

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

计 浏¹, 刘清风^{1,2}

(1. 上海交通大学船舶海洋与建筑工程学院, 海洋工程国家重点实验室, 上海 200240; 2. 亚热带建筑与城市科学全国重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 混凝土易受硫酸盐和氯盐的耦合侵蚀, 且常伴随钙溶蚀作用, 会产生严重的耐久性问题。为探明耦合侵蚀工况下混凝土的劣化机理, 建立了一套基于化学反应的多离子耦合侵蚀模型, 并通过第三方试验验证了模型的可靠性。本模型能够基于不同的初始材料参数和外界离子浓度预测出物质传输和产物分布情况, 通过离子渗透深度、时变扩散系数和产物含量等指标研判混凝土劣化进程。同时, 模型通过综合考虑钙溶蚀、硫酸盐侵蚀和氯盐侵蚀三者之间的耦合作用揭示了复杂环境因素对混凝土劣化过程的影响。研究发现短期内硫-氯间的耦合作用会抑制 2 种盐类的侵蚀, 而忽略钙溶蚀作用会导致混凝土内部生成的钙矾石量减少但分布更广。基于该模型进一步探讨了环境/材料变量对硫-氯耦合侵蚀的影响, 为预防硫-氯耦合侵蚀下混凝土耐久性问题提供理论参考。

关键词: 氯离子; 硫酸盐; 钙溶蚀; 耦合侵蚀; 数值模型

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1486-13

网络出版时间: 2024-02-22



在滨海和盐渍环境中, 混凝土会发生严重的耐久性问题^[1]。环境中高浓度的硫酸根和氯离子是造成材料耐久性问题的主要原因^[2-3]。氯离子主要会增大钢筋混凝土结构发生钢筋锈胀的风险^[4], 硫酸盐侵蚀则会造成混凝土基体膨胀开裂等问题^[5]。由于自然环境中这两种有害离子通常共同存在, 氯离子和硫酸盐耦合侵蚀问题引起了学界的广泛关注, 学者们通过大量试验研究了氯盐和硫酸盐协同作用下的侵蚀机理^[6], 并取得显著成果^[7]。值得注意的是, 在实际工程^[8]和试验研究中(如 Jin 等^[9]以及 Sun 等^[10]的试验), 外部侵蚀溶液 pH 值保持在 7~8, 远低于混凝土孔溶液 pH 值, 因此混凝土的溶蚀作用也是不可忽视的重要因素, 其对硫-氯耦合侵蚀的影响机理近期也开始得到学术界的重视^[11-12]。

近年来, 通过数值方法研究混凝土劣化机理是学术界的一大热点^[13-15]。Gérard 等^[16]最先提出钙离

子溶蚀平衡方程, 获得了良好的拟合效果。有学者基于固液平衡关系式建立了钙溶蚀作用下的氯离子侵蚀模型^[17-18]。Qin 等^[19]建立了考虑钙溶蚀作用的硫酸盐侵蚀模型。Zhang 等^[20]则综合考虑了硫酸根离子和氯离子的耦合效应, 提出了硫酸根离子对氯离子结合作用的折减方程。现有模型侧重于硫酸盐侵蚀导致的基体膨胀和变形^[21-24]以及氯盐侵蚀过程中氯离子的传输性能^[25-27], 而基于数值方法的硫-氯耦合侵蚀下混凝土内部的化学反应和矿物组成变化研究有待开展, 多种劣化过程间的耦合作用也亟需进一步探明。

为揭示硫-氯耦合侵蚀机理, 基于化学动力学方程建立了耦合侵蚀模型。该模型综合考虑了硫酸盐侵蚀、氯盐侵蚀、钙溶蚀作用以及这三者之间的耦合影响, 采用化学反应速率反映氯离子和硫酸根之间的作用, 能够同时描述出材料劣化过程中水化产

收稿日期: 2023-10-19。 修订日期: 2023-12-14。

基金项目: 国家优秀青年科学基金(52222805); 上海市自然科学基金(22ZR1431400); 亚热带建筑与城市科学全国重点实验室开放基金(2023KA03)。

第一作者: 计 浏(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘清风(1986—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

Received date: 2023-10-19. Revised date: 2023-12-14.

First author: JI Lie (1998—), male, Master candidate.

E-mail: jerry1998zj@163.com

Correspondent author: LIU Qing-feng (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuqf@sjtu.edu.cn

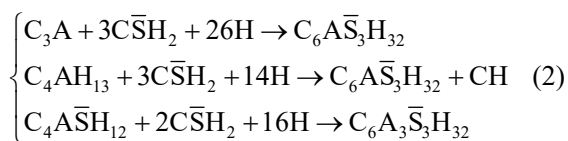
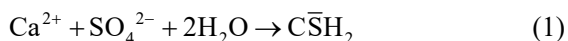
物分布情况。在通过多角度第三方试验验证确保模型可靠性的基础上, 本研究基于该模型揭示了硫-氯耦合侵蚀下离子传输规律和水化产物分布规律, 同时探讨了钙溶蚀和硫-氯耦合作用以及环境/材料参数对材料劣化过程的影响, 为复杂环境下的混凝土耐久性防护提供理论指导。

1 模型建立

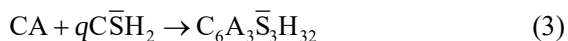
硫-氯耦合侵蚀涉及多个互相耦合的化学反应, 本节首先简要介绍耦合侵蚀机理; 随后根据钙溶蚀和盐类侵蚀之间的相互影响, 建立耦合传输模型; 进而考虑各类化学反应, 基于传输模型提出传输-反应模型; 最后综合水化产物对传输性能的影响建立损伤模型, 完成整个硫-氯耦合侵蚀模型的建模工作。

1.1 硫-氯耦合侵蚀机理简述

当混凝土遭受硫酸盐侵蚀时, 会首先生成石膏, 化学方程式见式(1)。石膏会进一步与水泥浆体中的铝酸钙相(包括铝酸三钙 C_3A 、水化铝酸钙 C_4AH_{13} 和硫铝酸钙 $C_4A\bar{S}H_{12}$) 进行反应, 生成钙矾石 ($C_6A_3\bar{S}_3H_{32}$), 以上化学反应如下所示:



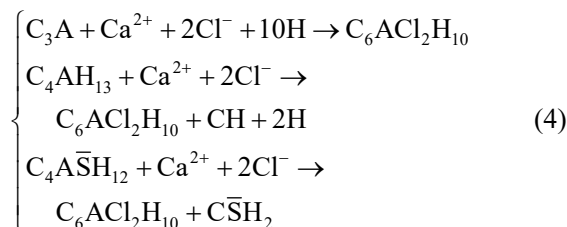
整理上式, 可得铝相和石膏反应的化学方程式:



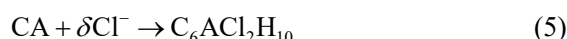
式中: CA 为混凝土中铝相含量, mol/m^3 , 可表

示为 $u_1C_3A + u_2C_4AH_{13} + u_3C_4A\bar{S}H_{12}$, u_i 为各类铝酸盐的占比, $u_i = c_i / \sum c_i$; q 为化学计量数, $q = \sum c_i u_i$ 。根据 Tixier 的研究^[28], q 值取为 3。

当混凝土遭受氯盐侵蚀时, 基体中的铝酸钙相则会反应生成 Friedel 盐(F 盐), 其表达式如下:

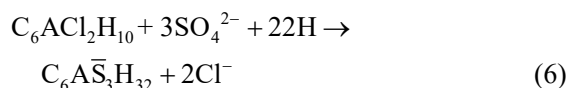


整理上式, 可得铝相和氯化钙的化学方程式:

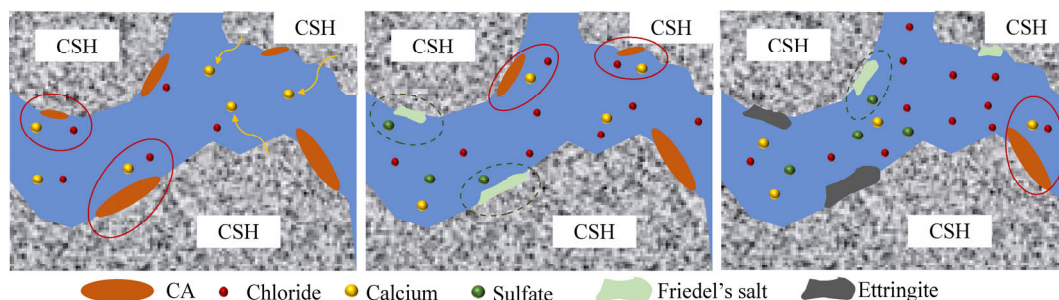


式中: δ 为化学计量数, 根据 Wang 等^[29]的研究, δ 值取为 2。

当氯盐和硫酸盐同时进入混凝土中的毛细孔通道时, 硫酸根会与氯盐反应生成的 F 盐结合, 生成钙矾石并释放出自由氯离子, 其反应式为:



上述反应中的钙离子源于混凝土中游离的钙离子和水泥浆体溶蚀所补充的钙离子, 整个反应进程如图 1 所示。如图 1a 所示, 扩散性能更强的氯离子通过毛细孔传输, 同时基体溶蚀产生自由钙离子; 如图 1b 所示, 先侵入的氯离子与铝酸钙相反应生成 F 盐, 随后侵入的硫酸根离子再与 F 盐结合; 图 1c 展示了硫-氯耦合侵蚀的结果, 硫酸根离子与 F 盐反应释放结合氯离子, 并生成钙矾石。整个化学反应沿深度方向依次进行。



CSH is calcium silicate hydrate.

图 1 模型机理示意图

Fig. 1 Schematic of model mechanism

1.2 耦合传输模型

混凝土连通孔隙中存在多种离子, 离子传输导致混凝土劣化损伤^[30-31], 其传输过程应满足 Fick 定律:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial B_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i \quad (7)$$

式中: C_i 、 B_i 分别为自由离子和固化离子的浓度, mol/m^3 ; i 指代不同物质, 为硫酸根、氯离子以及

钙离子。固化氯离子包括物理吸附和化学结合氯离子^[32–33]，可采用 Langmuir 等温吸附方程表示自由氯离子与固化氯离子之间的关系：

$$B_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}} = \frac{\alpha C_{\text{Cl}^-}}{w_e (1 + \beta C_{\text{Cl}^-})} \quad (8)$$

式中： α 、 β 分别为固化常数，取值分别为 0.48 和 0.000 8； w_e 为单位质量砂浆中的含水量，取值为 0.3^[34]。当自由氯离子与固化氯离子未达到平衡状态，二者会发生转化，固化氯离子的反应动力学方程可描述为：

$$\frac{\partial B_{\text{Cl}^-}}{\partial t} = k_b \cdot (B_{\text{Cl}^-} - B_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}}) \quad (9)$$

式中： k_b 为氯离子固化的反应速率，其值为 $3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ^[20]。

固相钙浓度与孔隙溶液中钙离子浓度会满足以下平衡关系式^[16]：

$$B_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{s-Ca}} = C_{\text{CSH0}} \left(\frac{C_{\text{f-Ca}}}{x_3} \right)^{\frac{1}{3}} \left(a C_{\text{f-Ca}}^3 + b C_{\text{f-Ca}}^2 + c \right) + d (C_{\text{f-Ca}} - q)^3 \quad (10)$$

$$\begin{cases} a = -\frac{2}{x_1^3}, b = \frac{3}{x_2^2}, c = 0, d = 0, \\ 0 \leq C_{\text{f-Ca}} < x_1 \\ a = 0, b = 0, c = 1, d = 0, x_1 \leq C_{\text{f-Ca}} < x_2 \\ a = 0, b = 0, c = 1, d = \frac{C_{\text{CH0}}}{(x_3 - x_2)^3}, \\ x_2 \leq C_{\text{f-Ca}} < x_3 \end{cases} \quad (11)$$

式中： C_{CH0} 为初始固相氢氧化钙浓度； C_{CSH0} 为初始水化硅酸钙凝胶浓度； x_3 为钙溶蚀未发生时孔隙液中的饱和钙离子浓度，通常学者们认为其值为 22 mol/m^3 ^[18, 35]； x_2 和 x_1 分别为 CH 完全溶蚀和 C-S-H 开始快速溶蚀时候的钙离子浓度，其值为 20 mol/m^3 和 2 mol/m^3 ^[36]。但是在酸性溶液或者强酸盐的作用下，水泥基材料会加速溶蚀^[37]，这一方面由于氢氧根的扩散和反应，另一方面由于存在的氯离子会降低孔隙液中的钙离子活性系数，造成氢氧化钙溶解^[38]。因此饱和钙离子浓度应修正为：

$$x_1 = 0.388 \sqrt{C_0} + 1.309 \quad (12)$$

$$x_2 = 0.897 x_3 \quad (13)$$

$$x_3 = \begin{cases} 0.175 4 C_0 + 22.68 & C_0 \leq 315.5 \text{ mol/m}^3 \\ 78.01 & C_0 \geq 315.5 \text{ mol/m}^3 \end{cases} \quad (14)$$

式中： C_0 表示侵蚀环境中的有害离子浓度。

值得注意的是，在溶蚀的作用下，混凝土骨架变得更加松散，水泥浆体对离子的固化作用也会相应降低^[39]，所以固化氯离子与自由氯离子的关系应进行如下修正：

$$B_{\text{Cl}^-}^{\text{eq}} = \frac{C_{\text{s-Ca}}}{C_{\text{s-Ca0}}} \frac{\alpha C_{\text{Cl}^-}}{w_e (1 + \beta C_{\text{Cl}^-})} \quad (15)$$

式中： $C_{\text{s-Ca}}$ 和 $C_{\text{s-Ca0}}$ 分别表示反应过程中的固相钙浓度和初始固相钙浓度。

至此，传输模型建立完成。其建立过程中综合考虑了多因素的耦合作用：氯离子固化作用和固相钙的溶蚀都会影响自由离子传输，强酸盐的存在会加速溶蚀进程，溶蚀的存在也会影响固化作用。在传输模型成功建立的基础上，1.3 小节将继续建立传输过程中的化学反应模型。

1.3 传输-反应模型

孔隙液中的离子在传输过程中，相互之间会发生化学反应^[40]。建立数值模型时，应在传统传输方程基础上添加反应源项，修正为扩散-反应方程：

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \cdot \nabla^2 C_i + S_i \quad (16)$$

式中： S_i 即为反应源项，各个离子的反应源项可表示为下列方程式：

$$S_{\text{Ca}^{2+}} = -k_1 \cdot C_{\text{f-Ca}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} - k_3 \cdot C_{\text{f-Ca}} \cdot C_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{CA}} - \frac{\partial C_{\text{s-Ca}}}{\partial t} \quad (17)$$

$$S_{\text{SO}_4^{2-}} = -k_1 \cdot C_{\text{f-Ca}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} - k_4 \cdot C_{\text{Fs}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (18)$$

$$S_{\text{Cl}^-} = k_4 \cdot C_{\text{Fs}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}} - \underbrace{\frac{\partial B_{\text{Cl}^-}}{\partial t}}_{\text{Binding term}} \quad (19)$$

式中： $C_{\text{f-Ca}}$ 和 $C_{\text{s-Ca}}$ 为混凝土中自由钙离子和固相钙的浓度； C_{CA} 为铝酸钙相的浓度； C_{Fs} 为 F 盐的浓度； k_i 为化学反应速率常数，表示不同离子参与化学反应的速率。值得注意的是，建模时还应考虑硫酸根造成的结合氯离子重新释放的现象^[29, 41]。在前人的研究基础上，提出了硫酸根与 F 盐的化学反应动力学方程式，即含 k_4 的表达式。一方面体现了氯离子侵蚀产物对硫酸盐侵蚀的抑制作用，另一方面也能描述出硫酸盐耦合侵蚀下化学结合氯离子的解固现象。式(19)右式第 2 项表示自由氯离子的结合效应，具体表达式可参考前文式(8)和式(9)，既包括氯离子物理吸附也包括氯离子与钙离子的化学结合作用。

反应过程中，离子化学反应消耗量等于相应水化产物的生成量，铝酸钙相、石膏以及 F 盐的含量

会发生变化, 各相满足:

$$S_{CA} = \frac{\partial C_{CA}}{\partial t} = -k_2 \cdot C_{CA} \cdot C_{gyp} / q - k_3 \cdot C_{fCa} \cdot C_{Cl^-} \cdot C_{CA} / \delta \quad (20)$$

$$S_{gyp} = \frac{\partial C_{gyp}}{\partial t} = k_1 \cdot C_{fCa} \cdot C_{SO_4^{2-}} - k_2 \cdot C_{CA} \cdot C_{gyp} \quad (21)$$

$$S_{Fs} = \frac{\partial C_{Fs}}{\partial t} = k_3 \cdot C_{fCa} \cdot C_{Cl^-} \cdot C_{CA} - k_4 \cdot C_{Fs} \cdot C_{SO_4^{2-}} \quad (22)$$

式中: q 和 δ 为 1.1 小节提到的计量常数。

1.4 孔隙影响及损伤模型

由于各种化学反应的进行, 混凝土毛细孔中产生膨胀性水化产物如钙矾石会堵塞孔隙, 孔隙变化将影响混凝土传输性能^[42-43]。石膏被认为是破坏后生成的产物, 而不是损伤发生的原因^[38], 而单硫型铝酸钙与氯离子反应生成 F 盐体积几乎不会变大^[13], 故不考虑二者对体积的影响以及对水泥基体的损伤作用。同时由于钙溶蚀的发生, 混凝土中原有的固态骨架会发生分解, 从而扩大体系的孔隙率。基于以上效应, 水泥基材料内部孔隙的体积变化可表示为:

$$(\Delta V)_{total} = (\Delta V)_{reaction} - (\Delta V)_{leach} \quad (23)$$

$$(\Delta V)_{leach} = (C_{s-Ca0} - C_{s-Ca}) \cdot V_{CH} \quad (24)$$

$$(\Delta V)_{reaction} = (C_{CA0} - C_{CA}) \cdot V_{AFt} \quad (25)$$

$$\varphi = \max \{ \varphi_0 - (\Delta V)_{total}, 0 \} \quad (26)$$

式中: C_{CA0} 和 C_{CA} 分别为初始铝酸钙相和反应过程中铝酸钙相的浓度; C_{s-Ca0} 和 C_{s-Ca} 分别为初始固相钙和反应过程中固相钙浓度, 初始固相钙浓度为初始水化硅酸钙和氢氧化钙浓度之和, $C_{s-Ca0} = C_{CSH0} + C_{CH0}$ ^[44]; V_{CH} 和 V_{AFt} 分别为氢氧化钙和钙矾石的摩尔体积, 其值分别为 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 和 $3.07 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[19]。

混凝土初始孔隙率可由初始水灰比计算^[45]:

$$\varphi_0 = \frac{m_w / m_c - 0.36\alpha}{m_w / m_c + 0.32} \quad (27)$$

式中: m_w/m_c 表示混凝土的水灰比; α 为水化程度^[46]。

孔隙变化后, 其内部扩散性能也会发生变化^[47]。

离子的扩散系数变化乘数可表示为:

$$H_D(\varphi) = \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^3 \left(\frac{1 - \varphi_0}{1 - \varphi} \right)^2 \quad (28)$$

由于硫酸盐侵蚀会发生膨胀开裂破坏, 考虑混凝土基体的损伤影响也十分有必要, 基于 Sarkar 等^[22]的研究, 损伤因子乘数可推导得:

$$\varepsilon = \frac{1}{3}(\Delta V - 0.1 \cdot \varphi_0) \quad (29)$$

$$\rho_d = 0.16 \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_{th}}{\varepsilon} \right)^{2.3}, \quad \varepsilon > \varepsilon_{th} \quad (30)$$

$$H_c(C_d) = 1 + \frac{32}{9} C_d + \frac{(\rho_d - C_{dc})^2}{C_{dec} - \rho_d} \quad (31)$$

式中: φ_0 为被膨胀性水化产物填充的最大孔隙体积; ε 为混凝土的膨胀应变; ε_{th} 为临界应变, 当应变超过临界值, 混凝土基体发生开裂损伤; ρ_d 为裂缝密度; C_{dc} 和 C_{dec} 分别为微裂纹渗流时稀疏裂纹阈值和材料失效时渗透区裂纹密度阈值, 分别取值为 0.182 和 0.712^[48-49];

考虑孔隙变化和基体损伤, 各个离子的扩散系数可更新为:

$$D_i = D_{i0} \cdot H_D(\varphi) \cdot H_c(\rho_d) \quad (32)$$

式中: D_{i0} 为各个离子的初始扩散系数, m^2/s 。

至此, 硫-氯耦合侵蚀模型建立完成。该模型囊括传输模型、化学反应模型和时变孔隙损伤模型 3 个部分, 能够反映各因素间的相互作用, 并对耦合侵蚀过程做出合理预测。

2 模型验证

本节将从硫酸盐浓度分布和氯离子浓度分布 2 个角度, 结合多组第三方试验数据对所提出的模型可靠性进行验证。

2.1 模型参数的确定

本模型采用第 1 类边界条件, 模型的边界参数根据不同试验条件和工程环境中的有害离子浓度确定。

$$\begin{cases} C(x, 0) = 0 \\ C(0, t) = C_b \end{cases} \quad (33)$$

式中: $C(x, 0)$ 和 $C(0, t)$ 分别为侵蚀过程初始阶段混凝土中有害离子浓度和侵蚀全过程混凝土边界离子浓度, mol/m^3 ; C_b 为氯离子和硫酸根离子的边界浓度, mol/m^3 。本工作参考了 Ran 等^[11]和 Metalssi 等^[12]的试验结果, 根据试验设置硫酸根和氯离子的初始浓度设为 0, 硫酸根的边界条件设为 $104 \text{ mol}/\text{m}^3$, 氯离子的边界条件设为 $536 \text{ mol}/\text{m}^3$ 。

文献[11]和文献[12]都采用 CEM I 波特兰水泥, 试样的组成成分和水灰比如表 1 所示。

根据以上数据, 通过 Bogue 方程可以计算水泥砂浆中的矿物组成, 并进一步计算水泥基材料内部的初始水化产物浓度:

$$f_{C_3S} = 4.07 \times w_c - 7.60 \times w_s - 6.72 \times w_l - 1.43 \times w_f \quad (34)$$

$$f_{C_2S} = 2.87 \times w_s - 0.754 \times f_{C_3S} \quad (35)$$

$$f_{C_3A} = 2.65 \times w_l - 1.692 \times w_f \quad (36)$$

$$C_{CSH0} = (1.7 \times f_{C_3S} / 228 + 1.7 \times f_{C_2S} / 172) \times \rho / (1 + m_w / m_c) \times \alpha_h \times 10^6 \quad (37)$$

$$C_{CH0} = (1.3 \times f_{C_3S} / 228 + 0.3 \times f_{C_2S} / 172) \times \rho / (1 + m_w / m_c) \times \alpha_h \times 10^6 \quad (38)$$

$$C_{CA0} = (f_{C_3A} / 270) \times \rho / (1 + m_w / m_c) \times \alpha_h \times 10^6 \quad (39)$$

$$\rho = \frac{1 + m_w / m_c}{1 / \rho_c + m_w / m_c} \quad (40)$$

式中： w_c 、 w_s 、 w_l 和 w_f 分别表示氧化钙、氧化硅、氧化铝和氧化铁在水泥熟料中的质量占比； f_{C_3S} 、 f_{C_2S} 和 f_{C_3A} 为砂浆中硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)各矿物组成占比； α_h 为水泥最大水化程度； ρ_c 为水泥熟料密度， $3\,150\text{ kg/m}^3$ 。

表 3 模型参数

Table 3 Parameters of model

Parameters		Abbreviation	Value	Source
Initial diffusion coefficient of calcium		D_{Ca0}	$1.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Calibrated
Initial diffusion coefficient of sulfate		D_{s0}	$4.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Calibrated
Initial diffusion coefficient of chloride		D_{Cl0}	$13.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	Calibrated
Initial porosity	Ran <i>et al</i> experiment	φ_0	0.22	Calculated
	Metalssi <i>et al</i> experiment	φ_0	0.26	Calculated
Chemical reaction constants		k_1	$6.10 \times 10^{-9} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Ref. [23]
		k_2	$1.22 \times 10^{-8} \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$	Ref. [23]
		k_3	$2.8 \times 10^{-12} \text{ m}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$	Ref. [2]
		k_4	$9.3 \times 10^{-10} (\text{m}^3 \cdot \text{s})/\text{mol}$	Calibrated

2.2 基于硫酸盐浓度分布的验证

首先结合Ran等^[11]钙溶蚀条件下硫酸盐侵蚀的试验结果进行验证。需要注意的是，Ran等采用ICP-AES方法测定硫酸盐浓度，所以此试验展示的硫酸盐浓度包括孔隙液中的自由硫酸根以及硫酸盐侵蚀生成的二次水化产物中硫元素含量：

$$C_{SO_4^2-}^t = C_{gyp} + C_{AFt} + C_{SO_4^2-}^f \quad (41)$$

式中： $C_{SO_4^2-}^t$ 为混凝土中总硫元素含量， mol/m^3 ；

C_{gyp} 、 C_{AFt} 和 $C_{SO_4^2-}^f$ 分别为石膏中硫元素含量、钙矾石中硫元素含量和自由硫酸根离子浓度， mol/m^3 。

图2为Ran等的试验数据与模型预测硫酸盐分

表 1 化学组成和水灰比(m_w/m_c)Table 1 Chemical composition and water-cement ratio (m_w/m_c) of CEM I cement

Ref.	m_w/m_c	Chemical composition (% mass fraction)			
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
[11]	0.55	62.81	20.22	4.85	2.92
[12]	0.60	62.81	20.22	4.85	2.92

通过表1数据可得2个试验的初始水化产物浓度，模型参数如表2所示。

表 2 模型初始水化产物浓度

Table 2 Concentration of initial hydrate products

Ref.	c/(mol·m ⁻³)		
	Calcium silicate hydrate (C-S-H)	Ca(OH) ₂ (CH)	CA
[11]	4 593	4 314	337
[12]	4 341	4 079	319

c is concentration. CA is calcium aluminate.

根据Tixier的研究^[28]， k_1 和 k_2 的取值存在一个区间，根据试验结果获得合理取值，以实现混凝土劣化过程的可靠预测。初始孔隙率由式(27)计算而得，离子的初始扩散系数综合多组试验数据确定，模型参数取值如下表3所示。

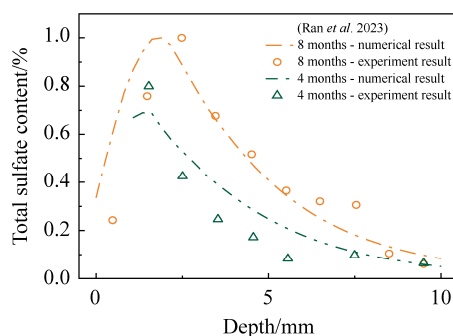


图 2 硫酸盐分布模型结果与 Ran 等试验结果的对比验证
Fig. 2 Comparison of sulfate distribution between the present model and Ran *et al.*'s results

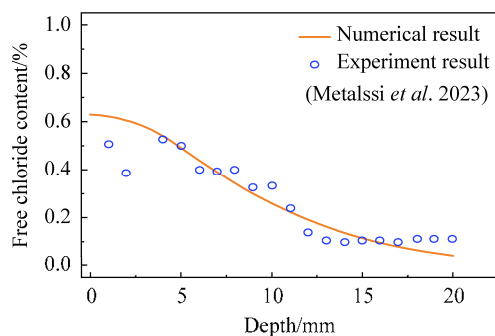
2.3 基于氯浓度分布的验证

第 2 步通过 Metalssi 等^[12]的氯离子浓度分布数据进行验证。Metalssi 等的试验分别用 ICP-AES 和电位滴定法测定了总氯离子和自由氯离子的分布, 总氯离子的含量为:

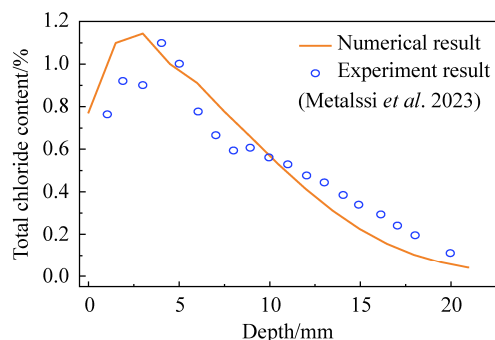
$$C_{\text{Cl}^-}^{\text{t}} = B_{\text{Cl}^-} + C_{\text{Cl}^-}^{\text{f}} \quad (42)$$

式中: $C_{\text{Cl}^-}^{\text{t}}$ 为混凝土中总氯元素含量, mol/m^3 ; B_{Cl^-} 和 $C_{\text{Cl}^-}^{\text{f}}$ 分别为固化氯离子含量和自由氯离子浓度, mol/m^3 。

对氯离子浓度数据进行归一化处理, 图 3 为试验测量数据和模型预测曲线的对比结果。如



(a) Free chloride distribution



(b) Total chloride distribution

图 3 氯离子分布模型结果与 Metalssi 等试验结果的对比验证
Fig. 3 Comparison of chloride distribution between the present model and Metalssi *et al.*'s results

图 3a 所示, 自由氯离子分布预测结果与试验结果基本吻合。同时如图 3b 所示, 本模型也能较好地还原氯离子在靠近试件表面的区域浓度下降的现象。这是因为考虑钙溶蚀的情况下, 水化产物逐渐分解对氯离子的吸附能力明显变弱, 所以固化氯离子浓度急剧下降, 导致总氯离子含量下跌。能够注意到模型在试件近表面处存在一定误差, 其原因可能是本模型暂未考虑氯离子会导致钙矾石溶解度上升, 高估了近表面处钙矾石等膨胀性产物对于氯离子扩散的抑制作用; 另外, 不同自由氯离子浓度下, 氯离子吸附平衡方程可能会存在估算误差, 高浓度氯盐侵蚀下 Langmuir 方程会低估氯离子的固化作用^[32]。

以上结果表明, 模型预测结果与试验结果较好吻合, 能较为准确地预测氯离子和硫酸根的分布情况, 合理反映不同离子间基于化学反应的相互作用, 有助于深入认识硫-氯耦合侵蚀下混凝土内部物质传输规律。

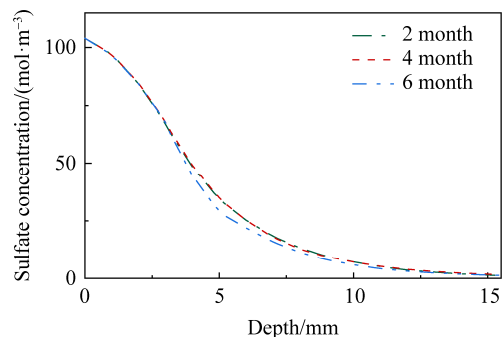
3 数值分析与讨论

为探究硫-氯耦合侵蚀下混凝土的劣化规律以及多因素间的耦合机理, 基于所提出的硫-氯耦合侵蚀模型, 本节将以物质的分布为切入点, 分析讨论混凝土内部的化学反应特点、物质传输性质; 对比耦合侵蚀与单离子侵蚀的差异, 以探究耦合侵蚀机理; 通过参数化分析, 研究重要参数对结果的影响。

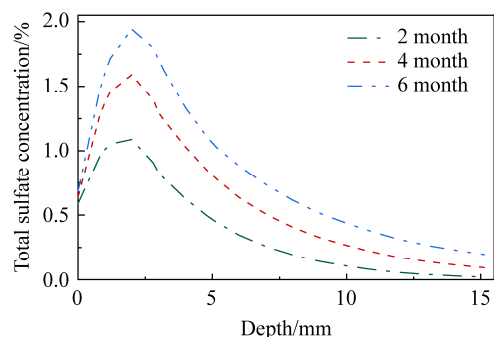
3.1 离子传输和侵蚀产物分布

自由离子和结合离子随时间变化的分布情况如图 4 所示, 硫酸根和氯离子呈现出截然不同的传输规律。总硫酸盐含量包含硫酸根离子和产物中硫元素含量, 可参照 Zou 等^[50]的方法将总硫酸盐含量表示为硫酸盐与混凝土的质量比。侵蚀时间从 2 到 6 个月, 图 4a 中自由硫酸根浓度随侵蚀时间推移几乎没有发生变化, 而图 4c 中自由氯离子的侵蚀深度从 24 mm 到 40 mm 不断增大。对比分析结合离子分布情况, 图 4b 中的总硫酸盐含量不断升高, 总硫酸盐含量从 1.1% 增长到了 1.9%, 浓度峰值几乎都处于 3 mm 深度处, 相较之下图 4d 中氯离子化学结合产物 F 盐浓度不仅随侵蚀时间推移从 $47 \text{ mol}/\text{m}^3$ 增长到了 $85 \text{ mol}/\text{m}^3$, 其峰值也不断向混凝土深处移动, 峰值深度分别为 2 mm 和 6 mm。以上数值结果的趋势和特点与试验结果类似^[51], 自由硫酸根会在铝酸钙耗尽后才会侵入至更深处。究其原因, 硫酸根的化学反应速率通常大于扩散速率, 所以硫酸根离子扩散现象不明显, 硫酸盐侵蚀的产物在近表面处富

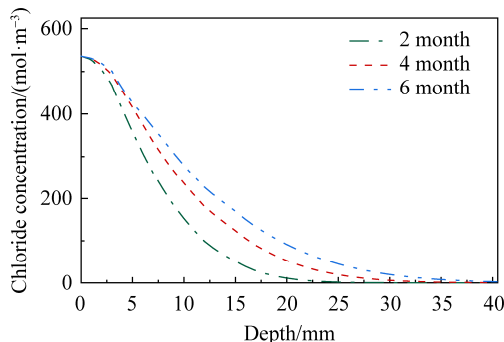
集。不同的是,氯离子的扩散速率远大于硫酸根^[52],其扩散传输起主导作用,所以自由氯离子侵入深度随时间会发生变化,氯盐侵蚀产物的峰值所处深度也随之增大。以上表明本模型能够较好地预测出



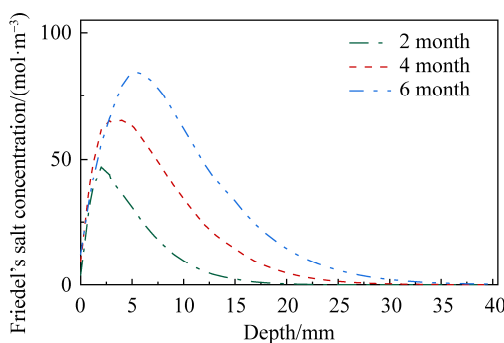
(a) Free sulfate distribution



(b) Total sulfate distribution



(c) Free chloride distribution



(d) Friedel's salt distribution

图4 不同时间下离子分布图

Fig. 4 Time-varying distribution of ions

Ran 等的研究^[11]中发现的硫酸盐富集区和氯离子侵蚀区,可为实际工程中预测氯离子和硫酸根的侵蚀深度提供参考。

有害离子侵入混凝土后,会发生一系列化学反应并生成水化产物,基于图5中模型预测出的侵蚀产物分布趋势能更充分地理解前文展示的离子分布规律并分析侵蚀过程的化学反应量。如图5所见,钙矾石主要在近表面处积聚,此外石膏也在近表面处出现了物质波峰。这说明在自由硫酸根浓度维持不变的情况下,总硫酸盐含量的增加主要源于化学结合生成的钙矾石和石膏。不同于硫酸盐产物,如前文所述氯盐积聚区深度大于硫酸盐富集区深度。由于氯离子具有较大的扩散性能,在孔隙结构细化后氯离子仍会扩散侵入混凝土基体内部,所以沿着深度方向F盐的浓度分布相对平均,产物生成量则介于钙矾石和石膏之间。氯离子化学结合量可由F盐生成量计算求得。

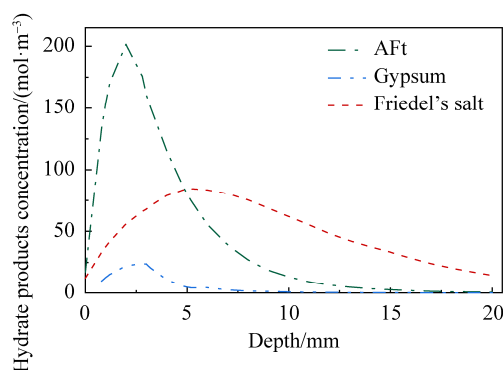


图5 水化产物分布图

Fig. 5 Distribution of hydrate product

运用硫-氯耦合侵蚀模型可观测混凝土微观结构变化并分析其对扩散性能的影响,图6和图7分别以孔隙率和相对扩散系数为观测指标从微观尺度和介质传输性能角度阐释前述物质分布规律。由于考虑了钙溶蚀的作用,模型较好地预测出混凝土浅层出现的“中空现象”,溶蚀导致孔隙率明显变大,扩散系数随之显著增加。随着钙溶蚀的影响沿深度方向减弱,孔隙率快速下降,并在3 mm处出现孔隙率曲线波谷。这一区间刚好对应图5和图6中膨胀产物积聚区域,说明钙矾石等膨胀性水化产物会堵塞孔隙,使得传输孔径变细,从而导致混凝土传输性能下降。孔隙率随时间的变化趋势大致相同,混凝土表面溶蚀使孔隙增大,近表面处则发生孔隙细化,且随着侵蚀时间推移孔隙细化作用愈发明显,孔隙最小值逐渐减小。而在较为深处的区域,孔隙

率略小于初始值, 说明此区域还未受到明显的硫酸盐侵蚀而影响孔隙结构。

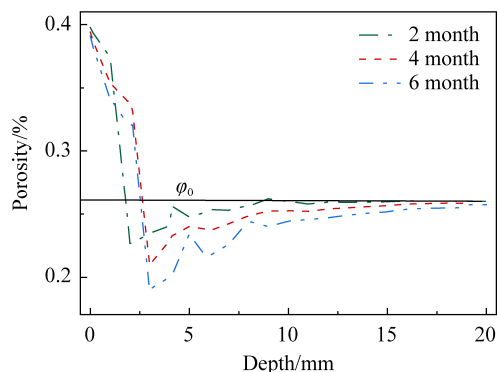


图 6 不同时间下孔隙率分布图
Fig. 6 Time-varying distribution of porosity

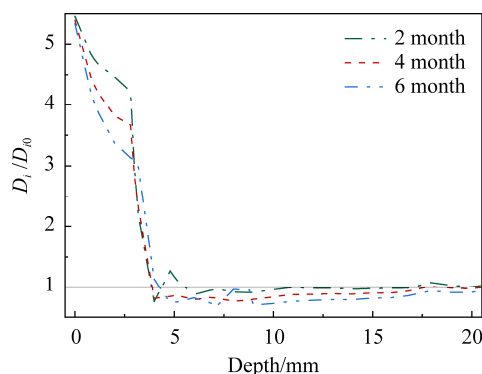


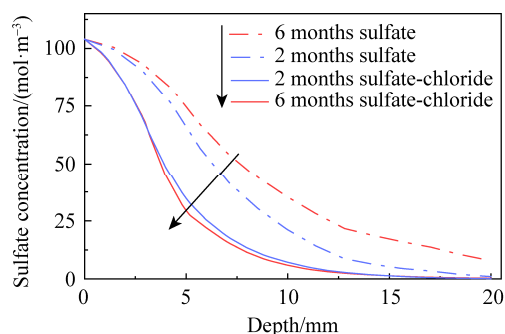
图 7 不同时间下相对扩散系数分布图
Fig. 7 Time-varying distribution of comparative diffusivity coefficient

相对扩散系数在表面溶蚀区出现峰值, 扩散系数大约增大了 4 倍以上, 说明此处侵蚀速率显著提高。在 4 mm 以内深度处, 时变扩散系数和初始扩散系数大致相同。随着侵蚀时间延长, 混凝土内部相对扩散系数缓慢变小, 这说明混凝土内部缓慢地持续水化, 介质传输性能逐渐下降。值得注意的是, 由于钙矾石体积膨胀, 导致水泥基体损伤, 损伤作用抵消了孔隙细化作用, 相对扩散系数在硫酸盐富集区接近于 1。总体而言 0~5 mm 处相对扩散系数远大于 5 mm 以内的区域, 说明离子在近表面处传输得快, 这进一步解释了自由硫酸根在近表面处积聚、浓度在 3 mm 左右下降的现象。

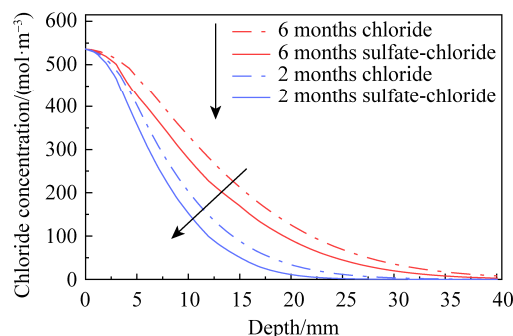
3.2 化学反应的耦合作用

在单一盐类侵蚀和耦合硫-氯侵蚀 2 种工况下, 硫酸根离子和氯离子的分布情况如图 8 所示。由图 8a 可见, 氯离子会抑制硫酸根传输, 同一深度处硫酸根浓度大幅下降, 这与大量试验结果一致^[53-54]。

一方面是因为氯离子侵蚀生成的 F 盐会与自由硫酸根反应, 限制硫酸根进一步扩散, 另一方面 F 盐可能会细化毛细孔结构, 使得离子传输性能下降。由图 8b 可见, 在耦合侵蚀作用下, 短期内硫酸盐侵蚀也会抑制氯离子传输。值得注意的是, 由于这里模型设置的初始孔隙率较大, 且近表面处钙溶蚀导致毛细孔增多, 这些因素与钙矾石的填充作用起到抵消作用, 所以本研究中的钙矾石填充了部分孔隙而未明显损伤孔结构, 孔隙细化从而抑制氯离子的传输。综上, 本模型能较好地预测硫-氯耦合侵蚀下的离子传输规律。



(a) Sulfate distribution



(b) Chloride distribution

图 8 是否考虑硫-氯耦合作用下离子随时间分布图
Fig. 8 Time-varying distribution of species with and without combined attack

同时, 该模型能够方便地观察硫酸盐侵蚀和氯盐侵蚀对彼此的抑制作用。对比硫-氯之间的相互作用, 氯离子对硫酸根传输的抑制作用相较硫酸根对氯离子的抑制作用更为明显。究其原因, 氯离子扩散性能大于硫酸根, 更容易扩散侵入混凝土; 此外, 虽然钙矾石会堵塞孔隙, 但硫酸根重新释放化学结合氯离子, 使得体系中自由氯离子在一定程度上提高, 这与抑制作用相互抵消。

除了硫-氯之间的耦合作用, 钙溶蚀在实际工程和试验中都会自然发生, 本模型充分考虑了钙溶蚀的影响。图 9 为是否考虑钙溶蚀 2 种情况下模型预

测的水化产物分布情况。结果表明若考虑钙溶蚀,混凝土中会生成大量的钙矾石和石膏;若忽略钙溶蚀,生成的水化产物含量远低于前者,几乎无石膏生成,以上发现与试验结果吻合^[55]。这是因为当考虑钙溶蚀作用时,孔隙液存在大量的自由钙离子,这为生成反应产物提供了原料,更多的石膏、钙矾石能因此沉淀;而忽略钙溶蚀的情况下,孔隙液碱度高,钙的活度系数较低,钙矾石等沉淀物溶解度变大,抑制了钙矾石的沉淀,峰值含量从 201 mol/m^3 下降至 23 mol/m^3 ,钙矾石峰值含量仅为考虑钙溶蚀时的 $1/10$ 。观察图 9 还可以发现,考虑溶蚀作用水泥浆体中的固相钙分解,近表面处钙矾石和石膏浓度会明显下降;而忽略溶蚀作用的情况下,钙矾石的分布更加均匀,未出现波峰,且由于近表面处未发生明显的孔隙堵塞,所以硫酸根能较为缓慢地侵蚀到更深处,形成微量的钙矾石。模型直观对比了是否考虑溶蚀情况下混凝土内水化产物的分布情况,能够合理表征硫酸盐侵蚀、氯盐侵蚀和钙溶蚀之间的耦合影响。

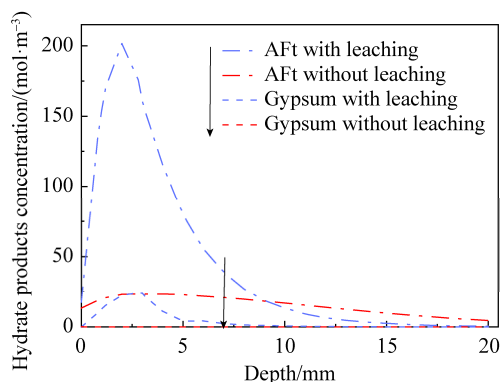


图 9 是否考虑硫-氯耦合作用下水化产物随时间分布图
Fig. 9 Distribution of hydrate products with and without calcium leaching

3.3 参数化分析

3.3.1 外界离子浓度 由于氯离子会抑制硫酸根的侵蚀,本小节将讨论不同外界氯离子浓度对自由硫酸根离子分布的影响。模型保持边界硫酸盐浓度不变,改变氯离子浓度和硫酸盐浓度比值。图 10 为不同氯离子浓度下硫酸根分布图。由图 10 可见,氯盐浓度越高,相同深度处自由硫酸根浓度越小,硫酸盐侵蚀深度也相对变小。外界氯离子分别提高 2、10 倍和 20 倍,硫酸根的侵蚀深度相应降低了 1.1、1.5 倍和 1.6 倍。以上模拟结果进一步验证了氯离子对于硫酸根侵蚀的抑制作用,且抑制作用随着氯离子浓度变大而增强。

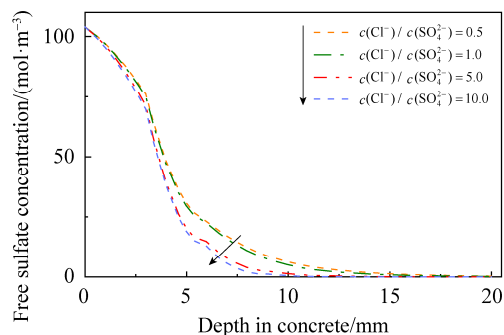


图 10 不同氯离子浓度下硫酸根分布图
Fig. 10 Distribution of sulfate under different boundary concentration of chloride

图 11 为近表面 3 mm 处 F 盐浓度随时间的变化关系。图 11 曲线可从侵蚀产物变化的角度解释图 10 中的抑制现象,氯离子浓度越高,材料内生成的 F 盐浓度越大。随着侵蚀时间延长, F 盐的浓度开始缓慢下降,这说明更多自由硫酸根离子与 F 盐反应生成钙矾石,在图 10 中则体现为自由硫酸根的浓度逐渐降低。值得注意的是,随着侵蚀时间延长,近表面处的 F 盐的浓度会先上升, 60 d 后再逐渐下降。这说明 60 d 前,硫酸根浓度低, F 盐含量少, F 盐生成速率远大于消耗速率; 60 d 左右 F 盐沉淀量大,自由硫酸根浓度逐渐累积至一个阈值,与积累的 F 盐反应生成钙矾石, F 盐生成速率开始小于其消耗速率。

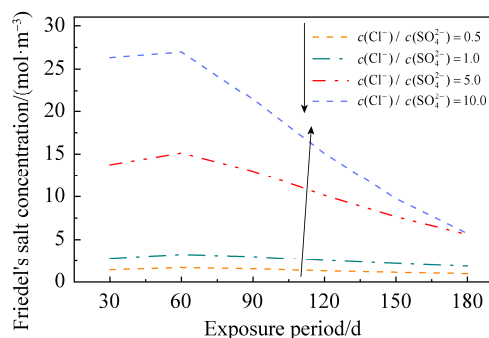


图 11 不同氯离子浓度下 F 盐分布图
Fig. 11 Distribution of Friedel's salt under different boundary concentration of chloride

3.3.2 初始水化产物 为进一步研究初始水化产物含量的影响,模型设置在不同铝酸钙初始含量,观察总硫酸盐含量随时间的变化情况。根据 3.1 节中的相关发现,本小节选择了总硫酸盐含量相对最大的 3 mm 处作为研究对象,取浓度平均值。图 12 为不同初始铝酸钙含量下 3 mm 处总硫酸盐含量随时间的变化曲线。由图 12 可见,侵蚀时间从 30 d 到 180 d,铝相含量越高,总硫酸盐含量越大。这主

要是因为初始铝相越多,生成的钙矾石越多。并且在半年内,随着侵蚀时间延长,总硫酸盐含量呈现近似线性增加的规律。可见,初始铝酸钙含量越高,侵蚀的时间越大,硫酸根侵蚀越严重,越容易发生结构劣化,所以在富含硫酸盐的工程环境中要尽量避免采用高铝酸钙混凝土,这一结论与 El-Hachem 等^[56]的试验结果类似。

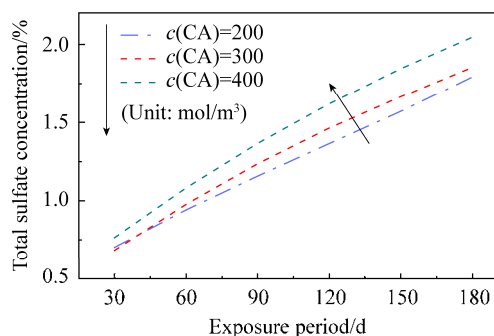


图 12 不同初始铝酸钙含量下 3 mm 处总硫酸盐含量随时间的变化曲线

Fig. 12 Content of total sulfate with varying time at 3 mm under different initial content of calcium aluminate (CA)

4 结论

1) 基于混凝土内的化学反应,建立了考虑钙溶蚀和时变孔隙的硫-氯耦合侵蚀模型。输入材料配比可计算模型的初始参数,依据试验条件或服役条件可设定模型的边界条件。通过本模型能够系统分析混凝土中的物质传输和化学反应进程,捕捉侵蚀过程中扩散系数、离子渗透深度、水化产物生成量等参数的变化情况,进而揭示耦合侵蚀的相关规律和各类参数的具体影响。

2) 提出的硫-氯耦合侵蚀模型可较好地预测与实际吻合的硫酸盐富集区和氯离子侵蚀区。硫酸盐富集区内,短期内自由硫酸根几乎不扩散,钙矾石沉积造成总硫酸盐含量大幅增加。而氯离子扩散性较强,其渗透深度不断增大。氯离子侵蚀区内生成的 F 盐含量则随着侵蚀时间延长而提高,产物峰值的深度则向内推移。

3) 混凝土表面处受溶蚀作用影响扩散系数提高,混凝土传输性能增大 4 倍以上。水化产物钙矾石体积膨胀,混凝土孔隙率降低,导致硫酸根传输性能下降,然而钙矾石沉积导致水泥基体损伤,与孔隙填充作用抵消,时变扩散系数接近于初始值。

4) 相较于单一盐类侵蚀,在耦合侵蚀作用下,硫酸盐侵蚀和氯盐侵蚀短期内都会受到抑制,氯离

子对于硫酸盐侵蚀的抑制作用更明显。考虑钙溶蚀硫酸盐侵蚀会更明显,钙矾石和石膏浓度峰值出现在近表面处;若忽略钙溶蚀则几乎没有石膏生成,内部生成的钙矾石含量大幅减少但其分布范围变广,钙矾石峰值含量仅为考虑钙溶蚀时的 1/10。从中可知在实际工程中设法降低钙溶蚀作用可以显著缓解硫酸盐侵蚀的危害。

5) 外界氯离子浓度越高,对硫酸盐侵蚀的抑制作用越明显,当外界氯离子浓度提高至初始值的 2 倍至 20 倍时,内部硫酸盐侵蚀深度相应减小 1.1 倍至 1.6 倍。初始铝酸钙含量越高,混凝土基体受硫酸盐侵蚀越严重,侵蚀产物浓度随侵蚀时间推移而近似线性增大。基于对不同侵蚀条件下混凝土的劣化规律分析,能为中国西部盐渍土地区、东部沿海地区等高硫酸盐区域公共建筑与基础设施的设计提供必要参考。

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 Media, 2024, 151: 339–366.
- [2] 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.
- [3] 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, 36(1): 69–77.
ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. Mater Rep, 2022, 36(1): 69–77.
- [4] 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, 48(5): 689–704.
BAO Jiuwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 689–704.
- [5] 甘磊, 吴健, 沈振中, 等. 硫酸盐和干湿循环作用下玄武岩纤维混凝土劣化规律[J]. 土木工程学报, 2021, 54(11): 37–46.
GAN Lei, WU Jian, SHEN Zhenzhong, et al. China Civ Eng J, 2021, 54(11): 37–46.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] JIA Z J, CAO R L, CHEN C, et al. Using *in situ* observation to understand the leaching behavior of Portland cement and alkali-activated slag pastes[J]. Compos Part B Eng, 2019, 177: 107366.
- [9] 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.
- [10] SUN D D, CAO Z J, HUANG C F, et al. Degradation of concrete in marine environment under coupled chloride and sulfate attack: A

- numerical and experimental study[J]. *Case Stud Constr Mater*, 2022, 17: e01218.
- [11] RAN B, OMIKRINE-METALSSI O, FEN-CHONG T, et al. Impact of leaching and chlorides on sulfate attack for cement paste[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 376: 130881.
- [12] 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.
- [13] 王鹏刚, 莫芮, 隋晓萌, 等. 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[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(2): 512–521. WANG Penggang, MO Rui, SUI Xiaomeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(2): 512–521.
- [14] MENG Z Z, LIU Q F, SHE W, et al. Electrochemical deposition method for load-induced crack repair of reinforced concrete structures: A numerical study[J]. *Eng Struct*, 2021, 246: 112903.
- [15] 蔡渝新, 刘清风. 碱激发混凝土抗氯离子侵蚀性能的数值研究[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(6): 596–603. CAI Yuxin, LIU Qingfeng. *J Build Mater*, 2023, 26(6): 596–603.
- [16] GÉRARD B, BELLEGO C, BERNARD O. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. *Mater Struct*, 2002, 35(10): 632–640.
- [17] 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: 121557.
- [18] 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.
- [19] QIN S, ZOU D, LIU T J, et al. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 132: 106048.
- [20] 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.
- [21] 孙道胜, 程星星, 刘开伟, 等. 硫酸盐侵蚀下石膏的形成及破坏机制研究现状[J]. *材料导报*, 2018, 32(23): 4135–4141. SUN Daosheng, CHENG Xingxing, LIU Kaiwei, et al. *Mater Rev*, 2018, 32(23): 4135–4141.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCZYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 175: 107368.
- [25] LIU Q F, Hu Z, Wang XE, et al. Numerical study on cracking and its effect on chloride transport in concrete subjected to external load[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 325: 126797.
- [26] SONG C, JIANG C, GU X L, et al. Calibration analysis of chloride binding capacity for cement-based materials under various exposure conditions[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 314: 125588.
- [27] GENG J, EASTERBROOK D, LIU Q F, et al. Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloride-contaminated concrete[J]. *Mag Concr Res*, 2016, 68(7): 353–363.
- [28] R. Tixier. Microstructural development and sulfate attack modeling in blended cement-based materials [M]. Arizona State University, ProQuest Dissertations Publishing, 2000.
- [29] 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.
- [30] 童良玉, 刘清风. 考虑多尺度非均质性的混凝土传输性能预测模型[J]. *建筑材料学报*, 2023, 26(10): 1062–1071. TONG Liangyu, LIU Qingfeng. *J Build Mater*, 2023, 26(10): 1062–1071.
- [31] XIONG Q X, TONG L Y, MEFTAH F, et al. Improved predictions of permeability properties in cement-based materials: A comparative study of pore size distribution-based models[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 411: 133927.
- [32] YIN G J, TANG Y J, WEN X D, et al. Effect of calcium leaching on the characteristics of chloride physical adsorption and chemical binding of cement-based materials[J]. *Mater Today Commun*, 2023, 36: 106715.
- [33] 刘清风. 基于多离子传输的混凝土细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.
- [34] 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.
- [35] DE LARRARD T, BENBOUDJEMA F, COLLIAT J B, et al. Concrete calcium leaching at variable temperature: Experimental data and numerical model inverse identification[J]. *Comput Mater Sci*, 2010, 49(1): 35–45.
- [36] PHUNG Q T, MAES N, JACQUES D, et al. Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 115: 179–192.
- [37] ZOU D J, ZHANG M, QIN S S, et al. Calcium leaching from cement hydrates exposed to sodium sulfate solutions[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 351: 128975.
- [38] 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.
- [39] 汤玉娟. 溶蚀与氯盐侵蚀下水泥基材料的失效机理及性能评估[D]. 南京: 南京理工大学, 2019. TANG Yujuan. Study on deterioration mechanism and performance evaluation of cement-based materials under calcium leaching and chloride attack[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2019.
- [40] MENG Z, Liu Q F, Xia J, et al. Mechanical-transport-chemical modelling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete[J]. *Comput-Aided Civ Inf*, 2022, 37: 1854–1874.
- [41] SHAO W, LI Q M, ZHANG W B, et al. Numerical modeling of chloride diffusion in cement-based materials considering calcium leaching and external sulfate attack[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 401: 132913.
- [42] 童良玉, 刘清风. 考虑时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(8): 1950–1961. TONG Liangyu, LIU Qingfeng. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(8): 1950–1961.
- [43] XIONG Q X, TONG L Y, ZHANG Z D, et al. A new analytical

- method to predict permeability properties of cementitious mortars: The impacts of pore structure evolutions and relative humidity variations[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 137: 104912.
- [44] WAN K S, LI Y, SUN W. Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 40: 832–846.
- [45] LI L J, LIU Q F, TANG L P, et al. Chloride penetration in freeze-thaw induced cracking concrete: A numerical study[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 302: 124291.
- [46] TONG L Y, QING X X, ZHANG M Z, et al. Multi-scale modelling and statistical analysis of heterogeneous characteristics effect on chloride transport properties in concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 367: 130096.
- [47] TONG L Y, XIONG Q X, ZHANG Z D, et al. A novel lattice model to predict chloride diffusion coefficient of unsaturated cementitious materials based on multi-typed pore structure characteristics[J]. *Cem Concr Res*, 2024, 176: 107351.
- [48] CHARLAIX E. Percolation threshold of a random array of discs: A numerical simulation[J]. *J Phys A: Math Gen*, 1986, 19(9): L533–L536.
- [49] SOMETTE D. Critical transport and failure in continuum crack percolation[J]. *J Phys France*, 1988, 49(8): 1365–1377.
- [50] ZOU D J, QIN S S, LIU T J, 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: 106284.
- [51] RAGOU G R, METALSSI O O, BARBERON F, et al. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 134–145.
- [52] 王佳林. 硫酸盐—氯盐耦合作用下混凝土耐久性试验分析及数值模拟[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- WANG Jialin. Experimental analysis and numerical simulation of concrete durability under sulfate-chloride coupling [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [53] 李琳琳. 不同机制下硫酸盐对混凝土的腐蚀及氯盐抑制机理的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- LI Linlin. Study on the sulfate corrosion of concrete under different conditions and inhibition mechanism of chloride [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016.
- [54] ZHAO G W, LI J P, SHI M, et al. Degradation of cast-in-situ concrete subjected to sulphate-chloride combined attack[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 241: 117995.
- [55] WAGNER M, DECKER M, KUNTHER W, et al. Gypsum formation mechanisms and their contribution to crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during early external sulfate attack at low sulfate concentrations[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 168: 107138.
- [56] EL-HACHEM R, ROZIÈRE E, GRONDIN F, et al. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(10): 1327–1335.

Mass Transfer and Chemical Reaction in Concrete Subjected to Chloride–Sulfate Attack and Calcium Leaching: A Numerical Study

Ji Lie¹, Liu Qing-feng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ocean Engineering, School of Naval Architecture, Ocean & Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. State Key Laboratory of Subtropical Building and Urban Science, Guangzhou 510640, China)

Extended Abstract

Introduction Sulfate attack and chloride-induced corrosion are recognized as crucial factors leading to the deterioration and failure of concrete structures. Chloride ingress triggers steel corrosion, while sulfate attack alters the microstructure of concrete matrix. When the concrete is subjected to a poorly mineralized or acid solution, calcium leaching happens and has also a negative effect on concrete durability. In harsh natural environments, concrete is vulnerable to the combined sulfate-chloride attacks, often accompanied by calcium leaching. The mechanism of coupled ionic attack differs substantially from that of individual attacks. This paper was to propose a numerical model on the interaction between sulfate attack, chloride attack and calcium leaching. The ionic transport patterns and hydration product distributions under coupled degradation were quantitatively analyzed by the proposed model, thereby providing new insights into the deterioration mechanisms in concrete under the simultaneous sulfate-chloride attack and calcium leaching.

Methods A comprehensive transport model was established based on the accelerating effect of aggressive ions on the calcium solid-liquid equilibrium curve. The impact of calcium leaching on the ionic binding effect was also taken into accounts. The chemical reactions between multiple ionic species and cementitious matrix were incorporated based on the transport model. A reaction source term intuitively reflecting the desorption effect of sulfate ions on chloride ions was also introduced. A transport-chemo model was further developed. Based on the volumetric changes induced by expansive hydration products and calcium leaching coupled with the damage effect caused by expansive cracking in the matrix, a time-dependent diffusivity model was established. Finally, an integrated coupled degradation model was proposed, encompassing transport, chemical reactions, and time-dependent diffusivity. The proposed model was validated through third-party experiments according to sulfate concentration distribution and chloride ion concentration distribution. This model is capable to predict ionic transport and product distribution based on given initial material parameters and external ion concentrations. Some indexes such as ionic penetration depth, time-varying diffusion coefficient and product content

could be applied to monitor the deterioration process of concrete.

Results and discussion Under combined sulfate-chloride attack, there are two distinct regions in the concrete, *i.e.*, a sulfate-rich zone and a chloride-rich zone. The diffusion of free sulfate ions is restricted, so that the increase in total sulfate content peak at a concrete depth of 3 mm is attributed to the precipitation of ettringite (AFt). As an intermediate product of AFt, the content of newly produced gypsum remains low. In contrast, chloride ions progressively penetrate deeper, resulting in the accumulation of chlorine hydrate products such as Friedel's salt, in which a peak gradually moves inward. The production of Friedel's salt falls between AFt and gypsum in terms of concentration.

The concrete surface is primarily affected *via* calcium leaching, leading to a more than fourfold increase in the diffusion coefficient. As the influence of calcium leaching diminishes with increasing concrete depth, there is a rapid reduction in porosity. A distinct trough in the porosity curve emerges at approximately 3 mm, precisely aligning with the sulfate-rich zone. The mutual counteraction of internal pore filling effect and damage effect due to expansive cracks results in the time-dependent diffusion coefficient close to the initial value.

Simultaneous exposure to sulfate and chloride attacks may provide a short-term mitigation of either sulfate or chloride attack individually. Chloride ions have a more significant inhibitory effect on sulfate attack under these combined conditions. For calcium leaching, sulfate attack can become more severe and concentration peaks of ettringite, and gypsum appear near the surface. Neglecting calcium leaching inhibits the precipitation of ettringite, thus causing the peak content of ettringite to decrease from 201 mol/m³ to 23 mol/m³, which is only 1/10 of that for calcium leaching.

Increasing external chloride concentrations amplify a suppressive impact on sulfate attack. Apart from the environment factor, a higher initial calcium aluminate content in concrete corresponds to a more pronounced sulfate attack in concrete matrix. The concentration of hydrate products increases linearly with the extension of time.

Conclusions The proposed model had the interactions among various factors and provided a rational prediction of the coupled degradation process. Concrete had distinct sulfate and chloride zones. The sulfate penetration depth remained with the deposition of AFt near the surface. In contrast, the chloride penetration depth gradually increased with a broader distribution of generated Friedel's salt. The trough of porosity distribution corresponded to sulfate-rich zone at depth of 3 mm, in which the diffusion coefficient was approximate to the initial value. The pore filling effect was offset by the damage effect caused by expansive cracks. Combined attack could mitigate sulfate or chloride attack in the short term. Chloride ions had a more pronounced inhibitory effect on sulfate attack. Calcium leaching led to less ettringite generation but a wider distribution in concrete. Based on the proposed model, a parameter analysis of environmental or material parameters was performed, thus having insights to service life prediction of concrete under chloride-sulfate attack.

Keywords chloride; sulfate; calcium leaching; coupled attack; numerical model