

文章编号:1007-9629(2023)10-1062-10

考虑多尺度非均质性的混凝土传输性能预测模型

童良玉¹, 刘清风^{1,2,*}

(1. 上海交通大学海洋工程国家重点实验室, 上海 200240;

2. 上海市公共建筑和基础设施数字化运维重点实验室, 上海 200240)

摘要:以混凝土中离子传输性能的预测为例, 基于微观到宏观的代表体积单元, 分析了多尺度非均质性对传输性能预测的影响, 建立了混凝土多尺度传输性能预测模型. 相较于传统多尺度模型, 本模型在微观尺度上考虑了随水泥水化程度变化的物质组成与净浆层级离子扩散系数的关系, 在细观和宏观尺度上分析了粗细骨料界面过渡区、不规则骨料形状和多离子耦合效应对混凝土层级传输性能的影响. 选取氯离子扩散系数、侵蚀深度为验证指标, 通过对比各尺度下的模型预测值和试验值, 验证了多尺度模型的可靠性. 基于此模型, 各尺度下的物质传输规律可得到深入探讨和高效印证. 本研究也为离子、水分、气体等物质在混凝土中的传输性能预测提供了一个新的多尺度研究框架.

关键词:混凝土; 多尺度; 非均质性; 氯离子扩散系数; 均质化方法; 多离子

中图分类号: TU528.01

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2023.10.003

Modelling of Concrete Transport Property by Considering Multi-scale Heterogeneous Characteristics

TONG Liangyu¹, LIU Qingfeng^{1,2,*}

(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai Key Laboratory for Digital Maintenance of Buildings and Infrastructure, Shanghai 200240, China)

Abstract: A multi-scale model for concrete transport property prediction is developed by electing representative elements from micro to macro scale. Taking ionic diffusivity prediction as an example, the model comprehensively analyses the influence of inhomogeneity on the transport properties at different levels. Compared with the traditional model, new proposed model not only considers the influence of the hydration process at the microscopic scale, but also further analyses the influence of interfacial transition zones, aggregate shapes and the multi-species ions interaction at the mesoscopic and macroscopic scales. The paper verifies the reliability of the model at each scale by comparing the predicted and experimental results of chloride diffusivities in concrete. Based on the proposed model, transport properties at different scales can be comprehensively revealed and analyzed. The present work also hopes to provide a novel multi-scale framework to predict the transport mechanism of concrete.

Key words: concrete; multi-scale; heterogeneous characteristic; chloride diffusivity; homogenization; multi-species ion

离子、水分等物质在混凝土中的传输性能预测一直是耐久性领域的研究重点^[1-4]. 作为一种复合材

料, 混凝土在微观、细观、宏观层级上呈现的非均质性会对整体的传输性能造成显著影响. 在微观尺度

收稿日期: 2022-11-04; 修订日期: 2022-12-14

基金项目: 国家优秀青年科学基金资助项目(52222805); 上海市自然科学基金资助项目(22ZR1431400); 上海交通大学深蓝计划项目(SL2021MS016)

第一作者: 童良玉(1999—), 女, 安徽六安人, 上海交通大学博士生. E-mail: tongly3@sjtu.edu.cn

通讯作者: 刘清风(1986—), 男, 辽宁大连人, 上海交通大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

上,水泥浆体包含多种水化产物且其微观孔隙结构复杂多变,水泥浆体内部各水化产物体积分数和夹杂情况都将影响传输速率;在细观尺度上,细骨料的加入将引入细骨料-水泥净浆界面过渡区^[5-6],最终改变宏观性能;而在宏观层级,不规则的骨料形状^[7-8]、传输物质与水化产物可能发生的各类物理化学反应也都会进一步影响表观传输性能.因此,对混凝土传输性能的预测,需要从宏观尺度出发,充分考虑微观、细观等多个尺度的内部组分非均质特征对表观传输性能的影响.

多尺度模型能够平衡计算效率和孔隙结构表征精度两方面的需求,目前已被广泛应用于混凝土材料弹性模量、传热性能等方面的预测^[9],但现有模型对不同尺度下非均质性的研究相对缺乏.例如,在微观层级上,现有研究常集中于对水化硅酸钙(C-S-H)凝胶的分析,而欠缺对其他水化产物的细化分类及其体积分数影响的研究.同时,初始水灰比影响的孔隙结构(孔隙率和连通性)将随水化过程演变,最终影响混凝土的传输性能,因此对各类微观水化产物的全面分析不可忽略^[10-11];在细观层级上,大多数模型均忽略了体积较小的细砂颗粒,而细砂将引入更易于传输的细砂-水泥净浆界面过渡区(AITZ),因此需充分考虑细砂掺入的影响^[12-13];在宏观层级上,骨料及多种物理化学效应(如多离子耦合效应、离子的固化效应和水汽的滞回效应等)的影响同样需要充分考虑.综上,为更准确地预测混凝土的整体传输性能,需完整考虑上述各尺度的影响因素.对此可首先在不同尺度下选取代表性体积单元,以全面分析该尺度下的非均质特性及其影响,再借助均质化方法将影响参数传递给更高层级,直至传递到宏观尺度^[14].

考虑到混凝土在各尺度上的非均质性,本文提出了一种新的混凝土传输性能多尺度预测模型.以离子传输预测为例,模型将混凝土视为非均质体,基于选定的代表性体积单元,分别从微观、细观、宏观尺度分析了不同物质组成对表观离子扩散系数、离子侵蚀深度的影响.在微观和细观尺度,模型通过均质化方法在不同层级间传递非均质特性;在宏观尺度,在充分考虑粗骨料不规则形状和多离子耦合效应影响的基础上,采用数值方法描述离子在混凝土中的传输过程并分析其传输特性;最后,利用第三方试验数据对各尺度的预测结果进行了验证和分析.本文所提模型能够较为完整地考虑从微观到宏观的非均质性所带来的影响,为复杂环境下混凝土的传

输性能预测提供一种新的研究方法.

1 多尺度框架的建立和非均质性分析

在代表性体积单元(REVs)的选取中,传统模型常将混凝土视作均质体或由粗骨料、粗骨料-浆体界面过渡区(ITZs)和水泥砂浆构成的三相复合体,其中水泥砂浆被简化为均质基底,而不区分浆体内各类水化产物.但研究表明^[10,15-17]:在微观尺度下,随水化过程变化的各类水化产物体积分数会显著改变宏观的传输性能;在细观尺度下,混凝土的传输性能则会受到更易传输的细骨料-浆体界面过渡区的影响;而在宏观尺度下,粗骨料形状对传输性能的影响更不可忽略.因此,传输性能预测模型的建立需全面考虑微观到宏观各尺度非均质特性的影响^[18].如图1所示,本模型选取了微观、细观、宏观3个尺度的代表单元以分析在不同尺度下混凝土的非均质性,其中微观尺度又细分为3个层级.

1.1 宏观尺度(层级V)

此尺度下混凝土被视为由不规则粗骨料、粗骨料-砂浆界面过渡区和砂浆组成的三相复合体^[19-20],模型的最终目标为预测离子在此尺度下的表观传输性能.为模拟真实的环境,此层级需同时考虑多种物理化学效应、粗骨料形状以及粗骨料-砂浆界面过渡区对表观传输性能预测的影响.

1.2 细观尺度(层级IV)

在细观尺度下,砂浆可类似地视为一种由细砂、细砂-水泥浆体界面过渡区和水泥浆体组成的三相非均质体,由于细砂粒径较小,可简化为球体.细观尺度预测的砂浆传输性能是宏观尺度预测的输入参数.

1.3 微观尺度及以下(层级I~III)

在微观尺度下,水化过程将影响不同水化产物的体积分数.水泥浆体包含大毛细孔(LCPs),微观尺度水化晶体(MCs,包含氢氧化钙晶体CH和钙矾石晶体AF),C-S-H凝胶和未水化完全的水泥颗粒(AC).其中,C-S-H凝胶在层级II可基于不同的密度细分为高密度水化硅酸钙(HDCSH)凝胶和低密度水化硅酸钙(LDCSH)凝胶.

LDCSH凝胶附着在未水化颗粒和HDCSH的外层,在层级II包含小毛细孔(SCPs)和纳观尺度水化晶体(NCs),在层级I由疏松的C-S-H晶体和纳米孔组成.HDCSH凝胶则凝集附着在水化产物内层,结构致密,在层级I由密实的C-S-H晶体和纳米孔组成.

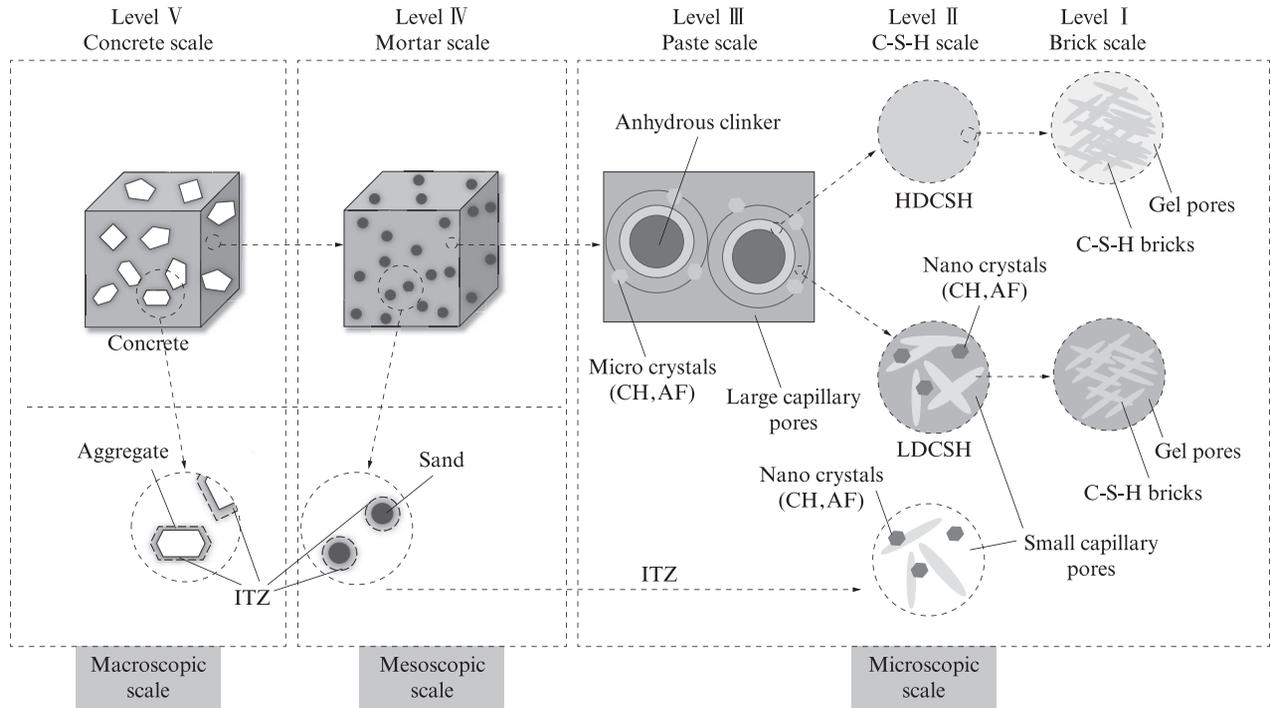


图1 混凝土内部组分非均质性的多尺度分析

Fig. 1 Multi-scale analysis of the heterogeneous characteristic in concrete

2 多尺度模型的建立

基于前文建立的多尺度框架,本节将以混凝土中离子传输性能的预测为例构建一种结合解析和数值方法的预测模型.首先,基于水化过程分析,模型将采用解析方法计算不同尺度各物质组分的体积分数并作为多尺度框架的输入参数;其次,模型将通过均质化方法在不同层级间传递非均质特性参数.在宏观层级,结合细观尺度传递的参数,数值方法将被用于预测离子的表现传输性能并分析骨料形状、多离子耦合效应对离子侵蚀过程的影响^[21].

2.1 各层级物质组分计算

在微观尺度上,水泥浆体中水化产物体积分数将随水化过程变化.在某一水化程度下,未水化水泥颗粒、固态水化产物和毛细孔的体积分数 f_a 、 f_h 、 f_{cp} 可基于Power提出的水化模型来计算^[22-24],其中固态水化产物又可细分为LDCSH凝胶、HDCSH凝胶和水化晶体.针对普通硅酸盐水泥,由于水泥矿物组分较稳定,水化晶体在水化产物中具有较为稳定的体积分数(阈值 η),据试验测定取 $\eta=20\%$ ^[10],由此可计算LDCSH凝胶、HDCSH凝胶和水化晶体的体积分数 f_{LDCSH} 、 f_{HDCSH} 、 f_c ,具体过程可参考文献[25].

对于LDCSH凝胶和HDCSH凝胶,如图1中层级I和层级II所示,其体积分数为C-S-H晶体(bricks)体积分数和凝胶孔(gel pores)体积分数的总

和,因此有:

$$f_{LDCSH} = f_{LDCSH}^{gel\ pores} + f_{LDCSH}^{bricks} \quad (1)$$

$$f_{HDCSH} = f_{HDCSH}^{gel\ pores} + f_{HDCSH}^{bricks} \quad (2)$$

式中: $f_{LDCSH}^{gel\ pores}$ 、 f_{LDCSH}^{bricks} 、 $f_{HDCSH}^{gel\ pores}$ 、 f_{HDCSH}^{bricks} 分别为LDCSH、HDCSH凝胶中C-S-H晶体和凝胶孔的体积分数.

对于C-S-H凝胶而言,LDCSH和HDCSH密度的不同来源于凝胶孔体积的差异.据试验^[10,26-27],LDCSH与HDCSH的孔隙率(ϕ_{LDCSH} 、 ϕ_{HDCSH})和干燥状态下LDCSH质量(M_{LDCSH})与总C-S-H的质量($M_{total\ CSH}$)的比值(M_r)分别为:

$$\phi_{LDCSH} = \frac{f_{LDCSH}^{gel\ pore}}{f_{LDCSH}} = 0.37 \quad (3)$$

$$\phi_{HDCSH} = \frac{f_{HDCSH}^{gel\ pore}}{f_{HDCSH}} = 0.24 \quad (4)$$

$$M_r = \frac{M_{LDCSH}}{M_{total\ CSH}} = 0.528 + \alpha(3.017m_w/m_c - 1.347) \quad (5)$$

式中: α 为水泥水化程度; m_w/m_c 为水灰比.

由于干燥状态下的LDCSH凝胶质量和C-S-H凝胶质量仅由其中C-S-H晶体质量决定,同时密实的C-S-H晶体具有相同密度,则 M_r 为LDCSH中C-S-H晶体占总C-S-H晶体的体积分数,因此式(5)可表示为:

$$M_r = \frac{(1 - \phi_{LDCSH})f_{LDCSH}}{(1 - \phi_{LDCSH})f_{LDCSH} + (1 - \phi_{HDCSH})f_{HDCSH}} \quad (6)$$

结合式(1)~(6)可以推导出LDCSH和HDCSH的体积分数 f_{LDCSH} 、 f_{HDCSH} :

$$f_{LDCSH} = (1 - \eta) f_h \left(1 + \frac{1 - M_r}{M_r} \frac{1 - \phi_{LDCSH}}{1 - \phi_{HDCSH}} \right)^{-1} \quad (7)$$

$$f_{HDCSH} = (1 - \eta) f_h - f_{LDCSH} \quad (8)$$

因为大、小毛细孔和微观、纳观尺度水化晶体都附着在未水化颗粒的外层,并夹杂于LDCSH中,所以水泥浆体物质组分计算时不区分大小毛细孔以及微纳观水化晶体,仅分别计算毛细孔和水化晶体整体体积分数。

在细观尺度上,细骨料(砂)的掺入将带来更高传输性能的砂-水泥净浆界面过渡区 AITZ,为分析其对传输性能的影响,模型将细骨料(砂)简化为半径为 r_a 的球体,厚度为 t_a 的AITZ均匀包裹在骨料周围.当在体积为 V 的普通混凝土中掺入连续级配为 $p(r_a)$ 、体积分数为 A_a 的骨料时,总的砂-水泥净浆界面过渡区的体积分数 A_{AITZ} 可利用解析方法计算,推导过程可参考文献[25]:

$$A_{AITZ} = \int_{r_{a, \min}}^{r_{a, \max}} \frac{[(r_a + t_a)^3 - r_a^3]}{r_a^3} A_a p(r_a) dr_a \quad (9)$$

在宏观尺度上,相较于孔隙结构,骨料可视为不可渗透的组分,但离子传输会受到不规则粗骨料的阻碍,且相较于单一离子传输过程,多离子在混凝土中共同传输时会相互影响.因此,为考虑粗骨料形状和多离子耦合效应对离子传输预测模型的影响,将采用数值方法来分析多离子在含有不规则粗骨料混凝土中的传输过程,这将在下文具体介绍。

2.2 各尺度之间的参数传递

多尺度模型中,非均质性在不同尺度间的传递需通过均质化方法完成,例如:Mori-Tanaka(MT)方法、复合球体法和自洽法(SC)^[25,28-29].在细观尺度下,当 $m+1$ 种物质交杂在一起时,若其中第 i 种物质在材料中相互连通,则材料 i 可看作基体材料,其余 m 种物质被认为夹杂于物质 i 中,这种情形可通过MT方法进行模拟^[10,30-31].选取离子扩散系数(D)来表征净浆和砂浆层级的离子传输性能,则利用MT方法计算离子扩散系数 D 的公式为:

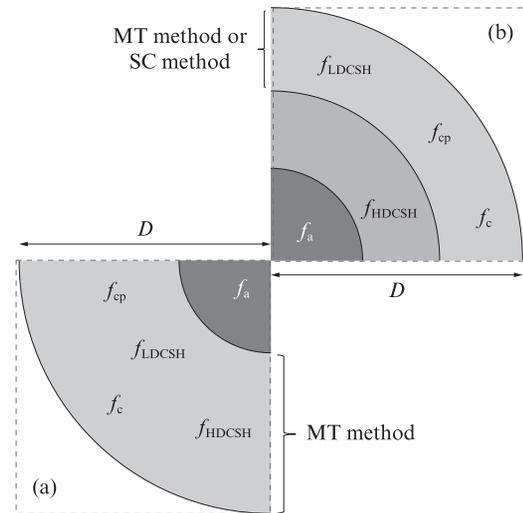
$$\frac{D - D_i}{D + 2D_i} = \sum_{j=1}^{j=m+1} f_j \frac{D_j - D_i}{D_j + 2D_i}, \quad j \neq i \quad (10)$$

式中: D_i 为第 i 种交杂的离子扩散系数; D_j 、 f_j 分别代表第 j 种交杂的离子扩散系数和体积分数.其中体积分数特指归一化的体积分数,即 $\sum_{j=1}^{j=m+1} f_j = 1$.

若第 j 种物质的体积分数不断提高,当物质 j 不能再被认为夹杂于 i 中(即没有哪一种物质可以包含其他所有物质)时,则必须要考虑不同组分间的相互作用,此情形需用自洽法进行模拟^[10,24].由MT方法转换为自洽法的阈值体积分数 $f_{i, \text{threshold}}$ 与选取材料的特性有关^[23,32],利用自洽法计算离子扩散系数 D 的方法为^[25]:

$$\sum_{j=1}^{j=m+1} f_j \frac{D_j - D}{D_j + 2D} = 0 \quad (11)$$

在微观尺度(水泥净浆尺度,层级I~III)上,水化产物为均匀附着在未水化水泥颗粒表面的球壳,如图2所示.在水化初期,当水化产物较少而毛细孔体积分数较高时,水化产生的C-S-H凝胶无法形成连通的整体,此时LDCSH和HDCSH凝胶不进行区分,与水化晶体一起夹杂于毛细孔中形成附着在未水化颗粒外层的球壳(如图2(a)所示),MT方法适用于此外层球壳的离子扩散系数预测。



(a) $f_{LDCSH} < f_{i, \text{threshold}}$: 2-layer composite sphere
(b) $f_{LDCSH} > f_{i, \text{threshold}}$: 3-layer composite sphere

图2 净浆均质化过程示意图

Fig. 2 Homogenization process of bulk cement paste

而随着水化反应的进行,LDCSH逐渐形成连通的整体,此时LDCSH和HDCSH凝胶为附着在未水化颗粒内外两层的球壳,见图2(b).对于最外层,当毛细孔仍在此层形成连通整体时,自洽法可用于此层的离子扩散系数预测;随着水化反应的进行,毛细孔体积减小,当毛细孔从连通的孔隙结构变为独立孔而夹杂于LDCSH基体中时,MT方法更适用于此层的离子扩散系数预测.分别预测每层的离子扩散系数后,可通过图3所示的复合球体模型计算整体的离子扩散系数,具体计算方法见式(12).

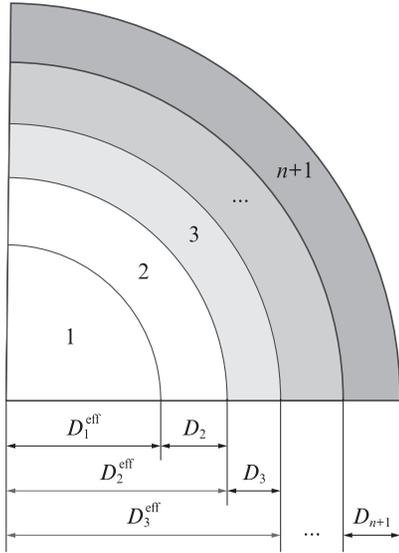


图3 复合球体模型示意图

Fig. 3 Description of multi-coated composite sphere

$$D_{n+1}^{eff} = D_{n+1} + \frac{D_{n+1} \left(1 - q_{n+1} / \sum_{i=1}^{n+1} q_i \right)}{\left(D_{n+1} / D_n^{eff} - D_{n+1} \right) + \frac{1}{3} \left(q_{n+1} / \sum_{i=1}^{n+1} q_i \right)} \quad (12)$$

式中： D_{n+1}^{eff} 为有 $n+1$ 层的复合球体的等效离子扩散系数； D_{n+1} 为第 n 层的离子扩散系数； q_i 为第 i 层的球壳在复合球体中的体积分。

在细观尺度上，细骨料可简化为球体，细骨料-水泥净浆界面过渡区均匀地包裹在骨料表面，形成两层复合球体。砂浆均质化过程如图4所示。对于砂浆离子扩散系数的预测，首先利用复合球体模型，得到含有界面过渡区和细骨料的等效骨料离子扩散系数（见式(12)）；由于骨料相互独立夹杂于净浆中，MT方法可用于预测砂浆的离子扩散系数（见式(10)）。但需注意，用于砂浆层级离子扩散系数预测的水泥净浆离子扩散系数需由微观层级传递得来。

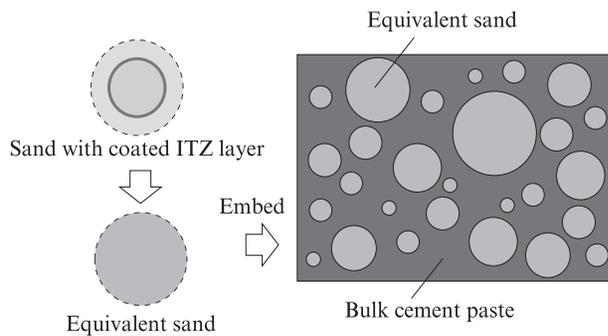


图4 砂浆均质化过程示意图

Fig. 4 Homogenization process of mortar scale

在宏观尺度上，多尺度模型将采用数值方法以全面分析多离子耦合效应（氯离子、钠离子、钾离子、

氢氧根离子）、不规则粗骨料、粗骨料-砂浆界面过渡区和离子固化作用对离子侵蚀过程的影响。此时，离子在混凝土中的传输过程同时受到浓度梯度和多离子耦合导致的内部电场的驱动^[33-34]，侵蚀过程可用Nernst-Planck方程进行描述：

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = D_k \nabla^2 C_k + \left(D_k \frac{Z_k F}{RT} \right) C_k \nabla \varphi \quad (13)$$

式中： C_k 为第 k 种离子的浓度； D_k 为第 k 种离子在砂浆中的扩散系数； Z_k 为第 k 种离子的电荷数； R 为理想气体常数， $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ； F 为范德华常数， $F=9.648 \times 10^4 \text{ C}/\text{mol}$ ； T 为绝对温度， $T=298.15 \text{ K}$ ； φ 为由离子分布不均引起的混凝土内部电势，根据高斯公式， φ 可以用式(14)计算。

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_{k=1}^n Z_k C_k \quad (14)$$

式中： ϵ_0 为真空介电常数， $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ F}/\text{m}$ ； ϵ_r 为水在298.15K时的相对介电常数， $\epsilon_r=78.3$ 。

氯离子的传输过程需同时考虑物理吸附和化学结合的影响，故对于氯离子，式(13)需转变为：

$$\frac{\partial C_{Cl}}{\partial t} + \frac{\partial S_{Cl}}{\partial t} = D_{Cl} \nabla^2 C_{Cl} + \left(D_{Cl} \frac{Z_{Cl} F}{RT_0} \right) C_{Cl} \nabla \varphi \quad (15)$$

式中： S_{Cl} 为固化氯离子浓度。固化氯离子浓度与自由氯离子浓度之间的关系可参照已有的诸多研究，如Langmuir方程^[35-36]。

为开展数值分析，本研究建立了由不规则粗骨料、粗骨料-砂浆界面过渡区和砂浆组成的三相混凝土有限元模型，如图5所示。图5中，灰色部分为砂浆，白色部分为不具有传输性能的骨料，粗骨料-砂浆界面过渡区均匀地包裹在骨料周围。在只有一面受到离子侵蚀而其余各面均无通量的时候，离子传输过程近似为单向，可利用二维模型进行离子侵蚀过程模拟，ITZ的厚度通常为20~80 μm ，本研究中ITZ厚度设置为60 μm 。

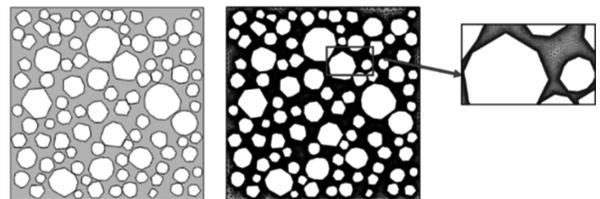


图5 混凝土层级有限元建模

Fig. 5 Finite element model of concrete level

综上所述，基于建立的多尺度模型，可预测混凝土各尺度下的离子传输特性，也可分析水泥水化过程、细骨料、粗骨料以及多离子耦合效应对氯离子传输的重要影响。

3 多尺度预测模型的验证与讨论

3.1 模型可靠性的各尺度逐级验证

在微观尺度上,表1列出了用以预测水泥净浆

氯离子扩散系数的基本参数.未水化的水泥颗粒和水化晶体被认为是不可渗透的.相较HDCSH,LDCSH具有更多的凝胶孔因而具有更好的扩散性能.

表1 水泥净浆中不同组分的扩散系数
Table 1 Diffusivities of different phases in bulk cement paste

Phase	Capillary pore	Crystal hydrate	LDCSH	HDCSH
Chloride diffusivity/(m ² ·s ⁻¹)	2.03 × 10 ⁻⁹	0	3.25 × 10 ⁻¹²	8.93 × 10 ⁻¹³

通过2.2所述均质化方法,图6对比了水灰比为0.3~0.6的水泥净浆中氯离子扩散系数预测值D_{Cl}^{bcp}与试验值^[37-40].考虑到水化程度的影响,预测模型选

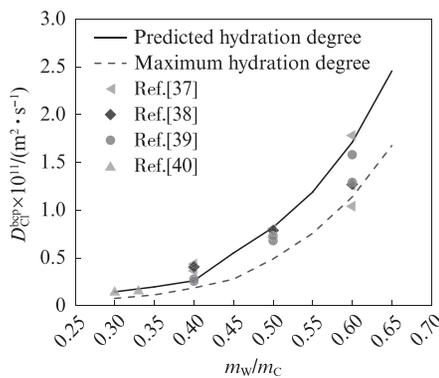


图6 水泥净浆中氯离子扩散系数预测值与试验值对比
Fig. 6 Comparison between predicted and experimental chloride diffusivity in bulk cement pastes

取了2个水化程度作为预测的上下限值: $\alpha = 1$ (完全水化), $\alpha = 0.239 + 0.745 \tan [3.62(m_w/m_c - 0.0951)]$ (经验预测公式).其中前者预测得到的氯离子扩散系数低于后者预测得到的氯离子扩散系数,这说明随着水化程度的增加,水化后的内部结构逐渐密实而氯离子扩散系数逐渐减小.图6中大部分试验值均落于2条边界曲线之间,展现出模型在水泥净浆层级具有良好的预测精度.

在细观尺度上,结合细砂粒径分布,基于计算的细骨料-水泥净浆界面过渡区体积,等效骨料以及水泥砂浆氯离子扩散系数可利用复合球体模型和MT方法预测.表2对比了水泥砂浆氯离子扩散系数D_{Cl}^m的预测值和试验值.由表2可见,预测值与试验值基本一致,最大偏差为7.47%,印证了非均质特性在多尺度框架中通过均质化传递的合理性.

表2 水泥砂浆中氯离子扩散系数的预测值与试验值对比
Table 2 Comparison between predicted and experimental chloride diffusivity in cement mortars^[12]

m _w /m _c	α	A _a	A _{ITZ}	Predicted D _{Cl} ^{bcp}	Predicted D _{Cl} ^m	Experimental D _{Cl} ^{m[12]}	Deviation/%
0.35	0.69	0.59	0.614 8	2.50	1.87	1.93	3.31
0.32	0.63	0.65	0.708 1	2.34	1.61	1.67	3.64
0.40	0.81	0.62	0.661 0	4.56	3.28	3.22	1.80
0.40	0.80	0.55	0.555 3	4.95	3.86	3.86	0.12
0.40	0.81	0.69	0.771 4	4.56	2.91	2.91	0.09
0.60	0.98	0.53	0.526 5	12.90	10.24	10.68	4.15
0.40	0.81	0.62	0.661 0	4.56	3.28	3.05	7.47

在宏观尺度上,本研究利用数值方法分析了不同水灰比下含有不规则骨料混凝土的多离子传输性能(氯离子、钠离子、钾离子和氢氧根离子).模型的边界和初始条件如表3所示,其中砂浆组分的离子扩散系数通过细观尺度传递得到,多离子耦合影响下各时刻氯离子的侵蚀深度预测值可通过对式(15)预测的离子浓度分布前锋进行标定而得到,预测值和试验值^[41-45]对比如图7所示.

由图7可见:混凝土中氯离子侵蚀深度的预测值与试验值间有较好的吻合度;且随时间推移,侵蚀深度增大.通过上述3个尺度的验证,本模型从水泥净浆层级到混凝土层级,展现出可靠的预

表3 多离子传输模型的边界和初始条件
Table 3 Boundary and initial conditions of multi-species ions transport model

Index	Chloride	Sodium	Potassium	Hydroxyl
Charge number	-1	1	1	-1
Boundary condition (surface)	500	500	0	0
Initial concentration/(mol·m ⁻³)	0	100	200	300
Diffusivity in free water × 10 ¹² / (mol·m ⁻³)	2.03	1.33	1.96	5.27

测结果.这表明通过全面考虑混凝土的非均质特征和多离子耦合效应,所提模型可为混凝土中

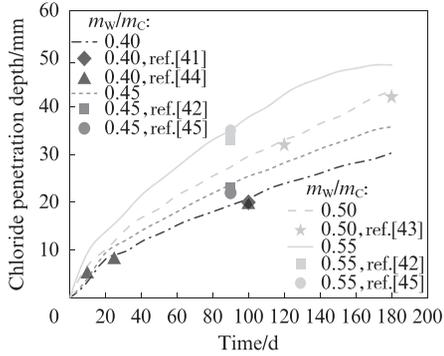


图7 混凝土中氯离子侵蚀深度预测值与试验值对比
Fig.7 Comparison between predicted and experimental chloride penetration depth in concretes

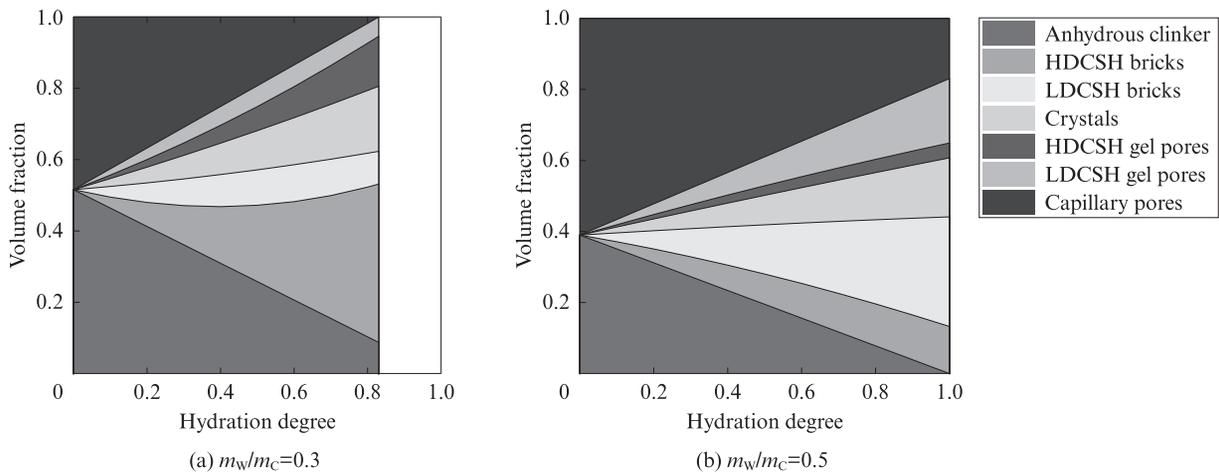


图8 水灰比和水化程度对水泥浆体中物质组分的体积分数的影响
Fig.8 Influence of water-cement ratio and hydration degree on volume fraction of different hydration products

由图8可见:随着水化过程的进行(水化程度不断提高),未水化的水泥颗粒逐渐减少,凝胶和水化晶体的体积分数不断增大;当水灰比为0.3时,水化将会在没有剩余空间(即毛细孔体积分数为0)时停止,水化程度最大为0.83,如图8(a)所示;当水灰比为0.5时,水化过程则会持续到所有的水泥颗粒被消耗,最大水化程度为1.00,如图8(b)所示;在相同的水化程度下,水灰比较高($m_w/m_c=0.5$)时,LDCSH的体积分数高于HDCSH,而当水灰比较低($m_w/m_c=0.3$)时,HDCSH的体积分数则会超过LDCSH,这说明水化程度相同时较低的水灰比将会使水化产物产生更密实的结构,离子的扩散系数因此降低.

不同水灰比下,模型预测的混凝土中氯离子侵蚀深度随时间的变化如图9中实线所示.由图9可见,侵蚀相同时间后,氯离子侵蚀深度随着水灰比的增大而增大.

此外,图9进一步比较了多离子耦合效应对氯离子侵蚀深度的影响.由图9可见,在不考虑多离子耦

有害物质的传输研究提供一个新的多尺度研究框架.

3.2 物质组分和多离子耦合效应对预测结果的影响

水泥浆体的离子扩散系数与水泥浆体中各物质组分体积分数及其相互夹杂情况相关,而水泥浆体中物质组分体积分数又受到水灰比和水化程度的影响.图8展示了不同水灰比和水化程度下水泥浆体中物质组分体积分数的变化,包括未水化的水泥颗粒、HDCSH(晶体+凝胶孔)、LDCSH(晶体+凝胶孔)、水化晶体和毛细孔.

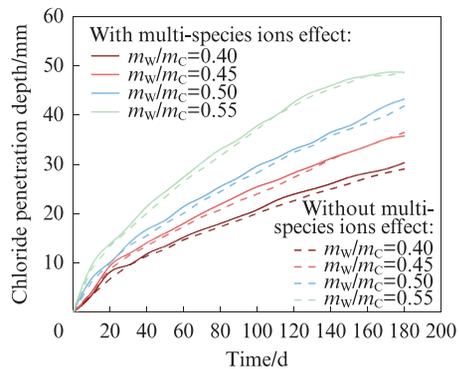


图9 不同水灰比下考虑和不考虑多离子耦合效应时混凝土中氯离子侵蚀深度的预测值
Fig.9 Predicted chloride penetration depth under different water-cement ratios with and without multi-species ions effect

合效应时,氯离子侵蚀深度将会被低估,这与混凝土内部电势的分布(图10)密切相关.由图10中混凝土内部电势在不同水灰比和传输时间下的分布情况可知:混凝土中电势随着侵蚀深度的增加先增大后降低;在混凝土表面区域,阴离子将向着电势高的地方移动,内部电势会促进氯离子的移动,若忽略内部电

势的影响,氯离子侵蚀深度将会被低估.此外,图10(a)表明随着水灰比的增大,混凝土内部电势表现出的空间非均衡性会降低,这与微观组分体积分数随水灰比的变化有关.当水灰比增大时,混凝土的传输性能提升,传输相同时间后,氯离子的浓度分布更接近稳态.由于混凝土内部电势由离子的不均匀分

布导致,因此越接近稳态,电势的非均衡性越小.考虑到电势峰值位置对应于混凝土内离子分布最不均匀的位置,每一时刻下的电势峰值位置应当与侵蚀前锋保持一致,正如图10(b)中箭头所示,不同时刻下电势峰值位置随侵蚀前锋沿氯离子侵蚀方向不断前移.

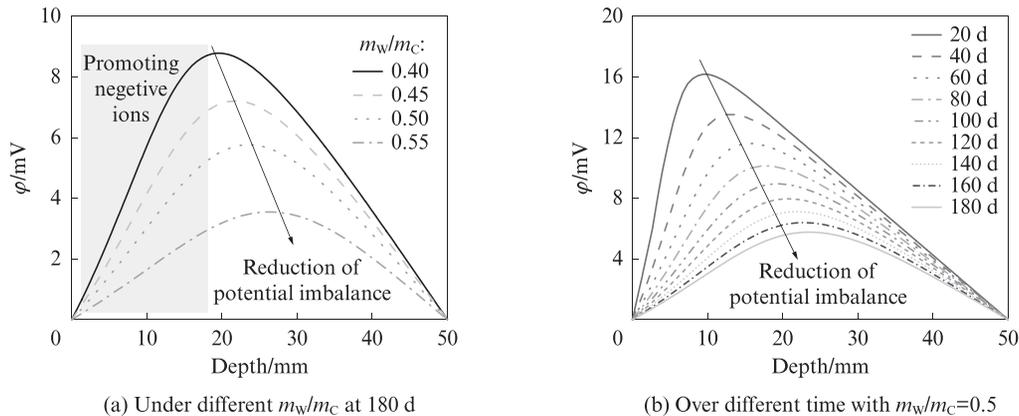


图10 混凝土内部电势的分布
Fig. 10 Distribution of electrostatic potential in concrete

4 结论

(1)基于多尺度的均质化参数传递理论,本文提出的预测模型逐级分析了微观和细观尺度上非均质性对宏观尺度上离子表观扩散性能的影响,可较为准确地预测水泥净浆、砂浆的氯离子扩散系数和混凝土中的氯离子侵蚀深度.

(2)在水泥浆体层级,当水灰比较低时,水化过程会在没有剩余水化空间时结束,而水灰比较高时,水化过程会持续到所有未水化颗粒反应完全为止.微观水化产物体积分数会显著影响氯离子在水泥浆体中的扩散系数,水化程度相同时在水灰比下可得到更密实的结构,即HDCSH体积分数更高、毛细孔体积分数更低,导致氯离子扩散系数较低.

(3)在混凝土层级上,通过输入预测的水泥砂浆离子扩散系数,不同水灰比下混凝土中离子的侵蚀深度可被准确预测.结果表明忽略多离子耦合效应将会低估氯离子侵蚀深度.

参考文献:

[1] 张成琳,刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(1):69-77.
ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. Coupling erosion of chlorides and sulfates in reinforced concrete: A review [J]. Materials Reports, 2022, 36(1):69-77. (in Chinese)

[2] 姜文疆,刘清风. 冻融循环下混凝土中氯离子传输研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2):258-272.
JIANG Wenqiang, LIU Qingfeng. Chloride transport in concrete subjected to freeze-thaw cycles — A short review [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(2):258-272. (in Chinese)

[3] ASHRAF M, IQBAL M F, RAUF M, et al. Developing a sustainable concrete incorporating bentonite clay and silica fume: Mechanical and durability performance [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 337:130315.

[4] MENG Z Z, LIU Q F, XIA J, et al. Mechanical-transport-chemical modeling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete [J]. Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering, 2022, 37(14):1854-1874.

[5] 蔡东兴,毕文彦,管学茂. 粗骨料对混凝土氯离子扩散影响的模拟与试验[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(4):383-388.
CAI Dongxing, BI Wenyan, GUAN Xuemao. Simulation and experiments of the effect of coarse aggregates on the diffusion of chloride ions in concrete [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(4):383-388. (in Chinese)

[6] LIU Q F, SHEN X H, ŠAVIJA B, et al. Numerical study of interactive ingress of calcium leaching, chloride transport and multi-ions coupling in concrete [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 165:107072.

[7] 周双喜,韩震,魏星,等. 骨料含量和界面区体积对混凝土氯离子扩散性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3):351-357.
ZHOU Shuangxi, HAN Zhen, WEI Xing, et al. Influence of aggregate contents and volume of interfacial transition zone on chloride ion diffusion properties of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(3):351-357. (in Chinese)

[8] CAI Y X, LIU Q F, MENG Z Z, et al. Influence of coarse aggregate settlement induced by vibration on long-term chloride

- transport in concrete: A numerical study [J]. *Materials and Structures*, 2022, 55(9):235.
- [9] 刘嘉涵, 徐世焯, 曾强. 基于多尺度细观力学方法计算水泥基材料的导热系数[J]. *建筑材料学报*, 2018, 21(2):293-298. LIU Jiahuan, XU Shilang, ZENG Qiang. An investigation of thermal conductivity of cement-based composites with multi-scale microchemical method[J]. *Journal of Building Materials*, 2018, 21(2):293-298. (in Chinese)
- [10] ACHOUR M, BIGNONNET F, BARTHÉLÉMY J F, et al. Multi-scale modeling of the chloride diffusivity and the elasticity of Portland cement paste [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 234:117-124.
- [11] XIONG Q X, TONG L Y, ZHANG Z D, et al. A new analytical method to predict permeability properties of cementitious mortars: The impacts of pore structure evolutions and relative humidity variations[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2023, 137, 104912.
- [12] SHAFIKHANI M, CHIDIAC S E. A holistic model for cement paste and concrete chloride diffusion coefficient[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 133:106049.
- [13] SUN G W, ZHANG Y S, SUN W, et al. Multi-scale prediction of the effective chloride diffusion coefficient of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2011, 25(10):3820-3831.
- [14] TONG L Y, QING X X, ZHANG M Z, et al. Multi-scale modelling and statistical analysis of heterogeneous characteristics effect on chloride transport properties in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 367:130096.
- [15] BOURISSAI M, MEFTAH F, BRUSSELLE-DUPEND N, et al. Evolution of the elastic properties of an oilwell cement paste at very early age under downhole conditions: Characterization and modelling[J]. *Oil and Gas Science and Technology*, 2013, 68(3): 595-612.
- [16] LEE Y, KIM J K. Numerical analysis of the early age behavior of concrete structures with a hydration based microplane model [J]. *Computers and Structures*, 2009, 87(17/18):1085-1101.
- [17] ZHENG J J, ZHANG C Y, WU Y F, et al. Random-walk algorithm for chloride diffusivity of concrete with aggregate shape effect[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2016, 28(12):04016153.
- [18] 童良玉, 刘清风. 考虑时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(8):1950-1961. TONG Liangyu, LIU Qingfeng. Prediction model for diffusivity of unsaturated concrete by considering time-varying pore structure [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 51(8): 1950-1961. (in Chinese)
- [19] LIU Q F, HU Z, WANG X E, et al. Numerical study on cracking and its effect on chloride transport in concrete subjected to external load[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325:126797.
- [20] LIU Q F, CAI Y X, PENG H, et al. A numerical study on chloride transport in alkali-activated fly ash/slag concretes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 165:107049.
- [21] TONG L Y, XIONG Q X, ZHANG Z, et al. A novel lattice cementitious materials based on multi-typed pore structure characteristics[J]. *Cement and Concrete Research*, 2024, 175: 107351.
- [22] BERNARD O, ULM F J, LEMARCHAND E. A multiscale micromechanics-hydration model for the early age elastic properties of cement-based materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2003, 33(9):1293-1309.
- [23] MA H Y, HOU D S, LU Y Y, et al. Two-scale modeling of the capillary network in hydrated cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 64:11-21.
- [24] VENKOVIC N, SORELLI L, SUDRET B, et al. Uncertainty propagation of a multiscale poromechanics-hydration model for poroelastic properties of cement paste at early-age [J]. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 2013, 32:5-20.
- [25] 童良玉, 刘清风. 纤维增强混凝土氯离子扩散系数的多尺度预测模型[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(11):5181-5191. TONG Liangyu, LIU Qingfeng. Multi-scale prediction model of chloride diffusivity of fiber reinforced concrete[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(11):5181-5191. (in Chinese)
- [26] ULM F J, CONSTANTINIDES G. The nanogranular nature of C-S-H[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, 55(1):64-90.
- [27] TENNIS P D, JENNINGS H M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(6): 855-863.
- [28] OŽBOLT J, ORŠANIĆ F, BALABANIĆ G, et al. Modeling damage in concrete caused by corrosion of reinforcement: Coupled 3D FE model[J]. *International Journal of Fracture*, 2012, 178(1/2):233-244.
- [29] TIMOTHY J J, MESCHKE G. Effective diffusivity of porous materials with microcracks: Self-similar mean-field homogenization and pixel finite element simulations[J]. *Transport in Porous Media*, 2018, 125(3):413-434.
- [30] DRIDI W. Analysis of effective diffusivity of cement based materials by multi-scale modelling[J]. *Materials and Structures*, 2012, 46(1/2):313-326.
- [31] LU P. Further studies on Mori-Tanaka models for thermal expansion coefficients of composites[J]. *Polymer*, 2013, 54(6): 1691-1699.
- [32] HU J, STROEVEN P. Depercolation threshold of porosity in model cement: Approach by morphological evolution during hydration[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2005, 27(1): 19-25.
- [33] 贾立哲, 张英姿, 王开源, 等. 非饱和混凝土中氯离子传输机理[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(1):45-52. JIA Lizhe, ZHANG Yingzi, WANG Kaiyuan, et al. Transport mechanism of chloride in nonsaturated concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(1):45-52. (in Chinese)
- [34] 刘建华, 陈磊, 吴绍明, 等. 阳离子类型对粉煤灰混凝土氯离子扩散性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(6):1920-1929. YANG Jianhua, CHEN Lei, WU Shaoming, et al. Effect of cation type on chloride diffusion properties of fly ash concrete[J].

- Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41 (6) : 1920-1929. (in Chinese)
- [35] TANG L P, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. Cement and Concrete Research, 1993, 23(2):247-253.
- [36] 万小梅, 韩笑, 于琦, 等. 碱激发矿渣净浆对氯离子的固化作用[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5):952-960.
WAN Xiaomei, HAN Xiao, YU Qi, et al. Solidification of chloride ions in alkali-activated slag paste[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5):952-960. (in Chinese)
- [37] NGALA V T, PAGE C L, PARROTT L J, et al. Diffusion in cementitious materials: II. Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured OPC and OPC/30%PFA pastes [J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(4):819-826.
- [38] NGALA V T, PAGE C L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 1997, 27(7):995-1007.
- [39] MACDONALD K A, NORTHWOOD D O. Experimental measurements of chloride ion diffusion rates using a two-compartment diffusion cell: Effects of material and test variables[J]. Cement and Concrete Research, 1995, 25(7) : 1407-1416.
- [40] PRINCIGALLO A. Cálculo del transporte de cloruros en la pasta de cemento[J]. Materiales de Construcción, 2012, 62(306) : 151-161.
- [41] CHEN X D, YU A P, LIU G Y, et al. A multi-phase mesoscopic simulation model for the diffusion of chloride in concrete under freeze-thaw cycles [J]. Construction and Building Materials, 2020, 265:120223.
- [42] DE S K, MUKHERJEE A. A multiscale model including the effect of pores, aggregates and their interfaces for moisture diffusion in concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 111:103595.
- [43] SONG Z J, JIANG L H, CHU H Q, et al. Modeling of chloride diffusion in concrete immersed in CaCl_2 and NaCl solutions with account of multi-phase reactions and ionic interactions [J]. Construction and Building Materials, 2014, 66:1-9.
- [44] JIANG W Q, SHEN X H, XIA J, et al. A numerical study on chloride diffusion in freeze-thaw affected concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 179:553-565.
- [45] YANG C C, CHO S W, WANG L C. The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(2/3):203-210.