

多化学腐蚀过程的混凝土模量演化*

朱浩鸣 侯天恒 陈建康**

(宁波大学压力容器与管道安全浙江省工程研究中心, 宁波, 315211)

摘要 海水对混凝土的腐蚀具有多化学的特征, 主要包括硫酸根离子、氯离子以及两者的耦合作用对混凝土的腐蚀. 目前硫酸根离子与氯离子共同腐蚀下的混凝土模量演化规律尚未形成共识. 本文制备混凝土样品开展了人工海水的加速腐蚀实验, 利用无损探测技术探索了硫酸根离子和氯离子共同腐蚀下超声波在混凝土中传播速度的变化, 由此得到混凝土模量在腐蚀条件下的演化规律. 以此为基础, 结合材料的继续水化、硫酸根离子与混凝土的固相及液相化学反应、氯离子的络合反应等化学过程的反应方程式, 以及相应的化学反应速率方程, 建立了硫酸盐-氯盐耦合侵蚀下混凝土模量演化的力学-化学模型, 并阐明了两种离子侵蚀的竞争机制, 为设计耐久性更好的海工混凝土提供理论支持.

关键词 混凝土, 模量演化, 多化学过程, 氯离子腐蚀, 硫酸根离子腐蚀, 继续水化, 力学-化学模型

DOI: 10. 19636/j. cnki. cjsm42-1250/o3. 2025. 013

0 引言

海水中富含氯离子和硫酸根离子, 在这些离子的侵蚀下混凝土材料的力学性能发生衰变, 耐久性降低. 在劣化过程中混凝土内部钢筋发生的锈蚀是由于氯离子的侵蚀^[1], 而硫酸根离子的侵蚀则会在混凝土孔隙中生成钙矾石^[2-4]、石膏等膨胀性产物. 这些膨胀性产物受孔隙壁约束时会产生膨胀应力^[5], 从而引发微裂纹的萌生^[6-8]. 在侵蚀性离子持续对钢筋和混凝土造成损害的作用下, 海工混凝土在服役期间可能出现钢筋锈蚀、混凝土开裂、表面剥落等问题^[9-11]. 这些问题最终导致混凝土服役寿命缩短, 结构提前失效, 严重威胁结构安全^[12].

因此, 针对混凝土受硫酸根离子腐蚀的规律, 很多学者都展开了深入研究. 例如, Chen 等^[13,14]利用扫描电子显微镜研究了硫酸盐侵蚀的损伤机理, 证实延迟生成的钙矾石内膨胀应力是引发微裂纹萌生的主要原因, 并提出了能更好地表征混凝土在硫酸盐侵蚀下的腐蚀损伤特性的力-化学模型. Zhang

等^[15]人从介观孔隙结构的角度研究硫酸盐侵蚀下混凝土的劣化特性. 研究发现, 在硫酸盐侵蚀的早期阶段, 化学硫酸盐侵蚀(CSA)导致大多数介观孔隙被反应产物填充, 而物理硫酸盐侵蚀(PSA)则使产物主要堆积在较大的孔隙中. 在中后期阶段, PSA加速了较小孔隙和孔喉的形成, 而 CSA 则相反. 研究进一步提出了可显著提高抗硫酸盐侵蚀性能的方法, 即减小混凝土中较大孔隙的初始体积. 在混凝土耐久性研究中, 氯离子的腐蚀作用也是重要的方向之一. Da 等^[16]开展了珊瑚混凝土受氯盐侵蚀下的耐久性实验并以养护龄期和侵蚀时间为变量. 实验结果显示, 延长混凝土试件的养护龄期能使其抗氯离子扩散能力显著增强, 从而使氯离子入侵速度减慢, 结构寿命得以延长. Du 等^[17]研究了氯化物溶液及氯化物和硫酸盐混合溶液环境下混凝土试样的腐蚀行为. 通过定期采用扫描电子显微镜、X 射线荧光光谱、化学分析等方法分析混凝土的微观形貌、氯元素和硫元素含量. 研究表明, 在受混合溶液侵蚀下,

* 国家自然科学基金重点项目(11832013)、宁波市“科技创新甬江 2035”重点技术攻关计划项目(2024Z256)和宁波市科技创新 2025 重大专项(2022Z209)资助.

2025-06-01 收到修改稿, 2025-06-10 网络首发.

** 通讯作者. E-mail: chenjiankang@nbu. edu. cn.

混凝土试件中的氯离子相对于硫酸根离子有更快的迁移速度,并能与混凝土中的铝酸三钙(C_3A)发生化学反应,生成一种名为 Friedel 盐的化合物.这种反应有效地抑制了硫酸根离子的迁移,减少了膨胀性腐蚀产物的形成,如钙矾石、石膏等,使硫酸盐对混凝土试件的侵蚀作用得到缓解.

在混凝土腐蚀损伤过程中,其强度、模量、断裂韧性和表面硬度等力学参量均发生显著变化^[18,19]:在强度方面,甘磊等^[20]研究了混凝土在硫酸盐侵蚀和冻融循环共同作用下的力学性能变化规律,发现混凝土试件在经过 8 次盐冻循环后,与单一的硫酸盐侵蚀条件相比,其抗压强度和抗拉强度降低了 40% 左右,这说明冻融循环会使硫酸盐腐蚀混凝土的作用加剧. Haufe 等^[21]也开展了硫酸盐侵蚀实验,并通过测定混凝土试件的抗拉强度来评价混凝土的耐久性.研究发现,高 C_3A 含量的普通波特兰水泥混凝土在硫酸盐侵蚀下强度损失显著,而掺入磨细粒状高炉矿渣^[22,23]和硅质粉煤灰^[24,25]能够显著提升其抗硫酸盐性能.此外,Chindapasirt 等^[26]探究了粉煤灰细度对砂浆试件的强度以及抗硫酸盐侵蚀性能的影响,实验结果表明,较粗粉煤灰颗粒能够与水泥基质形成更牢固的粘结,从而显著增强砂浆的抗硫酸盐侵蚀能力,而参加细粉煤灰制成的砂浆试件则有更高的强度. Zhang 等^[27]研究了水泥砂浆在硫酸盐侵蚀下抗折强度的演化规律,发现其侵蚀时间、硫酸盐溶液浓度、水灰比都能显著影响混凝土的抗折强度.此外 Chen 等^[28]对混凝土抗折叠强度在不同浓度硫酸盐作用下的演化规律进行了研究,提出强度演化可分为三个阶段:衰减、恢复和再次衰减.其中 C-S-H 凝胶的不断水化使混凝土的微观结构得到改善^[29],是强度产生恢复阶段的主要原因.在模量方面,蒋敏强等^[30]运用超声波技术研究了不同浓度硫酸盐侵蚀下水泥砂浆试件的动弹性模量随侵蚀时间变化的规律.研究显示,水泥砂浆试件的动弹性模量在受硫酸盐侵蚀的情况下,会先升高至一个峰值,再快速或逐渐减小. Zhou 等^[31]也开展了硫酸盐腐蚀实验并对混凝土试件的损伤程度进行细致研究.将混凝土的逐步劣化行为划分为三个区域(化学腐蚀区、膨胀应力损伤区和完整混凝土区),并建立了化学-微观损伤模型,研究发现,随着

侵蚀程度加深,混凝土弹性模量显著降低.在断裂韧性和表面硬度方面, Yao 等^[32]采用数字散斑技术对预制裂纹的混凝土试样进行了检测.结果表明在硫酸盐腐蚀下材料的腐蚀损伤总是由表及里的发生,呈现出表面硬度也会发生衰变.

以上的研究主要是针对硫酸盐腐蚀或者氯盐腐蚀所开展的,然而对硫酸盐和氯盐共同腐蚀的研究也是不可缺少的.如 Chen 等^[33]研究了混凝土试样在五种腐蚀溶液(单一的硫酸盐溶液和硫酸盐-氯盐混合溶液)的膨胀位移变化规律,建立了硫酸盐腐蚀及硫酸盐-氯化物复合腐蚀条件下混凝土膨胀位移力学模型. Omikrine Metalssi 等^[34]通过研究氯化物和硫酸盐离子对材料的相互作用,能够更好地理解耦合现象.并探究了水泥种类和养护时间对氯-硫酸盐侵蚀的影响.但硫酸根离子与氯离子共同腐蚀下的混凝土模量演化规律尚未形成共识.为此,本文制备混凝土样品开展了人工海水的加速腐蚀实验,利用无损探测技术探索了硫酸根离子和氯离子共同腐蚀下超声波在混凝土中传播速度的变化,由此得到混凝土模量在腐蚀条件下的演化规律.以此为基础,结合材料的继续水化、硫酸根离子与混凝土的固相及液相化学反应、氯离子的络合反应等化学过程的反应方程式,以及相应的化学反应速率方程,建立了硫酸盐-氯盐耦合侵蚀下混凝土模量演化的力学-化学模型,并阐明了两种离子侵蚀的竞争机制,为设计耐久性更好的海工混凝土提供理论支持.

1 实验

1.1 实验材料

实验所用材料的各项性能参数如下所示:

(1) 水泥

本实验采用西安秦岭水泥厂生产的代号 P. C (海螺牌)、等级为 32.5 MPa 的普通硅酸盐水泥.化学成分见表 1,其中 LOSS 为灼烧损失,表示水泥在高温灼烧后质量减少的百分比,用于评估水泥中有机物和水分的含量; $f-CaO$ 为游离氧化钙,表示水泥中未与其他成分结合的氧化钙含量,游离氧化钙含量过高可能导致水泥安定性不良;硅酸三钙 C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) 与铝酸三钙 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$) 都

是水泥的主要矿物成分之一，各项性能指标如表 2 所示。

表 1 硅酸盐水泥化学成分 (%)

Table 1 Chemical composition of Portland cement (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	LOSS	f-CaO	C ₃ S	C ₃ A
22.35	4.03	2.72	63.73	1.96	2.40	0.54	1.65	0.43	53.45	6.23

表 2 硅酸盐水泥性能表

Table 2 Performance table of Portland cement

Project	Request	National standards GB175-2007	Test results
SO ₃ (%)	≤	3.50	2.58
MgO (%)	≤	6.00	1.23
Cl ⁻ (%)	≤	0.06	0.04
Fineness (%) (0.08 mm)	≤	10.00	Qualified
or (0.045 mm)	≤	30.00	
Stability		Qualified	
Condensation time (min)	≥	45	Qualified
	≤	600	Qualified
Flexural Strength	3 天	≥ 2.5	4.5
	28 天	≥ 5.5	7.3
Compressive Strength	3 天	≥ 10.0	17.2
	28 天	≥ 32.5	37.8

(2) 砂 模数为 $M_x=2.38$ ，具体级配情况和技术性能见表 3 选用级配良好的宁波河砂，级配区为二区，细度 和表 4。

表 3 砂集配状况表

Table 3 Sand distribution status

Sand sieve pore size (mm)	Weight (g)	Divide the sieve surplus Ai (%)	Cumulative sieve residue Ai (%)
4.75	21.4	4.3	4.3
2.36	23.7	4.7	9.0
1.18	59.3	11.9	20.9
0.60	127.5	25.5	46.4
0.30	159.9	32.0	78.4
0.15	77.2	15.4	93.8
Fineness modulus calculation		$M_x=2.38$	
Fineness modulus	Coarse sand 3.1-3.7	Medium sand 2.3-3.0	Fine sand 1.6-2.2
Sand genus		Medium sand	

表 4 砂技术性能表

Table 4 Sand technical performance table

Apparent density (g/cm ³)	Porosity (%)	Water content (%)	Mud content (%)
2400	42.0	2.4	0.5
Fineness modulus	Grading area	Surface condition	
2.38	2	Round granular	

(3) 碎石

碎石选用宁波的“瓜子片”. 技术性能参数见表 5; 级配状况如表 6, 其中包含了筛分过程中记录的筛余重量和累积筛余百分比. 例如, 通过 2.5 mm 筛孔后, 筛余重量(粒径大小在 2.5 mm 与 5.0 mm 之间的碎石质量)的重量为 37.7 g, 累积筛余百分比

(粒径大于 2.5 mm 的碎石质量占总质量的百分比)为 98.69%. 数据表明, 碎石的粒径分布较为均匀, 主要集中在 5.0 mm 至 16.0 mm 之间, 符合工程中对碎石级配的要求, 能够保证混凝土的密实性和工作性能.

表 5 碎石技术性能表

Table 5 Technical performance table of gravel

Apparent density (g/cm ³)	2410
Porosity	39.0%
Gradation	5~16 mm Continuous pellets
Mud content	1.0%
Water content	0.3%
Needle flake particle content	9.1%

表 6 碎石级配表

Table 6 Gravel grading table

Grading status (mm)	Circular sieve hole size (mm)			
	2.5	5.0	10.0	16.0
Sieve residual weight (g)	37.7	480.0	425.9	28.5
Cumulative sieve residue (by mass) (%)	98.69	94.86	46.13	2.89
Nominal particle size (mm)5~16	95~100	90~100	30~60	0~10

(4) 水

实验过程中试样的制作和养护用水采用宁波江东水厂的自来水, 其性能指标详见表 7.

(5) 实验溶液制备

实验中为模拟海水侵蚀环境, 配制了以下七种腐蚀溶液: 清水、3% 硫酸钠溶液、8% 硫酸钠溶液、3% 氯化钠溶液、8% 氯化钠溶液、3% 硫酸钠与 6%

氯化钠混合溶液、5% 硫酸钠与 10% 氯化钠混合溶液. 实验所用的氯化钠和无水硫酸钠分别由天津市博迪化工股份有限公司和永大化学试剂有限公司提供, 其成分指标详见表 8 和表 9. 其中氯化钠的纯度大于 99.5%, 其分子量为 58.44, pH 值在 5.0-8.0 之间, 表明其溶液呈中性或弱酸性. 表中还列出了多种杂质的最大含量, 确保了氯化钠在实验中的纯净

度和化学稳定性,适用于模拟海水环境的腐蚀实验. 硫酸钠的纯度大于 99.0%. 相对分子量为 142.04. 硫酸钠溶液的 pH 值在 5.0-8.0 之间,表明其溶液呈中性或弱酸性. 表中还列出了多种杂质的最大含量,如水不溶物不超过 0.0050%,灼烧失重不超过 0.2000%等,适用于实验中模拟海水环境的腐蚀实验.

1.2 试样制备与实验流程

在试样的制备过程中,采用的工程塑料模具产自于虞南建筑仪器厂,混凝土试样的尺寸为 150 mm×150 mm×150 mm,水灰比为 0.52,共计 210 个.

表 7 自来水性能指标

Table 7 Performance indicators of tap water

Test items	Relevant content
Sulfate (mg/L)	200.00
Chloride (mg/L)	250.00
Fluoride (mg/L)	1.00
Nitrate nitrogen (mg/L)	20.00
CCl ₄ (ug/L)	3.00
Anionic synthetic detergent (mg/L)	0.30
Total dissolved solids (mg/L)	1000.00
Residual chlorine (mg/L)	0.48
Total hardness (CaCO ₃) (mg/L)	450.00
pH	7.3

表 8 氯化钠成分指标

Table 8 Composition of sodium chloride

NaCl	GB/T1266-2006		
Molecular weight	58.44	pH(50 g/L, 25 °C)	5.0~8.0
NaCl content	≥99.5%	Clarity test	Qualified
	Maximum impurity content (index in %)		
Water insoluble (w/%)	0.00500	Bromide (w/%)	0.01000
Dry burning is weightless (w/%)	0.50000	Iodide (w/%)	0.00200
Sulfate (w/%)	0.00200	Total nitrogen (w/%)	0.00100
Mg (w/%)	0.00200	K (w/%)	0.02000
Ca (w/%)	0.00500	Fe (w/%)	0.00200
As (w/%)	0.00005	Ba (w/%)	0.00100
Phosphate (w/%)	0.00100	Pb (w/%)	0.00050
Iron(II) hexacyanide (w/%)			0.00010

表 9 硫酸钠技术指标

Table 9 Technical indicators of sodium sulfate

Na ₂ SO ₄	GB/T9853-2008		
Molecular formula	Na ₂ SO ₄	Relative molecular weight	142.04
Na ₂ SO ₄ (w/%)	≥99.0000	pH(50 g/L, 25 °C)	5.0-8.0
	Impurity content (w%)		
Clarity test/number	≤3.0000	Water insoluble chloride	≤0.0050
Burning weightlessness	≤0.2000	Total Nitrogen	≤0.0005
Phosphate	≤0.0010	Ca (w/%)	≤0.0020
K	≤0.0100	Pb (w/%)	≤0.0005
Fe	≤0.0005		

将搅拌好的混凝土料卸在干净的铁板上,然后注入准备好的模具中,待混凝土试块固化 24 小时后从模具中取出,接着对制作完成的试样进行编号,待编号完成后在试块表面覆盖工程建设中常用的土工布室温下养护 28 天,通过定时浇水湿润保持湿度在 80% 以上,温度在 15-25 °C 之间. 养护结束后,将其取出并置于配制好的七种溶液中进行腐蚀实验. 在浸泡的第一天,从每一种腐蚀性溶液中抽取混凝土试样,同种溶液中取出的三个试样编为一组,共 7 组. 先将试样表面的水分用干抹布擦干,再使用凡士林涂于其表面. 随后,又用型号为 ZBL-U520 的北京智博联科技有限公司生产的非金属类超声波检测仪测量试块的波速. 在测量过程中需待超声波波速稳

定后,再进行数据的记录. 每个混凝土试块的波速值都进行九次测量并取算术平均值,再将该组三个试件的波速值取平均. 之后,在试样浸泡达到 17、14、28、50、90、120、150、180、210、275、325 天时,按照之前的测量步骤进行重复测量. 由于试验测量时长跨越多个季节,为了确保混凝土试验结果的准确性和可重复性,混凝土试块的腐蚀过程与测量过程都在室内进行,且确保每次测量的操作条件一致,包括测量设备的校准、试样的处理和测量方法等. 并且在腐蚀和测量过程中,尽量减少人员活动和其他干扰因素,以维持环境的稳定性. 超声波测量的过程如图 1 所示.

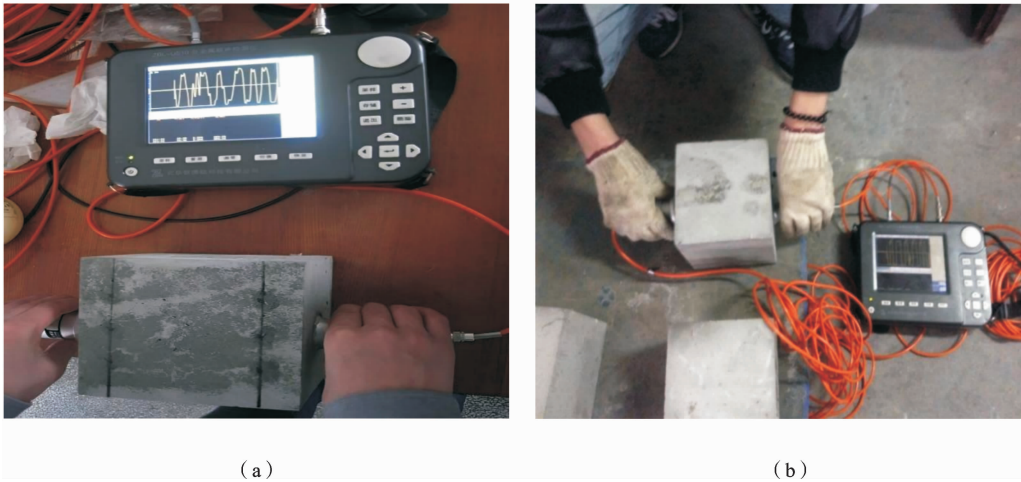


图 1 测量超声波波速

Fig. 1 Measure ultrasonic wave velocity

2 实验结果与理论建模

以 E_t 表示混凝土试件在受溶液侵蚀 t 天后的动弹性模量. 在整个腐蚀实验过程中,我们用非金属超声波检测仪对每块混凝土试块的动弹性模量 E 进行了不定期的无损检测,得到了动弹性模量的变化的实验结果,具体论述如下:

2.1 混凝土在硫酸根离子侵蚀下动弹性模量演化规律

图 2 为混凝土在三种浓度的硫酸钠溶液中的动弹性模量的平均值 E 随时间的演化结果. 从对照组

的实验结果来看,放置在清水中试样的动弹性模量值随着侵蚀时间递增. 这表明混凝土的水化产物填充了混凝土内部的孔隙,减少了孔隙率,提高了混凝土的密实度和整体性,增强其内部结构的均匀性和连续性. 此外,水化反应的进行也提高了混凝土的抗压强度、抗拉强度等力学性能,并且增强了混凝土的耐久性,如抗腐蚀性能. 这些因素共同作用,使得混凝土的动弹性模量得到显著提升. 而从实验组的实验结果来看,放置在腐蚀溶液中试样的动弹性模量值的变化可以分成两个阶段. 其中 3% 硫酸钠溶液中试块的动弹性模量值在第一阶段即 210 天前持续增加,在这之后进入第二阶段随着腐蚀时间的增加

其动弹性模量值逐渐下降;8%硫酸钠溶液中试块的动弹性模量值也在第一阶段即 180 天前持续增加,并在之后进入第二阶段随着腐蚀时间的增加其动弹性模量值迅速下降,且在开始下降后 30 天内其值就远低于对照组.其中第一阶段模量的递增是由于溶液中的硫酸根离子与混凝土材料中的相关化学成分发生化学反应生成钙矾石填补了材料中的缺陷以及未水化水泥颗粒的继续水化生成了新的 C-S-H 凝胶.第二阶段模量的递减是由于钙矾石的不断形成导致在混凝土孔隙内的过度填充而产生的内膨胀力,膨胀力产生的损伤在与钙矾石填充效应及继续水化效应的强化作用的竞争中逐渐占据主导作用,从而导致混凝土的劣化.从实验组的曲线也可以看到 8%硫酸钠溶液中试块的模量值在第一阶段增加的速率和第二阶段减少的速率都大于 3%硫酸钠溶液.这表明越高的硫酸钠溶液能加速钙矾石的产生不仅能增强第一阶段和第二阶段的填充效应,还使得混凝土材料的劣化提前即缩短了第一阶段的时长.在后续建立混凝土的模量模型时这一现象是需要深入探讨的.

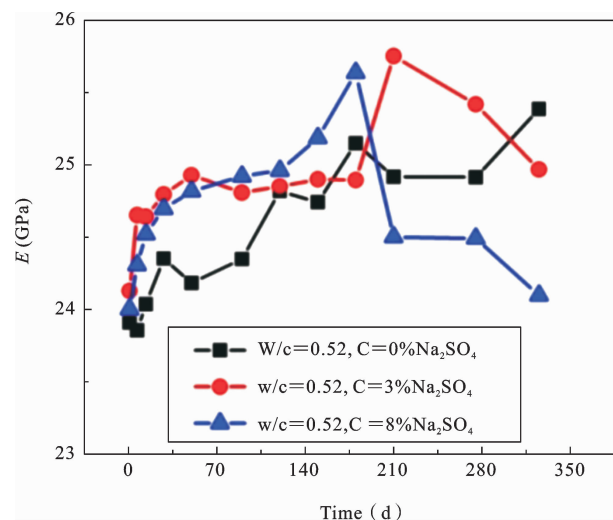


图 2 试样动弹性模量随时间变化的曲线

Fig. 2 The curve of the specimen dynamic elastic modulus with time

2.2 混凝土在氯离子侵蚀下动弹性模量演化规律

图 3 展示了浸泡在氯化钠溶液中的混凝土试件的动弹性模量平均值 E 的变化趋势.实验表明,试

块在清水及两种氯化钠溶液中的动弹性模量均随浸泡时间增加而提高.其中,清水中的试块因混凝土水化产物填充孔隙,动弹性模量得到提升.而在氯化钠溶液中的试块除了水化产物对孔隙的填充作用外,水泥中的铝酸三钙与氯离子发生化学反应生成 Friedel 盐也填充和修补了混凝土的缺陷.

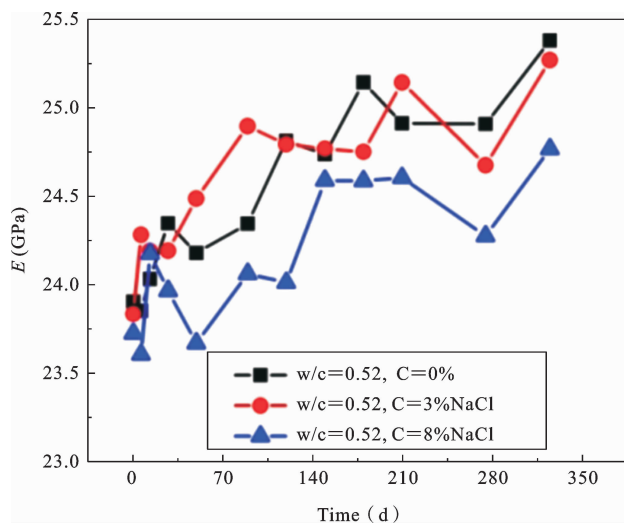


图 3 试样动弹性模量随时间变化的曲线

Fig. 3 The curve of the specimen dynamic elastic modulus with time

2.3 混凝土在氯离子-硫酸根离子耦合作用下动弹性模量演化规律

图 4 为混凝土在三种浓度的硫酸钠与氯化钠混合溶液中的动弹性模量的平均值 E 随时间的演化结果.从实验结果来看,放置在清水以及 3%硫酸钠与 6%氯化钠混合溶液中试样的动弹性模量值都随着侵蚀时间的增加而增加.而更高浓度混合溶液中的混凝土试样所测的动弹性模量值首先在 210 天前迅速上升,然后在 210 天后减缓增加的速度以及在 275 天之后出现下降的趋势.与前者相比,其模量值在经历 210 天的浸泡后要更高,且在 275 天后优先产生了劣化现象.这表明高浓度的硫酸钠与氯化钠混合溶液会加速硫酸根离子和氯离子的扩散速度,使得反应速率更快.这导致钙矾石和 Friedel 盐的生成速率增加.而更多的钙矾石等膨胀性产物的生成,不仅会在试验中期加剧对孔隙填充,还会在试验后期更先得产生膨胀力,从而更快地导致混凝土的损

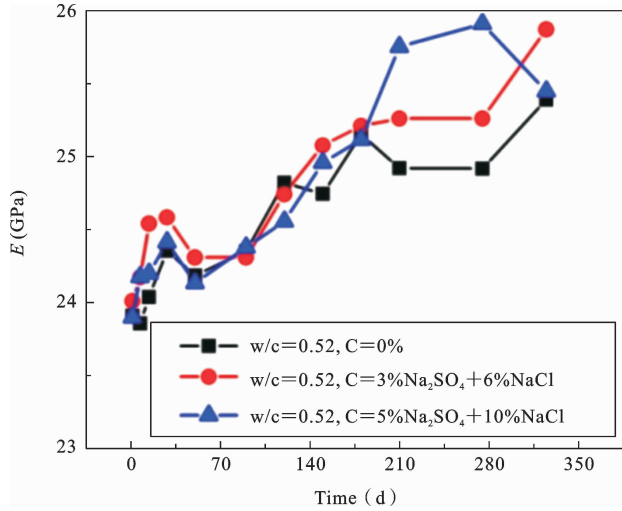


图 4 试样动弹性模量随时间变化的曲线

Fig. 4 The curve of the specimen dynamic elastic modulus with time

伤和模量下降。

2.4 混凝土模量演化建模

动弹性模量演化模型的具体推导如下:混凝土受氯离子和硫酸根离子的腐蚀是由多化学过程所决定的。主要包括以下三个化学过程。

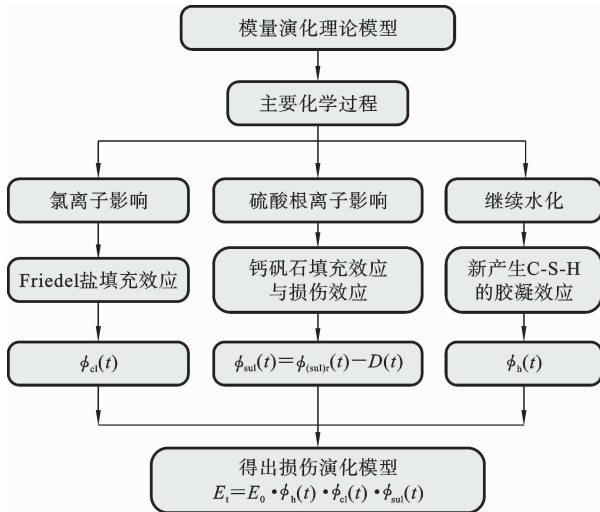
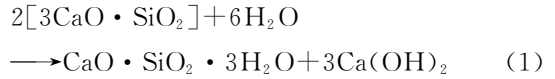


图 5 动弹性模量演化模型推导图

Fig. 5 Derivation of dynamic elastic modulus evolution model

(1) 继续水化过程:水泥中的未水化的硅酸三钙颗粒与水继续发生反应生水化硅酸钙,即 C-S-H

凝胶,增强混凝土的力学性能,其化学反应方程如下:

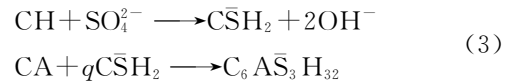


与其相应的化学反应速率方程可用浓度的形式表示为:

$$\frac{dC_{\text{CS}}}{dt} = -kC_{\text{CS}}^2 \quad (2)$$

式中 C_{CS} 为未水化硅酸三钙的浓度, k 为反应速率常数。

(2) 硫酸根离子固化反应过程:这一过程通常分两步进行,一是硫酸根离子与氢氧化钙发生化学反应生成二水石膏;二水石膏与水泥中的铝酸三钙发生化学反应生成钙矾石。钙矾石的生长既能在腐蚀填充混凝土孔隙增强混凝土的力学性能,又能在孔隙中产生膨胀力导致混凝土损伤而弱化混凝土的力学性能。这一过程的化学反应方程式如下:



为书写简便,在(3)式中用了这样的: $\text{CA} = \gamma_1\text{C}_3\text{A} + \gamma_2\text{C}_4\text{AH}_{13} + \gamma_3\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$; $q = 3\gamma_1 + 3\gamma_2 + 2\gamma_3$. CH 为氢氧化钙; $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ 为石膏; CA 为铝酸盐相; $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ 表示水合物硫铝酸钙 (DE); C_3A 、 C_4AH_{13} 和 $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ 分别表示铝酸三钙、四铝酸钙和单硫酸盐; q 为硫酸盐相的化学计量重量系数; γ_i ($i = 1-3$) 表示每个铝酸盐相与总铝酸盐含量的比值。

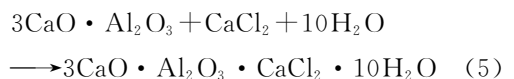
与其相应的化学反应速率方程可表示为:

$$\frac{dC_{\text{CA}}}{dt} = -\frac{k_1 C_{\text{CA}} C_{\text{sul}}}{q} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{\text{sul}}}{dt} = -k_1 C_{\text{CA}} C_{\text{sul}}$$

式中 C_{CA} 、 C_{sul} 分别表示铝酸三钙和硫酸根离子的浓度, k_1 为该化学过程的反应速率常数。

(3) 氯离子侵蚀反应过程:对于素混凝土,氯离子与混凝土中的氯酸盐发生反应生成 Friedel 盐。如果侵蚀时间不够长,这一过程基本不弱化混凝土的模量,而且 Friedel 盐可以起到填充混凝土孔隙的作用,其化学反应方程式为:



与其相应的化学反应速率方程可表示为:

$$\begin{cases} \frac{dC_{cl}}{dt} = -k_2 C_{cl} C_{CA} \\ \frac{dC_{CA}}{dt} = -\frac{k_2}{q_1} C_{cl} C_{CA} \\ \frac{dC_{Friedel}}{dt} = \frac{k_2}{q_1} C_{cl} C_{CA} \end{cases} \quad (6)$$

式中 C_{cl} 、 C_{CA} 和 $C_{Friedel}$ 分别表示氯离子、铝酸三钙和 Friedel 盐的浓度； k_2 是这一化学过程的反应速率系数。

很显然，在氯盐和硫酸盐腐蚀环境下混凝土的动弹性模量演化应该与这三个化学过程的反应速率相关。且因此，混凝土的动弹性模量可以表示为：

$$E_t = E_0 \cdot \phi(t) \quad (7)$$

式中 $\phi(t)$ 为腐蚀环境影响函数。很显然它与上述的三个化学过程相关。

如果我们假定用 $\phi_h(t)$ 、 $\phi_{cl}(t)$ 、 $\phi_{sul}(t)$ 分别表示继续水化、氯离子固化和硫酸根离子固化的影响，则 $\phi(t)$ 可表示为：

$$\phi(t) = \phi_h(t) \cdot \phi_{cl}(t) \cdot \phi_{sul}(t) \quad (8)$$

很显然在 $t=0$ 时刻模量不发生变化，所以：

$$\phi(0) = \phi_h(0) = \phi_{cl}(0) = \phi_{sul}(0) = 1 \quad (9)$$

继续水化影响函数 $\phi_h(t)$ 的确定： $\phi_h(t)$ 的函数形式应该与继续水化过程相关。通常继续水化生成的 C-S-H 凝胶越多，混凝土的模量就提高得越多。因此，应该是 C-S-H 凝胶含量的单调递增函数。即：

$$\phi_h(t) = \phi_h(m_{C-S-H}) \quad (10)$$

我们将 $\phi_h(m_{C-S-H})$ 展开为泰勒级数：

$$\phi_h(m_{C-S-H}) = \sum_n \frac{1}{n!} \phi_h^{(n)}(0) m_{C-S-H}^n \quad (11)$$

如果取其线性部分，则 $\phi_h(m_{C-S-H})$ 可以简洁地表示为：

$$\phi_h(m_{C-S-H}) = a_0 + a_1 m_{C-S-H} \quad (12)$$

对上式微分得到：

$$d\phi_h = a_1 dm_{C-S-H} \quad (13)$$

根据水化方程(1)式，可知 C-S-H 凝胶的增加量正比于硅酸三钙的消耗量，即：

$$dC_{C-S-H} = -\lambda_1 dC_{CS} \quad (14)$$

将(13)式代入(14)式可以得到：

$$dC_{CS} = -\frac{1}{a_1 \lambda_1} d\phi_h \quad (15)$$

将(14)和(15)式代入化学反应速率方程(2)式，

得到关于水化影响函数的微分方程：

$$\frac{d\phi_h}{dt} = k \frac{1}{a_1 \lambda_1} (\phi_h - a_2)^2 \quad (16)$$

解此微分方程得到：

$$\begin{cases} \phi_h = 1 + \frac{a_4 t}{1 + a_5 t} \\ a_4 = (1 - a_2)^2 a_3, \quad a_5 = a_3 (a_2 - 1) \end{cases} \quad (17)$$

式中 a_4, a_5 为待定参数。

氯离子腐蚀影响函数 $\phi_{cl}(t)$ 的确定： $\phi_{cl}(t)$ 与氯离子和铝酸三钙发生化学反应生成 Friedel 盐的化学过程相关。我们的实验表明 Friedel 盐可以起到填充混凝土孔隙的作用，因而可以增强混凝土。事实上混凝土中的铝酸盐的浓度可以分为两部分，一部分与氯离子反应生成 Friedel 盐，另一部分与硫酸根离子反应生成钙矾石。因此在 dt 时间内铝酸盐浓度的变化量 dC_{CA} 为两部分，即：

$$dC_{CA} = dC_{CA}^{cl} + dC_{CA}^{sul} \quad (18)$$

式中 dC_{CA}^{cl} 和 dC_{CA}^{sul} 分别为 dt 时间内与氯离子和硫酸根离子发生反应的铝酸盐浓度变化量。

假定在 dt 时间内 ϕ_{cl} 的变化量 $d\phi_{cl}$ 正比于 Friedel 盐的生成量，它与铝酸盐的减小量相关。根据化学反应方程式(5)可以得到：

$$d\phi_{cl} \propto dC_{Friedel} \propto -dC_{CA}^{cl} \quad (19)$$

所以：

$$dC_{CA}^{cl} = -\lambda_2 d\phi_{cl} \quad (20)$$

式中 λ_2 为比例系数。

对上式两边积分得到：

$$C_{CA}^{cl} = -\lambda_2 (\phi_{cl} - \phi_{cl}^*) \quad (21)$$

式中 ϕ_{cl}^* 为无量纲待定参数。

把式(20)和式(21)代入化学反应速率方程式(6)得到：

$$\frac{d(\phi_{cl} - \phi_{cl}^*)}{dt} = -k_2 \delta (\phi_{cl} - \phi_{cl}^*) \quad (22)$$

式中 δ 为待定参数。

对上式两边同时积分得到：

$$\ln \left[\frac{\phi_{cl} - \phi_{cl}^*}{1 - \phi_{cl}^*} \right] = -k_2 \delta t \quad (23)$$

上式可以化简为：

$$\begin{aligned} \phi_{cl} &= \phi_{cl}^* + (1 - \phi_{cl}^*) e^{-t/t_{p2}} \\ t_{p2} &= \frac{1}{k_2 \delta}, \quad \phi_{cl}^* \geq 1 \end{aligned} \quad (24)$$

可以看出 ϕ_{cl} 为指数增长函数。

硫酸根离子腐蚀影响函数 $\phi_{sul}(t)$ 的确定：
 $\phi_{sul}(t)$ 与硫酸根离子和铝酸三钙发生化学反应生成钙矾石的化学过程相关。应该注意， $\phi_{sul}(t)$ 包含两个部分，既有钙矾石填充混凝土孔隙增强混凝土的效应，又有钙矾石的膨胀力造成混凝土损伤，弱化混凝土。因此：

$$\phi_{sul}(t) = \phi_{(sul)r}(t) - D(t) \quad (25)$$

式中 $\phi_{(sul)r}(t)$ 为硫酸根离子增强效应的影响函数， $D(t)$ 为硫酸根离子腐蚀产生的损伤。

同样地，假定在 dt 时间内 $\phi_{(sul)r}$ 的变化量 $d\phi_{(sul)r}$ 正比于钙矾石的生成量，它与铝酸盐的减小量相关。根据化学反应方程式(3)可以得到：

$$dC_{CA}^{sul} = -\lambda_3 d\phi_{(sul)r} \quad (26)$$

式中 λ_3 为比例系数。

对上式两边积分得到：

$$C_{CA}^{sul} = -\lambda_3 (\phi_{(sul)r} - \phi_{(sul)r}^*) \quad (27)$$

式中 $\phi_{(sul)r}^*$ 为无量纲待定参数。

把式(26)和式(27)代入化学反应速率方程式(4)得到：

$$\frac{d(\phi_{(sul)r} - \phi_{(sul)r}^*)}{dt} = -k_1 \delta_1 (\phi_{(sul)r} - \phi_{(sul)r}^*) \quad (28)$$

式中 δ_1 为待定参数。

很显然(28)式与(22)式具有相同的形式，因此

$\phi_{(sul)r}$ 与 ϕ_{cl} 也具有相同的形式，即：

$$\begin{aligned} \phi_{(sul)r} &= \phi_{(sul)r}^* + (1 - \phi_{(sul)r}^*) e^{-t/t_{p3}} \\ t_{p3} &= \frac{1}{k_1 \delta_1}, \quad \phi_{(sul)r}^* \geq 1 \end{aligned} \quad (29)$$

可以看出 $\phi_{(sul)r}$ 为指数增长函数。

在硫酸盐侵蚀下，石膏等膨胀性产物填充孔隙，产生了拉应力从而使混凝土产生损伤。Chen 等^[28] 结合化学反应和反应速率方程，推导出控制膨胀应力演化的微分方程。并假设损伤变化服从威布尔分布函数，提出了一种新的损伤演化模型，可以较好地描述硫酸盐侵蚀下混凝土腐蚀损伤的特征。具体方程如下：

$$D(t) = 1 - \exp \left\{ - \left[\eta \left(\frac{t/t_{p4}}{1+t/t_{p4}} - \frac{t_{cr}/t_{p4}}{1+t_{cr}/t_{p4}} \right) \right]^m \right\} \quad (30)$$

式中 η 和 m 为无量纲待定参数， t_{p4} 为待定的特征时

间， t_{cr} 为损伤演化的初始时刻由实验结果直接决定。

模型结果与实验数据：混凝土动弹性模量演化模型由相关公式代入式(7-8)确定。根据该方程，利用 MATLAB 对实验测得各组动弹性模量数据进行拟合。图 6、图 7、图 8 分别给出了根据实验结果所得到的理论拟合结果。

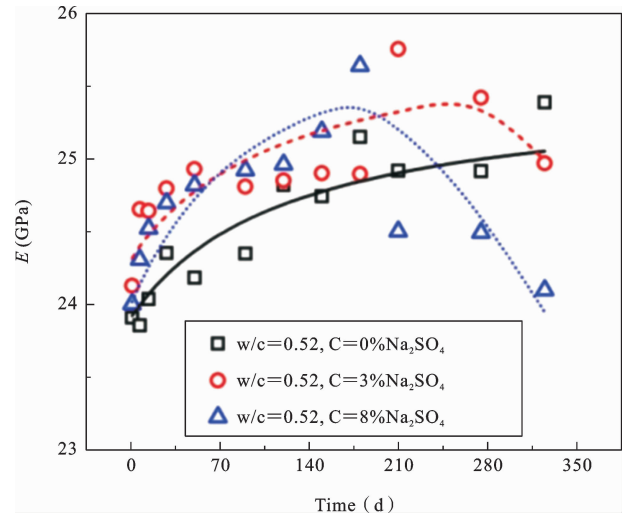


图 6 硫酸根离子腐蚀下混凝土动弹性模量演化模型与实验结果

Fig. 6 Evolution model and experimental results of dynamic elastic modulus of concrete under sulfate ion corrosion

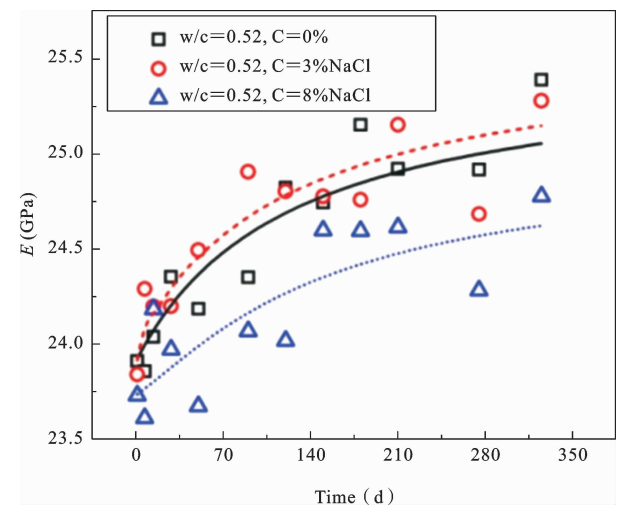


图 7 氯离子腐蚀下混凝土动弹性模量演化模型与实验结果
 Fig. 7 Evolution model and experimental results of dynamic elastic modulus of concrete under chloride ion corrosion

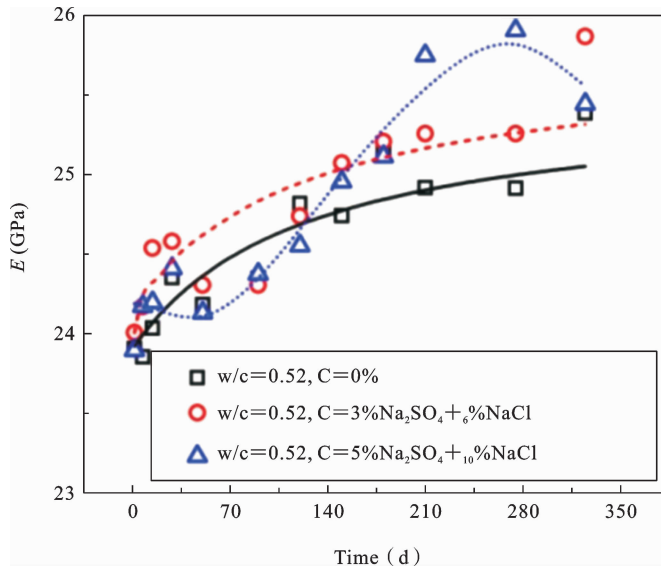


图 8 硫酸根离子-氯离子腐蚀下混凝土动弹性模量演化模型与实验结果

Fig. 8 Evolution model and experimental results of dynamic elastic modulus of concrete under sulfate ion-chloride ion corrosion

其中水化系数 a_4 和 a_5 分别为 0.0015 和 0.0019. 拟合的实验参数如表 10、表 11 和表 12 所示.

表 10 硫酸根离子腐蚀下拟合参数表

Table 10 Fitting parameters under sulfate ion corrosion

Concentration	$\phi_{(sul)r}^*$	t_{p3} (d)	m	η	t_{p4} (d)
3% Before injury	1.0006	2.5695			
3% After the injury	1.0006	2.5695	3.4968	2.9999	319.9339
8% Before injury	1.0199	62.9042			
8% After the injury	1.0199	62.9042	1.5092	25.6594	2.3807×10^4

表 11 氯离子腐蚀下拟合参数表

Table 11 Fitting parameters under chloride corrosion

Concentration	ϕ_{cl}^*	t_{p2} (d)
3%	1.0067	2.0178
8%	0.9902	29.2543

表 12 硫酸根-氯离子腐蚀下拟合参数表

Table 12 Fitting parameters under sulfate-chloride corrosion

Concentration	ϕ_{cl}^*	t_{p2} (d)	$\phi_{(sul)r}^*$	t_{p3} (d)	m	η	t_{p4} (d)
3%+6%	0.9554	0.9786	1.0582	1.1673			
5%+10% Before injury	0.6777	47.6393	1.5315	84.5184			
5%+10% After the injury	0.6777	47.6393	1.5315	84.5184	1.1205	1.4075	1.2359×10^3

由表 10-12 可知,式(25)可以有效描述硫酸盐、氯盐及硫酸盐-氯盐耦合腐蚀作用下混凝土动弹性模量的演化特征。

3 结论

本文通过对放在不同腐蚀溶液中的混凝土试块经过 325 天的实验研究,探索了具有多化学过程的氯盐、硫酸盐及硫酸盐-氯盐混合溶液腐蚀下混凝土的动弹性模量演化规律,得出了以下新的结果:

(1) 在腐蚀试验过程中,混凝土试件一直处于继续水化状态.水化硅酸钙(C-S-H)凝胶和氢氧化钙等水化产物逐渐填充混凝土内部的孔隙,使混凝土的微观结构变得更加致密,从而提高其强度和动弹性模量.且水化作用会随着时间推移逐渐减弱.

(2) 在含有氯离子的腐蚀实验中,氯离子会与水泥中的铝酸盐发生反应,生成 Friedel 盐.该产物可以填充混凝土结构中的孔隙,从而在一定程度上提高混凝土的动弹性模量.

(3) 放置在硫酸盐溶液中腐蚀的试样在测量后期出现动弹性模量下降的时间要远早于硫酸盐-氯盐腐蚀溶液中的试件,且其下降趋势也比硫酸盐-氯盐腐蚀溶液中的试件更加明显.这是因为氯离子可与铝酸三钙反应生成 Friedel 盐,根据质量守恒定律,试样中铝酸盐的初始含量是一定的,这导致硫酸根离子与铝酸盐反应生成钙矾石的减少,引起膨胀力也就相应减小,延缓了混凝土动弹性模量的下降趋势的同时也减少了由于膨胀力产生的损伤.

(4) 提出了一个能够反应多化学过程特征的硫酸盐-氯盐耦合侵蚀下混凝土模量演化的力学-化学模型,该模型能够很好的表征在硫酸盐-氯盐侵蚀环境下混凝土模量演化特性.

参考文献

[1] 金伟良,袁迎曙,卫军.氯盐环境下混凝土结构耐久性理论与设计方法[M].北京:科学出版社,2011. (Jin W L, Yuan Y S, Wei J. Durability Design Method of Concrete Structures under Chloride Environment[M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chi-

nese))

- [2] 蒋敏强.海水侵蚀下砼材料的微结构演化及宏观力学性能的研究[D].扬州:扬州大学,2005.
- [3] Chen J H. A coupled physical-chemical model for mass transfer considering damage evolution; Sulfate ions transport in a cement-based material as an example[J]. Construction and Building Materials, 2024, 426: 136130.
- [4] 杨鼎宜.钙矾石晶体结构特性以及在其作用下混凝土损伤演化机理的研究[D].南京:东南大学,2025. (Yang D Y. Structure and Characteristic of Ettringite Crystal and Damification Processes of Concrete due to the Action of Delayed Ettringite [D]. Nanjing: Southeast University, 2025. (in Chinese))
- [5] Song H, Chen J K, Jiang J Y. An internal expansive stress model of concrete under sulfate attack[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2016, 29(06): 610-619.
- [6] Nadelman E, Kurtis K. Durability of Portland-lime-stone cement-based materials to physical salt attack [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 125: 105859-105859.
- [7] Sarkar S, Mahadevan S, Meeussen J, Sloot H, Kosson D S. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack [J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 32(3): 241-252.
- [8] Neville A. The confused world of sulfate attack on concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(8): 1275-1296.
- [9] 陈建康,杨敏.海工混凝土环境损伤力学研究进展[J].力学与实践,2023,45(03):499-512. (Chen J K, Yang M. Advances of environment damage mechanics in marine engineering concrete[J]. Mechanics in Engineering, 2023, 45 (03): 499-512. (in Chinese))
- [10] 于连平,郭保林,夏雨,刘帅.混凝土氯离子和硫酸盐侵蚀破坏机理研究进展[J].混凝土世界,2024,(04):84-91. (Yu L P, Guo B L, Xia Y, Liu S. Research progress on the failure modes and degradation mechanisms of chloride and sulfate corrosion in concrete[J]. China Concrete, 2024, (04): 84-91. (in Chinese))
- [11] 高润东,赵顺波,李庆斌,陈记豪.干湿循环作用下

- 混凝土硫酸盐侵蚀劣化机理试验研究[J]. 土木工程学报, 2010, 43(02): 48-54. (Gao L D, Zhao S B, Li Q B, Chen J H. Experimental study of the deterioration mechanism of concrete under sulfate attack in wet-dry cycles[J]. China Civil Engineering Journal, 2010, 43(02): 48-54. (in Chinese))
- [12] 全雨煊. 水泥基混凝土材料抗硫酸盐侵蚀性能研究[J]. 中国建材科技, 2024, 33(04): 95-97 + 63. (Tong Y H. Study on sulfate resistance of cement-based concrete materials[J]. China Building Materials Science & Technology, 2024, 33(04): 95-97 + 63. (in Chinese))
- [13] Chen J K, Qian C, Song H. A new chemo-mechanical model of damage in concrete under sulfate attack [J]. Construction and Building Materials, 2016, 115: 536-543.
- [14] Xu H, Chen J K. Coupling effect of corrosion damage on chloride ions diffusion in cement based materials [J]. Construction and Building Materials, 2020, 243: 118225-118225.
- [15] Zhang Z Y, Zhou J T, Yang J, Zhou Y, Wang Z S. Understanding of the deterioration characteristic of concrete exposed to external sulfate attack: Insight into mesoscopic pore structures[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 119932.
- [16] Da B, Yu H F, Ma H Y, Tian Y S, Mi R, Dou X M. Chloride diffusion study of coral concrete in a marine environment[J]. Construction and Building Materials, 2016, 123: 47-58.
- [17] Du J M, Tang Z Y, Li G, Yang H, Li L L. Key inhibitory mechanism of external chloride ions on concrete sulfate attack [J]. Construction and Building Materials, 2019, 225: 611-619.
- [18] 黎飞帆, 王成, 葛广华, 王锦钰, 刘欣鹏. 硫酸盐侵蚀下现浇混凝土耐腐蚀及力学性能试验[J]. 混凝土, 2024, (05): 57-63. (Li F F, Wang C, Ge G H, Wang J Y, Liu Y P. Study on corrosion resistance and mechanical properties of cast-in-place concrete under sulfate attack[J]. Concrete, 2024, (05): 57-63. (in Chinese))
- [19] Song H, Chen J K. Effect of damage evolution on poisson's ratio of concrete under sulfate attack[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2011, 24(03): 209-215.
- [20] 甘磊, 刘源, 沈振中, 陈官运. 硫酸盐侵蚀和冻融循环作用下混凝土损伤演化规律[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(11): 134-141. (Gan L, Liu Y, Shen S Z, Chen G Yet. Damage evolution law of concrete under sulfate attack and freeze-thaw cycle [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 51(11): 134-141. (in Chinese))
- [21] Haufe J, Vollpracht A. Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 116: 81-88.
- [22] Abd El. Aziz M, Abd El. Aleem S, Heikal M, Didamony H. Hydration and durability of sulphate-resisting and slag cement blends in Caron's Lake water [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 35(8): 1592-1600.
- [23] Higgins D, Crammond N. Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(8): 921-929.
- [24] Skaropoulou A, Sotiriadis K, Kakali G, Tsivilis S. Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 37: 267-275.
- [25] Sumer M. Compressive strength and sulfate resistance properties of concretes containing Class F and Class C fly ashes[J]. Construction and Building Materials, 2012, 34: 531-536.
- [26] Chindapasirt P, Homwuttiwong S, Sirivivatnanon V. Influence of fly ash fineness on strength, drying shrinkage and sulfate resistance of blended cement mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 34(7): 1087-1092.
- [27] Zhang M H, Jiang M Q, Chen J K. Variation of flexural strength of cement mortar attacked by sulfate ions[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2008, 75(17): 4948-4957.
- [28] Chen T W, Chen J K, Chen J H. Weakening-strengthening evolution law of concrete flexural strength under sulfate attack[J]. International Journal of Damage Mechanics, 2022, 31(8): 1187-1211.

- [29] Yu L Z, Chen J K, Song H. Experimental and Theoretical Analyses on the Density and Modulus Development of Concrete Under Continued Hydration[J]. *Acta Mechanica Solida Sinica*, 2018, 31(02): 161-173.
- [30] 蒋敏强, 陈建康, 杨鼎宜. 硫酸盐侵蚀水泥砂浆动弹性模量的超声检测[J]. *硅酸盐学报*, 2005, (01): 126-132. (Jiang M Q, Chen J K, Yang D Y. Dynamic modulus of cement mortar in sulphate erosion measured by ultrasonic checking, 2005, (01): 126-132. (in Chinese))
- [31] Zhou S, Woody J J. A chemo-micromechanical damage model of concrete under sulfate attack[J]. *International Journal of Damage Mechanics*, 2021, 30(8): 1213-1237.
- [32] Yao J W, Yang Y Z, Chen J K. A novel chemo-mechanical model for fracture toughness of mortar under sulfate attack[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2020, 109: 102762.
- [33] Chen T W, Chen J H, Chen J K, Lv Y F. Expansion displacement mechanics model of concrete under seawater corrosion[J]. *International Journal of Damage Mechanics*, 2024, 33(9): 673-695.
- [34] Omikrine Metalssi O, Ragoug Touhami R, Barberon F, d'Espinose de Lacaillerie J, Roussel N, Divet L, Torrenti J. Understanding the degradation mechanisms of cement-based systems in combined chloride-sulfate attack[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 164: 107065.
- [35] Yu G Y, Wei G, Yuan F, Castel A, Chen X J, Liu A. On the competitive antagonism effect in combined chloride-sulfate attack: A numerical exploration[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 144: 106406.

Concrete Modulus Evolution in Multiple Chemical Corrosion Processes

Haoming Zhu Tianheng Hou Jiankang Chen

(*Zhejiang Provincial Engineering Research Center for the Safety of Pressure Vessel and Pipeline, Ningbo University, Ningbo, 315211*)

Abstract Concrete structures in marine environments will be attacked by corrosive ions in seawater, including chloride ions, sulfate ions, etc. Those ions can significantly cause the degradation of the mechanical properties and durability of concrete. They can also cause problems like reinforcement corrosion, cracking, and spalling, and lead to the decrease of the service life of concrete structures and pose serious threats to structural safety. Investigating the evolution of mechanical properties of concrete under the combined action of sulfate and chloride ions is crucial for designing more durable concrete structures in marine environment. However, there is currently no consensus on the evolution of concrete modulus under such combined corrosion conditions. To address this gap, this paper presents an experimental study on the modulus evolution of concrete under the combined corrosion of sulfate and chloride ions. Concrete samples were prepared and subjected to accelerated corrosion experiments in artificial seawater. Ultrasonic non-destructive testing (NDT) was used to measure the changes in ultrasonic wave velocity in concrete. This allowed us to track the evolution of concrete modulus under corrosion conditions. Based on the experimental results, a mechanical-chemical model was developed. The model integrates the continuous hydration of concrete, the chemical reactions of sulfate ions with concrete, the complexation reactions of chloride ions, and other chemical processes. The model helps explain the competitive mechanism between sulfate and chloride ions during the corrosion process. The results show that the elastic modulus of concrete initially increases due to the filling effect of hydration products and the formation of ettringite and Friedel's salt. However, as the corrosion continues, the excessive filling of pores by expansive products caused by sulfate ions leads to a gradual decrease in modulus. The model successfully captures these changes and fits well with the experimental data. Additionally, it was found that chloride ions react with tricalcium aluminate to form Friedel's salt. This reduces the amount of ettringite formed by sulfate ions, thereby reducing the expansion force and delaying the decline in dynamic elastic modulus. This also reduces the damage caused by the expansion force. The findings provide a theoretical basis for designing concrete structures in marine environments with stronger resistance to sulfate and chloride corrosion. This can help engineers develop more effective strategies to enhance the durability of concrete in marine environments. This, in turn, can extend the service life of marine infrastructure and reduce maintenance costs.

Key words concrete, modulus evolution, multi-chemical process, chloride ion corrosion, sulfate ion corrosion, continuous hydration, mechanical-chemical model