

王伯昕,黄智鑫,毕广泽.干湿循环作用下吉林省西部土壤盐离子对混凝土的侵蚀破坏机理.吉林大学学报(地球科学版), 2024, 54(2):558-569. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220334.

Wang Boxin, Huang Zhixin, Bi Guangze. Mechanism of Ion Erosion on Concrete Under Action of Dry-Wet Cycles. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2024, 54(2):558-569. doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220334.

干湿循环作用下吉林省西部土壤盐离子 对混凝土的侵蚀破坏机理

王伯昕,黄智鑫,毕广泽

吉林大学建设工程学院,长春 130026

摘要:为了解决干湿循环条件下长期的外部碳酸盐和硫酸盐侵蚀导致混凝土耐久性能显著退化的问题,进行了在干湿循环条件下混凝土内部 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 侵蚀规律和迁移规律的研究。先通过混凝土受到离子侵蚀的化学反应过程和扫描电子显微镜(SEM)实验分析并对比两种离子对混凝土侵蚀的损伤机理,后通过引用房室模型的方法分析 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 在混凝土表面与外界交界面处的传输和交换规律。结果表明:在180 d的时间内,离子侵蚀主要发生在混凝土表面0~20 mm的范围内,房室模型的预测值与实测值决定系数 R^2 在0.75左右;混凝土被侵蚀的深度与水灰比正相关,并且房室模型可以预测混凝土受到侵蚀的程度;硫酸盐和碳酸盐的化学反应生成物引起的膨胀压力导致混凝土产生裂缝而引起破坏。

关键词:干湿循环;碳酸根离子;硫酸根离子;混凝土

doi:10.13278/j.cnki.jjuese.20220334

中图分类号:TU528.33

文献标志码:A

Mechanism of Ion Erosion on Concrete Under Action of Dry-Wet Cycles

Wang Boxin, Huang Zhixin, Bi Guangze

College of Construction Engineering, Jilin University, Changchun 130026, China

Abstract: In order to address the significant degradation of concrete durability caused by long-term external sulfate and carbonate corrosion under dry-wet cycle conditions, This article investigates the erosion and migration patterns of sulfate and carbonate ions inside concrete under dry-wet cycling conditions. Firstly, the damage mechanism of the two ions on concrete erosion was analyzed and compared through the chemical reaction process of ion erosion on concrete and scanning electron microscope (SEM) experiments. Then, the transmission and exchange laws of sulfate ions and carbonate ions at the interface between the concrete surface and the outside world were analyzed by referencing the

收稿日期:2022-11-20

作者简介:王伯昕(1980-),男,教授,博士生导师,主要从事土-混凝土界面力学性能方面的研究,E-mail:boxinwang@jlu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(42072296,42330708);吉林省自然科学基金项目(20220101164JC)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42072296, 42330708) and the Natural Science Foundation of Jilin Province (20220101164JC)

room model. The results indicate that, 1) Within 180 days, ion erosion mainly occurs within the range of 0–20 mm on the concrete surface, and the predicted value of the room model deviates from the actual value by about 0.75. 2) The depth of concrete erosion is positively correlated with the water cement ratio, and the room model can predict the degree of concrete erosion. 3) The failure of concrete can be explained from the perspective of the expansion pressure caused by the chemical reaction products of sulfates and carbonates.

Key words: dry-wet cycle; carbonate ion; sulfate ion; concrete

0 引言

我国盐渍土主要分布在东北、华北和西北等地区。由于国家振兴东北、西部大开发等战略的实施,工程建设对混凝土耐久性的要求越来越高。混凝土的耐久性已经成为影响东北地区土木工程可持续发展的重大问题,而混凝土服役的环境条件直接影响其耐久性。

位于吉林西部的松嫩平原是世界上碳酸盐盐渍土的主要分布区域之一^[1],也是我国碳酸盐盐渍土面积最大的分布区,盐渍化程度严重。该区盐渍土的盐分组成以碳酸钠和碳酸氢钠为主。此外,该地区以温带季风性气候为主,夏季高温多雨,冬季寒冷干旱。因此,混凝土构筑物常遭受干湿循环条件下硫酸盐和碳酸盐侵蚀,导致混凝土构筑物的力学性能和耐久性在服役期内大大减弱。

目前,国内外学者对 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 引起的混凝土损伤机理进行了大量的试验研究。结果表明,石膏的形成会导致混凝土的膨胀^[2-3]。对于硫酸盐侵蚀诱导的混凝土膨胀,前人^[4-5]提出了固体体积增加、固体拓扑反应、水膨胀和结晶压力理论来解释。但这些理论目前存在两大争议,即膨胀产物和膨胀变形。一方面,基于晶体生长的热力学理论,Ran等^[6]建立了一个在微观水平上的结晶压力经典模型。在此基础上,Yu等^[5]和Gu等^[7]解释了钙矾石晶体生长所引起的混凝土微观劣化机理。然而,结晶压力理论却不能合理解释混凝土的宏观膨胀和开裂。另一方面,Tixier等^[8]、Yin等^[9]和Sarkar等^[10]利用固体体积增加理论,建立了钙矾石产生和混凝土膨胀变形之间的定量关系,并用一系列化学力学模型来描述腐蚀混凝土的宏观力学响应。柴旭^[11]研究了 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 在混凝土中的迁移规律。潘一鸣等^[12]和马保国等^[13]对 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 导致的混凝土宏-微观损伤与侵蚀产物进行了分析,证实碳酸盐对混凝土的剥蚀要比硫酸盐的剥蚀更严

重。宿晓萍等^[14]和谢苏吉等^[15]进行了复合盐对混凝土破坏的研究,从细观的角度解释了复合盐对混凝土相对弹性模量的影响。

本文结合吉林省西部地区盐渍土的实际情况,研究了 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 在进入混凝土后对混凝土耐久性的影响,并引入房室模型^[16-17],以探究在干湿循环作用下两种离子在混凝土内部的迁移规律和侵蚀破坏机理。

1 试验设计

1.1 试验材料

选用水泥、粗骨料和细骨料制备混凝土试件。水泥选用P.O42.5普通硅酸盐水泥,粗骨料选用粒径为5~10 mm连续集配表面不光滑但质地均匀的石灰岩碎石,细骨料采用平均粒径为0.35~0.50 mm、细度模数为2.4~3.0的中砂。使用蒸馏水进行拌合,按表1中混凝土的配合比制备100 mm×100 mm×100 mm的试件共360块,分组情况如表2所示。在恒湿恒温的混凝土养护箱中养护试件28 d。

表1 混凝土配合比

Table 1 Proportions of concrete mix

水灰比	密度/(kg/m ³)				砂率/%
	水	水泥	砂子	石子	
0.45	185	411	545	1 158	32
0.55	185	337	633	1 125	36

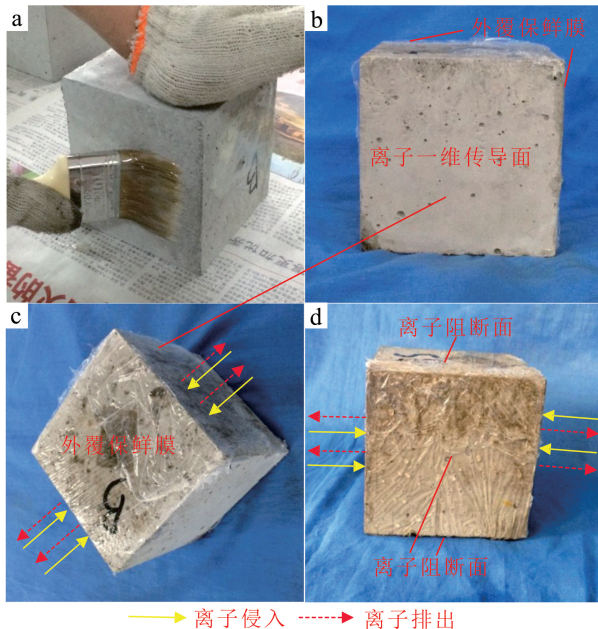
1.2 试件制备及其基本性能

在试件的离子阻断面处涂刷一层防水防高温的涂层,防止盐离子在混凝土传导过程中被重力效应影响或者在混凝土烘干过程中涂层剥落;进而进行盐离子对混凝土的一维侵蚀过程。具体过程如下:首先,将粘结在试件表面的结晶物用刀清除,试件表面需经过反复打磨,保证表面没有明显缺陷且比较

平整;其次,使用吹风机对准试件表面吹风,加速其干燥,等其干燥后进行环氧树脂胶的配制;之后,按照顺序依次加入环氧树脂、固化剂和稀释剂,三者质量比为 20:6:3;然后用油漆刷将配制好的环氧树脂胶涂刷到试件的 4 个离子阻断面上;接着,用保鲜膜包裹涂有环氧树脂的 4 个表面,通过加热的方法促进环氧树脂凝固成型;最后,用 Na_2CO_3 或 Na_2SO_4 溶液浸泡暴露在外的一组表面(离子一维传导面),即完成离子一维侵蚀过程。见图 1。

表 2 试验分组
Table 2 Experimental grouping

组号	侵蚀时间/d	样品数			
		水灰比 0.45		水灰比 0.55	
		Na_2CO_3	Na_2SO_4	Na_2CO_3	Na_2SO_4
1	20	10	10	10	10
2	40	10	10	10	10
3	60	10	10	10	10
4	80	10	10	10	10
5	100	10	10	10	10
6	120	10	10	10	10
7	140	10	10	10	10
8	160	10	10	10	10
9	180	10	10	10 </td <td>10</td>	10



a. 涂刷环氧树脂; b. 离子一维传导面正视图; c. 试件立面图; d. 离子阻断面正视图。外覆保鲜膜面为离子阻断面。

图 1 混凝土试件的制备及完成图

Fig.1 Preparation and finished diagram of concrete specimens

1.3 试验方案

1.3.1 离子显色试验

综合文献中其他学者的方法^[18]进行离子显色试验。先分别用配制好的质量分数为 5% 的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 溶液浸泡试件 15 h, 放在通风处晾干 1 h, 再控制烘干温度在 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下烘干 6 h, 之后在自然状态下风干 2 h, 共 24 h, 即完成一个小循环。重复上述操作 180 次, 共 180 d。然后分别进行 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 离子显色试验, 以根据不同深度处显色结果判断离子的侵蚀深度。

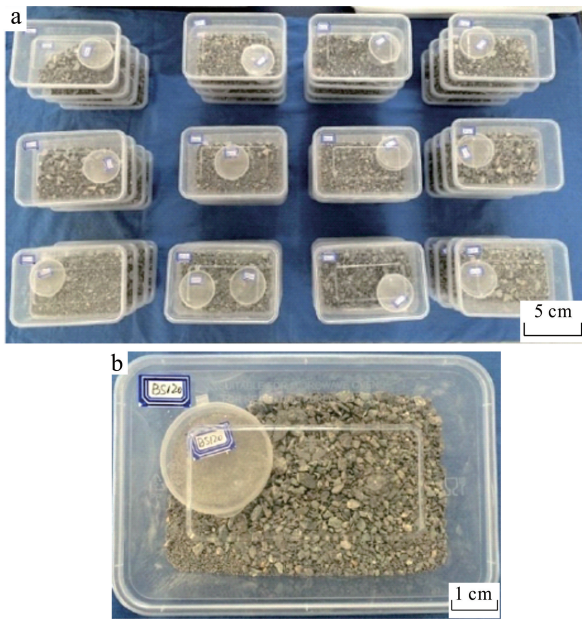
1) 测定混凝土内部不同侵蚀深度处 CO_3^{2-} 的离子显色情况。先采用石材切割机对混凝土试块进行分层等厚切片, 切割面与离子一维传导面方向平行, 切片位置分别在距离试件侵蚀表面 1, 3, 5, 10, 15, 20 mm 处, 切片厚度为 (0.3 ± 0.1) mm, 需要保证切割的两面对称且完整。放置 1 h 后, 进行显色试验。再参考《回弹法检测混凝土抗压强度技术规范》^[19] 提供的方法, 在 0~180 d 时间段内, 每间隔 20 d 观察一次混凝土试件不同侵蚀深度 CO_3^{2-} 的侵蚀情况。最后配制 1% 的酚酞酒精溶液并均匀洒在混凝土断面上, 静置一段时间后等到自然风干。此操作重复两次。

2) 测定不同侵蚀深度处 SO_4^{2-} 离子的显色情况。试样切片准备工作与 1) 中相同。再准备 0.1 mol/L 的铬酸钾溶液和 0.1 mol/L 的硝酸银溶液。先在混凝土的切片表面上均匀涂抹铬酸钾溶液, 在通风处自然风干后, 再重复一次; 共重复两次; 待第三次涂抹铬酸钾溶液微干后, 再涂抹硝酸银溶液, 观察切片表面是否变成红褐色。

1.3.2 离子质量分数测定试验

离子质量分数测定时, 首先将切片后的混凝土薄片置于万能机下, 用万能机将其压碎, 未完全压碎的试块使用铁锤完全砸碎。其次采用 0.08 mm 孔径的筛子, 对砸碎的混凝土碎块和粉末进行筛选, 并将碎块收集。所有处理后的试验样品如图 2 所示。然后将粉末充分混合后进行编号, 根据文献^[20] 提供的测量各种离子质量分数的方法进行测量。

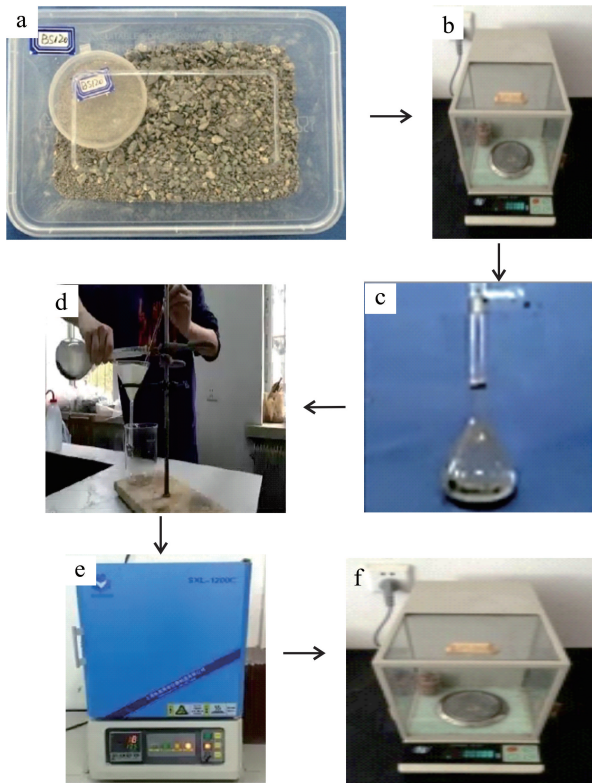
测量时, 首先将一定量混凝土粉末中的离子充分溶解在水中; 再加入一定量的 BaCl_2 溶液, 充分反应后收集生成的沉淀物; 最后高温煅烧 BaCO_3 和 BaSO_4 。根据两种物质受热分解温度不同, 可分别计算出 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的质量分数, 将结果取平均值。测量流程如图 3 所示。



a. 样品整体图; b. 样品局部放大图。

图 2 收集后的试验样品

Fig.2 Collected experimental samples



a. 取粉; b. 称量粉末质量; c. 萃取; d. 收集沉淀; e. 高温灼烧; f. 称量残留物质量。

图 3 离子质量分数测试流程

Fig.3 Ion content test process

1.3.3 扫描电子显微镜实验

首先,选择离子质量分数测定试验中筛选出的形状、尺寸适宜的碎块放入无水乙醇中,脱水烘干,在试件表面进行镀金。然后,将试件放在合适位置,用 JSM - 6700 场扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)观察以下情况: 1)水泥砂浆与骨料咬合界面位置处的晶体生成情况; 2)孔隙内部生成物的情况; 3)裂缝周围的情况。

2 试验结果

2.1 离子显色试验结果

图 4 显示了 CO_3^{2-} 侵蚀后离试件表面 5 和 20 mm 深度处的显色试验结果。通过对图 4 的观察可见,距离混凝土试件表面 5 mm 处的颜色深于 20 mm 处的颜色,说明 5 mm 处的离子侵蚀程度比 20 mm 处更强。

图 5 显示了 SO_4^{2-} 侵蚀后离试件表面 5 和 20 mm 深度处的显色试验结果。由图 5 可见,越贴近混凝土表面颜色越深,随着距离增加,颜色逐渐变浅,说明距离表面越远, SO_4^{2-} 对混凝土的侵蚀程度越弱。

2.2 离子质量分数测定试验结果

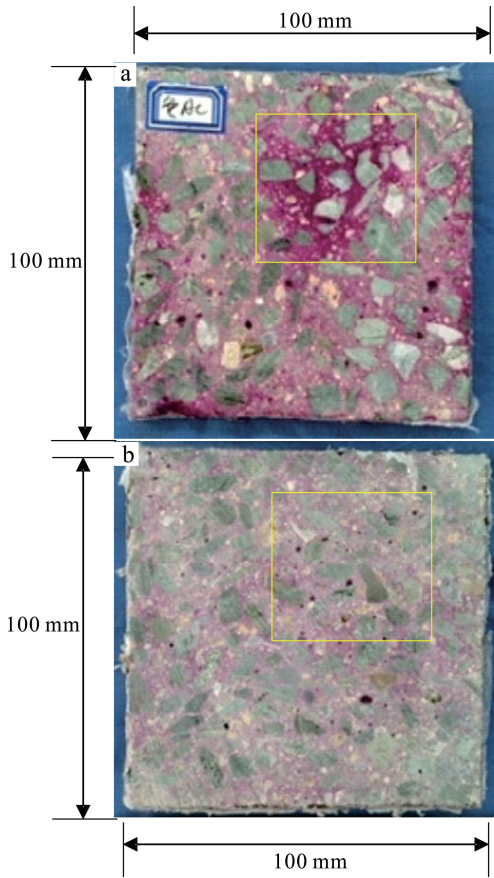
不同深度处混凝土中 CO_3^{2-} 质量分数的分布规律见图 6。由图 6 可见:随着侵蚀深度的增加,离子质量分数不断降低;在混凝土表面 0~5 mm 侵蚀段内离子质量分数下降速率大于 5~20 mm 的侵蚀段;在 20 mm 的侵蚀深度处几乎没有离子。这就说明在一定的时间内,离子对混凝土的侵蚀深度影响有限,其中离子在距表面 5 mm 处质量分数变化较大。当侵蚀时间与侵蚀深度一定时,水灰比越大, CO_3^{2-} 质量分数越大。

不同深度处混凝土中 SO_4^{2-} 质量分数的分布规律见图 7。从图 7 可见:随着侵蚀深度的增加,离子质量分数不断降低;在混凝土表面 0~5 mm 侵蚀段内离子质量分数下降速率大于 5~20 mm 的侵蚀段;在 20 mm 的侵蚀深度处,几乎没有离子。这就说明在一定的时间内,离子对混凝土的侵蚀深度影响有限,其中离子在距表面 5 mm 处质量分数变化较大。当相同的侵蚀时间和侵蚀深度下,水灰比越大, SO_4^{2-} 质量分数越大。

2.3 电镜实验结果

2.3.1 离子侵蚀前

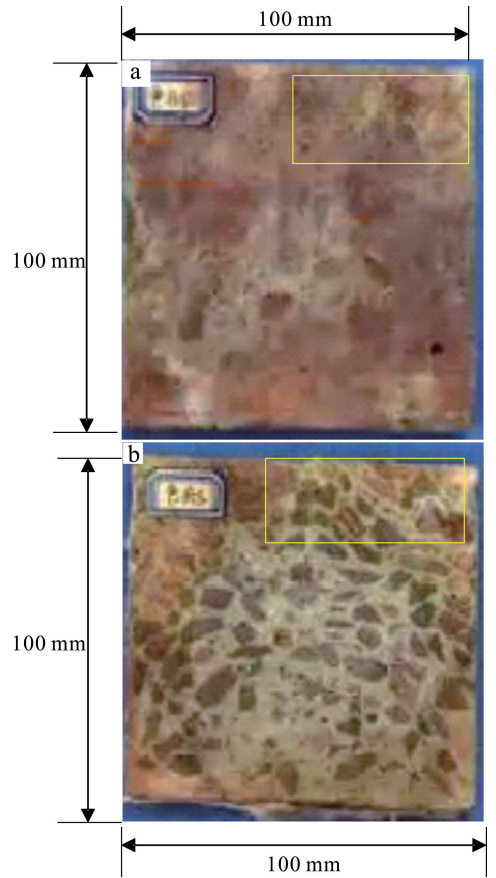
混凝土侵蚀前的细观结构和主要化学产物观察



a. 5 mm 处现象;b. 20 mm 处现象。

图 4 CO₃²⁻ 显色试验结果

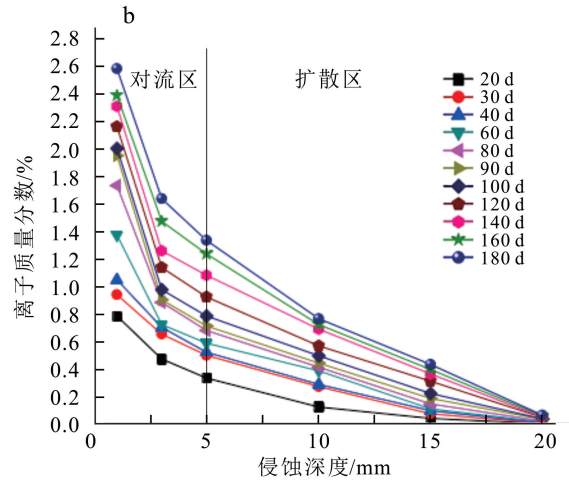
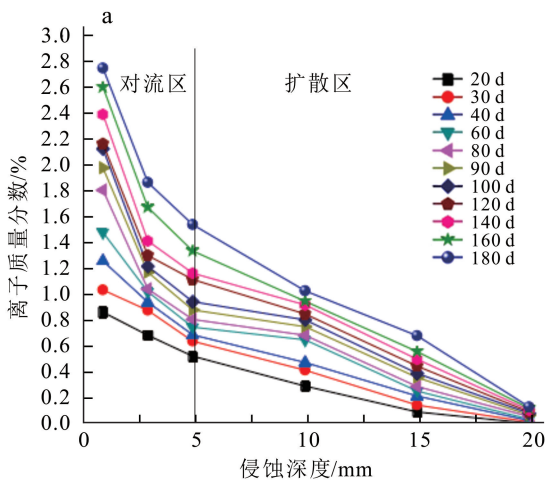
Fig.4 Carbonate ion color development test



a. 5 mm 处现象;b. 20 mm 处现象。

图 5 SO₄²⁻ 显色试验结果

Fig.5 Sulfate ion color development test



a. 水灰比为 0.45;b. 水灰比为 0.55。

图 6 不同侵蚀深度处 CO₃²⁻ 质量分数

Fig.6 Carbonate ion content at different erosion depths

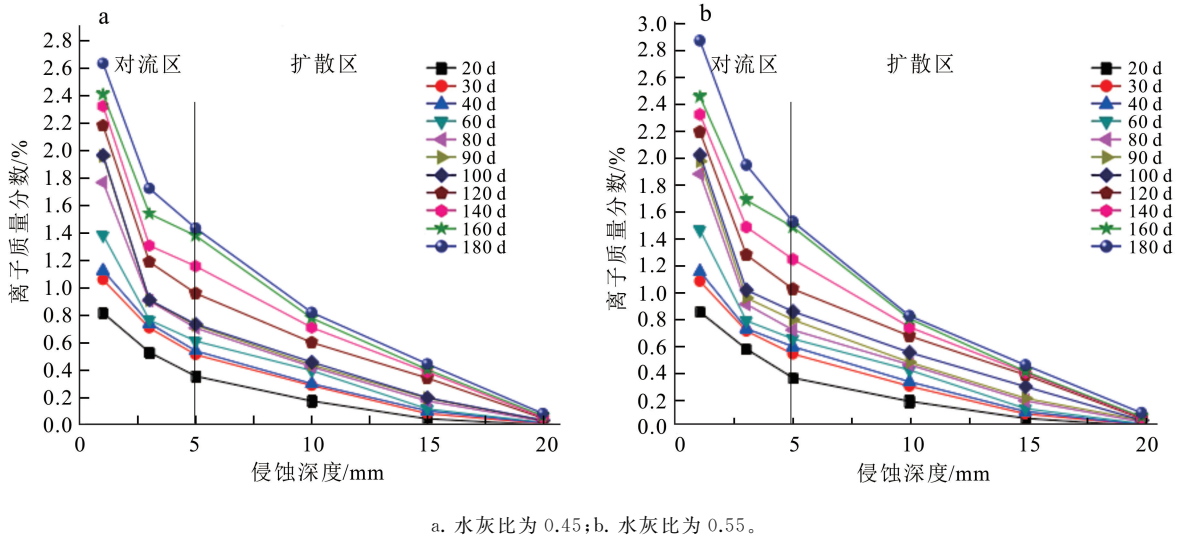


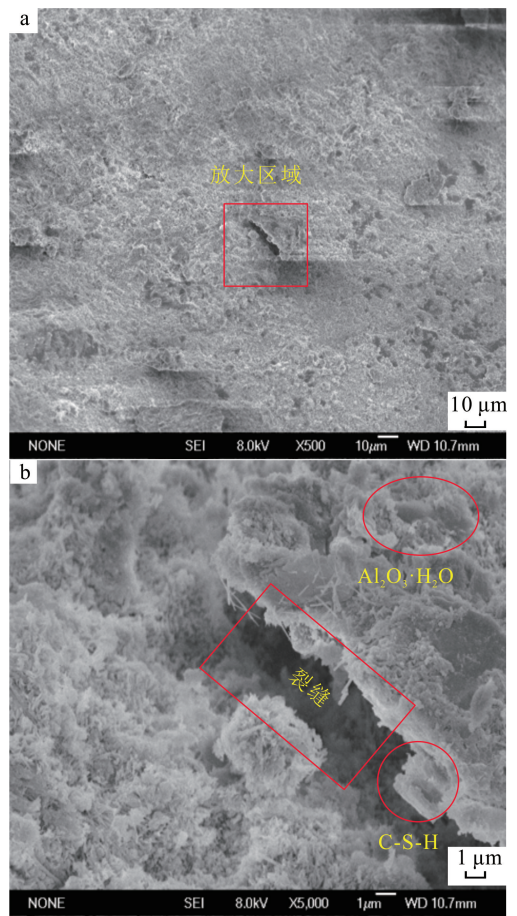
图 7 不同侵蚀深度处 SO_4^{2-} 质量分数
 Fig.7 Sulfate ion content at different erosion depths

结果如图 8 所示。放大 500 倍时(图 8a),观察到混凝土内部有裂缝,但裂缝数量比较少,尺寸比较小,水泥浆体比较密实,这说明大部分裂缝产生的原因是水泥水化反应。对图 8a 中长方形区域进行 5 000 倍的放大(图 8b),可见生成的物质主要由水化氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和水化硅酸钙(C-S-H)构成。

2.3.2 CO_3^{2-} 侵蚀后

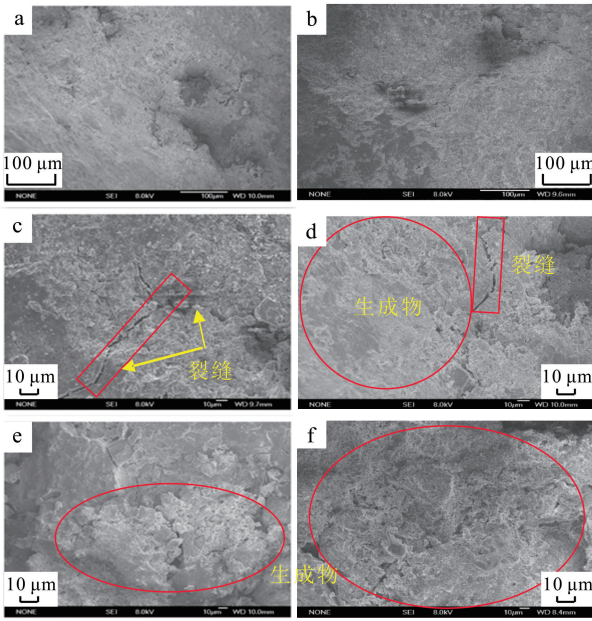
由 CO_3^{2-} 侵蚀后混凝土的 SEM 图(图 9)可见,水灰比为 0.55(图 9a、c、e)比水灰比为 0.45(图 9b、d、f)的混凝土内部产生的裂缝数量更多,说明生成了更多的结晶物质。可以推测,随着水灰比的增加, CO_3^{2-} 会导致混凝土产生更大的内部损伤,混凝土结构服役年限会降低。因此,水灰比对混凝土内部生成物和细观结构有重要的影响。

CO_3^{2-} 对混凝土的侵蚀时间分别为 60、120 和 180 d 时,分析可知:1)侵蚀时间为 60 d 时,混凝土内部仅仅出现几条尺寸较小的裂缝,裂缝周围产生了结晶物(图 9a、b)。2)侵蚀 120 d 时,混凝土内部产生了更多的裂缝,许多结晶物质包裹在混凝土的周围(图 9c、d)。相比于第 60 天,在裂缝边缘和内部都可以观察到结晶物质的生成并且有明显增加迹象。3)侵蚀 180 d 时,更多结晶物质出现在试样表面裂缝的周围,许多裂缝已经相互连通(图 9e、f)。所以侵蚀时间对混凝土内部生成物和细观结构有重要的影响。



a. 500 倍放大图; b. 5 000 倍放大图。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水化氧化铝; C-S-H 水化硅酸钙。

图 8 普通混凝土细观结构及局部放大图
 Fig.8 Microscopic structure and local enlarged view of ordinary concrete

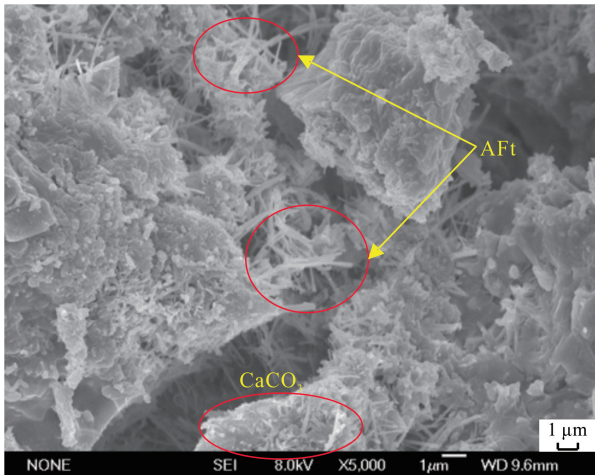


a. 第 60 天, 水灰比 0.55; b. 第 60 天, 水灰比 0.45; c. 第 120 天, 水灰比 0.55; d. 第 120 天, 水灰比 0.45; e. 第 180 天, 水灰比 0.55; f. 第 180 天, 水灰比 0.45。

图 9 CO₃²⁻ 侵蚀后不同侵蚀时间混凝土 SEM 图

Fig.9 SEM images of concrete with different erosion times after carbonate ion erosion

进一步对 CO₃²⁻ 侵蚀 180 d 的混凝土试样放大 5 000 倍进行细观分析,用以确定结晶物质的种类。结果(图 10)表明,CO₃²⁻ 侵蚀混凝土主要结晶物以钙矾石(Aft)和碳酸钙(CaCO₃)为主。分析可知,两种生成物会导致混凝土内部受膨胀压力的作用而产生损伤,导致裂缝的产生。



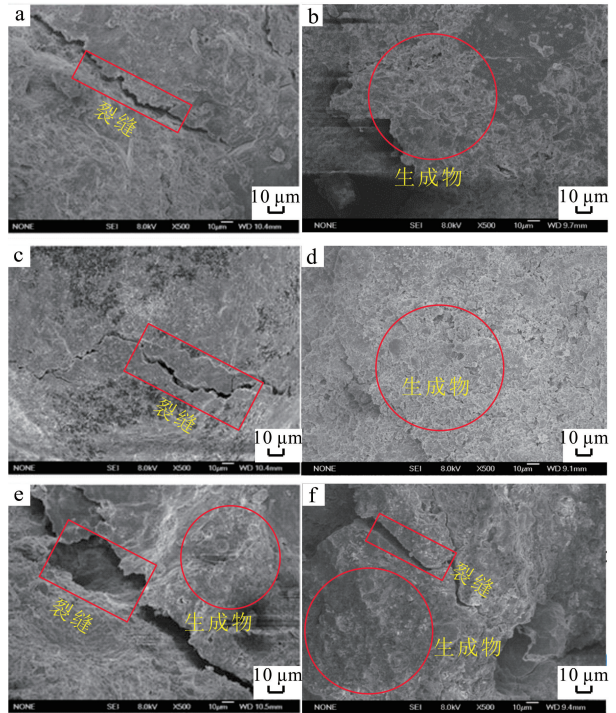
Aft. 钙矾石。

图 10 CO₃²⁻ 侵蚀混凝土第 180 天细观图

Fig.10 Microscopic images of concrete corroded by carbonate ions on the 180th day

2.3.3 SO₄²⁻ 侵蚀后

由 SO₄²⁻ 侵蚀后混凝土的 SEM 图(图 11)可见:在相同侵蚀时间下,水灰比越高的混凝土(图 11a,c,e)内部的裂缝展开越迅速,生成结晶物的体积越大,覆盖面积越广,即水灰比与裂缝展开速率及结晶物的生成量正相关;在水灰比相同的条件下,混凝土内部的水化产物和细观结构在很大程度上受侵蚀时间影响,时间越长,生成的水化产物越多。



a. 第 60 天, 水灰比 0.55; b. 第 60 天, 水灰比 0.45; c. 第 120 天, 水灰比 0.55; d. 第 120 天, 水灰比 0.45; e. 第 180 天, 水灰比 0.55; f. 第 180 天, 水灰比 0.45。

图 11 SO₄²⁻ 侵蚀后不同侵蚀时间混凝土 SEM 图

Fig.11 SEM images of concrete with different erosion times after sulfate ion erosion

SO₄²⁻ 对混凝土侵蚀时间分别为 60、120 和 180 d 时,分析可知:1)当侵蚀时间为 60 d 时,混凝土仅出现一条裂缝,裂缝周围产生了结晶物(图 11 a,b);2)第 120 天时,混凝土内部产生了更多的裂缝,许多结晶物质包裹在混凝土周围(图 11 c,d);3)经过 180 d 的侵蚀,混凝土内部裂缝逐渐连通,结晶物的量已经可以完全覆盖住部分裂缝(图 11 e,f)。

进一步对 SO₄²⁻ 侵蚀 180 d 的混凝土试样放大 5 000 倍进行细观分析,如图 12 所示。可见 SO₄²⁻ 侵蚀后,主要是与水泥中的铝酸三钙反应产生钙矾

石^[21],生成物中两种产物的量与 CO_3^{2-} 的产物相比有一定的差别,但是这两种生成物都会导致混凝土内部的受膨胀压力的作用而产生损伤,导致裂缝的产生。

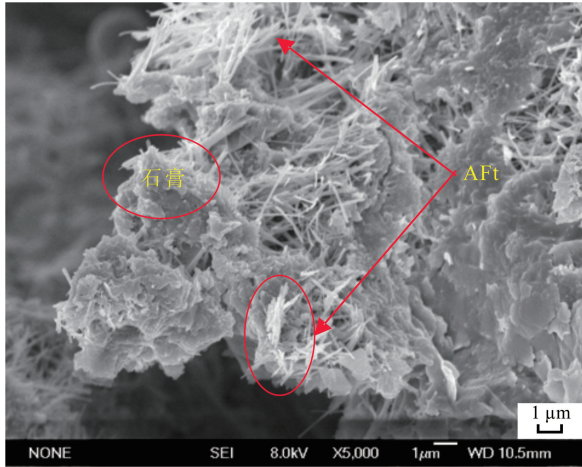


图 12 SO_4^{2-} 侵蚀混凝土第 180 天细观图

Fig. 12 Microscopic images of concrete corroded by sulfate ions on the 180th day

为了明确 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对混凝土的侵蚀的原理,需要明确侵蚀过程中发生的化学反应方程式, CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 与混凝土发生的反应比较复杂,化学反应方程式众多,这些反应包含在文献[22]的表 1 和表 2 中,本文不过多赘述。

3 混凝土在侵蚀作用下产生裂缝机理及侵蚀程度对比

3.1 裂缝产生的机理

混凝土在 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 侵蚀作用下产生裂缝的机理略有不同,分析如下。

CO_3^{2-} 侵蚀导致的混凝土开裂的原因是反应生成的钙矾石和碳酸钙会不断累积,当生成物累积到一定程度时会碰到混凝土的孔壁,这便对混凝土产生了膨胀压力。当膨胀压力超过混凝土的极限抗拉强度时便产生了裂缝。化学反应方程式见文献[22]表 1 和表 2。

SO_4^{2-} 侵蚀后发生的化学反应详见文献[22]表 1 和表 2,分析可知导致混凝土开裂大致分为以下原因:1)因生成物体积膨胀引起。侵入到混凝土内部的 Na_2SO_4 会与水结合,膨胀生成单位体积更大的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,其体积通常可达到之前物质体积

的 4 倍以上。在电子显微镜下可以观察到,钙矾石生长在孔隙和裂缝的边缘,是六方柱形态,这种相的体积是原反应相体积的 2 倍以上。随着这种物质的不断生成,会导致混凝土内部受到更大的膨胀压力,造成混凝土的开裂及损伤^[23]。化学反应生成的石膏体积约为原反应相体积的 1.2 倍^[24],体积略有增加,使混凝土受一定的膨胀压力。2)由固相体积理论与盐结晶压力理论可知,混凝土内部失水,水分蒸发会导致硫酸盐在溶液中浓度增高。当浓度达到饱和溶液浓度时,水分继续蒸发,则使硫酸盐晶体析出而导致混凝土内部的压力增加。

3.2 不同离子对混凝土侵蚀程度对比

通过对混凝土内部的孔隙率 φ (孔隙总面积与混凝土面积之比)进行对比(图 13)可知,相同水灰比条件下, CO_3^{2-} 的侵蚀会产生更多的裂缝,且在裂缝附近区域内 $\varphi(\text{CO}_3^{2-}) > \varphi(\text{SO}_4^{2-})$;这说明在混凝土裂缝周围受到 CO_3^{2-} 产生的侵蚀影响和对混凝土的破坏程度要比 SO_4^{2-} 更加严重。

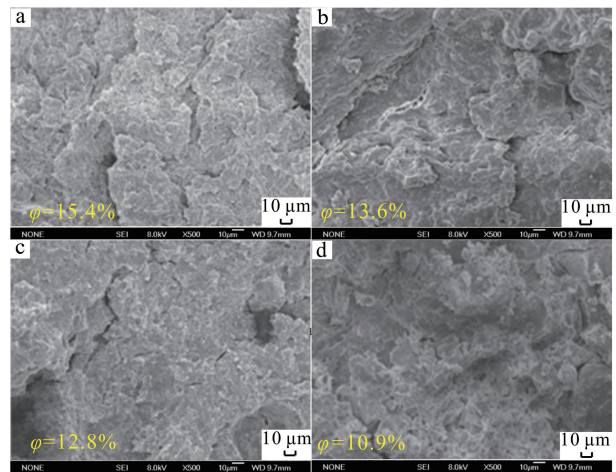


图 13 不同水灰比条件下不同离子侵蚀混凝土内部孔隙图

Fig. 13 Internal pores of concrete under different water cement ratios

4 二室模型建立

房室模型是药物动力学中描述各器官和组织中的药物不断吸收、扩散和排出体外的基本理论模型^[25]。房室的划分需要根据不同药物的吸收、分布

与排出过程的具体情况以及研究对象所要求的精度而确定^[25]。根据图 5、图 7 描述的试验结果以及具体情况,本文将离子的入侵划分为 2 个阶段,即建立 2 个房室,分别为侵蚀深度范围 0~5 mm 的对流区和 5~20 mm 的扩散区。欧洲工程项目 Dura Crete^[26]的建议对此种房室划分方法的合理性提供了参考依据。在外界系统提供动力基础的情况下,各房室中的离子进行进出交换,引用房室模型描述离子的迁移现象如图 14 所示。

模型假设:1)忽略离子侵蚀导致混凝土裂缝的自愈合现象;2)不考虑试验过程中水对混凝土内部孔隙和裂缝的影响;3)不考虑烘干过程对混凝土内部孔隙的影响;4)盐溶液在对流区、扩散区和外部环境之间的迁移速率只与溶液浓度成正比;5)溶液所含离子质量分数远大于侵入混凝土中的离子质量分数,认为溶液浓度保持恒定。

基于以上假设,引用房室模型形成二室模型。根据模型假设 $m_1(t)$ 、 $\omega_1(t)$ 和 v_1 之间的关系列出如下等式^[27]:

$$\begin{aligned} \dot{m}_1(t) = & -k_{12} m_1(t) - k_{13} m_1(t) + k_{21} m_2(t) + f_0(t); \\ & (1) \end{aligned}$$

$$\dot{m}_2(t) = k_{12} m_1(t) - k_{21} m_2(t); \quad (2)$$

$$m_i(t) = V_i \omega_i(t), i = 1, 2. \quad (3)$$

式中: $m_1(t)$ 、 $m_2(t)$ 分别为 1 房室和 2 房室 t 时刻溶质质量, g; k_{ij} ($i, j = 1, 2$) 为溶液中的离子从 i 房室进入 j 房室的转移速率; $f_0(t)$ 为侵蚀速率关于

时间 t 的函数; $\dot{m}_1(t)$ 、 $\dot{m}_2(t)$ 分别为 1 房室和 2 房室 t 时刻时溶质质量的单位时间内的变化; $-k_{13}$ 为 1 房室向外界排出的转移速率; V_i 为 i 房室体积; $\omega_i(t)$ 为 i 房室离子质量分数。

根据假设条件 5) 可认定溶液在进入混凝土孔隙过程中,转移速率始终为常数 k ,根据初始条件写出表达式:

$$f_0(t) = k, \omega_1(0) = \omega_2(0) = 0. \quad (4)$$

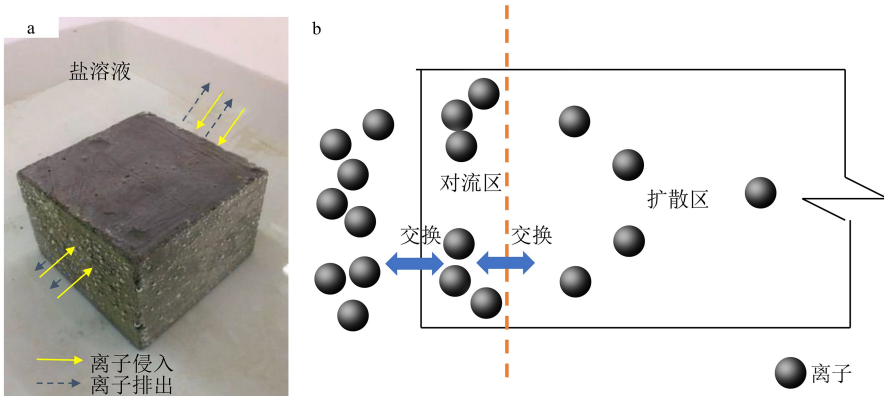
根据由齐次方程的通解和非齐次方程的特解构成线性常系数非齐次方程组解的特点,结合方程 (1)–(2),在初始条件为式 (4) 的情况下求解式 (3) 如下:

$$\begin{cases} \omega_1(t) = A_1 e^{-\alpha t} + B_1 e^{-\beta t} + \frac{k}{k_{13} V_1}; \\ \omega_2(t) = A_2 e^{-\alpha t} + B_2 e^{-\beta t} + \frac{k k_{12}}{k_{13} k_{21} V_2}; \\ A_2 = A_1 \frac{(k_{12} + k_{13} - \alpha) V_1}{k_{21} V_2}; \\ B_2 = B_1 \frac{(k_{12} + k_{13} - \beta) V_1}{k_{21} V_2}. \end{cases} \quad (5)$$

式中, α 、 β 、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 为参数。

式 (5) 描述了随时间变化的混凝土内 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 质量分数的二室模型。

在干湿循环条件作用下,先以混凝土受到离子侵蚀的侵蚀时间为横坐标,以混凝土中 0~5 mm 和 5~20 mm 的 2 个区域的离子质量分数为纵坐标建立坐标系,将试验中的前 4 组数据 (40、60、80、100 d) 结果代入式 (5) 中,求解出参数 α 、 β 、 A_1 、 A_2 、



a. 离子迁移实物图; b. 离子迁移模型图。

图 14 干湿循环作用下混凝土内部离子迁移模型示意图

Fig.14 Schematic diagram of ion migration model inside concrete under dry-wet cycling

B_1, B_2 ; 再根据初始条件中 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的质量分数为 0, 按顺序求解出 k, k_{13}, k_{21} 和 k_{12} 后即可得出各条件下的完整公式, 见式(6)~(9)。

当水灰比为 0.45 时, 混凝土中 Na_2CO_3 溶液离子质量分数为:

$$\begin{cases} w_1(t) = 6.4 \times 10^{-3} e^{6.6 \times 10^{-3}t} + 4.9 \times 10^{-4} e^{-8.9 \times 10^{-3}t} - 6.9 \times 10^{-4}; \\ w_2(t) = 3.1 \times 10^{-3} e^{6.6 \times 10^{-3}t} - 2.3 \times 10^{-3} e^{-8.9 \times 10^{-3}t} - 2.4 \times 10^{-3}. \end{cases} \quad (6)$$

当水灰比为 0.55 时, 混凝土中 Na_2CO_3 溶液离子质量分数为:

$$\begin{cases} w_1(t) = 8.3 \times 10^{-3} e^{5.5 \times 10^{-3}t} + 2.7 \times 10^{-3} e^{-6.4 \times 10^{-3}t} - 1.8 \times 10^{-3}; \\ w_2(t) = 2.9 \times 10^{-3} e^{5.5 \times 10^{-3}t} - 9.0 \times 10^{-3} e^{-6.4 \times 10^{-3}t} + 4.3 \times 10^{-3}. \end{cases} \quad (7)$$

当水灰比为 0.45 时, 混凝土 Na_2SO_4 溶液离子质量分数为:

$$\begin{cases} w_1(t) = 6.1 \times 10^{-3} e^{6.7 \times 10^{-3}t} + 3.4 \times 10^{-4} e^{4.6 \times 10^{-3}t} - 7.7 \times 10^{-4}; \\ w_2(t) = 2.5 \times 10^{-3} e^{6.7 \times 10^{-3}t} - 1.6 \times 10^{-3} e^{4.6 \times 10^{-3}t} - 2.3 \times 10^{-4}. \end{cases} \quad (8)$$

当水灰比为 0.55 时, 混凝土 Na_2SO_4 溶液离子质量分数为:

$$\begin{cases} w_1(t) = 6.5 \times 10^{-3} e^{6.8 \times 10^{-3}t} + 2.9 \times 10^{-4} e^{2.8 \times 10^{-3}t} - 4.8 \times 10^{-4}; \\ w_2(t) = 1.9 \times 10^{-3} e^{6.8 \times 10^{-3}t} - 7.5 \times 10^{-4} e^{2.8 \times 10^{-3}t} - 1.1 \times 10^{-4}. \end{cases} \quad (9)$$

根据实测结果绘制混凝土中离子质量分数随侵蚀时间变化规律图, 见图 15。

由图 15 可见, 随着侵蚀时间的增加, SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 的质量分数都呈增加趋势, 说明随着时间的推移, 离子逐渐侵入混凝土内部。其中, 对流区水灰比为 0.55 的 CO_3^{2-} 在 100 d 时离子质量分数是 40 d 质量分数的 1.5 倍, 180 d 离子质量分数是 40 d 的 2.1 倍。总体看来, SO_4^{2-} 的质量分数要比 CO_3^{2-} 的质量分数小, 说明相比于 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 对混凝土的侵蚀程度更轻微。

通过 120~180 d 的实测值与模型计算值的比较, 计算得知决定系数 R^2 在 0.75 左右, 说明房室模型预测结果比较接近实测值。

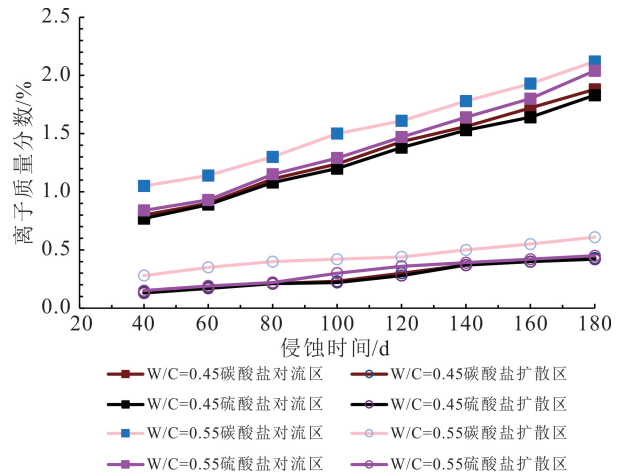


图 15 混凝土中离子质量分数随侵蚀时间变化规律

Fig.15 Change rule of ion content in concrete with erosion age

5 结论

1) CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 对混凝土的侵蚀深度与水灰比正相关, 侵蚀时间和水灰比成正比。

2) CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 侵入混凝土内部, 发生化学反应产生的生成物体积大于反应物的体积, 使混凝土受到膨胀压力, 导致混凝土破坏。

3) 通过试验数据和引用二室模型结合的方法确定了两种离子在 180 d 内对混凝土侵蚀深度, 当达到 20 mm 后, 离子质量分数大幅度减小。

4) 二室模型可对 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 的侵蚀深度进行预测。

参考文献(References):

[1] 王静, 魏艳蕾, 宋泽凡. 松嫩平原盐渍土无侧限抗压强度研究[J]. 地下空间与工程学报, 2010, 6(6): 1146 - 1151.
Wang Jing, Wei Yanlei, Song Zefan. Research on Unconfined Compressive Strength of the Songnen Plain Saline Soil[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2010, 6(6): 1146 - 1151.

[2] Tian B, Cohen M D. Does Gypsum Formation During Sulfate Attack on Concrete Lead to Expansion? [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 117 - 123.

[3] Santhanam M, Cohen M D, Olek J. Effects of Gypsum Formation on the Performance of Cement Mortars During External Sulfate Attack [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(3): 325 - 332.

[4] Ikumi T, Cavalaro S H P, Segura I, et al. Simplified

- Methodology to Evaluate the External Sulfate Attack in Concrete Structures[J]. *Materials & Design*, 2016, 89: 1147 - 1160.
- [5] Yu C, Sun W, Scrivener K. Mechanism of Expansion of Mortars Immersed in Sodium Sulfate Solutions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 43(1): 105 - 111.
- [6] Ran B, Omikrine-Metalssi O, Fen-Chong T, et al. Pore Crystallization and Expansion of Cement Pastes in Sulfate Solutions with and Without Chlorides [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 166: 107099.
- [7] Gu Y S, Patrick D, Renaud-Pierre M, et al. Modeling the Sulfate Attack Induced Expansion of Cementitious Materials Based on Interface-Controlled Crystal Growth Mechanisms [J]. *Cement & Concrete Research*, 2022, 152: 106676.
- [8] Tixier R, Mobasher B. Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack: I: Formulation [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(4): 305 - 313.
- [9] Yin G J, Xiao B, Sun X H, et al. Macro-Microscopically Numerical Analysis on Expansion Response of Hardened Cement Paste under External Sulfate Attack[J]. *Construction & Building Materials*, 2019, 207: 600 - 615.
- [10] Sarkar S, Mahadevan S, Meeussen J C L, et al. Numerical Simulation of Cementitious Materials Degradation Under External Sulfate Attack [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(3): 241 - 252.
- [11] 柴旭. 基于房室模型的碳酸根和硫酸根离子在混凝土中的迁移规律[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
Chai Xu. Transportation of Carbonate and Sulfate Ions in Concrete Based on Compartment Model [D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [12] 潘一鸣, 王伯昕, 汪飞, 等. 碳酸盐和硫酸盐作用下混凝土宏-细观损伤机理[J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3713 - 3718.
Pan Yiming, Wang Boxin, Wang Fei, et al. Macro-Meso Damage Mechanism of Concrete Under the Attack of Carbonate and Sulfate[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2019, 38(12): 3713 - 3718.
- [13] 马保国, 高小建, 何忠茂, 等. 混凝土在 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 共同存在下的腐蚀破坏[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(10): 1219 - 1224.
Ma Baoguo, Gao Xiaojian, He Zhongmao, et al. SO_4^{2-} and CO_3^{2-} [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(10): 1219 - 1224.
- [14] 宿晓萍, 王清. 复合盐浸-冻融-干湿多因素作用下的混凝土腐蚀破坏[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2015, 45(1): 112 - 120.
Su Xiaoping, Wang Qing. Corrosion Damage of Concrete Under Multi-Salt Soaking, Freezing-Thawing and Dry-Wet Cycles [J]. *Journal of Jilin University*, 2015, 45(1): 112 - 120.
- [15] 谢苏吉, 王伯昕, 陈东昕, 等. 混凝土在复合盐侵蚀环境中的微观结构变化[J]. *混凝土*, 2018(11): 37 - 40.
Xie Suji, Wang Boxin, Chen Dongxin, et al. Variation of Micro-Structure of Concrete in Mixed Salt Erosion Environment [J]. *Concrete*, 2018(11): 37 - 40.
- [16] 柴旭, 王伯昕, 王清, 等. 基于房室模型的氯离子在混凝土中的分布规律[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(9): 2904 - 2908.
Chai Xu, Wang Boxin, Wang Qing, et al. Distribution of Chloride Transport in Concrete Based on the Compartment Model [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(9): 2904 - 2908.
- [17] 郝海平, 王广基. 临床前药物代谢动力学关键技术与研究体系[J]. *中国药科大学学报*, 2008, 39(2): 97 - 103.
Hao Haiping, Wang Guangji. Key Technologies and Research Systems in Preclinical Drug Metabolism and Pharmacokinetics [J]. *Journal of China Pharmaceutical University*, 2008, 39(2): 97 - 103.
- [18] 韩学强, 詹树林, 徐强, 等. 干湿循环作用对混凝土抗氯离子渗透侵蚀性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(1): 198 - 204.
Han Xueqiang, Zhan Shulin, Xu Qiang, et al. Effect of Dry-Wet Cycling on Resistance of Concrete to Chloride Ion Permeation Erosion [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(1): 198 - 204.
- [19] 王文明. 新修订的《回弹法检测混凝土抗压强度技术规程》(JGJ/T 23—2011) 的特点分析及问题商榷[J]. *混凝土世界*, 2012, 31(1): 101 - 104.
Wang Wenming. Analysis and Discussion on the Characteristics and Issues of the Newly Revised "Technical Specification for Testing Concrete Compressive Strength by Rebound Method" (JGJ/T 23—2011) [J]. *Concrete World*, 2012, 31(1): 101 - 104.
- [20] 高润东. 复杂环境下混凝土硫酸盐侵蚀微-宏观劣化规律研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.

- Gao Rundong. Micro-Macro Degradation Regularity of Sulfate Attack on Concrete Under Complex Environments [D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [21] Crammond N. The Occurrence of Thaumassite in Modern Construction: A Review [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2002, 24: 393 - 402.
- [22] Kari O P, Elakneswaran Y, Nawa T, et al. A Model for a Long-Term Diffusion of Multispecies in Concrete Based on Ion-Cement-Hydrate Interaction [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48 (12): 4243 - 4259.
- [23] 王福刚, 盘惠林, 李胜伟, 等. 含石膏岩地层地下水环境对混凝土建筑侵蚀实验[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2023, 53(4): 1185 - 1194.
Wang Fugang, Pan Huilin, Li Shengwei, et al. Experiment on Concrete Building Erosion by Underground Water in Gypsum Rock Formation [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2023, 53(4): 1185 - 1194.
- [24] 禹虹机. 不同类盐蚀对混凝土的宏—细观损伤机理 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.
Yun Hongji. The Macro- and Meso- Damage Mechanism of Concrete under Different Kinds of Salt Attack [D]. Changchun: Jilin University, 2017.
- [25] 曹永孝. 药物代谢动力学经典模型的局限与改进 [J]. *西安交通大学学报(医学版)*, 2019, 40(5): 669 - 673.
Cao Yongxiao. Limitations and Improvements of Classical Models of Pharmacokinetics [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University (Medical Sciences)*, 2019, 40(5): 669 - 673.
- [26] Flatt R J. Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations are Generated [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 242(3): 435 - 454.
- [27] 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学模型 [M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
Jiang Qiyuan, Xie Jinxing, Ye Jun. *Mathematical Model* [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2011.