

文章编号 1000-5013(2004)01-0058-04

有限差分法氯离子侵入混凝土计算模型

施养杭 罗 刚

(华侨大学土木工程系, 福建 泉州 362011; 工业部上海设计院, 上海 200000)

摘要 根据氯离子侵入混凝土的主要途径和来源, 阐明氯离子侵入混凝土的机理. 分析氯离子侵入混凝土的现有计算模型及其局限性. 综合考虑水泥的品种、温度、湿度和时间等因素对氯离子扩散系数的影响, 建立基于有限差分法的氯离子侵入混凝土的计算模型. 经验证, 该模型较好地反映实际情况.

关键词 氯离子, 侵蚀混凝土, 计算模型, 扩散系数, 有限差分法

中图分类号 TU 528.070.2

文献标识码 A

混凝土结构的耐久性, 是目前土木工程领域中备受关注的热点课题. 氯离子半径小、活性大, 因而极具穿透能力和吸附能力^[1]. 它能够破坏钢筋的保护层, 穿透钢筋表面的钝化膜, 使难溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化为易溶的 FeCl_3 , 引起钢筋坑蚀. 在坑蚀处, 铁基体与尚为完好的钝化膜区形成电位差, 构成腐蚀电池. 它促使钢筋表面大范围锈蚀. 由于氯离子的存在, 强化离子通路, 提高腐蚀电池的效率, 加速电化学腐蚀过程^[2]. 由此, 加剧了钢筋的锈蚀, 使钢筋的物理力学性能严重退化, 进而明显地影响结构的耐久性. 因此, 急需研究综合考虑多种因素的氯离子侵入混凝土的计算模型.

1 氯离子侵入混凝土的主要途径及机理

1.1 氯离子侵入混凝土的主要途径

氯离子侵入混凝土有两种途径. (1) 掺入. 即在混凝土形成过程中, 由原材料混入, 或在施工中随掺和物加入. (2) 渗入. 即外界环境中的氯离子途径混凝土的宏观和微观缺陷, 并经复杂的物理化学过程进入混凝土. 掺入大都是人为造成的, 可通过管理措施, 减少掺入氯的含量; 而渗入则是综合的技术问题, 与混凝土特性、工程质量、环境等因素有关. 渗入是氯离子进入混凝土的主要途径.

1.2 混凝土中氯离子的主要来源

混凝土中氯离子有 4 个主要来源. (1) 混凝土的原材料. 水泥中虽含少量氯化物, 但在混凝土拌制过程中加入的外加剂, 以及使用海砂、海水和加入的高炉矿渣等, 都会增加氯化物的含量. (2) 海洋环境. 海水中含有约 3 % 的盐, 其主要成分是氯盐. 另外, 海风、海雾中也带有氯离子, 它们通过风力作用远离海岸, 成为建筑物尤其是海岸工程中氯离子的主要来源. (3) 道路化冰. 以氯盐为主要成分的融雪剂化雪性能好, 价格便宜. 因此, 在寒冷地区常用于冬季雪后道路和公路桥面化雪和防冰. 那么, 大量的氯离子侵入到公路桥梁的混凝土中, 成为交通工程设施混凝土中氯离子的主要来源. (4) 工业环境. 工业环境中存在有酸、碱、盐等有害物质, 以氯离子、氯气和氯化氢等为主的有害物质. 成为建筑物中氯离子的主要来源.

1.3 氯离子侵入混凝土的机理

氯离子侵入混凝土是一个复杂的物理化学过程, 共有渗透作用、毛细作用、自由氯离子的扩散作用

收稿日期 2003-06-26

作者简介 施养杭(1961-), 男, 副教授, 在职博士研究生, 主要从事土木工程抗震与结构寿命的研究. E-mail: 2862529@sina.com

基金项目 国家自然科学基金资助项目(59979018); 建设部国家混凝土规范第 6 批科研基金资助项目(CB KY6001)

等3种不同的侵入方式.实际结构受氯离子的侵蚀作用,往往是这几种侵入方式的组合作用;同时,还受到氯离子与混凝土组成材料间的化学和物理作用的影响.在特定的环境条件下,将有一种侵入方式起主导作用,并通常扩散成为氯离子传播的主要方式.这3种方式必须共同具备的条件,是混凝土的孔隙中有一定湿度.影响氯离子侵入混凝土的方式和速度,其主要因素有混凝土的特性、氯离子的扩散系数、混凝土表面氯离子的浓度(即表面氯离子的累积浓度)和环境因素.

2 氯离子侵入混凝土的计算模型

氯离子侵入混凝土的机制因环境不同而异,影响因素很多.因此,必须建立一个符合实际情况的氯离子侵入混凝土的计算模型.目前,大多计算模型都建立在水饱和状态扩散模型的基础上,只在参数选取等方面有所不同.文[3~5]分别建立了非水饱和状态下的氯离子侵入模型,但它们在计算方法上也有较大的差别.具体有经验公式法、有限单元法和神经网络预测法等.按侵入机制来划分,可分为水饱和状态氯离子标准扩散模型、非水饱和状态计算模型.

2.1 标准扩散模型

在饱和溶液中,氯离子的扩散过程可视为稳定的.当混凝土处于水饱和状态时,氯离子主要通过离子的扩散作用侵入混凝土.所以,扩散过程满足 Fick 第二定律.即

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{F2} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x}). \quad (1)$$

式中 C_f 为扩散离子的浓度, t 为暴露时间(s), D_{F2} 为扩散系数, x 为距构件表面的深度(m).设扩散系数 D_{F2} 为常数,则氯离子是从表面向半无限空间扩散.其边界条件为 $C(0, t) = C_s$, $C(x, 0) = 0$.所以,式(1)的解析解为

$$C(x, t) = C_s [1 - \operatorname{erf}(x/2 \cdot \sqrt{D_{F2} \cdot t})] = C_s \cdot \operatorname{erfc}(x/2 \cdot \sqrt{D_{F2} \cdot t}). \quad (2)$$

在式(2)中, C_s 为构件表面氯离子浓度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), erfc 为误差余函数, $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, erf 为误差函数, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$.由此可见,标准扩散模型只适用于水饱和条件.其考虑的影响因素较少,计算结果与实际情况出入较大.

2.2 非水饱和计算模型

针对非水饱和条件的溅浪区,或者化冰撒盐的环境,建立氯离子计算对流模型^[6].把混凝土中游离态水分为液态水和气态水,氯离子迁移只与液态水流动有关.液态水流动过程描述为

$$q_l = q_t - q_v = -k_{RH}(\varphi_{eq}) \cdot \frac{\partial}{\partial x}. \quad (3)$$

上式中, q_t 为混凝土中总的水流量($\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$), q_l 为混凝土中液态水的流量($\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$), q_v 为混凝土中气态水的流量($\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$), $k_{RH}(\varphi_{eq})$ 为液态水等效流动系数($\text{kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$), φ_{eq} 为相对湿度函数.在扩散和对流两种机制共同作用下,氯化物的流量为

$$q_{Cl} = -D_{Cl}(w, T, C_f) \cdot \frac{\partial C_f}{\partial x} + q_l C_f, \quad (4)$$

式中 D_{Cl} 为氯离子扩散系数.当等效湿度 $\varphi_{eq} = 0.75$ 时, $D_{Cl} = 0$,即不考虑扩散作用. w 为混凝土中水的含量($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), T 为温度(K), C_f 为混凝土孔隙溶液中自由氯离子浓度($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).显然,非水饱和模型是同时考虑毛细作用和扩散作用两种机制,较符合实际情况.但该模型较繁琐,参数难确定,特别是水分在混凝土中的分布情况.而且,其边界条件的处理比较复杂,计算麻烦.

3 含多种影响因素的有限差分计算模型

3.1 模型的建立

由于现有的计算模型均有明显的局限性,未能反映实际边界氯离子浓度的累积变化,以及扩散系数随时间和温度而改变的特点.为此,本文建立相应的控制方程,并采用有限差分方法来求解.设氯离子扩散系数与入侵混凝土的深度无关,则氯离子扩散的控制方程为

$$\frac{\partial C_{\text{Cl}}}{\partial t} - D_{\text{F}} \frac{\partial^2 C_{\text{Cl}}}{\partial x^2} = 0. \quad (5)$$

上式中, C_{Cl} 为 t 时刻 x 处氯离子的浓度, D_{F} 为含多因素的等效氯离子扩散系数. 其边界条件为, $C_s = C_{\text{Cl}}|_{x=0} = f(t)$, $0 \leq t \leq T$, $C_0 = C_{\text{Cl}}|_{t=0} = C(x)$, $0 < x < l$. 式(5)是一个典型的抛物线型偏微分方程, 现对求解变量进行离散处理. 记 $C(x_i, t_j)$ 为距离构件表面深度 $i \cdot h$ 处, 时刻 $j \cdot \tau$ 的氯离子浓度值, 则求解域中的任一点均满足式(5). 故有

$$\frac{\partial C(x_i, t_j)}{\partial t} - D_{\text{F}} \frac{\partial^2 C(x_i, t_j)}{\partial x^2} = 0, \quad (6)$$

边界条件为

$$\begin{cases} C_{i,0} = C(x_i, 0) \triangleq C(x_i), & i = 0, 1, \dots, m, \\ C_{0,j} = C(0, t_j) \triangleq f(t_j), & j = 0, 1, \dots, n. \end{cases}$$

为确保计算过程稳定, 采用最简隐式差分计算. 则

$$\frac{\partial C(x_i, t_j)}{\partial t} = \frac{C(x_i, t_j) - C(x_i, t_{j-1})}{\tau} \triangleq \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\tau}. \quad (7)$$

将式(6)转化为

$$\frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\tau} = D_{\text{F}} \cdot \frac{C_{i+1,j} - 2 \cdot C_{i,j} + C_{i-1,j}}{h^2}. \quad (8)$$

也即

$$-r \cdot C_{i-1,j+1} + (1+2r) \cdot C_{i,j+1} - r \cdot C_{i+1,j+1} = C_{i,j}, \quad i = 1, 2, \dots, m-1. \quad (9)$$

式中 $r = \frac{D_{\text{F}} \cdot \tau}{h^2}$. 式(9)是 $C_{1,j+1}, C_{2,j+1}, \dots, C_{m-1,j+1}$ 的三对角线方程组, 由边界条件 $C_{i,0}$ 可逐层求出 $C_{i,1}, C_{i,2}, \dots, C_{i,n}$. 即求得不同暴露时间氯离子浓度在混凝土断面上的分布.

3.2 含多因素的氯离子扩散系数

等效氯离子扩散系数是一个综合反映内外因素影响的重要参数, 它应包含着水灰比、温度、湿度、掺和粉煤灰以及时间的影响. 因此, 定义 $D_{\text{F}} = D_{\text{ref}}(w/c) \cdot f_1(T) \cdot f_2(t) \cdot f_3(h)$, 其中 $D_{\text{ref}}(w/c)$ 为参照氯离子扩散系数. 它可在标准的温度、湿度和养护条件下测得. 本文采用的标准温度为 20°C , 相对湿度为 90%, 龄经养护 28 d. $f_1(T)$ 为温度的影响系数; $f_2(t)$ 为时间影响系数, 与水灰比、扩散的时间、粉煤灰掺量有关; $f_3(h)$ 为湿度影响系数.

3.3 各影响系数的确定

3.3.1 参照氯离子扩散系数 D_{ref} 它是使用普通水泥, 不掺任何外加材料拌制的混凝土, 在标准的温度、湿度和养护条件下测得的氯离子扩散系数^[6] ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 在温度为 20°C 的条件下, 采用湿养护 28 d 后经试验测得. 即

$$D_{\text{ref}}^{28} = 10^{-12.06+2.4(w/c)}. \quad (10)$$

3.3.2 温度影响系数 $f_1(T)$ 温度影响具有双面性. 从长期效果看, 混凝土中胶凝材料水化趋于稳定, 温度升高, 氯离子活动能力增强, 提高了扩散能力. 温度的影响, 可由下式^[6]决定. 即

$$f_1(T) = (T/T_0) \cdot e^{\frac{U}{R}(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})} = (T/T_0) \cdot e^{q(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T})}. \quad (11)$$

式(11)中, T_0 为参考温度 (K), T 为计算温度 (K), U 为扩散过程的激活能量 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 为气体常数 ($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), q 为激活常数, $q = U/R$.

3.3.3 时间影响系数 $f_2(t, m)$ 随着时间的延续, 水泥的水化不断进行, 产生的水化物进一步填充混凝土中的孔隙, 阻碍扩散作用. 氯离子扩散系数随使用时间的增长而按幂指数模型衰减^[7]. 即

$$f_2(t, m) = \begin{cases} (t_0/t)^m & t_0 \leq t < t_{\text{max}}, \\ (t_0/t_{\text{max}})^m & t \geq t_{\text{max}}. \end{cases} \quad (12)$$

在式(12)中, t_0 为参考时间 (一般为 28 d), t 为侵蚀持续时间, t_{max} 为对扩散系数衰减的最大影响时间, 取 $t_{\text{max}} = 25 \sim 30 \text{ a}$, m 为时间衰减系数.

3.3.4 时间衰减系数 m m 与混凝土的材料组成、水灰比、湿度等因素有关. 表现为 m 随水泥类型、外加掺料种类与数量、水灰比的不同而变化^[8], 即 $m = (0.8 - w/c) + 0.4(FA/50 + SA/70)$. 式中 w/c 为水灰比, FA 为粉煤灰替代水泥的百分比 ($FA \leq 50\%$), SA 为矿渣替代水泥的百分比 ($SA \leq 70\%$).

3.3.5 相对湿度影响系数 $f_3(h)$ 水是氯离子在混凝土中扩散的前提条件. 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^[4], 即 $f_3(h) = [1 + (1 - h)^4 / (1 - h_c)^4]^{-1}$. 式中 h 为混凝土中的相对湿度值, h_c 为临界相对湿度, 一般取 $h_c = 75\%$.

4 结束语

氯离子侵入混凝土的现有计算模型具有其局限性, 尤其是未能考虑实际边界上氯离子浓度的累积和变化, 以及扩散系数随时间和温度变化等. 文中综合考虑了水泥品种、温度、湿度、时间等因素对氯离子扩散系数的影响, 建立了基于有限差分法的氯离子侵入混凝土的计算模型. 该模型符合实际情况, 为深入研究因氯离子的侵蚀对混凝土结构耐久性的影响奠定基础.

参 考 文 献

- 1 王铁成, 郭小强, 阎西康. 海水侵蚀环境下混凝土结构耐久性的研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2002, 32 (增刊): 251 ~ 253
- 2 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 10 ~ 30
- 3 Nilsson L O. A numerical model for combined diffusion and convection of chloride in non saturated concrete[J]. ACI Materials J., 1996, (2): 256 ~ 263
- 4 Anna V S, Roberto V S. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete[J]. ACI Materials Journal, 1993, (5): 441 ~ 451
- 5 Maekawa K, Ishiea T. Service-life evaluation of reinforced concrete under coupled forces and environmental actions, international conference on ion and mass transport in cement-based materials[J]. J. of Toronto Univ., 1999, 51 (7): 653 ~ 662
- 6 Amey S L, Johnson D A, Miltenberger M A, et al. Predicting the service of concrete marine structures[J]. An Environmental Methodology, ACI Structural Journal, 1998, 95 (2): 205 ~ 214
- 7 Thomas M D A, Banforth P B. Modeling chloride diffusion in concrete: Effect of fly ash and slag[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 487 ~ 495
- 8 Steinar H. Assessment and prediction of service life for marine structures: A tool for performance based requirement [M]. 2nd. Berlin: World Publishing Corporation, 1999. 8 ~ 17

A Model Based on Finite Difference Method for Calculating Penetration of Chloride into Concrete

Shi Yanghang Luo Gang

(Dept. of Civil Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou, China;

Shanghai Designing Inst. of Nuclear Industry Dept., 200000, Shanghai, China)

Abstract According to the source of chlorides and their primary ways of penetrating into concrete, the authors clarify the mechanism for chlorides to penetrate into concrete, and analyse the variety and the limitation of models now available for calculating the penetration of chlorides into concrete; and comprehensively consider the influences of variety of cement and temperature and humidity and time on diffusion coefficient of chlorides. Basing on finite difference method, a model is constructed for calculating penetration of chloride into concrete. The model reflects actual situation fairly well.

Keywords chloride, concrete erosion, calculation model, diffusion coefficient, finite difference method