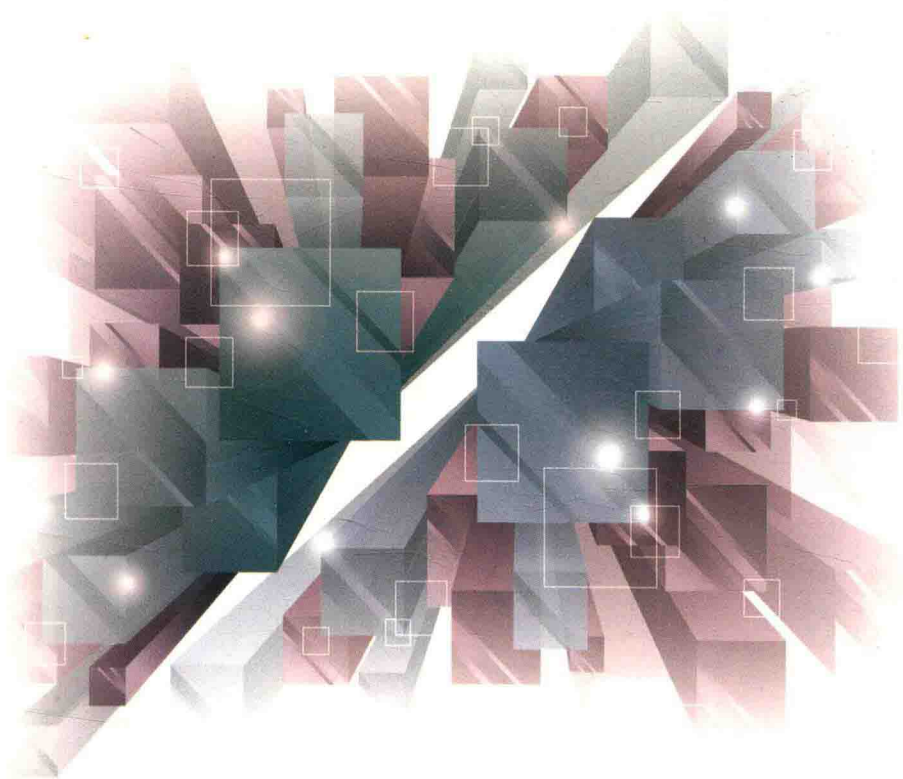


住房和城乡建设部2014年科学技术项目（2014-K4-042）资助
江苏省产学研前瞻性联合研究项目（BY2012085）资助
徐州工程学院学术著作出版基金资助

氯盐侵蚀环境下混凝土的 损伤破裂机理及应用研究

殷惠光 李 兵 李 雁 雷 蕾◎著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

住房和城乡建设部 2014 年科学技术项目(2014-K1042)资助

江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2012085)资助

徐州工程学院学术著作出版基金资助

氯盐侵蚀环境下混凝土的 损伤破裂机理及应用研究

殷惠光 李 兵 李 雁 雷 蕾 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

氯盐侵蚀环境下高性能混凝土的损伤破裂机理研究是解决工程结构耐久性问题的基础之一。本书以 C60 高性能混凝土为研究对象,借助于人工海洋气候环境模拟实验室等现代测试技术,综合应用理论分析、试验研究、数值模拟等方法与手段,对载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土的抗氯离子渗透特性、细观结构特征、宏观损伤演化及破裂机理等进行了系统研究,测定了混凝土试样中氯离子的渗透特性,得到了混凝土中氯离子浓度随矿物掺合料、预加载等级及氯盐侵蚀时间的变化规律,建立了氯盐侵蚀过程中混凝土中氯离子的传输控制方程组;测定了载荷(预加载)和氯盐侵蚀作用下混凝土的力学特性,得到了其应力—应变曲线、抗压强度、弹性模量等随混凝土试样的掺合料特性、预加载等级以及氯盐侵蚀时间的变化规律;测定了不同载荷等级和氯盐侵蚀共同作用下混凝土的细观结构特征,得到了其断口形貌、孔隙结构特征等随矿物掺合料、预加载等级及氯盐侵蚀时间等参数的变化规律;建立了载荷(预加载)和氯盐侵蚀作用下混凝土的损伤演化及本构方程;依据载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土弹性模量及单轴压缩强度退化模型,采用数值方法对某港口钢筋混凝土方桩损伤破坏过程进行了仿真模拟,分析得到了混凝土桩结构的位移、变形、破坏特征随载荷大小、氯盐侵蚀时间的变化规律,预测了其使用寿命。

图书在版编目(CIP)数据

氯盐侵蚀环境下混凝土的损伤破裂机理及应用研究 / 殷惠光等著. —徐州:中国矿业大学出版社, 2016.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3396 - 7

I. ①氯… II. ①殷… III. ①混凝土—建筑材料—损伤(力学)—研究 IV. ①TU528

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 314295 号

书 名 氯盐侵蚀环境下混凝土的损伤破裂机理及应用研究

著 者 殷惠光 李 兵 李 雁 雷 蕾

责任编辑 章 毅 夏 然

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 10.25 字数 251 千字

版次印次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷

定 价 38.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

混凝土是当今主要的建筑工程材料之一。由于混凝土具有原材料丰富、价格低廉、生产工艺简单等特点,因而在建筑工程中得到广泛使用。近百年来,随着混凝土材料不断发展和改进,其应用领域已经扩展到海港建设、水利水电建设、地下空间建设等重大工程中。因此,混凝土材料不仅关系民生问题,同时关系到国家综合实力。

随着近现代建筑文明的发展,建筑空间延伸到高空、地下、河湖及海域等,建筑环境包括冻融、侵蚀、高温等,因此混凝土结构性能受到极大的挑战,如海洋环境中的混凝土结构的稳定性和耐久性不仅受到湿度和温度的影响,还受到氯离子侵入侵蚀的影响;深部地下环境中的煤矿建筑不仅受到复杂的载荷作用,同时还受到地下水、高温及盐碱侵蚀等影响;寒冷地区的混凝土结构则受到冻融特殊环境的影响。普通混凝土(OPC)已不能满足现代建筑的需要,随之诞生出多种新型混凝土材料,其中最受关注的是高性能混凝土(HPC)。

尽管混凝土的性能已经大为改进,但工程环境复杂恶劣,实际工程中的混凝土结构使用寿命低于设计寿命,不仅产生巨额的维护经费,且易造成重大灾害。其中环境侵蚀对混凝土结构造成的危害是十分严重的。据相关报道,美国每年因混凝土侵蚀造成的损失约3 000亿美元,澳大利亚约为250亿美元,而我国约为5 000亿人民币。

这些重大损失表明,人们对混凝土材料的认识还不能完全满足工程需求,现有的研究成果及其可靠性与工程应用偏差较大,复杂环境下混凝土的耐久性问题亟待解决。重要工程的设计和施工都需要以混凝土的基本物理力学性能、破坏损伤机制等研究为基础。这些关键性的问题不断向混凝土结构材料研究者提出挑战,并促进混凝土科学的快速发展。为解决混凝土的侵蚀问题,延长混凝土建筑的寿命,近年来我国在混凝土结构耐久性的基础理论性研究上有很大的投入,如“十五”攻关重点“新型HPC混凝土及其耐久性的研究”以及国家973项目“高性能水泥基材的基础研究”等的投入。

随着众多混凝土结构工程向海洋环境发展,氯盐侵蚀问题成为当前混凝土耐久性研究的热点之一。氯盐侵蚀对混凝土结构造成的危害主要有两点:一是氯盐与混凝土中化合物发生反应,生成大体积盐类,形成局部应力集中,造成混凝土损伤;二是氯盐侵入钢筋表面,加快钢筋锈蚀,造成结构局部胀裂。当载荷和氯盐侵蚀联合作用于混凝土时,氯离子渗透机理和混凝土损伤机理与单因素作用情况下是有所区别的,而这是工程实际中混凝土结构耐久性的重要理论基础。因此开展载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土的渗透性能以及损伤演化机理研究对海洋环境中混凝土工程建设具有十分重大的现实意义

和经济价值。

我国随着沿海及海洋开发战略的迅速实施,建设了许多沿海港口、跨海大桥及其他大型结构工程,这类工程对国民经济的发展起到重要作用,但由于其长期处在恶劣的海洋腐蚀环境中,使用寿命严重缩短。氯盐侵蚀环境下高性能混凝土的损伤破裂机理研究是解决这类工程结构耐久性问题的基础。本书以 C60 高性能混凝土为研究对象,借助于人工海洋气候环境模拟试验室等现代测试技术,综合应用理论分析、试验研究、数值模拟等方法与手段,对载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土的抗氯离子渗透特性、细观结构特征、宏观损伤演化及破裂机理等进行了系统研究。主要取得如下研究成果:

① 借助于人工海洋气候环境模拟试验室,系统测定了混凝土试样中氯离子的渗透特性,得到了试样距表面不同深度处氯离子浓度随矿物掺合料、预加载等级及氯盐侵蚀时间的变化规律。基于多孔介质渗流理论,建立了氯盐侵蚀过程中混凝土中氯离子的传输控制方程组,包括:由气相流动方程、液相流动方程和溶质对流—弥散方程,并借助数值方法,分析给出了试样中氯离子浓度随深度、氯盐侵蚀时间等参数的变化规律,分析结果与试验结果有很好的印证性。

② 系统测定了载荷(预加载)和氯盐侵蚀作用下混凝土的力学特性,得到了其应力—应变曲线、抗压强度、弹性模量等随混凝土试样的掺合料特性、预加载等级以及氯盐侵蚀时间的变化规律。

③ 借助于扫描电镜和压汞仪系统测定了不同载荷等级及氯盐侵蚀作用下混凝土的细观结构特征,得到了试样的断口形貌、孔隙结构特征等随矿物掺合料、预加载等级及氯盐侵蚀时间等参数的变化规律。

④ 基于损伤力学理论,建立了载荷(预加载)和氯盐侵蚀作用下混凝土的损伤演化及本构方程。将本构方程与载荷和海洋环境侵蚀作用下混凝土单轴压缩试验结果对比,表明该本构方程可较好地描述载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土的损伤演化规律。

⑤ 依据载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土弹性模量及单轴压缩强度退化模型,采用数值方法对连云港某港口钢筋混凝土方桩损伤破坏过程进行了仿真模拟,分析得到了混凝土桩结构的位移、变形、破坏特征随载荷大小、氯盐侵蚀时间的变化规律。

由于作者水平及时间的限制,书中缺陷和错误在所难免,恳请读者批评指正。

作者

2016 年 10 月

目 录

1	引言	1
1.1	研究背景及意义	1
1.2	国内外研究现状	2
1.3	主要研究内容	17
1.4	主要创新点	17
1.5	研究方法与技术路线	18
2	氯盐侵蚀作用下混凝土氯离子渗透性能	19
2.1	氯盐侵蚀作用下混凝土中氯离子渗透规律	19
2.2	混凝土中氯离子传输机理	36
2.3	试验数值验证	46
2.4	本章小结	56
3	氯盐侵蚀作用下混凝土的力学性能及破坏特征	58
3.1	试验方法	58
3.2	氯盐侵蚀作用下混凝土的应力—应变曲线	59
3.3	氯盐侵蚀作用下混凝土的弹性模量	63
3.4	氯盐侵蚀作用下混凝土的抗压强度	73
3.5	氯盐侵蚀作用下混凝土的宏观破坏特征	83
3.6	本章小结	85
4	氯盐侵蚀作用下混凝土损伤破裂的细观机制	87
4.1	氯盐侵蚀作用下混凝土的细观形貌特征	87
4.2	氯盐侵蚀作用下混凝土的孔隙结构特征	98
4.3	氯盐侵蚀作用下混凝土细观结构和宏观性能的联系	109
4.4	本章小结	111
5	氯盐侵蚀作用下混凝土的损伤本构模型	113
5.1	损伤力学基础	113

5.2	氯盐侵蚀作用下混凝土的损伤演化方程	115
5.3	氯盐侵蚀作用下混凝土损伤本构方程	117
5.4	本章小结	121
6	氯盐侵蚀作用下混凝土桩构件损伤破坏分析	122
6.1	工程背景	122
6.2	数值模型	123
6.3	结果及分析	128
6.4	本章小结	140
7	结论与展望	141
7.1	主要结论	141
7.2	研究展望	143
	参考文献	144

CHAPTER 1

引 言

1.1 研究背景及意义

混凝土是当今主要的建筑工程材料之一。由于混凝土具有原材料丰富、价格低廉、生产工艺简单等特点,因而在建筑工程中得到广泛使用。近百年来,随着混凝土材料不断发展和改进,其应用领域已经扩展到海港建设、水利水电建设、地下空间建设等重大工程中^[1-5]。因此,混凝土材料不仅关系民生问题,而且关系到国家综合实力。

随着近现代建筑文明的发展,建筑空间延伸到高空、地下、河湖及海域等,建筑环境也扩展到冻融、侵蚀、高温等区域,混凝土结构性能受到极大的挑战。如,海洋环境中的混凝土结构的稳定性和耐久性不仅受到湿度和温度的影响,还受到氯离子侵入侵蚀的影响^[6-10];深部地下环境中的煤矿建筑不仅受到复杂的载荷作用,同时还受到地下水、高温及盐碱侵蚀等的影响^[11-13];寒冷地区的混凝土结构则受到冻融特殊环境的影响^[14-18]。普通混凝土(OPC)已不能满足现代建筑的需要,随之诞生出多种新型混凝土材料,其中最受关注的是高性能混凝土(HPC)。

尽管混凝土的性能已经大为改进,但工程环境复杂恶劣,实际工程中的混凝土结构使用寿命低于设计寿命,不仅产生巨额的维护经费,且易造成重大灾害。其中环境侵蚀对混凝土结构造成的危害是十分严重的。据相关报道,美国每年因混凝土侵蚀造成的损失约为3 000亿美元,澳大利亚约为250亿美元,而我国约为5 000亿人民币^[19]。

这些重大损失表明,人们对混凝土材料的认识还不能完全满足工程需求,现有的研究成果及其可靠性与工程应用偏差较大,复杂环境下混凝土的耐久性问题亟待解决。重要工程的设计和施工都需要以混凝土的基本物理力学性能、破坏损伤机制等研究为基础。这些关键性的问题不断向混凝土结构材料研究者提出挑战,并促进混凝土科学的快

速发展。为解决混凝土的侵蚀问题,延长混凝土建筑的使用寿命,近年来我国在混凝土结构耐久性的基础理论性研究上有很大的投入^[20-22],如“十五”攻关重点项目“新型 HPC 混凝土及其耐久性的研究”、国家 973 项目“高性能水泥基材的基础研究”^[23]等。

随着众多混凝土结构工程向海洋环境发展,氯盐侵蚀问题成为当前混凝土耐久性研究的热点之一。氯盐侵蚀对混凝土结构造成的危害主要有两点:一是氯盐与混凝土中化合物发生反应,生成大体积盐类,形成局部应力集中,造成混凝土损伤;二是氯盐侵入钢筋表面,加快钢筋锈蚀,造成结构局部胀裂。当载荷和氯盐侵蚀联合作用于混凝土时,氯离子渗透机理和混凝土损伤机理与单因素作用情况下是有所区别的,而这是工程实际中混凝土结构耐久性问题的理论基础。因此开展载荷和氯盐侵蚀作用下混凝土的渗透性能以及损伤演化机理研究对海洋环境中混凝土工程建设具有十分重大的现实意义和经济价值。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 混凝土渗透特性及其力学性能研究

混凝土的渗透性能参数有孔隙度、渗透率、磁导率、电阻率等,混凝土力学性能主要指标有强度、弹性模量、泊松比、剪切模量等。研究这些物理量随载荷作用的变化规律对混凝土材料设计、工程建设、寿命预测等有着重要的意义。

(1) 载荷作用下混凝土的渗透性能

载荷作用对混凝土渗透性能的影响主要是其改变了混凝土内部的孔隙结构和诱导产生裂纹,从而使混凝土的渗透性能提高。从目前的研究结果来看,随着预加载等级的增大,混凝土的渗透性能增大,加载等级 40%~60% 极限载荷是一个突变区域。

早在 20 世纪 80 年代左右,B. M. 莫斯科文、U. Schneider 等研究了应力状态心下混凝土的渗透性能。方永浩等^[24]采用自制的弹簧受压—渗透试验装置研究了持续载荷作用对水的渗透性的影响。结果表明:当压载荷低于 60% 极限载荷时,渗透系数与应力比(压载荷/极限载荷)的关系近似符合负指数函数,渗透系数随着载荷增大而增大;当载荷大于 70% 极限载荷时,渗透系数随着载荷增大而急速增大。洪雷等^[25]对圆柱形试样进行单轴持续压缩作用后进行了 RCM 快速氯离子扩散系数测定。结果表明:单轴持续压缩载荷对混凝土的渗透性影响显著,氯离子扩散系数与应力比近似符合抛物线数学模型,当加载等级大于 50% 极限载荷时,混凝土渗透系数显著增大。童慧芝等^[26]研究了四种弯曲载荷作用(开裂载荷的 0%、30%、50% 和 70%)下混凝土梁受拉区的水渗透性能,并应用 Darcy 定律分析了各渗透系数。结果表明:弯曲载荷对受拉区混凝土的渗透性有显著的影响,当载荷大于 30% 开裂载荷时,随着加载等级增大,混凝土渗透系数迅速增

大。王中平等^[27]采用优化的 Figg 法对单轴压缩下混凝土进行了气体渗透性能测试试验。结果表明:在 40%~50% 极限载荷区域内存在一个载荷比(加载载荷/极限载荷)阈值,当载荷比小于该阈值时,混凝土的气体渗透系数随着加载等级增大而缓慢增大,当载荷比大于该阈值时,混凝土的气体渗透系数随着加载等级增大而迅速增大。王振等^[28]采用 ASTM C1202 直流电量法对单轴压缩后产生微裂纹的混凝土试样进行了导电量及渗透性能试验。结果表明:经过不同等级加载后,混凝土试样导电量有不同程度的提高,混凝土抗渗性能减弱,当混凝土中出现较多微裂纹时,导电量已不能很好地量化混凝土的渗透性能。张武满等^[29]以 40% 和 80% 强度极限为加载等级对反复加载 5 次后的混凝土试样进行了加速氯离子渗透试验,以阳极区氯离子浓度为指标分析了加载等级对混凝土氯离子渗透性能的影响。陈聪等^[30]研究了不同宽度裂缝混凝土试样的渗透性。结果表明:当裂缝宽度小于 0.004 2 mm 时,裂缝对混凝土的渗透性影响较小,当裂缝宽度大于 0.005 9 mm 时,裂缝对混凝土渗透性影响较大。另外,孙培华等^[31]研究了疲劳荷载作用下混凝土中氯离子的扩散性;张之颖等^[32]研究了振动荷载和静荷载对混凝土的透气性影响。方永浩等^[33]从能量角度出发,研究了素混凝土在持续荷载作用下的渗透性能。R. Francois et al.^[34]研究了弯曲荷载作用下混凝土氯离子的扩散性;T. Sugiyama^[35]采用透气性方法研究了 OPC 混凝土和轻质混凝土在荷载作用下的透气性;C. C. Lim et al.^[36]研究了单轴压缩作用下混凝土的透气性。

从目前国内外研究现状来看,荷载作用对混凝土材料渗透性能的影响主要是在应力作用下,混凝土材料内部孔隙结构发生变化且伴随有裂纹产生并扩展。在低荷载作用下,混凝土的孔结构变化缓慢;在高等级荷载作用下,混凝土结构变化迅速,渗透性显著增强。

(2) 荷载作用下混凝土的力学性能

由于混凝土是多相非均匀性材料,内部存在初始缺陷,因此其不同加载路径及不同应力状态下的响应是十分复杂的。从目前研究状况来看,混凝土在单轴、多轴、静载、冲击荷载、循环加载、疲劳荷载等状态下的力学响应有很大区别。

石星等^[37]对混凝土圆形试样进行了单轴压缩循环加载试验,研究了初始荷载、循环频率和循环增幅对混凝土力学行为的影响。结果表明:随着初始荷载增大,混凝土强度减小;循环频率对混凝土强度的影响不大;随着循环增幅增加,试样强度减小。闫东明等^[38]对哑铃型混凝土试样进行了变幅循环荷载作用下混凝土的单轴动态拉伸试验,系统地研究了初始静载、循环频率、循环增幅对混凝土动态强度以及变形特性的影响。结果表明:随着初始静态荷载增加,混凝土的动强度减小;随着循环次数的增加,混凝土内产生的塑性变形增大。关萍等^[39]通过对经循环加载后的混凝土试样进行单轴压缩试验,研究了在循环加载机制不变的情况下,混凝土抗压强度、弹性模量、峰值应变、应力—应变曲线等力学性能。结果表明:与直接破坏情况相比,经过循环加载后的混凝土的受压应力—应变曲线形状没有发生变化,抗压强度大幅度下降,峰值应变减小,弹性模量降

低。王世鸣等^[40]研究了静载和冲击载荷(SHPB)情况下,混凝土强度、割线弹性模量、峰值应变等的变化特点。结果表明:混凝土在动载下以拉伸破坏为主,静载下以剪切破坏为主。宁建国等^[41]采用一级轻气炮动力试验装置对混凝土材料试样进行了强冲击试验研究。结果表明:随着冲击速度增大,混凝土材料内部塑性变形增大,损伤与塑性耦合本构模型更能描述冲击过程中混凝土材料的动态响应过程。逯静洲等^[42]进行了混凝土材料经过三向受压荷载后的强度劣化研究。结果表明:单轴压缩作用下,混凝土呈现脆性破坏;三轴压缩作用下,混凝土呈现延性破坏。另外逯静洲等对载荷前和载荷后的混凝土试样进行了超声波速试验,建立了超声波速和损伤的关系^[43]。肖诗云等^[44]研究了荷载历史对混凝土的动态抗拉强度、动态变形特性和动态损伤特性的影响。D. J. Cook et al.^[45]研究了经过拉伸和压缩作用后混凝土试样的抗拉、抗压特性。

从目前研究情况来看,载荷作用对混凝土材料力学性能的影响因载荷形式及路径不同而不同。经过单轴压缩循环加载后,混凝土的强度、弹性模量等相关力学参数有所减小;静载作用下混凝土主要以剪切破坏为主,而冲击载荷作用下混凝土主要以拉伸破坏为主;多轴作用下混凝土的力学性能与单轴作用下截然不同。

1.2.2 侵蚀作用对混凝土渗透及力学性能的影响

侵蚀环境对混凝土材料的物理力学性能产生影响主要是由于环境中的离子或化合物与混凝土材料中的成分发生化学反应,改变了混凝土材料的渗透性能和力学性能。

在众多侵蚀危害中,氯盐和硫酸盐侵蚀对混凝土结构力学性能造成的危害最大。NaCl、MgCl₂等氯盐与水泥的水化产物Ca(OH)₂反应生成CaCl₂、Mg(OH)₂等物质,由于这些是无胶凝作用的,因而导致了混凝土内部结构疏松,材料强度降低^[46]。另外氯离子能与铝酸钙反应生成较大体积Friedel盐C₃A·CaCl₂·10H₂O,当氯离子含量较多时,还可能生成更大体积的氯化化合物C₃A·3CaCl₂·30H₂O^[47],这些体积较大的结晶盐会产生局部膨胀应力,造成局部应力集中,对混凝土材料造成损伤。主要化学反应式如下:



MgSO₄、Na₂SO₄等硫酸盐与混凝土中的Ca(OH)₂反应生成CaSO₄,进一步反应生成大体积含水石膏或者钙矾石,这些结晶盐类的体积比原来增大了1.5~2倍,使混凝土产生内部压力,严重时造成局部开裂。化学反应式如下^[48]:



综上所述,侵蚀对混凝土材料物理力学性能造成的改变,主要是因为侵蚀介质与混凝土内部化学成分产生反应,生成易流失的无凝胶作用化合物,使材料内部结构疏松,或者生成大体积化合物,使结构产生过大的局部应力。

(1) 环境侵蚀作用下混凝土的渗透性能

由于侵蚀作用,混凝土材料内部孔隙结构发生变化,渗透性能随之发生改变。当侵蚀介质与混凝土中化学成分反应生成易流失无凝胶作用化合物时,混凝土材料变得疏松,孔隙变多变大;当侵蚀介质与混凝土中化学成分反应生成大晶体盐类时,混凝土材料可能填充,但也可能因胀裂而产生微裂纹。这些都是侵蚀改变混凝土渗透性能的主要表现。

关于侵蚀作用下混凝土渗透性能的研究,目前国内外开展得比较少。相关研究表明:混凝土的渗透性不仅取决于混凝土混合物各组分的特征,混凝土的配合比及混凝土的制备、成型和硬化工艺,同时和外部介质(温度、侵蚀性介质、风化作用)、结构应力状态、流体性质、流体流动条件等因素有关^[49]。可见侵蚀环境对混凝土材料渗透性的影响包括侵蚀介质种类、浓度、侵蚀机制等。

李云峰等^[50]的研究结果表明:氯盐侵蚀溶液浓度和氯盐侵蚀时间对混凝土试样的抗氯离子渗透性能有较大影响,化学侵蚀能够明显地增大混凝土的渗透性能。刘星伟等^[51]研究了质量浓度为3%~9%的氯化钠溶液下混凝土扩散系数变化规律,结果表明:随着氯化钠浓度增大,混凝土的氯离子扩散系数增大。樊友煌等^[52]采用高浓度盐湖卤水对 OPC 混凝土、HSC 混凝土以及 HPC 混凝土进行干湿循环试验,然后测量氯离子的含量和侵蚀深度。结果表明:干湿循环降低了 OPC 混凝土的表观氯离子扩散系数,但是并不影响 HSC 和 HPC 混凝土表观氯离子扩散系数。张玉敏等^[53]采用浸—烘机制对 OPC 混凝土进行人工海水侵蚀试验,每隔固定周期取样进行吸水率试验。结果表明:在初始几个循环后,混凝土的吸水率降低,因为有多可溶性盐类生成,孔隙增大;之后混凝土的吸水率降低缓慢,并进入保持阶段,因为不溶性盐类增多,填充了毛细孔隙;之后混凝土的吸水率有所增大,因为盐类吸水膨胀产生加大内力,使混凝土开裂。

从目前研究情况来看,氯盐侵蚀时间、侵蚀浓度和侵蚀机制对混凝土的渗透性能影响是显著的。抗氯离子渗透性是海洋侵蚀研究的主要内容。

(2) 侵蚀作用下混凝土的力学性能

环境侵蚀作用是造成混凝土工程结构力学性能下降的主要原因之一。目前,侵蚀环境主要分为硫酸盐侵蚀环境、海洋侵蚀环境、除冰盐侵蚀环境、盐碱湖泊侵蚀环境等。经过长期侵蚀之后的混凝土材料的强度、刚度下降,严重影响了混凝土结构的承载能力。

陈元素等^[54]研究了在 pH 值约为 2 的盐酸溶液中受侵蚀后,C30 混凝土的抗压强度、弹性模量和应力—应变曲线变化规律。结果表明:混凝土的抗压强度和弹性模量随氯盐侵蚀时间及侵蚀浓度增加而减小,应力—应变曲线逐渐趋于平缓。曹双寅^[55]对经过硫酸盐侵蚀后的混凝土试样进行了单轴压缩试验。结果表明:混凝土的强度损失率与介质浓度成正比,与氯盐侵蚀时间线性相关;侵蚀对应力—应变关系及峰值应变影响不大;

侵蚀后的钢筋混凝土构建的受弯、受压等承载能力下降。张晓 等^[56]研究了短期侵蚀对混凝土力学性能的影响。洪定海等用不同浓度的氯化钠溶液对混凝土试样进行了 60 d 侵蚀,并定期进行强度检测,结果表明:在侵蚀 60 d 内,混凝土的抗压强度基本上升,氯离子浓度越高,抗压强度增长越快,主要是在侵蚀前期,侵蚀生成物填充了混凝土内部孔隙。范颖芳 等^[57]研究了 C30 混凝土在氯盐环境下力学性能的退化规律,采用人工加速侵蚀试验方法,对氯离子侵蚀后的混凝土试样进行了抗拉/抗压性能测试。结果表明:在侵蚀初期,混凝土的强度损失率和应变损失率降低缓慢,随着氯盐侵蚀时间和侵蚀浓度进一步增加,两者均逐渐增加。范颖芳 等^[58]对长期在硫酸盐侵蚀环境中的现场混凝土结构取样并进行了强度试验。结果表明:芯样的轴心抗压强度有所提高。颜迎迎 等^[59]总结了国内外混凝土强度经时变化规律的研究成果,如表 1-1 所示:

表 1-1 国内外混凝土强度时变模型^[59]

混凝土强度时变模型	
牛荻涛	$f_c(t) = 1.4529 \exp[-0.0246(\ln t - 1.7154)^2]$
高向玲	$f_{uc}(t) = f_{uck}(-0.0003t^2 + 0.028t + 0.8822)$
CEB-FIP	$f_c(t) = f_c' \exp[s(1 - \sqrt{28/t})]$
AFREM	$f_c(t) = f_c' t / (1.5 + 0.95t)$
ACI209	$f_c(t) = f_c' t / (a + bt)$
Chin	$f_c(t) = f_c'(t - t_0) / [a + b(t - t_0)]$

陈朝晖 等^[60]对分别受酸、无机盐、有机物和微生物等侵蚀作用的混凝土试样进行了单轴受压试验,采用等应变率加载得到了混凝土的应力—应变全曲线。结果表明:受侵蚀后的混凝土的弹性模量、抗压强度和残余变形能力降低,降低程度受侵蚀程度影响。侵蚀越严重,在加载过程中混凝土试样的剥落现象越严重,主裂缝发展越迅速。张峰 等^[61]开展了海水干湿循环后混凝土的各项基本力学性能衰减规律试验研究。结果表明:随着干湿循环次数增多,混凝土轴心抗压强度、弹性模量等力学性能指标下降程度逐渐加大,并总结了干湿循环作用后混凝土三轴 OTTOSEN 强度准则。郭进军 等^[62]展开了混合侵蚀环境下混凝土的力学性能变化规律研究。文献中,作者分别采用包含 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NH^+ 及 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NH^+ 的两组高浓度混合侵蚀溶液对混凝土进行了不同时间段的侵蚀,之后通过力学试验得到了抗压强度、劈拉强度和弹性模量的变化规律。结果表明:硫酸根混合溶液中侵蚀离子之间呈现相互削弱的关系,延缓了混凝土的损伤过程;镁离子混合溶液中侵蚀介质则表现出相互叠加的效应,加速了混凝土的侵蚀进程。孙林柱 等^[63]、阎西康 等^[64]、范颖芳 等^[65]、曹双寅 等^[66]通过试验研究了混凝土在氯离子侵蚀作用下的承载能力,并给出了极限载荷的经验公式。B. Gerard et al.^[67]、K. Detlef^[68] 和 N. Burlion et al.^[69]从混凝土的本构模型出发,研究了氯盐侵蚀对混凝土力学性能的影响机理。

环境侵蚀对混凝土结构造成的损伤破坏的另一主要原因是侵蚀介质加速了钢筋锈蚀,对此,国内外也进行了大量研究。潘振华等^[70]、金伟良等^[71-72]、S. Karasuda et al.^[73]、Z. P. Bazant^[74]、Y. P. Liu et al.^[75]、淡丹辉等^[76]通过试验研究了钢筋锈蚀的机理。惠云玲^[77]、邸小坛等^[78]、王深^[79]、C. Alonso et al.^[80]、Christensen P. Thoft et al.^[81]和 J. G. Pai et al.^[82]通过快速锈蚀试验直接或间接地给出了基于锈胀裂缝宽度的钢筋截面锈蚀率计算公式。

综上所述,混凝土的力学性能随着氯盐侵蚀时间和侵蚀浓度的增大而降低,不同侵蚀介质对混凝土结构力学产生影响的机理不同。

1.2.3 混凝土氯离子传输机理研究

就目前研究来看,研究者认为氯离子在混凝土的传输是扩散、渗透、毛细管作用、对流、结合和电传输等基础物理化学过程的总结^[83-86]。但在实际过程中,氯离子传输受到环境的影响,随着外部环境不同,氯离子在混凝土内传输机理也不同。很多学者认为氯离子在混凝土中的传输主要受以下5种因素的影响:浓度梯度作用——Fick第一、第二定律^[87];压力梯度作用——Darcy定律^[88];物理吸附与化学结合作用^[89];毛细管作用^[90-94];电位梯度作用^[95-97]。

(1) 浓度梯度作用

目前,大多的氯离子渗透模型是基于Fick扩散定律并根据环境条件进行修正的^[98]。从近期的研究来看,氯离子侵蚀模型逐渐由单因素变量向多因素变量发展。

Fick第二定律基本模型为^[99]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-1)$$

其中 c 是距混凝土表面 x 处的氯离子浓度; t 是时间; x 是距离混凝土表面的距离; D 是氯离子扩散系数。

M. Collepardi et al.^[100]带入初始和边界条件: $c(t=0)=c_0$, $c(x=0, t>0)=c_s$,得到方程的解为:

$$c_f = c_0 + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (1-2)$$

式中: c_0 是混凝土中初始氯离子浓度; c_s 是混凝土暴露表面的氯离子浓度; erf 是误差函数, $\operatorname{erf}(m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^m e^{-t^2} dt$ 。

但是,氯离子在混凝土结构中的实际传输与假设条件有很大差别,因而Fick第二定律并不能准确地描述实际环境中的氯离子传输过程,为此,很多学者对其进行了修正。

刘军等^[101]:

$$c_{(x,t)} = c_0 + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{k_e D_0 t_0^a}{1-a} t^{1-a}}} \right] \quad (1-3)$$

薛鹏飞 等^[102]:

$$c_{(x,t)} = c_0 + (c_s - c_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{(1-m)^{-1} D_{\text{eff}} t}} \quad (1-4)$$

孟宪强 等^[103]:

$$c_i = c_0 + (c_s - c_0) \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{\frac{f_i f_T f_K f_\theta f_h D_0 t_0^m}{(1-a/\omega_c)(1-m)}} \cdot t^{1-m}} \quad (1-5)$$

其中,刘军等引入环境系数 k_e , 对其进行修正;薛鹏飞等考虑了混凝土的氯离子结合能力和混凝土自身缺陷;孟宪强等综合考虑了影响氯离子扩散系数的时间效应、混凝土的氯离子结合能力、温度、劣化效应、应力与开裂状态和环境条件等因素。

(2) 压力梯度作用

在水压力作用下,含有硫酸盐、氯盐等的溶液向压力较低的方向流动。目前,Darcy 定律是研究多孔介质中压力驱动作用下流体流动的主要理论基础。

多孔介质中用 Darcy 定律表征流体流动的表达式为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) = Q_m \quad (1-6)$$

$$\mathbf{v} = -\frac{k}{u} \nabla p \quad (1-7)$$

其中, ρ 为流体的密度, ϕ 为多孔介质(混凝土)的孔隙度, $\mathbf{v}$ 为溶液 Darcy 速度矢量, k 为渗透率, u 为流体动力黏度, p 为流体压力, Q_m 为质量源项。

Darcy 定律可以描述任何流体在压力驱动作用下的渗流特征,密度和动力黏度表征了流体的性质,孔隙度和渗透率则表征了流体及孔隙材料的特性。

(3) 物理吸附与化学结合作用

物理吸附指混凝土中游离的硫酸根离子或者氯离子被混凝土基质材料束缚的过程,并没有化学反应产生;化学结合指硫酸根离子和氯离子与混凝土中某些化合物发生反应。目前国内外主要采用朗缪尔(Langmuir)等温吸附方程和弗罗因德利希(Freundlich)等温吸附方程来描述混凝土中的物理吸附剂化学结合作用。

多孔介质中的 Langmuir 等温吸附方程为:

$$c_k = K_L \frac{C_{\max} c}{1 + K_L c} \quad (1-8)$$

式中, c_k 为等温吸附浓度, K_L 为 Langmuir 等温非线性吸附分配系数, $C_{\max}$ 为最大吸附量, c 为多孔介质中游离氯离子浓度。

多孔介质中的 Freundlich 等温吸附方程为:

$$c_P = K_F c^N \quad (1-9)$$

式中, c_P 为等温吸附浓度; K_F 为 Freundlich 等温非线性吸附分配系数; N 为 Freundlich 吸附指数。

(4) 电位梯度作用

当把混凝土当作固体电解质时,有些学者用能斯特-普朗克方程来描述氯离子渗透过程:

$$J(x) = - \left[D \frac{\partial c(x)}{\partial x} + \frac{ZF}{RT} D c \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + cV(x) \right] \quad (1-10)$$

其中: D 是氯离子扩散系数; c 是孔隙溶液中的氯离子浓度; $V(x)$ 是对流项。式(1-10)被广泛作为电加速试验条件下稳态和非稳态的氯离子扩散系数理论方程^[104-107]。

另外,作为能斯特-普朗克方程的特例,能斯特-爱因斯坦方程^[108-109]也被广泛应用,其形式如下:

$$D = \frac{RT\sigma}{ZF^2} \quad (1-11)$$

其中, D 为扩散系数; σ 为电导率。

在此模型基础上,M. Castellote et al.^[110]研究了电传输的传输比;C. Andrade^[111]提出了一种基于电阻率测量来计算氯离子传输系数的方法;X. Lu^[112-113]基于能斯特-爱因斯坦方程将这种技术应用于试验中。他们不直接使用氯离子传输比,而是引入修正因子取代氯离子传输比,不同类型混凝土采用不同的修正因子。

(5) 多因素组合与多场耦合作用

在实际环境中,氯离子在混凝土中的传输过程是一个复杂过程,是一个多因素共同考虑及多物理场耦合的过程,国内外学者对其进行了较多研究。

金伟良等^[114]对干湿交替区混凝土氯离子渗透机理进行了重点研究,认为氯离子在此区域传输是“非饱和状态下氯离子在混凝土中的渗透”过程。他们结合 Fick 第二扩散定律和 Darcy 定律建立了渗透状态和干燥状态下氯离子的渗透扩散方程。

张奕等^[115]探讨了干湿交替区域混凝土中氯离子分布随高程的变化规律。从非饱和渗流机理出发,以对流—扩散耦合作为氯离子传输机制,建立渗入和干燥过程的氯离子渗流控制方程。

渗入过程:

$$\frac{\partial \rho_{Cl}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e \nabla \rho_{Cl} + \rho_{Cl} D_{mw} \nabla s) \quad (1-12)$$

干燥过程:

$$\frac{\partial \rho_{Cl}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_e \nabla \rho_{Cl} + \rho_{Cl} D_{md} \nabla s) \quad (1-13)$$

其中, D_{mw} 、 D_{md} 分别为水分在渗入、干燥过程中的水力扩散系数, ρ_{Cl} 是孔隙液中的氯离子质量浓度, D_e 是为氯离子在孔隙液中的扩散系数, s 是孔隙饱和度。

Boddy Andrea et al.^[116]建立了考虑 multi-mechanistic transport 反应吸附作用和随时间变化的混凝土自身性质等多种因素的混凝土寿命预测模型,并给出了传递方程、扩散系数、渗透率、氯盐吸附和毛细作用表达式。

金伟良等^[117]对氯离子在受荷混凝土内的传输研究进行了总结,认为国内外对应力

状态下混凝土渗透性变化(透气性、透水性)研究主要从载荷类型(压力、拉力、弯曲载荷),加载方式(持载、循环载荷或加载到一定程度后卸载),载荷大小(一般为极限载荷的百分比)及材料类型(OPC 混凝土、HPC 混凝土及其他)等方面进行,此外还总结了国内外学者研究得出的氯离子渗透系数的经验公式,如:

邢锋等^[118]公式: $h=1+Ax^3$,其中, h 是渗透深度(mm); x 为应力水平(%),以拉应力为正; A 为经验系数。袁承斌等^[119]公式: $D_s=D_0+A_1\sigma+A_2\sigma^2$,其中, D_s 是氯离子扩散系数; D_0 为无应力状态下氯离子有效扩散系数; σ 是混凝土应力(拉为正,压为负); A_1 和 A_2 为经验系数,与受力形式和暴露条件有关。C. H. Lu et al.^[120]公式: $D_s=D_0(1+0.20\sigma/f_c)$ (压应力作用)和 $D_s=D_0(1+0.25\sigma/f_t)$ (拉应力作用),其中, f_c 和 f_t 分别是混凝土的极限压应力和拉应力。涂永明等^[121]公式: $D_s=D_0(A_0+A_1\sigma+A_2\sigma^2+A_3\sigma^3)$,其中, D_0 为无应力状态下氯离子有效扩散系数; σ 为混凝土应力(拉为正,压为负); A_0 、 A_1 、 A_2 和 A_3 为经验系数,与受力形式和暴露条件有关。

刘光廷等^[122]根据多相体系非连续介质中的热质耦合传导理论对混凝土的热湿状态和耦合传导进行了研究。应用简化的热湿耦合方程,提出了混凝土中温度场和湿度场的数值计算方法,得到简化的变系数热湿耦合传输方程组。

水分传输方程:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \nabla(D_m \nabla w) + \nabla(D_T \nabla T) \quad (1-14)$$

能量守恒方程:

$$\rho_d c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_e \nabla T) + \rho_d Q_w \quad (1-15)$$

其中, w 为混凝土的相对湿度, T 为温度, D_m 为质传导系数, D_T 为热传导系数, ρ_d 为混凝土的干密度, c_p 为混凝土总比热容, λ_e 为名义导热系数, t 为时间, Q_w 为混凝土水化热。

焦修刚等^[123]根据多相体系非连续介质中的热湿耦合传导理论对混凝土的热湿状态和耦合传导进行了研究,使用高精度电容湿度测量仪器对混凝土预留孔中的空气含湿饱和度进行测量,进而拟合了热湿耦合方程中的物理参数,为混凝土温湿度场计算提供了一种新方法,并建立了混凝土热湿耦合传导方程:

$$\begin{aligned} \rho_d c_p \frac{\partial T}{\partial t} &= \nabla(\lambda_e \nabla T) + \rho_d Q_h \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= \nabla(D_m \nabla w) \end{aligned} \quad (1-16)$$

其中, w 为按质量计算的混凝土相对湿度, T 为绝对湿度, t 为时间, ρ_d 为混凝土干密度, c_p 为混凝土总比热容, λ_e 为名义导热系数, D_m 为质传导系数, Q_h 为水化热强度。

J. Oz-bolt et al.^[124]研究了损伤对混凝土中氯离子扩散的影响,建立了应力—温度—化学—渗流场耦合方程,并通过这些控制方程研究了应力—温度—化学反应引起的损伤