

一个改进的混凝土氯离子扩散计算模型

刘均利^{1,2}, 方志¹

(1. 湖南大学 土木工程学院, 长沙 410082;

2. 桂林理工大学 广西建筑工程检测与试验重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:通过对影响混凝土中氯离子扩散的因素分析,根据 Fick 第二定律导出的简化模型,建立综合考虑水灰比、混凝土掺合料、龄期、湿度、混凝土与氯离子结合能力及冻融损伤影响的扩散模型,通过与现有解析模型和有限差分法模型的计算结果的对比,验证模型的正确性和有效性。与现有解析模型相比,该模型考虑的因素更广泛,综合考虑温度、湿度的季节变化及冻融损伤的时随效应对氯离子扩散的影响;与数值模型相比,该模型计算效率高,便于工程应用。

关键词:混凝土;氯离子;侵蚀;扩散系数

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

文章编号: 1674-4764(2012)S1-0099-04

A Modified Chloride Ion Diffusion Model in Concrete

LIU Junli^{1,2}, FANG Zhi¹

(1. School of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. GuangXi Key Laboratory of Constructional Engineering Test, Guilin University of Technology, Guilin 541004 Guangxi, China)

Abstract: Based on the analysis of influencing factors chloride ion diffusion in concrete and the simplified model induced by Fick's second law, a chloride ion diffusion model was established, in which, the influences of water-cement ratio, humidity, time, temperature, chloride ion binding capacity of concrete and freeze-thaw cycle are taken into consideration. The Validity of the new model is verified through the comparison of results between the proposed model and the existing analytic /numerical model. Compared with the analytic model, the proposed model can consider the seasonal change of humidity and temperature, and the time-variant effect of freeze-thaw cycle. Compared with the numerical model, the computational efficiency of the proposed model is higher.

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

1 引言

氯离子在混凝土结构中的传输机理非常复杂,主要有:

(1)毛细管吸附作用;(2)渗透;(3)扩散。Collepari 提出氯离子在混凝土中传播以扩散为主,采用 Fick 第二定律得出氯离子扩散的解析解^[1]。Collepard 做出了与实际不符的假定^[2]:(1)材料均质;(2)氯离子不与材料发生反应;(3)材料的氯离子扩散系数和表面氯离子浓度恒定,因此解析解与试验值相差较大。此后学者在 Collepard 基础上从两个方向进行改进,即数值计算方法和解析方法。数值计算方法主要包括有限元法^[3]、有限差分法^[4-5]、边界元法等,数值计算方法能模拟各种边界条件和影响因素,得出各个时间点的氯离子分布,结果精确,但影响氯离子扩散的诸多因素,如温度、相对湿度、参考扩散系数、表面氯离子浓度等均为随机变量,氯离子的扩散及其引起的结构劣化也高度随机,需要采用可靠度理论进行评估。用蒙特卡洛方法结合数值方法计算效率

低,不利于工程应用,因此需要研究能考虑多因素的解析模型。余红发^[2]在 Fick 定律基础上,提出了综合考虑氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性和结构微缺陷影响的实际混凝土氯离子扩散新方程。吴相豪、滕海文^[3-10]、孟宪强、薛鹏飞等分别建立了综合考虑混凝土氯离子结合能力、氯离子扩散系数的时间依赖性、水灰比和应力状态影响的新扩散方程,共同点是用恒定的系数表示温度、湿度、缺陷、损伤对扩散系数的影响,不考虑时变性;除余红发模型考虑表面氯离子浓度的时变性外,其余均未考虑;为得出解析解,将扩散系数随混凝土龄期的降低表示为幂函数。

混凝土结构的缺陷损伤是服役过程中逐渐出现的,对氯离子扩散的影响并不恒定;环境温度和环境湿度也随季节而变化,并且气候变化也会引起环境温度和环境湿度的变化。因此,环境湿度、环境湿度对氯离子扩散的影响也不是常数;冻融循环会显著增加氯离子的扩散系数,北方寒冷地区混凝土结构随服役期的增长,冻融循环次数的增加,混凝土的扩

收稿日期:2012-04-19

基金项目:国家 973 计划项目(2012CB214903);土木工程省级示范专业经费资助项目;2011 年安徽省建设行业科学技术计划项目(2011YF-04);2011 年中国煤炭工业协会基金项目(MTK2011-450)

作者简介:刘均利(1978-),男,博士生,主要从事桥梁工程耐久性研究,(E-mail)363448702@qq.com。

散系数有增加的趋势,这与混凝土水化程度增加引起扩散系数减小的趋势共存。解析模型不能解决上述 3 个问题。

2 氯离子扩散模型

2.1 既有解析模型

氯离子在混凝土中的扩散可用 Fick 第二定律描述^[1]:

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

式中 D 为扩散系数, t 为时间, C 为氯离子浓度, x 为氯离子扩散方向, 假设 D 为常数, 氯离子的扩散向半无限空间进行, 边界条件 $t=0, x>0, C=0; x=0, C=C_0$, 则解析解为^[1]:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2)$$

$\operatorname{erfc}()$ 为余误差函数, 式(2)为氯离子扩散简化模型。混凝土的抗氯离子扩散能力随龄期增加而增强, D 的衰减遵循指数衰减定律^[2]:

$$\frac{D(t)}{D_0} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^{-\alpha} \quad (3)$$

$D(t)$ 是随时间变化的氯离子扩散系数, t 是龄期, 为避免 $D(t)$ 过小, 当龄期大于 25a 时, 取 $t=25a$ 。 D_0 是龄期 t_0 时刻的扩散系数, 考虑温度、湿度和损伤影响后, 式(3)可改写为:

$$D(t) = D_0 (t/t_0)^{-\alpha} f(RH) f(T) \quad (4)$$

考虑氯离子的结合能力, 取 $C_b = RC_f$, 式(1)可改写为:

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_0 (t/t_0)^{-\alpha} f(RH) f(T) / (1+R) \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \quad (5)$$

当 $f(RH) f(T)$ 为常数, $D_0 (t/t_0)^{-\alpha} f(RH) f(T) / (1+R)$ 为幂函数时, 可得式(5)的解析解:

$$C_f(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left[2\sqrt{\frac{D_0 f(RH) f(T) t_0^\alpha}{(1+R)(1+m)} t^{1-\alpha}}\right] \quad (6)$$

VISSER^[6]、余红发^[2]、吴相豪^[10]、滕海文^[7]、孟宪强^[8]、薛鹏飞^[9]等模型与式(6)类似, 仅考虑因素范围的差异, 一般情况下称式(6)代表的模型为多因素扩散模型。

2.2 新模型的推导

影响氯离子扩散的因素是氯离子的浓度差和混凝土的扩散系数, 浓度差是氯离子在混凝土中扩散的驱动力, 而混凝土的扩散系数反映混凝土抗氯离子扩散的能力。

由理论分析可知, 混凝土结构在氯离子环境中暴露时间 t 后, 氯离子的分布服从余误差函数曲线。假定氯离子在时间间隔 $(t, t+\Delta t)$ 内的扩散与氯离子在时间 t 的分布(驱动力)和时间间隔 $(t, t+\Delta t)$ 内氯离子扩散系数(抗氯离子扩散的能力)有关, 而与 t 时刻之前的氯离子扩散历史和氯离子扩散系数无关。 t 时刻的氯离子分布表示为:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}}\right) \quad (7)$$

式中, D_a 是时间段 $(0, t)$ 内表观氯离子扩散系数, $D_a =$

$$\frac{1}{t} \int_0^t D(\tau) d\tau. t+\Delta t \text{ 时刻的氯离子分布为:}$$

$$C(x, t+\Delta t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_a' (t+\Delta t)}}\right) \quad (8)$$

式中, D_a' 是时间段 $(t, t+\Delta t)$ 表观氯离子扩散系数, $D_a' = \frac{1}{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} D(\tau) d\tau$. 假设在时间间隔 $(t, t+\Delta t)$ 内, 氯离子

扩散系数是一个常数, 可用 $D(t)$ 代替氯离子扩散系数在时间间隔 $(t, t+\Delta t)$ 内的实际值, 则由公式(8)可得:

$$D(t)\Delta t = \left[\frac{x}{2\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C(x, t+\Delta t)}{C_0}\right)}\right]^2 - \left[\frac{x}{2\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C(x, t)}{C_0}\right)}\right]^2 \quad (9)$$

由式(9)可得:

$$C(x, t+\Delta t) =$$

$$C_0 \operatorname{erfc}\left[2\sqrt{\frac{x}{2\operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C(x, t)}{C_0}\right)} + D(t)\Delta t}\right] \quad (10)$$

式(10)即计算氯离子扩散模型, \mathcal{L} 只需用到 t 时刻的氯离子分布和扩散系数即可计算 $t+\Delta t$ 时刻的氯离子分布。

温度、湿度、龄期、氯离子结合能力、损伤和养护条件等对扩散的影响均可反映在扩散系数上。

2.3 参数的确定

2.3.1 参照氯离子扩散系数 普通混凝土 28 d 龄期的氯离子扩散系数为 $D_{28} = 10^{(-12.06+2.4w/c)}$, $(10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$ ^[11], 其中 w/c 是水灰比。掺加微硅粉使扩散系数降低, 用数据拟合可以得到折减系数为 $e^{-0.164 6SF}$, 则可估算微硅粉混凝土的扩散系数为 $D_{SF} = D_c \cdot e^{-0.164 6SF} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$ ^[11], D_c 为普通混凝土的氯离子扩散系数, SF 为硅粉占胶凝材料的百分含量。

2.3.2 龄期影响系数 Bamforth 建议水泥混凝土、高掺量粉煤灰(30%~50%)混凝土和高掺量磨细矿渣(50%~70%)混凝土的扩散系数衰减指数 α 分别为 0.264, 0.700 和 0.620^[12]。Steinar 取 $\alpha = 0.8 - w/c$ ^[13]; Poulsen 建议高性能混凝土(水灰比 0.25~0.45)取 $m = 3(0.55 - w/c)$; Mangat 根据水灰比为 0.40~0.77 的混凝土试验结果得出 $\alpha = 2.5 - 0.6 \frac{w}{c}$ ^[14]。

2.3.3 温度影响系数 温度升高, 氯离子活动能力增强, 提高其扩散能力。则温度对离子扩散能力的影响可由 Nernst-Einstein 关系决定, Stephen L A 建立氯离子扩散系数与温度的关系^[15]:

$$f(T) = (T/T_0) \exp(q(1/T_0 - 1/T)) \quad (11)$$

式中 T_0 为参考温度; T 为计算温度; q 为活化常数。 q 与水灰比有关, 当 $\frac{w}{c} = 0.4$ 时, $q = 6000 \text{ K}$; 当 $\frac{w}{c} = 0.5$ 时, $q =$

5450 K ; 当 $\frac{w}{c} = 0.6$ 时, $q = 3850 \text{ K}$ 。

2.3.4 湿度影响系数 水是氯离子在混凝土中进行扩散的前提条件, 若混凝土中相对湿度较低, 则氯离子的扩散速度降低。因此, 需要考虑湿度变化对氯离子扩散系数的影响。则相对湿度影响系数^[16]:

$$f(RH) = \left(1 + \frac{(1-RH)^4}{(1-RH_c)^4}\right)^{-1} \quad (12)$$

2.3.5 冻融循环 洪雷发现随着水灰比增大, 冻融对氯离子扩散影响增大, 水灰比分别为 0.42、0.40、0.38 的 C30、C35、C40 混凝土, 当冻融循环为 x 次时, 其扩散系数分别增大约 0.339 $2x$ 、0.140 $5x$ 和 0.106 $4x(10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$ ^[17]。

2.3.6 系数 R 的取值 氯离子与混凝土的结合能力与水泥的组分有关, 普通混凝土的 $R = 2 \sim 4$, 高性能混凝土的 $R = 3$

~15^[2]。

3 算例与讨论

3.1 算例 1

取混凝土 28 d 龄期的氯离子扩散系数 $D_{28} = 17.87 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, 混凝土表面总氯离子含量 $C_0 = 0.35\%$ (占混凝土重量比)。

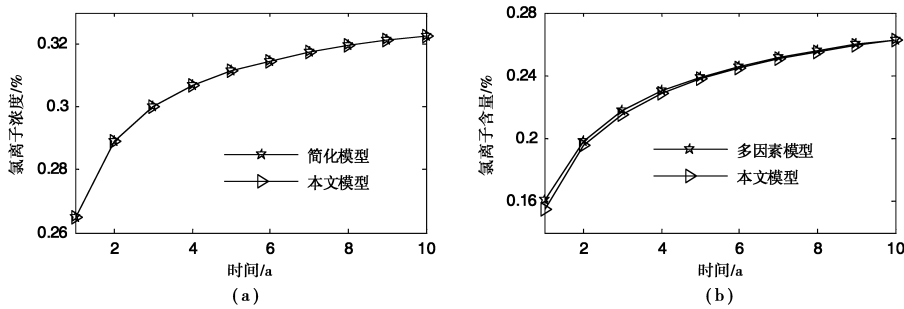


图 1 距表面深度为 1 cm 点的氯离子浓度

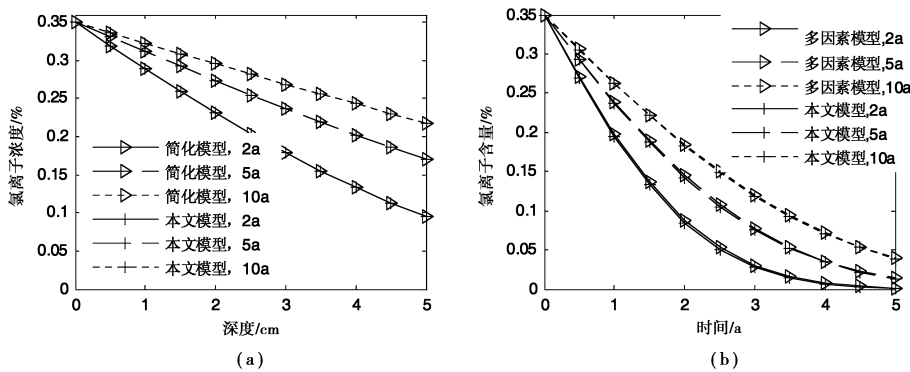


图 2 氯离子浓度分布

普通混凝土试件,取氯离子结合能力 $R=3$,扩散系数衰减指数 $\alpha=0.264$,分别采用多因素模型(式)和本文模型计算氯离子在混凝土中的扩散,距混凝土表面 1 cm 深点的氯离子浓度变化如图 1(b)所示,暴露时间 2 a、5 a 和 10 a 的氯离子在混凝土表面的分布,两种模型计算结果如图 2(b)所示。可以看出,假定氯离子扩散系数时不变,简化模型和本文模型计算结果吻合度极好,其中误差是由在时间间隔段内用恒定氯离子扩散系数取代实际扩散系数导致,减小时间间隔可以减小误差。

3.2 算例 2

假设水灰比 0.4 的混凝土结构分别位于大连和广州沿

海,2 个城市的各月温度与各月相对湿度见图 3 和图 4 所示,广州位于热带,不考虑冻融影响,大连考虑冻融影响,每年冬季相当于 12 次冻融循环^[17]。现有的解析模型考虑温度和相对湿度影响时,只能采用年平均温度和年平均湿度影响,不能考虑温度与湿度的季节变化;现有模型不能考虑随着混凝土结构服役期增长,冻融损伤对氯离子扩散系数的影响。

表面氯离子浓度取 $2.84 \text{ kg}/\text{m}^3$,分别采用本文模型和有限差分法计算暴露时间 10 a、20 a 和 30 a 的氯离子浓度分布,见图 5 所示,本文模型和有限差分法计算结果非常接近,说明本文模型的正确性和有效性。

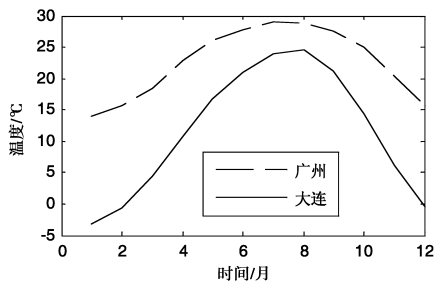


图 3 大连、广州的各月温度

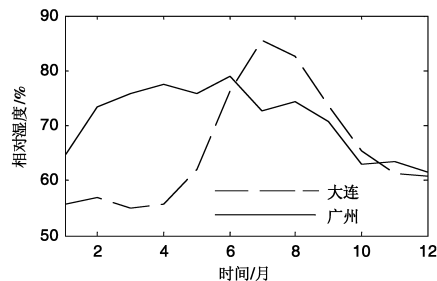


图 4 大连、广州的各月湿度

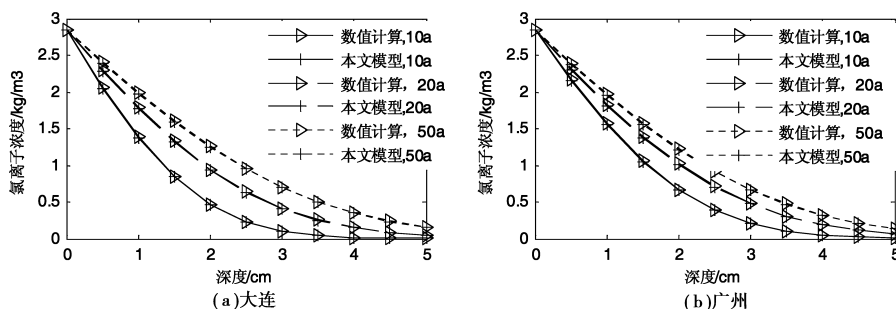


图5 氯离子浓度分布,大连,广州

4 结语

提出计算氯离子在混凝土扩散的模型,具备2个特点。

1)能考虑水灰比、湿度、混凝土龄期、温度、混凝土材料对氯离子结合作用和混凝土结构表面损伤对氯离子扩散的影响,能计算解析模型所计算的;

2)能考虑湿度和温度的季节性变化、气候变化(如环境温度变暖、湿度变化)、结构运营过程中累积的表面损伤对氯离子扩散系数的影响,目前解析模型这些因素对氯离子扩散的影响不能计算,数值方法能计算计算效率远低于本文提出的模型。

本模型考虑的因素更全面,在计算氯离子一维扩散情形时,所能考虑的因素接近数值模型,而计算效率接近解析模型,拓宽了Fick第二定律模型的应用范围,尤其适用于氯离子扩散的可靠性分析。

参考文献:

- [1] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(10):534-535.
- [2] 余红发,孙伟,麻海燕,等.混凝土在多重因素作用下的氯离子扩散方程[J].建筑材料学报,2002,5(3):240-247.
YU HONG-FA,SUN WEI, MA HAIYAN, et al. Diffusion equations of chloride ion in concrete under the combined action of durability factors[J]. Journal of Building Materials, 2002,5(3): 240-247.
- [3] BASTIDAS-ARTEAGA E, CHATEAUNEUF A, SANCHEZ-SILVA M, et al. A comprehensive probabilistic model of chloride ingress in unsaturated concrete[J]. Engineering Structures, 2011,33 (3) 720-730.
- [4] SONG HAWON, SHIM HYUN-BO. Service life prediction of repaired concrete structures under chloride environment using finite difference method[J]. Cement&Concrete Composites, 2009, 31(2):120-127.
- [5] 施养杭,罗刚.含多种因素的氯离子侵入混凝土的有限差分计算模型[J].工业建筑,2004,34(5):7-10.
SHI YAN-GHANG,LUO GAN. A finite difference calculating model of chloride penetrating into concrete under various factors [J]. Industrial Construction,2004,34(5):7-10.
- [6] VISSER J. Statistical quantification of the variables in the limit state functions[R]. The Netherland: The European Union-Brite Euram III,2000.
- [7] 滕海文,舒正昌,黄颖,等.多因素作用下钢筋混凝土构件氯离子扩散系数模型[J].土木建筑与环境工程,2011,31(1):12-16.
TENG HAI-WEN,SHU ZHENG-CHANG,HUANG YING,et al. Chloride ion diffusion coefficient model of R. C. elements under multiple factors[J]. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering,2011,31(1):12-16.
- [8] 孟宪强,王显利,王凯.海洋环境混凝土中氯离子浓度预测的多系数扩散方程[J].武汉大学学报:工学版,2007,40(3):57-61.
MENG XIAN-QIANG, WANG XIAN-LI, WANG KAI. A multi-coefficient diffusion equation for predicting chloride ions concentration of concrete in marine environment[J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2007,40(3):57-61.
- [9] 薛鹏飞,项怡强.修正的氯离子在混凝土中的扩散模型及其工程应用[J].浙江大学学报,2010,44(4):831-836.
XUE PENG-FEI,XIANG YI-QIANG. Corrected diffusion model of chloride in concrete and its engineering application[J]. Journal of Zhejiang university (engineering science), 2010,44 (4):831-836.
- [10] 吴相豪,李丽.海港码头混凝土构件氯离子浓度预测模型[J].上海海事大学学报,2006,27(1):17-20.
WU XIANG-HAO, LI Li. Prediction model of chloride ion concentration at concrete element in harbor dock[J]. Journal of shanghai marine university,2006,27(1):17-20.
- [11] Stanish, K. Predicting the diffusion coefficient of concrete from mix parameters[R]. Toronto:University of Toronto,2000.
- [12] Bamforth P B. The derivation of input data for modelling chloride ingress from eight-year U. K. coastal exposure trials[J]. Magazine of Concrete Research, 1999, 51(2):87-96.
- [13] Steinar H. Assessment and prediction of service life for marine structures;a tool for performance based requirement[M]. Berlin: World Publishing Corporation, 1999:8-17.
- [14] Mangat P S, Molloy B T. Prediction of long term chloride concentration in concrete[J]. Materials and Structures, 1994, 27: 338-346.
- [15] Stephen L A,Dwayne A J,Matthew A M,et al. Predicting the service life of concrete marine structures; an environmental methodology[J]. ACI Structural Journal,1998,95(1):27-36.
- [16] BITARAF M, MOHAMMADI S. Analysis of chloride diffusion in concrete structures for prediction of initiation time of corrosion using a new meshless approach[J]. Construction and Building Materials 2008,22(4):546-556.
- [17] 洪雷,唐晓东.冻融循环及龄期对混凝土氯离子渗透性的影响[J].建筑材料学报,2011,14(2):254-258.
HONG LEI,TANG XIAO-DONG. Influence of freezing-thawing cycles and curing age on chloride permeability of concrete [J]. Journal of Building Materials,2011,14(2):254-258.
- [18] 余红发,孙伟,郡良慧,等.混凝土使用寿命预测方法的研究 I—理论模型[J].硅酸盐学报,2002,30(6):686-690.
YU HONG-FA,SUN WEI,JUN LIANG-HUI,et al. Study on predicton of concrete service life I —theoretical model[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002,30(6):686-690.