

文章编号:1671-8879(2017)06-0038-09

饱水混凝土氯离子侵蚀数值试验随机细观分析

胡大琳¹, 陈定市^{1,2}, 张立兴^{1,3}, 陈 峰¹

(1. 长安大学 旧桥检测与加固技术交通行业重点实验室, 陕西 西安 710064; 2. 中交第一公路勘察设计研究院有限公司, 陕西 西安 710061; 3. 陕西省交通规划设计研究院, 陕西 西安 710065)

摘 要:为研究饱水状态混凝土中氯离子侵蚀的规律,首先基于 Fick 第二定律,在前人研究的基础上推导出综合考虑混凝土劣化、荷载作用、混凝土对氯离子的结合作用、温度、混凝土内部相对湿度、氯离子扩散的时间依赖性、离子静电场作用和表面氯离子浓度影响的新扩散方程。然后针对氯离子侵蚀的随机性,建立混凝土随机细观模型,并将氯离子侵蚀宏观数值模型与混凝土随机细观模型融合,提出混凝土氯离子侵蚀的随机细观研究新方法。通过编制相应的 MATLAB 程序,可生成任意骨料含量并满足不同级配要求的随机混凝土试件,并编程序将 MATLAB 生成的 .fig 格式图形文件转换为通用的 .dxf 格式,以便于建立的模型可被有限元软件调用。最后,通过对 105 个混凝土随机试件进行氯离子侵蚀数值试验模拟,采用概率和数理统计的研究方法,总结出混凝土中氯离子侵蚀的一般规律。研究结果表明:细观层次上的物质传输浓度分布和数值上与宏观层次都有显著区别,氯离子在混凝土中的传输具有显著的随机性,相同骨料含量的混凝土试件在同一深度的氯离子含量是随机变量,骨料对氯离子传输具有显著的阻碍作用,骨料改变了氯离子在混凝土中的传输路径,氯离子分布在骨料周围有绕流现象,试件某一深度处的氯离子浓度近似服从正态分布。

关键词:桥梁工程;混凝土;数值试验;饱水状态;氯离子侵蚀;随机试件;正态分布

中图分类号:U444

文献标志码:A

Mesoscopic and stochastic analysis of chloride ion erosion in saturated concrete by numerical tests

HU Da-lin¹, CHEN Ding-shi^{1,2}, ZHANG Li-xing^{1,3}, CHEN Feng¹

(1. Key Laboratory of Bridge Detection & Reinforcement Technology of Ministry of Transport, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. CCCC First Highway Consultants Co., Ltd., Xi'an 710061, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Provincial Transport Planning Design and Research Institute, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: To study the law of chloride ion erosion in saturated state concrete, firstly, based on Fick's second law, the new diffusion equation was proposed on the basis of the former considering factors such as the deterioration of concrete, loading, effect of chloride binding capacity, temperature, relative humidity inside concrete, time dependence of chloride diffusion, effect of electrostatic field of ion and the new diffusion equation affecting the surface chloride concentration. Then aimed at the randomness of chloride erosion, a meso scale model of concrete was established, and the macro model of chloride erosion was combined with the mesoscopic stochastic concrete model, thus, a new method for the study of

收稿日期:2017-05-23

基金项目:交通运输部应用基础研究项目(2013 319 812 100);国家自然科学基金项目(51508027)

作者简介:胡大琳(1959-),男,陕西蓝田人,教授,工学博士,E-mail:dlhu@chd.edu.cn。

chloride ion erosion of concrete was proposed from stochastic and mesoscopic level. The corresponding software was programmed based on the platform of MATLAB, and stochastic concrete specimens could be generated with arbitrary aggregate content and meet different grading requirements. And the fig format graphics files generated by MATLAB could be converted into dxf format, so that the established stochastic concrete model could be called expediently by finite element softwares. Finally, the general law of chloride ion erosion in concrete was summarized with mathematical statistics and probability method by means of numerical tests of 105 stochastic concrete specimens. The results show that the material transport in meso level is strikingly different from the macro level both in concentration distribution and numerical value. The transmission of chloride ions in concrete has significant randomness. Chloride ions contents in concrete with the same aggregate content and depth are random variables. The transport of chloride ions is impeded remarkably by the aggregate. The transmission path of chloride ion in concrete is changed because of the aggregate. The chloride ions transfer around the aggregate. The distribution of chloride ions content in concrete at a certain depth approximately accords with the normal distribution. 2 tabs, 5 figs, 28 refs.

Key words: bridge engineering; concrete; numerical test; saturated state; chloride ion erosion; stochastic specimen; normal distribution

0 引言

混凝土结构耐久性问题涉及材料、物理、化学、数理统计与概率、力学、结构、气象与环境等多个领域,是一个复杂的系统工程。模型试验是目前应用最广泛的方法,然而少量的缩尺模型试验不能反应整个混凝土材料的全貌,而且耗费大量的人力、物力、财力。数值模拟试验是一种可重复操作、可视化、经济、高效、规模可控的研究手段,以模型试验为基础,以数值模拟试验为手段,采用大样本、大数据的处理方法进行耐久性研究更为高效。

混凝土中氯离子传输特性主要与混凝土特性、混凝土所处环境条件、混凝土应力状态有关。大量工程实践和既有试验结果表明,混凝土中氯离子的分布具有明显的随机性特征。混凝土耐久性研究建立的模型可分为确定型、随机型以及借助新兴学科和交叉学科建立的其他类型。目前关于氯离子传输的数值模型全部是确定型模型。理论上讲,由于混凝土骨料、微观结构的分布是随机的,因而碳化深度、侵蚀介质的浓度分布等均具有随机性,而混凝土结构所处的环境又具有时变性,因此,由确定型模型向随机型模型的发展是必然趋势。张玉敏等采用神经网络与响应面法相结合的结构可靠度分析方法,建立神经网络模型对海工混凝土结构进行耐久性评价,该模型能够拟合极限状态函数^[1];薛鹏飞等基于灰色关联和模糊识别理论,综合考虑专家经验和检测数据对混凝土结构耐久性进行评估^[2];杨则英等

融合模糊推理、神经网络、遗传算法3种理论,建立了自适应神经-模糊推理系统,评价了结构耐久性^[3]。这些模型均需要大量的经验数据积累才能得到逐步完善。

混凝土氯离子侵蚀的随机性主要是由骨料分布的随机性和环境时变性引起的,其影响因素众多,难以用一个理论公式全面表达,采用一般的解析模型不能从本质上解释混凝土氯离子侵蚀的随机性。从骨料分布的随机性角度而言,可通过建立不同尺度的随机骨料数值模型来体现。将混凝土氯离子侵蚀的宏观数值模型和随机细观混凝土模型融合,就能得到细观尺度的氯离子侵蚀模型。因此,本文分别建立饱水状态混凝土中多因素修正的氯离子传输模型、细观随机混凝土模型,基于COMSOL软件进行细观混凝土氯离子侵蚀数值模拟试验,在细观层次上研究饱水混凝土中氯离子传输规律。

1 饱水状态多因素修正氯离子传输模型

1.1 氯离子传输影响因素研究进展

(1)混凝土的劣化

长期暴露的混凝土结构在自然环境和材料自身特性共同作用下会逐渐劣化。这些劣化作用促使混凝土在使用过程中内部微裂纹等缺陷扩展,加速了氯离子在混凝土中的扩散。卫军等提出的劣化系数 f_d 取值如下^[4]

$$f_d=\begin{cases} \frac{1}{3}\left[1\,000\left(\frac{w}{c}\right)^2-1\,050\frac{w}{c}+287\right] & \frac{w}{c}\leqslant 0.5 \\ 4.0 & \frac{w}{c}>0.5 \end{cases} \quad (1)$$

式中： $\frac{w}{c}$ 为混凝土水灰比，其中， w 为用水量， c 为水泥用量。

(2) 荷载影响

应力对氯离子迁移的影响可以通过影响系数 f_θ 对扩散系数修正。施惠生等总结了大量资料得到的影响系数经验取值如表 1 所示^[5]。孟宪强等指出，荷载作用改变了混凝土内部微观结构，从而改变了氯离子传输路径，致使结构开裂后影响加剧，其在数值模拟时引入了表 1 中的修正系数^[6]。

表 1 应力和裂缝修正系数

Tab. 1 Correction coefficients of stress and crack

混凝土状态	修正系数 f_θ	
	拉应力	压应力
开 裂	1.2~1.3	1.0~1.1
未开裂	1.0~1.1	0.8~0.9

(3) 混凝土对氯离子的结合作用

1994 年 Nilsson 等给出了氯离子结合能力 R_b 的定义^[7]

$$R_b=\partial C_b/\partial C_f \quad (2)$$

式中： C_b 、 C_f 分别为结合氯离子和自由氯离子含量。

Tuutti 等指出，在自由氯离子浓度较低时，混凝土的氯离子吸附关系以线性吸附为主^[8-9]，即

$$C_b=\gamma C_f \quad (3)$$

将式(3)代入式(2)可得

$$\partial C_b/\partial C_f=\gamma \quad (4)$$

式中： γ 为混凝土对氯离子的线性吸附参数。

由于求解方便，多数学者都采用线性结合模型。但当氯离子浓度较高时，这种吸附表现为非线性，也有学者采用等温吸附曲线来描述这一过程，如 Freundlich、Langmuir、Jovanovic 等，其中 Langmuir 吸附等温线应用较多

$$R_b=\frac{\partial C_b}{\partial C_f}=\frac{\alpha(1+\beta C_f)-\beta\alpha C_f}{(1+\beta C_f)^2}=\frac{\alpha}{(1+\beta C_f)^2} \quad (5)$$

式中： α 、 β 为吸附参数。

为了便于方程的求解，一般将氯离子非线性吸附转化为线性吸附，引入非线性系数 λ ，即

$$\lambda=\frac{R_b}{R'}=\frac{\alpha}{R'(1+\beta C_f)^2} \quad (6)$$

式中： R' 为线性氯离子吸附能力。

Tang 等^[10]指出混凝土孔隙溶液中氯离子含量

低于 1.733 kg/m^3 时，Langmuir 非线性吸附能较好描述混凝土对氯离子的吸附。

Freundlich 吸附方程为

$$C_b=\alpha C_f^\beta \quad (7)$$

将式(7)代入式(2)可得

$$R_b=\partial C_b/\partial C_f=\alpha\beta C_f^{\beta-1} \quad (8)$$

文献[10]中指出，Freundlich 等温吸附方程在混凝土孔隙溶液氯离子浓度大于 0.355 kg/m^3 时效果较好。

(4) 温度影响

温度对混凝土中氯离子扩散性能的影响表现在多个方面：加速水分蒸发，促使混凝土表面孔隙率增大；加速水化，使混凝土内部孔隙率降低，渗透性降低；离子活性增强、运动加剧、扩散性能提升；改变混凝土的吸附热量。总体而言，温度升高一般使扩散系数显著增大。Life-365 采用的影响系数 f_T 为^[11]

$$f_T=e^{\frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)} \quad (9)$$

式中： U 为扩散过程的活化能； R 为摩尔气体常数； T_0 为参考温度，一般取 273.15 K ； T 为温度。

(5) 内部相对湿度

混凝土内部相对湿度和环境相对湿度有直接关系，但两者不同，混凝土内部相对湿度是时空的函数，不少学者将两者混淆是不合理的。Bazant 等在 1972 年提出了内部相对湿度对扩散系数的修正系数 $f_{R_{H_0}}$ ^[12-13]

$$f_{R_{H_0}}=\left[1+\frac{(1-R_{H_0})^4}{(1-R_{H_c})^4}\right]^{-1} \quad (10)$$

式中： R_{H_0} 为混凝土内部相对湿度； R_{H_c} 为临界相对湿度，一般取 75% 。

(6) 多种时间依赖性因素的变化

大量研究结果表明，氯离子在混凝土中的传输行为表现出较强的时间依赖性，扩散系数随时间的延长而降低。氯离子传输的这种时间依赖性是由多种因素引起的：①随着水化作用的进行，混凝土的孔隙结构逐渐密实；②孔隙结构中水泥胶体的膨胀、沉淀作用；③离子之间的相互作用；④氯离子自身的结合能力；⑤也不排除模型中某些时间依赖性因素的假定不完善。

混凝土表观扩散系数与暴露时间的关系为

$$D_{e,2}=D_{e,1}\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^m \quad (11)$$

式中： m 为时间衰减系数； $D_{e,i}$ 为暴露时间 t_i ($i=1, 2$) 时的表观扩散系数。

Life-365 中假定无论是否有掺合料的混凝土与

普通硅酸盐混凝土 28 d 龄期的氯离子扩散系数相同,但加入掺合料后时间衰减系数 m 将增大

$$m = 0.2 + 0.4 \left(\frac{F_A \%}{50 \%} + \frac{S_G \%}{70 \%} \right) \quad (12)$$

式中: $F_A \%$ 、 $S_G \%$ 分别为粉煤灰、矿渣占胶凝材料的质量分数。

Life-365、DuraCrete^[14]都考虑了胶凝材料组成的影响,但未考虑水胶比的影响,文献[15]中考虑了水灰比的影响,但没有考虑胶凝材料组成的影响,因此,其衰减系数取值均不完善。Schupack 等提出了更完善的计算方法^[16],但其未考虑暴露环境的影响,即

$$m = 0.8 - \frac{w}{c} + 0.4 \left(\frac{F_A \%}{50 \%} + \frac{S_G \%}{70 \%} \right) \quad (13)$$

(7) 离子静电场作用

基于 Fick 定律的氯离子传输模型是针对单一离子的纯粹扩散作用建立的,没考虑离子间静电场的相互作用。混凝土也是由固体、液体和气体组成的多相多孔介质体系,混凝土中的粒子体系及其相互作用关系复杂,因此,氯离子在传输过程中必然要和其他粒子(如阴离子)相互作用。 X_i 等在研究时引入了离子相互作用系数 f_{C_i} ^[17],即

$$f_{C_i} = 1 - k_{ion} C_{i1}^{\gamma_1} \quad (14)$$

式中: k_{ion} 为离子静电作用系数,文献[17]中饱水混凝土中氯离子传输时取 $k_{ion} = \sqrt{70}$; γ_1 为离子静电作用指数,文献[17]中取 $\gamma_1 = 0.5$ 。

(8) 表面氯离子浓度

表面氯离子浓度是氯离子向混凝土传输的主驱动力,其影响因素主要有环境氯离子浓度及其与混凝土的接触状况、混凝土胶凝材料类型、水胶比、孔隙率等。

已有研究表明,表面氯离子浓度值 C_s 是一个随时间变化的量。目前描述 C_s 随时间 t 的变化规律的模型主要有线性、平方根型、幂函数型、对数型和指数型等。赵羽习等对 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的试块开展浸泡试验研究,指出指数型模型拟合效果较好,即^[18]

$$C_s(t) = C_{s0} + C_{smax}(1 - e^{-rt}) \quad (15)$$

式中: $C_s(t)$ 为任意时刻的表面氯离子浓度(质量分数,下同); C_{s0} 为初始时刻的表面氯离子浓度; C_{smax} 为稳定后的表面氯离子浓度; r 为表征氯离子累积速率的系数。

1.2 多因素修正的氯离子扩散模型研究进展

随着对氯离子在混凝土中传输机理研究的深

入,也有研究者认识到传统的 Fick 定律不能准确描述氯离子在混凝土中的扩散行为,因此,提出了新的修正模型,主要有:

(1) 考虑扩散系数时间依赖性的 Mangat 模型

Mangat 等提出的模型为^[19]

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = D_i t^{-m} \frac{\partial^2 C_f}{\partial x^2} \quad (16)$$

式中: x 为距混凝土表面距离; D_i 为单位时间的有效氯离子扩散系数。

当边界条件和初始条件为 $C_f(x > 0, t = 0) = 0$, $C_f(x = 0, t > 0) = C_s$ 时的解析解为

$$C_f(x, t) = C_s \left[1 - \text{erf} \left(0.5x / \sqrt{\frac{D_i}{1-m} t^{1-m}} \right) \right] \quad (17)$$

式中: $\text{erf}(\cdot)$ 为误差函数。

该模型的缺点是 D_i 不可测。Thomas 等采用下式表示氯离子扩散系数和时间的关系^[20],其明确给出了以 t_0 时刻的扩散系数为参考,因而公式更加实用,即

$$D_t = D_0 \left(\frac{t_0}{t} \right)^m \quad (18)$$

式中: D_0 、 D_t 分别为 t_0 、 t 时刻的扩散系数。

(2) 考虑线性函数和幂函数边界条件的 Amey 模型

Amey 等考虑到表面氯离子浓度随时间变化的规律,分别提出了线性和幂函数的理论模型^[21]。

当 $C_f(x > 0, t = 0) = 0$, $C_f(x = 0, t > 0) = kt$ 时的解析解为

$$C_f(x, t) = kt \left\{ \left(1 + \frac{x^2}{2Dt} \right) \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right\} \quad (19)$$

式中: $\text{erfc}(\cdot)$ 为反误差函数, $\text{erfc}(\cdot) = 1 - \text{erf}(\cdot) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt$; u 为反误差函数的自变量; D 为有效扩散系数。

上述模型的实质是改变了模型的边界条件,即表面氯离子浓度,但根据 1.1 节可知,线性和幂函数的边界不如指数函数边界合理。

(3) 考虑指数函数边界条件的 Kassir 模型

Kassir 等^[22]根据试验得到氯离子表面浓度随时间变化符合指数函数形式(指数函数),当 $C_f(x > 0, t = 0) = 0$, $C_f(x = 0, t > 0) = C_s^0(1 - e^{-rt})$ 时解析解为

$$C_f(x, t) = C_s^0 \left\{ 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) - \frac{1}{2} e^{-rt} \right\}$$

$$\left[e^{-x^2} \left(-\frac{1}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} - (-rt)^{\frac{1}{2}} \right) + e^{x^2} \left(-\frac{1}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} + (-rt)^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (20)$$

上述模型的实质也是改变了边界条件表面氯离子浓度,但相比于 Amey 模型,该模型更合理。

(4) Mejlbro 模型

由 Mejlbro 提出了基于养护系数、环境系数和材料系数对扩散系数进行修正的模型^[23],即

$$C_i(x, t) = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{K_e K_c K_m D_0 t_0^m t^{1-m}}} \right) \right] \quad (21)$$

式中: K_e 为环境影响系数; K_c 为养护影响系数; K_m 为材料影响系数。

DuraCrete 文件详细列出了这些参数的取值。该模型考虑了时间依赖性、材料和环境等因素对氯离子扩散性能的影响。但是,该模型仍有不足:①表达式分母中没有 $1-m$ 项,这在数学推导过程中存在积分问题,理论上讲不通;②没有考虑混凝土对氯离子的结合作用;③模型的参数难以合理确定;④模型中考虑的时间衰减系数 m 与养护系数 K_c (主要与龄期有关)可能存在重复问题。

(5) 多因素修正模型

余红发等在总结前人研究的基础上,提出了针对扩散系数多因素修正的传输模型^[24]

$$C_i = C_0 + (C_s - C_0) [1 -$$

$$\operatorname{erf} \left(x / \left(2 \sqrt{\frac{f_d D_0 T t_0^m}{(1+R)(1-m) T_0}} e^q \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) t^{1-m} \right) \right) \quad (22)$$

式中: q 为活化常数,其值与水灰比有关。

综上可知,氯离子在混凝土中的扩散渗透作用主要取决于 3 个方面的因素:

(1) 混凝土特性,包括扩散性能、氯离子结合能力、内部初始氯离子浓度和扩散性能的劣化效应。

(2) 暴露条件,包括环境氯离子浓度、环境温度、环境湿度和暴露部位等。

(3) 使用条件,构件类别(受弯构件、受压构件、受拉构件等)、荷载种类(静载、动载、疲劳荷载等)、应力状态(拉应力、压应力)等。

本文中将有有效扩散系数 D 表达为各影响系数的线性乘积,得到 D 的修正模型为

$$D = D_{\text{ref}} f_R f_t f_T f_d f_\theta f_{R_{H_0}} f_{C_i} \quad (23)$$

将式(23)代入 Fick 第二扩散定律方程 $\frac{\partial C_i}{\partial t} =$

$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$ 中,在边界条件和初条件为 $C_i(x > 0,$

$x=0) = C_0, C_i(x=0, t > 0) = C_s$ 时的解析解为

$$C_i(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \cdot$$

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_{\text{ref}} f_R f_T f_d f_\theta f_{R_{H_0}} f_{C_i} t_0^m / (1-m)}} \right) \quad (24)$$

式中: D_{ref} 为参考时间为 t_{ref} 时对应的氯离子扩散系数; f_R 为氯离子结合能力影响系数, $f_R = \frac{1}{1+R}$, 参数 R 建议采用下列取值方法

$$R = \begin{cases} \frac{\alpha}{(1+\beta C_i)^2} & C_i \leq 1.733 \text{ kg/m}^3 \\ \alpha \beta C_i^{\beta-1} & C_i > 1.733 \text{ kg/m}^3 \end{cases} \quad (25)$$

式中: f_t 为时间衰减系数, $f_t = \left(\frac{t_{\text{ref}}}{t} \right)$ 。

建议按照 $m = 0.8 - \frac{\omega}{c} + 0.4 \left(\frac{F_A \%}{50 \%} + \frac{S_G \%}{70 \%} \right)$ 取值,

且建议使用指数型衰减模型描述 C_s 随时间的变化。

2 细观随机混凝土模型

前文已经较全面地建立了混凝土结构在饱和状态下的氯离子传输数值模型,该模型是在宏观条件下建立的数值模型,尚未考虑随机性,为了建立混凝土在细观尺度的氯离子侵蚀模型,需研究混凝土骨料随机生成模型。

假定混凝土是由骨料和水泥砂浆组成的两相复合材料,借助 Monte Carlo 方法,在空间上确定骨料的几何位置,然后根据骨料的级配要求和几何形态,基于 MATLAB 平台模拟骨料结构,从而建立随机混凝土骨料模型,并将 MATLAB 所生成的 .fig 格式图形文件转化为 .dxf 格式,通过 AutoCAD 实现随机模型与有限元软件的无缝对接。随机骨料的生成和投放算法详见文献^[25]。

3 饱水状态混凝土中氯离子传输的细观分析

考虑材料组成的非匀质特性,采用细观尺度方法开展侵蚀介质传输过程研究是混凝土耐久性研究的新方法,目前相关研究报道较少。第 1 节介绍了氯离子在混凝土中的传输研究的相关进展,但多基于宏观匀质混凝土材料展开,并没有从细观尺度出发研究物质的传输过程。由于实际上混凝土材料组成的复杂性,对于多因素耦合的复杂环境条件下混凝土的侵蚀问题,采用宏观匀质假定不够精确,从细观尺度研究物质的传输是更有效的方法^[26]。本文

基于混凝土结构的细观层次模型,在上文建立的宏观数值模型基础上,进行多因素耦合作用下水分及氯离子在混凝土中的传输过程、分布规律及其对混凝土的侵蚀作用研究。一般认为细观混凝土由砂浆、粗骨料及二者界面过渡区组成,把砂浆和骨料假定为各向同性,如图 1 所示,两者界面过渡区的范围约为 $50\text{ }\mu\text{m}$,实际计算中通常取 $0.05\sim0.5\text{ mm}$ ^[27]。

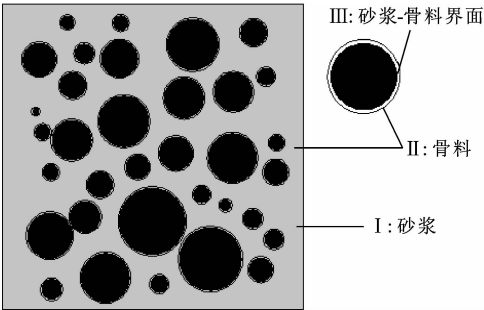
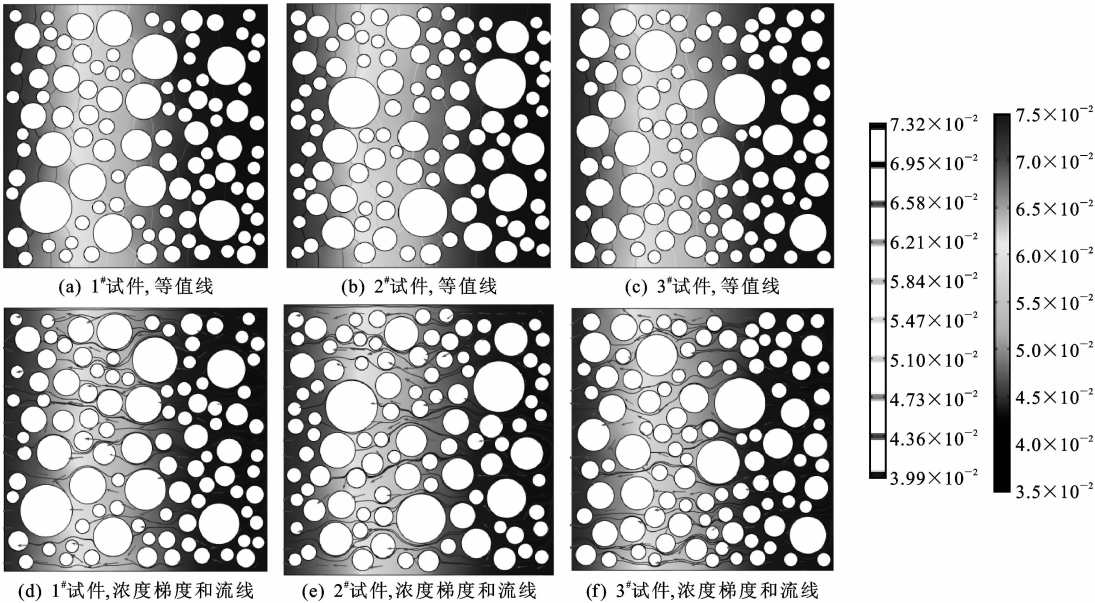


图 1 混凝土细观模型
Fig. 1 Mesoscopic concrete model

利用随机细观混凝土模型可更有效地描述水分、氯离子的传输过程,有利于从细观层次解释其变化规律。对混凝土中的物质传输问题,可根据实际情况在不同组成部分采用不同的扩散系数。骨料的渗透性差,可将其扩散系数设置为 0。骨料砂浆界面的扩散系数则取决于界面层的厚度和孔隙结构,根据文献[28]中的研究可知,界面过渡区的氯离子扩散系数约为砂浆的 5~10 倍。

3.1 传输特性

为了研究氯离子在混凝土中的传输,随机生成 3 个长、宽、高均为 100 mm 的混凝土细观模型,其编号为 1[#]、2[#]、3[#],体积分数均为 48%,然后计算其在饱水状态混凝土中氯离子的传输。计算时,以随机试块左下角为坐标原点、水平向为 x 轴、竖向为 y 轴,建立平面直角坐标系,将 $x=0$ 位置为侵蚀面,取氯离子扩散系数 $D_{\text{Cl}}=2\times10^{-11}\text{ m}^2/\text{s}$,表面氯离子浓度 $C_s=0.075\%$ 。计算结果如图 2、图 3 所示。



单位: %

图 2 随机试件氯离子浓度计算结果($t=10$ 年)
Fig. 2 Calculation results of chloride ion concentration in random specimens (t is 10 years)

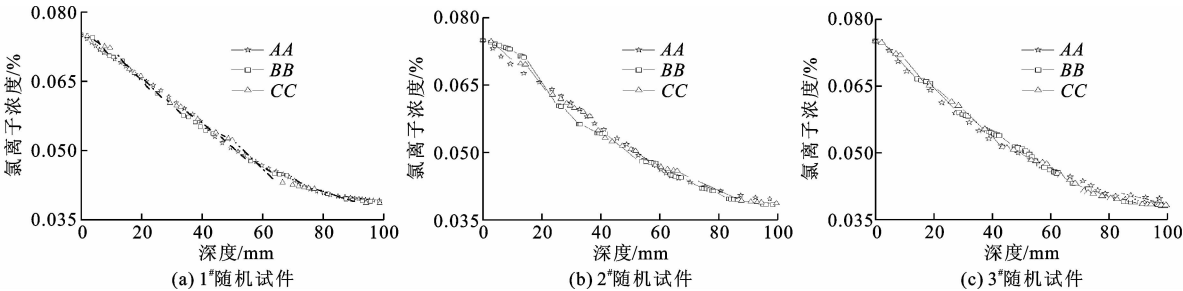


图 3 随机试件不同位置氯离子浓度分布($t=10$ 年)
Fig. 3 Distributions of chloride concentration in different locations of random specimens (t is 10 years)

由图 2(a)~图 2(c)可以看出,同一深度处氯离子浓度等值线不是直线,即氯离子含量并不相同,这与宏观匀质混凝土有显著区别。由于同一深度处氯离子浓度不同,造成了某点与其周围点浓度差,因此,氯离子浓度梯度的方向不再是单一方向,而是与传播方向有一定的倾斜角度,如图 2(d)~图 2(f)所示。同时还可以看出,氯离子在传播过程中遇到骨料后会绕流,因此流线也不是直的;由于骨料的非渗透性,骨料对氯离子的传输有明显阻碍作用,氯离子传输路径复杂。综合比较图 2 可以发现,3 个随机试件尽管体积分数相同,但是由于其空间和粒径分布的随机性,使得其在同一位置处的氯离子浓度和浓度梯度也不同,也即表现出随机性特点,这包括 2 个方面:同一深度处的氯离子含量不同;同一深度处同一点氯离子含量也不同。

为了更直观地显示氯离子含量分布的随机性,沿着随机试件的不同部位(y 分别为 100、75、50 mm)画 3 条水平截线(AA、BB、CC),研究 3 条截线上同一时间的氯离子含量分布,如图 3 所示。由于截线 AA 所处的位置在混凝土边缘,这些位置没有骨料,因而可以近似认为 AA 截线的位置和宏观匀质混凝土类似。

由图 3 可见,3 个随机试件的 3 条截线上的氯离子分布并不完全重合,不仅表现在不同试件上的波动性,即使同一试件的 3 条截线上的浓度分布也表现出一定的波动性。如 2[#] 试件在深度 40 mm 处 AA、BB、CC 截线上的氯离子浓度分别为 0.055 5%、0.054 3%和 0.053 9%,BB 和 CC 上浓度分别比 AA 低 2.2%和 2.9%;而 1[#] 试件相同位置氯离子浓度分别为 0.055 9%、0.054 78%、0.053 8%,3[#] 试件则分别为 0.052 7%、0.054 3%、0.051 2%。

3.2 传输的随机性

为了进一步分析骨料随机分布对氯离子含量分布的影响,采用第 2 节所建立的随机骨料模型生成 105 个骨料体积率接近 50%的混凝土试件,分别计算其在相同条件下暴露 5 年后的氯离子浓度分布,然后采用统计学方法分析其随机性特征。

图 4 为试件在 $x=45$ mm 处截线上的氯离子浓度分布,可见,同一深度处不同位置的氯离子含量为 0.039 29%~0.035 35%,表现出一定的随机性特征。图 5 为 105 个随机混凝土试件在 $x=45$ mm 处氯离子浓度的计算结果。可见,由于骨料的随机分布,即使在同一构件的同一深度处氯离子含量也有显著区别,这与宏观匀质混凝土的计算结果有很大区别。

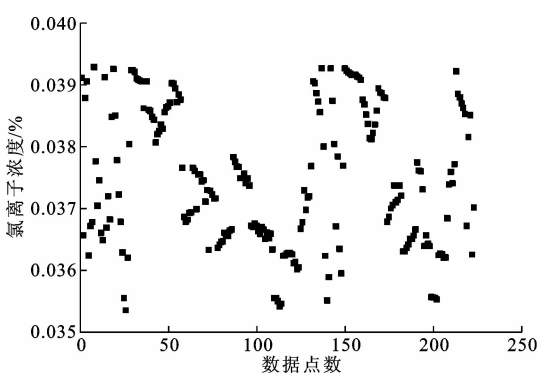


图 4 某随机试件某一深度氯离子含量分布($t=5$ 年)

Fig. 4 Distribution of chloride ion in a certain depth of a random specimen (t is 5 years)

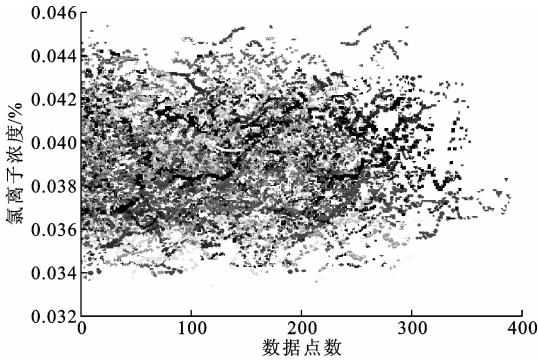


图 5 105 个随机试件氯离子含量分布计算结果($t=5$ 年)

Fig. 5 Calculation results of chloride ion content of 105 random specimens (t is 5 years)

为了进一步分析这种随机性,将这 105 个随机混凝土试件的计算结果进行统计分析。在同一截线上的氯离子浓度平均值样本数据点数 $n=105$,将其值按升序排列后按等间隔分为 9 组,由频数直方图可以认为某一点的氯离子浓度值服从正态分布,即 $X \sim N(\mu, \sigma^2)$,统计得到均值 $\mu=0.039\ 085\ 3$,标准差 $\sigma=0.001\ 665\ 0$ 。同理,假定氯离子浓度服从对数正态分布,则 $\ln(X)$ 的均值 λ 和标准差 ξ 分别为 $-3.242\ 772\ 6$ 、 $0.042\ 579\ 8$ 。

采用 χ^2 拟合优度检验法对上述概率分布进行假设检验。将每组的频数记为 f_j ,区间概率为 p_j , $j=1,2,\dots,9$,如下页表 2 所示。以正态分布 $X \sim N(0.039\ 085\ 3, 0.001\ 665\ 0^2)$ 为例,对于某一区间 $D(0.036\ 137\ 0, 0.037\ 065\ 9]$,区间概率为: $p_2 = p(0.036\ 137\ 0 < X \leq 0.037\ 065\ 9) = F_1(0.037\ 065\ 9) - F_1(0.036\ 137\ 0) = 0.074\ 290\ 4$

建立上述分布时,由于给出了 2 个参数的估计值,因此自由度为 6。显著性水平取为 0.05,则有 $\chi_{0.05}^2(6) = 12.591\ 6$ 。由表 2 可知, $\sum_{j=1}^9 \frac{(f_j - np_{j1})^2}{np_{j1}} =$

5.291 824 0 < $\chi^2_{0.05}(6)$ 。

同理,对于对数正态分布有

$$\sum_{j=1}^9 \frac{(f_J - np_{J2})^2}{np_{J2}} = 4.878\ 235\ 0 < \chi^2_{0.05}(6)$$

故接受原假设,即认为氯离子浓度分布服从正态分布或者对数正态分布,其中对数正态分布拟合效果更优。

表 2 χ^2 拟合优度检验
Tab. 2 Goodness-of-fit tests with χ^2

J	f_J	理论频率 p_{J1}	理论频率 p_{J2}	理论频数 np_{J1}	理论频数 np_{J2}	正态分布 $(f_J - np_{J1})^2 (np_{J1})^{-1}$	对数正态分布 $(f_J - np_{J2})^2 (np_{J2})^{-1}$
1	4	0.038 302 5	0.034 077 7	4.021 765 4	3.578 160 8	0.000 117 8	0.049 731 8
2	6	0.074 290 4	0.075 657 6	7.800 487 3	7.944 049 0	0.415 583 6	0.475 743 1
3	16	0.110 052 3	0.114 373 3	11.555 493 2	12.009 195 6	1.709 458 9	1.326 193 7
4	17	0.146 841 9	0.151 204 1	15.418 400 6	15.876 426 7	0.162 238 4	0.079 515 2
5	23	0.255 460 6	0.255 663 9	26.823 366 6	26.844 709 5	0.544 977 5	0.550 640 8
6	17	0.178 543 9	0.173 385 1	18.747 108 8	18.205 434 3	0.162 819 2	0.079 815 3
7	10	0.107 070 8	0.103 165 3	11.242 436 4	10.832 359 6	0.137 305 5	0.063 958 6
8	8	0.046 911 9	0.046 048 2	4.925 748 2	4.835 065 4	1.918 698 2	2.071 701 3
9	4	0.029 827 5	0.030 809 0	3.131 892 2	3.234 941 4	0.240 624 9	0.180 935 2
合计					5.291 824 0	4.878 235 0	

4 结 语

(1)细观层次,物质传输在试件同一深度处的氯离子含量不同,不同构件同一深度同一点也不同。

(2)物质传输在骨料周围有显著的绕流现象,由于骨料的影响,物质传输路径和浓度梯度方向具有复杂性。

(3)绕流现象使得侵蚀介质浓度在骨料周围有集聚效应,2个骨料距离越近这种集聚效应越明显。

(4)侵蚀介质氯离子在混凝土中分布具有随机性,通过对 105 个混凝土随机细观试件进行氯离子侵蚀试验,对某一深度处的氯离子浓度进行统计分析,结果表明氯离子浓度分布可以用正态分布或对数正态分布描述。

(5)本文模型是针对饱水混凝土的,对于非饱水状态混凝土氯离子分布需进一步开展研究。

参考文献:

References:

[1] 张玉敏,王铁成. 基于 BP 网络响应面的海水侵蚀混凝土强度可靠性分析和耐久性评价[J]. 工业建筑, 2002,32(2):12-14,18.
ZHANG Yu-min, WANG Tie-cheng. The reliability analysis and durability assessment of strength of concrete corroded by seawater based on BP-ANN and response surface method[J]. Industrial Construction, 2002,32 (2):12-14,18.
[2] 薛鹏飞,项贻强. 基于灰色关联度和模糊识别的混凝

土结构耐久性评估[J]. 混凝土,2009,39(2):14-16.
XUE Peng-fei, XIANG Yi-qiang. Concrete structure durability assessment based on grey relative degree & fuzzy recognition[J]. Concrete,2009,39(2):14-16.
[3] 杨则英,黄承逵,曲建波. 基于自适应神经-模糊推理系统和遗传算法的桥梁耐久性评估[J]. 土木工程学报,2006,39(2):16-19.
YANG Ze-ying, HUANG Cheng-kui, QU Jian-bo. Durability evaluation of bridges based on an fis and genetic algorithms[J]. China Civil Engineering Journal, 2006,39(2):16-19.
[4] 卫 军,桂志华,王艺霖. 混凝土中钢筋锈蚀速率的预测模型[J]. 武汉理工大学学报,2005,27(6):45-47.
WEI Jun, GUI Zhi-hua, WANG Yi-lin. Modeling on predicting steel corrosion rate in concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27 (6): 45-47.
[5] 施惠生,王 琼. 海工混凝土使用寿命预测研究[J]. 建筑材料学报,2004,7(2):161-167.
SHI Hui-sheng, WANG Qiong. Research of service life prediction of marine concrete[J]. Journal of Building Materials,2004,7(2):161-167.
[6] 孟宪强,王显利,王凯英. 海洋环境混凝土中氯离子浓度预测的多系数扩散方程[J]. 武汉大学学报:工学版,2007,40(3):57-60.
MENG Xian-qiang, WANG Xian-li, WANG Kai-ying. A multi-coefficient diffusion equation for predicting chloride ions concentration of concrete in marine environment[J]. Engineering Journal of Wuhan University,2007,40(3):57-60.

- [7] NILSSON L O, MASSAT M, TANG L. Effect of non-linear chloride binding on the prediction of chloride penetration into concrete structures[J]. Special Publication, 1994, 145: 469-486.
- [8] TUUTTI K. Corrosion of steel in concrete[R]. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Institute, 1982.
- [9] ARYA C, NEWMAN J B. An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete[J]. Materials and Structures, 1990, 23(5): 319-330.
- [10] TANG L, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. Cement & Concrete Research, 1993, 23(93): 247-253.
- [11] 金伟良, 袁迎署, 卫 军, 等. 氯盐环境下混凝土结构耐久性理论与设计方法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
JIN Wei-liang, YUAN Ying-shu, WEI Jun, et al. Durability theory and design method for concrete structures under chloride attack [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [12] BAŽANT Z P, NAJJAR L J. Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete[J]. Materials and Structures, 1972, 5(1): 3-20.
- [13] SAETTA A V, SCOTTA R V, VITALIANI R V. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete[J]. ACI Material Journal, 1993, 90(5): 441-451.
- [14] BE 95—1347, General guidelines for durability design and redesign[S].
- [15] STEINAR H. Assessment and prediction of service life for marine structures; A tool for performance based requirement[M]. Berlin: World Publishing Corporation, 1999: 8-17.
- [16] SCHUPACK M, SUAREZ M G. Some recent corrosion embrittlement failures of prestressing systems in the United States[J]. PCI Journal, 1982, 27(2): 38-55.
- [17] XI Y, BAŽANT Z P. Modeling chloride penetration in saturated concrete[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1999, 11(1): 58-65.
- [18] 赵羽习, 王传坤, 金伟良, 等. 混凝土表面氯离子浓度时变规律试验研究[J]. 土木建筑与环境工程, 2010, 32(3): 8-13.
ZHAO Yu-xi, WANG Chuan-kun, JIN Wei-liang, et al. Experimental analysis on time-dependent law of surface chloride ion concentration of concrete [J]. Journal of Civil, Architectural & Environment Engineering, 2010, 32(3): 8-13.
- [19] MANGAT P S, LIMBACHIYA M C. Effect of initial curing on chloride diffusion in concrete repair materials[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9): 1475-1485.
- [20] THOMAS M, BAMFORTH P B. Modelling chloride diffusion in concrete; Effect of fly ash and slag[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(4): 487-495.
- [21] AMEY S L, JOHNSON D A, MILTENBERGER M A, et al. Predicting the service life of concrete marine structures; An environmental methodology[J]. Structural Journal, 1998, 95(2): 205-214.
- [22] KASSIR M K, GHOSN M. Chloride-induced corrosion of reinforced concrete bridge decks[J]. Cement and Concrete Research, 2002, 32(1): 139-143.
- [23] MEJLBRO L. The complete solution of Fick's second law of diffusion with time-dependent diffusion coefficient and surface concentration[M]//Cementa AB. Cement. Danderyd: Cementa AB, 1996: 127-158.
- [24] 余红发, 孙 伟, 麻海燕, 等. 混凝土在多重因素作用下的氯离子扩散方程[J]. 建筑材料学报, 2002, 5(3): 240-247.
YU Hong-fa, SUN Wei, MA Hai-yan, et al. Diffusion equations of chloride ion in concrete under the combined action of durability factors[J]. Journal of Building Materials, 2002, 5(3): 240-247.
- [25] 胡大琳, 张立兴, 陈定市. 二维细观随机混凝土模型的建立和应用[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2017, 37(3): 53-63.
HU Da-lin, ZHANG Li-xing, CHEN Ding-shi. Establishment and application of 2D mesoscopic stochastic concrete model[J]. Journal of Chang'an University: Nature Science Edition, 2017, 37(3): 53-63.
- [26] WANG L C, UEDA T. Mesoscale modeling of water penetration into concrete by capillary absorption[J]. Ocean Engineering, 2011, 38(4): 519-528.
- [27] 何 锐, 嵇绍华, 黄平明, 等. 粗骨料/浆体界面性能对混凝土力学性能影响的数值模拟[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2015, 35(2): 31-37.
HE Rui, JI Shao-hua, HUANG Ping-ming, et al. Numerical simulation of interface transition zone between mortar and aggregates on the mechanics properties of concrete[J]. Journal of Chang'an University: Nature Science Edition, 2015, 35(2): 31-37.
- [28] 孙国文, 孙 伟, 张云升, 等. 预测氯离子在水泥基复合材料中有效扩散系数[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2011, 41(2): 376-381.
SUN Guo-wen, SUN Wei, ZHANG Yun-sheng, et al. Predicting effective chloride ion diffusion coefficient in cement-based composite materials [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2011, 41(2): 376-381.