

硫酸盐侵蚀下混凝土损伤演化的新模型

鲍燕林, 陈建康*

(宁波大学 机械工程与力学学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 根据混凝土的拉伸强度给出了微裂纹的起裂条件, 再由微裂纹成核率的“白模型”得到了损伤驱动应力相关的微裂纹成核率方程。在假定微裂纹的长大服从 Seaman 扩展方程的基础上, 结合微裂纹数密度演化的平衡方程, 得到了特征线上微裂纹数密度演化的一阶常微分方程; 通过对微裂纹的体积积分, 得到了混凝土损伤劣化的新模型, 模型的相关参数则由实验确定。研究表明: 得到的损伤劣化模型可以较好地反映混凝土侵蚀损伤演化规律。

关键词: 硫酸盐侵蚀; 混凝土; 微裂纹成核; 损伤演化

中图分类号: TU528.31

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 01-0098-05

在海洋环境下或内陆盐湖地区, 硫酸盐侵蚀是导致混凝土结构耐久性降低的主要原因之一。硫酸根离子的侵蚀在混凝土内部产生内膨胀力^[1], 在远场荷载和内膨胀力的联合作用下, 混凝土内部会产生微损伤。微损伤的发展导致了混凝土力学性能的劣化, 从而降低了混凝土的耐久性。

以往的研究主要集中在氯盐对混凝土中钢筋的侵蚀, 有关混凝土硫酸盐侵蚀的研究仅在近 20 年才形成热点。硫酸盐侵蚀作为混凝土结构化学侵蚀中最广泛存在的形式, 主要是由硫酸根离子通过孔隙渗入到混凝土中与孔隙溶液发生反应, 从而对混凝土产生腐蚀。在不同溶液浓度环境下, 生成二次硫酸盐矿物钙矾石、石膏和碳硫硅钙石等物质^[2]。这些反应生成物随着腐蚀龄期的增加, 逐渐在混凝土的孔洞和骨料-浆体界面区域内累积, 对混凝土产生膨胀压。当膨胀压所引起的孔隙边缘拉伸应力超过混凝土材料的抗拉强度时, 将导致混凝土材料的损伤, 劣化混凝土的性能。

硫酸盐的侵蚀对混凝土的宏观状况、孔隙率等微观结构产生了较为明显的变化^[3]。在研究硫酸盐侵蚀混凝土的过程中, 人们更为关注侵蚀损伤的研究。Paulo 等^[4]研究了硫酸钠溶液中混凝土的膨胀破坏, Yang 等^[5]通过动弹性模量的变化来研究硫酸

盐侵蚀对混凝土损伤的影响, 张景富等^[6]利用强度检测仪检测了硫酸盐侵蚀下混凝土的强度变化。为正确评价硫酸盐侵蚀下的混凝土使用寿命, 学者们在实验的基础上建立了多种基于混凝土力学性能变化的损伤模型。Marchand 等^[7]分析了不同水泥、侵蚀溶液浓度、水灰比的影响, 提出了侵蚀的 STADIUM 模型; Sarkar 等^[8]在 STADIUM 模型的基础上建立了力学损伤模型, 给出了硫酸盐侵蚀下的应力应变曲线。这些建立在混凝土力学性能基础上的损伤模型对混凝土损伤评价有一定的参考意义, 而迄今为止, 基于硫酸盐侵蚀产生的微裂纹的损伤演化则鲜少有人研究。侵蚀产生的微裂纹长大、扩展、汇合, 直至混凝土的断裂, 微损伤累积造成的材料宏观破坏, 具有灾难性后果。笔者通过对硫酸盐侵蚀后混凝土表面微观几何结构的定量统计, 引入微裂纹的扩展表征混凝土的力学性能, 建立混凝土损伤力学模型, 研究混凝土内部损伤演化规律。

1 侵蚀损伤的数学表征

通常, 材料中的微损伤主要有(1)微裂纹; (2)微孔洞; (3)微剪切带; (4)银纹。微剪切带主要产生于韧性材料, 而银纹则只产生于玻璃态的高聚物。所

收稿日期: 2014-07-29.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51079069); 宁波市社发重点项目(2013C51007)。

第一作者: 鲍燕林(1988—), 男, 浙江温州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 混凝土损伤力学。E-mail: 214368616@qq.com

*通信作者: 陈建康(1957—), 男, 江苏宿迁人, 教授, 主要研究方向: 混凝土损伤力学。E-mail: chenjiankang1957@163.com

以混凝土的微损伤只有微裂纹和微孔洞两种。但是, 由于混凝土的拉伸强度远低于其压缩强度, 微损伤的演化只以微裂纹的成核与长大为主, 而孔洞的长大变形则可忽略不计。基于此, 本文则通过微裂纹的统计演化来研究硫酸盐侵蚀混凝土的损伤演化。

混凝土材料在成型过程中, 其内部会产生微孔洞、微裂纹等缺陷, 因此可将混凝土材料看成由微孔、水泥砂浆和粗骨料共同构成的复合材料。由于混凝土内微结构的存在, 即便在均匀压缩荷载下, 微孔洞边缘也可能产生拉伸应力^[9]; 此外, 侵蚀环境下有害离子进入混凝土孔隙后, 会与孔隙溶液反应生成钙矾石、二水石膏等, 这些孔隙内夹杂的生长会产生内膨胀力, 导致孔隙边缘产生拉应力。由远场荷载和侵蚀因素共同产生的拉伸应力超过混凝土拉伸强度时, 将导致微裂纹起裂。

假定在混凝土服役的 t 时刻, 混凝土内的微裂纹数密度为:

$$n = n(t, a, x, q), \quad (1)$$

式中, n 为微裂纹的数密度, 表示单位体积内长度为 $[a, a + da]$ 范围内的微裂纹数量为 nda ; x 为位置的拉格朗日坐标; q 为微裂纹的取向。

在荷载与侵蚀因素共同作用下, 微裂纹的取向基本一致, 因此 q 可以不出现在微裂纹数密度的表达式中, 即:

$$n = n(t, a, x). \quad (2)$$

通常将单位体积内微裂纹占有的体积定义为损伤度 D , 因此损伤度为单位体积混凝土内所有裂纹体积之和, 即:

$$D = D(t, x) = \int_0^{\infty} n(t, a, x) \beta_a a^3 da, \quad (3)$$

式中, β_a 为无量纲参数。

2 侵蚀损伤统计演化的一般方程

侵蚀条件下, 混凝土的成核主要包括微裂纹的成核、长大和汇合。但到裂纹汇合阶段已经形成了宏观裂纹, 意味着混凝土结构需要修补。因此本文更关心微裂纹的成核和长大的统计演化。

对于微裂纹的成核率 $\dot{n}_N$, 白以龙认为它与局部应力 σ_t 和裂纹长度 a 相关^[10], 并提出了以下成核率表达式:

$$\dot{n}_N = k_{th} (\sigma_t / \sigma_{th} - 1) (a / a_{th}) \exp(-(a / a_{th})^m), \quad (4)$$

$$\sigma_t > \sigma_{th},$$

式中: k_{th} 和 m 为材料常数; a_{th} 为参考长度; σ_{th} 为微裂纹成核的阈值应力; σ_t 由外载荷和侵蚀两个因素共同决定。

侵蚀因素可以通过化学-力学转换成为内膨胀力 P 。因此, σ_t 可以表示为外载荷和内膨胀力两个因素的叠加:

$$\sigma_t = \sigma_0 + \beta_p P, \quad (5)$$

式中, β_p 为比例系数。(5)式右边的第 1 项 σ_0 是外荷载引起的应力, 而第 2 项则为侵蚀因素的作用。 σ_0 可用远场应力偏量的第 2 不变量 $J'_{2(rem)}$ 表示:

$$\sigma_0 = \beta_\sigma \sqrt{3J'_{2(rem)}}, \quad (6)$$

式中, β_σ 为比例系数。

(5)式中的第 2 项内膨胀力是侵蚀时间的函数, 可近似地用侵蚀时间的线性函数表示^[9]:

$$\beta_p P = P_0^* (t / t_0), \quad (7)$$

式中, t_0 为参考时间。

根据 Seaman 等^[11]的结果, 微裂纹扩展方程为:

$$\dot{a} = g(t, X) a, \quad (8)$$

$$g(t, X) = (\sigma_t - \sigma_{th}) / 4\eta,$$

式中, η 为粘性系数。

根据 $[a, a + da]$ 间微裂纹的数目平衡原理, 得到如下偏微分方程^[12]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(\dot{a}n)}{\partial a} = \dot{n}_N, \quad (9)$$

将其代入微裂纹数密度演化方程得到:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial a} \dot{a} + g(t, X) n = \dot{n}_N, \quad (10)$$

上面一阶偏微分方程化为特征线上一阶常微分方程:

$$\frac{dn}{dt} + g(t, X) n = \dot{n}_N \quad (11)$$

(11)式即为微裂纹数密度的演化方程。对(11)式两边同时乘以 $\beta_a a^3$ 且对 a 积分得到:

$$\int_0^{\infty} \beta_a a^3 \frac{dn}{dt} da + \int_0^{\infty} g(t) n \beta_a a^3 da = \int_0^{\infty} \dot{n}_N \beta_a a^3 da. \quad (12)$$

由(3)式可知, (12)式为表示:

$$dD / dt + g(t) D = Q(t, a), \quad (13)$$

$$Q(t, a) = \int_0^{\infty} \dot{n}_N \beta_a a^3 da. \quad (14)$$

代入初始条件: $t=0, D=0$, (13)式的解为:

$$D = \exp \left[- \int_0^t g(t) dt \right] \int_0^t Q(\tau, a, X) \cdot \exp \left[\int_0^\tau g(t) dt \right] d\tau, \quad (15)$$

因此, (13)式即为在外荷载和侵蚀因素共同作用下损伤演化模型。

3 侵蚀损伤模型参数的实验确定

损伤的测量往往采用超声波无损探伤技术, 通过对波速演化的结果推得。Yang 等^[5]对强度分别为 C30 和 C40 混凝土在硫酸盐侵蚀下模量演变进行了超声检测, 检测结果如图 1~图 3 所示。

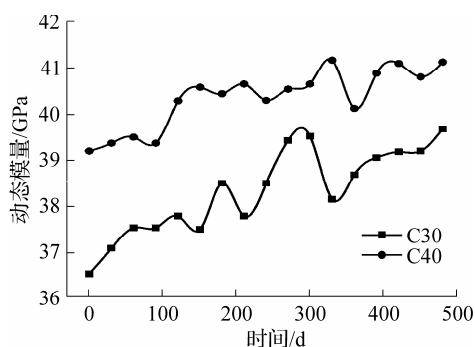


图 1 清水中混凝土动态模量演化结果

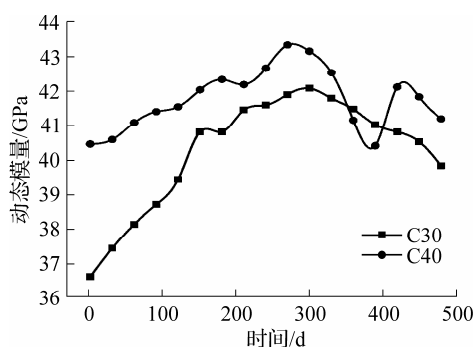


图 2 3%硫酸钠溶液中混凝土动态模量演化结果

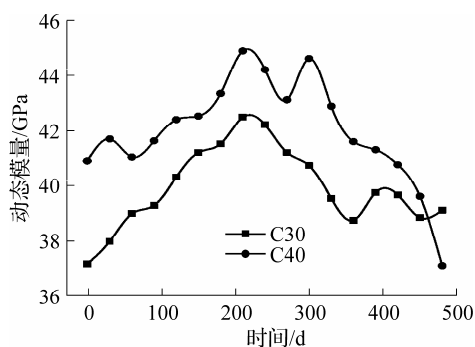


图 3 5%硫酸钠溶液中混凝土动态模量演化结果

由图 2 和图 3 可见, 在硫酸盐侵蚀下的混凝土动态模量随侵蚀时间的演化大致可分为两个阶段, 第一阶段模量递增, 第二阶段模量递减。第一阶段模量递增的原因是混凝土继续水化(图 1)以及延时钙矾石的填充效应, 在此阶段混凝土的损伤可忽略不计。在第二阶段模量递减的原因是侵蚀损伤占主导地位。因此, 将硫酸钠溶液中试样的动态模量(图 2 和图 3)减去清水溶液中试样因继续水化作用产生的动态模量纯增长量(图 1), 这样就可以消去因混凝土继续水化产生的影响, 从而得到混凝土动态模量的演化结果(图 4~图 5)。

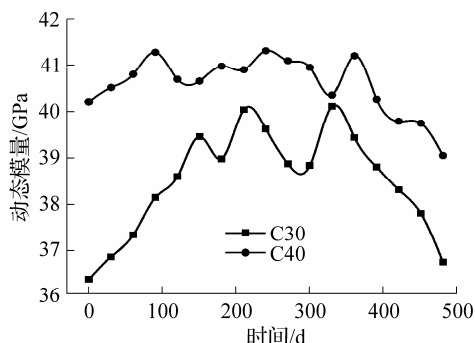


图 4 3%硫酸钠溶液中混凝土去水化作用后的动态模量

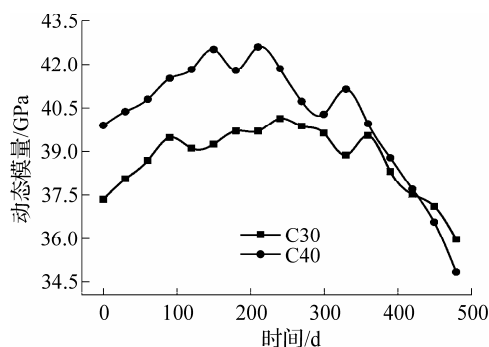


图 5 5%硫酸钠溶液中混凝土去水化作用后的动态模量

混凝土在硫酸盐侵蚀过程当中, 其材料内部由于外荷载及内膨胀力的作用, 使混凝土内部产生了微损伤, 从而使混凝土材料动态弹性模量发生变化, 假定侵蚀条件下混凝土的损伤可表示为:

$$D = 1 - E' / E_{\max}, \quad (16)$$

式中, E' 为消除继续水化影响的混凝土动弹模量; $E_{\max}$ 为最大动弹模量。

由图 4 和图 5 的实验结果, 利用(16)式即可得到硫酸盐侵蚀下混凝土损伤演化实验结果(图 6~图 9)。由图 6~图 9 的结果, 对(15)式的损伤模型进行参数拟合。为此, 取参考长度 $a_{th} = 1 \mu m$, $m = 1$, 并

将(4)式代入(14)式中:

$$Q(t, a, X) = \int_0^{\infty} \dot{n}_N \beta_a a^3 da = \int_0^{\infty} k_{th} \beta_a \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{th}} - 1 \right) \left(\frac{a}{a_{th}} \right) \exp \left[- \left(\frac{a}{a_{th}} \right) \right] a^3 da = 24k_{th} \beta_a \left(\frac{\sigma_0 + P_0^* (t/t_0) - 1}{\sigma_{th}} \right). \quad (17)$$

将(5)式代入(8)式, 可得:

$$g(t, x) = \frac{\sigma_0 + P_0^* (t/t_0) - \sigma_{th}}{4\eta}, \quad (18)$$

$$\int g(t) dt = \frac{\sigma_0 - \sigma_{th}}{4\eta} t + \frac{P_0^* t^2}{8\eta t_0}, \quad (19)$$

将(19)式和(17)式代入(15)式, 即可得到外荷载和侵蚀因素共同作用下损伤演化模型的具体表达式:

$$D = \frac{96\eta k_{th} \beta_a}{\sigma_{th}} \left\{ -1 + \exp \left[\frac{t[P_0^* t + 2(\sigma_0 - \sigma_{th})t_0]}{8\eta t_0} \right] \right\} \exp \left[- \frac{P_0^* t^2}{8\eta t_0} - \frac{\sigma_0 - \sigma_{th}}{8\eta} t \right]. \quad (20)$$

若只考虑混凝土在硫酸侵蚀下混凝土损伤演化, 则可取 $\sigma_0 = 0$, 令 $k = k_{th} \beta_a$, 因此:

$$D = \frac{96\eta k}{\sigma_{th}} \left\{ -1 + \exp \left[\frac{t[P_0^* (t/t_0) + 2\sigma_{th}]}{8\eta} \right] \right\} \exp \left[\frac{t[\sigma_{th} - P_0^* (t/t_0)]}{8\eta} \right]. \quad (21)$$

笔者参考混凝土轴心抗拉强度设计值对微裂纹成核的阈值应力 σ_{th} 进行取值. 取 C30 混凝土的阈值应力 $\sigma_{th} = 1.57$ MPa, C40 混凝土的阈值应力 $\sigma_{th} = 2.2$ MPa. 并取参考时间 $t_0 = 730$ d. 通过(21)式利用 MATLAB 曲线拟合程序, 对混凝土侵蚀条件下混凝土损伤演化结果进行曲线拟合, 具体结果如图 6~图 8 所示, 各个参数列于表 1 和表 2. 从

表 1 C30 混凝土在硫酸钠溶液中参数拟合结果

质量分数	$\eta / (\text{MPa} \cdot \text{d}^{-1})$	k	P_0^* / MPa
3%	1.056×10^4	1.363×10^{-5}	7.294 796
5%	1.172×10^4	8.974×10^{-6}	9.242 918

表 2 C40 混凝土在硫酸钠溶液中参数拟合结果

质量分数	$\eta / (\text{MPa} \cdot \text{d}^{-1})$	k	P_0^* / MPa
3%	3 880	4.482×10^{-6}	13.560 386
5%	6 738	1.03×10^{-5}	16.516 087

拟合结果可见, 笔者建立的损伤模型与实验值能较好地拟合, 因而可通过该损伤模型来表征混凝土在硫酸盐侵蚀条件下的损伤演化结果.

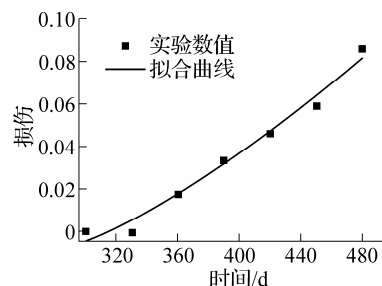


图 6 C30 混凝土在 3%Na₂SO₄ 溶液中损伤演化结果

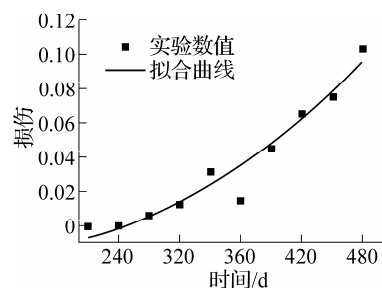


图 7 C30 混凝土在 5%Na₂SO₄ 溶液中损伤演化结果

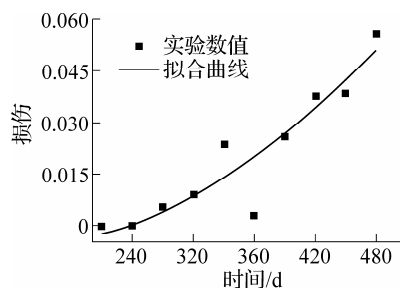


图 8 C40 混凝土在 3%Na₂SO₄ 溶液中损伤演化结果

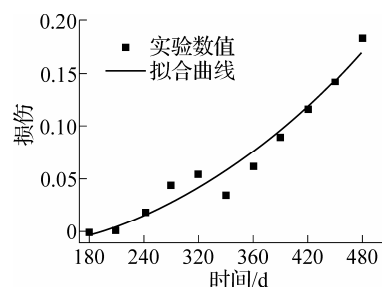


图 9 C40 混凝土在 5%Na₂SO₄ 溶液中损伤演化结果

4 结论

(1)通过裂纹数密度表征侵蚀条件下混凝土的微损伤, 由微裂纹成核率的“白模型”, 得到了损伤驱动应力相关的微裂纹成核率指数形式方程. (2)

在假定微裂纹的长大服从 Seaman 扩展方程的基础上, 结合微裂纹数密度演化的平衡方程, 得到了特征线上的微裂纹数密度演化的一阶常微分方程, 并通过对微裂纹数密度的体积积分得到了混凝土损伤度的演化模型. (3)文中得到的损伤演化模型可以比较好地反映混凝土侵蚀损伤演化规律.

参考文献:

- [1] ZHANG M H, CHEN J K, LÜ Y F, et al. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate-chloride ions[J]. Construction and Building Materials, 2013, 39:26-32.
- [2] HEKAL E E, KISHAR E, MOSTAFA H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(9):1421-1427.
- [3] SAHMARAN M, ERDEM T K, YAMAN I O. Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments[J]. Construction and Building Materials, 2007, 21:1771-1778.
- [4] PAULO J M M, KURTIS K E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33:987-993.
- [5] YANG D Y, LUO J J. The damage of concrete under flexural loading and salt solution[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36:129-134.
- [6] 张景富, 王珣, 王宇, 等. 油井水泥石的硫酸盐侵蚀[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12):141-146.
- [7] MARCHAND J, SAMSON E, MALTAIS Y, et al. Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete[J]. Cement and Concrete Composites, 2002, 24(3/4):317-329.
- [8] SARKAR S, MAHADEVAN S, MEEUSSEN J C L, et al. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack[J]. Cement and Concrete Composites, 2010, 32(3):241-252.
- [9] CHEN J K, SONG H, ZHANG M H, et al. Theoretical analysis on the nucleation of micro-damage in cement mortar under compressive loading and sulfate attack[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2013, 26(1): 53-61.
- [10] 白以龙. 冲击载荷下材料的损伤和破坏[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1992:34-57.
- [11] SEAMAN L, CURRAN D R, SHOCKEY D A. Computational models for ductile and brittle and fracture [J]. Journal of Applied Physics, 1976, 47:4814-4826.
- [12] 黄筑平, 杨黎明, 潘客麟. 材料的动态损伤和失效[J]. 力学进展, 1993, 23(4):433-467.

A New Model of Damage Evolution in Concrete under Sulfate Attack

BAO Yan-lin, CHEN Jian-kang*

(Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Based on the tensile strength of the concrete, we provide a criterion for the micro-crack's nucleation, We also derive the equation of micro-crack nucleation rate on the basis of Bai's model,, which relates to the driving force of damage. Assuming that the micro-crack growth obeys Seaman extended equation, and combining with the equilibrium equation of the evolution of the micro-crack number density, we set up the first-order ordinary differential equation of the micro-crack number density evolution for the characteristic curve. Per the volume integral of the micro-crack, the new model of the degradation of concrete damage has been built. The parameters of this model are determined by the experimental results. The results show that the damage degradation model obtained in this research can better reflect the evolution rule of concrete erosion damage.

Key words: sulfate attack; concrete; micro-crack nucleation; damage evolution

(责任编辑 章践立)