ 是 t_0 时刻混凝土硫酸根离子扩散系数，mm^2/s；t 是混凝土结构暴露于硫酸根粒子环境中的时间，s；erf 为误差函数。

4.2　扩散随机性理论模型

扩散的确定性理论模型是建立在假定混凝土材料为均匀性材料的基础上。但是在实际情况中，混凝土材料是一种典型的非均匀性材料，文献[13]认为混凝土材料在其形成之初就具有随机分布的微孔洞、微裂缝等初始缺陷。文献[12]中通过扫描电镜实验（SEM）观察浸泡于10%的硫酸钠溶液中 6 个月时的试件，局部可见贯通的裂缝（见图 2(d)）。

上述研究充分说明了硫酸根离子在混凝土中的初始扩散通道 A_0，无论是在初始状态还是后续的开裂演化都不可避免的具有随机性。因此，D_0 和 D_t 均是随机变量，此时考虑化学反应因素影响的随机性扩散系数 D_t 可表示为：

$$D_t = (e - K_{che}) D_0 \tag{9}$$

在建立混凝土硫酸根离子扩散的随机性理论模型之初，参考杨绿峰等[14] 将 D_0 当作一个高斯随机分布，其中均值为 $\overline{D}_0$，标准差为 σ，当 D_0 服从高斯分布时，其取值在区间$[\overline{D}_0 - 1.96\sigma, \overline{D}_0 + 1.96\sigma]$ 上的概率为95%[15-16]，由此可导出考虑化学反应因素影响的硫酸根离子随性性扩散新方程：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (e - K_{che})(\overline{D}_0 \pm 1.96\sigma)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{10}$$

方程(10) 的初始和边界条件同方式(1)，在此初始和边界条件下，解得混凝土硫酸根离子随机性扩散模型如下：

$$c = c_0 + (c_s - c_0) \cdot \left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{(e - K_{che})(\overline{D}_0 \pm 1.96\sigma)t}}\right)\right] \tag{11}$$

5　扩散理论模型讨论

5.1　理论模型中 $\overline{D}_0$ 和 K_{che} 的取值

梁咏宁等在文献[4]中根据实验拟合得到不同水灰比下，扩散系数随腐蚀时间变化的经验公式：

$$D = (18.9w/c - 3.08)T^{-0.72} \times 10^{-6} \tag{12}$$

式中：D 是硫酸根离子的扩散系数，mm^2/s；w/c 是混凝土的水灰比；T 是腐蚀时间，月。

当不考虑膨胀开裂的影响时($e = 1$)，将 $T_0 = 1$ 代入公式(12) 可求得不同水灰比下模型中的参数的取值，见表 2。

表 2　模型中参数取值

水灰比 (w/c)	模型参数	
	$\overline{D}_0$	K_{che}
0.30	2.760	
0.35	3.705	
0.40	4.650	$1 - T^{-0.72}$
0.45	5.595	
0.50	6.540	

5.2　理论模型与试验数据比较

分别用扩散确定性理论模型方程式(8)和扩散随机性理论模型方程式(11)计算得到的结果和实验数据作对比，见图 4、5。

从图 4 中可以看到，利用混凝土硫酸根离子确定性扩散模型计算得到的数值与实验结果吻合的较好，较为准确地反映了硫酸根离子平均浓度的变化规律。所以，考虑化学反应因素影响的硫酸根离子扩散确定性理论模型可以预测任意腐蚀时间下扩散进入到混凝土中不同深度的硫酸根离子含量的平均值。

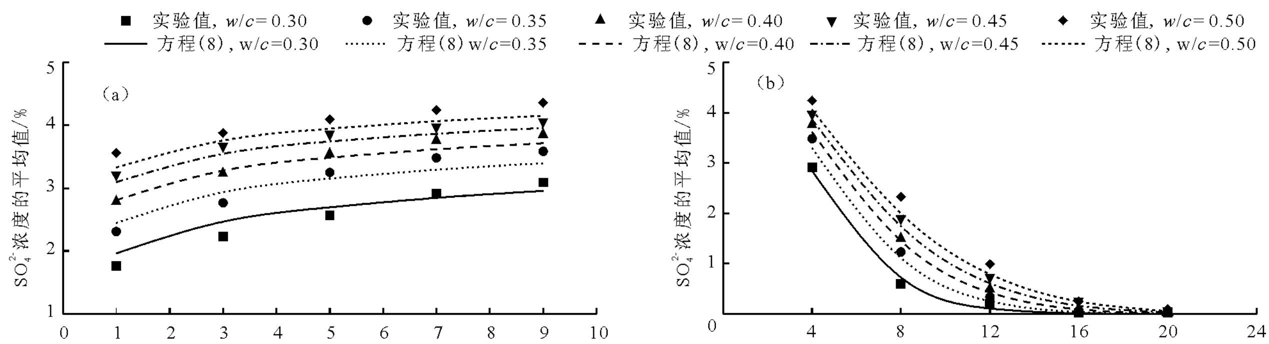


图 4　混凝土中硫酸根离子浓度方程(8)计算结果和实测值的对比

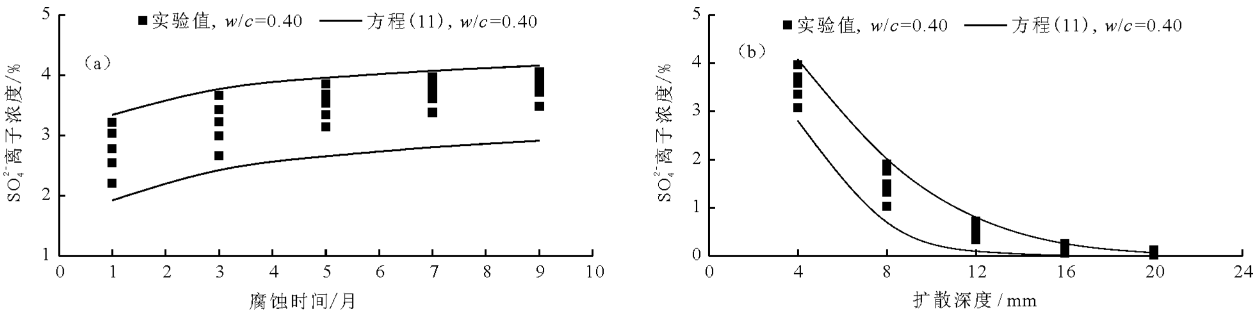


图 5 混凝土中硫酸根离子浓度方程(11)计算结果与实测值对比

从图 5 中可以看出,实验结果全部落在随机性预测模型的范围之内,较精确反映了混凝土硫酸根离子浓度的变异性。所以,考虑化学反应因素影响的混凝土硫酸根离子随机性扩散理论模型可以较好地预测出任意腐蚀时间和任意深度层上硫酸根离子浓度的范围。

6 结 论

(1)在 Fick 第二扩散定律的基础上,充分考虑化学反应因素对混凝土材料内部缺陷的影响, 引进 K_{che},经过严密的推导确定了 K_{che} 的取值范围在 0 ~ 1 之间,建立了考虑化学反应因素影响的混凝土硫酸根离子扩散确定性理论模型。

(2)在确定性扩散理论模型的基础上,充分考虑了混凝土材料初始缺陷具有随机性的特点,建立了考虑化学反应因素影响的混凝土硫酸根离子扩散随机性理论模型。

(3)利用梁咏宁等[4]实验确定的经验公式得到理论模型中的参数 $\overline{D}_0$ 和 K_{che} 的取值。

(4)通过混凝土硫酸根离子扩散确定性理论模型和实验结果比较,表明确定性理论模型可以很好地预测出不同腐蚀时间和不同腐蚀深度上的硫酸根离子浓度的均值。

(5)通过混凝土硫酸根离子扩散随机性理论模型和实验结果比较,表明随机性理论模型可以很好地预测出不同腐蚀时间和不同腐蚀深度上的硫酸根离子浓度分布范围。

参考文献:

[1] TUMIDAJSKI P J, CHAN G W, PHILIPOSE K E. An effective diffusivity for sulfate transport into concrete[J]. Cement & Concrete Research, 1995, 25(6):1159 - 1163.

[2] GOSPODINOV P, KAZANDJIEV R, MIRONOVA M. The effect of sulfate ion diffusion on the structure of cement stone[J]. Cement & Concrete Composites, 1996,18(6): 401 - 407.

[3] 赵顺波,杨晓明. 受侵蚀混凝土内硫酸根离子扩散及分布规律试验研究[J]. 中国港湾建设,2009(3):26 - 29 + 53.

[4] 梁咏宁,王 佳,孔海新,等. 混凝土硫酸根离子扩散系数的研究[J]. 混凝土,2011(3):11 - 13.

[5] 徐 惠. 硫酸盐腐蚀下混凝土损伤行为研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2012.

[6] 侯绍雯,魏 杰,孟 烁,等. 基于侵蚀损伤演化机理的硫酸根离子扩散模型[J]. 绿色环保建材,2017(7):244.

[7] 张 柬,浦 海,张连英. 硫酸盐在混凝土中扩散过程研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版),2012,27(2):57 - 62.

[8] 高子瑞,李淑娥,金明东,等. 修正的混凝土内硫酸根离子迁移模型研究[J]. 科学技术与工程,2016,16(19):97 - 101.

[9] 张 凯,陈亮亮,侍克斌,等. 不同取代率再生骨料混凝土硫酸根离子扩散试验[J]. 科学技术与工程,2016,16(31):275 - 280.

[10] 陈记豪,钱晓军,赵顺波. 干湿循环 - 硫酸盐作用的混凝土中硫酸根离子分布预测[J]. 河南科学,2008,26(7):815 - 817.

[11] 国家技术监督局,GB/T 130258 - 91 制盐工业通用试验方法硫酸根离子的测定[S]. 北京:中国标准出版社,1991.

[12] 梁咏宁,袁迎曙. 硫酸钠和硫酸镁溶液中混凝土腐蚀破坏的机理[J]. 硅酸盐学报,2007,35(4):504 - 508.

[13] 李 杰. 混凝土随机损伤力学的初步研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2004,32(10):1270 - 1277.

[14] 杨绿峰,胡春燕,陈 正,等. 混凝土中氯离子随机时变扩散过程及浓度分布[J]. 建筑材料学报,2013,16(2):210 - 216.

[15] LEFEBVRE M. Basic Probability Theory with Applications[M]. New York: Springer,2009.

[16] 燕彩蓉,张青龙,赵 雪,等. 基于广义高斯分布的贝叶斯概率矩阵分解方法[J]. 计算机研究与发展,2016,53(12):2793 - 2800.