

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2021.190



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



考虑界面过渡区及集料因素的水泥基材料碳化模型

沈奇真¹, 潘钢华²

(1. 鲁东大学土木工程学院, 山东烟台 264025; 2. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189)

摘要: 集料和界面过渡区对水泥基材料抗碳化性能有显著影响。基于 Fick 第二定律, 提出一种考虑集料和界面过渡区影响的 CO₂ 扩散模型, 模型中首次引入界面过渡区的扩散系数并给出相应参数的计算方法, 并基于质量守恒定律给出 CO₂ 反应模型, 利用该模型研究荷载作用下 C30 和 C50 混凝土中 CO₂ 的浓度分布。结果表明, 考虑集料和界面过渡区影响能更准确地计算 CO₂ 在水泥基材料中的扩散系数及碳化深度值。通过与文献中的试验数据进行比较, 进一步验证了理论模型的可靠性。模型将集料和界面过渡区作为评价混凝土耐久性的重要因素, 为钢筋混凝土结构的设计和寿命预测提供依据。

关键词: 水泥基材料; 界面过渡区; 集料; 碳化模型

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2023)04-0154-09

Carbonation model of cementitious materials considering interfacial transition zone and aggregate factors

SHEN Qizhen¹, PAN Ganghua²

(1. School of Civil Engineering, Ludong University, Yantai 264025, Shandong, P. R. China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, P. R. China)

Abstract: Aggregate and interfacial transition zone (ITZ) have significant influence on the carbonation resistance of cementitious materials. Based on Fick's second law, a CO₂ diffusion model considering the influence of aggregates and ITZ is proposed in this paper, the diffusion coefficient of interfacial transition zone is introduced for the first time and the calculation method of corresponding parameters in this model is given. At the same time, a CO₂ reaction model is established based on the law of mass conservation, and the CO₂ concentration distribution in C30 and C50 concrete under load is studied by using this model. The results show that the diffusion coefficient and depth of carbonation of CO₂ in cementitious materials can be calculated more accurately by considering aggregate and ITZ effects. Finally, the reliability of the theoretical model is further verified by comparing with the experimental data in literature. Therefore, the model takes aggregate and ITZ as important factors to evaluate the durability of concrete, which provides foundation for the design and life prediction of reinforced concrete structures.

Keywords: cementitious materials; interfacial transition zone; aggregate; carbonation model

收稿日期: 2021-05-20

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020QE250)

作者简介: 沈奇真(1988-), 女, 博士, 主要从事混凝土耐久性研究, E-mail: 3510@ldu.edu.cn.

Received: 2021-05-20

Foundation item: Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2020QE250)

Author brief: SHEN Qizhen (1988-), PhD, main research interest: durability of concrete structure, E-mail: 3510@ldu.edu.cn.

钢筋锈蚀是导致钢筋混凝土结构破坏的最主要原因之一。在碱性环境中,钢筋表面会形成一层自我保护的钝化膜,而碳化是造成这层钝化薄膜破坏的主要原因之一^[1-3]。随着世界人口爆炸式的增长和工业化的发展,大气环境中的CO₂气体也在逐年增长。调查结果显示^[4],近100 a来,空气中CO₂浓度增加了25%,这意味着CO₂浓度的急剧增加可能会加速钢筋混凝土结构的碳化,因此,建立合适的混凝土碳化模型,准确预测碳化深度,对混凝土结构的寿命预测具有重要意义。

集料是混凝土的主要组成部分之一,对混凝土的抗碳化性能有两方面的效应^[5]:一是曲折效应,由于集料的密实程度远大于水泥,导致CO₂的传输路径变得更加曲折,从而降低了扩散系数;二是稀释效应,集料取代水泥,降低了混凝土中可碳化物质Ca(OH)₂的含量,导致碳化速率增大。研究表明^[6-8],相同碳化条件下,相同水胶比的净浆、砂浆及混凝土的碳化速度不同,一般规律为净浆碳化速度>砂浆碳化速度>混凝土碳化速度,可见,集料对碳化速度影响显著。同时,集料在水泥基材料中引入了界面过渡区(ITZ)。ITZ的水灰比(w/c)大于水泥基体^[9],因此,二者在微观结构上存在显著差异,尤其是ITZ与基体之间孔隙率的差异^[10-12]。这导致ITZ的碳化深度值大于基体^[13],可见,ITZ对混凝土的传输性能有显著影响^[13-17]。因此,在设计混凝土碳化模型时,考虑集料和ITZ的影响至关重要。

现有碳化模型通常可分为3类:经验模型^[1,18-19]、半经验半理论模型^[20-21]、理论模型^[22-24]。龚洛书等^[19]的经验模型虽然已经考虑了集料的影响,但这些模型通常是基于某些特定的材料或环境条件建立的,不具有广泛性。现有的理论模型^[22-24]有着坚实的理论基础,如分析了水分或CO₂的扩散,适用范围广泛,但这些研究尚未考虑集料和ITZ的影响。笔者基于Fick第二定律,提出考虑集料和界面效应影响的CO₂扩散模型及基于质量守恒定律的CO₂反应模型,通过与文献中的试验数据进行比较,进一步验证了理论模型的可靠性,并利用该模型研究了荷载作用下C30和C50混凝土中CO₂的浓度分布。

1 模型建立

1.1 时空分布模型

水泥基材料为非匀质材料,存在很多不确定因素,如果这些因素全部考虑,建立的模型将十分复杂,为了简化模型,进行如下假定:

1)CO₂在水泥基材料中的扩散遵循Fick第二扩散定律,碳化反应遵循质量守恒定律;

2)初始时试件内部没有碳化反应发生,且外部大气中的CO₂浓度保持恒定;

3)CO₂从水泥基材料表面向内部扩散,其在水泥基材料中的扩散通道为理想的圆柱形孔道,且在界面过渡区及基体中扩散比例为各自体积占界面过渡区与基体二者总体积的百分比;

4)CO₂在混凝土结构中传输时可视为半无限大空间,故将碳化反应视为一维碳化;

5)假定集料为球形粒子。

根据Fick第二定律和质量守恒定律,碳化的平衡方程为^[18]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] - Q_{\text{CO}_2} \quad (1)$$

式中: C 为材料内部的CO₂浓度; D 为CO₂的扩散系数; Q_{CO_2} 为CO₂的消耗率; t 为反应时间; x 为扩散深度。

由于水泥基材料是一种多孔非均匀介质,在建立CO₂时空分布模型时,还应考虑其物相组成和微观结构,如孔隙率、饱和度和曲折度等。因此,碳化模型可表示为^[18]

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \varphi(t) \cdot [(1-S) \cdot C_g + S \cdot C_0] \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_g^{\text{eff}} \frac{\partial C_g}{\partial x} + D_d \frac{\partial C_0}{\partial x} \right] - Q_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

式中: $\varphi(t)$ 为碳化过程中的孔隙率函数; S 为孔的饱和度; C_g 为CO₂在孔内气相中的浓度; C_0 为CO₂在孔内液相中的浓度; D_g^{eff} 为CO₂在气相中的扩散系数; D_d 为CO₂在液相中的扩散系数。

由于气相中CO₂的扩散系数约为液相中的10 000倍^[25-26],液相中CO₂的扩散可以忽略不计。因此,式(2)可以改写为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \varphi(t) \cdot [(1-S+H \cdot S) \cdot C_g] \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_g^{\text{eff}} \frac{\partial C_g}{\partial x} \right] - Q_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

式中: H 是 C_0 和 C_g 的比值,当温度为298.15 K时, H 等于0.8317^[5]。

1.2 CO₂扩散模型

CO₂在水泥基材料中的扩散主要包括Fick扩散、Knudsen扩散和过渡区扩散^[27]。CO₂的Fick扩散系数和Knudsen扩散系数可用式(4)、式(5)^[28]表示。

$$D_F = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}} \cdot \lambda \quad (4)$$

式中: D_F 为Fick扩散系数; λ 为CO₂气体的平均自由程,45 nm; M 为气体CO₂的摩尔质量,0.044 kg/mol; R 为理想气体常数,8.3143 J/(mol·K); T 为绝对温度,296 K。

$$D_K = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}} \cdot d_K \quad (5)$$

式中: D_K 为Knudsen扩散系数,其孔径范围为10~45 nm; d_K 为孔隙的平均直径,取其孔径范围的中位数27.5 nm,近似为平均孔径。

过渡区扩散的孔径介于Fick扩散和Knudsen扩散之间,其扩散系数 D_T 计算公式为^[28]

$$D_T = \frac{D_F \cdot D_K}{D_F + D_K} \quad (6)$$

基于式(4)~式(6), CO_2 气体在圆柱形孔道中的扩散系数为^[28]

$$D_g^0 = \varepsilon_1 \cdot D_F + \varepsilon_2 \cdot D_T + \varepsilon_3 \cdot D_K \quad (7)$$

式中: ε_1 、 ε_2 、 ε_3 分别为Fick扩散、过渡区扩散及Knudsen扩散时所对应的连通孔占总可扩散孔的体积分数。各项比例可由压汞法及BET试验测得。

1.2.1 CO_2 在基体孔隙中的扩散系数 CO_2 在基体中扩散有两种方式:1)直接通过非饱和孔隙扩散;2)首先溶解在孔隙溶液中,形成碳酸,然后再进行扩散。由于气态 CO_2 的扩散系数约为液态 CO_2 的10 000倍^[24-25],可以忽略液态 CO_2 的扩散, CO_2 的扩散系数为^[18]

$$D_g = \frac{\varphi(t)_{\text{Matrix}}}{\tau_{\text{Matrix}}} \cdot \frac{D_g^0 \cdot (1 - S_{\text{Matrix}})^n}{1 + \lambda/2 \cdot (r_{\text{Matrix}}^{\text{Peak}} - \omega)} \quad (8)$$

式中: D_g^0 为 CO_2 在圆柱形通道中的扩散系数; $\varphi(t)_{\text{Matrix}}$ 为碳化过程中基体孔隙率的函数; τ_{Matrix} 为基体中孔隙的曲折度; S_{Matrix} 为基体中孔隙的饱和度; $r_{\text{Matrix}}^{\text{Peak}}$ 为基体中孔隙最可几孔径; ω 为吸附水层的深度; n_{Matrix} 为基体孔隙结构连通性的参数。 $r_{\text{Matrix}}^{\text{Peak}}$ 可由MIP结果得出, ω 可由式(9)计算。根据Maekawa等^[18]的研究,当 $n=6$ 时,拟合结果最能近似表达 CO_2 扩散能力随着相对湿度增大而降低的规律。

$$\omega = 0.425 \left[-\lg(RH_{\text{Car}}/100) \right]^{-0.31} \quad (9)$$

式中: RH_{Car} 为碳化湿度。

韩建德^[5]在Maekawa等^[18]研究的基础上提出了考虑集料和孔的连通性等因素的 CO_2 扩散系数,见式(10)。

$$D_g = \frac{\varphi(t)_{\text{Matrix}} \cdot \eta \cdot \delta_{\text{Matrix}}}{\tau_{\text{Matrix}}} \cdot \frac{D_g^0 \cdot (1 - S_{\text{Matrix}})^n}{1 + \lambda/2 \cdot (r_{\text{Matrix}}^{\text{Peak}} - \omega)} \quad (10)$$

式中: η 为集料因子; δ_{Matrix} 为孔的连通性。

1.2.2 CO_2 在ITZ的扩散 根据Garboczi等^[29]对相对扩散系数的研究,借鉴文献^[30]对水蒸气在

$$c = \frac{d_0}{0.2356d_0^4 - 2.4911d_0^3 + 13.474d_0^2 + 7.137d_0 - 0.4965} \quad (18)$$

式中: d_0 为集料的最小粒径,混凝土中细集料的最小粒径通常取0.15 mm。

根据体视学原理,将界面过渡区的体积百分比近

ITZ处的传输研究可得 CO_2 在界面处的相对扩散系数(即界面处扩散系数与 CO_2 在大气中自由扩散系数的比值),如式(11)所示。

$$\frac{D[\varphi(x)]}{D^0} = 0.001 + 0.07\varphi(x)^2 + 1.8He[\varphi(x) - 0.18][\varphi(x) - 0.18]^2 \quad (11)$$

式中: $D[\varphi(x)]$ 为界面过渡区处的 CO_2 扩散系数; D^0 为 CO_2 气体在大气中的自由扩散系数, $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $\varphi(x)$ 为距离集料表面 x 处的毛细孔隙率; He 为Heaviside函数(如果 $x > 0$, $He(x)=1$,否则 $He(x)=0$)。当ITZ的毛细孔隙率可知时,ITZ的传输系数便可依据式(11)得出。

根据Dehghanpoor-Abyaneh等^[31]的研究,碳化过程中距离集料表面 x 处的孔隙率可表示为

$$\varphi(x, t) = \varphi(t)_{\text{Matrix}} + 0.2\exp(-0.07x) \quad (12)$$

式中: $\varphi(x, t)$ 为距离最近集料表面 x 处的孔隙率; $\varphi(t)_{\text{Matrix}}$ 为碳化过程中基体的孔隙率。ITZ的平均孔隙率为^[32]

$$\varphi(t)_{\text{ITZ}} = \frac{\int_0^{t_{\text{ITZ}}} \varphi(x, t) dx}{t_{\text{ITZ}}} \quad (13)$$

式中: $\varphi(t)_{\text{ITZ}}$ 为碳化过程中ITZ的平均孔隙率; t_{ITZ} 为ITZ的厚度; x 为距离集料表面的距离。式(13)中 t_{ITZ} 可由式(14)计算^[30]。

$$t_{\text{ITZ}} = -\ln[0.01\varphi(t)]/0.07 \quad (14)$$

基于式(11)和式(13), CO_2 在ITZ中的平均扩散系数为

$$D_{\text{ITZ}} = D^0 \{ 0.001 + 0.07\varphi(t)_{\text{ITZ}}^2 + 1.8He[\varphi(t)_{\text{ITZ}} - 0.18]^3 \} \quad (15)$$

考虑ITZ的饱和度和曲折度, CO_2 在ITZ中的有效扩散系数为

$$D_{\text{E-ITZ}} = D_{\text{ITZ}} \cdot (1 - S_{\text{ITZ}}) / \tau_{\text{ITZ}} \quad (16)$$

式中: $D_{\text{E-ITZ}}$ 为 CO_2 在ITZ中的有效扩散系数; S_{ITZ} 为ITZ中孔隙的饱和度; τ_{ITZ} 为ITZ中孔隙的曲折度。

1.2.3 基体与ITZ的扩散比例 根据文献^[33]中的Monte Carlo法将界面过渡区的面积表示为

$$A_{\text{ITZ}} = (1 - A_A) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-c \cdot A_A}{1 - A_A}\right) \right] \quad (17)$$

式中: A_{ITZ} 、 A_A 分别为ITZ和集料的平面面积,系数 c 经过拟合可得

$$d_0 \quad (18)$$

似为面积百分比,界面过渡区的体积可表示为

$$V_{\text{ITZ}} = (1 - V_A) \left[1 - \exp\left(\frac{-c V_A}{1 - V_A}\right) \right] \quad (19)$$

式中: V_{ITZ} 和 V_A 分别为 ITZ 和集料的体积, 其中 V_A 可由配合比设计得到。

1.2.4 有效扩散系数 韩建德^[5]提出了考虑温度和应力条件下的有效扩散模型

$$D_g^{Eff} = D_g \cdot f(\sigma) \quad (20)$$

笔者基于韩建德^[5]的研究给出的有效扩散模型为

$$D_g^{Eff} = \left[\left(\frac{V_{ITZ}}{1 - V_A} \right) D_{E-ITZ} + \left(1 - \frac{V_{ITZ}}{1 - V_A} \right) \cdot D_g \right] f(\sigma) \quad (21)$$

1.3 扩散模型中参数的计算

1.3.1 孔隙率 由于碳化反应后反应产物的体积大于反应物体积, 因此碳化后孔隙率约降低 50%^[5]。在碳化过程中, 水泥浆体的孔隙率是一个函数, 而非一个确定的常数。碳化过程中基体的孔隙率可用式(22)表示^[1]。

$$\varphi(t)_{Matrix} = \varphi_0 - \Delta\varphi_C \quad (22)$$

式中: $\varphi(t)_{Matrix}$ 为碳化过程中基体孔隙率函数; φ_0 为碳化前的孔隙率; $\Delta\varphi_C$ 为碳化过程中孔隙率的下降量, 计算式为^[1]

$$\Delta\varphi_C = (\text{CH}_0 - \text{CH}) \cdot \Delta \bar{V}_{CH} + (\text{CSH}_0 - \text{CSH}) \cdot \Delta \bar{V}_{CSH} \quad (23)$$

式中: CH_0 和 CSH_0 分别为碳化前 CH 和 CSH 的含量; CH 和 CSH 分别为碳化过程中 CH 和 CSH 的含量; $\Delta \bar{V}_{CH}$ 为碳化前后 CH 的摩尔体积变化量, 为 $3.85 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; $\Delta \bar{V}_{CSH}$ 为 CSH 的变化量, $15.39 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[22]。式(23)中 CH_0 和 CSH_0 可由式(24)、式(25)计算得到^[34]。

$$\text{CH}_0 = 0.49 f_{H,C_3S} \cdot \rho \cdot \frac{W_{C_3S}}{100} + 0.22 f_{H,C_2S} \cdot \rho \cdot \frac{W_{C_2S}}{100} \quad (24)$$

$$\text{CSH}_0 = 0.75 f_{H,C_3S} \cdot \rho \cdot \frac{W_{C_3S}}{100} + f_{H,C_2S} \cdot \rho \cdot \frac{W_{C_2S}}{100} \quad (25)$$

式中: f_{H,C_3S} 和 f_{H,C_2S} 分别为 C_3S 和 C_2S 的水化程度; W_{C_3S} 和 W_{C_2S} 分别为 C_3S 和 C_2S 的质量分数; ρ 为水泥密度。 W_{C_3S} 、 W_{C_2S} 和 ρ 可由水泥性质及成分分析得到, f_{H,C_3S} 和 f_{H,C_2S} 可由式(26)~式(28)计算得到^[1, 5]。

$$f_{H,i}(t_{Cur}) = \alpha_{RH_{Cur}} \cdot \left\{ 1 - \left[1 - t_{Cur} \cdot k_{H,i} \cdot \alpha_{T_{Cur}} \cdot (1 - n_i) \right]^{1/(1-n_i)} \right\} \quad (26)$$

$$\alpha_{T_{Cur}} = \exp \left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T_{Cur}} \right) \right] \quad (27)$$

$$\alpha_{RH_{Cur}} = \begin{cases} \left(\frac{RH_{Cur}/100 - 0.55}{0.45} \right)^4, & RH_{Cur} > 55 \\ 0, & RH_{Cur} \leq 55 \end{cases} \quad (28)$$

式中: $\alpha_{T_{Cur}}$ 为养护温度参数; E_a 为反应活化能, 38.2 kJ/mol ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T_{Cur} 为养护温度; $\alpha_{RH_{Cur}}$ 为养护湿度参数; RH_{Cur} 为养护相对湿度; t_{Cur} 为养护时间; $k_{H,i}$ 和 n_i 为水泥主要矿物参数, $k_{H,i}$ 和 n_i (20°C) 值列于表 1^[1]。

表 1 水泥矿物组成参数

Table 1 Parameters of mineral composition in cement

化合物	n_i	$k_{H,i}/(10^{-5} \text{ s}^{-1})$
C_3S	2.65	1.17
C_2S	3.10	0.16

1.3.2 饱和度 基体与 ITZ 的饱和度可由式(29)、式(30)计算^[35]。

$$S_{Matrix} = 1 - \exp \left(\frac{\omega/c_{eff} - 1}{1.4 \cdot \lg(100/RH_{Car})} \right) \quad (29)$$

$$S_{ITZ} = 1 - \exp \left(\frac{\omega/c_{ITZ} - 1}{1.4 \cdot \lg(100/RH_{Car})} \right) \quad (30)$$

式中: ω/c_{eff} 为基体的有效水灰比; ω/c_{ITZ} 为 ITZ 的有效水胶比, 可由式(31)计算得到^[36]。

$$\omega/c_{ITZ} = (\varphi_{ITZ}/3.15 + 0.36 \cdot f_{H,C_3S}) / (1 - \varphi_{ITZ}) \quad (31)$$

式中: φ_{ITZ} 为碳化前后 ITZ 的孔隙率, 可由式(12)~式(14)求得。

根据式(21)~式(30), 碳化过程中饱和度 S 可由式(32)计算得到。

$$S = \left(\frac{V_{ITZ}}{1 - V_A} \right) \cdot S_{ITZ} + \left(1 - \frac{V_{ITZ}}{1 - V_A} \right) \cdot S_{Matrix} \quad (32)$$

1.3.3 曲折度 通常情况下曲折度被定义为物质实际传输路径与其直线距离的比值。基体与 ITZ 的曲折度可由式(33)、式(34)计算得到^[39]。

$$\tau_{Matrix} = 1.5 \tanh \{ 8.0 [\varphi(t)_{Matrix} - 0.25] \} + 2.5 \quad (33)$$

$$\tau_{ITZ} = 1.5 \tanh \{ 8.0 [\varphi(t)_{ITZ} - 0.25] \} + 2.5 \quad (34)$$

式中: τ_{Matrix} 和 τ_{ITZ} 分别为基体和 ITZ 的曲折度。

1.3.4 窄缩因子 窄缩因子通常用来描述水泥基材料中孔的有效连通性能, 如果孔道的横截面一直保持为一个常量, 则窄缩因子为 1, 如果孔道的横截面在某些点是变化的, 则窄缩因子小于 1, 根据 Maekawa 等^[37]和 Ishida 等^[38]的研究, 通过计算机模拟得到窄缩因子与孔径之间的关系为

$$\delta_{Matrix} = 0.395 \tanh \{ 4.0 (\lg(r_{Matrix}^{Peak}) + 6.2) \} + 0.405 \quad (35)$$

式中: δ_{Matrix} 为窄缩因子; r_{Matrix}^{Peak} 为水泥浆体的最可几孔径, 可由 MIP 测得。

1.3.5 集料因子 裹浆厚度 h 与临界逾渗阈值 h_p 之间的关系如图 1 所示。 $h > h_p$ 时(图 1(a))尚未发生界

面效应叠加,裹浆厚度越大,碳化深度越大,此时集料的曲折效应起主导作用,在水泥基材料中,集料对抗碳化性能起积极作用; $h < h_p$ 时(图1(b))已经发生界面效应及逾渗效应,裹浆厚度越小,碳化深度越大,此时,在水泥基材料中,集料对抗碳化性能起消极作用。因此,将裹浆厚度与逾渗裹浆厚度的比值与1之差的绝对值定义为集料的影响因子,如式(36)所示。

$$\eta = \left| \frac{h}{h_p} - 1 \right| \quad (36)$$

式中: η 为集料影响因子; h_p 为裹浆厚度的逾渗阈值,180 μm ; h 为水泥基材料裹浆厚度,根据文献[8]的研究, h 与集料体积之间的关系可由式(37)计算。

$$h = 2090.5V_A^2 - 2630.4V_A + 934.27 \quad (37)$$

式中:集料体积 V_A 可由混凝土的配合比设计得到。

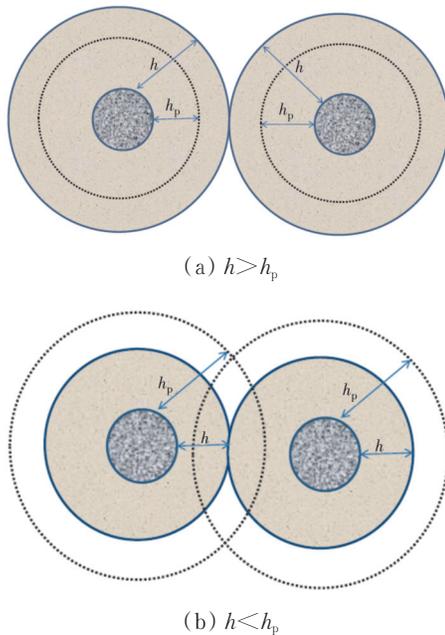


图1 裹浆厚度 h 与逾渗阈值 h_p 关系示意图

Fig. 1 Schematic diagram of relationship between thickness of cement paste on aggregate (h) and its threshold value (h_p)

1.3.6 荷载影响因子 根据韩建德^[5]的研究,荷载影响因子为

$$f(\sigma_T) = 0.99888 + 0.35479\sigma_T + 1.11979\sigma_T^2 \quad (38)$$

$$f(\sigma_c) = 1.001 - 0.38876\sigma_c - 0.11146\sigma_c^2 \quad (39)$$

式中: $f(\sigma_T)$ 为混凝土受压区的荷载影响因子; $f(\sigma_c)$ 为受压区的荷载影响因子; σ_c 为受压区应力(施加的弯曲荷载与混凝土弯曲强度的比值); σ_T 为受拉区应力。

1.4 CO₂反应模型

1.4.1 CO₂消耗速率 在水泥基材料中,CO₂消耗率等于碳酸钙的生成速率。水泥基材料中的可碳化物质有CH、水化硅酸钙(CSH)和未水化水泥颗粒(C₃S和C₂S)。硬化水泥浆体中C₃S和C₂S含量小且碳化速度很慢,可以忽略^[5]。CH和CSH的碳化速率可分别表示为^[1,5,39-41]

$$r_{C,CH} = k_{c,CH}^0 \cdot S_{Matrix}^{3.7} \cdot CH \cdot H \cdot C_g \quad (40)$$

$$r_{C,CSH} = k_{c,CSH}^0 \cdot S_{Matrix}^{3.7} \cdot CSH \cdot H \cdot C_g \quad (41)$$

式中: $k_{c,CH}^0$ 、 $k_{c,CSH}^0$ 为CH和CSH的碳化反应速率,分别为 5×10^{-5} 、 3.9×10^{-7} mol/(m³·s)^[1,41]。

因此,CO₂消耗速率和碳酸钙的生成速率可分别表示为^[5]

$$Q_{CO_2} = \varphi(t) \cdot r_{C,CH} + 3r_{C,CSH} \quad (42)$$

$$\frac{\partial CaCO_3}{\partial t} = \varphi(t) \cdot r_{C,CH} + 3r_{C,CSH} \quad (43)$$

1.4.2 CH和CSH的消耗率 CH和CSH的消耗率可根据文献[1]分别计算。

$$\frac{\partial CH}{\partial t} = -\varphi(t) \cdot r_{C,CH} \quad (44)$$

$$\frac{\partial CSH}{\partial t} = -r_{C,CSH} \quad (45)$$

2 模型求解与验证

2.1 模型求解

式(3)给出的CO₂时空分布模型是一个抛物型方程,其初始条件为

$$C_g(\forall x \geq 0, t=0) = 0 \quad (46)$$

$$Q_{CO_2}(\forall x \geq 0, t=0) = 0 \quad (47)$$

式中: x 为CO₂的空间位置; t 为碳化时间,初始条件为:在 $t=0$ 时,水泥基材料内部的CO₂浓度为0,且试件内部不发生碳化反应。

边界条件为

$$C_g(x=0, \forall t \geq 0) = C_g^0 \quad (48)$$

式中: C_g^0 为大气中的CO₂浓度,且不随时间变化。

在此基础上,利用COMSOL Multiphysics 5.3a对式(3)进行求解,得到任意时刻、任意位置的CO₂分布。

图2为利用该模型求解的CO₂时空分布曲线。从图中可以看出,CO₂浓度呈非线性分布,随着碳化时间的延长,碳化深度逐步增加。在试件边缘CO₂浓度较大,随着深度的增加,浓度逐步减小,且水灰比越小,CO₂浓度时空分布曲线收敛越快,碳化深度越小。图2中试件C50的浓度变化曲线较C30收敛

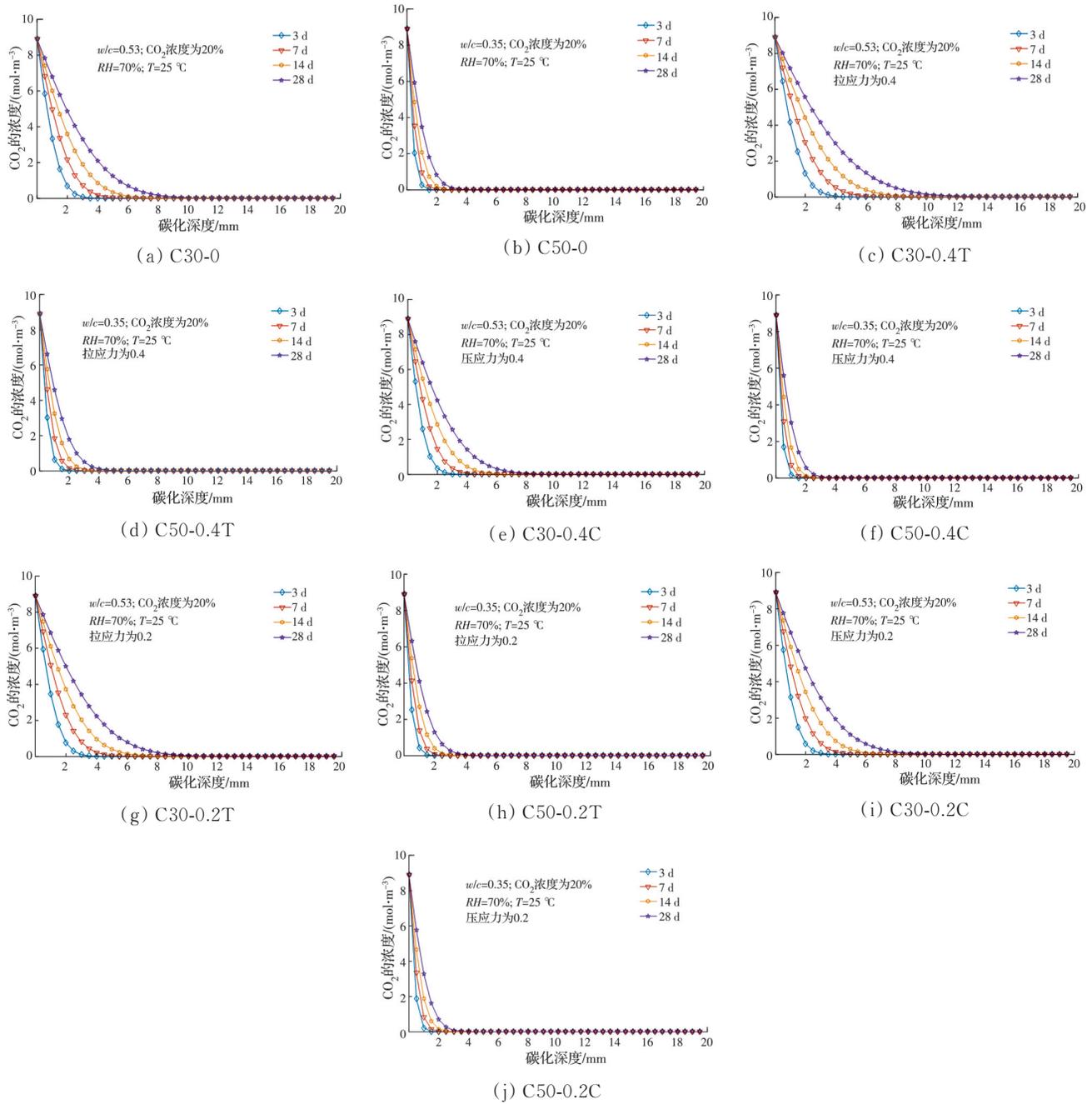


图 2 有无荷载时 CO_2 的时空分布曲线

Fig. 2 Concentration distribution of CO_2 with and without load effects

更快,其碳化深度也较小。与试件 C30 相比,试件 C50 的孔隙率小,密实程度高, CO_2 在试件 C50 中的扩散速度慢,所以在试件较浅的位置 CO_2 浓度即降为 0,因此曲线收敛更迅速,碳化深度更小。

对于试件 C30,与未加载试件(图 2(a))相比,在压力荷载作用下(图 2(e)、(i),应力比分别为 0.4 和 0.2),曲线收敛更快,且压应力比越大收敛越快,碳化深度越小。根据复合材料理论及弹性力学理论,混凝土被假设为三相复合材料,其中的界面过渡区由于孔隙率较大,可以将压应力的能量吸收,同时界面过渡区被压

缩,使试件变得更加密实,在一定程度上提高了试件的整体密实程度,因此,降低了 CO_2 的扩散速度,故碳化深度较小。在拉应力作用下(图 2(c)、(g),应力比分别为 0.4 和 0.2),曲线收敛较慢,且拉应力比越大收敛越慢,碳化深度越深。在拉力作用下,当混凝土的薄弱环节抗拉能力小于外加拉荷载时,薄弱环节会被拉裂,混凝土中会出现微裂纹,这时裂纹即成了 CO_2 扩散的快速通道,在一定程度上提高了 CO_2 的扩散速度,因此碳化深度较大。对于试件 C50,与未加载试件(图 2(b))相比,在拉应力作用下(图 2(d)、(h)),试件碳

化深度有所增大,在压应力作用下(图2(f)、(j)),试件碳化深度有所减小,这可能是因为混凝土更密实,其抗压及抗拉性能更好,但总体荷载影响不如混凝土试件C30显著。

2.2 模型验证

为了验证模型的有效性,采用文献[5]模型计算中混凝土碳化深度,并与文献的实测结果进行对比,结果如图3所示。

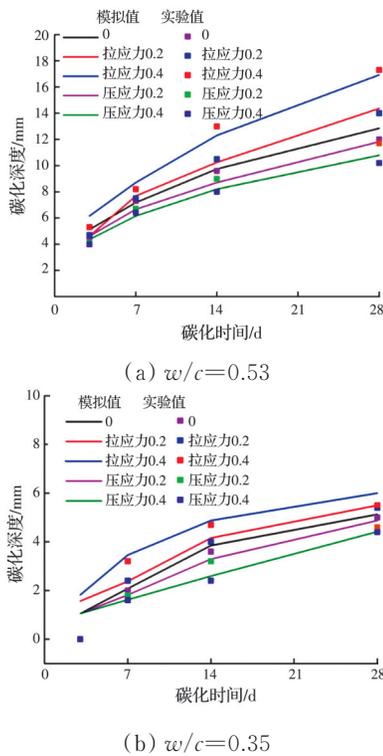


图3 数值模拟与试验结果对比
Fig. 3 Comparison of numerical simulation with experimental results

图3为完全碳化区深度试验结果与模拟结果的对比,其中散点为试验测试结果,折线为数值模拟结果。从图中可以看出,随着碳化时间的延长,模拟值与实测值均增加,且荷载的影响趋势也一致。

为了进一步验证模拟结果的合理性,将模拟值与试验值的误差计算结果列于表2。从结果来看,模拟值与实测值存在一定的误差,一是水泥基材料自身的非均匀性导致试验测试结果存在一定的离散性;二是由于模拟结果是以pH值为9为判据,而试验结果采用的是酚酞法,酚酞变色的范围p值为8.5~10之间,因此会存在一定误差。经计算,所建立模型与试验值之间的误差范围在20%以内。

为了进一步分析界面过渡区处的扩散系数对扩散模型模拟结果所产生的影响,将本模型未加载时的碳化深度模拟结果与文献[5]中的模拟结果进行对比,

表2 混凝土试件碳化深度模拟值与实测值的误差

Table 2 Errors between simulated and measured carbonation depth of concrete specimen

编号	加载情况	模拟值与实测值误差/%			
		3 d	7 d	14 d	28 d
C30	未加载	16.55	-1.65	1.50	16.78
C50	未加载		3.85	6.84	2.56
C30-0.2C	受压区	12.57	-0.50	-3.13	10.47
C30-0.4C	受压区	8.97	-3.85	2.56	17.34
C30-0.2T	受拉区	-1.80	2.56	-2.32	10.45
C30-0.4T	受拉区	16.11	6.32	-5.33	-2.18
C50-0.2C	受压区		1.14	2.88	5.91
C50-0.4C	受压区		1.28	7.91	0.35
C50-0.2T	受拉区		-0.96	3.97	1.80
C50-0.4T	受拉区		8.17	3.66	9.09

结果如图4所示。可以看出,考虑了界面过渡区扩散的模拟结果较未考虑时的碳化深度偏大,这是由于界面过渡区与基体微观结构的差异,导致在界面过渡区中CO₂浓度要高于基体,由于浓度梯度的存在会引起

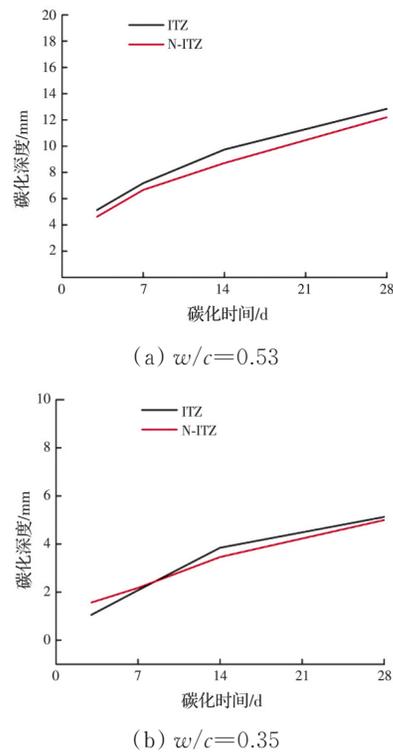


图4 考虑界面过渡区扩散的模拟结果与未考虑时的碳化深度对比

Fig. 4 Comparison of simulation results with and without considering the diffusion in ITZ

界面过渡区中气体向基体部分扩散的情况,因此,考虑界面过渡区处CO₂扩散的碳化深度模拟结果偏大。

3 结论

1)提出的碳化模型考虑了集料和界面过渡区的影响,首次将界面过渡区的扩散系数考虑到扩散模型中,能更准确地计算CO₂在水泥基材料中的扩散系数。

2)模型计算结果与文献中试验数据的比较表明,建立的理论模型能较准确地预测碳化深度值。

3)该理论模型可作为一种实用工具,考虑集料的存在和界面粘结强度作为评价混凝土耐久性的重要因素,有助于钢筋混凝土结构的设计和使用寿命预测。

参考文献

- [1] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation [J]. *AICHE Journal*, 1989, 35(10): 1639-1650.
- [2] SOHAIL M G, LAURENS S, DEBY F, et al. Significance of macrocell corrosion of reinforcing steel in partially carbonated concrete: Numerical and experimental investigation [J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(1/2): 217-233.
- [3] AGUIAR J B, JÚNIOR C. Carbonation of surface protected concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 49: 478-483.
- [4] YOON I S, ÇOPUROĞLU O, PARK K B. Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(34): 7274-7285.
- [5] 韩建德. 荷载与碳化耦合作用下水泥基材料的损伤机理和寿命预测[D]. 南京: 东南大学, 2012.
HAN J D. Damage mechanism and service life prediction of cementitious materials under loading carbonation coupling effects [D]. Nanjing: Southeast University, 2012. (in Chinese)
- [6] MORANDEAU A, THIÉRY M, DANGLA P. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties [J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 56: 153-170.
- [7] HUANG Q H, JIANG Z L, ZHANG W P, et al. Numerical analysis of the effect of coarse aggregate distribution on concrete carbonation [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37: 27-35.
- [8] SHEN Q Z, PAN G H. The carbonation of cement-based materials with different aggregate content [J]. *Materials Science Forum*, 2017, 902: 74-78.
- [9] MASO J C. The bond between aggregates and hydrated cement paste [EB/OL]. <https://www.researchgate.net/publication/287474417>.
- [10] 鄢飞, 金伟良, 张亮. 碳化反应区对混凝土碳化规律的影响[J]. *工业建筑*, 1999, 29(1): 12-16.
YAN F, JIN W L, ZHANG L. Effect of semi-carbonation zone on concrete carbonation model [J]. *Industrial Construction*, 1999, 29(1): 12-16. (in Chinese)
- [11] CHEN H S, SUN W, STROEVEN P. Interfacial transition zone between aggregate and paste in cementitious composites (II) [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(1): 70-79.
- [12] BASHEER L, BASHEER P A M, LONG A. Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2005, 19(9): 682-690.
- [13] SHEN Q Z, PAN G H, ZHAN H G. Effect of interfacial transition zone on the carbonation of cement-based materials [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(7): 04017020.
- [14] 周欣竹, 郑建军. 混凝土界面渗流的集料体积率阈值算法及其影响因素评价[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(10): 1342-1346.
ZHOU X Z, ZHENG J J. Algorithm for the aggregate volume fraction threshold of interfacial transition zone percolation in concrete and evaluation of influencing factors [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(10): 1342-1346. (in Chinese)
- [15] MAGHSOODI V, RAMEZANIANPOUR A. Effects of volumetric aggregate fraction on transport properties of concrete and mortar [J]. *Arabian Journal Forence & Engineering*, 2009 (34): 327-335.
- [16] NILI M, EHSANI A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume [J]. *Materials & Design*, 2015, 75: 174-183.
- [17] LIU L, SHEN D J, CHEN H S, et al. Aggregate shape effect on the diffusivity of mortar: A 3D numerical investigation by random packing models of ellipsoidal particles and of convex polyhedral particles [J]. *Computers & Structures*, 2014, 144: 40-51.
- [18] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of structural concrete [EB/OL]. <https://www.researchgate.net/publication/284723933>.
- [19] 龚洛书, 苏曼青, 王洪琳. 混凝土多系数碳化方程及其应用[J]. *混凝土及加筋混凝土*, 1985(6): 10-16.
GONG L S, SU M Q, WANG H L. Multi-coefficients carbonation equations of concrete and its application [J]. *Concrete and reinforced concrete*, 1985(6): 10-16. (in Chinese)

- [20] HYVERT N, SELIER A, DUPRAT F, et al. Dependency of C-S-H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(11): 1582-1589.
- [21] KHUNTHONGKEAW J, TANGTERMSIRIKUL S, LEELAWAT T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2006, 20(9): 744-753.
- [22] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete [J]. *ACI Materials Journal*, 1991, 88(2): 186-196.
- [23] SAETTA A V, SCHREFLER B A, VITALIANI R V. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(4): 761-772.
- [24] SAETTA A V, SCHREFLER B A, VITALIANI R V. 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, 25(8): 1703-1712.
- [25] HOUST Y. F. The role of moisture in the carbonation of cementitious materials [J]. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 1996(2): 49-66.
- [26] THIERY M, VILLAIN G, DANGLA P, et al. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics [J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, 37(7): 1047-1058.
- [27] HAWKINS N M, AQUINO W. Moisture distribution in partially enclosed concrete [J]. *ACI Materials Journal*, 2004, 101(4): 259-265.
- [28] HOUST Y F, WITTMANN F H. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste [J]. *Cement and Concrete Research*, 1994, 24(6): 1165-1176.
- [29] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete [J]. *Advanced Cement Based Materials*, 1998, 8(2): 77-88.
- [30] JIANG Z L, HUANG Q H, XI Y P, et al. Experimental study of diffusivity of the interfacial transition zone between cement paste and aggregate [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2016, 28(10): 04016109.
- [31] DEGHANPOOR-ABYANEH S, WONG H S, BUENFELD N R. Modelling the diffusivity of mortar and concrete using a three-dimensional mesostructure with several aggregate shapes [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 78: 63-73.
- [32] JIANG J Y, SUN G W, WANG C H. Numerical calculation on the porosity distribution and diffusion coefficient of interfacial transition zone in cement-based composite materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 39: 134-138.
- [33] 姜璐, 郑建军. 混凝土界面百分比计算的 Monte Carlo 法 [J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2003, 24(3): 27-29, 36.
- JIANG L, ZHENG J J. Monte Carlo's approach for the calculation of interfacial transition zone fraction in concrete [J]. *Journal of Jishou University (Natural Science Edition)*, 2003, 24(3): 27-29, 36. (in Chinese)
- [34] KHUNTHONGKEAW J, TANGTERMSIRIKUL S. Model for simulating carbonation of fly ash concrete [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2005, 17(5): 570-578.
- [35] BAHADOR S D, CAHYADI J H. Modelling of carbonation of PC and blended cement concrete [J]. *The IES Journal Part A: Civil & Structural Engineering*, 2009, 2(1): 59-67.
- [36] MAGHSOODI V. W/C ratio profile in ITZ of mortar [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(4): 1817-1824.
- [37] MAEKAWA K, CHAUBE R, KISHI T. *Modelling of Concrete Performance* [M]. London and New York: Routledge, 1999.
- [38] ISHIDA T, IQBAL P O, ANH H T L. Modeling of chloride diffusivity coupled with non-linear binding capacity in sound and cracked concrete [J]. *Cement and Concrete Research*, 2009, 39(10): 913-923.
- [39] DANCHKWERTS P V. *Gas-liquid reactions* [M]. New York: McGraw-Hill Book Co., 1970: 276.
- [40] PAPADAKIS V G, VAYENAS C G, FARDIS M N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation [J]. *ACI Materials Journal*, 1991, 88(4): 363-373.
- [41] PARK D C. Carbonation of concrete in relation to CO₂ permeability and degradation of coatings [J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22(11): 2260-2268.