

# 腐蚀疲劳作用下混凝土膨胀内应力分析

邢明亮<sup>1</sup>, 王伯禹<sup>2</sup>, 李华平<sup>3</sup>, 陈拴发<sup>1</sup>

- (1. 长安大学 交通铺面材料教育部工程研究中心, 陕西 西安 710064;
2. 湖北省交通运输厅 汉十高速公路管理处, 湖北 武汉 430051;
3. 珠海城建市政建设有限公司, 广东 珠海 519002)

**摘 要:**为了研究交变荷载对硫酸盐侵蚀混凝土所产生膨胀内应力的影响,引入受交变荷载应力水平及加载频率影响的有效扩散系数,基于 Fick 第二定律,建立腐蚀与疲劳耦合作用下的扩散反应方程,并采用有限差分法进行求解;在混凝土单轴抗拉强度本构关系的基础上,由膨胀应变计算膨胀内应力,研究交变荷载应力水平、加载频率、外界硫酸盐浓度和水灰比对其膨胀内应力的影响,并应用灰色关联熵对各因素进行分析。结果表明:随交变荷载应力水平、加载频率、水灰比和外界硫酸盐浓度的增加,膨胀内应力产生以及达到极限抗拉强度的时间出现了不同程度的提前,其中,水灰比是影响膨胀内应力的最主要因素;在腐蚀疲劳工况中,混凝土满足设计要求的前提下宜采用较小的水灰比,以提高其耐久性。

**关键词:**道路工程;混凝土;硫酸盐侵蚀;膨胀内应力;数值分析

**中图分类号:**U416.224

**文献标志码:**A

## Analysis of expansion internal stress of concrete under coupling action of corrosion and fatigue

XING Ming-liang<sup>1</sup>, WANG Bo-yu<sup>2</sup>, LI Hua-ping<sup>3</sup>, CHEN Shuan-fa<sup>1</sup>

- (1. Engineering Research Center of Transportation Materials for the Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China;
2. Hanshi Highway Management Office of Hubei Provincial Communications Department, Wuhan 430051, Hubei, China;
3. Zhuhai Urban and Municipal Construction Co Ltd, Zhuhai 519002, Guangdong, China)

**Abstract:** To study the impact of alternation load on expansion internal stress of the sulfate corrosion concrete, the effective diffusion coefficient impacted by alternating stress level and loading frequency was introduced, diffusion reaction equation basing on Fick's second law under the coupling action of corrosion and fatigue, and the finite difference method was used to solve it. Based on constitutive relation of the uniaxial tensile strength of concrete, the expansion internal stress was calculated through expansion strain, the influence of alternating load stress level, loading frequency, the concentration of external sulfate and water-cement ratio on concrete expansion internal stress was studied, and gray relational entropy was used to analyze various factors. The results indicate that with increasing of the stress level of alternating load, loading frequency, water-cement ratio and external sulfate concentration, the time of generating expansion internal stress

and achieving the ultimate tensile strength increases in varying degrees, among which the main influencing factor is water-cement ratio. In corrosion fatigue condition, if concrete design meet the requirements, the smaller water-cement ratio of concrete should be adopted to improve its durable performance. 2 tabs, 5 figs, 9 refs.

**Key words:** road engineering; concrete; sulfate corrosion; expansion internal stress; numerical analysis

## 0 引言

耦合因素作用下混凝土结构物的耐久性是国内外土木工程研究的热点问题,其中,硫酸盐侵蚀与荷载疲劳耦合作用是混凝土材料与结构损伤累积破坏的主要形式之一<sup>[1]</sup>。环境中的硫酸盐等腐蚀性介质以液相的形式侵入到混凝土连通孔隙中,并与水泥石组分反应生成钙矾石等结晶产物,在混凝土内部产生膨胀应力,使混凝土材料膨胀开裂。交变荷载的作用更能显著地提高盐溶液侵蚀速率,降低混凝土结构物的服役寿命。目前,硫酸盐工况下混凝土结构物耐久性的研究主要集中在混凝土结构唯象损伤和失效规律、单一硫酸根离子扩散与传输模型方面<sup>[2-5]</sup>。对于腐蚀与疲劳耦合作用下混凝土结构物研究多以宏观力学试验研究为主,对于交变荷载对膨胀内应力影响的研究鲜有涉及。为此,本文引入有效扩散系数表征交变荷载对侵蚀速率的影响,基于 Fick 第二定律建立硫酸盐侵蚀混凝土的一维修正扩散反应方程,并采用有限差分法进行求解,分析不同荷载和环境条件对膨胀内应力的影响,且对各因素进行灰关联熵分析,以便指导工程实际。

## 1 模型建立

### 1.1 有效扩散系数的引入

目前,对硫酸根离子在混凝土中的扩散和传输过程的表征,主要是基于 Fick 第二定律稳态扩散过程,但其应用的基本条件是均质材料、硫酸根离子不与材料发生化学反应、硫酸根离子的扩散系数恒定不变。实际上混凝土很难满足这些条件,混凝土是一种水硬性材料,其水化过程几乎伴随整个服役寿命。实际工况条件下硫酸盐在混凝土中的扩散系数与混凝土孔隙率有关,是位置和时间的函数。尤其在路桥混凝土中,扩散系数是随着所受荷载参数而发生变化,为准确描述交变荷载作用下硫酸根离子在混凝土中的扩散行为,对现有模型的扩散系数进行修正<sup>[6]</sup>。修正后的有效扩散系数,引入了荷载应力水平、加载频率等参数,如式(1)。

$$D_t = D_m + 0.785D_c \cdot$$

$$\frac{24n_d\epsilon_B^p}{24n_d\epsilon_B^p + 2 \times 0.9 \times 10^{(a-s)/b}} - 0.785 \cdot \frac{24n_d\epsilon_B^p}{24n_d\epsilon_B^p + 2 \times 0.9 \times 10^{(a-s)/b}} D_m \quad (1)$$

式中: $D_t$  为有效扩散系数; $D_m$  为混凝土基体材料中的扩散系数; $D_c$  为初始裂纹中的扩散系数(初始裂纹中填充水); $n_d$  为荷载加载频率(次/d); $s$  为应力加载水平; $\epsilon_B^p$  为混凝土疲劳损伤过程中第二发展阶段结束时对应的残余应变; $a$ 、 $b$  为混凝土疲劳方程试验常数。

### 1.2 一维扩散反应模型

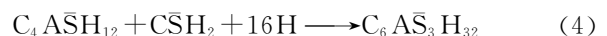
基于 Fick 第二定律及化学反应动力学理论,建立腐蚀疲劳耦合作用下硫酸根离子在混凝土板等一维构件中的扩散反应方程

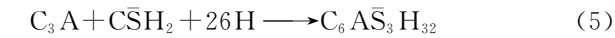
$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_t(x, t) \frac{\partial U}{\partial x} \right] - kUC \\ \frac{\partial U}{\partial t} &= -\frac{kUC}{\lambda} \\ U(x, 0) &= 0, [x \in (0, L)] \\ U(0, t) &= U_0, [0 < t \leq T] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: $U$  为硫酸根离子浓度; $x$  为混凝土构件内的某一位置沿着扩散方向距离混凝土表面的距离; $t$  为扩散时间; $D_t(x, t)$  为  $t$  时刻  $x$  位置处硫酸根离子的有效扩散系数; $k$  为硫酸根离子与混凝土组分发生化学反应的反应速率常数; $C$  为混凝土孔溶液中的钙离子浓度; $L$  为试件厚度; $T$  为总时间; $U_0$  为硫酸根离子初期的浓度。

### 1.3 膨胀应变的计算

假设硫酸盐侵蚀混凝土时产生的膨胀破坏是由钙矾石( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ )结晶引起,当  $SO_4^{2-}$  离子侵入到混凝土原始孔隙内,由于水泥水化产物(水化硫铝酸钙)的溶解度比石膏小很多,生成的石膏不结晶、析出,而与水泥石中的未水化的铝酸三钙( $C_3A$ )、水化硫铝酸钙( $C_4AH_{13}$ )、单硫型硫铝酸钙( $C_4A\bar{S}H_{12}$ )反应生成体积膨胀的钙矾石( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ )结晶片状。





现有研究表明,上述 3 个化学反应生成钙矾石的体积膨胀率见表 1<sup>[7]</sup>。

表 1 生成钙矾石体积膨胀率

Tab. 1 Volume expansion ratios of  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$

水泥石中的组分	与硫酸盐反应生成物	膨胀率/%
$\text{C}_3\text{A}$	钙矾石	1.26
$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	钙矾石	0.48
$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$	钙矾石	0.52

考虑到混凝土原始孔隙填充需要消耗部分钙矾石,钙矾石生长所引起混凝土平均体积膨胀应变为

$$\epsilon_v = \sum_{i=1}^3 \beta_i \frac{V_i}{V} - f\varphi \quad (6)$$

式中: $\epsilon_v$  为混凝土平均膨胀体积应变; $V_i$  分别为  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ 、 $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  因化学反应而消耗掉的体积; $\beta_i$  为三者相应的体积膨胀率; $f$  为折减系数; $\varphi$  为混凝土总孔隙率。

可由式(7) 计算得到

$$\varphi = \max \left\{ f_c \frac{w/c - 0.39\alpha}{w/c + 0.32}, 0 \right\} \quad (7)$$

式中: $f_c$  为混凝土中水泥所占的体积分数; $\alpha$  为水泥水化程度, $\alpha = 1 - 0.5[(1 + 1.67t_s)^{-0.6} + (1 +$

$0.29t_s)^{-0.48}]$ ;  $w/c$  为水灰比; $t_s$  为水泥水化时间(s)。

根据钙矾石生长而产生的混凝土平均体积膨胀应变  $\epsilon_v$ , 可以计算出相应的平均线膨胀应变  $\epsilon$ ,  $\epsilon = \epsilon_v/3$ 。

1.4 膨胀内应力的计算

混凝土膨胀过程可以等效为单轴受拉的情况,根据混凝土单轴受拉下的本构关系(式 8),在已求膨胀线应变的基础上,可以计算出硫酸盐侵蚀混凝土后所产生的膨胀内应力<sup>[8]</sup>。

令  $x = \frac{\epsilon}{\epsilon_t}, y = \frac{\sigma}{f_t}$ , 其中  $\epsilon_t$ 、 $f_t$  分别为受拉的峰值应变和应力。

$$y = \begin{cases} 1.2x - 0.2x^6 & x \leqslant 1 \\ \frac{x}{0.312f_t^2(x-1)^{1.7} + x} & x > 1 \end{cases} \quad (8)$$

2 模型的主要参数及求解

一维模型均分为 40 个节点,利用 Fick 第二定律建立偏微分方程,应用有限差分的方法,通过 Matlab 软件进行迭代求解,计算模型的主要参数见表 2,其中部分参数借鉴文献[7]的取值。

表 2 计算模型的主要参数

Tab. 2 Main parameters for calculating model

参数	数值	参数	数值
模型厚度 $L/\text{mm}$	40	混凝土原始空隙率/%	8
疲劳加载应力水平 $S$	0.2、0.4、0.6	混凝土疲劳常数 $a_1$	1.07
硫酸根素态扩散系数 $D_{\text{e0}}$	$1.73 \times 10^{-10}$	混凝土疲劳常数 $b_1$	0.09
原始 $\text{C}_3\text{A}(7\%) / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	164.9	最初的石膏含量/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	66.1
未水化的 $\text{C}_3\text{A}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	44.9	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	377
水灰比	0.43、0.45、0.47	反应速率 $K/(\text{m}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1})$	$3.05 \times 10^{-8}$
第二阶段后残余应变/ $10^{-6}$	120	加载频率/ $(\text{次} \cdot \text{d}^{-1})$	100、300、500

3 计算结果分析

混凝土内部各点的膨胀内应力是位置和时间的函数,选取一维模型中点(第 20 个节点)作为研究位置,分析不同因素对模型该节点处膨胀内应力的影响;并假定钙矾石结晶膨胀的过程在瞬间完成,以及当膨胀内应力达到单轴极限抗拉强度时该节点处产生初始微裂纹。

3.1 应力水平

固定  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀浓度 30 mmol/L,水灰比为 0.47,交变荷载加载频率为 300 次/d,变换交变荷载最大应力水平。下页图 1 是应力水平为 0.2、0.4、0.6 时膨胀内应力随时间变化的曲线。从图 1 中可以看出,应力水平不同,膨胀内应力产生和达到单轴

极限抗拉强度的时间亦呈现不同程度的差异。应力水平越大,膨胀内应力出现时间越早,初始微裂纹产生亦越快。应力水平为 0.2 时,混凝土在交变荷载和硫酸盐腐蚀耦合作用下,模型中心节点在 117 d 后产生膨胀内应力,129 d 后膨胀内应力达到极限抗拉强度,此时该节点产生初始微裂纹;应力水平为 0.4 时,模型中心节点在 111 d 后出现膨胀内应力,122 d 即产生初始微裂纹;应力水平为 0.6 时,仅 104 d 就产生膨胀内应力,114 d 即产生初始微裂纹。应力水平从 0.2 变化到 0.4 和 0.6 时,相应的初始裂纹出现时间分别提前了 5.4% 和 11.6%,即随应力水平的提高,混凝土材料的疲劳损伤寿命在缩短。究其原因,主要是由于随应力水平的增加,在混凝土内部承受载荷的有效面积相等的条件下,有效应力

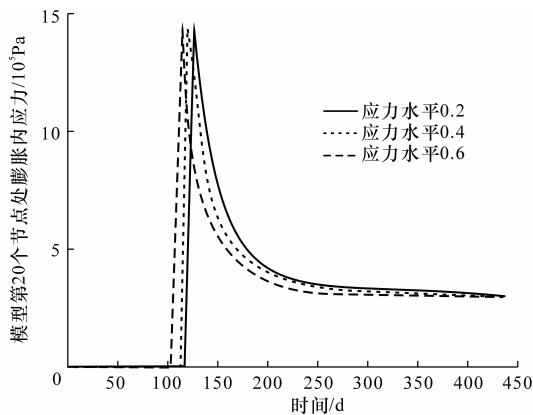


图1 不同应力水平对膨胀内应力的影响

Fig. 1 Influences of different stress levels on expansion internal stress

也伴随着增加,从而导致混凝土损伤逐渐累积,微裂纹产生,有效扩散系数增加,硫酸根离子扩散速率加快,从而加速了膨胀内应力的产生。

### 3.2 加载频率

固定  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀浓度 30 mmol/L, 水灰比为 0.47, 交变荷载最大应力水平为 300 次/d, 变换交变荷载加载频率。图 2 是不同加载频率作用下模型中心节点膨胀内应力随时间变化曲线。当加载频率为 100 次/d 时, 模型中心节点在腐蚀疲劳耦合作用第 122 d, 由于硫酸盐的侵入、钙矾石的生成, 钙矾石结晶膨胀填充混凝土材料原始孔隙后, 首先在混凝土内部产生局部膨胀内应力。当硫酸根离子在交变荷载等外部能量的驱动作用下, 不断侵入并生成钙矾石膨胀晶体, 膨胀内应力逐渐增大, 硫酸根离子的传输扩散到 135 d 时, 该节点的膨胀内应力已经达到极限抗拉强度, 此时该节点已经出现初始微裂纹。当交变荷载加载频率为 300 次/d 和 500 次/d 时, 膨胀内应力产生时间分别为 111 d 和 103 d, 该节点出现初始裂纹时间分别为 122 d 和 113 d。相比 100 次/d 的加载频率, 模型该节点处腐蚀疲劳寿命相应缩短了 9.6% 和 16.2%。由此可以看出, 随交变荷载加载频率的提高, 膨胀内应力出现时间以及膨胀内应力达到极限抗拉强度的时间也出现了不同程度的缩短, 从而加速了混凝土损伤破坏过程<sup>[9]</sup>。

### 3.3 外界硫酸盐浓度的影响

固定交变荷载最大应力水平为 0.4, 水灰比为 0.47, 交变荷载加载频率为 300 次/d, 在模型参数中设置不同的外界硫酸盐侵蚀浓度。图 3 是外界硫酸盐侵蚀浓度为 30、60、90 mmol/L 时膨胀内应力随时间变化曲线。随外界硫酸盐浓度的增加, 膨胀内应力出现时间从 112 d 缩短到 105 d、98 d, 膨胀内

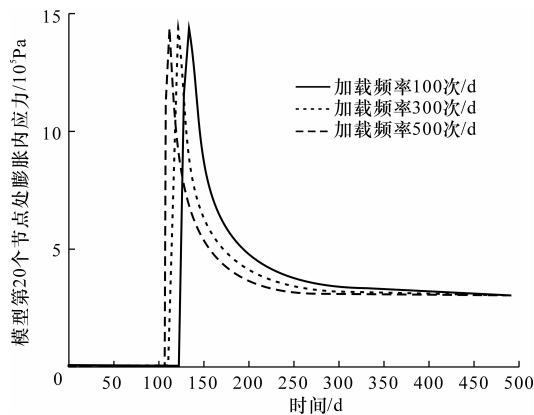


图2 不同加载频率对膨胀内应力的影响

Fig. 2 Influences of different loading frequencies on expansion internal stress

应力达到极限抗拉强度的时间也由 122 d 减少到 115 d、107 d。由此可以看出, 外界硫酸盐浓度的增加, 在扩散化学势的驱动下, 加速硫酸根离子的扩散速率, 从而改变了膨胀内应力的产生过程。

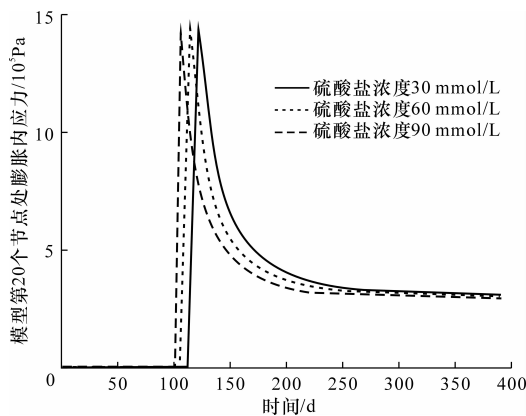


图3 不同外界硫酸盐浓度对膨胀内应力的影响

Fig. 3 Influences of different concentrations of external sulfate on expansion internal stress

### 3.4 水灰比的影响

固定交变荷载最大应力水平为 0.4, 外界硫酸盐浓度为 30 mmol/L, 交变荷载加载频率为 300 次/d, 在模型参数中设置不同的水灰比。下页图 4 是水灰比为 0.43、0.45、0.47 时膨胀内应力随时间变化曲线。由图 4 可知, 水灰比为 0.47 时膨胀内应力产生时间为 67 d, 膨胀内应力达到极限抗拉强度时间为 75 d; 水灰比为 0.45 和 0.43 时, 相应的时间分别为 86 d、95 d 和 111 d、122 d。随着混凝土水灰比的增加, 膨胀内应力出现时间产生提前现象, 0.45 和 0.47 水灰比时, 提前率分别达到 28.4% 和 65.7%。这种现象出现的原因主要是由于水灰比高, 水泥水化充分, 多余水分蒸发, 产生气孔, 使得混凝土孔隙率较

大,有效扩散系数相对较高,从而在一定程度上降低了混凝土材料抗硫酸盐腐蚀的能力。

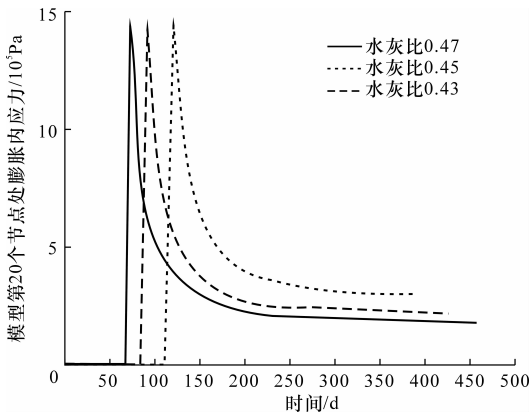


图 4 不同水灰比对膨胀内应力的影响

Fig. 4 Influences of different water—cement ratios on expansion internal stress

3.5 影响因素灰关联熵分析

灰色关联分析是一种分析系统影响因素主次的方法。选取交变荷载最大应力水平、加载频率、外界硫酸盐浓度和水灰比为自变量,腐蚀疲劳耦合作用下膨胀内应力达到极限抗拉强度的时间为应变量,进行灰关联熵分析。通过数学软件计算出各自变量因子的灰关联熵,计算结果为: $E_1=0.989$ (最大应力水平), $E_2=0.985$ (交变荷载加载频率), $E_3=0.986$ (外界硫酸盐浓度), $E_4=0.997$ (水灰比)。灰关联熵排序为: $E_4>E_1>E_3>E_2$ 。分析结果表明,对膨胀内应力影响最大的是水泥水灰比,其次是交变荷载最大应力水平,然后是外界硫酸盐浓度、交变荷载加载频率,如图 5 所示。因此,在腐蚀疲劳耦合作用的混凝土工况中,在满足其他条件前提下,尽量采用较低的水灰比,以提高混凝土的抗硫酸盐腐蚀能力,从而提高混凝土结构物的耐久性。

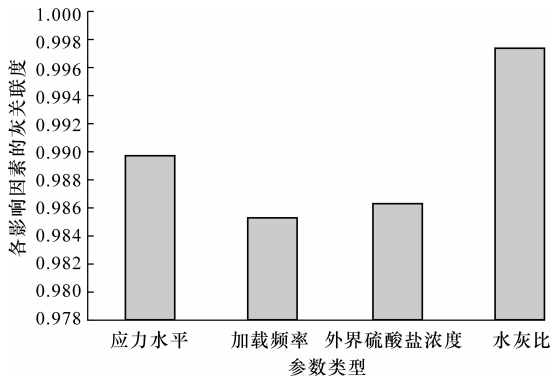


图 5 各影响因素的灰关联熵分析

Fig. 5 Analysis of gray relational entropy for each factor

4 结 语

(1)随交变荷载应力水平的增加,膨胀内应力产生以及达到极限抗拉强度的时间出现了不同程度的提前,与交变荷载应力水平为 0.2 时相比,应力水平为 0.4 和 0.6 时,膨胀内应力出现时间分别提前了 5.4%和 11.6%,说明荷载应力水平的增大加速了硫酸盐侵蚀速率和混凝土疲劳损伤过程,缩短了混凝土材料的剩余疲劳寿命。

(2)随着疲劳荷载加载频率的增加,不同程度的加快了膨胀内应力的产生过程,疲劳加载次数为 100 次/d时,膨胀内应力达到极限抗拉强度的时间是 135 d,而加载频率为 300 次/d 和 500 次/d 时,该过程缩短了 9.6%和 16.2%;并且膨胀内应力的产生过程,随着外界硫酸盐侵蚀浓度、水灰比的增加而明显加快。

(3)对各因素的灰关联熵计算分析表明,对膨胀内应力影响最大的是混凝土水灰比,其次是交变荷载最大应力水平,然后是外界硫酸盐浓度、交变荷载加载频率;在满足混凝土设计要求的前提下,应采用较低的水灰比,以提高混凝土结构物的耐久性。

参考文献:

References:

[ 1 ] Guo R D, Li Q B, Zhao S B, et al. Deterioration mechanisms of sulfate attack on concrete under alternate action[J]. Journal of Wuhan University of Technology; Materials Science, 2010, 25(2): 355-359.

[ 2 ] 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.

[ 3 ] Gospodinov P N. Numerical simulation of 3D sulfate ion diffusion and liquid push out of the material capillaries in cement composites[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 35(3): 520-526.

[ 4 ] 金祖权, 孙 伟, 张云升, 等. 混凝土在硫酸盐、氯盐溶液中的损伤过程[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 630-635.

JIN Zu-quan, SUN Wei, ZHANG Yun-sheng, et al. Damage of concrete in sulfate and chloride solution [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(5): 630-635. (in Chinese)