第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250339

基于非平衡热力学的混凝土多离子耦合传输电化学模型

石 松[1]，肖祥文[1]，朱兴吉[2]，刘齐民[1]

(1. 武汉理工大学土木工程与建筑学院，武汉 430070；2. 江汉大学精细爆破全国重点实验室，武汉 430056)

摘 要：氯离子侵蚀是导致混凝土性能劣化的关键因素之一，其过程涉及复杂的电化学相互作用与传输–反应耦合机制。本工作基于非平衡热力学原理，结合质量守恒和麦克斯韦方程，建立了多离子传输–反应耦合的电化学模型。不同于传统的离子传输模型，该模型充分考虑水化产物与各离子间的溶解沉淀反应，计算域涵盖外界溶液、多相混凝土以及溶液–混凝土界面，可定量描述混凝土表面处各离子浓度的动态变化过程。通过对比试验数据，验证了模型的准确性和可靠性。在此基础上，通过系统的参数分析，探明了扩散系数、骨料粒径、界面过渡区(ITZ)厚度及外加电场等对氯离子传输的影响机制。结果表明：扩散系数和电场对溶液–混凝土体系中的各离子浓度影响显著，而骨料粒径和 ITZ 厚度的影响相对有限；离子浓度在溶液–混凝土界面处发生突变现象，证实了外界溶液域的作用。研究成果为混凝土结构耐久性设计及性能优化提供理论依据。

关键词：氯离子侵蚀；多相混凝土；骨料分布；多离子
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0666–10
网络出版时间：2026–01–23



作为现代基础设施中应用最广泛的工程材料之一，混凝土在海洋环境、除冰盐等富氯条件下易因耐久性退化而提前退役，严重影响结构服役寿命[1, 2]。氯离子的侵蚀过程涉及复杂的物理化学过程，包括矿物的溶解和沉淀、离子的吸附和传输、离子间的化学反应及各离子间相互作用产生的自感电场。氯离子完整传输路径，需要跨越外界溶液、溶液–混凝土界面、混凝土内部等 3 个不同的空间域。此外，混凝土本质上是一种非均质多相材料，各离子(Cl^-、Ca^{2+}、OH^-、SO_4^{2-})在不同相内的传输行为存在差异[3, 4]。传统实验手段难以表征各物理场的耦合作用机制[5]。因此，建立一个多物理场、多相、多离子传输模型，描述各离子传输的全过程，并揭示氯离子侵蚀劣化机理，对实现混凝土结构耐久性的精准预测与性能优化具有重要的理论意义和应用价值。

根据尺度的不同，混凝土离子传输模型可分为 3 类：1) 宏观尺度。混凝土被视为均质连续体，离子在混凝土内部具有相同的扩散系数，从而有效简化了材料结构的复杂性，提升了计算效率[6]。然而，宏观的离子传输模型忽略了材料内部的细观组成及分布状态，不能真实反映离子在混凝土内部的传输过程。2) 细观尺度。混凝土由水泥浆体、骨料及界面过渡区(ITZ) 3 相组成，其中离子在 ITZ 域内的扩散系数大于其在水泥浆体中的扩散系数[7–10]。相较于宏观传输模型，细观传输模型可更精确预测离子浓度的时空分布。3) 微观尺度。微观传输模型一般描述离子在水泥浆体孔隙中的传输过程[11, 12]，对于大尺度构件，将会花费大量的计算成本。细观尺度因其在宏观和微观尺度取得良好平衡已成为混凝土多场耦合传输研究的重要范式。例如：Du 等[13]建立了由骨料、砂浆和 ITZ 组成的细观混凝土模型，分析了 ITZ 对氯离子扩散系数的影响；Abyaneh 等[14]对多种骨料形状进行建模，分析骨料尺寸及体积含量、水灰比和 ITZ 对氯离子扩散特征的影响；Chen 等[15]基于固液曲线，综合考虑钙的析出、多离子反应作用，建立了多离子耦合传输模型以分析氯离子等离子的运输行为。综上所述，细观模型正逐步向多相、多场和多离子耦合作用方向拓展。然而，已有实验结果表明混凝土表面离子浓度是动态变化的[16, 17]，在溶液–混凝土界面离子边界条件的设定

收稿日期：2025–04–29。　修订日期：2025–05–30。
基金项目：湖北省自然科学基金(2025AFB579)。
第一作者：石 松(2000—)，男，硕士研究生。
通信作者：刘齐民(1988—)，男，副研究员。

Received date: 2025–04–29.　**Revised date:** 2025–05–30.
First author: SHI Song (2000–), male, Master candidate.
E-mail: songshi@whut.edu.cn
Correspondent author: LIU Qimin (1988–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: liuqm@whut.edu.cn

方面，目前存在 2 类处理方式：1) 恒定浓度边界条件，在界面处直接施加一个固定离子浓度值，简单易行，广泛应用于各类模型中[18]。但该方法忽略了表面离子浓度随暴露时间的动态变化，难以真实反映实际环境中的界面传输行为。2) 时间相关浓度边界条件，将混凝土表面处的离子浓度拟合为 1 个随暴露时间动态变化的函数，常见形式包括指数函数[19]、平方根函数[20]、幂函数[21]与对数函数[22]等。该方法在一定程度上提升模型对界面动态行为的模拟能力，然而其本质仍依赖实验数据的经验拟合，不具有普适性。在多离子耦合、电化学反应等多物理场共同作用的环境下，该方法难以准确反映界面的真实行为。因此，现有研究方法在理论一致性、通用性及边界条件设定方面仍存在局限。

基于此，本工作考虑各离子的相互作用以及离子与水化产物之间的化学反应，基于非平衡热力学原理，结合质量守恒和麦克斯韦方程，建立了多离子传输–反应耦合的电化学模型。采用有限元数值模拟，在模型有效性验证的基础上，研究了各离子在外界溶液、溶液–混凝土界面以及混凝土内部的传输过程，探明了不同扩散系数、骨料粒径及电场等参数对氯离子传输过程的影响机制。

1　理论模型

本工作基于非平衡热力学原理，提出了混凝土多离子耦合传输电化学模型，该模型由化学反应、控制方程、本构关系、边界及初始条件四部分构成，其中化学反应、边界及初始条件参照补充材料。

1.1　控制方程

基于质量守恒定律，离子在溶液、混凝土及两者界面中的扩散过程表示为式(1)[7]。

$$\dot{C}_{\mathrm{k}} = -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}} + R_{\mathrm{k}} \tag{1}$$

式中：k 表示离子种类，本工作考虑的离子有：$\mathrm{Na^+}$、$\mathrm{Cl^-}$、$\mathrm{Ca^{2+}}$、$\mathrm{OH^-}$、$\mathrm{SiO(OH)_3^-}$、$\mathrm{SO_4^{2-}}$、$\mathrm{Al(OH)_4^-}$；$\dot{C}_{\mathrm{k}}$ 为离子浓度变化率，$\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$；$\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}$ 为离子通量，$\mathrm{mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$；$R_{\mathrm{k}}$ 为各离子的反应速率，$\mathrm{mol\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}}$，具体表达式参照补充材料。$\mathrm{Cl^-}$在混凝土内部，会受到水化产物的物理吸附作用，通过引入 $\mathrm{Cl^-}$吸附参数 λ_{k}，式(1)可修正为式(2)[7]。

$$(1+\lambda_{\mathrm{k}})\dot{C}_{\mathrm{k}} = -\nabla\cdot\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}} + R_{\mathrm{k}} \tag{2}$$

式中：λ_{k} 为无量纲常数，$\lambda_{\mathrm{k}} = \alpha C_{\mathrm{k}}/[w(1+\beta C_{\mathrm{k}})^2]$ 仅适用于 $\mathrm{Cl^-}$，对于其他离子，可忽略其吸附结合作用，即 $\lambda_{\mathrm{k}}=0$；C_{k} 为离子浓度，$\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$；α、w、β 是由实验测定的常数。

由麦克斯韦方程组中的高斯定律出发，可推导出混凝土及其周围溶液环境中的电位移矢量 $\boldsymbol{D}$ 需要满足式(3)[3]。

$$\nabla\cdot\boldsymbol{D} = F_{\mathrm{r}}\sum_{\mathrm{k}} z_{\mathrm{k}}C_{\mathrm{k}} \tag{3}$$

式中：F_{r} 为法拉第常数(96 485 $\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$)；z_{k} 为离子 k 的价位数(无量纲)。

1.2　本构关系

基于非平衡热力学原理，溶液–混凝土系统的自由能变化率不大于外界功率[23]。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\{\int_{V_0}\omega\mathrm{d}v\right\} \leqslant \dot{E}_{\mathrm{c}} + \dot{E}_{\mathrm{e}} \tag{4}$$

式中：ω 代表自由能密度；$\dot{E}_{\mathrm{c}}$ 代表化学功率；$\dot{E}_{\mathrm{e}}$ 代表电极化功率。

溶液–混凝土体系中存在因为离子传输以及溶解沉淀导致的化学能变化，因此，化学功率 $\dot{E}_{\mathrm{c}}$ 可以表示为式(5)[24]。

$$\dot{E}_{\mathrm{c}} = \sum_{\mathrm{k}}\left(\int_{S_0} -\mu_{\mathrm{k}}\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}\cdot\boldsymbol{N}\mathrm{d}s + \int_{V_0}\mu_{\mathrm{k}}R_{\mathrm{k}}\mathrm{d}v\right) \tag{5}$$

式中：μ_{k} 代表离子化学势；$\boldsymbol{N}$ 为外法向单位向量；ds 和 dv 分别为面积微元与体积微元。

离子的传输也会引起空间电场的变化，电极化功率 $\dot{E}_{\mathrm{e}}$ 可表示为式(6)[24]。

$$\dot{E}_{\mathrm{e}} = \int_{V_0}\left(\boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{D}} - F_{\mathrm{r}}\phi\sum_{\mathrm{k}} z_{\mathrm{k}}\dot{C}_{\mathrm{k}}\right)dv \tag{6}$$

式中：$\boldsymbol{E}$ 和 ϕ 分别代表电场强度和电势；$\dot{\boldsymbol{D}}$ 为电位移，$\dot{\boldsymbol{D}} = \partial\boldsymbol{D}/\partial t$。

将式(5)和式(6)代入式(4)，利用散度定理，即可将积分形式的式(4)转化为其对应的局部微分形式[式(7)]。

$$\dot{\omega} \leqslant -\sum_{\mathrm{k}}(\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}\cdot\nabla\mu_{\mathrm{k}}) + \sum_{\mathrm{k}}\mu_{\mathrm{k}}\dot{C}_{\mathrm{k}} + \boldsymbol{E}\cdot\dot{\boldsymbol{D}} - F_{\mathrm{r}}\phi\sum_{\mathrm{k}}\mu_{\mathrm{k}}\dot{C}_{\mathrm{k}} \tag{7}$$

式中：$\dot{\omega}=\dot{\omega}(C_{\mathrm{k}},\boldsymbol{D})$ 是 C_{k} 和 $\boldsymbol{D}$ 的函数，通过整理后可得到式(8)。

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial C_{\mathrm{k}}} - \mu_{\mathrm{k}} + F_{\mathrm{r}}\phi\sum_{\mathrm{k}} z_{\mathrm{k}}\right)\dot{C}_{\mathrm{k}} + \left(\frac{\partial\omega}{\partial\boldsymbol{D}} - \boldsymbol{E}\right)\cdot\dot{\boldsymbol{D}} + \sum_{\mathrm{k}}\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}\cdot\nabla\mu_{\mathrm{k}} \leqslant 0 \tag{8}$$

由于 C_{k} 和 $\boldsymbol{D}$ 的任意性，为满足不等式(8)恒成立，化学式 μ_{k} 和电场强度 $\boldsymbol{E}$ 需满足：

$$\mu_{\mathrm{k}} = \frac{\partial\omega}{\partial C_{\mathrm{k}}} + F_{\mathrm{r}}\phi z_{\mathrm{k}},\quad \boldsymbol{E} = \frac{\partial\omega}{\partial\boldsymbol{D}} \tag{9}$$

此外，离子通量 $\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}$ 与化学式梯度 $\nabla\mu_{\mathrm{k}}$ 之间需满足式(10)[25]。

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}=-\frac{C_{\mathrm{k}}D_{\mathrm{k}}}{k_{\mathrm{B}}T}\nabla\mu_{\mathrm{k}} \tag{10}$$

式中：k_{B} 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度，K。

为了得到 μ_{k} 和 $\boldsymbol{E}$ 的显式表达式，需要明确 ω 的具体形式。根据自由能的贡献，系统的自由能密度可分解为混合能密度 ω_{mix} 和极化能密度 ω_{pol} [24]。

$$\omega_{\mathrm{mix}}=k_{\mathrm{B}}T\sum_{\mathrm{k}}C_{\mathrm{k}}\left(\ln C_{\mathrm{k}}-\ln C_{\mathrm{st}}-1\right) \tag{11}$$

$$\omega_{\mathrm{pol}}=\frac{\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{D}}{2\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}} \tag{12}$$

式中：C_{st} 代表标准浓度，取值为1 mol/L；ε_0 为真空介电常数，取值为8.854×10^{-2} C·V^{-1}·m^{-1}；ε_{r} 为混凝土和溶液的相对介电常数，取值为 78.3。

将式(11)、式(12)代入式(9)中，可得到溶液–混凝土体系的本构关系：

$$\mu_{\mathrm{k}}=k_{\mathrm{B}}T\ln\frac{C_{\mathrm{k}}}{C_{\mathrm{st}}}+F_{\mathrm{r}}\phi z_{\mathrm{k}} \tag{13}$$

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{D}/(\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}) \tag{14}$$

将式(13)代入式(10)可将通量 $\boldsymbol{J}_{\mathrm{k}}$ 改写，然后代入控制方程(2)中可得到式(15)。

$$(1+\lambda_{\mathrm{k}})\dot{C}_{\mathrm{k}}=\nabla\cdot\left[D_{\mathrm{k}}\left(\nabla C_{\mathrm{k}}+\frac{z_{\mathrm{k}}C_{\mathrm{k}}F_{\mathrm{r}}}{k_{\mathrm{B}}T}\nabla\phi\right)\right]+R_{\mathrm{k}} \tag{15}$$

将式(14)代入控制方程(3)中，并结合电场 $\boldsymbol{E}$ 的定义 $\boldsymbol{E}=-\nabla\phi$，可得：

$$\nabla\cdot(\varepsilon_0\varepsilon_{\mathrm{r}}\nabla\phi)=-F_{\mathrm{r}}\sum_{\mathrm{k}}z_{\mathrm{k}}C_{\mathrm{k}} \tag{16}$$

由式(15)可知，离子的传输受浓度梯度和电迁移共同驱动。此外，混凝土内部离子迁移发生在孔隙溶液中。孔隙溶液中的扩散系数 D_{k} 与混凝土孔隙率 φ 满足式(17)[26]。

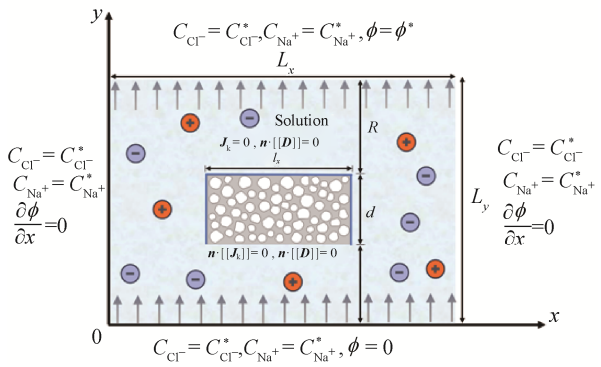
$$\frac{D_{\mathrm{k}}}{D_{\mathrm{k_free}}}=\frac{D_{\mathrm{Cl_0}}}{D_{\mathrm{Cl_free}}}\left(\frac{\varphi}{\varphi_0}\right)^3\left(\frac{1-\varphi_0}{1-\varphi}\right)^2 \tag{17}$$

式中：φ_0 为混凝土初始孔隙率；$D_{\mathrm{Cl_0}}$ 为 Cl⁻在胶凝材料孔隙内的初始扩散系数；$D_{\mathrm{k_free}}$ 为离子 k 在水中的扩散系数。在混凝土的服役过程中，离子间的相互作用以及离子–水化产物的化学反应导致了固相物质的溶解或沉淀，引起孔隙率 φ 的动态变化[26]。

$$\varphi=\varphi_0-\sum_{\mathrm{p}}\frac{m_{\mathrm{p}}}{\rho_{\mathrm{p}}}\left(C_{\mathrm{p}}-C_{\mathrm{p0}}\right) \tag{18}$$

式中：m_{p} 为水化产物 p 的物质的量；ρ_{p} 为水化产物 p 的密度；C_{p} 和 C_{p0} 分别表示该产物在当前时刻与初始状态下的浓度；p 代表各类典型固相物质，包括：水化硅酸钙(CSH)、氢氧化钙(CH)、单硫型钙矾石(AFm)、钙矾石(AFt)、弗里德尔盐(FS)，其中 C_{p} 会因为水化产物溶解或生成随时间不断发生变化。

本工作基于质量守恒定律和高斯定律，在非平衡热力学框架内，建立了多离子传输–反应耦合的电化学模型，其中控制方程包括描述离子扩散–反应过程的式(15)和描述电极化过程的式(16)。本构关系包括式(10)、式(13)和式(14)。边界条件及初始条件参照补充材料。模型通过偏微分方程模块，嵌入到有限元数值计算软件 COMSOL MULTIPHYSICS 中，计算域分为外界溶液、溶液–混凝土界面以及混凝土内部区域。采用自主开发程序，随机生成凸多边形骨料，并依次构造 ITZ 与水泥浆体，从而构建混凝土细观结构。不同于传统的混凝土离子传输模型[7, 18]，本模型中的电化学边界条件施加在溶液边界上而非混凝土表面(图 1)，从而可以捕捉到离子在混凝土表面的传输行为以及离子浓度在界面处的动态变化过程。



C_{Cl^-} and C_{Na^+} are ion concentrations; $(.)^*$ denotes prescribed boundary values in the surrounding solution; ϕ is the electric potential ($\phi=\phi^*$ at the top and $\phi=0$ at the bottom); L_x, L_y, l_x, d and R are geometric parameters defined in the figure; $\boldsymbol{J}_k$ is the ionic flux, $\boldsymbol{n}$ is the outward unit normal vector, $\boldsymbol{D}$ is the electric displacement vector; The conditions $\boldsymbol{n}\cdot[[\boldsymbol{D}]]=0$ and $\boldsymbol{n}\cdot[[\boldsymbol{J}_k]]=0$ enforce interfacial continuity, and $\boldsymbol{J}_k=0$ indicates a zero-flux boundary.

图 1 边界及初始条件

Fig. 1 Boundary and initial conditions

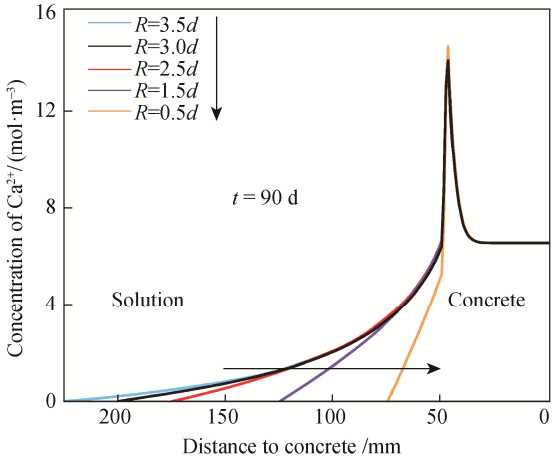
2 结果与讨论

为了验证模型的有效性和正确性，本工作采用公开的试验数据对模型进行验证。在此基础上，研究了不同扩散系数、骨料粒径、ITZ 厚度及电场作用下各离子的传输过程及离子浓度、矿物含量、电势的分布规律。

2.1 模型验证

本模型中，混凝土试件的截面尺寸为 50 mm ×

100 mm，由不规则骨料、水泥浆体及 ITZ 3 部分组成。骨料采用边长为 5~10 mm 的多边形结构，通过 Python 脚本随机生成，并嵌入水泥浆体中。根据文献[8]，ITZ 厚度一般在 0~0.1 mm，为提高计算效率，ITZ 厚度设定为 0.1 mm。此外，ITZ 区域离子的扩散系数与水泥浆体区域离子的比值设定为 $D_{ITZ}/D_C=2$[27, 28]。为确定合适的计算域范围，本工作分析了不同溶液域尺寸对 Ca^{2+} 浓度分布的影响，如图 2 所示，其中 R 表示溶液域边界至混凝土表面的距离，d 为混凝土的厚度大小(图 1)。随着溶液域尺寸的增大，溶液域内 Ca^{2+}浓度变化趋于稳定。当 $R=2d$ 时，Ca^{2+}最大浓度误差为 0.4 mol·m^{-3}，继续增大溶液域至 $R=3d$ 时，误差进一步减小至 0.1 mol·m^{-3}，说明 Ca^{2+} 浓度分布已基本收敛。综合考虑结果收敛性与计算边界的合理设定，本工作选取 $R=3d$ 作为最优溶液域尺寸，后续模拟均采用该尺寸进行数值模拟。



d is concrete thickness; *R* is distance between concrete and solution edge.

图 2　溶液域尺寸对混凝土内钙离子浓度空间分布的影响

Fig. 2　Effect of solution domain size on spatial distribution of calcium ion concentration

本工作数值模拟结果与 Liu 等[29]与 Wu 等[30]的实验数据进行对比验证模型可靠性。在 Liu 等[29]的实验中，采用水灰比为 0.5、骨料体积分数为 40%的普通混凝土，经标准养护后，浸泡于 $CaCl_2$ 溶液中 90 d；在 Wu 等[30]的实验中，采用水灰比为 0.45、骨料体积占比为 55%的普通混凝土，同样在标准养护后浸泡于 NaCl 溶液中 90 d。图 3 展示了氯离子浓度分布曲线的实验测量值与模型预测结果对比，从图中可以看出氯离子浓度随深度增加不断降低，且模拟曲线能够捕捉到 Cl^-从界面到混凝土内部整个过程的变化。数值模拟结果与实验数据在整体趋势和数值水平上吻合较好，验证了模型的准确性。

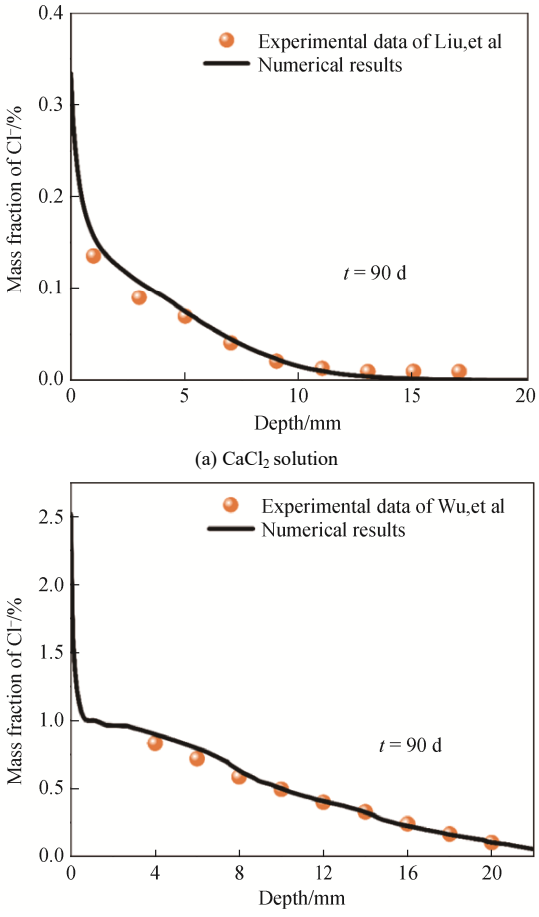


图 3　数值模拟与实验数据对比[29, 30]

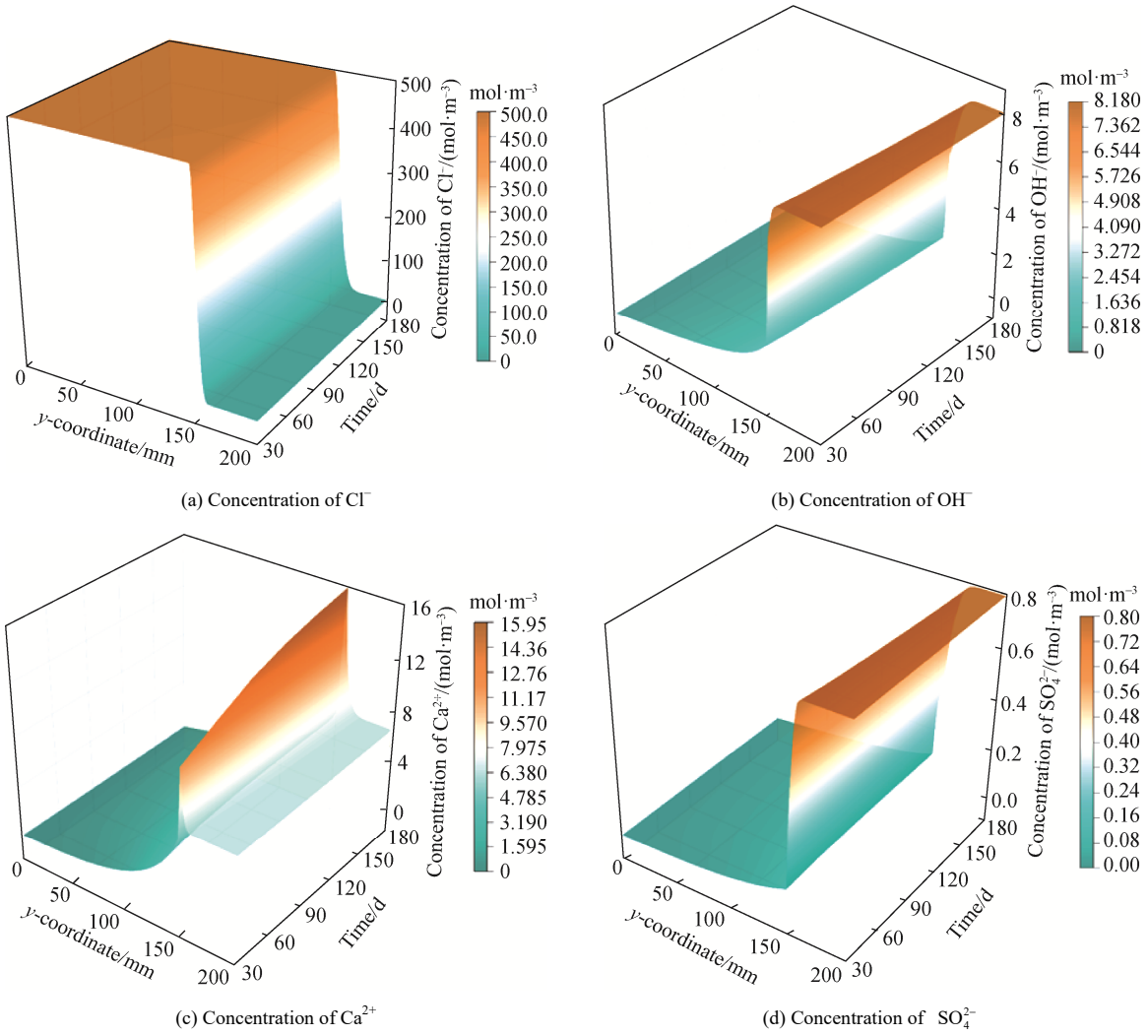
Fig. 3　Comparison between numerical simulation and experimental data[29, 30]

2.2　扩散系数的影响

为揭示 Cl^-侵蚀下各离子在溶液–混凝土体系中的分布规律，图 4 展示了在 500 mol·m^{-3} NaCl 溶液，$D_{Cl_0}=3\times10^{-12}$m^2/s 工况下，离子在外部溶液、内部混凝土及两者界面区域的时空分布，其中溶液域范围为 0~150 mm，混凝土域范围为 150~200 mm。图 4a 揭示了 Cl^-在溶液–混凝土区域的时空分布特征，可以观察到在溶液域中随着坐标 y 值的增大，Cl^-浓度线性缓慢下降；在接近溶液–混凝土周围界面时急剧下降；在混凝土区域中，远离界面处 Cl^-浓度较低且数值基本未发生变化。这是因为 Cl^-在溶液和混凝土中的扩散常数有显著差异，且 Cl^-在混凝土中可能发生物理绑定和化学反应生成 FS，导致溶液、混凝土及其界面处 Cl^-浓度分布曲线差异明显。对于图 4b，OH^-由于水化产物自身的溶解与沉淀不断产生和消耗，可以观察到在远离溶液-混凝土界面

处，OH^-浓度维持在一定数值，随后因为浓度梯度的影响从混凝土扩散至溶液中。

图 4c 为 Ca^{2+} 的浓度时空分布图，在 Cl^-的侵蚀作用下，水化产物溶解产生大量的 Ca^{2+}，随后 Ca^{2+} 在混凝土前端积聚，最终因浓度梯度扩散至溶液。随着时间的推移，水化产物的持续溶解，进一步导致混凝土前缘 Ca^{2+} 浓度的增加，并不断扩散至溶液。因此在溶液–混凝土界面处可以看到 Ca^{2+}浓度不断增加。图 4d 展示了 SO_4^{2-} 时空分布特征，其浓度变化趋势与图 4b 的 OH^-浓度变化基本一致。



(a) Concentration of Cl^- (b) Concentration of OH^-

(c) Concentration of Ca^{2+} (d) Concentration of SO_4^{2-}

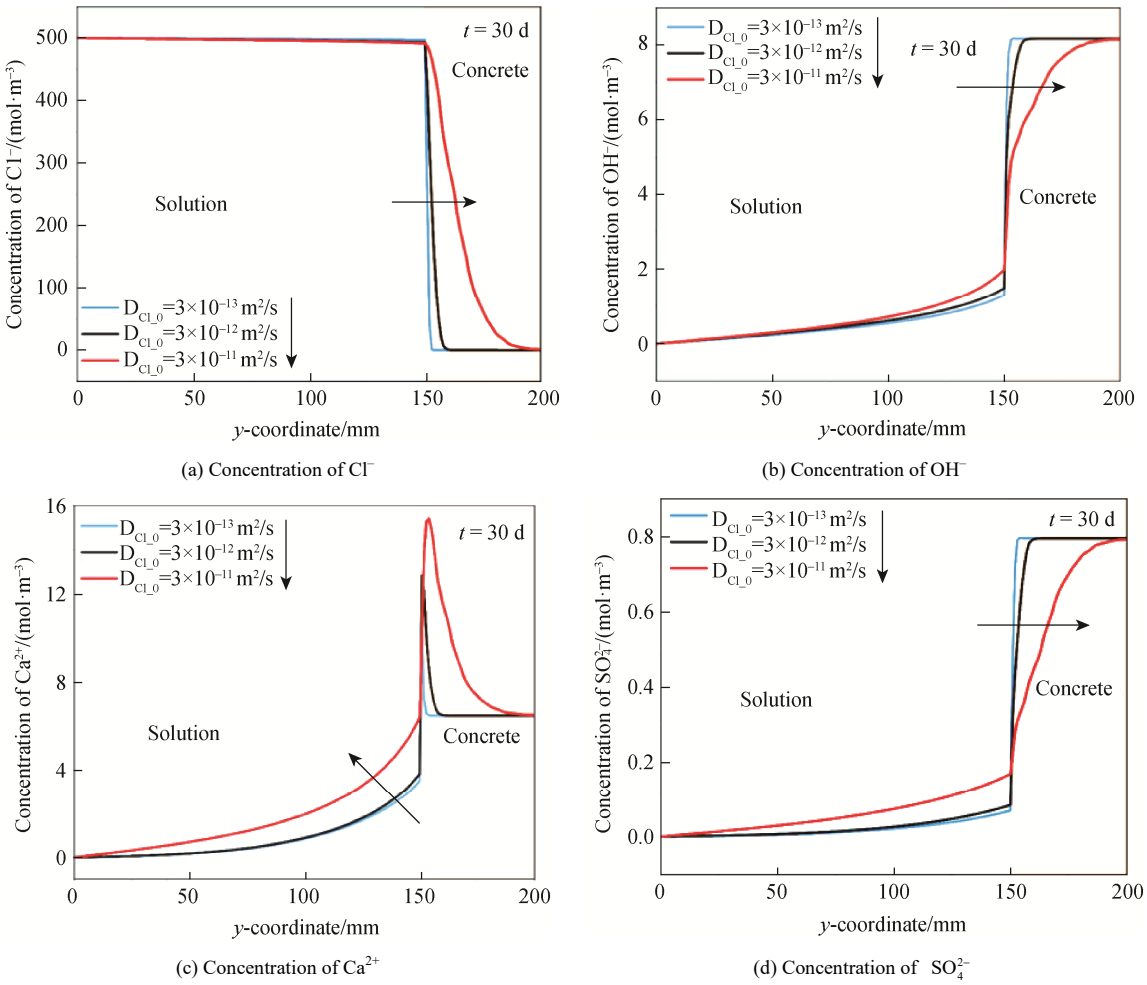
图 4 各离子浓度的时空分布

Fig. 4 Spatial-temporal distribution of ionic concentrations

扩散系数是决定离子迁移速率的关键物理参数，直接影响离子在溶液、溶液–混凝土界面及混凝土中的分布状态。通常 Cl^-在混凝土中的扩散系数处于 10^{-13}~10^{-11} m^2/s 范围内[28, 30, 31]。鉴于不同混凝土材料传输性能不同，本工作通过调整扩散系数来模拟其对氯离子侵蚀的影响。图 5 为不同扩散系数下，各离子在 30 d 时的浓度分布规律。图 5a 为 Cl^-浓度分布情况。作为外界溶液中的主要离子，Cl^-从溶液经过溶液–混凝土界面进入混凝土内部，其浓度出现明显骤降，主要由于溶液与混凝土中离子扩散系数存在 2~4 个数量级的差异。随着 D_{Cl_0} 的不断增大，溶液与混凝土间的传输性能差异减弱，界面传输能力增强，最终表现为 Cl^-侵蚀深度随扩散系数提升而不断增加。同时由于 Cl^-的加速侵蚀，由图 5b 可见，OH^-扩散深度沿 y 轴不断后移，这意味着水化产物溶解加剧，OH^-不断向溶液中释放，导致混凝土碱性持续减弱。

图 5c 展示了 Ca^{2+}在不同扩散系数条件下的浓度分布。随着扩散系数的增大，Ca^{2+}在混凝土内部的聚集现象愈加明显，且其浓度峰值位置逐渐向混凝土内部后移，反映出水化产物的不断溶解加快。特别是在溶液–混凝土界面处，随着的扩散系数的

增大，Ca^{2+}浓度数值不断增大，并未保持恒定值，这是由于混凝土内聚集的 Ca^{2+}不断向溶液中释放所导致。图 5d 中 SO_4^{2-} 表现趋势和图 5b 中 OH^-浓度分布基本一致，同样意味着扩散系数的增大会在一定程度加速 SO_4^{2-} 传输至溶液–混凝土界面及溶液区域。



D_{Cl_0} is the initial diffusion constant.

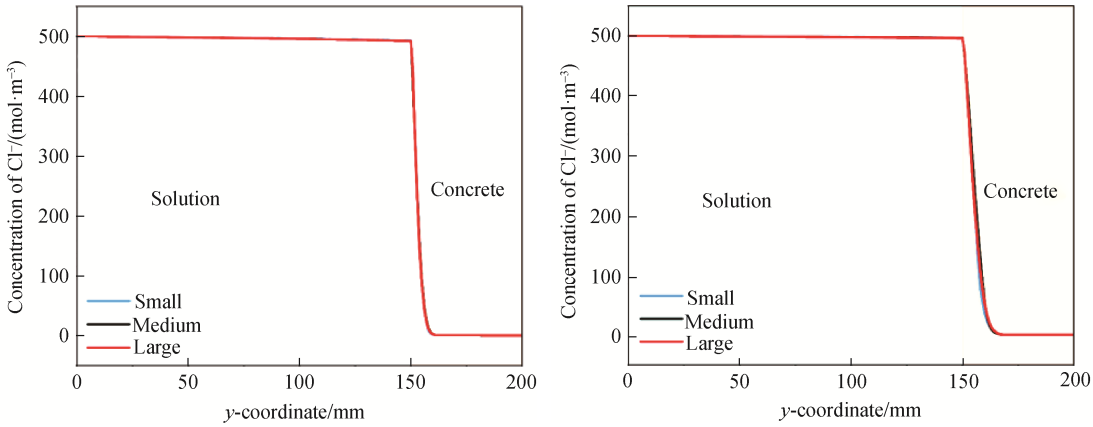
图 5　不同初始氯离子扩散系数下离子浓度分布

Fig. 5　Influence of initial diffusion constant of Cl^- ion on spatial distribution of ionic concentration

2.3　粒径与 ITZ 厚度的影响

在混凝土材料中，骨料粒径作为影响离子迁移路径的重要因素，可能会对氯离子的传输行为产生干扰作用[32]。为系统研究粒径尺度效应，本工作在骨料体积分数保持一致的条件下，通过 Python 脚本实现骨料的随机投放，并依据文献设置粒径范围为 5~10 mm(小粒径)，随后依次扩展至 10~15 mm(中粒径)和 15~20 mm(大粒径)，对比分析不同粒径对 Cl^- 传输行为的影响。图 6 比较了相同体积分数、不同粒径骨料对 Cl^-传输的影响。图 6a 和图 6b 分别为 30 d 和 90 d 时 Cl^-分布，可以发现随着侵蚀时间的增加，Cl^-的侵蚀深度不断增大，但骨料粒径对 Cl^-浓度分布影响不明显。图 7 进一步探讨不同粒径骨料下 Cl^-在 90 d 时的空间分布，图 7a 和图 7b 分别对应小粒径与大粒径工况，结果显示，骨料粒径对 Cl^-空间传输的影响较小，这与已有试验研究报道一致[30]。

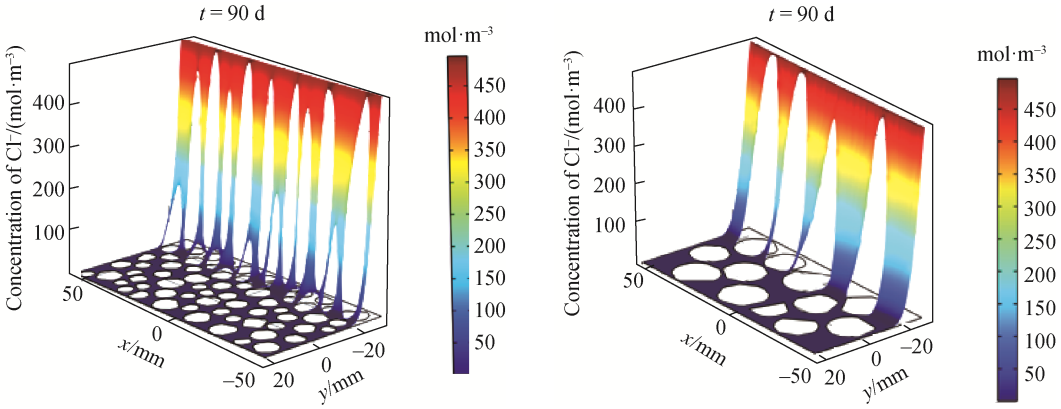
此外，ITZ 作为连接骨料与水泥浆体之间的过渡相，其厚度变化可能影响离子的局部传输行为[33]。为进一步分析 ITZ 厚度对氯离子传输行为的影响，图 8 比较了不同 ITZ 厚度条件下各离子在混凝土中的含量变化，ITZ 厚度从 0.05 mm 增加至 0.3 mm 时，Cl^-总质量仅由 46.9×10^{-3} g 略微增加至 47.4×10^{-3} g，增幅不足 2%，而其他离子(OH^-、Ca^{2+}、SO_4^{2-})的质量基本保持不变。因此，在骨料体积分数一定的前提下，ITZ 厚度对整体 Cl^-迁移过程的影响有限，主要由于 ITZ 在混凝土中难以形成连通空间，无法在细观尺度上形成连续的快速扩散通道。



(a) t=30 d (b) t=90 d

图 6 不同粒径尺寸下氯离子浓度分布

Fig. 6 Chloride ion concentration under different aggregate sizes



(a) Small aggregate size (b) Large aggregate size

图 7 不同粒径尺寸下氯离子浓度空间分布

Fig. 7 Spatial distribution of chloride ion under different aggregate sizes

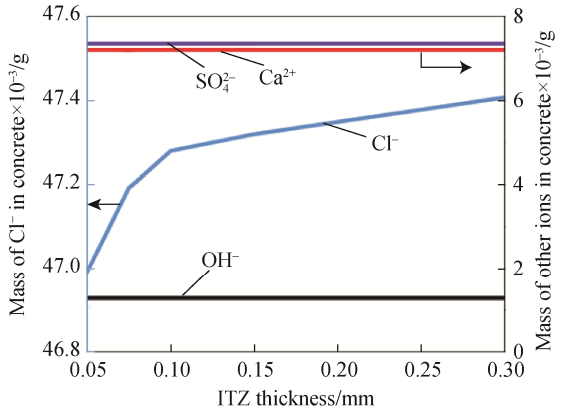


图 8 不同 ITZ 厚度下混凝土中各离子的质量变化

Fig. 8 Mass variations of ions within concrete under different ITZ thicknesses

2.4 电场作用的影响

为缩短实验周期，采用外加电场加速离子迁移的方法被广泛应用于混凝土耐久性研究中。为探究电场对离子迁移的影响，本节将外加电场 ϕ^* 分别设置为 2、4、6 V，分析混凝土中离子浓度的演化规律。图 9a 为外加电场持续作用 30 d 后，混凝土内部的电势分布情况。随着混凝土深度的增加，电势在混凝土内呈线性递增趋势。图 9b 展示了外加电场持续作用 30 d 后混凝土中 Cl^- 的分布情况，可以观察到随着外加电场的增大，Cl^- 在溶液–混凝土界面处的浓度显著上升。这是由于 Cl^- 带负电荷，在正向电场作用下 Cl^- 加速迁移至溶液–混凝土界面，随后 Cl^- 不断向混凝土内部迁移，这种现象与公开文献中 Cl^- 传输趋势相同[3]，其侵蚀深度随外加电场的增大而逐步加深，并在混凝土前沿区域形成一定程度的富集。相比于 2 V 外加电场，外加电场提升至 6 V 时，Cl^- 侵蚀深度增加了约 40%。由图 9c 可见，FS 在前沿区域也出现了明显的峰值分布。随着外加电场的不断增加，FS 的含量增加且峰值不断向右移动，同样表明了 Cl^- 侵蚀程度的不断加剧。图 9d 展示了外加电场持续作用 30 d 后，混凝土中 Na^+ 的分布情况，可以观察到 Na^+ 由于自身带正电荷随着外加电场的持续增大，其分布特征与图 7b Cl^- 相反，在溶液–混凝土界面处 Na^+ 浓度不断降低。

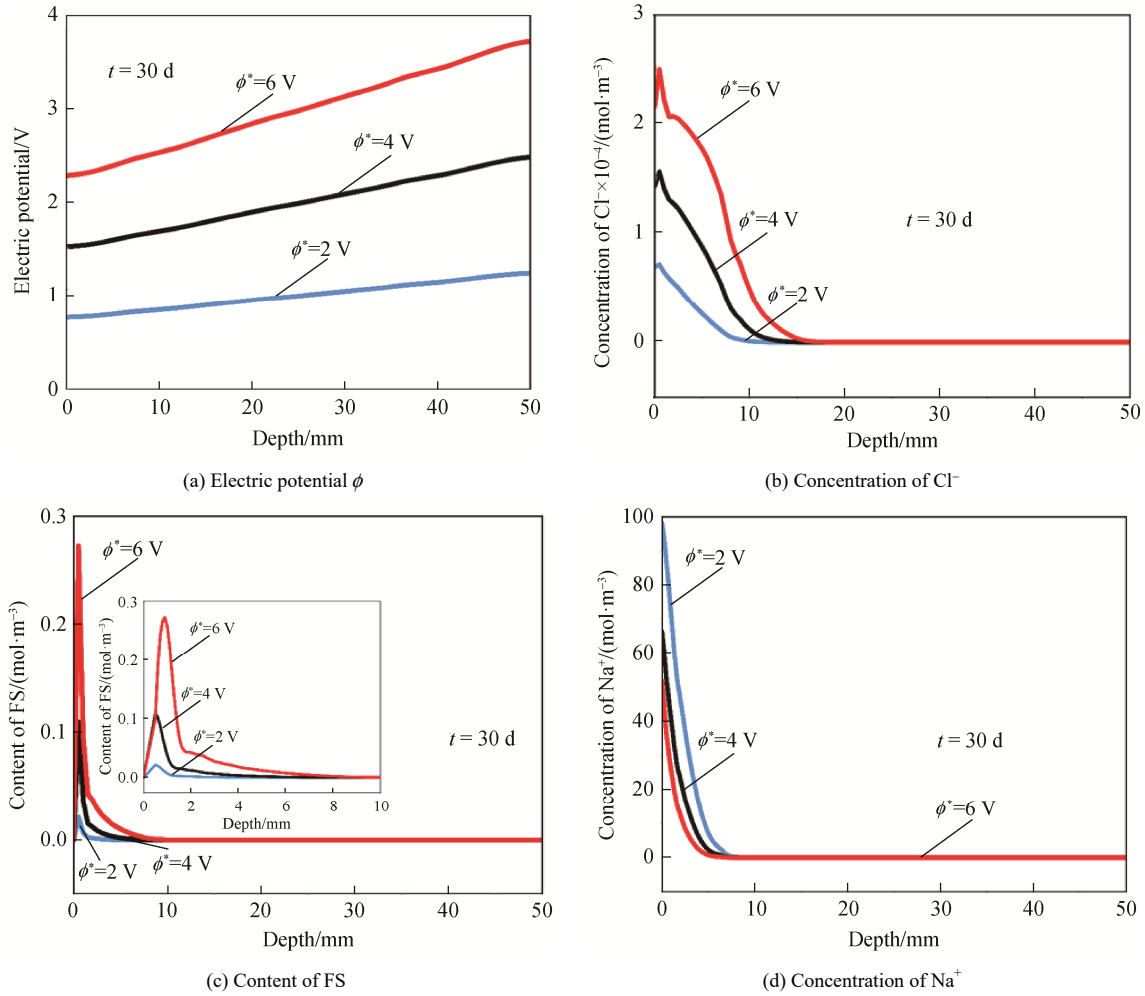


图 9　外加电场作用下电势、Cl^- 浓度、FS 含量及 Na^+浓度分布

Fig. 9　Electric potential, Cl^-, FS and Na^+ distributions under different external electric fields

3　结论

基于质量守恒定律和高斯定律，在非平衡热力学框架内，建立了多离子传输-反应耦合的电化学模型。该模型涉及骨料、ITZ 和水泥浆体多相作用，并考虑了离子在外界溶液、溶液–混凝土界面和混凝土中的传输过程，该模型能够精确捕捉离子浓度在混凝土表面的动态变化。通过试验数据，验证了模型的有效性和正确性；在此基础上，通过系统的数值模拟，探明了扩散系数、骨料粒径、ITZ 厚度、电场对 Cl^-传输行为的影响机制，主要结论如下：1) Cl^-由外界溶液传输到混凝土内部，需要跨越溶液–混凝土界面区域，由于溶液和混凝土中扩散系数不一致，导致离子浓度在溶液–混凝土界面区发生突变；2) 在骨料体积分数一致的条件下，骨料粒径和 ITZ 厚度对 Cl^-的传输影响较小；3) 随着外加电场的增加，Cl^-在混凝土表面不断富集，并加速迁移至混凝土内部。当外加电场由 2 V 提升至 6 V 时，Cl^-侵蚀深度增加了约 40%。本工作揭示了 Cl^-侵蚀机制，为混凝土结构耐久性设计及性能优化提供理论依据。模型基于非平衡热力学本构理论，具备严格的物理基础，并可扩展至应力场、温度场及湿度场的多场耦合，从而模拟复杂环境(如盐冻、荷载–腐蚀耦合)下的离子传输过程及多场耦合劣化行为。

补充材料

本文的电子补充材料见网络版(https://link.cnki.net/urlid/11.2310.TQ.20260123.0939.006)

参考文献:

[1] 金伟良, 张大伟, 吴柯娴, 等. 混凝土结构长期性能的若干基本问题探讨[J]. 建筑结构, 2020, 50(13): 1–6.
JIN Weiliang, ZHANG Dawei, WU Kexian, et al. Build Struct, 2020, 50(13): 1–6.

[2] 梁秋群, 陈宣东, 胡祥. 冻融循环下混凝土中氯离子传输机制细观模拟[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(6): 2102–2110.
LIANG Qiuqun, CHEN Xuandong, HU Xiang. Bull Chin Ceram Soc,

2024, 43(6): 2102–2110.

[3] LIU Q F, LI L Y, EASTERBROOK D, et al. Multi-phase modelling of ionic transport in concrete when subjected to an externally applied electric field[J]. Eng Struct, 2012, 42: 201–213.

[4] CHERIF R, EL AMINE HAMAMI A, AÏT-MOKHTAR A, et al. Thermodynamic equilibria-based modelling of reactive chloride transport in blended cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2022, 156: 106770.

[5] 张鹏, 刘庆, 耿文超, 等. 水和氯离子在砂浆中的迁移规律[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(2): 235–241.
ZHANG Peng, LIU Qing, GENG Wenchao, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 235–241.

[6] 郭冰冰, 乔国富, 欧进萍, 等. 耦合离子与水化产物间相互作用的水泥基材料氯离子传输模型[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3526–3533.
GUO Bingbing, QIAO Guofu, OU Jinping, et al. Acta Mater Compos Sin, 2018, 35(12): 3526–3533.

[7] 刘清风. 基于多离子传输的混凝土细微观尺度多相数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1074–1080.
LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1074–1080.

[8] GAO X, LIU Q F, CAI Y X, et al. A new model for investigating the formation of interfacial transition zone in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2025, 187: 107675.

[9] 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]. Cem Concr Res, 2023, 165: 107072.

[10] LIU Q M, LI K L, LUO T, et al. An electrochemical model to characterize the chloride ion ingress in multi-phase concrete with the effect of ionic solution[J]. Electrochim Acta, 2023, 447: 142154.

[11] HOU D S, ZHANG Q G, XU X Q, et al. Insights on ions migration in the nanometer channel of calcium silicate hydrate under external electric field[J]. Electrochim Acta, 2019, 320: 134637.

[12] HAN Q H, WANG N, ZHANG J R, et al. Experimental and computational study on chloride ion transport and corrosion inhibition mechanism of rubber concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 268: 121105.

[13] DU X L, JIN L, ZHANG R B. Chloride diffusivity in saturated cement paste subjected to external mechanical loadings[J]. Ocean Eng, 2015, 95: 1–10.

[14] DEHGHANPOOR ABYANEH S, WONG H S, BUENFELD N R. Modelling the diffusivity of mortar and concrete using a three-dimensional mesostructure with several aggregate shapes[J]. Comput Mater Sci, 2013, 78: 63–73.

[15] CHEN Y Q, CHEN M Y, CHEN R P, et al. A liquid-solid-chemical coupled mass transport model for concrete considering phase assemblages and microstructure evolution[J]. Constr Build Mater, 2023, 409: 133939.

[16] CHALEE W, JATURAPITAKKUL C, CHINDAPRASIRT P. Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater[J]. Mar Struct, 2009, 22(3): 341–353.

[17] LIU J, TANG K F, PAN D, et al. Surface chloride concentration of concrete under shallow immersion conditions[J]. Materials, 2014, 7(9): 6620–6631.

[18] DEHWAH O H A, XI Y P. Theoretical model for the coupling effect of moisture transport on chloride penetration in concrete[J]. Cem Concr Res, 2024, 177: 107431.

[19] YANG L F, CAI R, YU B. Modeling of environmental action for submerged marine concrete in terms of surface chloride concentration[J]. Struct Concr, 2018, 19(5): 1512–1520.

[20] PETCHERDCHOO A, CHINDAPRASIRT P. Exponentially aging functions coupled with time-dependent chloride transport model for predicting service life of surface-treated concrete in tidal zone[J]. Cem Concr Res, 2019, 120: 1–12.

[21] LIU Q F, HU Z, LU X Y, et al. Prediction of chloride distribution for offshore concrete based on statistical analysis[J]. Materials, 2020, 13(1): 174.

[22] MUTHULINGAM S, RAO B N. Consistent models for estimating chloride ingress parameters in fly ash concrete[J]. J Build Eng, 2015, 3: 24–38.

[23] GURTIN M E, ELIOT F, LALLIT A. The Mechanics and Thermodynamics of Continua[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2010.

[24] MARCO R, THOMAS W. Thermodynamically consistent three-dimensional electrochemical model for polymeric membranes[J]. Electrochim. Acta, 2018, 283: 1323–1338.

[25] HONG W, ZHAO X H, ZHOU J X, et al. A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels[J]. J Mech Phys Solids, 2008, 56(5): 1779–1793.

[26] GUO B B, HONG Y, QIAO G F, et al. A COMSOL-PHREEQC interface for modeling the multi-species transport of saturated cement-based materials[J]. Constr Build Mater, 2018, 187: 839–853.

[27] JIANG W Q, SHEN X H, XIA J, et al. A numerical study on chloride diffusion in freeze-thaw affected concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 179: 553–565.

[28] SHAFIKHANI M, CHIDIAC S E. A holistic model for cement paste and concrete chloride diffusion coefficient[J]. Cem Concr Res, 2020, 133: 106049.

[29] LIU H Q, YANG X Q, JIANG L H. Effect of combined cations on chloride diffusion behavior in concrete[J]. Constr Build Mater, 2022, 339: 127669.

[30] WU K, LONG J F, XU L L, et al. A study on the chloride diffusion behavior of blended cement concrete in relation to aggregate and ITZ[J]. Constr Build Mater, 2019, 223: 1063–1073.

[31] ALAWI AL-SODANI K A, AL-ZAHRANI M M, MASLEHUDDIN M, et al. Chloride diffusion models for Type I and fly ash cement concrete exposed to field and laboratory conditions[J]. Mar Struct, 2021, 76: 102900.

[32] 唐博文, 丁平祥, 张楠, 等. 船闸三级配混凝土中氯离子传输行为的细观模拟研究[J]. 硅酸盐通报, 2025, 44(3): 905–914.
TANG Bowen, DING Pingxiang, ZHANG Nan, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2025, 44(3): 905–914.

[33] CARÉ S. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficient into mortar[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(7): 1021–1028.

Non-Equilibrium Thermodynamics-Based Electrochemical Model for Multi-Ion Coupled Transport in Concrete

SHI Song[1], *XIAO Xiangwen*[1], *ZHU Xingji*[2], *LIU Qimin*[1]
(1. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Precision Blasting, Jianghan University, Wuhan 430056, China)

Extended Abstract

Introduction As one of the most widely used engineering materials in modern infrastructure, concrete is prone to premature deterioration under chloride-rich conditions such as marine environments and deicing salt exposure, which severely compromises the service life of structures. The ingress of chloride ions involves complex physicochemical processes, including dissolution and precipitation of minerals, adsorption and transport of ions, chemical reactions among ions, and the self-induced electric field generated arising from ionic interactions. Moreover, concrete is inherently a heterogeneous multiphase material, which comprises the cement paste, aggregates, and interfacial transition zone (ITZ) phases. Traditional experimental methods are often time-consuming and difficult to quantitively characterize the coupling mechanism between the electric and chemical fields. Alternatively, various theoretical models at different length scales for concrete durability were developed based on the assumption of fixed concentration at the concrete surface, while their predictive results contradict the experimental findings, where the ion concentration is dynamically changed at the concrete surface. Herein, this work introduces a non-equilibrium thermodynamics-based electrochemical model for multi-ion coupled transport in exterior solution, interior concrete, and their interface. The model enables to capture the dynamically change in ion concentration at the concrete surface. The model is numerically solved by finite element method and validated with several experimental results, where good agreements are achieved. Afterwards, the model is employed to investigate the impacts of initial diffusion coefficients, aggregate particle size, ITZ thickness, and external electric fields on the chloride ion transport behavior, the evolutions of mineral amounts and electric potential.

Methods Based on non-equilibrium thermodynamics, an electrochemical model at mesoscale level is developed to simulate chloride-induced degradation in concrete. The model starts from the derivation of reaction rates for chemical reactions between the minerals and mobile ions, where the forward and backward reactions are fully considered to reflect the real scenario. The diffusion of multi-ions is governed by the conservation law of mass and the electric polarization is achieved based on Gauss's theorem. The constitutive relations are derived based on the second law of thermodynamics. Regarding the free energy density, it is formulated with consideration of mixing and polarization effects. For direct calculation of ion concentrations at the concrete surface, the computational domains include the exterior ionic solution, interior concrete, and their interface. By setting the appropriate boundary and initial conditions, the model is then implemented into the finite element software. Afterwards, the effect of solution domain size is investigated on the ion concentration, where a optimum solution domain size is finalized via the balance of computational accuracy and cost. For ensuring the accuracy of the developed model, it is validated with experimental data in open literature, where satisfactory agreements are achieved. After that, the effects of initial diffusion coefficient, aggregate size, ITZ thickness, and external electric fields are carried out on the transport of multi-ions, the dissolution of minerals, and the electric field evolution.

Results and Discussion The diffusion of Cl^- ion is required to span different spatial domains, for example from the exterior solution to solution-concrete interface, and then the interior concrete. Due to the difference in diffusion coefficients between the solution and the concrete, the ion concentration exhibits a sharp discontinuity at the solution-concrete interface zone. Moreover, the ion concentration at the concrete surface is dynamically changed with time, which is consistent with the experimental findings. Additionally, it is found that the ingress depth increases obviously with increasing diffusion coefficient, and the concentration distribution profile is significantly varied for different kinds of mobile ions. Under the condition of a constant aggregate volume fraction, the aggregate particle size and the ITZ thickness have a limited effect on Cl^- transport. It is because that the ITZ generally fails to form a connected network within the concrete, preventing the establishment of continuous fast diffusion pathways at the mesoscale. With the increase of the applied electric field, Cl^- continuously accumulates at the concrete interface and migrates more rapidly into the interior concrete. Compared with a 2 V electric field, when the applied electric field is increased to 6 V, the penetration depth of Cl^- increases by about 40%.

Conclusions A non-equilibrium thermodynamics-based electrochemical model has been developed theoretically to capture chloride transport and reactions within concrete. The model reveals that chloride ingress is driven by diffusion coefficient, weakly affected by aggregate size and ITZ thickness, and significantly accelerated by the external electric fields. A sharp variation of ion concentration is found at the concrete-solution interface, and the ion concentration at the interface is dynamically changed. The model framework is derived based on the constitutive theory of non-equilibrium thermodynamics, offering a rigorous physical foundation. It is conventionally extended to couple stress, temperature, or moisture field, thereby simulating ion transport process and multi-field coupled degradation behaviors under complex environments, such as salt-freeze cycles and stress-corrosion conditions. This work may also provide a theoretical guidance for design and optimization of concrete durability.

Keywords chloride ion ingress; multi-phase concrete; aggregate distribution; multi-ions