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.0454-5648.20250424

温–湿变化下混凝土中氯离子–硫酸根离子的耦合竞争和传输行为

陈 正[1,2]，俞嘉敏[1,2]，王一琛[1,2]，易超凡[1,2]

(1. 广西大学土木建筑工程学院，南宁 530004；2. 广西大学广西防灾减灾与工程安全重点实验室，南宁 530004)

摘 要：混凝土结构在氯盐–硫酸盐耦合侵蚀作用下易发生耐久性劣化，其侵蚀过程受到服役环境中温–湿度变化的显著影响。为揭示盐–温–湿复杂条件下的氯离子–硫酸根离子耦合传输机制，建立了考虑温–湿度变化的氯离子–硫酸根离子耦合竞争传输模型，并通过试验验证了模型的可靠性和适用性。结果表明：当温度循环变化的上限值增加时，自由氯离子和总氯离子浓度显著增加，且氯离子–硫酸根离子间竞争交互作用导致的自由氯离子浓度差值[Δc(Cl–F)]和总氯离子浓度差值[Δc(Cl–T)]更为明显；而处于湿度循环时，高湿度上限将促进氯离子扩散，而低湿度环境会削弱离子间竞争交互作用对钙矾石(AFt)和弗里德尔盐(Fs)生成的抑制作用。当环境中侵蚀性离子浓度比 $c(SO_4^{2-})/c(Cl^-)$增大时，氯离子侵蚀深度减小，而竞争交互作用引起的 Δc(Cl–F)显著增加；反之，提高氯离子占比会降低硫酸根离子浓度，并强化竞争交互作用对自由硫酸根离子浓度差值[Δc(S–F)]的影响。

关键词：氯离子–硫酸根离子；耦合传输；竞争交互作用；温度；湿度

中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0623–18

网络出版时间：2026–01–06



混凝土作为一种广泛应用于市政桥梁、高速铁路、港口码头等基础设施建设的工程材料，因其原料易得、抗压强度优异、经济性良好、成型性能优越以及耐火性能突出等显著优势，已成为滨海结构工程的主要建造材料[1]。然而，在海洋环境及西部盐碱地、盐湖区域，高浓度氯离子(Cl^-)和硫酸根离子(SO_4^{2-})等腐蚀性介质会渗透进入混凝土内部，与混凝土内部组分发生复杂的物理化学反应。这一过程不仅破坏混凝土的微观结构，削弱其胶凝特性和力学性能，更会导致内部钢筋锈蚀，最终导致混凝土保护层出现开裂和剥落等劣化现象。研究表明，混凝土孔隙溶液中游离氯离子的持续累积是造成钢筋钝化膜破坏并引发腐蚀的关键因素。游离氯离子向混凝土内部扩散并在钢筋表面聚集，当其浓度超过临界浓度时，即会引发钢筋锈蚀[2]。另一方面，硫酸盐侵蚀主要通过与水化产物发生化学反应，生成二水石膏和钙矾石等膨胀性产物，这些产物的体积膨胀效应将导致混凝土结构出现膨胀开裂、表面剥落等损伤，最终造成结构力学性能的劣化。值得注意的是，滨海环境服役的混凝土结构通常处于氯盐与硫酸盐耦合侵蚀的复杂工况下。在这种耦合侵蚀条件下，氯离子和硫酸根离子在混凝土中的传输机制及其引发的破坏模式，相较于单一离子侵蚀呈现出更为复杂的特征，这给混凝土结构的抗腐蚀设计和服役寿命预测带来了严峻挑战[3, 4]。此外，受昼夜温差、干湿交替以及季节变化等因素影响，混凝土结构实际处于动态的温–湿度变化环境中，并持续遭受氯盐–硫酸盐耦合侵蚀作用。因此，温–湿度变化对氯离子和硫酸根离子传输的影响不容忽视，深入研究温–湿耦合作用条件下氯离子与硫酸根离子的协同迁移规律，不仅对提升混凝土结构的耐久性设计与维护具有重要指导价值，更是解决我国沿海地区混凝土基础设施工程实际服役寿命难以达到设计使用年限的关键所在[5]。

在以往的研究中，氯盐–硫酸盐耦合侵蚀混凝土的竞争传输机理已通过实验研究[3, 6, 7]和数值模拟方法[4, 8–10]得到一定程度的探讨。然而，海洋环境服役的混凝土结构长期处于动态温–湿耦合作用下，

收稿日期：2025–06–03。　修订日期：2025–06–20。

基金项目：国家自然科学基金青年基金项目(52408246)；广西科技重大专项(桂科 AA23023034)。

第一作者：陈 正(1982—)，男，博士，教授。

通信作者：易超凡(1992—)，男，博士，助理教授。

Received date: 2025–06–03.　**Revised date:** 2025–06–20.

First author: CHEN Zheng (1982–), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chenzheng@gxu.edu.cn

Correspondent author: YI Chaofan (1992–), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: chaofan@gxu.edu.cn

在微观尺度上的湿度梯度仍然持续存在。湿度变化会显著改变混凝土内部孔隙水的含量及其空间分布，从而影响腐蚀性离子的传输速率[11]。Mercado-Mendoza 等[12]研究表明：湿度降低所引发的逆向对流效应会抑制氯离子在混凝土中的扩散行为。Zhang 等[13]进一步研究发现，氯离子扩散系数与水灰比的关系受环境相对湿度的显著影响：当相对湿度>95%时，氯离子扩散系数随水灰比的增大而提高；而当相对湿度<85%时，该参数随水灰比的增大而降低。对于硫酸盐侵蚀，湿度变化同样会改变混凝土内部孔隙水的对流方向。干湿交替作用会频繁破坏水泥浆体与孔隙水之间的化学平衡，加速钙相产物的溶解与析出，进而导致混凝土微观结构劣化及裂缝扩展[14]，由此可见，湿度变化对氯离子和硫酸根离子在混凝土中的迁移行为呈现双向调控机制，其影响取决于环境条件与材料参数的协同作用。而温度对氯离子及硫酸根离子在混凝土中传输行为的影响机制主要体现在 2 个方面：1) 通过改变混凝土体系的活化能及内部钙相产物的析出特性，从而影响其微观结构的演化过程[15]；2) 相关研究结果也证实了温度变化不仅显著影响侵蚀性离子的扩散动力，还会改变混凝土内部腐蚀性离子的结合能力[16]。Hu 等[17]研究发现在低温条件下，氯离子的结合速率呈现上升趋势，而硫酸根离子的反应速率则表现出相反的下降规律。这一发现证实了温度对不同离子传输行为的差异化调控机制。综上所述，在温–湿度动态变化下，氯离子与硫酸根离子的耦合传输行为和混凝土的劣化机制必然会呈现更为复杂的特征。

现有研究表明，部分学者已通过实验研究和数值模拟方法对温湿度影响单一离子传输行为的机制进行了探讨。虽然温–湿度因素对氯离子和硫酸根离子迁移行为的影响已形成共识，但关于变温变湿条件下氯盐–硫酸盐耦合传输机制的系统研究仍显不足。因此，进一步深入探讨温–湿度耦合作用机理，并系统分析不同温–湿度变化条件下氯离子与硫酸根离子竞争传输行为的协同影响规律，对提升混凝土结构的耐久性评估至关重要。本研究拟开展变温变湿环境下的氯盐–硫酸盐耦合溶液自然浸泡试验，通过明晰氯离子、硫酸根离子在温、湿同步变化下的耦合传输规律，建立盐–温–湿条件下的氯离子–硫酸根离子耦合传输模型，实现对该复杂工况下的氯离子、硫酸根离子及其腐蚀性产物时空分布的定量预测，进而保障陆海通道和海港工程中混凝土在设计使用年限内的安全服役和精准评估。

1 盐–温–湿耦合传输模型的建立

1.1 氯盐–硫酸盐耦合侵蚀机理

在氯盐–硫酸盐耦合环境中，氯离子和硫酸根离子同时向混凝土内传输。凭借更快的扩散速度，氯离子将先与水泥水化产物的铝酸钙相[包括铝酸三钙(C_3A)、水化铝酸钙(C_4AH_{13})和单硫型硫铝酸钙($C_4A\bar{S}H_{12}$)]发生反应，生成 Friedel 盐($C_4ACl_2H_{10}$)[18–19]，相关反应式如式(1)~式(4)所示。

$$2Cl^- + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2OH^- \quad (1)$$

$$C_3A + Ca^{2+} + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow C_4ACl_2H_{10} \quad (2)$$

$$C_3AH_{13} + Ca^{2+} + 2Cl^- \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + CH + 2H_2O \quad (3)$$

$$C_4A\bar{S}H_{12} + Ca^{2+} + 2Cl^- \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + C\bar{S}H_2 \quad (4)$$

式中：$C\bar{S}H_2$ 为石膏。式(2)~式(4)可进一步简化表示为式(5)[15]。

$$c(CA) + \delta Cl^- \rightarrow C_4ACl_2H_{10} \quad (5)$$

式中：$c(CA)$表示混凝土中铝相含量(mol/m^3)，$c(CA) = u_1c(C_3A) + u_2c(C_4AH_{13}) + u_3c(C_4A\bar{S}H_{12})$，$\mu_x$ 是各反应的铝酸盐的比例，$u_x = c_x / \sum_{x=1}^{3} c_x$，$c_x$ 代表上述 3 种铝相的含量；δ 为化学计量数，根据 Wang 等[15]的研究，δ 值取为 2。

虽然氯离子在混凝土中传输占据主导地位，但硫酸根离子亦可与水泥中的 $Ca(OH)_2$ 和 C_3A 及其水化产物反应并生成钙矾石(AFt)[18–19]。

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow C\bar{S}H_2 \quad (6)$$

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (7)$$

$$C_4AH_{13} + 3C\bar{S}H_2 + 14H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH \quad (8)$$

$$C_4A\bar{S}H_{12} + 2C\bar{S}H_2 + 16H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (9)$$

式(7)~式(9)可进一步简化为式(10)。

$$CA + qC\bar{S}H_2 \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (10)$$

式中：q 为化学计量数，根据 Ikumi 等[20]的研究，q 值可取为 3。

与氯离子相比，硫酸根离子对铝酸钙相具有更高的化学亲和力[21]。当有足够的硫酸根离子存在的情况下，早期形成的部分 Friedel 盐将转化成钙矾石，并释放出自由氯离子，其反应式如式(11)所示。

$$3SO_4^{2-} + C_4ACl_2H_{10} + 22H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2Cl^- \quad (11)$$

1.2 氯离子和硫酸根离子传输模型

侵蚀性离子的迁移过程主要受浓度梯度驱动。现有研究表明，电势梯度对离子传输的影响可忽略不计[22]。因此，离子在饱和混凝土中的扩散–反应过程可用菲克第二定律和质量守恒方程来描述，如

式(12)所示。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{i}}}{\partial t}=\nabla(D_{\mathrm{i}}\times\nabla c_{\mathrm{i}})+R_{\mathrm{i}} \tag{12}$$

式中：c_{i} 是水泥基材料中以自由状态存在的离子 i 的浓度(mol/m^3)；t 是暴露时间(s)；D_{i} 为离子 i 的扩散系数(m^2/s)；R_{i} 是离子 i 消耗产生的源项[mol/(m^3·s)]，R_{i} 的表达式见补充材料的式(S1)。

单一氯离子的扩散–反应方程如式(13)所示。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Cf,Cl}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left[D_{\mathrm{Cl}}\times\nabla c_{\mathrm{Cl}}\right]-\frac{\partial c_{\mathrm{Cb,Cl}}}{\partial t} \tag{13}$$

式中：$c_{\mathrm{Cf,\,Cl}}$ 表示自由氯离子的浓度(质量分数，%，下同)；D_{Cl} 是氯离子在水泥基体系中的扩散系数(m^2/s)；$c_{\mathrm{Cb,\,Cl}}$ 是化学结合氯离子的浓度(%)；x 代表扩散深度(mm)；t 表示时间(a)。

在扩散过程中，氯离子主要通过 2 种机制被胶凝材料固化：1) 与水泥水化产物中的铝酸盐发生化学结合；2) 被 C-S-H 凝胶物理吸附。上述固化作用可进一步影响氯离子在混凝土中的传输行为。基于此，通过引入结合能力参数 R_{Cl} 对扩散项进行修正。单一氯盐侵蚀下的氯离子传输方程可改写为式(14)。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Cf,Cl}}}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left[D_{\mathrm{Cl}}\times\left(\frac{1}{1+R_{\mathrm{Cl}}}\right)\times\nabla c_{\mathrm{Cl}}\right]-\frac{\partial c_{\mathrm{Cb,Cl}}}{\partial t} \tag{14}$$

式中：R_{Cl} 表示氯离子与水化产物的结合能力，包括了物理吸附和化学结合，$R_{\mathrm{Cl}}=\partial c_{\mathrm{Cb,Cl}}/(w_{\mathrm{e}}\times\partial c_{\mathrm{Cf,Cl}})$，取值为 2.5[4]，$w_{\mathrm{e}}$ 为可蒸发水占混凝土的体积分数，可近似为混凝土孔隙率。

单一硫酸根离子在混凝土中的传输可用菲克第二定律和化学反应动力学来描述，如式(15)所示。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Cf,SO_4}}}{\partial t}=\nabla\frac{\partial}{\partial x}\left[D_{\mathrm{SO_4}}\times\nabla c_{\mathrm{SO_4}}\right]-\frac{\partial c_{\mathrm{Cb,SO_4}}}{\partial t} \tag{15}$$

式中：$c_{\mathrm{Cf,SO_4}}$ 表示自由硫酸根离子的浓度(%)；$c_{\mathrm{Cb,SO_4}}$ 是结合硫酸根离子的浓度(%)；$D_{\mathrm{SO_4}}$ 是硫酸根离子在水泥基体系中的扩散系数(m^2/s)。

而硫酸根离子的水合半径远大于氯离子，导致其在 C-S-H 凝胶表面的物理吸附能力显著减弱[23]；此外，相关研究表明硫酸根离子在水泥基体系中的消耗主要依赖于化学结合形成沉淀(如石膏 $CaSO_4\cdot2H_2O$)，其化学结合量远高于物理吸附量[24]。因此，本模型中暂未考虑物理吸附对硫酸根离子的消耗。

1.3　侵蚀性离子的有效扩散系数

离子在混凝土中的扩散特性主要取决于混凝土的孔隙结构特征，如孔隙率和曲折度，以及离子在溶液中的初始扩散特性。在侵蚀的初始阶段，Friedel 盐和钙矾石等侵蚀产物在毛细孔内结晶并生长，导致孔隙空间逐渐被填充。这一物理化学过程将引发局部膨胀应力，从而改变混凝土的孔隙率与曲折度等关键微结构参数。因此，离子的传输特性和有效扩散系数也将发生变化。在此过程中，氯离子和硫酸根离子的扩散系数与其初始值 $D_{\mathrm{i,0}}$ 和孔隙结构的演变和损伤积累的乘积[$H_{\mathrm{D}}(\varphi)\times H_{\mathrm{D}}(C_{\mathrm{d}})$]相关，Idiart 等[25]在此基础上提出，孔隙率变化引起的扩散系数变化是一个双曲线函数，与初始孔隙率具有良好的相关性。

$$D_{\mathrm{i,0}}\times H_{\mathrm{D}}(\varphi)=D_{\mathrm{i,min}}+(D_{\mathrm{i,0}}-D_{\mathrm{i,min}})\times\frac{\exp(-\beta_{\mathrm{D}})\times\dfrac{\varphi}{\varphi_0}}{1+[\exp(-\beta_{\mathrm{D}})-1]\times\dfrac{\varphi}{\varphi_0}} \tag{16}$$

式中：$D_{\mathrm{i,min}}$ 是毛细孔被填充后离子 i 的最小扩散系数(m^2/s)；$D_{\mathrm{i,0}}$ 为离子 i 的初始扩散系数(m^2/s)；φ 为根据式(17)计算的实时孔隙率；φ_0 表示初始毛细管孔隙率；β_{D} 是形状系数，取值为 1.5[25]。当 $\varphi/\varphi_0=0$ 时，离子可通过凝胶孔扩散，如式(18)所示，$D_{\mathrm{i,\,min}}/D_{\mathrm{i,\,0}}$ 参考取值为 0.2[25]。

$$\varphi=\max\left[\varphi_0-\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\mathrm{attack}},0\right] \tag{17}$$

$$\varphi_0=\max\left[f_{\mathrm{c}}\times\left(\frac{\mathrm{w/c}-0.36h_{\alpha}(t)}{\mathrm{w/c}+0.32}\right),0\right] \tag{18}$$

式中：ΔV 代表水泥基材料体积的变化量；V 代表水泥基材料的初始体积；$(\Delta V/V)_{\mathrm{attack}}$ 是由膨胀性产物引起的固体体积的变化；f_{c} 是水泥基材料中水泥的体积分数，取值为 0.38[26]；w/c 为水灰比；$h_{\alpha}(t)$为水泥水化程度，具体计算公式见补充材料式(S2)。

1.3.1　氯盐和硫酸盐侵蚀引起的基体孔隙结构变化　　硫酸盐侵蚀会引起水泥基体系的体积变化。而研究发现[15]，氯离子在混凝土内部生成的 Friedel 盐引发的结晶应力同样会造成水泥基体的开裂损伤，一定程度上增加了侵蚀性离子向混凝土内部扩散的通道。因此，有必要考虑 Friedel 盐对水泥基体产生的损伤。根据文献[27]，式(7)~式(9)中生成的钙矾石所引起的体积变化以及式(2)~式(4)中生成 Friedel 盐沉淀引起的体积变化可由式(19)~式(21)确定。表 1 给出了钙矾石和 Friedel 盐引起的体积变化数值。

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\mathrm{attack}}=\alpha_{\mathrm{s}}c_{\mathrm{CA,AFt}}+\beta_{\mathrm{s}}c_{\mathrm{CA,Fs}} \tag{19}$$

$$\begin{cases}\alpha_{\mathrm{s}}=\sum_{9}^{\mathrm{eq}=7}\dfrac{\Delta V_{\mathrm{eq}}}{V_{\mathrm{eq}}}m_{\mathrm{eq}}\mu_{\mathrm{eq}}\\ c_{\mathrm{CA,AFt}}=c_{\mathrm{CA0}}-c_{\mathrm{CA}}-c_{\mathrm{CA,Fs}}\end{cases} \tag{20}$$

$$\begin{cases}\beta_{\mathrm{s}}=\sum_{4}^{\mathrm{eq}=2}\dfrac{\Delta V_{\mathrm{eq}}}{V_{eq}}m_{\mathrm{eq}}\mu_{\mathrm{eq}}\\ c_{\mathrm{CA,Fs}}=c_{\mathrm{CAc}}\end{cases}\tag{21}$$

式中：$c_{\mathrm{CA,AFt}}$是硫酸根离子消耗的铝酸钙浓度，$c_{\mathrm{CA,Fs}}$是氯离子消耗的铝酸钙浓度；α_{s}是生成钙矾石引起的体积变化系数，$3.07\times10^{-4}\ \mathrm{m^3/mol}$[16]；$\beta_{\mathrm{s}}$是生成 Friedel 盐引起的体积变化系数，$1.83\times10^{-4}\ \mathrm{m^3/mol}$[16]；$c_{\mathrm{CA}}$是水泥基体系中的铝酸钙时变浓度；$c_{\mathrm{CA0}}$是水泥基体系中的初始铝酸钙浓度；$c_{\mathrm{CAc}}$是铝酸钙浓度的消耗量。$\Delta V_{\mathrm{eq}}$是腐蚀性离子与各铝酸钙相($C_3A$、$C_4AH_{13}$、$C_4A\bar{S}H_{12}$)反应引起的体积变化；$V_{\mathrm{eq}}$是反应物的初始体积。$m_{\mathrm{eq}}$是各铝酸钙相的摩尔体积；$\mu_{\mathrm{eq}}$是各反应的铝酸钙相的比例。$\Delta V_{\mathrm{eq}}/V_{\mathrm{eq}}$的具体计算公式见补充材料式(S3)和式(S4)。

表 1 氯盐和硫酸盐反应引起的体积变化[28]

Table 1 Volume changes caused by reaction of chloride and sulphate

Chemical equation	Reactant	$\Delta V_{\mathrm{eq}}/V_{\mathrm{eq}}$
Equation (2)	C_3A	2.05
Equation (3)	C_4AH_{13}	–0.03
Equation (4)	$C_4A\bar{S}H_{12}$	–0.13
Equation (7)	C_3A	1.31
Equation (8)	C_4AH_{13}	0.48
Equation (9)	$C_4A\bar{S}H_{12}$	0.55

ΔV_{eq} represents the volume change resulting from the chemical reaction with calcium aluminate (C_3A, C_4AH_{13}, $C_4A\bar{S}H_{12}$); V_{eq} is the initial volume of the reactants.

1.3.2 氯盐和硫酸盐侵蚀引起的损伤开裂 水泥基材料一旦开始开裂，其扩散系数将发生显著变化。根据 Sarkar 等[29]的研究，引入裂纹密度 C_{d} 的 $H_{\mathrm{D}}(C_{\mathrm{d}})$ 函数可考虑损伤开裂对水泥基体系扩散性能的影响，如(22)所示[29, 30]。

$$H_{\mathrm{D}}(C_{\mathrm{d}})=\left(1+\frac{32}{9}C_{\mathrm{d}}\right)+D_{\mathrm{p}}\tag{22}$$

$$C_{\mathrm{d}}=\begin{cases}k\left(1-\dfrac{\varepsilon_{\mathrm{tp}}}{\varepsilon}\right)^{m_{\mathrm{c}}}, & \varepsilon>\varepsilon_{\mathrm{tp}}\\ 0, & \varepsilon\leqslant\varepsilon_{\mathrm{tp}}\end{cases}\tag{23}$$

$$D_{\mathrm{p}}=\begin{cases}\dfrac{\left(C_{\mathrm{d}}-C_{\mathrm{dc}}\right)^2}{\left(C_{\mathrm{dec}}-C_{\mathrm{d}}\right)}, & C_{\mathrm{dc}}<C_{\mathrm{d}}<C_{\mathrm{dec}}\\ D_{\mathrm{p}}=0, & C_{\mathrm{d}}<C_{\mathrm{dc}}\end{cases}\tag{24}$$

式中：k 和 m_{c} 是调谐参数，分别取值为 0.16 和 2.3[8, 29]；C_{dc} 和 C_{dec} 是 Sarkar 等提出的 2 个渗流阈值，分别用于量化传导渗流和刚性渗流，取值为 0.182 和 0.712[29]；D_{p} 是渗流状态下的扩散率；ε 是线性应变；$\varepsilon_{\mathrm{tp}}$ 为临界应变，取值为 4×10^{-5}[29]。当体积膨胀应变超过临界应变值，混凝土基体发生开裂损伤。

氯盐–硫酸盐耦合侵蚀下引起的体积膨胀应变 ε_{v} 可由式(25)确定。

$$\varepsilon_{\mathrm{v}}=\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\mathrm{attack}}-f\varphi_0\tag{25}$$

式中：f 为缓冲系数，取值为 0.05~0.40[20]，本研究根据文献[16]中提到的拟合结果选取 0.15。

假设材料为各向同性，其线性应变 ε 的计算公式为：

$$\varepsilon=\frac{1}{3}\varepsilon_{\mathrm{v}}\tag{26}$$

1.3.3 温、湿度以及竞争对抗作用对侵蚀性离子扩散行为的影响 温、湿度对离子扩散项的影响显著[31]。根据 Qin 等[16]所述，混凝土试件的瞬态热周期很短，环境温度和混凝土试件内部温度可以很快达到平衡。因此，本工作将不考虑温度梯度对离子扩散率的影响，而是引入温度影响函数 f(T)和湿度影响函数 f(RH)以修正扩散系数，如式(27)所示。而氯离子和硫酸根离子的竞争作用在扩散层面具体体现为对扩散空间的抢夺。式(28)通过考虑多离子的粒子数总量以及各单一离子的占比，初步考虑了该竞争作用对侵蚀性离子扩散的影响。

$$D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T\&RH\&}k_{\mathrm{diff\text{-}i}}}=D_{\mathrm{i,0}}\times k_{\mathrm{diff\text{-}i}}\times f(\mathrm{T})\times f(\mathrm{RH})\tag{27}$$

$$k_{\mathrm{diff\text{-}i}}=\frac{N_{\mathrm{i}}}{\sum_{\mathrm{i}}^{n}N_{\mathrm{i}}}=\frac{n_{\mathrm{i}}\times N_{\mathrm{A}}}{\sum_{\mathrm{i}}^{n}n_{\mathrm{i}}\times N_{\mathrm{A}}}\tag{28}$$

$$f(T)=\exp\left[b\left(\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}}-\frac{1}{T}\right)\right]\tag{29}$$

$$f(\mathrm{RH})=\left[1+\frac{\left(1-\mathrm{RH}\right)^4}{\left(1-\mathrm{RH}_0\right)^4}\right]^{-1}\tag{30}$$

式中：$k_{\mathrm{diff\text{-}i}}$ 是考虑竞争作用后对 i 离子扩散行为的修正，它表示 i 离子在所有离子中的占比；N_{i} 是 i 离子的分子数；$\sum_{\mathrm{i}}^{n}N_{\mathrm{i}}$ 是溶液中所有离子的总数；n_{i} 是 i 离子物质的量；N_{A} 是阿伏伽德罗常数；T_{ref} 是参考温度，23 ℃ (296 K)；T 为暴露环境的温度(K)；b 值对于氯离子可取值为 1970 K，对于硫酸根离子可取值为 2170 K；RH 为暴露环境的湿度；RH_0 表示相对湿度的临界值，取值为 0.75[32]。在高湿度 RH＝1 时，f(RH)=1，此时孔隙水饱和度趋近于 1，扩散系数趋近于饱和状态下的最大值；而低湿度时，f(RH)显著降低，模拟孔隙水减少导致的

扩散速率下降，进而等效考虑非饱和效应对扩散项的影响。

综上所述，考虑材料孔隙演变和基体损伤、环境温–湿度变化以及竞争对抗作用对离子扩散的影响后，氯离子和硫酸根离子的扩散系数可更新为式(31)。

$$D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{T\&RH\&}k_{\mathrm{diff\text{-}i}}}=D_{\mathrm{i},0}\times k_{\mathrm{diff\text{-}i}}\times H_{\mathrm{D}}(\varphi)\times H_{\mathrm{D}}(C_{\mathrm{d}})\times f(\mathrm{T})\times f(\mathrm{RH}) \tag{31}$$

1.4　侵蚀性离子的有效反应系数

1.4.1　离子间竞争交互作用对反应项的影响　　在氯离子–硫酸根离子耦合侵蚀下，化学反应过程的部分反应物和生成物浓度变化率可通过以下模型进行量化。根据化学反应动力学，可确定结合氯离子 $c_{\mathrm{cb,\,Cl}}$ 的生成量[33]以及结合硫酸根离子 $c_{\mathrm{cb,\,SO4}}$ 的生成量[22]，具体公式见补充材料式(S5)和式(S6)。此外，由式(10)可知，耦合侵蚀下硫酸根离子对结合氯离子有一定的取代作用，而 Friedel 盐存在同样对硫酸根离子的侵蚀有一定抑制作用。因此，各个离子的反应源项由式(32)~式(34)所示。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{cb,Cl}}}{\partial t}=k_{\mathrm{cb}}\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{Cl}}\times c_{\mathrm{CA}}-k_4\times c_{\mathrm{Fs}}\times c_{\mathrm{SO_4}} \tag{32}$$

$$\frac{\partial c_{\mathrm{cb,SO_4}}}{\partial t}=k_1\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{SO_4}}+k_4\times c_{\mathrm{Fs}}\times c_{\mathrm{SO_4}} \tag{33}$$

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Ca}}}{\partial t}=-k_1\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{SO_4}}-k_{\mathrm{cb}}\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{Cl}}\times c_{\mathrm{CA}} \tag{34}$$

式中：k_{cb} 和 k_1 分别是参考温度下氯离子化学反应速率常数和硫酸根离子化学反应形成石膏的速率；k_4 为氯盐–硫酸盐竞争作用对反应速率的影响；c_{Ca} 是钙离子浓度，取值为 21.5 mol/m^3[34]。

反应过程中，离子化学反应消耗量等于相应产物的生成量，铝酸钙相和 Friedel 盐的含量变化如式(35)~式(36)所示。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{CA}}}{\partial t}=-\frac{k_{\mathrm{cb}}}{\delta}\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{Cl}}\times c_{\mathrm{CA}}-\frac{k_2}{q}\times c_{\mathrm{cb,SO_4}}\times c_{\mathrm{CA}} \tag{35}$$

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Fs}}}{\partial t}=\frac{k_{\mathrm{cb}}}{\delta}c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{Cl}}\times c_{\mathrm{CA}}-k_4\times c_{\mathrm{Fs}}\times c_{\mathrm{SO_4}} \tag{36}$$

式中：c_{CA} 是铝酸钙浓度的消耗量；c_{Fs} 是 Friedel 盐生成的浓度；k_2 表示铝酸盐化学反应形成钙矾石的速率。

1.4.2　温、湿度对侵蚀性离子结合能力的影响　　进一步地，考虑温度 T 和相对湿度 RH 对氯离子和硫酸根离子反应项的影响[31]。引入 Arrhenius 方程来描述温度与反应系数之间的关系：

$$k_{\mathrm{cb}}^{\mathrm{T\&RH\&SO_4}}=k_{\mathrm{cb}}\times H_T\times f_{\mathrm{RH}}\times f_{\mathrm{SO_4}} \tag{37}$$

$$k_1^{\mathrm{T\&RH}}=k_1\times H_T\times f_{\mathrm{RH}} \tag{38}$$

$$k_2^{\mathrm{T\&RH}}=k_2\times H_T\times f_{\mathrm{RH}} \tag{39}$$

$$H_T=\exp\left[\frac{U_{\mathrm{a}}}{R}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{40}$$

$$f_{\mathrm{SO_4}}=1-0.011\times w_{\mathrm{SO_4}} \tag{41}$$

$$w_{\mathrm{SO_4}}=\frac{c_{\mathrm{SO_4}}\times 9.6\times 10^{-4}}{2439\times\varphi_0} \tag{42}$$

式中：$k_{\mathrm{cb}}^{\mathrm{T\&RH\&SO_4}}$ 是考虑温、湿度以及硫酸根离子竞争作用影响下的氯离子反应系数；$k_1^{\mathrm{T\&RH}}$ 和 $k_2^{\mathrm{T\&RH}}$ 为考虑温、湿度影响的硫酸根离子反应系数；$f_{\mathrm{SO_4}}$ 表示硫酸根离子对氯离子化学反应速率的影响[35]；$w_{\mathrm{SO_4}}$ 代表混凝土中硫酸根离子含量的质量分数；$c_{\mathrm{SO_4}}$ 是硫酸根离子浓度；U_{a} 是结合活化能；R 是通用气体常数；通过回归分析，硫酸根离子的 U_{a}/R 为 4 430.7 K[36]，氯离子的 U_{a}/R 为 4 425.0 K[17]。

综上，盐–温–湿复杂条件下的氯离子–硫酸根离子耦合传输控制方程如式(43)所示。

$$\begin{cases}\dfrac{\partial c_{\mathrm{Cl}}}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\left[D_{\mathrm{Cl}}^{\mathrm{T\&RH\&k_{SO_4}}}\left(\dfrac{1}{1+K\times R_{\mathrm{Cl}}}\right)\times\nabla c_{\mathrm{Cl}}\right]-\\ \quad k_{\mathrm{cb}}^{\mathrm{T\&RH\&SO_4}}\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{Cl}}\times c_{\mathrm{CA}}+k_4\times c_{\mathrm{Fs}}\times c_{\mathrm{SO_4}}\\ \dfrac{\partial c_{\mathrm{SO_4}}}{\partial t}=\dfrac{\partial}{\partial x}\left[D_{\mathrm{SO_4}}^{\mathrm{T\&RH\&k_{Cl}}}\times\nabla c_{\mathrm{SO_4}}\right]-k_1^{\mathrm{T\&RH}}\times c_{\mathrm{Ca}}\times c_{\mathrm{SO_4}}\\ \quad -k_4\times c_{\mathrm{Fs}}\times c_{\mathrm{SO_4}}\end{cases} \tag{43}$$

式中：$D_{\mathrm{Cl}}^{\mathrm{T\&RH\&k_{SO_4}}}$ 和 $D_{\mathrm{SO_4}}^{\mathrm{T\&RH\&k_{Cl}}}$ 分别为考虑环境温度、湿度以及离子竞争交互作用影响后的氯离子和硫酸根离子扩散系数；K 是考虑竞争交互作用下硫酸根离子对氯离子结合能力影响的修正系数，取值为 0.82[4]。

值得一提的是现有研究中大多单独考虑温度或湿度对单一离子传输行为的影响；或仅在静态环境中模拟氯盐–硫酸盐耦合侵蚀。本模型通过将温度、湿度和裂纹损伤影响与竞争作用耦合到扩散–反应方程中，实现了盐–温–湿复杂环境下考虑动态竞争交互作用的氯离子–硫酸根离子时变传输模拟。此外，本研究通过引入竞争修正系数 $k_{\mathrm{diff\text{–}i}}$ 和 k_4，创新性地表征了竞争交互作用对侵蚀性离子扩散和反应的动态影响。其中，$k_{\mathrm{diff\text{–}i}}$ 量化了氯离子和硫酸根离子关于扩散通道的竞争作用，k_4 项量化了硫酸根离子竞争作用分解 Friedel 盐的动态双向反应，弥补了现有研究中仅考虑单向反应的不足。

2 盐–温–湿浸泡试验

2.1 原材料与配合比

本研究浇筑了一批尺寸为 70 mm× 70 mm×70 mm 的砂浆试块，随后开展了盐–温–湿条件下的自然浸泡试验，以探究温度和湿度对氯离子–硫酸根离子耦合传输的影响，并验证本文所提出模型的适用性。水泥采用华润(南宁)水泥有限公司提供的 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥，化学成分见表 2。混合浆体(水、水泥、砂子)的质量比 m_{water} : m_{cement} :m_{sand}=0.45 : 1.0 : 3.0。试块浇筑成型后在表面覆盖塑料保鲜膜，在室温条件下带模养护 24 h 后脱模，并移至混凝土标准养护室内(23 ℃、相对湿度为 95%)养护 28 d 后进行浸泡试验。浸泡试验中所用氯化钠和硫酸钠均为分析纯 AR，其纯度不低于 99.5%。试验用水为纯净水。

2.2 试验方法

在正式浸泡之前，将试块的 5 个面涂覆环氧树脂，仅保留 1 个非浇筑面作为暴露面。待环氧树脂凝固后，将砂浆试件放入盐–温–湿耦合浸泡装置开展自然侵蚀试验，如图 1 所示。根据实际海洋环境中的氯离子和硫酸根离子浓度统计数据，前者约为 16 000 mg/L，而后者约为 2000~4000 mg/L。因此，本试验中侵蚀溶液的氯离子与硫酸根离子浓度按照 4 : 1 设置。此外，考虑到潮汐浪溅区的混凝土结构常年服役于海水、温度和水位循环变化的盐–温–湿复杂环境中，因此，本研究设计了 5 种复杂工况，分别为：35 ℃-16% NaCl、35 ℃-4% Na_2SO_4、25 ℃-16% NaCl+4% Na_2SO_4、35 ℃-16% NaCl+4% Na_2SO_4 和 45 ℃-16% NaCl + 4% Na_2SO_4。同时，于浸泡期内周期性调节浸泡水位，如图 1 所示。此外，每周更换一次浸泡溶液以维持其 pH 值和浓度。待试块浸泡至 56 d，从溶液中取出试件用于浓度滴定测试。将试块表面进行擦拭清洁后利用钻粉机对试块的水位变动区进行钻粉处理，取样深度分别设置为 0~3、3~6、6~9 mm 和 9~12 mm，每个钻取深度共取约 5 g 的粉末样品，经过溶解、过滤后，采用自动电位滴定仪和铬酸钡分光光度计分别测定其氯离子和硫酸根离子含量。表 3 和表 4 中分别给出了不同深度处测定的氯离子和硫酸根离子浓度，浓度数据以干燥砂浆质量为基础计算。

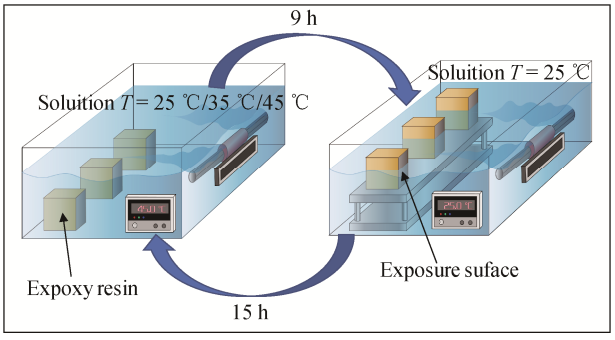


图 1 盐–温–湿耦合浸泡装置

Fig. 1 Immersion apparatus considering the combination of salt–temperature–humidity

表 2 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥的化学成分

Table 2 Chemical compositions of P·O 42.5 *w*/%

CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	Na_2O	Others
65.6	20.5	5.02	4.39	2.68	0.45	0.32	1.03

Note: *w* is mass fraction.

表 3 水位周期性变化下的氯离子浓度数据

Table 3 Chloride ion as determined for periodical changes of the water level *w*/%

Depth/mm	C16-35 ℃	C16S4-25 ℃	C16S4-35 ℃	C16S4-45 ℃
0–3	2.065	1.579	1.831	2.004
3–6	1.791	1.422	1.531	1.578
6–9	1.483	0.940	1.138	1.409
9–12	1.239	0.894	1.062	1.151

Note: C16 means the concentration of NaCl solution is 16%, and S4 indicates the concentration of Na_2SO_4 is 4%; C16S4 denotes the compound solution comprises16% NaCl and 4% Na_2SO_4.

表 4 水位周期性变化下的硫酸根离子浓度数据

Table 4 Sulphate concentration as determined for periodical changes of the water level *w*/%

Depth/mm	S4-35 ℃	C16S4-25 ℃	C16S4-35 ℃	C16S4-45 ℃
0–3	1.886	1.015	1.335	1.688
3–6	1.248	0.609	0.724	0.808
6–9	0.821	0.409	0.396	0.511
9–12	0.721	0.407	0.379	0.276

3 盐–温–湿条件下耦合传输模型的验证

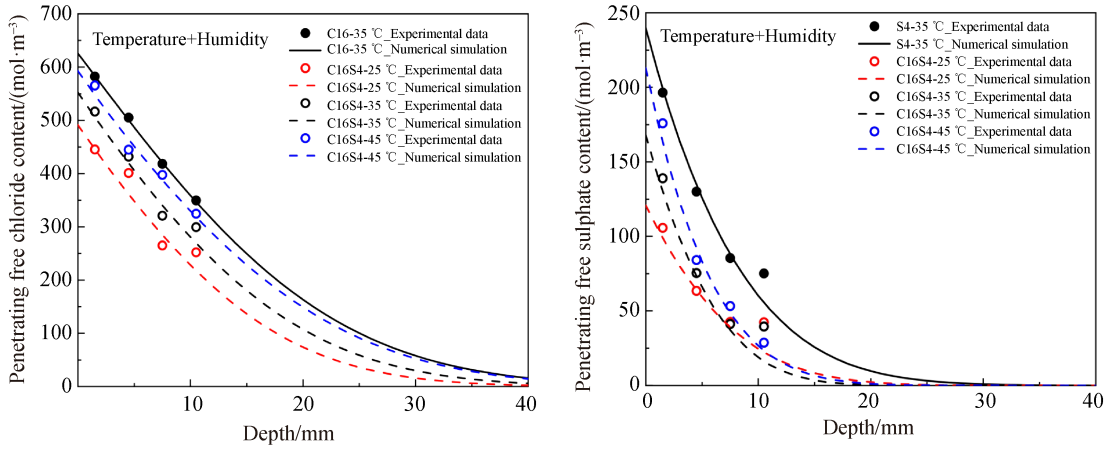
3.1 模型参数的确定

在本模型中，由于暴露周期较短，试件表面的浓度在短期内未达到环境浓度，因此，先综合多组试验数据逆向拟合确定模型的边界条件(x=0)，即表面离子浓度以及离子的初始扩散系数。此外，假设侵蚀前水泥基体系中硫酸根离子和氯离子的初始浓度(t=0)为 0[15, 19]。通过 Bogue 方程计算水泥熟料中的 C_3A 的矿物组成占比[37]，并进一步计算得到其内部的等效铝酸钙相(CA，具体包括 C_3A、C_4AH_{13} 和 $C_4A\bar{S}H_{12}$)初始含量为 483.21 mol/m^3。

3.2　模型的验证

基于所建立的盐–温–湿复杂条件下的氯离子–硫酸根离子耦合传输模型，采用 COMSOL Multiphysics 多物理场有限元分析软件对模型进行验证分析，其多物理场耦合能力可有效处理：离子传输(物质传递模块)、膨胀应变(固体力学模块)、温湿循环边界(事件接口)，在进行网格划分后可进行瞬态分析求解，实现混凝土中的氯离子和硫酸根离子的传输模拟。图 2 为砂浆试块在盐–温–湿复杂条件下的氯离子和硫酸根离子浓度试验数据和数值模型预测结果。可以发现，随着侵蚀深度的增加，氯离子和硫酸根离子浓度呈现下降趋势，且氯盐–硫酸盐耦合侵蚀下的离子浓度始终低于单一侵蚀，说明多离子间的竞争效应会对彼此的传输行为起到抑制作用。值得注意的是，温度升高对氯离子扩散表现出显著的促进作用，具体表现为各深度处的自由氯离子浓度均呈现明显增加；而对于硫酸根离子，温度升高仅促进其表层扩散，深层浓度随温度上升而反而降低。此现象揭示了温–湿变化下硫酸根离子的传输存在温度阈值效应及复杂非线性特征。此外，模型预测的离子浓度分布曲线与试验测量的 2 种离子实际浓度分布基本吻合，在 C16-35 ℃和 S4-35 ℃的单一盐侵蚀工况下，4 个侵蚀深度实测的自由氯离子浓度和自由硫酸根离子浓度总数分别为 1855.78 mol/m^3 和 487.11 mol/m^3，模型预测结果分别为 1879.54 mol/m^3 和 497.79 mol/m^3，相对误差仅为 0.32%和 0.55%；在 C16S4-45 ℃的耦合盐侵蚀工况下，4 个侵蚀深度实测的自由氯离子和硫酸根离子浓度总数分别为 1732.83 mol/m^3 和 342.01 mol/m^3，模型的预测结果为 1746.14 mol/m^3 和 348.62 mol/m^3，氯离子和硫酸根离子的相对误差分别为 0.19%和 0.48%。总的来说，模型预测的相对误差较低，证明了本工作所建立的盐–温–湿复杂条件下氯离子–硫酸根离子耦合传输模型的合理性和适用性。但对于某些深度位置，模型结果与实测结果仍存在一定误差，这是因为化学滴定中所用的粉末样品含有少量细骨料粉末，其相对含量在取粉操作时难以保持绝对恒定。

但同时应注意的是，由于长期浸泡数据的缺失，本工作所提出的模型尚未与经过若干年长期暴露后的侵蚀深度进行对比，因此在后续研究中还需进一步完善和验证。此外，当前研究中未考虑矿物掺合料对侵蚀性离子传输行为及动态竞争效应的影响。因此，该模型仅在(普通)硅酸盐水泥体系中表现出良好的适用性；对于掺大量混合材或矿物掺合料的复合水泥基体系，相关参数和变量还需进一步修正和完善，其中尤其是关于铝相含量的确定和孔隙结构的经时变化。



(a) Penetrating free chloride content　　(b) Penetrating free sulphate content

图 2　水位周期性变化工况下暴露 56 d 后所侵入的自由氯 离子、硫酸根离子浓度分布

Fig. 2　Penetrating free chloride and sulphate concentration distribution profiles for specimens after 56 d of exposure accompanied with the periodical change of water level

4　数值模拟

为探究温–湿度变化以及外界环境中的侵蚀性离子浓度变化对混凝土中氯离子–硫酸根离子耦合传输以及二者间竞争交互作用的影响，基于本研究所提出的盐–温–湿耦合传输模型进行数值模拟，本研究的数值求解采用 COMSOL Multiphysics 软件实现，通过数值模拟分析，探究温度、湿度、环境

浓度比等参数对盐–温–湿复杂条件下氯离子–硫酸根离子耦合侵蚀水泥基材料的影响。同时，通过对比相同条件下耦合侵蚀与单一侵蚀的同一离子浓度分布差异，分析不同环境因素变化对混凝土内部的氯离子–硫酸根离子竞争作用以及腐蚀性离子传输的影响。数值模拟中采用的核心参数取值如表 5 所示。

4.1 温度对竞争作用的影响

本节设置了周期性变化的温度边界条件，其中 1 个循环周期为 24 h，前 12 h 的温度设置为 T=283 K (T_{min})后 12 h 的温度分别设置为 T=283、298 K 和 308 K(T_{max})，如表 6 所示。基于此边界条件，通过数值模拟分析了服役期内水泥基体系中氯离子、硫酸根离子以及腐蚀产物 AFt 和 Fs 的时空分布情况。

表 5 数值模拟中考虑的核心参数

Table 5 Principal parameters as used in numerical simulation

Parameters	Abbreviation	Value	Reference
Initial diffusion coefficient of chloride	D_{C0}	$13.8\times10^{-12}/(m^2\cdot s^{-1})$	[34]
Initial diffusion coefficient of sulphate	D_{S0}	$4.6\times10^{-12}/(m^3\cdot s^{-1})$	[37]
Initial aluminate content	CA_0	$87/(mol\cdot m^{-3})$	[38]
Chemical reaction constants	k_1	$6\times10^{-9}/(m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})$	[34]
	k_2	$1.22\times10^{-8}/(m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})$	[34]
	k_{cb}	$2.8\times10^{-12}/(m^6\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1})$	[34]
	k_4	$9.3\times10^{-10}/(m^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})$	[37]

表 6 数值模拟工况表

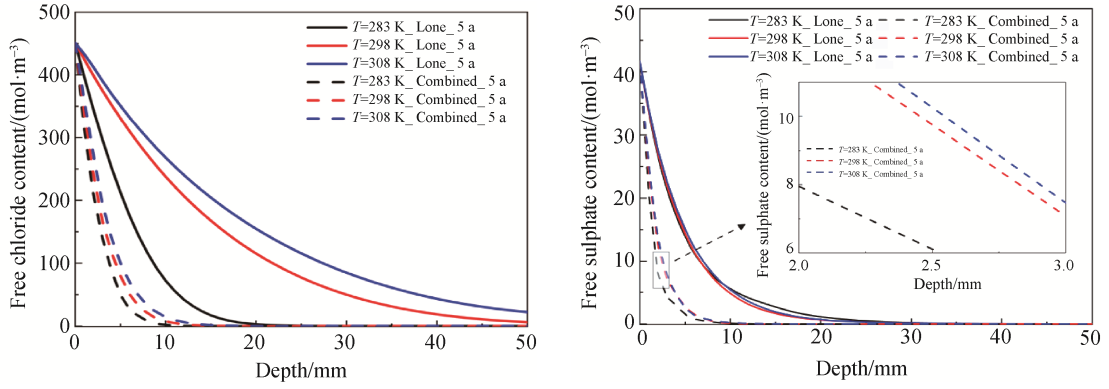
Table 6 Numerical simulation conditions table

Factors	T_{max}/K	T_{min}/K	RH_{max}	RH_{min}	$c_{s,Cl}/(mol\cdot m^{-3})$	$c_{s,SO_4}/(mol\cdot m^{-3})$
4.1	283, 298, 308	283	1.0	0.3	451.33	41.66
4.2	298	283	0.3, 0.6, 0.8, 1.0	0.3	451.33	41.66
4.3	298	283	1.0	0.3	451.33	20.83, 31.25, 41.66
	298	283	1.0	0.3	451.33, 507.76, 564.17, 620.60	41.66

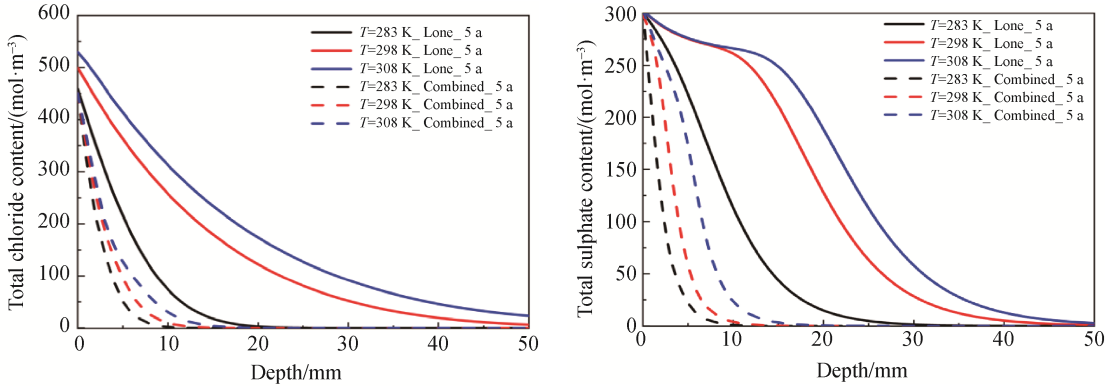
Note：T_{max} and T_{min} indicate the upper and lower bounds of temperature; RH_{max} and RH_{min} represent the maximum and minimum humidity; $c_{s,Cl}$ is the surface chloride concentration; c_{s,SO_4} denotes the surface sulphate concentration; 0℃=273 K.

图 3a 和图 3c 表明在相同深度下，无论是单一氯盐侵蚀还是氯盐–硫酸盐耦合侵蚀，随着循环温度的上限增加(从 283 K 增至 308 K)，自由氯离子和总氯离子含量均逐渐增加。这是由于温度的增加对氯离子扩散的促进作用。较高温度增强了氯离子的扩散动力，亦使得外部环境中的氯离子可更加快速地进入水泥基体系内部；同时，在一定深度范围内，氯离子含量也相对更高[39]。由图 3b 可见，温度对自由硫酸根离子浓度分布的影响相对有限，这可能是因为温度升高同样加速了硫酸根离子与铝酸钙的反应(其反应速率约为氯离子的 100 倍)[15]，导致大量的硫酸根离子被固化，自由硫酸根离子浓度的增长不显著；而图 3d 表明，在单一硫酸盐侵蚀和耦合侵蚀条件下，总硫酸根离子浓度同样随温度升高而增加。

图 4 对比了不同循环温度下单一侵蚀和耦合侵蚀的混凝土中氯离子和硫酸根离子浓度差值，其中自由离子分别记为 Δc(Cl–F)和 Δc(S–F)，总侵入离子分别记为 Δc(Cl–T)和 Δc(S–T)，以此来揭示氯离子–硫酸根离子竞争交互作用对其传输的影响。由图 4a 和图 4c 可见，308 K 对应的 Δc(Cl–F)和 Δc(Cl–T)峰值最高，分别为 266.55 mol/m^3 和 290.91 mol/m^3，且在较宽深度范围内的竞争作用数值相对较高；而 283 K 对应的峰值最低，Δc(Cl–F)和 Δc(Cl–T)分别为 164.16 mol/m^3 和 166.26 mol/m^3，且整体数值相对较低。这说明温度的升高会显著加剧氯离子–硫酸根离子间的竞争交互作用以及其对氯离子传输的抑制作用。图 4b 和图 4d 表明温度升高同样也会增加上述竞争交互作用对硫酸根离子传输的影响，但强度却相对较低。此外，低温条件下的 Δc(S–T)值增长迅速，且在达到峰值后沿深度呈现快速衰减的趋势；而高温条件下的 Δc(S–T)峰宽更宽，这表明高温一定程度上拓展了竞争对抗作用对硫酸根离子传输的有效作用深度。



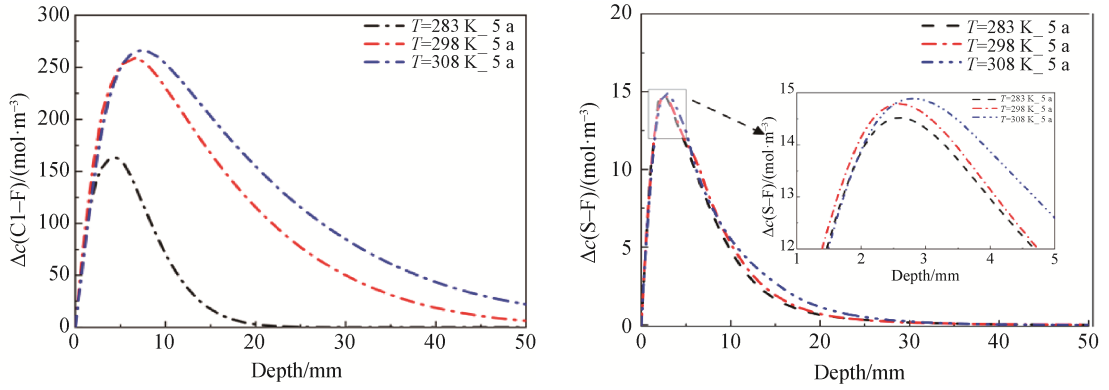
(a) Concentration distribution of free chloride ions　　(b) Concentration distribution of free sulphate ions



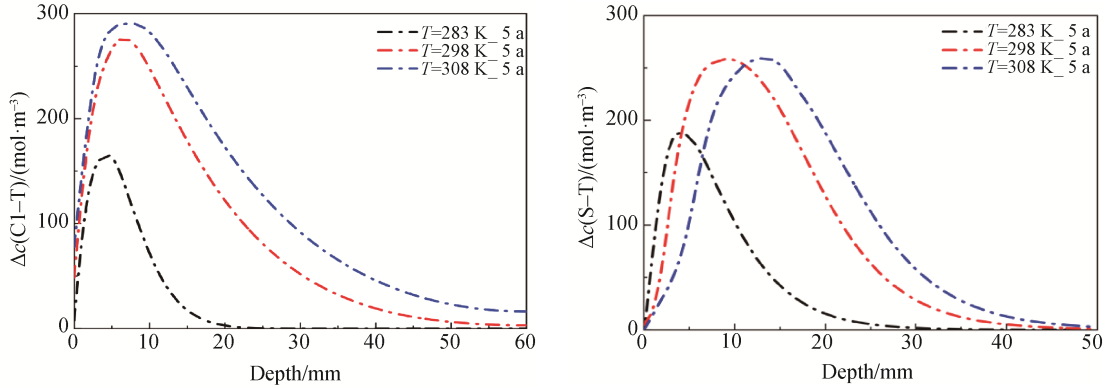
(c) Concentration distribution of total chloride ions　　(d) Concentration distribution of total sulphate ions

图 3　不同温度上限下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度

Fig. 3　Concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying upper temperatures



(a) Nett free chloride concentration (Δ*c*(Cl–F))　　(b) Nett free sulphate concentration (Δ*c*(S–F))



(c) Nett total chloride concentration (Δ*c*(Cl–T))　　(d) Nett total sulphate concentration (Δ*c*(S–T))

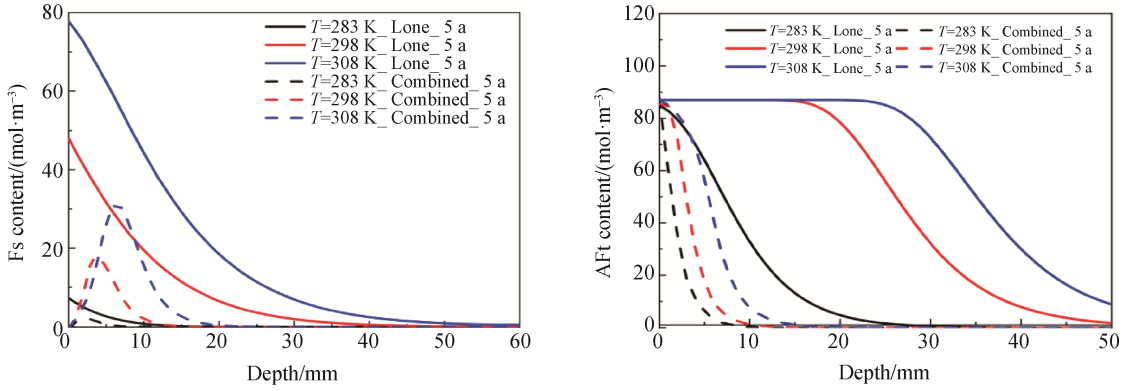
图 4　不同温度上限下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度差值

Fig. 4　Nett concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying upper temperatures

图 5 和图 6 的结果表明：氯离子–硫酸根离子间竞争作用对侵蚀产物 AFt 和 Friedel 盐的抑制作用均随温度的增加而变强。耦合侵蚀下的腐蚀产物 Friedel 盐呈现峰状分布特征，而 AFt 含量则随深度增加逐渐降低，这是因为表层的部分 Friedel 盐被硫酸根离子分解所致。由图 6 可见，单一和耦合侵蚀下钙矾石的浓度差值[Δc(AFt)]随深度呈先增后减的变化特征，而 Friedel 盐差值[Δc(Fs)]则随深度持续降低，其中 Δc(Fs)曲线的凹陷点与图 5a 中 Friedel 盐含量峰值位置相对应，进一步证实了耦合侵蚀下硫酸根离子对 Friedel 盐的转化作用。

4.2 湿度对竞争作用的影响

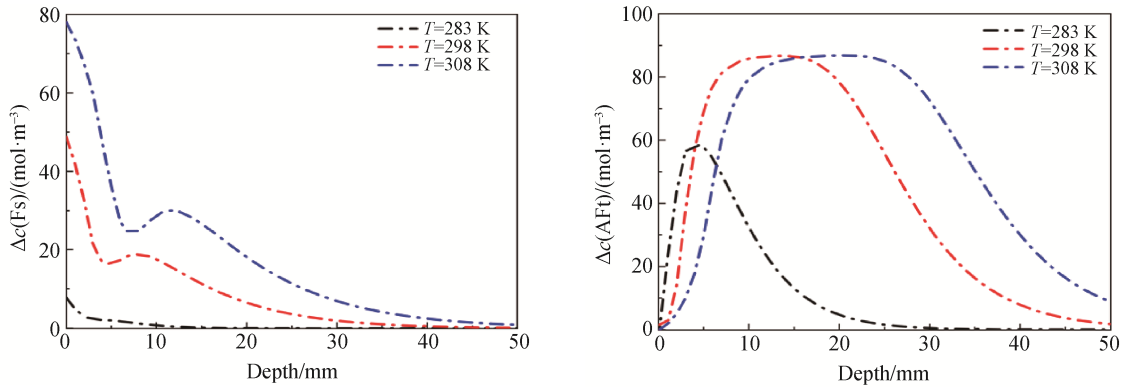
本节设置了周期性变化的湿度边界条件，其中一个循环周期为 24 h。前 12 h 的相对湿度设置为 RH=0.3 (RH_{min})，后 12 h 的相对湿度分别设置为 RH=0.3、0.6、0.8 和 1.0 (RH_{max})，如表 6 所示。



(a) Fs content (b) AFt content

图 5 不同温度上限下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 浓度

Fig. 5 Fs and AFt contents after 5 a of exposure with varying upper temperatures



(a) Concentration difference of Fs (Δc(Fs)) (b) Concentration difference of AFt (Δc(AFt))

图 6 不同温度上限下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 浓度差值

Fig. 6 Nett Fs and AFt after 5 a of exposure with varying upper temperatures

图 7a 和图 7b 表明相较于自由硫酸根离子，自由氯离子的浓度分布对相对湿度呈现出更强的敏感性，其中高湿度环境更加有利于氯离子的传输。而从图 7c 和图 7d 可以看出，无论是单一侵蚀还是耦合侵蚀，湿度的增加均能显著促进氯离子和硫酸根离子的侵入总量，从而导致总侵蚀性离子浓度的增加，这说明湿度的变化可显著影响两种离子的腐蚀性产物生成。图 8 揭示了环境相对湿度对氯离子–硫酸根离子竞争交互作用的影响。由图 8 可见，氯离子浓度差值曲线随相对湿度的增加呈现上升的趋势，且 Δc(Cl–F)和 Δc(Cl–T)的峰值亦随相对湿度增加而增大；对比图 8b 可见，相对湿度的变化对 Δc(S–F)的影响相对较小。此外，可以发现当 RH=1.0 时，Δc(S–T)峰值显著高于其他相对湿度条件，且峰值对应的深度位置延伸到更深位置(约 10 mm)。随着相对湿度的升高，总硫酸根离子浓度差值在较大深度范围内维持较高水平。这表明相对湿度对总硫酸根离子在扩散–反应域内的分布具有显著影响，而高湿度促进了硫酸根离子在域内更深位置的扩散和累积。

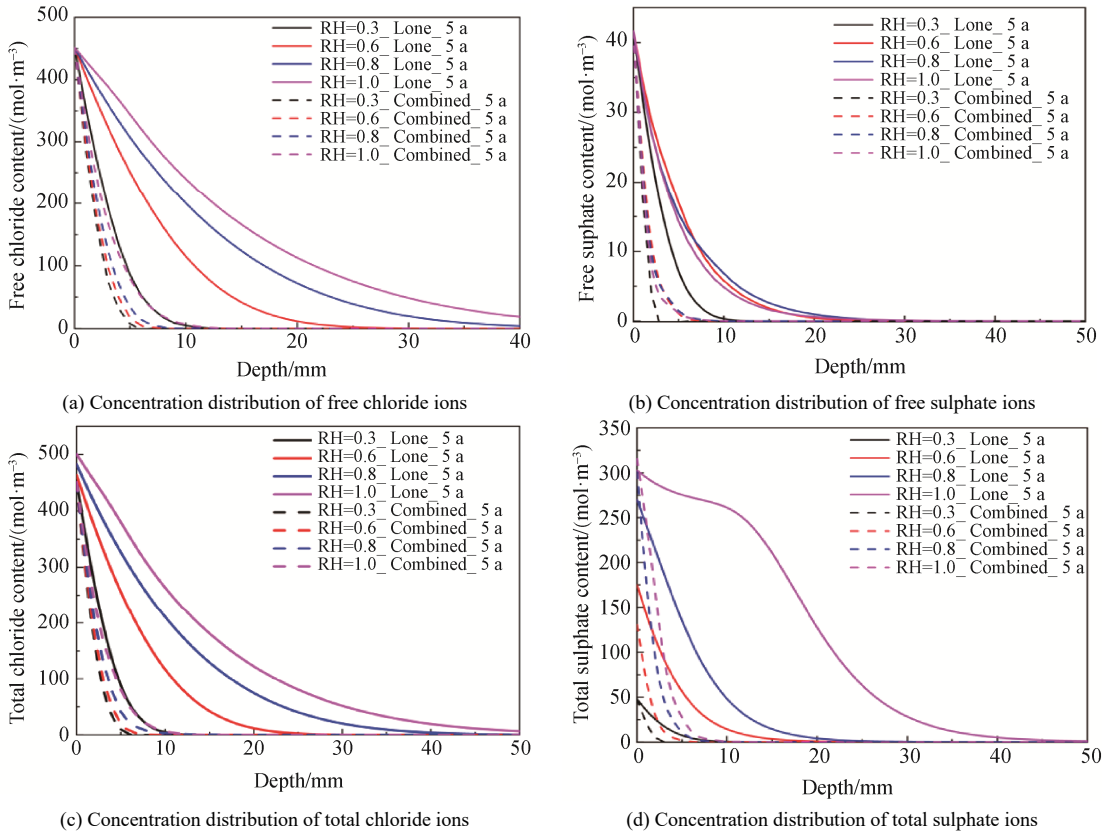


图 7　不同相对湿度上限下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度

Fig. 7　Concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying upper relative humidities

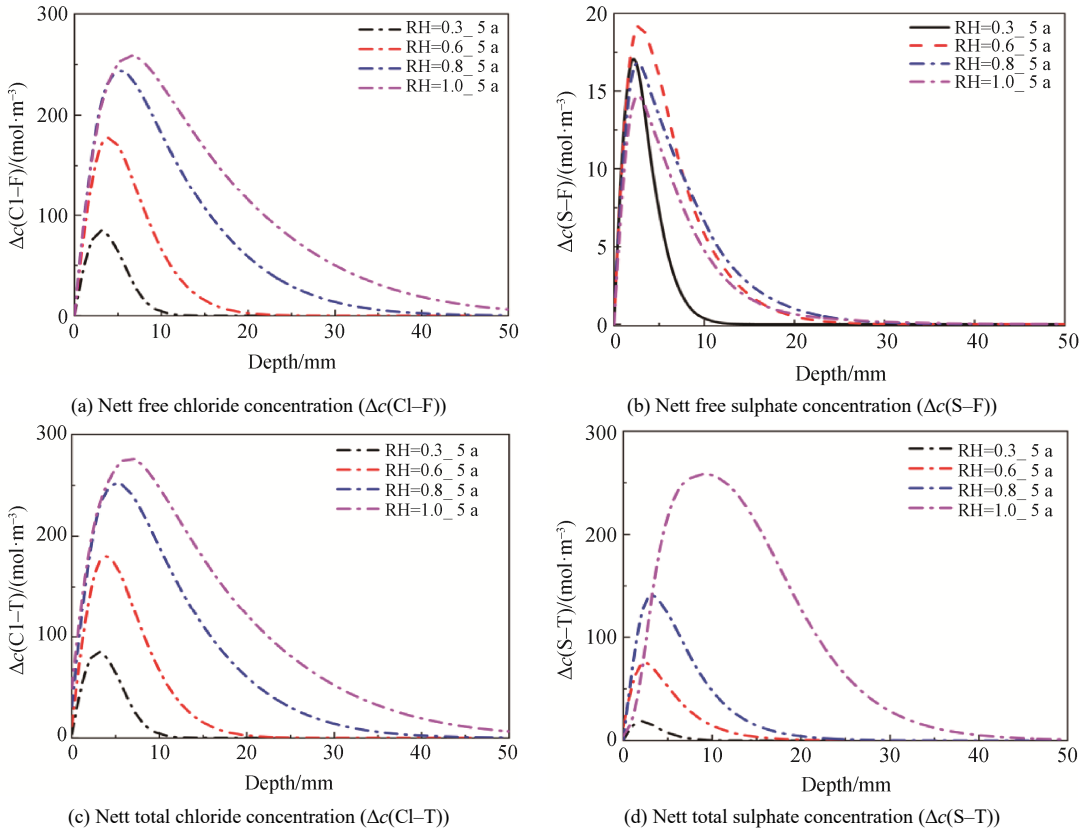
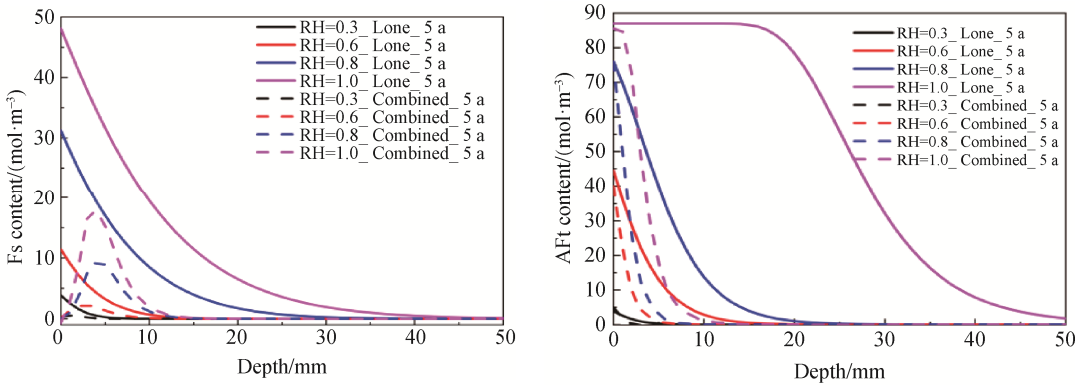


图 8　不同相对湿度上限下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度差值

Fig. 8　Nett concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying upper relative humidities

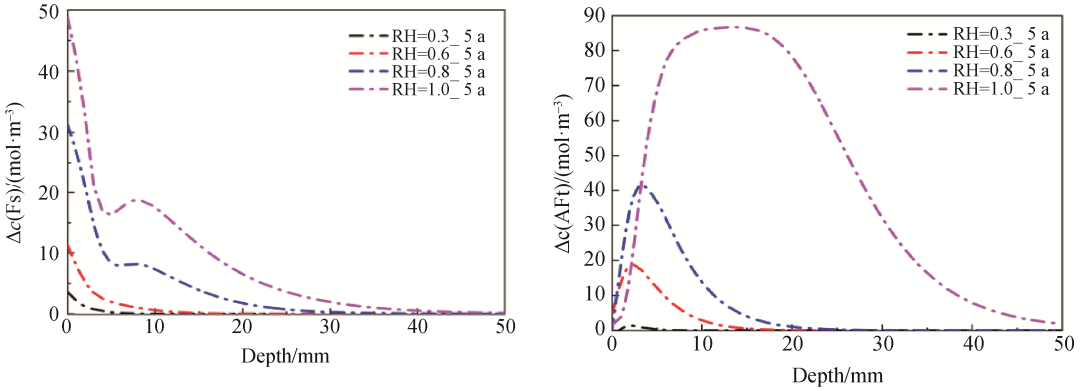
图 9 中 Fs 和 AFt 含量分布表明，随着相对湿度的上限从 0.3 增加到 1.0，各深度处的 Fs 和 AFt 含量均呈现上升趋势，其中 AFt 含量的增加更加显著，而低湿度(RH=0.3)时，AFt 含量在较浅区域便迅速衰减到零。这说明湿度对 AFt 的生成和分布起着关键作用，高湿度环境为 AFt 生成提供了更有利的条件[40]。图 10 的 Δ*c*(AFt)和 Δ*c*(Fs)分析结果则进一步证实，在耦合侵蚀条件下，干燥环境会削弱离子间的竞争交互作用，这是由于低湿度工况下，侵蚀性离子缺少足够的传输介质，进而导致无论是单一侵蚀还是耦合侵蚀，侵蚀性离子的传输进程显著降低，而相应的腐蚀性产物生成速率亦大大减缓。



(a) Fs content (b) AFt content

图 9 不同相对湿度上限下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 含量

Fig. 9 Fs and AFt contents after 5 a of exposure with varying upper relative humidities



(a) Concentration difference of Fs (Δ*c*(Fs)) (b) Concentration difference of AFt (Δ*c*(AFt))

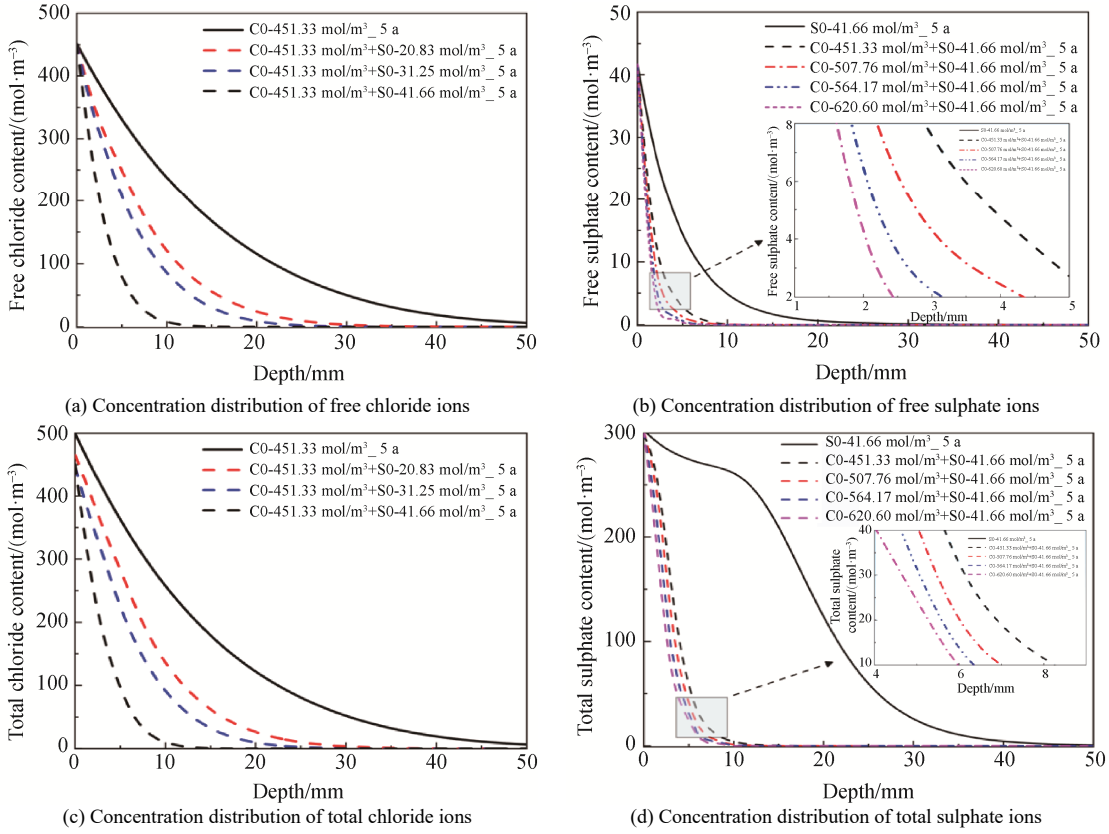
图 10 不同相对湿度上限下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 的浓度差

Fig. 10 Nett Fs and AFt after 5 a of exposure with varying upper relative humidities

4.3 外界浓度对竞争作用的的影响

实际海洋环境中，氯离子浓度为 16 000 mg/L ~ 22 000 mg/L，而硫酸根离子浓度为 2000 mg/L~4000 mg/L[41]。本小节将讨论不同外界浓度比值对离子分布和竞争交互作用的影响，其中单一侵蚀下的边界氯离子浓度和边界硫酸根离子浓度分别设为 451.33 mol/m^3 和 41.66 mol/m^3，进而改变耦合侵蚀下硫酸根离子与氯离子浓度比(表 6)，模拟不同硫酸根离子浓度与氯离子浓度比值[$c(SO_4^{2-})/c(Cl^-)$，S/C]和氯离子浓度与硫酸根离子浓度比值[$c(Cl^-)/c(SO_4^{2-})$，C/S]下的侵蚀性离子和腐蚀性产物浓度分布。

由图 11a 和图 11c 可见，耦合环境中硫酸盐浓度越高，相同深度处自由氯离子浓度越小，氯离子侵蚀深度也相对变小。由图 12a 和图 12c 可见，S/C 越大，Δ*c*(Cl–F)和 Δ*c*(Cl–T)的峰值相对更大。外界硫酸根离子浓度分别为 20.83、31.25 mol/m^3 和 41.66 mol/m^3 时，氯离子–硫酸根离子间竞争交互作用导致自由氯离子浓度最多可降低 118.68、152.58 mol/m^3 和 259.39 mol/m^3，而总氯离子浓度则最多可降低 123.44、166.43 mol/m^3 和 277.05 mol/m^3。而图 11b 和图 11d 则揭示了不同 C/S 下硫酸根离子浓度的分布曲线。C/S 比值越大，相同深度下自由硫酸根离子浓度越低。由图 12b 和图 12d 可见，

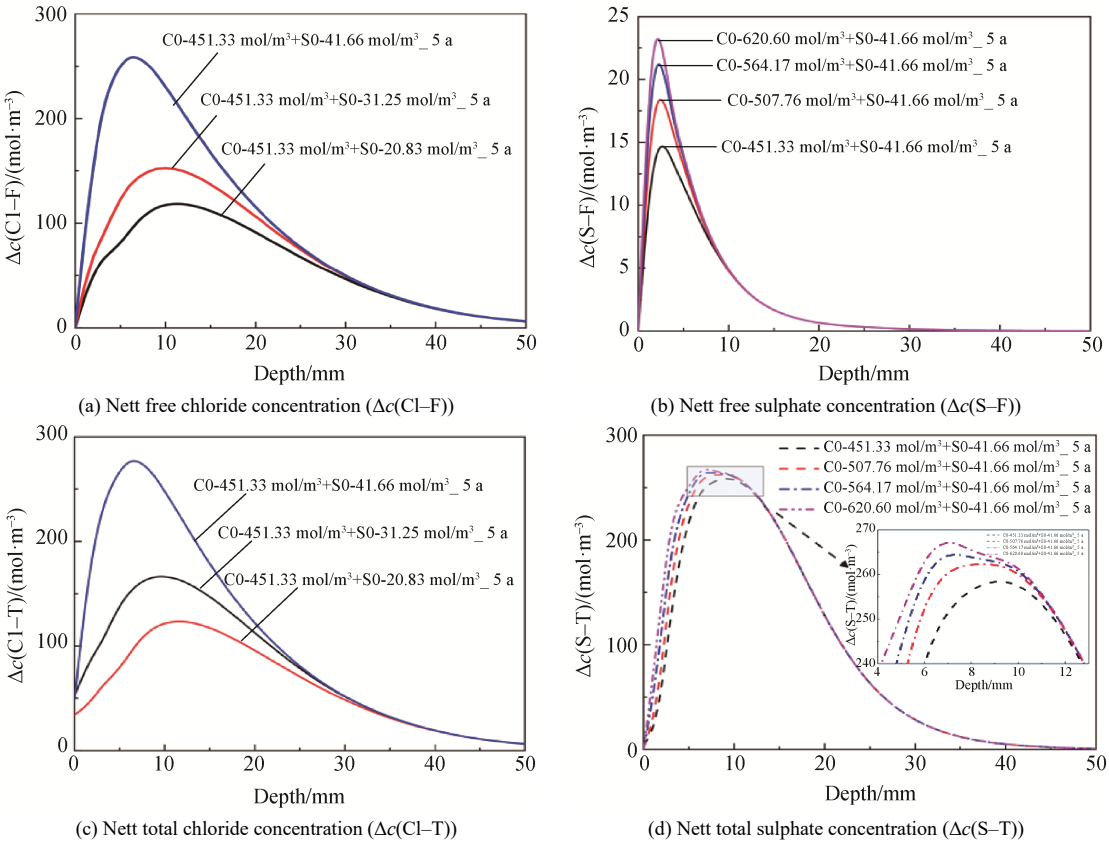


(a) Concentration distribution of free chloride ions　(b) Concentration distribution of free sulphate ions

(c) Concentration distribution of total chloride ions　(d) Concentration distribution of total sulphate ions

图 11　不同环境浓度比下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度

Fig. 11　Concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying environmental concentration ratios



(a) Nett free chloride concentration (Δ*c*(Cl–F))　(b) Nett free sulphate concentration (Δ*c*(S–F))

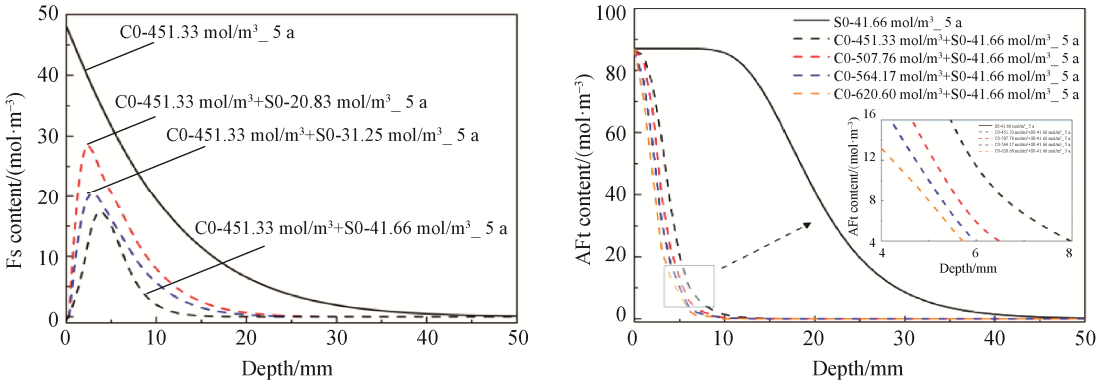
(c) Nett total chloride concentration (Δ*c*(Cl–T))　(d) Nett total sulphate concentration (Δ*c*(S–T))

图 12　不同环境浓度比下暴露 5 a 后的氯离子和硫酸根离子浓度差值

Fig. 12　Nett concentration profiles of chloride and sulphate ions after 5 a of exposures with varying environmental concentration ratios

Δc(S–F)和 Δc(S–T)随着 C/S 比值的增加而略微增加，但增幅低于氯盐侵蚀，这说明离子间竞争交互作用对氯离子传输的影响表现出更为显著的环境浓度依赖性。

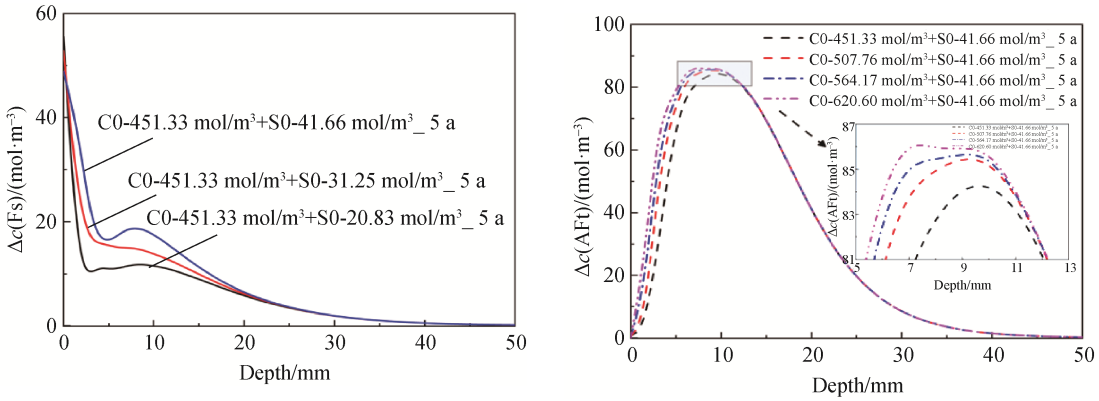
图 13 和图 14 分别为单一侵蚀和耦合侵蚀下腐蚀产物 AFt 和 Fs 含量的分布图以及相对应的差值。从中可以发现，较高的 S/C 比值使得 Δc(Fs)在更大深度范围内保持较高水平，这与硫酸根离子参与分解 Fs 的化学反应有关，进而影响其在水泥基材料中的分布。而 C/S 比值的增加对 AFt 含量差值的影响并不显著，这可能是由于硫酸根离子与铝酸钙相的化学结合能力强于氯离子所致。



(a) Fs content (b) AFt content

图 13 不同环境浓度比下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 浓度

Fig. 13 Fs and AFt contents after 5 a of exposure with varying environmental concentration ratios



(a) Concentration difference of Fs (Δc(Fs)) (b) Concentration difference of AFt (Δc(AFt))

图 14 不同环境浓度比下暴露 5 a 后的腐蚀产物 Fs 和 AFt 浓度差

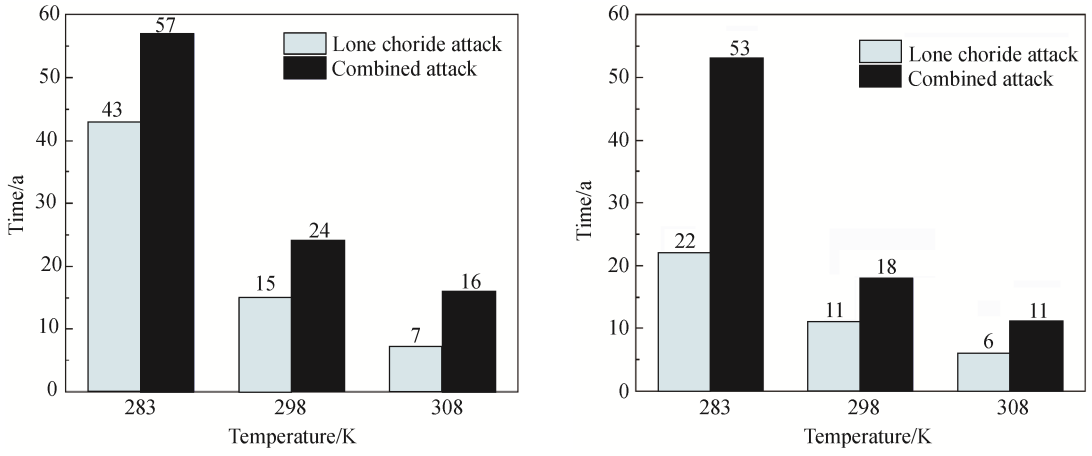
Fig. 14 Nett Fs and AFt after 5 a of exposure with varying environmental concentration ratios

4.4 服役寿命预测

对于氯盐侵蚀，钢筋表面的临界氯离子浓度已被广泛定义并用于确定腐蚀开始的时刻。本工作将临界氯离子浓度设为 0.4%[29]。当保护层厚度处的氯离子含量达到该临界值时，即可从耐久性极限状态层面判定达到服役寿命。对于硫酸盐侵蚀，水泥基材料的极限抗拉应变约为 4×10^{-5}[38]，当保护层厚度处的膨胀应变大于极限抗拉应变时，亦可从耐久性层面判定结构达到服役终点。基于上述条件，本节针对前文不同温度和湿度变化情况下，开展了水泥基体系长期暴露于海洋环境下的服役寿命预测。

图 15 和图 16 为保护层厚度取为 40 mm 时，水泥基体系在不同盐–温–湿复杂条件下的服役寿命预测情况。随着服役环境的温度区间从 283 K 增加至 308 K，氯盐侵蚀和硫酸盐侵蚀下的服役寿命均显著降低。单一硫酸盐侵蚀的服役寿命从 22 a 降低到约 6 a，而单一氯盐侵蚀的服役寿命 43 a 降低到 7 a。这表明温度升高更显著加速了氯离子和硫酸根离子导致的锈蚀和开裂进程。当受到氯盐–硫酸盐耦合侵蚀时，混凝土结构的使用寿命更长，308 K 耦合侵蚀下氯离子和硫酸根离子对应的服役寿命分别为 16 a 和 11 a。这是因为氯离子积聚导致的腐蚀和硫酸根离子侵蚀导致的开裂过程都被大幅度减缓了。而随着相对湿度从 0.75 增加到 1.0，无论是单一氯

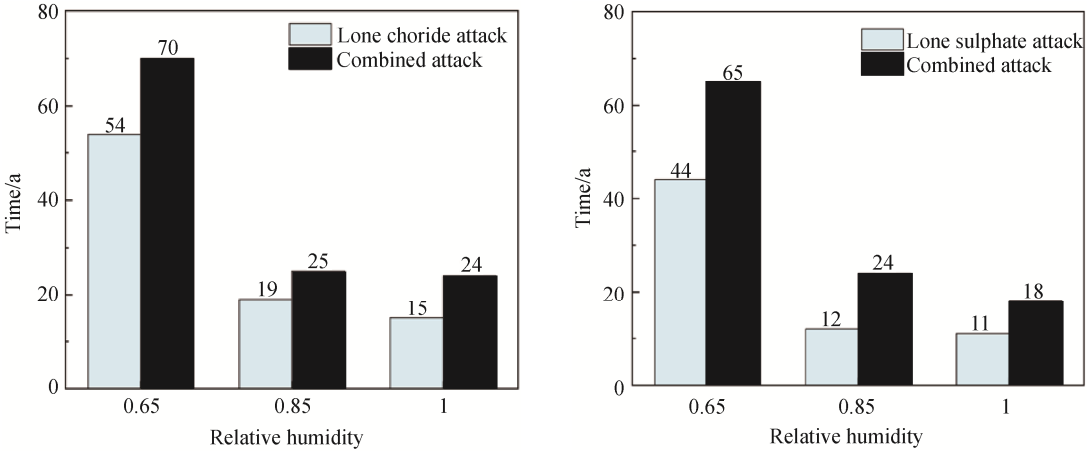
盐侵蚀还是耦合侵蚀，服役寿命均呈现下降趋势。这表明相对湿度升高会加速氯离子的扩散进程，是影响腐蚀性离子侵蚀进程的重要环境因素。单一硫酸盐侵蚀的服役寿命则从 44 a 降低到约 11 a，降幅达到了 75%，而单一氯盐侵蚀的服役寿命 54 a 降低到 15 a，服役寿命降低了 72%。



(a) Chloride-induced corrosion initiation　　(b) Sulphate-induced cracking

图 15　不同温度下 40 mm 保护层厚度处的服役寿命预测

Fig. 15　Prediction of service life at 40 mm protective layer thickness at various temperatures



(a) Chloride-induced corrosion initiation　　(b) Sulphate-induced cracking

图 16　不同相对湿度下 40 mm 保护层厚度处的服役寿命预测

Fig. 16　Prediction of service life at 40 mm protective layer thickness at various relative humidities

根据上述结果分析可知，实际海洋环境中的温度循环以及干湿循环作用对氯离子和硫酸根离子的侵蚀均有较大影响，且环境温度变化对腐蚀性离子的传输较相对湿度的变化的影响更显著。此外，虽然氯离子的扩散速率比硫酸根离子快，但是滨海混凝土结构的破坏更可能受硫酸盐侵蚀控制。因此，在评估海洋环境下混凝土结构的服役寿命时，不可忽略硫酸根离子的存在以及其与氯离子间的竞争交互作用。

5　结论

1) 在盐–温–湿复杂条件下，温度上限的升高会显著加剧氯离子–硫酸根离子间的竞争交互作用以及其对氯离子传输的抑制作用；虽然上述情况也会增加竞争交互作用对硫酸根离子传输的影响，但作用强度却相对较低。

2) 对比单一侵蚀和耦合侵蚀工况，氯离子浓度差值随相对湿度的增加呈现上升的趋势，且 Δc(Cl–F)和 Δc(Cl–T)的峰值亦随相对湿度增加而增大；而相对湿度的变化对 Δc(S–F)的影响相对较小，但对总硫酸根离子的分布具有显著影响。

3) 服役环境中氯离子、硫酸根离子浓度比的改变可以显著影响二者间竞争交互作用以及其对氯离子传输的抑制效应；而环境中 C/S 的增加对硫酸盐

侵蚀生成的 AFt 含量差值影响并不明显，这可能是因为硫酸根离子与铝酸钙相的化学结合能力远强于氯离子。

4) 盐–温–湿复杂环境下，温度区间的变化对腐蚀性离子的传输较相对湿度的变化，其影响更显著。此外，虽然氯离子的扩散速率比硫酸根离子快，但是滨海混凝土结构的破坏更可能受硫酸盐侵蚀控制。

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.20260106.0939.002)

参考文献:

[1] MENG Z Z, ZHANG Y F, CHEN W K, et al. A numerical study of moisture and ionic transport in unsaturated concrete by considering multi-ions coupling effect[J]. Transp Porous Medium, 2024, 151(2): 339–366.

[2] CAO Y, GEHLEN C, ANGST U, et al. Critical chloride content in reinforced concrete: An updated review considering Chinese experience[J]. Cem Concr Res, 2019, 117: 58–68.

[3] UKPATA J O, MUHAMMED BASHEER P A, BLACK L. Expansion of CEM I and slag-blended cement mortars exposed to combined chloride-sulphate environments[J]. Cem Concr Res, 2019, 123: 105794.

[4] CHEN Z, WU L Y, BINDIGANAVILE V, et al. Coupled models to describe the combined diffusion-reaction behaviour of chloride and sulphate ions in cement-based systems[J]. Constr Build Mater, 2020, 243: 118232.

[5] LIU Q F. Progress and research challenges in concrete durability: Ionic transport, electrochemical rehabilitation and service life prediction[J]. RILEM Tech Lett, 2022, 7: 98–111.

[6] RAN B, OMIKRINE-METALSSI O, FEN-CHONG T, et al. Pore crystallization and expansion of cement pastes in sulfate solutions with and without chlorides[J]. Cem Concr Res, 2023, 166: 107099.

[7] METALSSI O O, TOUHAMI R R, BARBERON F, et al. Understanding the degradation mechanisms of cement-based systems in combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2023, 164: 107065.

[8] YU Y G, GAO W, FENG Y, et al. On the competitive antagonism effect in combined chloride-sulfate attack: A numerical exploration[J]. Cem Concr Res, 2021, 144: 106406.

[9] ZHANG C L, CHEN W K, MU S, et al. Numerical investigation of external sulfate attack and its effect on chloride binding and diffusion in concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 285: 122806.

[10] CHEN Z, YU J M, BINDIGANAVILE V, et al. Time and spatially dependent transient competitive antagonism during the 2-D diffusion-reaction of combined chloride-sulphate attack upon concrete[J]. Cem Concr Res, 2022, 154: 106724.

[11] TONG L Y, ŠAVIJA B, ZHANG M Z, et al. Chloride penetration in concrete under varying humidity and temperature changes: A numerical study[J]. Constr Build Mater, 2025, 458: 138380.

[12] MERCADO-MENDOZA H, LORENTE S, BOURBON X. The diffusion coefficient of ionic species through unsaturated materials[J]. Transp Porous Medium, 2013, 96(3): 469–481.

[13] ZHANG Y, YANG Z X, YE G. Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2020, 127: 105919.

[14] TAHER A, CAO X, POP I, et al. Moisture transport in concrete during wetting/drying cycles [J]. Mater Chem Phys, 2013, 5: 27–30.

[15] WANG P G, MO R, LI S, et al. A chemo-damage-transport model for chloride ions diffusion in cement-based materials: Combined effects of sulfate attack and temperature[J]. Constr Build Mater, 2021, 288: 123121.

[16] QIN S S, ZOU D J, LIU T J, et al. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106048.

[17] HU S W, PENG J X, ZHANG J R, et al. Influences of time, temperature, and humidity on chloride diffusivity: Mesoscopic numerical research[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(11): 04017223.

[18] WANG Y Y, SHUI Z H, GAO X, et al. Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone cement-alumina enriched pozzolans[J]. Constr Build Mater, 2019, 198: 207–217.

[19] WANG P G, MO R, ZHOU X M, et al. A chemo-thermo-damage-transport model for concrete subjected to combined chloride-sulfate attack considering the effect of calcium leaching[J]. Constr Build Mater, 2021, 306: 124918.

[20] IKUMI T, CAVALARO S H P, SEGURA I, AGUADO A. Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling [J]. Cem Concr Res, 2014, 63: 105-16.

[21] XU J X, ZHANG C K, JIANG L H, et al. Releases of bound chlorides from chloride-admixed plain and blended cement pastes subjected to sulfate attacks[J]. Constr Build Mater, 2013, 45: 53–59.

[22] SUN D D, WU K, SHI H S, et al. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete[J]. Constr Build Mater, 2018, 192: 28–37.

[23] GENG J, EASTERBROOK D, LI L Y, et al. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2015, 68: 211–222.

[24] 乔宏霞, 师莹莹, 陈丁山, 等. 混凝土在硫酸盐溶液中的腐蚀模型[J]. 重庆大学学报, 2015, 38(6): 129–137.
QIAO Hongxia, SHI Yingying, CHEN Dingshan, et al. J Chongqing Univ, 2015, 38(6): 129–137.

[25] IDIART A E, LÓPEZ C M, CAROL I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model[J]. Cem Concr Compos, 2011, 33(3): 411–423.

[26] MASI M, COLELLA D, RADAELLI G, et al. Simulation of chloride penetration in cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 1997, 27(10): 1591–1601.

[27] TIXIER R, MOBASHER B. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: Formulation[J]. J Mater Civ Eng, 2003, 15(4): 305–313.

[28] VU K A T, STEWART M G. Structural reliability of concrete bridges including improved chloride-induced corrosion models[J]. Struct Saf, 2000, 22(4): 313–333.

[29] SARKAR S, MAHADEVAN S, MEEUSSEN J C L, et al. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack[J]. Cem Concr Compos, 2010, 32(3): 241–252.

[30] YIN G J, ZUO X B, TANG Y J, et al. Numerical simulation on time-dependent mechanical behavior of concrete under coupled axial loading and sulfate attack[J]. Ocean Eng, 2017, 142: 115–124.

[31] ABDALKADER A H M, LYNSDALE C J, CRIPPS J C. The effect of chloride on cement mortar subjected to sulfate exposure at low temperature[J]. Constr Build Mater, 2015, 78: 102–111.

[32] SAETTA A, SCOTTA R, VITALIANI R V. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete[J]. Materials, 1993, 90: 441–451.
[33] XU H, CHEN J K. Coupling effect of corrosion damage on chloride ions diffusion in cement based materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 243: 118225.
[34] SARKAR S, MAHADEVAN S, MEEUSSEN J C L, et al. Sensitivity analysis of damage in cement materials under sulfate attack and calcium leaching[J]. J Mater Civ Eng, 2012, 24(4): 430–440.
[35] ZHUANG Z J, MU S, GUO Z, et al. Diffusion-reaction models for concrete exposed to chloride-sulfate attack based on porosity and water saturation[J]. Cem Concr Compos, 2024, 146: 105378.
[36] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(4): 585–592.
[37] 计洌, 刘清风. 硫-氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1486–1498.
JI Lie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1486–1498.
[38] WU L Y, YI C F, FENG Q G, et al. Numerical simulation of sulfate attack in cement based materials: Considering dynamic boundary calcium concentration[J]. Case Stud Constr Mater, 2024, 21: e04091.
[39] YOKOZEKI K, WATANABE K, HAYASHI D, et al. Modeling of ion diffusion coefficients in concrete considering with hydration and temperature effects[J]. Doboku Gakkai Ronbunshu, 2003, 2003(725): 131–142.
[40] AL SHAMAA M, LAVAUD S, DIVET L, et al. Influence of relative humidity on delayed ettringite formation[J]. Cem Concr Compos, 2015, 58: 14–22.
[41] 刘玉静. 水泥基材料在硫酸盐—氯盐侵蚀下的破坏与评价[D]. 南京: 东南大学, 2016.
LIU Yujing. Destruction and evaluation of cement-based materials under sulfate-chloride attack [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.

Coupled Competitive and Transport Behavior of Chloride-Sulphate Ions in Concrete at Different Temperatures and Humidities

CHEN Zheng[1,2], *YU Jiamin*[1,2], *WANG Yichen*[1,2], *YI Chaofan*[1,2]
(1. School of Civil Engineering and Architecture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Disaster Prevention and Structural Safety, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Extended Abstract

Introduction Concrete is a fundamental material for infrastructure in coastal and saline-alkali regions, which persistently faces a severe challenge of coupled chloride and sulphate attack. Chloride ingress induces steel corrosion, while sulphate ions lead to concrete cracking and mechanical degradation through the formation of expansive products. Under real service conditions, dynamic variations in temperature and humidity significantly affect the transport and reaction processes of these aggressive ions within concrete, resulting in complex competitive interactions between chloride and sulphate ions. Although previous research explored the transport behavior of single ions under constant environmental conditions, the synergistic migration mechanisms and competitive effects under combined salt, temperature, and humidity multi-field coupling remain inadequately understood. It is thus crucial for accurately assessing the durability and service life of concrete structures in complex environments to establish a comprehensive transport model that integrates temperature, humidity, ionic competition, and material damage.

Method A chloride-sulphate ion transport model was proposed based on multi-species transport theory, explicitly accounting for temperature and humidity variations, ionic competition, and the evolution of material microstructure. In the model, ionic diffusion coefficients were modified *via* introducing a temperature-dependent function and a humidity-dependent function. A competitive correction factor was also introduced to characterize the competition between ions for diffusion pathways. Within the reaction term, a kinetic parameter was incorporated to describe the decomposition of Friedel's salt (Fs) by sulphate ions, representing the dynamic two-way competitive reaction. Furthermore, the model could account for the volumetric expansion induced by the formation of ettringite (AFt) and Fs and its subsequent impact on the pore structure and transport properties, coupled with a damage function to quantify the acceleration of transport due to cracking. Besides, natural immersion tests were conducted on mortar specimens under various conditions. The concentrations of chloride and sulphate ions at different depths were measured. Numerical simulations were performed using a software named COMSOL Multiphysics, and the simulated results were compared with the experimental data.

Results and Discussion The model validation demonstrates a good agreement between the simulated results and experimental data with relative errors for chloride and sulphate ions of below 0.32% and 0.55%, respectively. This indicates the model's applicability under complex salt-temperature-humidity conditions. The further numerical simulations also reveal some key findings. The concentrations of both free and total chloride ions increase significantly as the upper limit of the temperature increases from 283 K to 308 K. The peak values of the competitive interaction-induced nett free chloride concentration [Δc(Cl–F)] and nett total chloride concentration [Δc(Cl–T)] reach 266.55 mol/m³ and 290.91 mol/m³, respectively, indicating that elevated temperatures intensify the competitive interaction between ions. The response of sulphate ions to temperature is less pronounced, without an increase in free concentration, although the total sulphate concentration increases with temperature. High humidity conditions (*i.e.*, RH = 1.0) markedly promote chloride ion diffusion and the formation of corrosion products. The peak values of Δc(Cl–F) and Δc(Cl–T) increase with rising humidity. In contrast, the effect of humidity on the nett free sulphate concentration [Δc(S–F)] is relatively minor. However, humidity significantly affects the distribution of total sulphate ions, resulting in a deeper and wider peak for nett total sulphate concentration [Δc(S–T)] under a high humidity. An increase in the environmental SO_4^{2-}/Cl^- ratio reduces the penetration depth of

chloride ions, but significantly increases Δc(Cl–F), up to 259.39 mol/m³. Conversely, increasing the Cl^-/SO_4^{2-} ratio reduces the sulphate ion concentration and intensifies the competitive effect on Δc(S–F), although the magnitude of this increase is lower than that occurred in the chloride system. For a 40 mm cover thickness, increasing the temperature from 283 K to 308 K reduces a predicted service life due to sulphate attack and chloride-induced corrosion from 22 a and 43 a to approximately 6 a and 7 a, respectively, compared to the associated exclusive attack. Under a coupled attack, the service lives are 11 a and 16 a, respectively, indicating that coupling retards the degradation process. Increasing relative humidity also substantially shortens the service life, highlighting a critical influence of temperature and humidity control in practical engineering.

Conclusions This study established a numerical model that could characterize the coupled competitive transport of chloride and sulphate ions in concrete under complex salt-temperature-humidity conditions. The modelling performance was validated with a good accuracy against experimental results. The key findings were summarized as follows: 1) Elevated temperature intensified ionic competition, significantly inhibiting chloride transport, while its effect on sulphate ions was weaker; 2) High humidity promoted chloride diffusion and competitive effects, affecting the distribution of total sulphate ions; 3) Variations in the environmental ionic concentration ratio could regulate the intensity of competitive interaction, particularly affecting chloride ingress behavior; 4) The influence of temperature variation on the transport of aggressive ions was more pronounced than that of humidity, and sulphate attack played a dominant role in controlling the durability of coastal concrete structures. The proposed model could provide a theoretical tool and a design basis for durability assessment and service life prediction of concrete structures exposed to complex environments.

Keywords chloride-sulphate ions; coupled transport; competitive interaction; temperature; humidity