

海洋环境下混凝土中钢筋表面氯离子浓度的随机模型

吴 瑾 吴胜兴

(河海大学土木工程学院,江苏 南京 210098)

摘要 :分析了海洋环境下氯离子在混凝土中的传输机理及其随机扩散过程.将扩散系数作为随机数,混凝土表面氯离子浓度、保护层厚度作为随机变量,建立混凝土中钢筋表面氯离子浓度分布的随机模型.推导出钢筋表面氯离子浓度的均值和方差.算例结果表明,该模型的计算值较传统的 Fick 扩散定律更接近试验值,可用于预测海洋环境下混凝土中钢筋表面的氯离子浓度.

关键词 海洋环境 混凝土 钢筋表面 氯离子浓度 浓度扩散 随机模型

中图分类号 :TU375 ;TU511.3+2 ;P731.12 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-1980(2004)01-0038-04

氯离子引起的钢筋锈蚀是混凝土结构耐久性破坏的主要原因.对海洋环境中混凝土结构寿命预测或既有结构寿命评估时,必须估计混凝土中钢筋表面的氯离子浓度.国内外学者预测混凝土中氯离子浓度主要基于 Fick 第二定律, Funahashi^[1]根据当前混凝土中的氯离子浓度,应用差分方法绘出未来的氯离子浓度分布. Mangat 等^[2]通过扩散试验,研究了氯离子在混凝土中的扩散系数随时间变化的关系. Tumidajski 等^[3]用 Boltzmann-Matano 法推导出氯离子的扩散系数,发现氯离子扩散系数随时间、距离和浓度变化,通过试验得出氯离子扩散系数可以表达为 Boltzmann 变量的线性函数的结论. Dhir 等^[4]基于半无限介质中氯离子浓度表达为 Boltzmann 变量指数衰减函数的假定,提出了确定氯离子浓度分布的数学模型. Lang 等^[5]基于含有加速扩散项的 Fick 第二定律,考虑混凝土对氯离子的吸附作用,建立了氯离子浓度分布的数学模型. Onyejekwe 等^[6]考虑影响氯离子扩散系数的时间和温度因素,应用格林元素法建立了混凝土中氯离子扩散的数值方法.以上研究中均将影响氯离子分布的因素作为确定性参数,而没有考虑它们的随机性.本文用随机的方法研究氯离子在混凝土中的扩散过程,将扩散系数作为随机数,混凝土表面浓度、混凝土保护层厚度作为随机变量,建立海洋环境下混凝土中钢筋表面氯离子浓度的随机模型.

1 氯离子在混凝土中的传输机理

氯离子通过混凝土内部的孔隙和微裂缝从周围环境向混凝土内部传递.氯离子侵入混凝土的方式主要有以下几种: (a) 扩散作用:由于浓度的作用,氯离子从浓度高的地方向浓度低的地方转移; (b) 毛细管作用:氯离子向混凝土内部干燥的部分移动; (c) 渗透作用:在水压力作用下,氯离子向压力较低的方向移动; (d) 电化学迁移:氯离子向电位较高的方向移动.

氯离子的侵蚀是上述几种方式的共同作用,另外还受到氯离子与混凝土材料之间的化学结合、物理粘结、吸附等作用的影响.但对于特定的条件,其中的一种侵蚀方式是主要的.有的学者^[7~9]在氯离子向钢筋表面传输的模型研究中,对各种机理考虑比较全面,但由于模型中的一些参数很难确定,有些只能从定性上加以描述,用于实际工程还需进一步探讨.虽然氯离子在混凝土中的传输机理非常复杂,但是在许多情况下,扩散过程仍然被认为是最主要的传输方式之一.大量的检测结果表明,氯离子的传输过程可以认为是一个线性的扩散过程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中: C ——经时间 t 后距混凝土表面 x 处的氯离子浓度; D ——氯离子扩散系数; x ——距混凝土表面的

深度 ; t —— 扩散时间.

式(1)即为传统的 Fick 第二定律表达式. Fick 第二定律的解取决于问题的边界条件, 在稳定的使用环境(如海洋环境)中, 假定混凝土结构在经过相当长的使用时间后其表面的氯离子浓度恒定不变, 另外再假定混凝土结构相对于暴露表面为无限介质, 在任一时刻, 相对于暴露表面的无限处的氯离子浓度值为初始浓度(可假定为零), 那么相应的边界条件和初始条件为 $C(x, 0) = C_s, C(\infty, t) = 0, C(x, 0) = 0$, 从而解式(1)得

$$C(x, t) = C_s [1 - \operatorname{erf}(x / (2 \sqrt{Dt}))] \tag{2}$$

式中
$$\operatorname{erf}(x / (2 \sqrt{Dt})) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x / (2 \sqrt{Dt})} e^{-z^2} dz$$

2 氯离子在混凝土中的随机扩散

上述 Fick 第二定律描述的是一种稳定扩散过程, 假定扩散系数是常数, 在初始边界条件中假设表面浓度为常数. 许多研究者通过现场实测得到 C_s 及 $C(x, t_i)$ (t_i 时刻氯离子浓度), 通过曲线拟合得到扩散系数, 由此预测今后钢筋表面处的氯离子浓度 $C(x, t)$ 达到临界浓度 C_{cr} 的时间. 但事实上, 扩散系数、表面浓度及混凝土保护层厚度是变化的, 而且是随机的.

2.1 氯离子扩散系数

氯离子扩散系数是反映混凝土耐久性的一项重要指标, 它主要与混凝土组成、内部孔结构的数量和特征、水化程度有关. 由于混凝土内部骨料、孔隙、微裂缝的随机分布, 使得氯离子的扩散系数必然为一随机变量. 此外, 氯离子的扩散系数还与养护龄期、外界温度、掺和料的种类和数量有关, 本文主要考虑养护龄期的影响. Mangat^[2]根据试验结果, 提出扩散系数随时间变化规律可用指数函数表示:

$$D(t) = D_0 (t_0/t)^\alpha \tag{3}$$

式中: D_0 —— t_0 时刻氯离子的扩散系数, 由现场实测数据计算得到; t_0 ——相应于 D_0 的时间; α ——经验系数, 与水灰比 W/C 有关, $\alpha = 3(0.55 - W/C)$. 由式(1)和式(3)得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 (t_0/t)^\alpha \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{4}$$

解式(4)得

$$C(x, t) = C_s [1 - \operatorname{erf}(x / (2 \sqrt{D_0 t_0^\alpha t^{1-\alpha}} (1-\alpha)))] \tag{5}$$

2.2 混凝土表面的氯离子浓度

由式(5)可知, 其他条件不变时, 混凝土表面的氯离子浓度愈大, 扩散到钢筋表面的氯离子浓度也愈大, 钢筋愈容易发生锈蚀. 水下区氯离子来自海水, 浪溅区氯离子来自波浪, 海水的浪溅区是以某一规律进行的, 变化周期很短, 大气区氯离子来自海洋环境中氯离子的迁移, 虽然会受风力的影响, 但变化不大. 由于混凝土的离散性及量测误差的不确定性, 以至于混凝土表面的氯离子浓度实际为随机变量.

2.3 混凝土保护层厚度

由式(5)可知, 其他条件不变时, 混凝土保护层厚度愈大, 氯离子到达钢筋表面所需的时间就愈长, 钢筋愈不容易锈蚀, 混凝土耐久性愈好. 由于施工误差的影响, 并不是所有的钢筋都能够被准确地放到设计的位置, 因此混凝土保护层厚度也是一个随机变量. 由文献[10]可知, 混凝土保护层厚度分布服从正态分布.

3 海洋环境下混凝土中钢筋表面氯离子浓度的随机模型

由以上分析可知, 扩散系数 D 属于随机过程, 混凝土表面的氯离子浓度 C_s 及混凝土保护层厚度为随机变量, 则钢筋表面的氯离子浓度随机过程可表示为

$$C(x, t) = C_s [1 - \operatorname{erf}(x / (2 \sqrt{Dt}))] \tag{6}$$

式中
$$D = D_0 t_0^\alpha (1 - \alpha) \quad \operatorname{erf}(x / (2 \sqrt{Dt^{1-\alpha}})) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2 \sqrt{D t^{1-\alpha}}}} e^{-z^2} dz$$

将上式中的 e^{-z^2} 用麦克劳林级数展开并积分, 代入式(6)得钢筋表面氯离子浓度的随机过程表达式为

$$\alpha(x,t) = C_s \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i-1} \frac{1}{(2n-1)(n-1)!} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt^{1-\alpha}}} \right)^{2n-1} \right] \tag{7}$$

由数理统计知识推导^[11]得混凝土中钢筋表面氯离子浓度(近似一次项)均值为

$$\bar{\alpha}(x,t) = \bar{C}_s \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i-1} \frac{1}{(2n-1)(n-1)!} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{\bar{D}t^{1-\alpha}}} \right)^{2n-1} \right] \tag{8}$$

方差为

$$\begin{aligned} \text{Var}\alpha(x,t) = & \bar{C}_s^2 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i-1} \frac{1}{(2n-1)(n-1)!} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{\bar{D}t^{1-\alpha}}} \right)^{2n-1} \right]^2 \text{Var}C_s + \\ & \frac{\bar{C}_s^2}{\pi \bar{D} t^{1-\alpha}} \left[\text{Var}x + \frac{\bar{x}^2}{\bar{D}^2} \text{Var}D \right] \left[\sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i-1} \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{\bar{D}t^{1-\alpha}}} \right)^{2n-2} \right]^2 \end{aligned} \tag{9}$$

式中 $\bar{C}_s, \bar{D}, \bar{x}, \text{Var}C_s, \text{Var}D, \text{Var}x$ 分别为表面浓度、扩散系数及混凝土保护层厚度的均值和方差。

4 模型的验证

文献[3]试件为 75 mm × 75 mm × 300 mm, 水灰比 W/C = 0.40, 养护 28 d 后, 在含有氯离子的溶液中浸泡, 测得 3 个月、6 个月、12 个月、18 个月不同深度处氯离子浓度(均值)。由于文献[3]未给出氯离子浓度及混凝土保护层厚度的实测样本, 因此本例仅计算氯离子浓度均值, 而未计算其方差。本文模型式(8)计算结果、传统 Fick 定律式(2)计算结果及实测结果(第 1 组)见图 1。

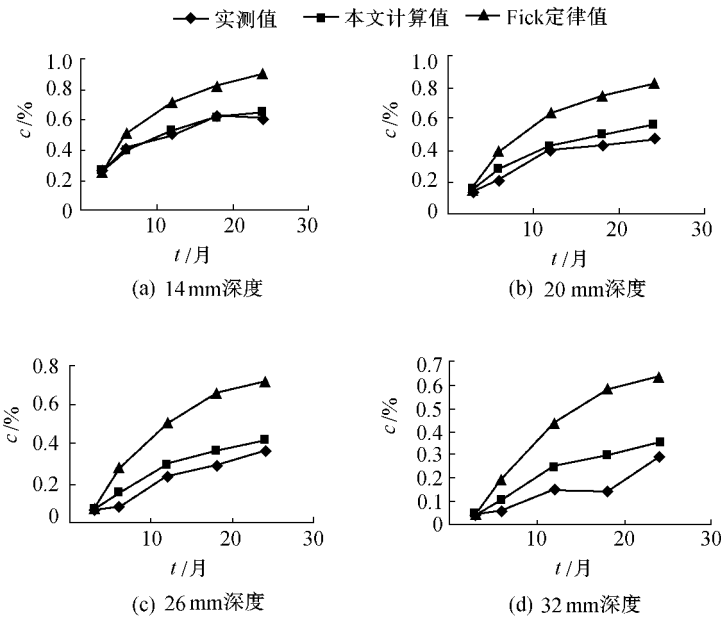


图 1 不同深度处的氯离子浓度

Fig.1 Chloride ion concentration at different depths

由图 1 看出:传统 Fick 定律计算出的氯离子浓度远大于实测值,而本文建立的随机模型计算的氯离子浓度较传统的 Fick 定律的计算值更接近实测结果。

5 结 语

通过分析氯离子在混凝土保护层中的随机扩散机理,将扩散系数作为随机数,混凝土表面氯离子浓度、保护层厚度作为随机变量,建立了混凝土中钢筋表面氯离子浓度分布的随机模型,推导出氯离子浓度均值和方差。算例结果表明,本文模型计算值较传统的 Fick 扩散定律计算值更接近实测结果,可用于预测海洋环境下混凝土中钢筋表面的氯离子浓度。

参考文献：

[1] FUNAHASHI M. Predicting corrosion-free service life of a concrete structure in a chloride environmen[J]. ACI Materials Journal ,1990 87 (6) 581—587.

[2] MANGAT P S , MOLLOY B T. Prediction of long term chloride concentration in concret[J]. Materials and Structures ,1994 ,27(7) : 338—346.

[3] TUMIDAJSKI P J , CHAN G W , FELDMAN R F , *et al.* Boltzmann-matano analysis of chloride diffusion[J]. Cement and Concrete Research ,1995 25(7) :1556—1566.

[4] DHIR R K JONES M R , NG S L. Prediction of total chloride content profile and concentration/time-dependent diffusion coefficients for concret[J]. Magazine of Concrete Research , 1998 50(1) 37—48.

[5] LANG M T , WANG K L , LANG C H. Service life prediction of reinforced concrete structures[J]. Cement and Concrete Research , 1999 , 29(9) :1411—1418.

[6] ONYEJEKWE O , REDDY N. A numerical approach to the study of chloride ion penetration into concrete[J]. Magazine of Concrete Research 2000 52(4) 243—250.

[7] SUBRAMANIAN E V , WHEAT H G. Depassivation time of steel reinforcement in a chloride environment—a one-dimensional solution [J]. Corrosion ,1989 45(1) 43—48.

[8] WEE H T , WONG S F , SWADDIWUDHIPONG S , *et al.* A prediction method for long-term chloride concentration profiles in hardened cement matrix material[J]. ACI Materials Journal ,1997 94(6) 907—912.

[9] CHATTERJI S. Transportation of ions through cement based materials , Part Ⅱ [J]. Cement and Concrete Research ,1994 24(6) :1010—1014.

[10] 沈在康. 混凝土结构设计新规范应用讲评 [M]. 北京 : 中国建筑工业出版社 ,1993. 17—32.

[11] 吴瑾. 海洋环境下钢筋混凝土结构锈裂损伤评估研究 [D]. 南京 : 河海大学 ,2003.

Stochastic model of chloride ion concentration at
steel-concrete interface in marine environment

WU Jin , WU Sheng-xing

(College of Civil Engineering , Hohai Univ. , Nanjing 210098 , China)

Abstract : The transportation mechanics and stochastic diffusion of chloride ions in concrete in the marine environment are analyzed. A stochastic model of the chloride ion concentration at steel-concrete interfaces is established with the chloride ion concentration at concrete surfaces and the thickness of concrete covers taken as random variables , and the chloride ion diffusion coefficient as a stochastic process. The mean value and variance of the chloride ion concentration at steel-concrete interfaces are obtained. The chloride ion concentration derived by this stochastic model shows better correlation with experimental data than that derived by the conventional Fick 's second law. So , the stochastic model can be used to predict the chloride ion concentration at the steel-concrete interface in the marine environment.

Key words : marine environment ; concrete ; steel-concrete interface ; chloride ion concentration ; concentration diffusion ; stochastic model