

混凝土中氯盐-硫酸盐耦合侵蚀的化学-损伤-传输模型研究进展

王鹏刚¹, 莫 芮¹, 隋晓萌¹, 田 砾¹, 徐 俊², 金祖权¹

(1. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 江苏科技大学土木工程与建筑学院, 江苏 镇江 212100)

摘 要: 服役于氯盐和硫酸盐耦合环境的钢筋混凝土结构, 很容易因为氯盐和硫酸盐的侵蚀引起性能退化。本文从氯盐和硫酸盐的侵蚀机理出发, 系统地分析了硫酸盐侵蚀造成混凝土损伤前后氯离子和硫酸根离子的扩散-结合过程。基于经典的扩散-反应模型以及化学-损伤-传输理论框架, 详细阐述离子活度、环境温湿度、微观结构、钙溶蚀等因素对化学-损伤-传输体系的影响, 并从热力学角度介绍了氯离子和硫酸根离子耦合传输的热力学模型。基于上述分析, 对目前研究存在的问题进行了展望。

关键词: 混凝土; 氯盐-硫酸盐; 扩散-反应; 化学-损伤-传输体系

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0512-10

网络出版时间: 2022-01-20



Chemo-Damage-Transport Model of Combined Chloride-sulfate Attack in Concrete

WANG Penggang¹, MO Rui¹, SUI Xiaomeng¹, TIAN Li¹, XU Jun², JIN Zuquan¹

(1. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China;

2. College of Civil Engineering and Architecture, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, Jiangsu, China)

Abstract: Reinforced concrete structure in a chloride and sulfate coupling environment is vulnerable to be deteriorated due to the combined chloride-sulfate attack. Based on the attack mechanism of chloride and sulfate, this review analyzed the diffusion-binding process of chloride and sulfate ions before and after damage of concrete caused by sulfate attack. Based on the classical diffusion-reaction model and the chemo-damage-transport theoretical framework, the effects of ion activity, temperature, microstructure change and calcium leaching on the chemo-damage-transport system were represented. The coupled transport thermodynamic model of chloride ions and sulfate ions was introduced from the perspective of thermodynamics. In addition, some existing problems in the current research were also prospected.

Keywords: concrete; chloride-sulfate; diffusion-reaction; chemo-damage-transport system

随着我国经济的快速发展, 海洋和西部地区一大批基础设施不断规划和开工建设^[1]。由于混凝土具有成本低、可塑性好等优点, 已被广泛应用于市政桥梁、高铁、港口、码头等基础设施。然而, 海洋环境和西部盐渍土中高浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 等腐蚀性介质会侵入混凝土, 并与混凝土发生复杂的物理、化学作用, 破坏混凝土微观结构, 降低其胶凝性能, 引起混凝土内部钢筋锈蚀, 进而导致混凝土保护层

开裂和剥落^[2-4], 大大降低了工程的实际使用寿命, 已引起国内外科学界和工程界的高度关注。《混凝土结构耐久性设计标准》(GB/T50476—2019)^[5]分别针对氯盐环境和化学侵蚀环境提出了混凝土的各项性能控制指标。然而, 服役于海洋环境和西部盐渍土中的基础设施通常同时受到氯盐和硫酸盐的耦合作用。耦合作用下混凝土材料性能的退化不可避免会引起结构承载力的下降, 这会使后期的修复与加

收稿日期: 2021-04-11。 修订日期: 2021-10-30。

基金项目: NSFC-山东联合基金项目(U1706222); 山东省重点研发计划项目(2019GSF110006); 山东省“双一流”建设工程-土木。

第一作者: 王鹏刚(1982—), 男, 副教授。

Received date: 2021-04-11. Revised date: 2021-10-30.

First author: WANG Penggang (1982—), male, Associate Professor.

E-mail: wangpenggang007@163.com

固费用大大增加。针对上述问题, 本文首先概述了混凝土中氯盐、硫酸盐传输机理, 随后重点阐述了国内外氯盐和硫酸盐耦合传输模型的最新研究进展, 并指出目前研究所存在的问题, 并给出相应的解决措施。

1 氯盐侵蚀机理

氯盐侵蚀是导致氯盐环境下混凝土结构内部钢筋发生锈蚀的主要原因。氯离子在混凝土内部传输过程中包括孔溶液中氯离子的扩散和化学反应^[2]。受扩散驱动的氯离子称为自由氯离子, 而受化学反应驱动的氯离子称为结合氯离子。对于后者, 因氯离子结合机制的不同, 又可分被铝相(AFm)固化的化学结合氯离子和被凝胶相(CSH)吸附的物理吸附氯离子^[2]。一般认为, 自由氯离子是造成钢筋锈蚀的直接原因, 而氯离子的结合效应会由于 Friedel's (Fs)盐的堵孔效应, 减缓氯离子的侵蚀速率, 降低游离氯离子的侵蚀深度^[6-7]。影响混凝土中氯离子结合能力的因素包括水泥的类型和用量^[8]、矿物掺合料种类和用量^[9-10]、混凝土水灰比^[11]等内在因素, 以及氯盐浓度^[12-13]、硫酸盐^[14]、镁盐^[15]、温度^[16]、碳化^[17-18]、腐蚀区域^[19-20]、以及测试方法^[21]等外部因素。因此, 要提高钢筋混凝土结构服役寿命预测精度需全面考虑氯离子结合能力的影响。

2 硫酸盐侵蚀机理

硫酸盐侵蚀主要是硫酸根与水泥水化产物反应形成膨胀产物导致混凝土破损剥落^[22-23]。外界硫酸根离子进入混凝土后, 首先会和氢氧化钙(CH)反应生成石膏, 而后与部分铝相反应生成钙矾石(AFt)^[3]。钙矾石本身具有膨胀性, 与孔壁接触时会产生膨胀内应力^[24]。一旦膨胀内应力超过混凝土的抗拉强度会导致胶凝基质开裂和剥落^[25]。微裂纹的出现会进一步加速硫酸根在混凝土保护层中的扩散速率^[3]。因此, 硫酸盐的侵蚀过程可分为 2 个时段: 第一阶段是膨胀性产物因沉积作用而引起的孔隙填充过程; 第二阶段是钙矾石引起的混凝土损伤过程。

3 氯盐与硫酸盐耦合传输机理

混凝土试件浸泡在氯盐和硫酸盐复合溶液中, 会受到来自氯离子和硫酸盐离子的耦合侵蚀^[26-30]。氯离子要先于硫酸根离子渗透到混凝土内部, 形成的 Friedel's 盐(Fs)等腐蚀产物有助于孔隙的进一步细化, 进而限制硫酸根离子的扩散^[31]。然而, 在侵

蚀后期, 硫酸盐会引发混凝土损伤, 一定程度上促进了氯离子的扩散^[30]。可见, 硫酸盐侵蚀下的氯离子传输分为两个部分: 1) 硫酸盐引起混凝土损伤前的扩散-结合过程; 2) 硫酸盐引起混凝土损伤后的扩散-结合过程。

3.1 硫酸盐引起混凝土损伤前的扩散-结合过程

由浓度梯度驱动离子扩散会造成混凝土内部离子浓度增加。氯离子和硫酸根离子在混凝土内部发生的化学反应^[3,32-34]。一部分未被束缚的氯离子在混凝土内部以游离形式存在, 另一部分氯离子被水泥水化产物固化。结合氯离子包括物理吸附到水化硅酸钙表面或者层间的氯离子, 和以 Fs 盐形式存在的化学结合氯离子^[32-33], 在不发生其他化学反应的前提下将被永久固定^[35]。硫酸根离子因扩散相对较慢, 只能与未被消耗的水化产物反应生成二次石膏 $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ^[32-33], 二次石膏继续与铝酸钙类物质反应生成钙矾石(AFt)^[34]。这些腐蚀产物的溶解度按从大到小顺序依次是: 石膏, Fs 盐, AFt^[36], 因此, Fs 盐和 AFt 在非常低的浓度情况下就会从溶液中析出。研究表明, 氯离子扩散系数是硫酸根离子扩散系数的 10~100 倍^[31,37]。氯离子与硫酸根离子在混凝土内部非同步传输, 氯离子的扩散前锋要比硫酸根离子的扩散前锋更深, 与水化产物反应生成 Fs 盐。在 Fs 盐的形成过程中, 消耗了铝酸三钙(C_3A)和水化铝酸钙 C_4AH_{13} , 抑制了 AFt 的形成, 减少了 AFt 的生成量。另一方面, 由此产生的 Fs 盐溶解度较低, 很容易从混凝土孔溶液中析出, 填充混凝土的孔隙, 从而抑制氯离子和硫酸根离子的进一步迁移。同样, 硫酸根离子与水化产物以及未水化的 C_3A 等反应生成的石膏和 AFt 溶解度也很低, 也会从混凝土孔溶液中析出, 填充混凝土的孔隙, 进一步抑制氯离子和硫酸根离子向混凝土内部的迁移^[38]。

Xu 等^[39]研究发现, 裂缝会造成氯离子在混凝土内部进行多维传输, 裂缝宽度会显著影响氯离子在混凝土内部的扩散速率; 硫酸根离子的存在减缓了氯离子在裂缝中的扩散, 同时降低了自由氯离子和总氯离子浓度。然而, 当混凝土内部同时存在氯离子和硫酸根离子时, 这两种离子与水泥水化产物之间会存在复杂的竞争结合关系。硫酸根离子的存在对氯离子与水化产物结合的影响方面: Cheng 等^[40]指出由于硫酸根离子的存在会阻碍氯离子传输。而金祖权等^[41]研究发现, 硫酸根离子的存在会降低水化产物对氯离子的结合能力, 进而加速氯离子的扩散, 并且水化产物对氯离子的结合能力随着硫酸根离子

浓度的增加而降低。Cao 等^[42]研究表明, 硫酸盐的存在短期内增加了氯离子的扩散, 但从长期来看抑制了氯离子的扩散。氯离子的存在对硫酸根离子与水化产物结合的影响方面: 刘加平等^[43]研究表明, 氯离子的存在会降低水化产物对硫酸根离子的结合速率, 并且这种削弱作用会随着混凝土水灰比和氯离子浓度的增大而增大。而 Cheng 等^[44]研究发现, 氯盐溶液中硫酸根离子的存在会先抑制后促进氯离子的侵入。由此可见, 氯离子和硫酸根离子并不总是相互抑制的。首先, 硫酸根与 C_4AH_{13} 、Fs 盐等物质反应生成 AFt, 填充了离子传输通道, 进而降低了氯离子的扩散率; 随后, 硫酸盐会造成 Fs 盐的分解, 该效应增大了氯离子的扩散率^[45]。

3.2 硫酸盐引起混凝土损伤后的扩散-结合过程

目前, 在离子传输过程数值模拟中应用较多的理论主要包括体积增加理论和结晶压理论^[46]。Tixier^[25]研究发现, 混凝土开裂损伤区的硫酸根离子扩散率要明显快于未损伤区域, 并通过体积增加理论计算了参与硫酸盐侵蚀相关反应的体积变化值, 如表 1 所示。可以看出, 石膏与铝酸三钙, 水化铝酸钙和单硫型水化硫铝酸钙反应后的产物体积均增大。由于 AFt 的溶解度较低, 会在混凝土孔溶液中沉淀, 产生膨胀应力。Müllauer 等^[47–49]研究发现, AFt 率先在小孔(10~50 nm)中形成膨胀应力, 且最大可以达到 8 MPa, 大于普通混凝土的抗拉强度(通常在 1.5~4.0 MPa 之间), 进而造成混凝土内部产生微裂纹。这些新产生的微裂纹会增加侵蚀性离子在混凝土中的扩散率, 并且为更多的侵蚀性离子向混凝土内部传输提供便利通道, 进而增加侵蚀性离子与混凝土中水化产物以及未水化产物的反应速率。此外, 在大孔中也会产生 AFt, 但是由于膨胀压力不足, 可以忽略 AFt 对大孔的膨胀作用。

表 1 石膏与铝酸三钙, 水化铝酸钙, 单硫型水化硫铝酸钙反应生成 AFt 后的体积变化^[25]

Table 1 Volume change of ettringite formed by reaction of gypsum with tricalcium aluminate, calcium aluminate hydrate and single sulfur calcium sulphotoaluminate hydrate^[25]

Chemical reaction	Reactant	Volume change
$C_3A + 3\bar{C}\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	C_3A	1.31
$C_4AH_{13} + 3\bar{C}\bar{S}H_2 + 14H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH$	C_4AH_{13}	0.48
$C_4A\bar{S}H_{12} + 2\bar{C}\bar{S}H_2 + 16H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$C_4A\bar{S}H_{12}$	0.55

众所周知, 氯离子渗入混凝土后, 会与固相中铝酸钙类物质反应形成难溶物质 Fs 盐。类似于硫酸

根离子体积变化的计算方法, 氯离子反应前后的体积变化如表 2 所示。很明显, 氯离子只有跟铝酸三钙反应之后的产物才会产生体积膨胀。当然, 氯离子进入钢筋混凝土后, 其最大的危害是引起混凝土内部钢筋的锈蚀。

表 2 氯离子与铝酸三钙, 水化铝酸钙, 单硫型水化硫铝酸钙反应前后的体积变化

Table 2 Volume change of Friedel' salt formed by reaction of chloride with tricalcium aluminate, calcium aluminate hydrate and single sulfur calcium sulphotoaluminate hydrate

Chemical reaction	Reactant	Volume change
$C_3A + CaCl_2 + 10H \rightarrow C_4ACl_2H_{10}$	C_3A	2.05
$C_4AH_{13} + CaCl_2 \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + CH + 2H$	C_4AH_{13}	-0.03
$C_4A\bar{S}H_{12} + CaCl_2 \rightarrow C_4ACl_2H_{10} + C\bar{S}H_2$	$C_4A\bar{S}H_{12}$	-0.13

4 混凝土中氯盐和硫酸盐耦合传输模型

4.1 经典扩散-反应模型

Collepardi^[50]于 1970 年将 Fick 第二定律用于氯离子在混凝土内部扩散行为的定量描述, 并认为氯离子在传输过程中不与混凝土发生反应。随后, Stratful 等研究发现^[35,51], 氯离子、硫酸根离子都会与水泥水化产物反应。所以, 混凝土中氯盐和硫酸盐传输模型不能只考虑扩散。马行驰等^[29]研究发现, 当硫酸盐浓度小于 0.3 mol/L 时, 氯离子扩散随着硫酸根离子浓度的增大逐渐增强; 当硫酸根浓度为 1 mol/L 时, 氯离子扩散随着硫酸根离子浓度的增大明显减弱。Johannesson 等^[52]基于 Nernst-Planck 方程研究了 Cl^- 、 Na^+ 、 OH^- 、 Ca^{2+} 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 等多组分子在混凝土中的渗透和浸出。结果表明, 钠离子的渗透比氯离子低, 钙离子和硫酸盐离子从固体组分中浸出率相当低。然而, 上述模型并没有考虑热力学平衡问题。Hosokawa 等^[53]在此基础上, 将热力学平衡模型与离子多组分传输模型相结合, 建立了修正的多组分传输模型。在这个模型中, 通过热力学平衡把离子与水化产物的反应考虑进来。Chen 等^[54–55]指出在饱和等温侵蚀条件下, 热传导与水分运动的影响可以忽略不计, 基于 Fick 第二定律和质量守恒原理提出了氯离子、硫酸根离子扩散-反应耦合传输模型[见式(1), 式(2)], 来描述氯离子和硫酸离子在混凝土内部的扩散-反应行为。其中, 式(1)中的反应项 r_i 包括离子的沉淀/溶解, 表面吸附和离子的络合反应, 且络合反应只发生在液相中, 而沉淀/溶解和表面吸附可以用水/固界面的交换项

来模拟。Samson 等^[56]综述了伴随多孔介质中离子传输的相关化学反应, 并尝试采用多种算法模拟上述化学反应进行定量计算。Simunek 和 Suarez^[57]开发了二维有限元程序 UNSATCHEM-2D 用于模拟土壤中相关离子的化学反应, 该模型考虑了上述离子之间的平衡化学反应, 如络合作用、阳离子交换和沉淀-溶解, 化学反应过程中涉及的主要变量包括 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 、 $c_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $c_{\text{Na}^{+}}$ 、 $c_{\text{K}^{+}}$ 、 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $c_{\text{Cl}^{-}}$ 、 $c_{\text{NO}_3^{-}}$ 、pH 和 c_{CO_2} 。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(J_i) + r_i = 0 \quad (1)$$

$$J_i = -D_i \text{grad}(c_i) \quad (2)$$

式中: c_i 为 i 离子浓度; t 为暴露时间; J_i 为 i 离子扩散通量; r_i 为离子 i 结合项, 包括水泥水化产物对侵蚀离子的物理化学作用; D_i 为离子 i 的扩散系数。

4.2 化学-损伤-传输模型

然而, 式(2)过于理想化, 模型中的一些假定与实际工程服役条件不符。硫酸根离子和氯离子在混凝土孔溶液中的运输是一个复杂过程, 不仅包括浓度差引起的浓度梯度, 还包括离子迁移引发的电化学电位梯度, 浓度场控制的离子活度梯度, 温度/湿度场控制的温度/湿度梯度和水溶液整体流动引起的对流。而 Fick 定律不适用于描述扩散过程以外的离子输运过程^[58]。由电化学电势驱动并考虑温度梯度的离子扩散通量表达式如式(3)和式(4)所示^[59-61]。模型中的这些因素将在下文进行详细阐述。值得注意的是, 虽然下文有些结论是在单一因素作用下获得的, 但对硫酸根和氯离子耦合作用下混凝土劣化过程仍有借鉴意义。本文中的数值结果都是建立在与试验数据间接性或者直接性地验证之后获得的。然而, 对于间接性结果的准确性仍需通过试验进一步的论证。

$$J_i = -D_i \text{grad}(c_i) - \frac{D_i z_i F}{RT} c_i \text{grad}(\psi) - D_i c_i \text{grad}(\ln \ln \gamma_i) - \frac{D_i c_i \text{grad}(\ln \ln \gamma_i)}{T} \text{grad}(T) - D_h \omega_e c_i \text{grad}(\eta) + c_i v \quad (3)$$

$$D_i = \frac{\phi}{\tau} D_0 \quad (4)$$

式中: z_i 为离子 i 化合价; F 为 Faraday 常数; R 为理想气体常数; T 为环境温度; ψ 为静电势; γ_i 为溶液中的离子活度系数; D_h 为考虑湿度影响的扩散系数; ω_e 为能够蒸发的水含量; η 为相对湿度; v 为液相的流速; ϕ 为混凝土孔隙率; τ 为衡量混凝土

土弯曲程度的参数; D_0 为离子的初始扩散系数。

4.2.1 离子活度的影响 根据电解质溶液理论^[62], 水溶液中离子扩散速率与离子活度有关。离子活度系数是衡量离子活度的关键指标。Debye-Hückel 首先将用于计算离子非均匀分布的 Boltzmann 公式与用于计算电势的 Poisson 公式结合起来, 并假设中心离子和电离大气间只存在静电吸引, 从而导出离子强度 I 不超过 10 mmol/L 电解质溶液中的离子活度系数。在此基础上, 考虑离子氛半径得到了扩展 Debye-Hückel 模型。此后, 很多学者都试图对离子活度系数进行修正, 使其能够运用于高浓度的电解质溶液。Davies 提出了适用于离子强度不大于 500 mmol/L 的离子活度系数修正模型。Samson 等^[61]对 Davies 模型进行了修正, 使得离子活度系数可以在 $I \leq 1\,500$ mmol/L 的电解质溶液中应用。相关离子活度模型详见表 3^[63]。然而, 上述离子活度模型都不适用于含有弱电解质的溶液。目前, 对于含有弱电解质溶液的离子活度计算还需要通过大量的数据来支撑。对于传统 Fick 第二定律的理论模型, 仅仅包含自由离子的扩散项。因此, 在今后的数值工作中, 有必要考虑离子活度的影响。

表 3 离子活度模型^[63]
Table 3 Model of ion activity^[63]

Ion activity coefficient (γ_i)	Years	Eqs
Debye-Hückels' model ($I \leq 10$ mmol/L): $\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$	1923	(5)
Extended Debye-Hückels' model ($I \leq 100$ mmol/L): $\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha_i B \sqrt{I}}$	1939	(6)
Davies' model ($I \leq 500$ mmol/L): $\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha_i B \sqrt{I}} + \frac{0.2 Az_i^2 I}{\sqrt{1000}}$	1962	(7)
Extended Davies' model ($I \leq 1\,500$ mmol/L): $\ln \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha_i B \sqrt{I}} + \frac{(0.2 - 4.17 \times 10^{-5} I) Az_i^2 I}{\sqrt{1000}}$	1999	(8)

4.2.2 环境温湿度的影响 由于混凝土的瞬态热周期很短, 环境温度和混凝土内部温度可以很快达到平衡。因此, 在设置基本参数时可以不考虑温度梯度对离子扩散的影响。Samson 等^[59]认为温度变化对离子扩散系数的影响是通过孔溶液中离子的热运动实现的, 与材料类型无关。环境湿度影响方面, Zhang 等^[64]研究发现氯离子扩散系数与环境相对湿度的关系高度依赖于水灰比。当相对湿度 > 95% 时, 氯离子扩散系数随混凝土水灰比的增加而增加; 当相对湿度 < 85% 时, 氯离子扩散系数随混凝土水灰比的增加而减小。这似乎与水分填充孔径有关。众所周知, 非饱和混凝土中氯离子扩散率要小于水分扩

散率^[65]，因此，在较高相对湿度情况下，离子扩散在大孔隙中起主导作用，在一定相对湿度值以下，小孔控制着离子输运过程。

Hu 等^[66]建立了考虑环境温度和湿度的氯离子扩散模型，并通过有限元软件 COMSOL 建立了混凝土细观模型。计算结果与试验数据接近，表明该方法具有较高的可靠性。并且发现在其它参数不变时，环境温度/湿度对混凝土内部钢筋位置处氯离子浓度的影响是非常明显的。然而，温度不仅会对离子扩散速率产生影响，而且还会影响混凝土内部离子的反应速率。温度越低，氯离子的结合速率越高，而硫酸根离子的反应速率却呈现下降的趋势。Hu 等^[66]提出的模型在考虑环境温度的影响时存在一定的局限性。针对该问题，王鹏刚等^[67]基于体积增加理论建立了受温度驱动的氯盐和硫酸盐耦合传输模型，并通过试验数据进行了验证。结果表明，结合氯离子存在一个峰值。在试样暴露表面附近，砂浆试件结合氯离子含量随温度的升高而降低。在峰值对应位置及内部，砂浆试件结合氯离子含量明显随温度的升高而增加。目前，对于温湿度作用下氯盐和硫酸盐耦合传输行为的研究尚且处于起步阶段。在今后的工作中，可以基于有限元分析软件 COMSOL 的偏微分方程(PDE)模块来实现温度和湿度共同作用下氯盐-硫酸盐耦合传输行为研究，其关键是通过试验获得温湿度对离子反应速率和扩散速率的影响规律。

4.2.3 界面过渡区的影响 在边壁效应，水膜，泌水等因素作用下^[68–71]，水泥浆体和骨料之间存在一层区别于硬化水泥浆体性质的不均匀区域，该区域通常被称为界面过渡区(ITZ)，其具有较高的孔隙率和较多的氢氧化钙晶体^[72]。在现阶段的细观尺度数值模拟中，通常把 ITZ 简化为圆形薄壳层或球体薄壳层。迄今为止，ITZ 厚度的取值尚没有公认的说法。Sun 等^[73]将 ITZ 的厚度取为定值(50 μm)来分析硫酸根离子在 ITZ 区域的运输行为。结果发现，距离骨料表面 5 μm 形成的 AFt 浓度是距离骨料表面 50 μm 形成的 AFt 浓度的 7 倍左右。Lyu 等^[74]指出 ITZ 厚度在 10~50 μm 之间。相关研究表明^[75–78]，ITZ 厚度取决于水泥的平均直径，中值直径和最大直径等。因此，如果能够用上述水泥性质来定义 ITZ 厚度，在任何情况下，ITZ 可以视作骨料周围的一层等厚度界面。Wu 等^[79]利用有限元分析软件 COMSOL Multiphysics，采用细观数值模拟方法，在相应控制方程和有限元模型基础上得到了不同

ITZ 厚度的归一化氯离子扩散率，随着 ITZ 厚度的增加，ITZ 的归一化氯离子扩散率减小。

实际上，界面过渡区也是非均质的^[80–81]，越靠近粗骨料的位置界面过渡区孔隙率越大，离子扩散系数也就越大。在数值计算过程中，如果能够用非均质界面过渡区代替均质界面过渡区将提高数值计算的精度。当然，这对计算机的性能提出了更高的要求。微观结构的影响

如前所述，Fs 盐，石膏和 AFt 等膨胀性腐蚀产物会随着氯离子和硫酸根离子向混凝土内部传输而沉积在混凝土孔溶液中，从而降低混凝土的孔隙率，阻碍氯离子和硫酸根离子在混凝土内部的传输。现阶段，体积增加理论被广泛应用于定量描述硫酸根离子和氯离子对混凝土孔隙率的影响^[55,67,82–83]。Tixier 最先使用体积增加理论计算得到硫酸盐侵蚀过程中每个化学反应的体积变化值^[25]。在此基础上，Idiart 等^[23]从细观尺度模拟了混凝土在硫酸盐侵蚀下的降解过程，包括 AFt 侵蚀深度、扩展、裂纹形态和剥落效应等方面，数值计算结果与试验数据基本一致。进一步证实了体积增加理论在数值模拟中运用的可行性。左晓宝等^[82–83]根据 Fick 定律和体积增加理论建立了硫酸盐侵蚀情况下混凝土中硫酸根离子的扩散-反应模型。其中，孔隙率模型见式(9)，通过该模型可以得到硫酸根离子在混凝土中的分布和消散、铝酸钙在混凝土中的消散、混凝土体积应变等。王鹏刚等^[67]将 Fs 盐对孔隙的细化作用考虑到式(9)中。然而，上述孔隙率模型仅考虑了膨胀产物的填充过程。对于水泥基材料的持续水化过程也会影响孔隙率。孔隙率的降低将会降低离子的传输通道，同时减小了膨胀产物的容纳空间。

$$\varphi = \text{Max}[(\varphi_0 - \varphi_{\text{prod}}), 0] \quad (9)$$

式中： φ_0 为初始孔隙率； φ_{prod} 为膨胀产物填充的孔隙率。

Zhang 等^[49]通过损伤函数研究了硫酸盐损伤对氯离子扩散和结合的影响，发现在氯盐和硫酸盐耦合环境中，氯离子的结合能力约下降了 18%。金祖权等^[30,84]通过长期浸泡试验发现，在腐蚀初期，硫酸盐的存在会提高混凝土的抗氯离子渗透能力；但在腐蚀后期，硫酸盐的存在会降低混凝土的抗氯离子渗透能力。氯盐的存在延长了混凝土各腐蚀阶段，减缓了侵蚀性离子在混凝土中的传输速率。此外，Qiao 等^[85]研究发现，外部氯盐在混凝土保护层的扩散过程中，形成的 Fs 盐对孔隙壁引发的结晶压同样会造成水泥基体的开裂损伤，这在一定程度上会增

加侵蚀性离子向混凝土内部扩散的途径。因此,在氯盐和硫酸盐耦合传输模型中有必要考虑 Fs 盐结晶对水泥基体产生的损伤。

4.2.4 钙溶蚀的影响 当混凝土孔溶液中钙离子浓度与外部环境的存在浓度差时会发生钙溶蚀现象。Sugiyama 等^[86]研究发现,水泥净浆浸泡在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的钙溶蚀速率要大于去离子水,将其归因于孔溶液中氯离子的存在。此外,如果将混凝土浸泡于腐蚀溶液(氯盐或硫酸盐)中会加快钙溶蚀的发生^[22]。钙溶蚀包括固相钙的分解和液相钙离子的扩散。研究表明^[87-88],氢氧化钙先于水化硅酸钙(C-S-H)发生溶解,这是因为氢氧化钙的溶解度高于 C-S-H;氢氧化钙完全溶解后,C-S-H 逐步脱钙直至快速分解。混凝土暴露在腐蚀性溶液中会加速钙离子的溶解,硫酸根离子消耗了液相中大量的钙离子生成石膏,进而导致孔溶液中钙离子浓度急剧下降,增加了固相钙的溶解速率^[89],如果将混凝土浸泡在氯盐和硫酸盐的混合溶液中时,溶蚀损伤可能会出现“1+1>2”的情况,导致水泥基材料内部孔隙率发生变化,进而影响硫酸根离子和氯离子的传输。由于固相钙的分解速率远快于混凝土孔溶液中钙离子扩散速率,所以可以将固相钙的分解视为瞬态过程,与之相对应的便是钙的固液平衡曲线。研究表明^[22],将固液平衡曲线与扩散方程联立求解可以和试验数据有很好的一致性。然而,现阶段,对于考虑钙溶蚀作用的氯离子和硫酸根离子耦合传输模型鲜有报道。

4.2.5 混凝土自身缺陷的影响 外界荷载或环境作用造成的混凝土内部缺陷或损伤会降低混凝土抗离子渗透能力。混凝土材料通常是带裂缝工作的,裂缝的存在为有害侵蚀性离子进入混凝土提供了便利的传输孔道。余红发^[90-91]通过劣化效应系数,把混凝土内部缺陷以及微裂纹等对氯离子扩散的加速效应定量化[见式(10)]。然而,劣化效应系数 K 很难通过试验直接测得。Sarkar 等^[24]采用裂纹密度衡量混凝土内部缺陷对离子扩散速率影响。其中,裂纹密度包含了材料单位体积裂纹数量和尺寸分布的信息。该模型与混凝土孔隙率相结合,孔隙率的变化是可以通过体积增加理论计算获得的,所以该模型[见式(11)]更具有实用价值。然而,上述模型的前提是假定混凝土是线弹性材料。众所周知,混凝土在受力变形后会存在一段非弹性变形。因此,上述模型尚需修正。

$$D_e = KD \quad (10)$$

式中: K 为表征混凝土内部离子扩散率的劣化效应系数。

$$\begin{cases} H_D(C_d) = (1 + \frac{32}{9} C_d) + D_p \\ D_p = \begin{cases} 0 \\ \frac{(C_d - C_{dc})^2}{C_{dec} - C_d} \end{cases} & C_{dc} < C_d < C_{dec} \\ C_d = 0.56(1 - \frac{\varepsilon_{th}}{\varepsilon}) & \varepsilon > \varepsilon_{th} \\ \varepsilon_v = (\frac{\Delta V}{V}) - f\varphi_0 \\ \varepsilon = \frac{1}{3}\varepsilon_v \end{cases} \quad (11)$$

式中: $H_D(C_d)$ 为裂纹密度(C_d)驱动下扩散系数的扩散率变化; D_p 为渗流区的扩散率; C_{dc} 为传导渗流阈值; C_{dec} 为刚性渗流阈值; ε_{th} 为引发微裂纹和化学损伤的临界应变; ε 为线性应变; ε_v 为腐蚀产物体积变化引起的膨胀应变; $(\Delta V/V)_R$ 为总体积变化; f 为膨胀前填充的初始孔隙的体积分数; φ_0 为初始孔隙率。

4.3 热力学模型

由于氯离子渗透和硫酸盐侵蚀,混凝土中已有的水化产物与孔隙溶液之间的热力学平衡将遭到破坏。Cao 等^[92]建立了由水化模型、相平衡模型和表面络合模型组成的热力学模型,并用该模型模拟了硫酸盐对氯离子化学结合和物理吸附的影响。结果表明:硫酸根离子的存在以及吸附在 C-S-H 凝胶上的氯离子降低了 Fs 盐和 Kuzel's 盐的生成量。Yu 等^[55]利用化学-物理-力学方法,基于稳健的热力学建模技术,研究了氯盐和硫酸盐耦合侵蚀中的竞争作用,并指出这种竞争效应具有时间依赖性。Guo 等^[93]基于热力学理论,采用相平衡模型和表面络合模型来表示物理和化学相互作用,基于 MATLAB 语言开发了 COMSOL-PHREEQC 界面,用于模拟水泥基材料的多维、多组分子离子(Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 OH^- 等)迁移。Tran 等^[94]利用热力学平衡、动力学和表面络合作用相结合的数值模型研究了阳离子类型、硫酸盐和 pH 值对氯离子结合的影响。结果表明,当氯离子溶液中存在硫酸根离子时,由于硫酸根离子在 C-S-H 凝胶上的吸附作用,氯离子的结合能力降低。Guo 等^[95]提出了一种考虑电化学腐蚀控制的饱和混凝土中多组分反应迁移的数值模型,采用热力学模型表示孔隙溶液与水化产物之间的物理化学反应。结果表明,基于该数值模型的电化学腐蚀控制能够有效地防止腐蚀的发生。水泥水合物中的各相与孔隙溶液发生可逆反应,实现溶解/沉淀相

平衡, 这可以用质量-作用定律[见式(12)]表示^[96]。目前, 能够将多离子传输与热力学理论相结合主要是以一种多离子单相的形式进行建模。然而, 混凝土中界面过渡区与砂浆基体的矿物水化产物含量存在极大差异, 且界面过渡区较砂浆基体的孔隙率要大^[73]。因此, 有必要建立多离子多相(骨料, 界面过渡区和砂浆基体)的热力学理论模型。

$$K_p = \prod_i (\gamma_{i,p} c_{i,p})^{n_{i,p}} \quad (12)$$

式中: K_p 为水泥水合物中 p 相的热力学平衡常数; $n_{i,p}$ 为 p 相参与溶解/沉淀反应的离子 i 的化学计量系数。

5 结论及展望

1) 氯离子和硫酸根离子并不总是相互抑制的。这与氯离子, 硫酸根离子和水泥水化产物之间复杂的竞争关系密切相关。但这种复杂竞争关系目前没有公认的解释。由于 AFt 的生成量与混凝土的膨胀量之间的相关性不明确, 所以 AFt 的生成是如何引起混凝土膨胀的问题同样没有公认的解释。

2) 环境温度不仅影响混凝土内部的离子扩散速率, 而且影响混凝土内部离子的反应速率。温度越低, 氯离子的结合速率越快, 硫酸根离子的反应速率却呈现下降的趋势。在今后的数值模型中应考虑温度对离子反应速率的影响。

3) 与混凝土类似, 界面过渡区(ITZ)同样是非均质的。现阶段, ITZ 通常都被假设为等厚度的均质界面区, 而对于非均质 ITZ(包含孔隙和裂纹)的研究尚处于起步阶段。越靠近粗骨料的位置孔隙率通常越大, 离子扩散系数也就越大。因此, 在细观尺度上, 研究 ITZ 非均质质对氯离子和硫酸根离子的耦合传输影响是很有必要的。

4) 如果将混凝土浸泡在氯盐和硫酸盐的混合溶液中, 溶蚀损伤可能会出现“1+1>2”的情况, 导致混凝土内部弯曲程度降低, 进而对氯离子和硫酸根离子的传输产生影响。目前, 考虑钙溶蚀加速效应的氯盐和硫酸盐耦合传输模型鲜有报道。

5) 现阶段, 能够将多离子传输与热力学理论相结合主要是以一种多离子单相的形式进行建模。因此, 有必要建立多离子多相(骨料, 界面过渡区和砂浆基体)的热力学理论模型。

参考文献:

[1] 徐强, 俞海勇. 大型海工混凝土结构耐久性研究与实践[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2008.

- [2] 姜文疆, 刘清风. 冻融循环下混凝土中氯离子传输研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 258–272.
JIANG Wenqiang, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 258–272.
- [3] 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.
- [4] 金南国, 徐亦斌, 付传清, 等. 荷载、碳化和氯盐侵蚀对混凝土劣化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(10): 1483–1491.
JIN Nanguo, XU Yibin, FU Chuanqing, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(10): 1483–1491.
- [5] 混凝土结构耐久性设计标准: GB/T50476-2019 [S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [6] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 187–198.
WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(2): 187–198.
- [7] 鲍玖文, 魏佳楠, 张鹏, 等. 海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 374(5): 79–94.
BAO Jiwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 374(5): 79–94.
- [8] ARYA C, BUENFELD N R, NEWMAN J B. Factors influencing chloride-binding in concrete[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(2): 291–300.
- [9] 陈友治, 殷伟淞, 孙涛, 等. 高掺量矿物掺合料对水泥基材料固化氯离子能力的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1664–1668.
CHEN Youzhi, YIN Weisong, SUN Tao, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2016, 35(6): 1664–1668.
- [10] 何林, 刘德华. 活性与惰性掺合料对复合胶凝材料水化性能的影响[J]. 粉煤灰, 2015, 27(1): 42–44.
HE L, LIU S H. Coal Ash(in Chinese), 2015, 27(1): 42–44.
- [11] MARTIN-PEREZ B, ZIBARA H, HOOTON R D, et al. A Study of the effect of chloride binding on service life predictions[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(8): 1215–1223.
- [12] DE WEERDT K, ORSAKOVA D, GEIKER M R. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste[J]. Cem Concr Res, 2014, 65: 30–40.
- [13] ELAKNESWARAN Y, NAWA T, KURUMISAWA K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(4): 340–344.
- [14] 臧文洁, 郭丽萍, 曹园章, 等. 内掺氯离子与硫酸根离子在水泥净浆中的交互作用[J]. 材料导报, 2019, 033(8): 1317–1321.
ZANG Wenjie, GUO Liping, CAO Yuanzhang, et al. Mater Rev(in Chinese), 2019, 033(8): 1317–1321.
- [15] WEERDT K D, ORSAKOVA D, GEIKER M R. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste[J]. Cem Concr Res, 2014, 65(11): 30–40.
- [16] GUERRERO A, GONI S, ALLEGRO V R. Effect of temperature on the durability of class C fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste: Synergy of chloride and sulphate ions[J]. J Hazard Mater, 2008, 165(1-3): 903–908.
- [17] 许晨, 王传坤, 金伟良. 混凝土中氯离子侵蚀与碳化的相互影响[J].

- 建筑材料学报, 2011, 14(3): 376–380.
- XU Chen, WANG Chuankun, JIN Weiliang. J Build Mater(in Chinese), 2011, 14(3): 376–380.
- [18] SURYAVANSHI A K, SWAMY R N. Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements[J]. Cem Concr Res, 1996, 26(5): 729–741.
- [19] 孙从涛. 基于氯离子侵蚀的混凝土耐久性与寿命预测研究[D]. 西安建筑科技大学, 2011.
- SUN C T. Research on concrete durability and life prediction based on chloride ion attack[D]. Xian: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011.
- [20] JIN Z Q, ZHAO X, ZHAO T J, et al. Chloride ions transportation behavior and binding capacity of concrete exposed to different marine corrosion zones[J]. Constr Build Mater, 2018, 177(20): 170–183.
- [21] 卢一亨. 混凝土氯离子结合能力及其测试方法研究[D]. 南京航空航天大学, 2012.
- LU Y T. Study on the chloride ion binding capacity of concrete and its test method[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [22] QIN S, ZOU D, LIU T, et al. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106048.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] TIXIER R. Microstructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials[D]. USA: Arizona State University, 2000.
- [26] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022(1): 1–21.
- ZHANG C L, LIU Q F. Mater Rep(in Chinese), 2022(1): 1–21.
- [27] JIN Z Q, SUN W, ZHANG Y S, et al. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(8): 1223–1232.
- [28] YANG L, XU Y Z, YESEN Z, et al. Evaluation of Interaction Effect of Sulfate and Chloride Ions on Reinforcements in Simulated Marine Environment Using Electrochemical Methods[J]. Int J Electrochem Sci, 2016, 11(7): 6943–6958.
- [29] 马行驰, 易博, 林德源, 等. 硫酸盐作用下混凝土中氯离子传输的数值模拟[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(9): 880–889.
- MA Xingchi, YI Bo, LIN Deyuan, et al. Corros Prot (in Chinese), 2014, 35(9): 880–889.
- [30] 金祖权, 孙伟, 张云升, 等. 混凝土在硫酸盐、氯盐溶液中的损伤过程[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 630–635.
- JIN Zuquan, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(5): 630–635.
- [31] CHEN Z, WU L, 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: 1–13.
- [32] WANG Y, SHUI Z, 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.
- [33] DE WEERDT K, COLOMBO A, COPPOLA L, et al. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste[J]. Cem Concr Res, 2015, 68: 196–202.
- [34] IKUMI T, CAVALARO S H P, SEGURA I, et al. Alternative methodology to consider damage and expansions in external sulfate attack modeling[J]. Cem Concr Res, 2014, 63: 105–116.
- [35] HIRAO H, YAMADA K, TAKAHASHI H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates[J]. J Adv Concr Technol, 2005, 3(1): 77–84.
- [36] CAO Y, GUO L, CHEN B. Influence of sulfate on the chloride diffusion mechanism in mortar[J]. Constr Build Mater, 2019, 197: 398–405.
- [37] STRATFUL R F. Effect on reinforced concrete in sodium chloride and sodium sulfate environments[J]. Mater Protect, 1964, 3(12): 74–80.
- [38] GOSPODINOV P N, KAZANDJIEV R F, PARTALIN T A, et al. Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(10): 1591–1596.
- [39] XU F, YANG Z, LIU W, et al. Experimental investigation on the effect of sulfate attack on chloride diffusivity of cracked concrete subjected to composite solution[J]. Constr Build Mater, 2020, 237: 1–9.
- [40] CHENG S, SHUI Z, SUN T, et al. Effects of sulfate and magnesium ion on the chloride transportation behavior and binding capacity of Portland cement mortar[J]. Constr Build Mater, 2019, 204: 265–275.
- [41] 金祖权, 孙伟, 赵铁军, 等. 在不同溶液中混凝土对氯离子的固化程度[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1068–1072.
- JIN Zuquan, SUN Wei, ZHAO Tiejun, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7): 1068–1072.
- [42] CAO Y, GUO L, CHEN B. Influence of sulfate on the chloride diffusion mechanism in mortar[J]. Constr Build Mater, 2019, 197: 398–405.
- [43] 刘加平, 刘玉静, 石亮, 等. 氯盐-硫酸盐对水泥基材料的复合侵蚀破坏[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(6): 993–997.
- LIU Jiaping, LIU Yujing, SHI Liang, et al. J Build Mater(in Chinese), 2016, 19(6): 993–997.
- [44] CHENG S, SHUI Z, GAO X, et al. Degradation mechanisms of Portland cement mortar under seawater attack and drying-wetting cycles[J]. Constr Build Mater, 2020, 230: 1–9.
- [45] 陈晓斌, 唐孟雄, 马昆林. 地下混凝土结构硫酸盐及氯盐侵蚀的耐久性实验[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(7): 2803–2812.
- CHEN Xiaobin, TANG Mengxiong, MA Kunlin. J Central South Univ (Sci Technol) (in Chinese), 2012, 43(7): 2803–2812.
- [46] 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 Y J. Destruction and evaluation of cement-based materials under sulfate-chloride attack[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [47] MÜLLAUER W, BEDDOE R E, HEINZ D. Sulfate attack expansion mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 208–215.
- [48] SUN C, CHEN J, ZHU J, et al. A new diffusion model of sulfate ions in concrete[J]. Constr Build Mater, 2013, 39: 39–45.

- [49] 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: 1–17.
- [50] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete[J]. *Il Cement*, 1970, 67(4): 157–164.
- [51] 余红发, 孙伟. 混凝土氯离子扩散理论模型[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2006, 36: 68–76.
YU Hongfa, SUN Wei. J Southeast Univ (Sci Technol) (in Chinese), 2006, 36: 68–76.
- [52] JOHANNESSON B, YAMADA K, NILSSON L O, et al. Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates[J]. *Mater Struct*, 2006, 40(7): 651–664.
- [53] HOSOKAWA Y, YAMADA K, JOHANNESSON B, et al. Development of a multi-species mass transport model for concrete with account to thermodynamic phase equilibriums[J]. *Mater Struct*, 2011, 44(9): 1577–1592.
- [54] CHEN Z, WU L, 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: 1–13.
- [55] YU Y, 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: 1–16.
- [56] SAMSON E, MARCHAND J, BEAUDOIN J J. Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials: An overview[J]. *Cem Concr Res*, 2000, 30(12): 1895–1902.
- [57] ŠIMÚNEK J, SUAREZ D L. Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry[J]. *Water Resour Res*, 1994, 30(4): 1115–1133.
- [58] LIU Q F, FENG G L, XIA J, et al. Ionic transport features in concrete composites containing various shaped aggregates: a numerical study[J]. *Compos Struct*, 2018, 183: 371–380.
- [59] SAMSON E, MARCHAND J. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2007, 37(3): 455–468.
- [60] GLASSER F P, MARCHAND J, SAMSON E. Durability of concrete —Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(2): 226–246.
- [61] SAMSON E, MARCHAND J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials[J]. *Comput Struct*, 2007, 85(23): 1740–1756.
- [62] 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [63] COSTA REIS M. Ion activity models: the Debye-Hückel equation and its extensions[J]. *Chem Texts*, 2021, 7(2): 1–17.
- [64] ZHANG Y, YANG Z, YE G. Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 127: 1–14.
- [65] 鲍玖文. 持载及裂缝对混凝土中水分和氯离子传输性能的影响[D]. 大连理工大学, 2018.
- BAO Jiuwen. Influence of sustained loading and cracks on the transport properties of water and chloride within concrete(in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [66] HU S, PENG J, ZHANG J, et al. Influences of time, temperature, and humidity on chloride diffusivity: Mesoscopic numerical research[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(11): 1–12.
- [67] 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.
- [68] XU W X, LV Z, CHEN H S. Effects of particle size distribution, shape and volume fraction of aggregates on the wall effect of concrete via random sequential packing of polydispersed ellipsoidal particles[J]. *Physica A: Statist Mec Appl*, 2013, 392(3): 416–426.
- [69] KWAN A K H, CHAN K W, WONG V. A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect[J]. *Powder Technol*, 2013, 237: 172–179.
- [70] CHEN J J, LI B H, NG P L, et al. Adding granite polishing waste as sand replacement to improve packing density, rheology, strength and impermeability of mortar[J]. *Powder Technol*, 2020, 364: 404–415.
- [71] Gökçe H S, ANDİÇ-ÇAKIR Ö. Bleeding characteristics of high consistency heavyweight concrete mixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 194: 153–160.
- [72] JIANG J Y, SUN G W, WANG C H. Numerical calculation on the porosity distribution and diffusion coefficient of interfacial transition zone in cement-based composite materials[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 39: 134–138.
- [73] SUN D, WU K, SHI H, et al. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 192: 28–37.
- [74] LYU K, GARBOCZI E J, SHE W, et al. The effect of rough vs. smooth aggregate surfaces on the characteristics of the interfacial transition zone[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 99: 49–61.
- [75] OLLIVIER J P, MASO J C, BOURDETTE B. Interfacial transition zone in concrete[J]. *Adv Cem Based Mater*, 1995, 2(1): 30–38.
- [76] BENTZ D, GARBOCZI E, STUTZMAN P. Computer modelling of the interfacial transition zone in concrete[J]. *Interfaces Cem Compos*, 1993: 107–116.
- [77] ZHENG J J, LI C Q, ZHOU X Z. Thickness of interfacial transition zone and cement content profiles around aggregates[J]. *Mag Concr Res*, 2005, 57(7): 397–406.
- [78] LIN J, CHEN H, ZHANG R, et al. Characterization of the wall effect of concrete via random packing of polydispersed superball-shaped aggregates[J]. *Mater Charact*, 2019, 154: 335–343.
- [79] WU L, JU X, LIU M, et al. Influences of multiple factors on the chloride diffusivity of the interfacial transition zone in concrete composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199: 1–13.
- [80] XIE Y, CORR D J, JIN F, et al. Experimental study of the interfacial transition zone (ITZ) of model rock-filled concrete (RFC)[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 55: 223–231.
- [81] ZHENG J J, WONG H S, BUENFELD N R. Assessing the influence of ITZ on the steady-state chloride diffusivity of concrete using a numerical model[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(9): 805–813.

- [82] ZUO X, SUN W, YU C. Numerical investigation on expansive volume strain in concrete subjected to sulfate attack[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 404–410.
- [83] 左晓宝, 孙伟. 硫酸盐侵蚀下的混凝土损伤破坏全过程[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(7): 1063–1067.
ZUO Xiaobao, SUN Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(7): 1063–1067.
- [84] 金祖权, 孙伟, 张云升, 等. 氯盐、硫酸盐作用下高性能混凝土损伤研究[J]. *工业建筑*, 2005, 35(1): 5–7.
JIN Zuquan, SUN Wei, ZHANG Yunsheng, et al. *Ind Construct(in Chinese)*, 2005, 35(1): 5–7.
- [85] QIAO C, SURANENI P, WEISS J. Damage in cement pastes exposed to NaCl solutions[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 171: 120–127.
- [86] SUGIYAMA T, RITTHICHAUY W, TSUJI Y. Simultaneous transport of chloride and calcium ions in hydrated cement systems[J]. *J Adv Concr Technol*, 2003, 1(2): 127–138.
- [87] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Modeling of calcium leaching from cement hydrates coupled with micro-pore formation[J]. *J Adv Concr Technol*, 2006, 4(3): 395–407.
- [88] LI X N, ZUO X B, ZOU Y X. Modeling and simulation on coupled chloride and calcium diffusion in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 271: 1–13.
- [89] ZOU D, QIN S, LIU T, et al. Experimental and numerical study of the effects of solution concentration and temperature on concrete under external sulfate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 139: 1–11.
- [90] 余红发, 孙伟, 麻海燕, 等. 混凝土在多重因素作用下的氯离子扩散方程[J]. *建筑材料学报*, 2002, 5(3): 240–247.
YU Hongfa, SUN Wei, MA Haiyan, et al. *J Build Mater(in Chinese)*, 2002, 5(3): 240–247.
- [91] 余红发, 孙伟, 麻海燕, 等. 盐湖地区钢筋混凝土结构使用寿命的预测模型及其应用[J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2002, 32(4): 638–642.
YU Hongfa, SUN Wei, MA Haiyan, et al. *J Southeast Univ (Sci Technol)(in Chinese)*, 2002, 32(4): 638–642.
- [92] CAO Y, GUO L, CHEN B, et al. Thermodynamic modelling and experimental investigation on chloride binding in cement exposed to chloride and chloride-sulfate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 246: 1–10.
- [93] GUO B, HONG Y, QIAO G, 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.
- [94] TRAN V Q, SOIVE A, BONNET S, et al. A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 191: 608–618.
- [95] GUO B, QIAO G, LI D, et al. Multi-species reactive transport modeling of electrochemical corrosion control in saturated concrete structures including electrode reactions and thermodynamic equilibrium[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 278: 1–20.
- [96] GUO B, HONG Y, QIAO G, et al. Thermodynamic modeling of the essential physicochemical interactions between the pore solution and the cement hydrates in chloride-contaminated cement-based materials[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 531: 56–63.