

氯离子在非饱和混凝土中传输过程的数值模拟

潘子超, 陈艾荣

(同济大学 桥梁工程系, 上海 200092)

摘要: 为确定氯离子在非饱和混凝土构件中的传输过程, 推导了基于物质守恒定律的氯离子对流扩散方程; 并对控制方程中的计算参数以及有限元计算过程的稳定性进行了初步讨论. 在此基础上, 定量分析了对流效应对氯离子传输过程的影响. 分析结果表明, 对流和扩散效应的耦合作用主要出现于构件表层; 对流效应在传输过程初期较为显著. 最后, 对计算模型的参数敏感性分析结果表明, 水分和氯离子的扩散系数比对氯离子传输过程影响较大.

关键词: 混凝土; 耐久性; 氯离子; 数值模拟; 对流效应

中图分类号: U 448.34

文献标识码: A

Numerical Simulation of Chloride Transportation Process in Unsaturated Concrete

PAN Zichao, CHEN Airon

(Department of Bridge Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to describe the chloride transportation process in unsaturated concrete components, the convection-diffusion equation of chloride was developed based on the mass conservation law. The parameters in the governing equation and the stabilization of FEM solution process were preliminary discussed. Based on the discussion, the influence of convection effect on chloride transportation process was analyzed quantitatively. The results show that the coupled effect of convection and diffusion will mainly occur in the surface layer of components, and the convection effect will be more obvious in the initial stage of transportation process. Finally, the results of the parameter sensitivity analysis of the numerical model show that the diffusion coefficient ratio between moisture and chloride will greatly affect the chloride transportation process.

Key words: concrete; durability; chloride; numerical simulation; convection effect

混凝土在水化过程中将产生孔隙. 若这些孔隙中充满了液态水, 则称此时的混凝土处于饱和状态. 氯离子在饱和混凝土中的传输过程仅由扩散效应决定, 此时可根据经典的 Fick 定律, 采用解析的方法计算氯离子的侵蚀深度. 因此, 饱和混凝土中的氯离子传输问题比较简单. 但实际上, 绝大多数的混凝土构件均处于非饱和状态. Powers 在 1947 年的试验结果表明, 即使在水中浸泡了 222 d 的混凝土构件仍然处于非饱和状态^[1]. 可见, 非饱和混凝土是普遍存在的.

氯离子在非饱和混凝土中的传输过程由扩散和对流效应共同决定. 所谓对流效应, 是指氯离子以水为载体, 随着水分的扩散而进行传输的效应. 在考虑了对流效应之后, 氯离子传输过程的控制方程将不存在解析解, 因此必须采用数值的方法进行求解.

目前, 有关氯离子对流扩散过程的研究文献相对较少. 其中, Nielsen 仍然依据经典的 Fick 定律来分析氯离子的传输过程, 而将对流效应所造成的影响全部归结到氯离子扩散系数中^[2]; Ababneh 推导了考虑对流效应的氯离子传输方程, 但对流项忽略了氯离子的浓度梯度, 因此控制方程并不严格满足物质守恒定律^[3]. 张奕在研究氯离子传输机理时得出了干湿循环下氯离子传输过程的多元偏微分方程, 但由于采用了饱和度作为水分扩散的驱动力, 因此在确定边界条件时比较复杂, 不利于实际应用^[4].

首先推导了基于物质守恒定律的氯离子对流扩散方程, 然后对计算参数和算法的稳定性作了初步

收稿日期: 2009-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50878145); 交通部西部交通建设科技项目(200431882225, 200631822302); 国家“八六三”高新技术研究发展计划项目(2007AA11Z104)

第一作者: 潘子超(1984—), 男, 博士生, 主要研究方向为混凝土桥梁耐久性. E-mail: panzichao@gmail.com

通讯作者: 陈艾荣(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为桥梁全寿命设计理论, 混凝土桥梁耐久性设计方法等. E-mail: a.chen@tongji.edu.cn

讨论.最后,根据对流效应系数定量分析了对流效应对氯离子传输过程的影响.

1 氯离子对流扩散机理

氯离子在非饱和混凝土中的传输过程可按照分解为两个过程的叠加,即扩散过程(氯离子相对水分的运动)和对流过程(水分的绝对运动).

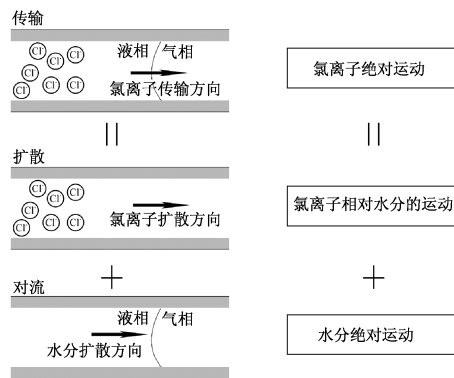


图1 氯离子对流扩散机理

Fig.1 Mechanism of diffusion-convection process of chloride

在非饱和混凝土中,氯离子的扩散过程指的是,在孔隙水体位置保持不变的前提下,氯离子由于浓度梯度的作用而发生的相对于水体的运动.由于这一过程并不考虑水分的传输,因此仍然可以用经典的 Fick 第二定律来描述.

对流过程是指氯离子随着水分的传输而发生的定向移动.在这个过程中,氯离子相对水体的位置不发生改变,仅依靠水分的携带能力进行传输.由于对流过程的前提是水分首先发生传输,因此该过程仅存在于非饱和混凝土中.尽管如此,由于实际工程中的绝大多数混凝土构件均处于非饱和状态,因此对流过程在氯离子传输过程中仍然占据着十分重要的地位.

2 控制方程

2.1 水分扩散方程

当混凝土中的孔隙水化学能存在差异时,在能量梯度的作用下,水分将发生传输,由此可得水分扩散通量的计算公式为

$$\mathbf{J} = -\tilde{c} \text{grad} \mu \quad (1)$$

式中: \tilde{c} 为与渗透性有关的参数; μ 为化学能, $\mu =$

$(R/M) T \ln H + \mu_{\text{sat}}(T)$, R 为气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), M 为水的摩尔质量($0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度(K), $H = p_v / p_{\text{sat}}$ 为孔隙的相对湿度, p_v 为孔隙的水蒸气压, p_{sat} 和 μ_{sat} 为孔隙处于饱和状态下($H = 100\%$)的水蒸气压和化学能.忽略温度的梯度变化,即认为 $\text{grad } T = 0$,则以相对湿度为水分扩散驱动力的通量计算公式为

$$\mathbf{J} = -c \text{grad } H \quad (2)$$

其中, $c = (R/M) T \tilde{c} / H$.

根据物质守恒关系,有

$$\frac{\partial H}{\partial t} + k \text{div}(\mathbf{J}) = 0 \quad (3)$$

将式(2)代入式(3)中,即得

$$\frac{\partial H}{\partial t} = k \text{div}(c \text{grad } H) \quad (4)$$

式(4)即为水分扩散的控制方程,形式上与其他物质的扩散方程一致.其中,参数 k 与水分的吸附效应有关.

氯离子对流扩散方程设构件某点的水分扩散速度向量为 \mathbf{v} ,此即为对流速度.则氯离子在该点的传输通量为

$$\mathbf{J}_{\text{Cl}} = -D_{\text{Cl}} \text{grad } C_{\text{f}} + \mu \mathbf{v} C_{\text{f}} \quad (5)$$

式中: D_{Cl} 为氯离子扩散系数($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C_{f} 为自由氯离子浓度,单位为自由氯离子质量与混凝土质量的比值($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

式(5)中的第一项是由扩散效应引起的,第二项是由对流效应引起的.其中, μ 为单位转换系数,设置该参数的目的是使得等式右端的加法运算能够进行,具体见计算参数的讨论.对流速度向量 \mathbf{v} 由式(6)确定

$$\mathbf{v} = -D_{\text{H}}(t) \text{grad } H \quad (6)$$

式中, D_{H} 为水分扩散系数, $D_{\text{H}} = kc$.

得到通量计算公式以后,同样根据物质的守恒关系,可得非饱和混凝土中氯离子传输的控制方程.

$$\frac{\partial C_{\text{f}}}{\partial t} = \text{div}(D_{\text{Cl}} \text{grad } C_{\text{f}} + \mu D_{\text{H}} C_{\text{f}} \text{grad } H) \quad (7)$$

3 计算参数

3.1 参数 k 与持水量

由式(4)容易看出,水分扩散方程与热传导方程形式上非常相似,将两个方程中对应的参数进行比较,可知 c 相当于导热系数, $1/k$ 相当于热容.

$$\frac{1}{k} \frac{\partial H}{\partial t} = \operatorname{div} (c \operatorname{grad} H) \quad (8)$$

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T) \quad (9)$$

根据热容的定义不难得出,参数 $1/k$ 的含义应为“使孔隙相对湿度上升 1% 所需要提供的水分含量”,在国外的一些文献中^[3,5,6],它被称为持水量 (Moisture Capacity). 单一物质的持水量一般可通过试验方法确定. 而对于诸如混凝土之类的复合物,由于试验难度较大,故需要建立相应的理论计算方法. Bazant 在 1972 年研究水分扩散问题时,将混凝土持水量视为一个常数^[7]. Xi 在 1995 年先后发表的两篇论文中详细论述了持水量的计算理论,对 Bazant 的计算模型进行了改进^[5-6]. 这是目前已知的对混凝土持水量讨论较为系统的文献之一.

3.2 单位转换系数 μ

式(6)中的 v 表征的是相对湿度的扩散速度,为了确定发生扩散的相对湿度中包含有多少氯离子,首先应由相对湿度的改变计算出传输了多少水量. 根据参数 k 的含义可知, $dw = dH/k$, 因此,将其带入式(6)中,并记 $w_H = 1/k$, 可得 $w_H v = -D_w(t) \operatorname{grad} w$. 此时, $w_H v$ 表征了含水量的扩散速度. 这样,氯离子传输方程可写为

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \operatorname{div} (D_{Cl} \operatorname{grad} C_f + w_H v C_f') \quad (10)$$

式中, C_f' 的单位为氯离子与水溶液 (近似为水) 的质量比. C_f' 与 C_f 的关系为

$$C_f' = \frac{\rho_c}{\phi s \rho_{sol}} C_f \quad (11)$$

式中: ρ_c 为混凝土密度; ρ_{sol} 为孔隙水溶液密度 (可近似为水的密度 ρ_w); ϕ 为孔隙率; s 为饱和度. 由于饱和度的定义为含水溶液的孔隙体积与总孔隙体积的比值,因此与 s 直接相关的是含水量,而不是相对湿度. 故需对 s 作进一步转化.

根据饱和度定义,有

$$s = \frac{\frac{W_c m_c}{\rho_{sol}}}{\frac{m_c}{\rho_c} \phi} = \frac{W_c \rho_c}{\phi \rho_{sol}} \quad (12)$$

式中, W_c 为水分吸附量,单位为吸附水质量与混凝土质量的比值. 该参数的计算方法可参考文献^[5-6].

将式(11)和式(12)代入式(10)中,并与式(7)进行比较,可知,为了统一式(7)中右端两项的单位, μ

的取值应为

$$\mu = \frac{w_H}{W_c} \quad (13)$$

4 算法稳定性分析

4.1 Peclet 数

在非饱和混凝土的氯离子传输过程中,对流和扩散效应同时存在. Peclet 数定量描述了这两者作用的相对大小. 其一般定义为

$$P_e = \frac{vL}{D} \quad (14)$$

式中: v 为对流速度; L 为模型长度; D 为扩散系数. $|P_e| < 1$ 表明在物质传输中,扩散起主要作用; $|P_e| > 1$ 表明对流起主要作用.

为了研究 Peclet 数对有限元计算过程的影响,以一维稳态对流扩散方程为例进行阐述. 方程形式为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Cl} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = v \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (15)$$

计算参数选择为:模型总长 $L = 1.0 \text{ m}$; 氯离子扩散系数 $D_{Cl} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 模型初始氯离子浓度为 0,左侧边界条件为 $\phi(x=0) = 2.0\%$,右侧为 $\phi(x=L) = 1.0\%$; 对流速度根据 P_e 值确定 $v = P_e D_{Cl} / l$, l 为单元长度.

根据 Peclet 数的定义, P_e 值越大,表明对流效应越明显. 有限元解必须能够反映这一事实. 以 $P_e > 0$ 为例,此时,对流速度与坐标轴方向相同,因此 $x = 0$ 为上游,故模型靠近 $x = 0$ 的某个区域内的氯离子浓度应更接近于 2.0% ,并且这一区域应随着 P_e 值的增大而增大. 对于 $P_e < 0$ 有相类似的结果.

由图 2 和图 3 可知,当 P_e 绝对值较小时,有限元解能够反映上述规律; 但 P_e 绝对值较大时,有限

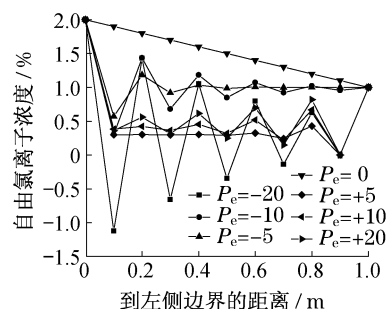


图 2 高 P_e 值下的自由氯离子浓度分布

Fig. 2 Distribution of free chloride concentration under high peclet

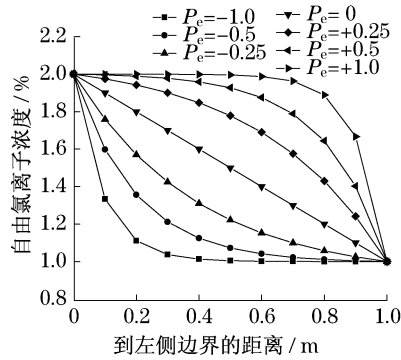
图3 低 P_e 值下的自由氯离子浓度分布

Fig.3 Distribution of free chloride concentration under low Peclet

元解出现震荡. 这表明, 在采用数值方法求解对流扩散方程时, 必须检查 Peclet 数以确保计算过程的稳定性.

4.2 网格密度

研究表明, Peclet 数对有限元计算过程稳定性的影响和控制方程的离散格式有关^[8]. 具体而言, 当采用一般 Galerkin 法对控制方程进行离散时, 最大单元 Peclet 数绝对值必须小于 2, 这样才能保证计算过程的稳定性^[8]. 关于一般 Galerkin 法的基本理论可参考文献^[9], 此处不再赘述. 为了保证上述条件能够得到满足, 以下通过对实际问题中计算参数的量级分析, 得出非饱和混凝土氯离子传输问题中应采用的有限元网格尺度的大致范围. 以一维问题为例, 根据式(14)可知, 此时的 Peclet 数 P_e 应为

$$P_e = \frac{\mu v l}{D} = -\frac{D_H}{D} \frac{w_H}{W_c} l \frac{\partial H}{\partial x} = -\alpha \beta l H_x \quad (16)$$

式中: $\alpha = D_H/D$ 为水分与氯离子的扩散系数比; $\beta = w_H/W_c$.

根据 Xi 的计算结果^[6], W_c 大约为 10^{-1} ; w_H 在 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 之间 (单位为水分质量与混凝土质量的比值). 氯离子扩散系数的量级为 $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 水分扩散系数的量级为 $(10^{-12} \sim 10^{-9}) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[10-11]. 故式(3)和式(4)中参数 α 的量级约为 $10^0 \sim 10^3$. β 约为 $10^{-1} \sim 10^0$.

至于参数 $-H_x$, 它是坐标和时间的函数. 为确定单元长度的最小值, 需确定 $-H_x$ 的最大值. 为此, 考察水分扩散方程的一维形式

$$\frac{\partial H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} \quad (17)$$

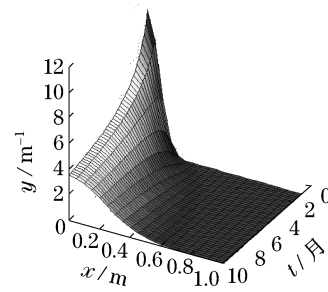
式(17)的解析解为

$$H(x, t) = H_0 + (H_s - H_0) \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_H t}} \right] \quad (18)$$

对 $H(x, t)$ 求偏导, 有

$$H_x(x, t) = -(H_s - H_0) \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{4D_H t}} \frac{1}{2\sqrt{D_H t}} \quad (19)$$

根据 $y = -H_x(x, t)$ 的图像可知, 它是 x 和 t 的递减函数. 并且, 当 $t \rightarrow 0$ 时, $H_x \rightarrow \infty$. 然而, 由于混凝土耐久性的退化是一个十分缓慢的过程, 因此计算所采取的时间间隔一般都比较小, 假设以一个月为荷载步长, 即 $\Delta t \approx 2.6 \times 10^6 \text{ s}$, 则当 $x = 0, t = \Delta t$ 时, $H_x(x, t)$ 取最大值, 约为 10 量级. 这样由式(16)可知, P_e 的取值大约在 $(10^0 \sim 10^4) \cdot l$ 量级之间. 因此, 为保证 P_e 绝对值小于 2, 单元长度应位于 $(10^{-4} \sim 10^0) \text{ m}$ 之间.

图4 函数 $y = -H_x(x, t)$ 图像Fig.4 Graphics of function $y = -H_x(x, t)$

可见, 根据实际情况的不同, 合适的网格密度可在一个较大的范围内取值. 为了在保证计算稳定性的前提下, 尽可能提高计算效率, 本文采用了如图 5 所示的计算流程. 即在每个荷载步求解之前, 检查所有单元的 P_e 数, 若发现某单元的 P_e 数大于 2, 则对该单元进行网格加密, 直至所有单元的 P_e 数均能满足要求为止. 整个有限元程序在 Fortran95 中编写完成.

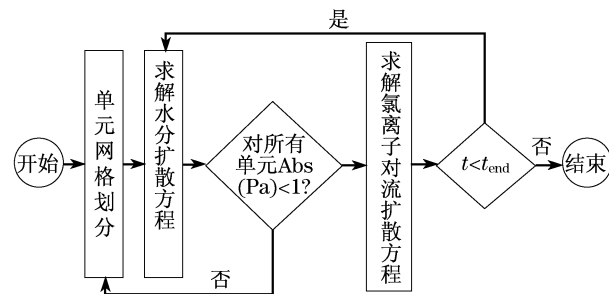


图5 有限元程序流程

Fig.5 Procedure of FEM program

5 模型试算

5.1 模型参数

该计算模型的总长度为 0.500 m, 单元长度为

0.001 m,单元总数为 500 个环境边界位置,如图 6 所示.其余计算参数如表 1 所示.

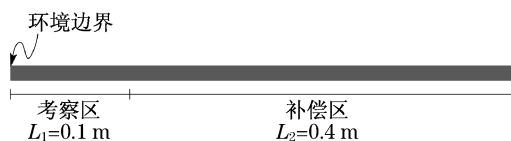


图 6 有限元计算模型

Fig.6 FEM model used in numerical analysis

表 1 计算参数

Tab.1 Calculation parameters

参数名称	单位	数值
养护时间	d	28
水灰比	—	0.5
环境温度	K	300
初始相对湿度	—	50%
初始氯离子浓度	—	0%
环境相对湿度	—	60%
表面氯离子浓度	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	1%
水泥浆密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	3 150
骨料密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2 700
混凝土密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	2 500
水泥浆体积分数	—	0.173
骨料体积分数	—	0.555

注:(1)水分扩散系数根据 CEB-FIP-90 规范确定;(2)氯离子扩散系数根据文献[12]确定.

5.2 氯离子浓度分布

氯离子浓度计算结果如图 7 所示.可以发现,由于环境相对湿度较高,因此,对流与扩散方向相同,故对流效应加速了氯离子的传输过程.此外,由于水分的扩散速度大于氯离子的扩散速度(本算例中,前者约为后者的 100 倍),因此,对流效应能在很大程度上增加模型内部的氯离子浓度.可见,在这种情况下,仅考虑扩散效应而忽视对流效应将得到偏不完整的计算结果.

5.3 对流效应系数

为了定量讨论对流效应对氯离子传输过程的影响,定义如下所示的对流效应系数(convection effect coefficient, CEC):

$$\chi = \frac{C_{\text{conv}} - C_{\text{diffu}}}{C_{\text{conv}} \times 100\%} \quad (20)$$

式中: C_{diffu} 为仅考虑扩散效应时的氯离子浓度; C_{conv} 为同时考虑对流和扩散效应时的氯离子浓度.

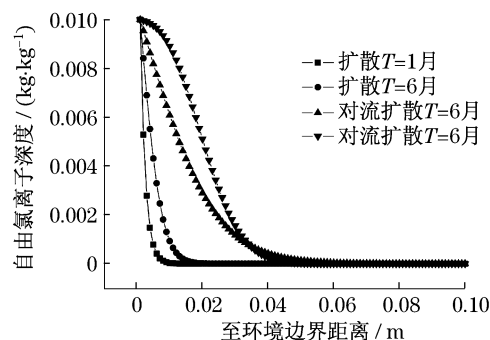


图 7 各深度处的自由氯离子浓度

Fig.7 Free chloride concentration in different positions

对流效应系数和时间及坐标的变化规律分别如图 8 和图 9 所示.

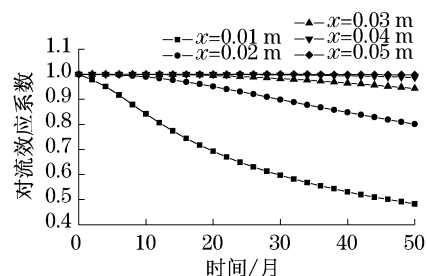


图 8 各时刻的对流效应系数

Fig.8 Value of CEC at different time

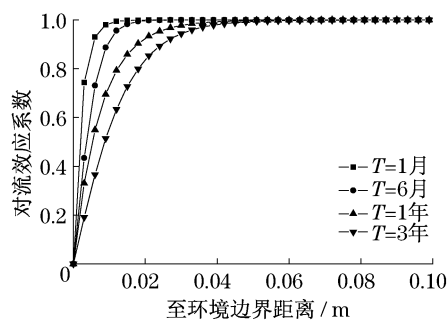


图 9 各深度处的对流效应系数

Fig.9 Value of CEC on different positions

结合图 8 和图 9 可发现:不同坐标处的对流效应系数均随时间递减.这是因为水分的扩散速度一般大于氯离子的扩散速度(本算例中,前者约为后者的 100 倍),因此,模型内部的相对湿度场能够先于氯离子浓度场达到稳定,此时,水分的扩散过程逐渐停止,但氯离子扩散过程仍在继续,故由于水分扩散而引起的对流效应对氯离子传输的贡献逐渐降低,具体表现在对流效应系数逐渐减小.根据

对流效应系数的取值,计算模型可大致划分为两个区域:对流扩散区和对流区.在前一区域中,对流效应系数位于 $[0,1]$ 之间,表明这些区域中的氯离子传输过程同时受到扩散和对流效应的影响;而在对流区中,对流效应系数约为1.0,表明在这些区域中,扩散效应基本不起作用.由图可知,对流扩散区域随时间的增长而扩大,表明扩散效应对氯离子传输过程的影响愈加明显,而对流效应所占的比例则逐渐减小.

6 参数敏感性分析

利用计算模型,着重分析了水灰比和扩散系数比对对流效应系数的影响.

6.1 水灰比

在计算模型中,水灰比将通过水分和氯离子的扩散系数以及持水量来影响氯离子的对流扩散过程,具体可参考文献[3,5,6].不同水灰比条件下的对流效应系数计算结果如图10所示.

可以发现,水灰比对构件表层的对流效应系数影响较大,并且随着氯离子传输过程的进行,这种影响将越加明显.

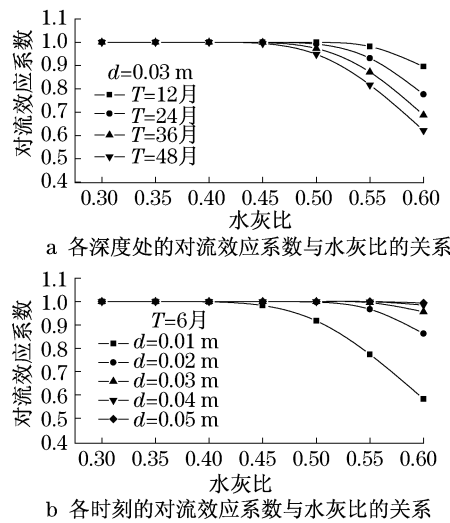


图10 水灰比对对流效应系数的影响
Fig.10 Effect of water ratio on CEC

扩散系数比这里所说的扩散系数比是指水分扩散系数与氯离子扩散系数的比值.不同扩散系数比条件下的对流效应系数计算结果如图11所示.

可以发现,当扩散系数比位于 $[0,100]$ 之间时,将对流效应系数产生较大影响;但当扩散系数比大于100时,这种影响将逐渐趋于稳定.

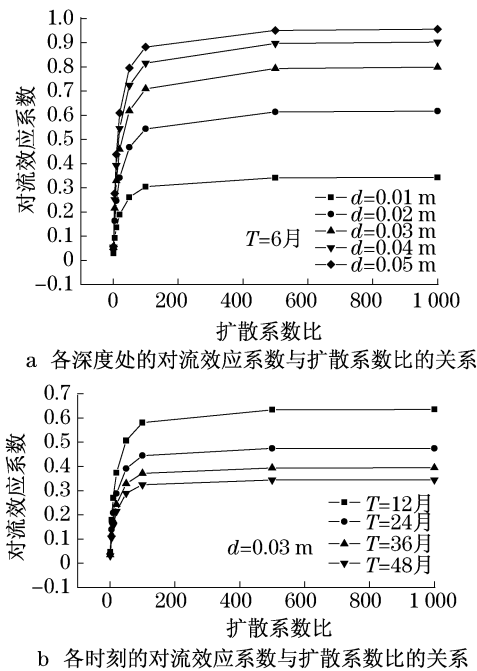


图11 扩散系数比对对流效应系数的影响

Fig.11 Effect of diffusion coefficient ratio on CEC

7 结论

实际情况下的混凝土构件一般都处于非饱和状态.在非饱和混凝土中,氯离子传输过程同时受到对流效应和扩散效应的影响.本文在现有文献的基础上,着重讨论了以下内容:

(1) 推导了基于物质守恒定律的氯离子对流扩散方程,并分析了 Peclet 数与有限元计算稳定性之间的关系,估算了在计算非饱和混凝土氯离子传输过程时,应采用的网格尺度范围;

(2) 试算了在仅考虑扩散效应以及同时考虑对流和扩散效应两种条件下的氯离子浓度分布.结果表明,当环境的相对湿度大于构件内部相对湿度时,对流效应能够极大地增加氯离子在混凝土构件中的浓度分布.此时,仅考虑氯离子的扩散效应将导致偏不安全的计算结果.

(3) 通过对流效应系数,定量讨论了对流效应随时间的变化规律.结果表明,随着氯离子传输过程的进行,对流效应的影响将逐渐减小,而扩散效应的影响将逐渐增大.

(4) 氯离子对流扩散方程对水分和氯离子的扩散系数比非常敏感,因此水分和氯离子扩散系数的合理取值将是保证计算结果准确性的关键.

(下转第 326 页)