

DOI :10.3880/j.issn.1006-7647.2009.03.006

混凝土中氯离子二维扩散规律的解析研究

杨绿峰 李 冉

(广西大学土木建筑工程学院,广西 南宁 530004)

摘要 :在综合考虑混凝土初始暴露龄期和时变扩散系数的基础上研究氯离子侵入混凝土的时变扩散模型,并据此推导了氯离子二维扩散微分方程的封闭解,分析了混凝土初始暴露龄期、持续暴露时间、时变扩散系数等因素对混凝土中氯离子二维扩散和分布规律的影响。研究并比较了本文与其他文献中的氯离子二维扩散模型,并对这些计算模型的特点和适用性给出说明。

关键词 :氯离子 ;二维扩散 ;时变扩散系数 ;钢筋混凝土结构

中图分类号 :TU502 文献标识码 :A 文章编号 :1006-7647(2009)03-0020-04

Analytical study of two-dimensional diffusion of chloride ion in concrete//YANG Lu-feng , LI Ran(School of Civil Engineering and Architecture , Guangxi University , Nanning 530004 ,China)

Abstract :Based on comprehensive consideration of the initial exposure age and time-varying diffusion coefficient of concrete , a time-varying diffusion model of chloride ion ingress in concrete is studied. The closed-form solution of the two-dimensional diffusion differential equation of chloride ion is derived. The influence of initial exposure age , exposure lasting time , time-varying diffusion coefficient and other factors of the two-dimensional diffusion and distribution of chloride ions in concrete are analyzed. The model presented in this paper is compared with those in the literature. The characteristics and suitability of these models are analyzed.

Key words :chloride ion ; two-dimensional diffusion ; time-varying diffusion coefficient ; reinforced concrete structure

钢筋混凝土结构的耐久性主要取决于氯离子侵蚀对结构的损坏,所以准确计算并预测氯离子在混凝土中的扩散和分布情况是进行钢筋混凝土结构耐久性设计的重要前提。通常情况下,氯离子在混凝土中的扩散规律可以用 Fick 第二定律来描述,并得到在一定初始条件和边界条件下的解析解^[1],但该解析解建立在混凝土中氯离子扩散系数恒定的假设基础上。由于混凝土材料本身的特性与 Fick 第二定律所假定的材料稳定、各向同性、不与扩散离子发生化学反应等特性有很大差异,所以使得该解析解时常产生较大误差。Takewake 等^[1]研究了氯离子扩散系数随时间呈指数衰减的时变性质,Tang 等^[2]在考虑混凝土浆体孔隙率、渗透深度、暴露时间、扩散过程活化能以及温度等基础上建立了扩散系数的多因素计算模型,Liang 等^[3]考虑了水泥水化物对氯离子扩散的影响,并对氯离子扩散系数进行了修正;Mangat 等^[4]提出了半无限大体中的氯离子扩散系数的时变模型,余红发等^[5]研究建立了综合考虑氯离子固化、混凝土材料和结构缺陷等因素下的氯离子

时变扩散系数模型。尽管多因素扩散系数模型能从多角度较全面地考虑氯离子扩散过程,使理论更为完备,但也使得计算过程过于复杂和理想化,不利于扩散模型的工程应用。事实上扩散系数通常被称为等效扩散系数,是多种影响因素的综合近似表现,所以可以在识别主要影响因素的基础上用尽可能少的参数建立等效扩散模型。Tang 等^[6]通过对同类研究工作的系统总结,建立了含有时变扩散系数的氯离子一维扩散模型并给出了其解析解。吴瑾等^[7]分析了氯离子在混凝土中扩散的随机过程。

上述研究大多局限于建立半无限大体的一维扩散计算模型。由于二维扩散能够更全面地反映混凝土结构中氯离子的扩散和分布规律,所以近年来人们逐渐关注氯离子的二维扩散问题。Suryavanshi 等^[8]提出了 Fick 第二定律的常扩散系数的二维解析解,李冉等^[9]研究提出了常扩散系数下混凝土中氯离子扩散研究的有限元法,Bitaraf 等^[10]应用无网格法对氯离子侵入混凝土进行了二维数值模拟;田冠飞等^[11]给出了氯离子二维扩散时变模型的解析

解,李冉等^[12]在考虑混凝土初始暴露龄期和时变扩散系数的基础上,研究提出了混凝土中氯离子二维扩散的简化解析解。但是,上述研究氯离子二维扩散解析解的文献或者没有考虑扩散系数的时变性,或者缺乏严格的逻辑推理,所得结果有一定的局限性。笔者基于混凝土中氯离子二维扩散的常系数解析解,引入具有时变性的氯离子扩散系数,从而反映了混凝土初始暴露龄期对氯离子扩散和分布的影响。在此基础上建立了考虑时变扩散系数和混凝土初始暴露龄期影响的氯离子二维扩散微分方程,并推导了其封闭解,分析了混凝土初始暴露龄期、时变扩散系数、混凝土持续暴露时间等因素对混凝土中氯离子二维扩散和分布规律的影响。通过比较研究,分析了已有若干混凝土中氯离子二维扩散模型的特点和适用性。

1 基于时间依赖性的二维扩散模型

Takewake 等^[1]研究了氯离子扩散系数随时间呈指数衰减的时变性质,Tang 等^[2]利用快速扩散试验测量氯离子扩散系数,得出了混凝土中氯离子扩散系数含时间依赖性及其初始暴露龄期影响的表达式:

$$D(t') = D_0 \left(\frac{t_0}{t'} \right)^n \quad (1)$$

式中: t_0 为混凝土准备暴露于氯盐环境时的龄期,称之为初始暴露龄期; t' 为混凝土龄期; D_0 和 $D(t')$ 分别为与 t_0 和 t' 相对应的氯离子扩散系数; n 为混凝土龄期衰减因子。

根据 Fick 第二定律,混凝土中氯离子的二维扩散方程为

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

其中

$$\begin{aligned} \alpha(P \in \Omega, t = 0) &= C_0 \\ \alpha(P \in \Gamma_1, t) &= C_s \\ \alpha(P \in \Gamma_2, t) &= C_0 \end{aligned}$$

式中: D 为氯离子扩散系数; C 为氯离子质量分数; t 为混凝土暴露时间, $t = t' - t_0$; C_0 为混凝土内初始氯离子质量分数; C_s 为暴露于氯离子环境的混凝土构件表面氯离子质量分数; Ω 为求解域; P 为求解域中的某一点, P 点坐标为 (x, y) ; Γ_1 为 x, y 中至少有一个为零的混凝土构件边界; Γ_2 为 x, y 中至少有一个为无穷大的混凝土构件边界。

Fick 第二定律成立的前提之一是氯离子扩散系数为常数,文献^[8]给出了此条件下的氯离子二维扩散方程解析解:

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

其中

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt$$

式中 $\operatorname{erf}(u)$ 为误差函数。

当考虑 D 为式(1)中随龄期呈指数衰减的变系数 $D(t')$ 时,可以利用变量替换技术,即令 $D(t')$ 为变量 T 的一阶导数:

$$D(t') = D(t + t_0) = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

将式(4)两边在时间域 $[t_0, t_0 + t]$ 上积分,可以求得 T 的表达式为

$$T = \int_{t_0}^{t_0+t} D(t') dt = D_a t \quad (5)$$

其中

$$D_a = D_0 \frac{f(t, t_0)}{1-n} \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \quad (6)$$

$$f(t, t_0) = \left(\frac{t'}{t} \right)^{1-n} - \left(\frac{t_0}{t} \right)^{1-n} \quad (7)$$

式中 D_a 为时变扩散系数。

对于暴露在氯离子环境下的特定混凝土构件而言, t_0 是常数,所以 D_a 和 $f(t, t_0)$ 都是 t 的函数,且 D_a 与式(1)中作为常量的 $D(t')$ 明显不同, D_a 综合考虑了 t_0 和 t 对氯离子扩散规律的影响,是时变量。此时式(2)可以根据式(4)改写为

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{\partial C}{\partial T} \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} \alpha(P \in \Omega, T = 0) &= C_0 \\ \alpha(P \in \Gamma_1, T) &= C_s \\ \alpha(P \in \Gamma_2, T) &= C_0 \end{aligned}$$

可以看出,式(8)是常系数微分方程,参照式(3)容易知道其解析解表达式为

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{T}} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{T}} \right) \right] \quad (9)$$

将式(5)代入式(9),可得考虑 t_0 和 D_a 影响的氯离子二维扩散微分方程的解析解为

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (10)$$

2 氯离子扩散系数及扩散规律的封闭解

由于 t_0 通常远小于 t ,所以有 $\frac{t_0}{t} \approx 0$ 。根据 Taylor 级数展开式,式(7)可以简化为

$$f(t, t_0) = \left(1 + \frac{t_0}{t} \right)^{1-n} - \left(\frac{t_0}{t} \right)^{1-n} \approx 1 \quad (11)$$

将式(11)代入式(6)可得 D_a 的简化形式 D_a' :

$$D_a' = \frac{D_0}{1-n} \left(\frac{t_0}{t} \right)^n \quad (12)$$

利用 D_a' 代替式 (10) 中的 D_a , 可得混凝土中氯离子二维扩散方程的简化解析解:

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a' t}} \right) \right] \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_a' t}} \right) \quad (13)$$

文献 [11] 给出了进一步简化的时变扩散系数和氯离子质量分数计算公式:

$$D_a'' = \frac{D_0}{1-n} \left(\frac{1}{t} \right)^n \quad (14)$$

$$C = C_0 + (C_s - C_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a'' t}} \right) \right] \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_a'' t}} \right) \quad (15)$$

可以看出, 式 (14)~(15) 忽略了 t_0 的作用, 或者可以看作 $t_0 = 1 \text{ d}$ 的特例。由于在常规的混凝土设计和施工中, 通常取 $t_0 = 28 \text{ d}$, 所以式 (14) 和式 (15) 是不完备、不严密的。

式 (6)、式 (12) 及式 (14) 反映了不同的时变扩散系数计算模型, 它们的差异也反映在混凝土中氯离子质量分数计算模型式 (10)、式 (13) 及式 (15) 中。由于式 (6) 没有简化, 所以相对式 (12) 及式 (14) 更为准确。对比式 (6) 和式 (14) 可以得出:

$$D_a = D_a''(t, t_0) t_0^n \quad (16)$$

对于海洋环境下的高性能混凝土而言, n 值通常较大 ($n > 0.5$), Bamforth 建议波特兰水泥混凝土掺加粉煤灰和矿渣时 n 值分别取 0.699、0.621^[3]。由图 1 可以看出, D_a 和 D_a'' 之间有明显差异, 所以式 (14) 提供的计算模型误差较大, 不宜采用。

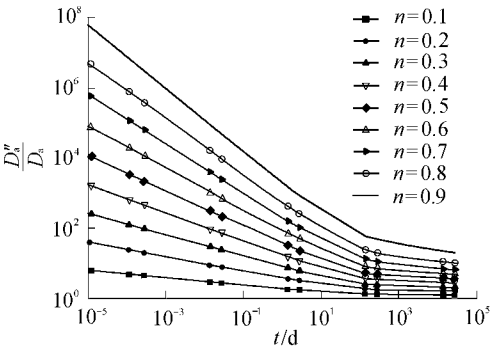


图 1 式 (6) 和式 (14) 所反映的时变扩散系数的差异 ($t_0 = 28 \text{ d}$)
比较式 (6) 和式 (12) 可以得出:

$$D_a = D_a'(t, t_0) \quad (17)$$

由图 2 可以看出, 在氯离子扩散的初期, D_a 和 D_a' 之间有非常明显的差异, 但随着混凝土暴露时间达到几个月或者几年之后, 当 $n \leq 0.7$ 时二者之间的比值快速向 1 收敛。所以即使对于普通混凝土, 当暴露于氯离子环境一段时间之后, 用简化计算模型

式 (12) 可以得到具有较高精度的计算结果, 该计算模型是可以采用的。

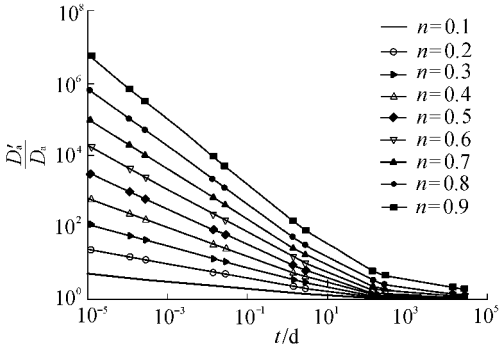


图 2 式 (6) 和式 (12) 所反映的时变扩散模型的差异 ($t_0 = 28 \text{ d}$)

为了验证式 (6) 表示的时变扩散系数计算模型的正确性, 将文献 [4] 图 3 中 A 样本的试验数据 (时变扩散系数) 转化为本文的等效时变扩散系数 D_a , 并与式 (6) 的计算结果相比较, 详见图 3。根据文献 [4] 提供的试验数据, t_0 取 14 d。由图 3 可以看出, 式 (6) 建立的时变扩散系数精确计算模型与文献 [4] 试验结果吻合良好。

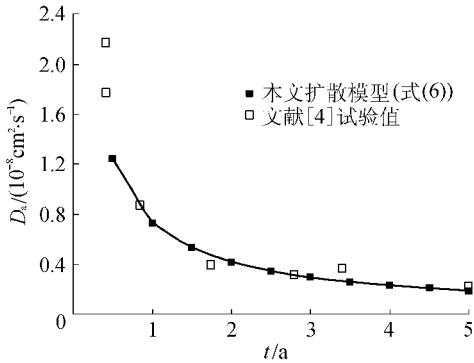


图 3 时变扩散系数精确计算模型与试验值的比较

3 算例与分析

取添加 45% II 级粉煤灰的混凝土试件, 水胶比为 0.35, 尺寸为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 。当 t_0 为 28 d 时将试件的 4 个面用环氧树脂封闭, 只留下 2 个相邻的面, 然后浸泡于海水中, 边界氯离子质量分数为 0.750%, D_0 为 $3.64 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, n 取 0.560。分别采用不考虑 t_0 的计算公式 (式 (15))、简化计算公式 (式 (13)) 及精确计算公式 (式 (10)) 计算试件 2 个暴露面相交处及其附近的氯离子质量分数, 并与常扩散系数的氯离子二维扩散解析解、考虑 t_0 及 D_a 影响的氯离子一维扩散解析解和二维时变有限元解相比较, 见图 4~5, 图中深度是指 2 个暴露面夹角的平分线上的点与暴露面的距离。

由图 4~5 可以看出精确计算公式和简化计算公式的计算结果与二维时变有限元解吻合得很好, 说明精确解和简化解模型都具有很好的计算精度,

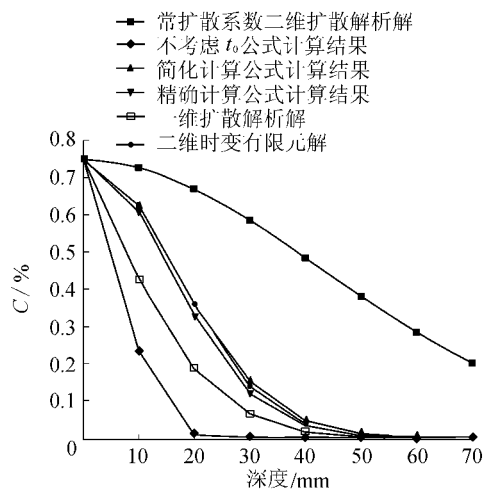


图4 $t = 10a$ 时角点处氯离子质量分数

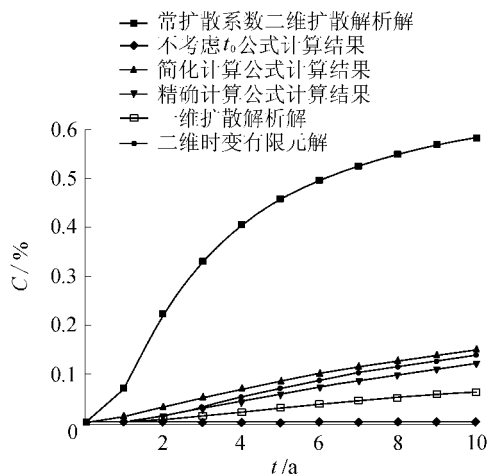


图5 30 mm 深度处氯离子质量分数

而不考虑 t_0 的模型计算精度较差。同时,常扩散系数的二维扩散解析解没有考虑扩散系数随时间衰减的特性,将高估氯离子在混凝土试件中的质量分数和积聚速度,并且这种趋势随时间的增长而扩大,而考虑了 t_0 及 D_a 影响的一维扩散解析解由于无法考虑结构角点处的几何特性,导致低估氯离子在这些几何形状较复杂之处的积聚速度和氯离子质量分数,此误差随着时间的增长而加大,而无论是高估还是低估,都会对海洋环境中混凝土结构的设计、后期维护形成不利影响。

从图4~5可以看出,不考虑 t_0 的模型计算结果与精确计算公式的计算结果之间存在明显的差异,前者显著小于后者,并且这种差异随着混凝土持续暴露时间的增加而越来越大。这种现象不单独存在于高性能混凝土中。笔者针对普通波特兰水泥,取 n 为 0.264,进行与上述过程相同的计算,结果表明具有类似的规律。

4 结 论

通过在氯离子二维扩散微分方程的求解中引入

时变扩散系数,在考虑混凝土初始暴露龄期及扩散系数时变特性影响的基础上,推导了氯离子在混凝土中二维扩散规律的解析表达式。同时分析了不考虑混凝土初始暴露龄期的扩散系数和氯离子质量分数计算模型的不足,论证了简化计算模型的合理性。

常扩散系数的二维扩散解析解高估了氯离子在混凝土中的质量分数和积聚速度,并且这种趋势随时间的增加而扩大;而考虑了初始暴露龄期的一维扩散解析解由于无法考虑结构角点处的复杂几何特性,导致低估氯离子的积聚速度和氯离子质量分数。不考虑混凝土初始暴露龄期的计算模型将低估混凝土中氯离子的积聚速度和氯离子质量分数,造成计算误差,并且该误差将随着混凝土持续暴露时间的增加而增大。

参考文献:

- [1] TAKEWAKE K, MASTUMOTO S. Quality and cover thickness of concrete based on the estimation of chloride penetration in marine environments[C]//Proceedings of 2nd International Conference: Concrete in Marine Environment. Detroit: ACI, 1988: 381-400.
- [2] TANG Lu-ping, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortar[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23: 247-253.
- [3] LIANG Ming-te, WANG K L, LIANG C H. Service life prediction of reinforced concrete structures[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 1411-1418.
- [4] MANGAT P, MOLLY B. Prediction of long term chloride concentration in concrete[J]. Materials and Structures, 1994, 27: 338-346.
- [5] 余红发, 孙伟, 鄢良慧, 等. 混凝土使用寿命预测方法的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(6): 686-701.
- [6] TANG Lu-ping, GULIKERS J. On the mathematics of time-dependent apparent chloride diffusion coefficient in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37: 589-595.
- [7] 吴瑾, 吴胜兴. 海洋环境下混凝土中钢筋表面氯离子浓度的随机模型[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2004, 32(1): 38-41.
- [8] SURYAVANSHI A K, SWAMY R N, CARDEW G E. Estimation of diffusion coefficient for chloride ion penetration into structural concrete[J]. ACI Materials Journal, 2002, 99: 441-449.
- [9] 李冉, 杨绿峰, 陈正. 混凝土中氯离子扩散的二维有限元法数值模拟[J]. 混凝土, 2008(1): 36-39.
- [10] 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: 546-556.
- [11] 田冠飞, 安雪晖. 钢筋存在对氯离子扩散阻滞影响的有限元分析[J]. 混凝土, 2006(5): 1-4.
- [12] 李冉, 杨绿峰, 冯庆革. 基于混凝土初期龄期及龄期衰减因子影响的氯离子二维扩散分析[J]. 混凝土, 2008(7): 40-44.

(收稿日期 2008-06-12 编辑 骆超)