文章编号：0253-374X(2025)09-1343-08

DOI：10.11908/j.issn.0253-374x.24130

混凝土中氯离子扩散过程的概率密度演化

吕筱菲[1]，李　杰[1,2]

（1. 同济大学 土木工程学院，上海 200092；2. 同济大学 土木工程防灾减灾全国重点实验室，上海 200092）

摘要：混凝土在氯盐环境中的氯离子扩散为一随机过程，因此采用具有随机扩散系数的Fick第二定律描述该过程。通过求解关于该过程的广义概率密度演化方程，给出了在给定边界条件下的氯离子浓度概率密度函数解析解。以氯离子扩散系数服从对数正态分布为例，通过数值求解广义概率密度演化方程，验证解析解的正确性。结果表明，氯离子扩散过程是非稳态的时空随机场，氯离子浓度分布的概率密度及变异程度不仅取决于扩散系数的随机性，还与扩散过程的发展阶段有关。

关键词：混凝土；氯离子扩散；Fick第二定律；广义概率密度演化方程；随机扩散系数

中图分类号：TU528.01　　**文献标志码**：A

Probability Density Evolution of Chloride Ion Diffusion Process in Concrete

LÜ Xiaofei[1], *LI Jie*[1,2]

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The diffusion of chloride ions in concrete is a stochastic process. In this paper, the Fick's second law with random diffusion coefficient is adopted to describe the process. The analytical solution of the probability density function (PDF) of the chloride ion concentration under given boundary conditions is presented by solving the generalized probability density evolution equation (GDEE) about the chloride ion diffusion process. Taking the chloride ion diffusion coefficient obeying a lognormal distribution as an example, the correctness of the analytical solution is confirmed by numerically solving GDEE. It is shown that: the chloride ion diffusion process is a non-stationary spatio-temporal random field; the probability density and variability of the chloride ion concentration distribution not only depend on the stochasticity of the diffusion coefficient, but also are related to the developmental stage of the diffusion process.

Keywords: concrete; chloride ion diffusion; Fick's second law; generalized probability density evolution equation; stochastic diffusion coefficient

对于处在海洋环境中的混凝土结构，氯离子的侵蚀会引发钢筋锈蚀、混凝土保护层开裂、剥落等一系列问题，影响结构的正常使用，甚至引起结构提前失效[1]。若将结构寿命定义为保护层深度处的氯离子浓度达到发生钢筋点蚀的阈值浓度所需的时间，则混凝土内氯离子的浓度分布可以作为结构耐久性寿命预测的依据[2-3]。

一般认为，氯离子在混凝土中的传输以扩散过程为主。19世纪中叶，Fick第二定律建立了物质浓度与扩散时间、扩散系数的联系，此后被广泛应用于包括混凝土中氯离子扩散在内的各类扩散问题研究[4-6]。事实上，由于混凝土材料组成、内部微观缺陷等固有不确定性的存在，混凝土中的氯离子扩散过程本质上属于随机过程，因此在混凝土内不同位置处的氯离子浓度分布必然存在时间和空间上的随机性。为研究扩散系数随机性对氯离子扩散过程的影响，前人已经进行了一些研究工作。Jiang等[7]、杨绿峰等[8]分别采用蒙特卡罗随机边界元法、摄动随机有限元法，在矩层次上预测了混凝土中氯离子浓度时空分布的均值和方差；Nogueira等[9]则以钢筋腐蚀起始时间作为极限状态函数，采用一次可靠度分析方法研究了钢筋混凝土结构的失效概率。从概率密度意义上考察氯离子随机扩散，Lounis等[10]研究了既定服役年限下钢筋深度处的氯离子浓度概率密

收稿日期：2024-04-09
基金项目：国家自然科学基金(51538010)
第一作者：吕筱菲，博士生，主要研究方向为混凝土随机损伤力学。E-mail：lvxiaofei0302@tongji.edu.cn
通信作者：李　杰，教授，博士生导师，工学博士，主要研究方向为混凝土随机损伤力学、随机动力系统分析与生命线程抗灾。E-mail：lijie@tongji.edu.cn

论文拓展介绍

度,并基于此预测了钢筋锈蚀时间的概率分布;Bojórquez等[11]进一步讨论了钢筋锈蚀随机性对结构抗震可靠度的影响;叶新一等[12]在考虑氯离子扩散系数变异性的情况下,分析了混凝土锈胀裂缝的萌生、发展过程;Wu等[13]研究了氯离子分布的时空变异性对混凝土保护层剥落以及结构失效等破坏的影响。然而,上述概率密度层次的研究均基于蒙特卡罗随机抽样模拟方法。不同的是,谢肖礼等[14]则基于Li等[15]提出的概率密度演化理论对扩散系数服从正态分布的情况进行了分析。该研究对误差函数的反函数进行了近似,但未能给出氯离子浓度概率密度函数的显式表达,难以直接应用。

本文旨在从解析的角度研究给定边界条件下混凝土中氯离子扩散过程及时空分布规律。从Fick第二定律出发,结合广义概率密度演化方程(GDEE)给出了混凝土中氯离子扩散浓度的概率密度函数解析解。通过与广义概率密度演化方程数值解对比,证实了所提出解析解的正确性。最后,对氯离子扩散过程的随机特性进行了分析。侵蚀环境下,混凝土中的氯离子浓度具有显著的时空变异性。

1 概率守恒原理与广义概率密度演化方程

根据概率守恒原理的随机事件描述,在一个保守随机系统中,对于同一随机事件,由随机源所决定的概率测度在数学与物理变换中守恒[15-17]。以$\boldsymbol{Y}$表示系统状态,并引入系统状态演化参数τ。在经历微小时间增量dτ后,系统状态由$\boldsymbol{Y}(\tau)$演化为$\boldsymbol{Y}(\tau+\mathrm{d}\tau)$,$\boldsymbol{Y}(\tau)$在$\tau$时刻所属的区域$\Omega_\tau$内演化为$(\tau+\mathrm{d}\tau)$时刻所属的区域$\Omega_{\tau+\mathrm{d}\tau}$,且在由具体物理规律所决定的系统状态演化过程中,概率测度不发生变化,即:

$$\Pr\{\boldsymbol{Y}(\tau+\mathrm{d}\tau)\in\Omega_{\tau+\mathrm{d}\tau}\}=\Pr\{\boldsymbol{Y}(\tau)\in\Omega_\tau\} \tag{1}$$

式中,$\Pr\{\boldsymbol{Y}(\tau)\in\Omega_\tau\}$表示系统状态$\{\boldsymbol{Y}(\tau)\in\Omega_\tau\}$发生的概率。

若系统状态$\boldsymbol{Y}$是随机变量$\boldsymbol{\Theta}$的函数,且随机变量$\boldsymbol{\Theta}$不随时间变化,则在由$\boldsymbol{Y}$和$\boldsymbol{\Theta}$张成的联合概率空间中,概率守恒原理同样成立,即:

$$\Pr\{[\boldsymbol{Y}(\tau+\mathrm{d}\tau),\boldsymbol{\Theta}]\in\Omega_{\tau+\mathrm{d}\tau}\times\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}\}=\Pr\{[\boldsymbol{Y}(\tau),\boldsymbol{\Theta}]\in\Omega_\tau\times\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}\} \tag{2}$$

式中:$\Omega_\tau\times\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}$为$\tau$时刻$\boldsymbol{Y}$与$\boldsymbol{\Theta}$所在的值域;×表示$\Omega_\tau$与$\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}$共同张成的概率空间。

应用散度定理,并考虑到$\Omega_\tau\times\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}$的任意性,可导出如下广义概率密度演化方程[16]:

$$\frac{\partial p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta},\tau)}{\partial\tau}+\sum_{l=1}^{m}\dot{Y}_l(\boldsymbol{\theta},\tau)\frac{\partial p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta},\tau)}{\partial y_l}=0 \tag{3}$$

式中:$p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(\boldsymbol{y},\boldsymbol{\theta},\tau)$为$\tau$时刻$(\boldsymbol{Y},\boldsymbol{\Theta})$的联合概率分布密度函数;$m$为状态变量$\boldsymbol{Y}$的维数;$\dot{Y}_l$为系统状态$Y_l$在单位时间内的变化率;$\boldsymbol{y}$为系统状态变量$\boldsymbol{Y}$的实现值;$\boldsymbol{\theta}$为系统状态变量$\boldsymbol{\Theta}$的实现值。

当仅考察某一具体物理量Y时,式(3)退化为一维偏微分方程

$$\frac{\partial p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(y,\boldsymbol{\theta},\tau)}{\partial\tau}+\dot{Y}(\boldsymbol{\theta},\tau)\frac{\partial p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(y,\boldsymbol{\theta},\tau)}{\partial y}=0 \tag{4}$$

在求得$p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(y,\boldsymbol{\theta},\tau)$的解答后,将其在基本随机变量$\boldsymbol{\Theta}$的空间$\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}$上积分,即可获得物理量$Y$的概率密度函数

$$p_Y(y,\tau)=\int_{\Omega_{\boldsymbol{\Theta}}}p_{\boldsymbol{Y}\boldsymbol{\Theta}}(y,\boldsymbol{\theta},\tau)\mathrm{d}\boldsymbol{\theta} \tag{5}$$

广义概率密度演化方程揭示了随机性在物理系统中的传播规律,可以定量表述系统概率密度在物理规律驱动下的演化特征,给出所关心物理量的精确概率密度解答。对于混凝土中氯离子的随机扩散问题,广义概率密度演化方程同样具有天然的适用性。

2 混凝土中的氯离子扩散及其概率密度解析解

2.1 Fick定律与基本求解方程

氯离子在混凝土中的非稳态扩散行为可以采用Fick第二定律描述[18]。对于一维扩散问题,当扩散系数为不随时间、空间位置变化的常数时,Fick第二定律可以表述为

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{6}$$

式中:C为混凝土内的氯离子浓度;t为混凝土暴露于氯离子环境中的时间;x为氯离子向混凝土内部扩散的深度;D为混凝土中的氯离子扩散系数。

事实上,由于骨料分布不均匀、微孔隙、微裂缝等缺陷的存在,因此混凝土中的氯离子扩散系数D为一随机变量。将扩散系数D记为Θ,则氯离子浓度C可以写为关于随机变量Θ的函数,即$C=C(\Theta,x,t)$。显然,关于氯离子浓度C的广义概率密度演化方程为

$$\frac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial t}+\dot{C}(\theta,x,t)\frac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial c}=0 \tag{7}$$

式中，c为氯离子浓度C的实现值。

初始条件为

$$p_{C\Theta}(c,\theta,x,t_0)=\delta(c-C(\theta,x,t_0))p_{\Theta}(\theta) \tag{8}$$

式中：$C(\theta,x,t_0)$为氯离子浓度在t_0时刻的确定性初始值；$\delta(\cdot)$为Dirac delta函数。

至此，扩散方程(6)、概率密度演化方程(7)以及概率密度演化方程的初始条件式(8)共同构成了描述氯离子非稳态随机扩散行为的基本方程组，即：

$$\begin{cases}\dfrac{\partial C(\Theta,x,t)}{\partial t}=\Theta\dfrac{\partial^2 C(\Theta,x,t)}{\partial x^2}\\ \dfrac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial t}+\dot{C}(\theta,x,t)\dfrac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial c}=0\\ p_{C\Theta}(c,\theta,x,t_0)=\delta(c-C(\theta,x,t_0))p_{\Theta}(\theta)\end{cases} \tag{9}$$

采用概率密度演化方程描述氯离子的随机扩散行为，可以清晰地揭示随机系统中概率密度的演化过程决定于系统物理状态变化$\dot{C}(\theta,x,t)$这一本质。

2.2　扩散方程解答

给定如下初始条件和边界条件：

$$\begin{cases}C(\Theta,x,0)=C_0\\ C(\Theta,0,t)=C_s,C(\Theta,\infty,t)=C_0\end{cases} \tag{10}$$

于是，可由Laplace变换[19]求得扩散方程式(6)的解析解为

$$C(\Theta,x,t)=C_0+(C_s-C_0)\cdot\left[1-\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\Theta t}}\right)\right] \tag{11}$$

式(10)、(11)中：C_0为混凝土内氯离子初始浓度；C_s为混凝土表面氯离子浓度；erf(·)为误差函数，$\mathrm{erf}(z)=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z \mathrm{e}^{-y^2}\mathrm{d}y$。

相应地，氯离子浓度的变化率为

$$\dot{C}(\Theta,x,t)=\frac{\partial C(\Theta,x,t)}{\partial t}=\frac{(C_s-C_0)x}{2\sqrt{\pi\Theta t^3}}\exp\left(-\frac{x^2}{4\Theta t}\right) \tag{12}$$

2.3　概率密度解答

获得扩散方程的解答后，进一步采用特征线法[16]，将偏微分方程式(7)转换为沿着特征线的常微分方程求解。引入参数η，并定义如下参数方程：

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\eta}=1\\ \dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}\eta}=\dot{C}(\theta,x,t)\end{cases} \tag{13}$$

对式(7)作关于η的变量替换，并考虑式(13)，可得

$$\frac{\mathrm{d}p_{C\Theta}(c(\eta),\theta,x,t(\eta))}{\mathrm{d}\eta}=\frac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial t}+\dot{C}(\theta,x,t)\frac{\partial p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)}{\partial c}=0 \tag{14}$$

显然，式(13)定义了c–t平面内的一个曲线族，沿着这族曲线，偏微分方程式(7)变为常微分方程式(14)，于是称这类曲线为特征线[16]。式(14)表明，沿着特征线式(13)，氯离子浓度概率密度守恒。这里，蕴含了概率守恒原理的随机事件描述。进一步结合初始条件式(8)，即可给出式(7)的解答为

$$p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)=\delta(c-C(\theta,x,t))p_{\Theta}(\theta) \tag{15}$$

对式(15)关于随机变量Θ积分，可得到氯离子浓度的概率密度函数为

$$p_C(c,x,t)=\int_{\Omega_\Theta}p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)\mathrm{d}\theta=\int_{\Omega_\theta}\delta(c-C(\theta,x,t))p_{\Theta}(\theta)\mathrm{d}\theta \tag{16}$$

注意到式(16)实为涉及复合函数的Dirac delta函数积分。记

$$y=\varphi(\theta;x,t)=C(\theta,x,t) \tag{17}$$

式中，$\varphi(\theta;x,t)$为给定时间空间坐标(x,t)下由θ到C的映射。

解出$\varphi^{-1}(y;x,t)$，即：

$$\theta=\varphi^{-1}(y;x,t)=\frac{x^2}{4t}\left[1\Big/\mathrm{erf}^{-1}\left(\frac{C_s-y}{C_s-C_0}\right)\right]^2 \tag{18}$$

由此，可将式(16)中积分变量转化为y，即：

$$p_C(c,x,t)=\int_{\Omega_y}|J|\delta(c-y)p_{\Theta}(\varphi^{-1}(y;x,t))\mathrm{d}y \tag{19}$$

式中，$|J|$为Jacobi量。$|J|$可表述为

$$|J|=\left|\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}y}\right|=\left|\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\theta}\right|^{-1} \tag{20}$$

显然，由式(17)有

$$|J|=\left\{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left\{C_0+(C_s-C_0)\left[1-\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\theta t}}\right)\right]\right\}\right\}^{-1}=\frac{\sqrt{4\pi\theta^3 t}}{x(C_s-C_0)}\exp\left(\frac{x^2}{4\theta t}\right)=$$

$$\frac{\sqrt{4\pi\left[\varphi^{-1}(y;x,t)\right]^3 t}}{x(C_s-C_0)}\exp\left[\frac{x^2}{4\varphi^{-1}(y;x,t)t}\right] \tag{21}$$

将式(21)代入式(19),即给出氯离子浓度C的概率密度随时间演化过程的解析解为

$$p_C(c,x,t)=|J|_{y=c}p_\Theta(\varphi^{-1}(c;x,t))=\frac{\sqrt{4\pi\theta_c^3 t}}{x(C_s-C_0)}\exp\left(\frac{x^2}{4\theta_c t}\right)p_\Theta(\theta_c) \tag{22}$$

p_Θ的解析表达可根据扩散系数具体服从的概率分布模型确定。θ_c为浓度c的函数,可由下式确定:

$$\theta_c=\varphi^{-1}(c;x,t)=\frac{x^2}{4t}\left[1\Big/\mathrm{erf}^{-1}\left(\frac{C_s-c}{C_s-C_0}\right)\right]^2 \tag{23}$$

相关文献研究表明[10,13,20-21],氯离子扩散系数可视为一服从对数正态分布的随机变量,即$\ln\Theta\sim N(\mu,\sigma^2)$,其概率密度函数为

$$p_\Theta(\theta)=\frac{1}{\theta\sqrt{2\pi}\,\sigma}\exp\left[-\frac{(\ln\theta-\mu)^2}{2\sigma^2}\right],\theta>0 \tag{24}$$

结合式(22)~(24),即可得到在对数正态分布条件下混凝土中氯离子浓度C的概率密度随时间演化过程的解析解为

$$p_C(c,x,t)=\frac{\sqrt{4\pi\theta_c^3 t}}{x(C_s-C_0)}\exp\left(\frac{x^2}{4\theta_c t}\right)\frac{1}{\theta_c\sqrt{2\pi}\,\sigma}\exp\left[-\frac{(\ln\theta_c-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]=\frac{\sqrt{2\theta_c t}}{\sigma x(C_s-C_0)}\exp\left[\frac{x^2}{4\theta_c t}-\frac{(\ln\theta_c-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{25}$$

3 数值分析

为验证上述概率密度解析解的正确性,具体研究混凝土中氯离子浓度的时空分布特征,分别采用广义概率密度演化方程解析解和数值解2种方法分析给定边界条件和初始条件下的氯离子浓度概率密度演化过程。

3.1 广义概率密度演化方程数值解

数值求解广义概率密度演化方程的步骤如下(以一维问题为例):

(1)对[0,1]均匀剖分,取各子域中点进行概率反变换,作为随机变量Θ的代表点$\theta_q(q=1,2,\cdots,n)$。

(2)对于每一代表点θ_q,由扩散过程的物理方程解析解式(11)给出浓度随时间的变化率$\dot{C}(\theta_q,x,t)$(见式(12))。

(3)将式(12)代入式(7),采用有限差分法的总变差不增格式(total variation diminishing,TVD)数值求解广义概率密度演化方程[17],给出联合概率密度解答$p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)$。

(4)对$p_{C\Theta}(c,\theta,x,t)$关于$\theta$作数值积分,得到氯离子浓度的概率密度解答$p_C(c,x,t)$。

3.2 解答的正确性互证

分别采用上述解析解和数值解法,对混凝土中的氯离子一维扩散过程进行分析。根据文献[20]中的氯离子侵蚀实测数据(法国圣纳泽尔市某滨海煤炭码头),氯离子扩散过程所涉及的各项参数取值见表1。

表1 氯离子扩散过程计算参数取值

Tab.1 Values of calculation parameters for chloride ion diffusion process analysis

参数	符号	取值
氯离子扩散系数均值/($m^2\cdot s^{-1}$)	μ_D	1.37×10^{-12}
氯离子扩散系数方差/($m^4\cdot s^{-2}$)	σ_D	7.19×10^{-25}
表面氯离子质量浓度/($kg\cdot m^{-3}$)	C_s	20.816 3
混凝土内氯离子初始质量浓度/($kg\cdot m^{-3}$)	C_0	2.495 5

如图1、2所示,由广义概率密度演化方程解析解(见式(25))给出了$x=10$ mm和$x=20$ mm处典型时刻的氯离子质量浓度概率密度函数和分布函数;同时,采用360个剖分子域对广义概率密度演化方程进行数值求解,并与解析解给出的结果进行对比。显然,数值解与解析解吻合良好。

引入KL散度(Kullback-Leibler divergence)量化广义概率密度演化方程数值解与解析解所求得的概率密度函数之间的误差[22]:

$$D_{KL}(r\|q)=\int r(x)\ln\frac{r(x)}{q(x)}\mathrm{d}x \tag{26}$$

式中:r为概率密度函数的解析解;q为概率密度函数的数值解。

KL散度越小,表明数值解与解析解之间的差异越小。不同剖分子域数下氯离子浓度概率密度函数数值解与解析解之间的KL散度如图3所示,剖分子域数分别取90、180和360时的KL散度见表2。可见,随着剖分子域数的增加,KL散度减小,即:数值解的精度随着剖分子域数的增加不断逼近解析解。这事实上说明了:①上述解析解的正确性;②解析解

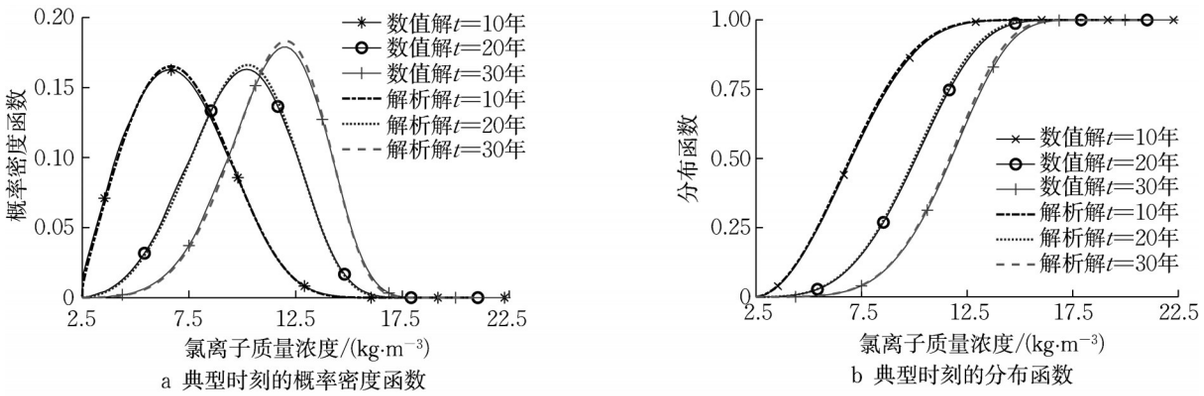


图1　x=10 mm处的氯离子质量浓度概率密度函数与分布函数

Fig.1　Probability density function and cumulative distribution function of chloride ion concentration at x= 10 mm

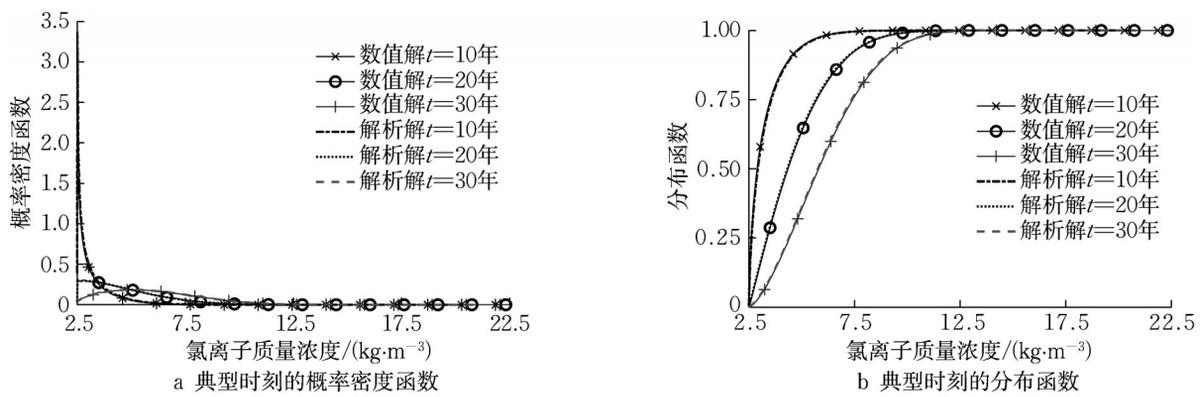


图2　x=20 mm处的氯离子质量浓度概率密度函数与分布函数

Fig.2　Probability density function and cumulative distribution function of chloride ion concentration at x= 20 mm

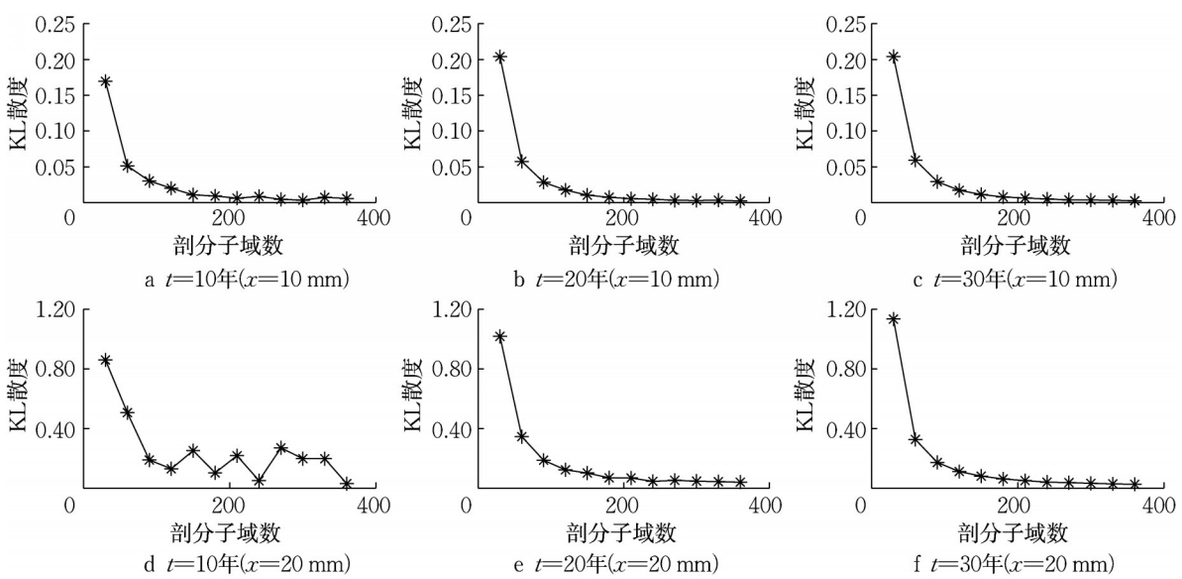


图3　KL散度–剖分子域数关系

Fig.3　Relationship between KL divergence and the number of subdomains

可以为数值解提供算法正确性验证依据。这在数值解法研究中具有重要价值。

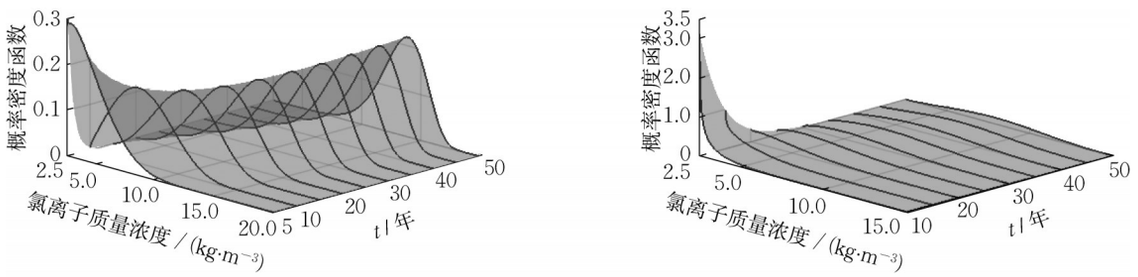
3.3 氯离子扩散过程分析

分别从概率密度演化和矩演化的角度,对一维扩散过程中氯离子浓度的时空分布特征进行分析。图4所示为x=10 mm和x=20 mm处的氯离子质量浓度概率密度演化曲面。可以发现,在扩散初期,氯离子浓度概率密度曲线的峰值保持在初始浓度2.495 5 kg·m^{-3}附近;随着扩散时间的增长,概率密度函数曲线峰值对应的浓度逐渐增大。这一时滞特性在深层区域(x=20 mm)表现得更为显著(见图4b)。

表2 氯离子浓度概率密度函数数值解与解析解的KL散度

Tab.2 KL divergence of numerical and analytical solutions for probability density function of chloride ion concentration

x/mm	剖分子域数	KL散度		
		t=10年	t=20年	t=30年
10	90	0.030 3	0.028 5	0.029 3
	180	0.009 2	0.007 5	0.007 9
	360	0.005 8	0.002 2	0.002 6
20	90	0.188 8	0.187 4	0.172 4
	180	0.102 8	0.069 2	0.061 6
	360	0.030 2	0.040 2	0.025 9

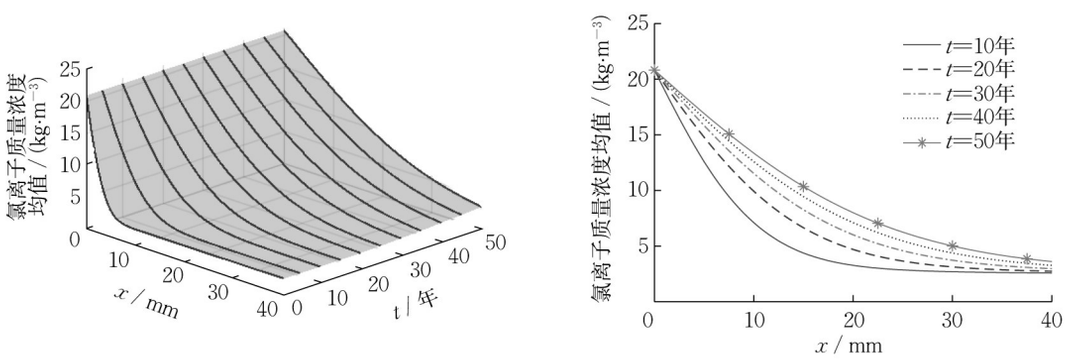


a 概率密度演化曲面(x=10 mm) b 概率密度演化曲面(x=20 mm)

图4 氯离子质量浓度概率密度演化曲面

Fig.4 Probability density evolution surface of chloride ion concentration

进一步地,考察氯离子质量浓度的均值随时间的演化过程,如图5所示。可见,在同一时刻,随着深度的增加,氯离子质量浓度均值逐渐降低;在同一深度,随着扩散时间的增加,氯离子质量浓度均值增大。这反映了随着扩散的进行氯离子由高浓度区域(表层)向低浓度区域(内部)扩散且逐渐累积的特性。

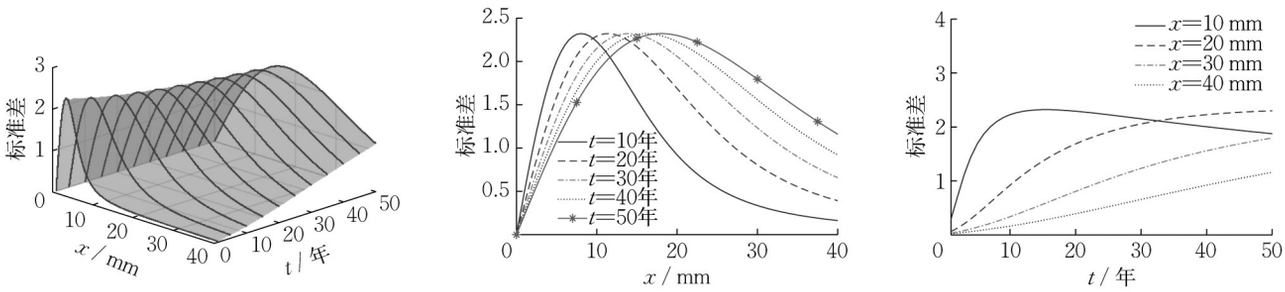


a 质量浓度均值演化曲面 b 典型时刻的质量浓度均值

图5 氯离子质量浓度均值演化过程

Fig.5 Evolution process of the mean value of chloride ion concentration

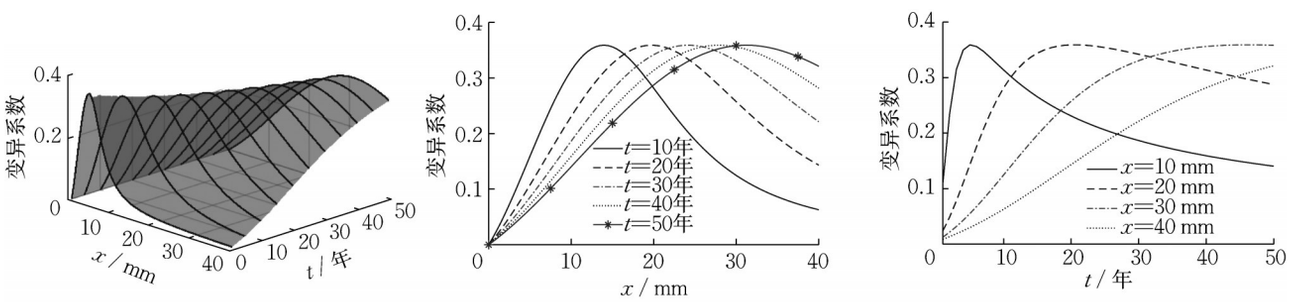
图6、7分别反映了氯离子浓度标准差和变异系数的演化过程。显然,在同一时刻,随着深度的增加,氯离子浓度的变异性先增加后减小。这表明,在浅层范围内,氯离子浓度分布的变异性将随深度的增加而增大;在深层范围内,氯离子浓度变异性随深度的增加而减小。在同一深度,随着时间的增加,氯离子浓度的变异性同样呈现先增加后下降的趋势,且深层处的氯离子浓度变异性随时间的变化较为缓慢。这一现象说明,即使在一维扩散条件下,氯离子扩散过程也是一个非稳态过程。事实上,这一特征从前述图4、5中也可以看到。氯离子扩散过程是一具有时空变异的、非稳态的随机过程,这一特征在混凝土结构耐久性研究与寿命预测中应该引起高度重视。



a 标准差演化曲面　　b 典型时刻的标准差　　c 典型深度的标准差

图6　氯离子浓度标准差演化过过程

Fig.6　Evolution process of the standard deviation of chloride ion concentration



a 变异系数演化曲面　　b 典型时刻的变异系数　　c 典型深度的变异系数

图7　氯离子浓度变异系数演化过程

Fig.7　Evolution process of the coefficient of variation of chloride ion concentration

4　结语

对于海洋环境，混凝土中氯离子扩散过程的非稳态特征对结构耐久性研究具有重要价值。本文针对一维扩散问题，在扩散系数为随机变量的情况下给出了与Fick第二定律描述的氯离子浓度相关的广义概率密度演化方程解析解。通过将广义概率密度演化方程数值解与本文所提出的解析解进行对比，验证了解析解的正确性。通过分析一维扩散过程的概率密度演化特征可以发现，混凝土中氯离子扩散过程是一具有显著时空变异性的非稳态时空随机场。氯离子浓度的均值随时间增加、随深度减小，氯离子浓度变异系数随深度和时间的增加呈现先增加后减小的趋势。这反映了氯离子浓度的变异性一方面受到扩散系数随机性的影响，另一方面也与扩散过程的发展程度密切相关。同时，本文给出了氯离子浓度概率密度解答的精确形式，为研究由氯离子侵蚀引发的钢筋混凝土结构耐久性问题提供了便捷有效的工具。

作者贡献声明：

吕筱菲：公式推导，数值计算，论文撰写。

李　杰：提出研究方向，审阅、修改论文。

参考文献：

[1] 金伟良. 混凝土结构耐久性[M]. 2版. 北京：科学出版社，2014.
JIN Weiliang. Durability of concrete structures [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2014.

[2] MAAGE M, HELLAND S, POULSEN E, *et al*. Service life prediction of existing concrete structures exposed to marine environment[J]. ACI Materials Journal, 1996, 93(6): 602.

[3] KHATRI R P, SIRIVIVATNANON V. Characteristic service life for concrete exposed to marine environments [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(5): 745.

[4] 胡庚祥，蔡珣，戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海：上海交通大学出版社，2010.
HU Gengxiang, CAI Xun, RONG Yonghua. Fundamentals of materials science [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2020.

[5] SIEPMANN J, KRANZ H, BODMEIER R, *et al*. HPMC-matrices for controlled drug delivery: a new model combining diffusion, swelling, and dissolution mechanisms and predicting the release kinetics [J]. Pharmaceutical Research, 1999, 16(11): 1748.

[6] SHACKELFORD C D, MOORE S M. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: diffusion coefficients, porosities, and complicating issues [J]. Engineering Geology, 2013, 152(1): 133.

[7] JIANG Q, YANG L, ZHENG C. Stochastic analysis of

chloride profiles in concrete structures[J]. Advanced Materials Research, 2010, 163/167: 3364.

[8] 杨绿峰, 胡春燕, 陈正, 等. 混凝土中氯离子随机时变扩散过程及浓度分布[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(2): 210.
YANG Lüfeng, HU Chunyan, CHEN Zheng, *et al*. Stochastic and time-dependent diffusion of chloride ion in concrete and its concentration distribution [J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 210.

[9] NOGUEIRA C G, LEONEL E D. Probabilistic models applied to safety assessment of reinforced concrete structures subjected to chloride ingress[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 31: 76.

[10] LOUNIS Z, AMLEH L. Reliability-based prediction of chloride ingress and reinforcement corrosion of aging concrete bridge decks [C]//Life Cycle Performance of Deteriorating Structures. Reston: ASCE Press, 2004: 113-122.

[11] BOJÓRQUEZ J, PONCE S, RUIZ S E, *et al*. Structural reliability of reinforced concrete buildings under earthquakes and corrosion effects[J]. Engineering Structures, 2021, 237: 112161.

[12] 叶新一, 李全旺. 基于随机场的海洋混凝土结构耐久性实证分析[J]. 工程力学, 2022, 39(S1): 138.
YE Xinyi, LI Quanwang. Random-field-based empirical durability analysis of reinforced concrete structures in marine environment[J]. Engineering Mechanics, 2022, 39(S1): 138.

[13] WU R J, XIA J, MAO J H, *et al*. Influence of stochastic chlorine environment on the spatiotemporal deterioration of marine RC structures [J]. Journal of Building Engineering, 2023, 76: 107085.

[14] 谢肖礼, 郝天之, 应敬伟, 等. 预测混凝土中氯离子扩散的概率密度演化方法[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2015, 40(3): 686.
XIE Xiaoli, HAO Tianzhi, YING Jingwei, *et al*. The probability density evaluation method for the prediction of chloride diffusion in concrete[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2015, 40(3): 686.

[15] LI J, CHEN J B. The principle of preservation of probability and the generalized density evolution equation [J]. Structural Safety, 2008, 30(1): 65.

[16] LI J, CHEN J B. Stochastic dynamics of structures [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

[17] 李杰. 工程结构可靠性分析原理[M]. 北京: 科学出版社, 2022.
LI Jie. Fundamental of structural reliability analysis [M]. Beijing: Science Press, 2022.

[18] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete [J]. Cemento, 1970, 67(4): 157.

[19] 姚诗伟, 吴萍. 氯离子扩散方程的解析解[J]. 港工技术与管理, 2006(18): 1.
YAO Shiwei, WU Ping. Analytical solution of the diffusion equation for chloride ions[J]. Technology and Management of Port and Harbor Engineering, 2006(18): 1.

[20] OTHMEN I, BONNET S, SCHOEFS F. Statistical investigation of different analysis methods for chloride profiles within a real structure in a marine environment [J]. Ocean Engineering, 2018, 157: 96.

[21] ENRIGHT M P, FRANGOPOL D M. Probabilistic analysis of resistance degradation of reinforced concrete bridge beams under corrosion [J]. Engineering Structures, 1998, 20(11): 960.

[22] 蒋仲铭, 李杰. 三类随机系统广义概率密度演化方程的解析解[J]. 力学学报, 2016, 48(2): 413.
JIANG Zhongming, LI Jie. Analytical solutions of the generalized probability density evolution equation of three classes stochastic systems [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2016, 48(2): 413.