

文章编号: 0253-374X(2012)06-0900-06

DOI: 10.3969/j.issn.0253-374x.2012.06.017

细观层面的混凝土碳化过程数值模拟

潘子超, 阮 欣, 陈艾荣

(同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

摘要: 为在细观层面上研究混凝土碳化问题,首先建立了基于积累分布函数的三维球形骨料生成方法,分析了随机性对模拟结果的影响,对骨料最大粒径、最小粒径和体积分数的选取原则进行了讨论。建立了简化的混凝土碳化数值模型,分析了骨料对宏观层面混凝土碳化行为的影响。结果表明,骨料的稀释效应和扭曲效应将降低混凝土的碳化深度;骨料在水泥浆中的非均匀分布将导致宏观上混凝土碳化深度的非均匀性。

关键词: 混凝土; 细观模型; 数值模拟; 碳化

中图分类号: U448.34

文献标识码: A

Numerical Simulation of Concrete Carbonation Process on Meso-scale

PAN Zichao, RUAN Xin, CHEN Airong

(College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In order to study the problem of concrete carbonation on meso-scale, a 3D spherical aggregate generation method based on the cumulative distribution function (CDF) is established. The influence of randomness in this method on the simulation results is analyzed. The principle of how to determine the parameters such as maximum diameters, minimum diameters and volume fraction of aggregate is discussed as well. Based on the previous method, a simplified numerical model of concrete carbonation is further proposed. The influence of aggregates on the concrete carbonation process on macro-scale is analyzed. The results show that the dilute effect and tortuosity effect caused by aggregate can decrease the concrete carbonation depth. Besides, the nonuniform distribution of aggregates in cement paste will result in the inhomogeneity of concrete carbonation depth on macro-scale.

Key words: concrete; meso-scale model; numerical

simulation; carbonation

混凝土的碳化过程将降低孔隙溶液的 pH 值,破坏混凝土的碱性环境,进而引发钢筋的锈蚀。目前针对混凝土碳化过程的研究多数是在宏观层面上开展的,即将混凝土视为一种各向同性的均质材料^[1-3]。但在细观层面上,骨料在水泥浆体中的分布是不均匀的。这种不均匀性对宏观层面上混凝土碳化过程的表现将造成一定的影响。

为了进行细观层面的混凝土碳化研究,首先需要建立混凝土的细观模型。考虑到数值分析的计算效率等因素,目前混凝土细观模型的研究多数是在二维平面上进行。这些方法一般可分为两类:①基于骨料积累分数函数法^[4-5];②基于 Walraven 公式法^[6-7]。两种方法各有优缺点。第一种方法能够得到粒径分布连续的随机骨料,但需要求解非线性方程组以确定每一个骨料的粒径,这极大地影响了该方法的效率;第二种方法计算简单,但属于一种近似方法,并且在模拟过程中,需要对骨料的粒径进行等级划分,有较大的人为性。

在已有研究成果的基础上,本文建立了基于积累分布函数的三维球形骨料的随机生成方法。与二维平面上的骨料生成算法相比,该方法既能得到连续粒径的随机骨料分布,同时积累分布函数与骨料粒径的关系又能显式地给出,避免了方程组的求解,提高了模拟效率。在得到骨料的随机分布之后,可从三维模型中截取一个平面作为后续数值分析的计算模型。文章对该截面位置的随机性进行了计算分析。在上述混凝土细观模型的基础上,进一步建立了一个简化的混凝土碳化数值模型,并简要分析了宏观上骨料对混凝土碳化行为的影响。

收稿日期: 2011-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(50878145); 贵州省交通运输厅科技项目(2010-122-018); 中央高校基本科研业务费专项资金

第一作者: 潘子超(1984—), 男, 工学博士, 主要研究方向为混凝土桥梁耐久性设计方法等。E-mail: panzichao@gmail.com

通讯作者: 阮 欣(1977—), 男, 讲师, 工学博士, 主要研究方向为桥梁设计理论, 风险评估, 耐久性设计等。E-mail: ruanxin@tongji.edu.cn

1 三维骨料颗粒数积累分布函数

1.1 骨料积累分布函数的含义

合理的骨料级配对于提高混凝土的密实性和耐久性有十分重要的意义。工程上一般通过筛分试验确定骨料级配。具体做法为:将标准筛按孔径大小排序,然后让骨料分别通过各筛,最后统计遗留在各筛上的骨料含量,由此可得出对应于每个筛子孔径的骨料通过率,即通过该孔径的骨料占所有骨料的比例,此即为骨料积累分布函数(cumulative distribution function, CDF)的含义。需要指出的是,积累分布函数是针对骨料某种属性而言的,例如,以质量来表征骨料含量则可得到骨料质量的CDF,而以颗粒数来表征骨料含量又可得到骨料颗粒数的CDF。下文的推导过程表明,尽管都为同一骨料级配的CDF,但两者的表达形式并不相同。

1.2 Fuller 级配曲线

为了指导实际工程中骨料级配的选取,各国学者先后提出了众多的理想级配曲线。其中尤以Fuller 级配最为常用,其原因在于按照Fuller 级配配制而成的混凝土理论上将具有最大的密实度。由于工程中一般都以质量来表征骨料含量,因此理想级配曲线一般都以骨料质量 CDF 的形式给出。其中Fuller 级配的骨料质量 CDF 表达形式为

$$P_{3M}(D) = (D/D_m)^n \quad (1)$$

式中: D 为骨料粒径, m; D_m 为骨料最大粒径, m; $n=0.5$ 为一常数。

式(1)的具体含义为:粒径小于 D 的骨料占所有骨料的质量比。但需要注意的是,理想级配曲线中的骨料粒径可以取为零,但实际工程中骨料粒径最小值 $D_0 > 0$,此时根据式(1)将得到 $P_{3M}(D_0) > 0$,这与实际情况不相符合。为此,将骨料质量 CDF 修正为如下形式:

$$P_{3M}(D) = \int_{D_0}^D p_{3M}(D) dD / \int_{D_0}^{D_m} p_{3M}(D) dD \quad (2)$$

式中: $p_{3M}(D)$ 为骨料质量的概率密度函数(probability density function, PDF),表达形式为

$$p_{3M}(D) = \frac{dP_{3M}(D)}{dD} = \frac{nD^{n-1}}{D_m^n} \quad (3)$$

1.3 三维骨料颗粒数 CDF

假设骨料的密度为常数,则骨料质量的 CDF 即为体积的 CDF,也即 $P_{3V}(D) = P_{3M}(D)$ 。设骨料的体积为 $V(D)$,则粒径位于 $[D, D+dD]$ 之间的骨料颗粒数与总骨料颗粒数的比值应为

$$p_{3N}(D)dD = \lim_{dD \rightarrow 0} \frac{P_{3V}(D+dD) - P_{3V}(D)}{V(D)} \quad (4)$$

因此骨料颗粒数的 PDF 为

$$p_{3N}(D) = \lim_{dD \rightarrow 0} \frac{P_{3V}(D+dD) - P_{3V}(D)}{dD \cdot V(D)} = \frac{p_{3V}(D)}{V(D)} \quad (5)$$

对其进行积分,即可得到骨料颗粒数的 CDF 为

$$P_{3N}(D) = \int_{D_0}^D p_{3N}(D)dD / \int_{D_0}^{D_m} p_{3N}(D)dD \quad (6)$$

对于球形骨料,有 $V(D) = \pi D^3 / 6$,将其代入式(5),并结合式(3)和式(6),可得三维球形骨料颗粒数的 CDF 表达式为

$$P_{3N}(D) = \frac{D^{n-3} - D_0^{n-3}}{D_m^{n-3} - D_0^{n-3}} \quad (7)$$

需要指出的是,由式(6)到式(7)的过程中存在一个隐含的假定,即所有骨料的体积均可写成 $V(D) = \alpha D^\beta$ 的形式(α 和 β 均为与 D 无关的常数)。易知,球形骨料是满足上述假定的,但对于任意多面体骨料,由于各骨料体积具有不同的表达形式,因此理论上无法得到如式(7)所示的积累分布函数。

2 三维球形骨料的生成算法

2.1 算法流程

在得到三维骨料颗粒数的 CDF 后,可按图 1 所示的算法生成满足预定级配的三维球形骨料。

上述算法中涉及的骨料重合性判断与一般的平面圆形骨料相同,这里不再赘述。在得到三维空间骨料的分布之后,可在不同位置截取多个平面,并在这些平面上进行后续的数值计算。

根据上述算法,进行了图 2 所示的模拟。其中,骨料最大粒径为 30 mm,最小粒径为 5 mm,骨料体积分数为 40%。模拟生成的骨料总数为 404 个。

2.2 边界约束的处理方法

在混凝土浇筑过程中,受模板的影响,边界区域的骨料体积分数要明显小于内部区域^[10]。而在进行混凝土结构多尺度分析过程时,一般都是在宏观模型中截取一小块区域,并模拟骨料的生成。因此,当所截取的区域位于混凝土宏观模型内部时,就必须采用适当的方法去除边界约束对骨料生成过程的影响。

目前,多数文献采用周期性边界条件来解决上述问题^[5]。这种方法的基本思想为:在随机生成骨料位置时,允许骨料穿越模型边界,并复制这些骨料,平移至模型的另一侧,最后沿模型的边界将骨料截

断,从而获得最终的数值计算模型.

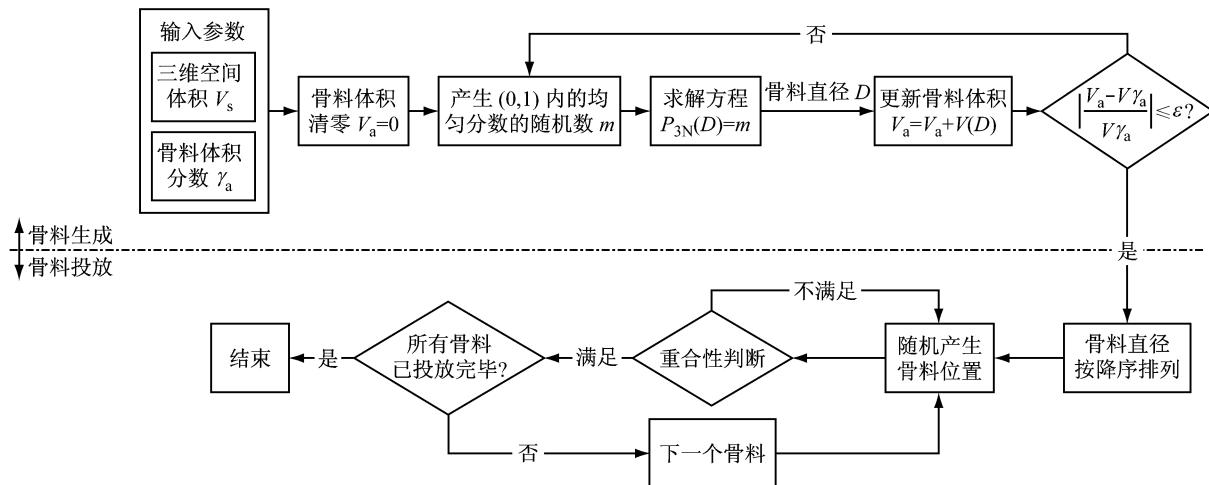


图 1 三维球形骨料的随机生成方法及流程

Fig.1 Method and procedure of 3D spherical aggregate generation

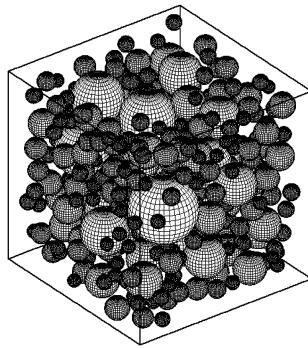


图 2 三维球形骨料的模拟实例

Fig.2 A simulation example of 3D spherical aggregates

上述方法存在着一个假定,即周边区域的骨料分布情况与当前区域完全一致,这与实际情况有一定的偏差.本文采用的方法为:在原区域外侧增加一定的补偿区域,然后在整个区域内模拟骨料的生成,并进行有限元分析,但在后处理过程中,仅考虑原区域的计算结果,而忽略补偿区域的结果(如图 3 所示).与周期性边界条件相比,这种方法在计算机中更容易实现,并且也更接近实际情况.根据文献[4]的研究结果,补偿区的长度应不小于骨料的最大粒径.

2.3 算法随机性的影响分析

在 2.1 节的算法中,用于后续有限元分析的截面是从三维模型中随机截取的,因此需要明确随机性对截面上骨料分布特点的影响.这主要包括两个方面:①不同截面上骨料的面积分数是否相同;②不同截面上骨料颗粒数的积累分数函数是否相同.为此,针对两种工况计算分析了三维模型不同截面上骨料面积分数的变化规律(如图 4 所示).可以发现,

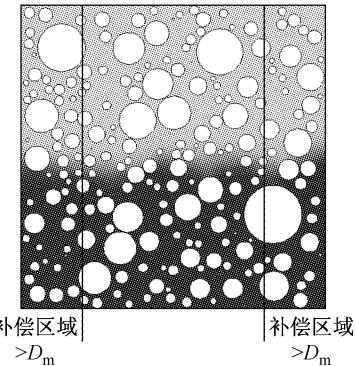


图 3 补偿区域示意图

Fig.3 A schematic of compensation zone

在一次模拟过程中,随机性对骨料面积分数的影响十分明显,不同截面处的骨料面积分数有较大的差异;但随着模拟次数的增加,骨料面积分数逐渐趋于一个定值,并大致与骨料的体积分数相等.这与体视学中的基本理论相吻合^[5],一定程度上证明了算法的正确性.

图 5 计算分析了不同截面上二维骨料颗粒数的 CDF,可以发现,随机性对二维骨料颗粒数的 CDF 的影响并不显著.

上述的分析结果表明,在实际应用过程中,需要进行多次三维骨料模拟,以消除随机性对最终有限元分析结果的影响.

2.4 算法中参数的确定原则

在 2.1 节提出的算法中,骨料最小粒径、最大粒径以及体积分数是影响模拟结果的 3 个最主要的参数.原则上,这些参数均可以按照实际工程中采用的骨料确定.但这种做法有时会极大降低模拟效率.为

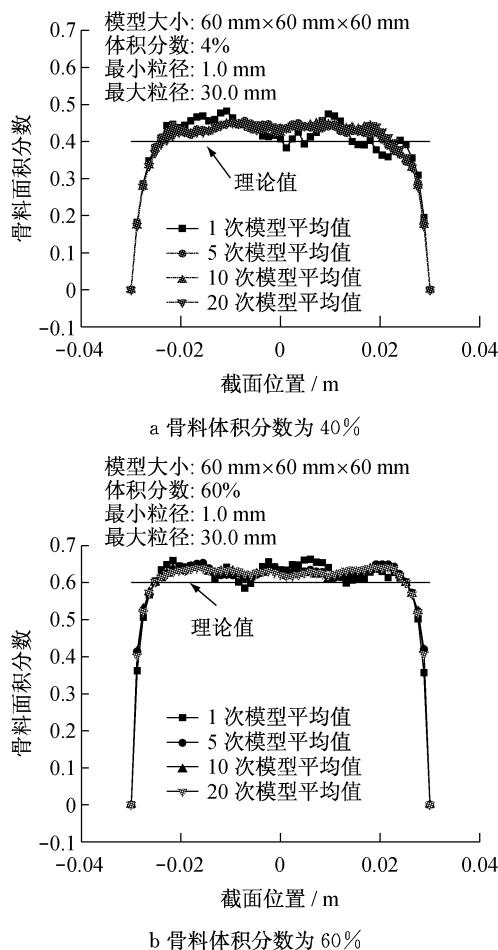


图4 随机性对不同截面上骨料面积分数的影响
Fig.4 Influence of randomness on aggregate area fraction in different sections

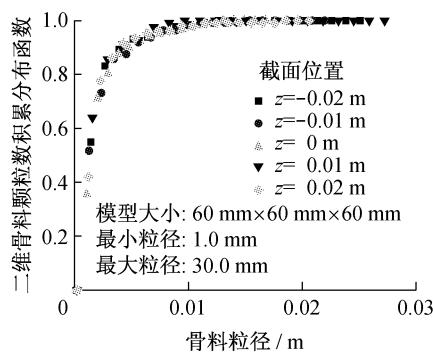


图5 随机性对不同截面上骨料积累分布函数的影响
Fig.5 Influence of randomness on cumulative distribution function of aggregate in different sections

了说明这一问题,假设实际工程中采用的骨料最大粒径为30.0 mm,体积分数为50%,模型大小为60 mm×60 mm×60 mm,则当最小粒径分别为5.0,2.0,1.0,0.1时,骨料颗粒数分别为260,1 755,11 913,2 183 171。可以发现,随着最小粒径值的降

低,所需要模拟的骨料颗粒数将急剧增加。由于实际工程中采用的骨料最小粒径一般能达到0.125 mm(针对细骨料而言),因此,骨料颗粒数将达几百万之多,这在计算机中很难实现。

对于细观层面的混凝土耐久性分析而言,骨料对物质扩散路径的改变是主要的研究对象之一。与粗骨料相比,细骨料对物质扩散路径的影响较小,因此在实际模拟中可以忽略较小粒径的骨料以提高效率。但需要注意的是,此时的骨料体积分数不再等于实际的体积分数,两者之间的关系为

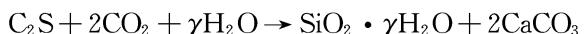
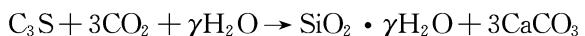
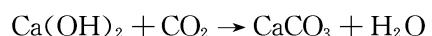
$$\gamma_a = \frac{\int_{D_0}^{D_m} p_{3V}(D) dD}{\int_{D_0^r}^{D_m} p_{3V}(D) dD} \frac{(D_m)^n - (D_0)^n}{(D_m)^n - (D_0^r)^n} \gamma_a^r \quad (8)$$

式中: D_0^r 和 γ_a^r 分别为实际工程中采用的骨料最小粒径和体积分数; D_0 和 γ_a 分别为计算机模拟中采用的骨料最小粒径和体积分数。

3 细观层面混凝土碳化过程数值模拟

3.1 混凝土碳化简化模型

混凝土碳化过程主要涉及以下4种化学反应:



根据Papadakis等人^[1]的研究成果可知,与 Ca(OH)_2 (以下简称CH)与 CO_2 的反应相比, $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 与 CO_2 的反应速度非常缓慢,并且该反应并不直接影响混凝土孔隙溶液的pH值;此外,普通硅酸盐水泥中的 C_3S 和 C_2S 含量非常少,因此后两种化学反应对整个碳化过程的影响也十分有限^[11]。综上所述,作为一种简化模型,可以只考虑CH和 CO_2 之间的化学反应。

根据物质质量守恒定律,可推导得出CH和 CO_2 的控制方程(推导中采用的单元系统如表1所示)为

$$\partial_t \{\varphi(1-s)[\text{CO}_2(\text{g})]\} = \text{div}\{D_{\text{CO}_2(\text{g})} \text{grad}[\text{CO}_2(\text{g})]\} - \varphi s f_{\text{C},\text{CH}} \quad (9)$$

$$\partial_t [\text{CH}(\text{s})] = -\varphi s f_{\text{C},\text{CH}} \quad (10)$$

式中: φ 为混凝土孔隙率; s 为孔隙饱和度, $D_{\text{CO}_2(\text{g})}$ 为 CO_2 的有效扩散系数,可按文献[12]确定; $f_{\text{C},\text{CH}}$ 为碳化反应速率,根据化学反应动力学的一般原理,有 $f_{\text{C},\text{CH}} = k_{\text{C},\text{CH}}[\text{CH}(\text{l})][\text{CO}_2(\text{l})]$,其中 $k_{\text{C},\text{CH}}$ 为化学反

应速率系数。注意到,式(9)和(10)所示的控制方程是以气态 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和固态 $\text{CH}(\text{s})$ 为未知量的,而碳化反应速率则以溶解态 $\text{CO}_2(\text{l})$ 和 $\text{CH}(\text{l})$ 的形式给出。因此,为了进行方程的求解,需要建立各物质不同形态之间的转换关系。其中,气态 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和溶解态 $\text{CO}_2(\text{l})$ 之间的关系由 Henry 定律给出

$$[\text{CO}_2(\text{l})] = HRT[\text{CO}_2(\text{g})] \quad (11)$$

式中: H 为 Henry 常数; R 为理想气体常数; T 为温度。固态 $\text{CH}(\text{s})$ 与溶解态 $\text{CH}(\text{l})$ 之间的关系为

$$[\text{CH}(\text{l})] = \begin{cases} [\text{CH}(\text{l})]_0 & \text{当 } [\text{CH}(\text{s})]/\varphi s \geq [\text{CH}(\text{l})]_0 \\ [\text{CH}(\text{s})]/\varphi s & \text{当 } [\text{CH}(\text{s})]/\varphi s < [\text{CH}(\text{l})]_0 \end{cases} \quad (12)$$

式中: $[\text{CH}(\text{l})]_0$ 为溶解平衡状态下,溶解态 CH 的浓度(在室温下约为 $25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$)。

根据式(9)和式(10)所示的控制方程,编写了基于有限单元法的 Fortran90 计算程序 CarbonTria。在得到 CH 和 CO_2 浓度的计算结果后,可按下式进一步确定碳化度:

$$\eta_c = 1.0 - [\text{CH}(\text{s})]/[\text{CH}(\text{s})]_0 \quad (13)$$

式中: $[\text{CH}(\text{s})]_0$ 为初始状态下,混凝土中含有的固态 $\text{CH}(\text{s})$ 浓度。

表 1 混凝土碳化数值模型采用的单位系统

Tab. 1 Unit system for numerical model of concrete carbonation

| 物质形态 | 单位 | 含义 | 实例 |
|------|----------------------------------|-------------------|--|
| 气态 | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ | 单位体积气体孔隙中含有的物质摩尔数 | $[\text{CO}_2(\text{g})]$ |
| 溶解态 | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ | 单位体积溶液孔隙中含有的物质摩尔数 | $[\text{CO}_2(\text{l})]$ $[\text{CH}(\text{l})]$ |
| 固态 | $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ | 单位体积混凝土中含有的物质摩尔数 | $[\text{CH}(\text{s})]$ |

3.2 简化模型的验证

为了证明简化模型的可行性,选用文献[13]中的快速碳化试验数据进行验证。其中,试件的水灰质量比为 0.5,骨料比(骨料质量与水泥质量的比值)为 3.0,试验环境的相对湿度为 0.65,温度为 300 K。试件暴露面的 CO_2 的体积分数为 50%,为了采用本文的简化模型进行计算,将该体积分数转化为表 1 所示单位。

$$[\text{CO}_2(\text{g})] = 0.5 \times 1000 \text{ m}^{-3} \cdot \text{m}^{-3} / 22.4 \text{ m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.32 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (14)$$

式中:0.5 为 CO_2 的体积分数;22.4 $\text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为理想气体的摩尔体积。数值模拟中需要的孔隙率参数根据文献[14]确定。

图 6 给出了试验结果与数值模拟结果的对比,可以认为,简化模型能够较好地反映快速碳化试验测得的混凝土碳化深度结果。

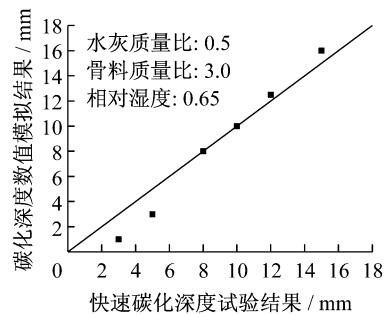


图 6 简化模型的试验验证

Fig. 6 Experimental verification of simplified numerical model

3.3 骨料对混凝土碳化过程的影响分析

利用自行编写的有限元分析程序,分析了骨料对混凝土碳化过程的影响。首先模拟骨料的生成与分布。模型大小为 $45 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$,骨料最大粒径为 20.0 mm,最小粒径为 2.0 mm,体积分数为 52%。计算中采取的水灰质量比为 0.39,固态 CH 初始浓度为 $1300 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ [12], CO_2 初始浓度为 0;大气中 CO_2 的浓度按照文献[15]选取。

图 7 给出了 $t=50,100$ 年的混凝土碳化度计

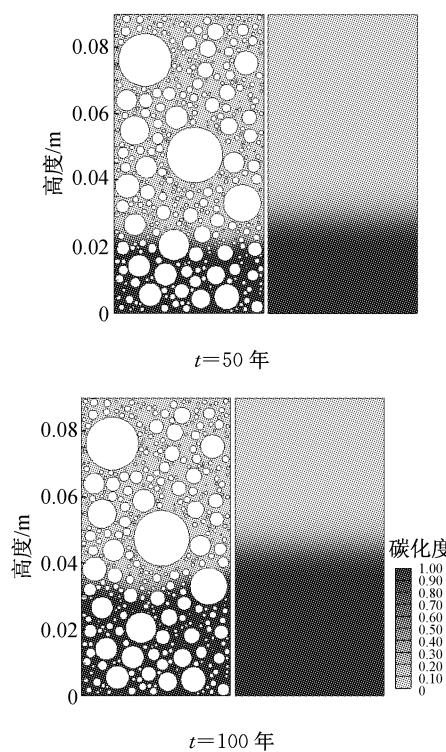


图 7 骨料对混凝土碳化过程的影响(单位:m)

Fig. 7 Influence of aggregate on concrete carbonation process (unit: m)

算结果。为了进行对比,同样采用CarbonTria程序计算了水泥浆体(不含骨料)的碳化度。通过对比,可以发现:

(1)骨料对混凝土碳化过程有阻碍作用。这种阻碍作用主要体现在骨料对CO₂扩散过程的稀释效应和扭曲效应两个方面。所谓稀释效应(dilute effect),是指骨料与水泥浆体的混合降低了CO₂在宏观上的扩散系数;而扭曲效应(tortuosity effect)则是指由于骨料不可渗透,当CO₂扩散至骨料表面时,必须沿着骨料表面绕流,而不能直接通过骨料,因此延缓了CO₂的扩散过程。上述骨料对物质扩散的稀释效应和扭曲效应已经得到了试验的证明^[16]。

(2)骨料在水泥浆体中的不均匀分布造成了碳化深度沿暴露面的非均匀分布。这一定程度上解释了在某些现场实测中发现的同一构件(例如混凝土箱梁的底板)在不同位置处碳化深度不同的现象。

4 结论

本文基于骨料颗粒数的积累分布函数建立了三维球形骨料的随机生成方法,并借此研究了细观层面的混凝土碳化过程,结论如下:

(1)用于有限元分析的二维截面位置的随机性对骨料的面积分数影响很大,对二维骨料积累分布函数的影响较小。为了消除随机性的影响,需要进行多次模拟或选取多个截面进行计算,并对结果进行平均。

(2)骨料对混凝土碳化过程有一定的阻碍作用,主要体现在骨料不可渗透性与水泥浆体可渗透性的融合使得混凝土宏观层面上的可渗透性必然小于水泥浆;骨料的不可渗透性将改变CO₂的扩散路径,延缓了CO₂向构件内部的传输过程。

(3)骨料在细观层面上的非均匀分布将导致混凝土碳化深度在宏观上的非均匀分布。通过对多次模拟结果的统计分析,最终可得到混凝土碳化深度的概率分布。

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.

- [2] Saetta A V, Vitaliani R V. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part I: theoretical formulation [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(4): 571.
- [3] Park D C. Carbonation of concrete in relation to CO₂ permeability and degradation of coatings[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(11): 2260.
- [4] 李雪梅. 混凝土细观结构的二维数值模拟及边界效应分析[D]. 北京: 北方交通大学土木建筑工程学院, 2002.
LI Xuemei. The two-dimensional computer-simulation and study of wall effect for mesoscopic structure of concrete[D]. Beijing: Northern Jiaotong University. College of Civil Engineering and Architecture, 2002.
- [5] 姜璐. 界面结构特性及混凝土弹性模量预测[D]. 杭州: 浙江工业大学建筑工程学院, 2005.
JIANG Lu. Structural characteristics of ITZ and prediction of elastic modulus of concrete [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology. College of Civil Engineering and Architecture, 2005.
- [6] Walraven J C. Aggregate interlock: a theoretical and experimental analysis [D]. Amsterdam: Delft University. Department of Civil Engineering and Geosciences, 1980.
- [7] Pan Z C, Chen A R. Numerical simulation of chloride diffusion process on meso-scale: effect of aggregate on the chloride effective diffusion coefficient [C/CD]//Proceedings of the Second International Symposium on Life-Cycle Civil Engineering. Taipei: Taiwan Tech, 2010.
- [8] Kreijger P C. The skin of concrete composition and properties [J]. Materials and Structures, 1984, 17 (4): 275.
- [9] Peter M A, Muntean A, Meier S A. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(12): 1385.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Hansen T C. Physical structure of hardened cement paste. a classical approach[J]. Materials and Structures, 1986, 19 (6): 423.
- [13] Stewart M G, Wang X M, Nguyenc M N. Climate change impact and risks of concrete infrastructure deterioration. Engineering Structures, 2011, 33(4): 1326.
- [14] Yang C C, Su J K. Approximate migration coefficient of interfacial transition zone and the effect of aggregate content on the migration coefficient of mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(10): 1559.