

混凝土中硫酸盐-氯盐耦合侵蚀机理及 传输模型研究

孙栋杰¹, 顾超^{2*}, 谢文远²

(1. 上海万科企业有限公司, 上海 201101; 2. 上海百通项目管理咨询有限公司, 上海 200122)

摘要: 为探究严酷环境条件下混凝土遭受硫酸盐和氯盐共同侵蚀机理, 基于 Fick 第二定律和化学反应动力学, 考虑硫酸根离子对氯化物的吸附解吸和钙矾石膨胀与钙溶出对混凝土孔隙率演变的影响, 建立混凝土内硫酸根离子-氯离子耦合侵蚀扩散模型。采用 COMSOL Multiphysics 软件模拟研究不同侵蚀龄期下混凝土内侵蚀离子浓度分布和孔隙率演变规律, 并通过文献报道的试验数据验证了模型的有效性。结果表明: 自由氯离子和硫酸根离子均在侵蚀初期扩散速率较快, 随着侵蚀时间的延长而逐渐变缓; 硫酸根离子会与 Friedel 盐反应释放出部分氯离子, Friedel 盐浓度的峰值深度与硫酸根离子的最大侵蚀深度保持一致; 与硫酸盐侵蚀相比, 钙溶出对混凝土孔隙结构的影响占主导地位。

关键词: 混凝土; 氯盐侵蚀; 硫酸盐侵蚀; 耦合模型; 数值模拟

中图分类号: U654.18 文献标志码: A 文章编号: 2095-7874(2025)06-0074-07

doi: 10.7640/zggwjs202506011

Coupled sulfate-chloride erosion mechanism and transport modeling in concrete

SUN Dong-jie¹, GU Chao^{2*}, XIE Wen-yuan²

(1. Shanghai Vanke Co., Ltd., Shanghai 201101, China; 2. Shanghai BaiTong
Project Management Consulting Co., Ltd., Shanghai 200122, China)

Abstract: To investigate the coupling mechanism of sulfate-chloride corrosion on concrete under harsh environmental conditions, a coupling diffusion model for sulfate ion and chloride ion erosion in concrete was established based on Fick's second law and chemical reaction kinetics. This model considers the effects of sulfate ion adsorption/desorption on chlorides and the expansion of ettringite, along with calcium leaching on the evolution of concrete porosity. Using COMSOL Multiphysics software, the concentration distribution of erosion ions and the evolution law of porosity in concrete were simulated over different erosion periods, and the model's validity was verified against experimental data reported in the literature. The results indicate that both free chloride ions and sulfate ions exhibit a rapid diffusion rate during the initial stages of erosion, which gradually slows down with prolonged exposure. Sulfate ions react with Friedel's salt, releasing some chloride ions, and the peak depth of Friedel's salt concentration aligns with the maximum erosion depth of sulfate ions. Compared with the sulfate erosion, the effect of calcium leaching on the pore structure of concrete occupies a dominance.

Key words: concrete; chloride erosion; sulfate attack; coupled modeling; numerical simulation

0 引言

在严酷环境条件下, 如滨海盐渍土、盐湖等地区, 混凝土结构容易遭受硫酸盐和氯盐的共同侵蚀作用, 使得材料力学性能劣化和使用寿命缩

短^[1]。硫酸盐主要通过化学反应导致混凝土体积膨胀和结构破坏, 而氯盐则通过引发钢筋锈蚀间接损伤混凝土。当混凝土同时暴露于硫酸盐和氯盐的侵蚀环境时, 其劣化程度往往超过单一离子侵

收稿日期: 2025-02-25 修回日期: 2025-05-15

作者简介: 孙栋杰 (1988—), 男, 上海市人, 硕士, 从事建筑工程管理工作。

*通讯作者: 顾超, E-mail: 99976708@qq.com

蚀的叠加效应^[2-3]。因此, 研究混凝土在硫酸盐-氯盐耦合作用下的传输机制, 建立准确的数值模拟模型, 对于评估复杂盐侵蚀环境下混凝土结构的耐久性及其服役寿命预测具有重要意义。

近年来, 国内外学者对混凝土内硫酸盐-氯盐耦合侵蚀机理和传输模型开展了大量研究。在室内试验方面, Cao 等^[4]试验研究发现硫酸根离子会在侵蚀前期分解 Friedel 盐, 短期内促进氯离子的扩散。金祖权等^[5]通过长期浸泡试验发现, 硫酸盐的存在对混凝土的抗氯离子能力的影响为先促进后抑制。Maes 等^[6]将硫酸盐侵蚀对氯化物扩散的影响分为 3 个阶段: 第 1 阶段硫酸根离子侵入会释放结合的氯离子从而加速氯化物的扩散, 第 2 阶段膨胀性产物填充混凝土孔隙从而抑制氯化物的扩散, 第 3 阶段混凝土结构发生破坏后会进一步加速氯化物的扩散。在数值模拟方面, Liu 等^[7]考虑了内部多离子间静电耦合效应和界面过渡区的影响, 建立了氯化物等多离子耦合传输模型。Chen 等^[8]和 Chen 等^[9]先后提出了静态的和动态的 2 个耦合模型来解释混凝土中氯离子和硫酸根离子的扩散-反应行为, 阐述了氯离子和硫酸根离子对时间和空间的依赖特性。Wang 等^[10]提出了一个化学损伤转运模型来模拟氯化物的攻击, 并考虑了温度和硫酸根离子对氯化物扩散率的影响。现有模型侧重于对硫酸盐和氯盐侵蚀过程中单一离子的扩散过程, 而对两者之间的竞争拮抗和氯化物的吸附解吸过程的描述鲜有研究。

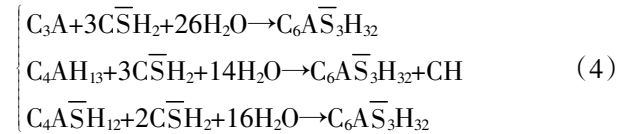
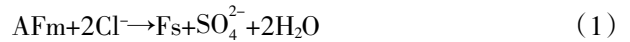
鉴于此, 本研究基于 Fick 第二定律和质量守恒方程, 结合硫酸盐-氯盐耦合侵蚀过程中的物理化学反应方程, 考虑钙矾石膨胀和钙溶出对混凝土孔隙率演变的影响和硫酸根离子对氯化物解吸的影响, 建立了混凝土中硫酸根离子-氯离子耦合侵蚀扩散模型, 通过 COMSOL Multiphysics 软件进行耦合计算, 将模拟值与实测值进行比较, 验证了所提模型的有效性和合理性, 并研究分析了硫酸盐-氯盐耦合侵蚀混凝土内部氯离子和硫酸根离子的分布规律。

1 模型建立

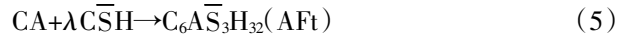
1.1 硫酸盐-氯盐耦合侵蚀机理

硫酸盐和氯盐对混凝土的耦合侵蚀是涉及多个复杂物理化学反应的过程。由于氯离子的半径较小, 外部环境中的氯离子比硫酸根离子更早渗透到混凝土内部。这不仅受到水泥水化产物中水

化硅酸钙(CSH)凝胶的物理吸附作用的影响, 而且氯离子还会与铝酸盐(AFm)发生化学反应形成 Friedel 盐(Fs), 并置换出少量的硫酸根离子。铝酸盐主要包括铝酸三钙(C₃A)、铝酸四钙(C₄AH₁₃)和单硫型水化硫铝酸钙(C₄A $\overline{\text{SH}}_2$)。随后, 进入混凝土内部的硫酸根离子首先与较早形成的 Friedel 盐反应, 将其转化为原始的 AFm, 并释放出之前被结合的氯离子。同时, 硫酸根离子还会与混凝土孔隙中的钙离子发生反应, 生成石膏(C $\overline{\text{SH}}_2$), 而石膏进一步与剩余的铝酸盐反应形成钙矾石(AFt)。以上所述化学反应的方程式为式(1)~式(4)。



在以往的研究中^[11], 式(4)所描述的反应过程通常被整合为一个表达式, 如式(5)所示。



式中: CA 为铝酸盐浓度的集合值, $\text{CA} = \mu_1 \text{C}_3\text{A} + \mu_2 \text{C}_4\text{AH}_{13} + \mu_3 \text{C}_4\text{A}\overline{\text{SH}}_{12}$; μ_i 为各类铝酸盐在总铝酸盐含量中的占比; λ 为石膏反应产生 AFt 的等效反应系数, $\lambda = 3\mu_1 + 3\mu_2 + 2\mu_3$ 。

1.2 扩散-反应模型

本研究假定混凝土处于饱和状态, 仅考虑浓度梯度作为离子扩散的主要驱动力, 忽略非饱和状态下可能发生的对流作用、毛细吸附作用以及外加电场的影响。基于 Fick 第二定律和质量守恒方程, 离子的扩散传输方程可表达为:

$$\frac{\partial(\varphi c_{\text{Cl}^-})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\varphi D_{\text{Cl}^-} \frac{\partial c_{\text{Cl}^-}}{\partial r} \right) + \varphi D_{\text{Cl}^-} \frac{1}{r} \frac{\partial c_{\text{Cl}^-}}{\partial r} - \frac{\partial c_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varphi c_{\text{SO}_4^{2-}})}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial r} \left(\varphi D_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{\partial c_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial r} \right) + \varphi D_{\text{SO}_4^{2-}} \frac{1}{r} \frac{\partial c_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial r} - \\ & k_1 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{Ca}^{2+}} + \frac{1}{2} \frac{\partial c_{\text{Cl}^-}^{\text{AFm}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varphi c_{\text{Ca}^{2+}})}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial r} \left(\varphi D_{\text{Ca}^{2+}} \frac{\partial c_{\text{Ca}^{2+}}}{\partial r} \right) + \varphi D_{\text{Ca}^{2+}} \frac{1}{r} \frac{\partial c_{\text{Ca}^{2+}}}{\partial r} - \\ & k_1 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{Ca}^{2+}} - \frac{\partial c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{S}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (8)$$

式中: c_{Cl^-} 、 $c_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ 分别为氯离子、硫酸根离子、钙离子的浓度, mol/m^3 ; φ 为孔隙率, m^3/m^3 ;

t 为时间, s; r 为离子径向扩散深度, m; D_{Cl^-} 、 $D_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $D_{\text{Ca}^{2+}}$ 分别为混凝土中氯离子、硫酸根离子、钙离子的扩散系数, m^2/s ; k_1 为式(2)的化学反应速率常数, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$; $c_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$ 为水泥水化产物 CSH 凝胶的物理吸附与 AFm 的化学反应所结合的氯离子浓度之和。

结合氯离子和自由氯离子之间的关系可通过 Langmuir 和 Freundlich 等温线进行描述^[12]。此外, 式(2)中硫酸盐侵蚀对 AFm 中结合氯离子的释放效果可采用 Zhang 等^[13]提出的还原函数 $f_{\text{re}}(c_{\text{SO}_4^{2-}})$ 的方法定量描述。结合氯离子浓度的表达式为:

$$c_{\text{Cl}^-}^{\text{S}} = c_{\text{Cl}^-}^{\text{CSH}} + [1 - f_{\text{re}}(c_{\text{SO}_4^{2-}})] c_{\text{Cl}^-}^{\text{AFm}} \quad (9)$$

$$c_{\text{Cl}^-}^{\text{CSH}} = \frac{\beta \alpha c_{\text{Cl}^-}}{1 + \alpha c_{\text{Cl}^-}} \quad (10)$$

$$c_{\text{Cl}^-}^{\text{AFm}} = \gamma c_{\text{Cl}^-}^{\tau} \quad (11)$$

$$f_{\text{re}}(c_{\text{SO}_4^{2-}}) = 1 - \frac{1}{1 + m \left(\frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^0} \right)^n} \quad (12)$$

式中: $c_{\text{Cl}^-}^{\text{CSH}}$ 、 $c_{\text{Cl}^-}^{\text{AFm}}$ 分别为 CSH 凝胶吸附和 AFm 化学反应的结合氯离子浓度, mol/m^3 ; α 、 β 、 γ 、 τ 为试验拟合系数; m 、 n 为与氯离子释放速率相关的减速系数; $c_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ 为外部硫酸盐进入混凝土的浓度, mol/m^3 。

根据式(1)和式(2)中的化学反应计量关系, 伴随 AFm 结合氯离子的化学反应生成的硫酸根离子浓度 $c_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{AFm}}$ 表达式为:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{AFm}} = -\frac{1}{2} c_{\text{Cl}^-}^{\text{AFm}} \quad (13)$$

假设化学反应式(2)和式(5)所描述的化学反应为二级反应, 根据化学反应动力学, 可以计算硫酸根离子的消耗速率、石膏形成速率以及铝酸盐消耗速率^[14], 分别为:

$$\frac{\partial c_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t} = -k_1 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{Ca}^{2+}} \quad (14)$$

$$\frac{\partial c_{\text{gyp}}}{\partial t} = k_1 c_{\text{SO}_4^{2-}} c_{\text{Ca}^{2+}} - k_2 c_{\text{gyp}} c_{\text{CA}} \quad (15)$$

$$\frac{\partial c_{\text{CA}}}{\partial t} = -k_2 \frac{c_{\text{gyp}} c_{\text{CA}}}{q} \quad (16)$$

式中: c_{gyp} 、 c_{CA} 分别为石膏和铝酸盐的浓度, mol/m^3 ; k_2 为式(5)的化学反应速率常数, $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。反应中消耗的铝酸盐浓度即为生成钙矾石的含量。

$c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{S}}$ 为混凝土内部固相钙水化产物的浓度, 其与混凝土孔溶液中的钙离子浓度维持着一种局部

化学溶解平衡状态。除了参与上述化学反应外, 混凝土孔隙溶液中的钙离子还会在浓度差的作用下向外部环境溶出, 钙离子相应的固液平衡关系可表示为^[10,15]:

$$c_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{S}} = f(c_{\text{Ca}^{2+}}) = C_{\text{CSH0}} \left(\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c_{\text{sat0}}} \right)^{\frac{1}{3}} (ac_{\text{Ca}^{2+}}^3 + bc_{\text{Ca}^{2+}}^2 + c) + d(c_{\text{Ca}^{2+}} - q)^3 \quad (17)$$

$$\begin{cases} a = -\frac{2}{p^3}, b = \frac{3}{q^2}, c = 0, d = 0, 0 \leq c_{\text{Ca}^{2+}} < p \\ a = 0, b = 0, c = 1, d = 0, p \leq c_{\text{Ca}^{2+}} < q \end{cases} \quad (18)$$

$$\begin{cases} a = 0, b = 0, c = 1, d = \frac{C_{\text{CH0}}}{(c_{\text{sat0}} - q)^3}, q \leq c_{\text{Ca}^{2+}} < c_{\text{sat0}} \\ p = 2 + \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{S_0} (273 - 2) \\ q = 20 + \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{S_0} (2320 - 20) \\ c_{\text{sat0}} = 22 + \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}^0}{S_0} (2730 - 22) \end{cases} \quad (19)$$

式中: C_{CSH0} 和 C_{CH0} 分别为混凝土中 CSH 凝胶和氢氧化钙的初始浓度, 可依据 Bogue 公式计算得到的硅酸三钙、硅酸二钙含量确定^[16-17], mol/m^3 ; a 、 b 、 c 、 d 均为系数; p 、 q 分别为 CSH 凝胶开始快速溶解、氢氧化钙完全溶解时钙离子的临界浓度, mol/m^3 ; c_{sat0} 为饱和混凝土孔溶液中钙离子的初始平衡浓度^[11,18], mol/m^3 ; S_0 为硝酸铵加速溶液浓度常数, 取值为 $6000 \text{ mol}/\text{m}^3$ 。

混凝土内部各离子扩散系数的确定对硫酸盐-氯盐耦合侵蚀模型的建立至关重要, 主要与混凝土的孔隙率、曲折度和连通性等微结构参数有关。本研究通过修正 Bentz 等^[19]提出的与毛细孔隙率相关的公式计算混凝土中各离子的扩散系数:

$$D_i = \{0.001 + 0.07(2\varphi^2 - \varphi_0^2) + 0.18[2H(\varphi - \varphi_{\text{cr}}) \cdot (\varphi - \varphi_{\text{cr}})^2 - H(\varphi_0 - \varphi_{\text{cr}}) \cdot (\varphi_0 - \varphi_{\text{cr}})^2]\} D_{0-i} \quad (20)$$

式中: D_i 和 D_{0-i} 分别为混凝土中 i 离子的时变扩散系数和初始扩散系数, m^2/s ; φ_{cr} 为混凝土中离子的渗透阈值, 取 0.18; φ_{cr} 为混凝土中离子的修正渗透阈值, 取 0.16; $H(x)$ 为单位阶跃函数; φ_0 为混凝土的初始孔隙率。

在硫酸盐-氯盐耦合侵蚀过程中, 混凝土的孔隙率会不断变化: 1) 硫酸盐侵蚀产生的沉淀产物钙矾石会填充孔隙, 使混凝土孔隙率降低 $\Delta\varphi_{\text{AFt}}$; 2) 水泥水化产物 CH 和 CSH 凝胶的持续溶解会使固相体积减少, 从而导致孔隙率增加 $\Delta\varphi_{\text{Ca}^{2+}}$ 。混凝土

土内部时变孔隙率的计算公式为:

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta\varphi_{\text{Ca}^{2+}} - \Delta\varphi_{\text{AFI}} \quad (21)$$

$$\Delta\varphi_{\text{AFI}} = \alpha_s (c_{\text{CAO}} - c_{\text{CA}}) \quad (22)$$

$$\Delta\varphi_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{M_{\text{Ca}}}{\rho_{\text{Ca}}} (c_{\text{S-Ca}^{2+}}^0 - c_{\text{S-Ca}^{2+}}) \quad (23)$$

式中: c_{CAO} 为铝酸钙的初始浓度, mol/m^3 ; α_s 为生成钙矾石的体积变化系数^[20], 取 $3.07 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$; $M_{\text{Ca}}/\rho_{\text{Ca}}$ 为氢氧化钙的摩尔体积, 取 $3.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$; $c_{\text{S-Ca}^{2+}}$ 、 $c_{\text{S-Ca}^{2+}}^0$ 分别为混凝土中固体钙的含量和初始含量, $c_{\text{S-Ca}^{2+}}^0 = C_{\text{CSHO}} + C_{\text{CHO}}$, mol/m^3 。

上述方程组需综合考虑并同步求解, 本研究采用适用于多场耦合计算的 COMSOL Multiphysics 软件, 以构建混凝土中的硫酸盐-氯盐耦合扩散-反应模型。该模型的初始条件为 ($t=0, r \in \Omega$): $c_{\text{Ca}^{2+}}^1 = c_{\text{sat}}$, $c_{\text{Cl}^-}^1 = 0$, $c_{\text{SO}_4^{2-}}^1 = 0$, $c_{\text{CA}} = c_{\text{CAO}}$; 边界条件为 ($t > 0, r \in \Gamma$): $c_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 0$, $c_{\text{Cl}^-}^0 = \varphi_0 c_{\text{S,Cl}^-}$, $c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = \varphi_0 c_{\text{S,SO}_4^{2-}}$ 。其中, $c_{\text{S,Cl}^-}$ 和 $c_{\text{S,SO}_4^{2-}}$ 分别为外界环境溶液中氯离子和硫酸根离子的浓度, mol/m^3 ; Γ 为混凝土试件的移动边界; Ω 为混凝土试件的横截面区域。

2 模型验证

本研究选用 Maes^[21] 的试验数据与模型计算结果进行比较, 以验证所提模型的合理性和可靠性。试验采用 0.45 的水灰比, 浇筑边长为 150 mm 的立方体混凝土试件, 在标准环境下养护 28 d 后, 从立方体中切割出直径 100 mm、高度 50 mm 的圆柱体试件用于侵蚀试验。试验所用的硅酸盐水泥化学成分见表 1。试验前, 先将试件浸泡在 4 g/L 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中一段时间, 之后转移至 165 g/L NaCl 和 50 g/L Na_2SO_4 的混合溶液中继续浸泡, 测定试件在侵蚀 14 周和 28 周时表层 20 mm 深度内总氯离子的浓度分布。

表 1 水泥的化学成分

Table 1 Chemical composition of cement

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	K ₂ O	CO ₂	其他
%	63.37	18.90	5.74	4.31	3.34	0.89	0.73	0.50	2.22

根据实际试件尺寸, 在 COMSOL Multiphysics 中建立了直径为 100 mm 的二维平面模型。该模型采用自由三角形网格进行划分, 共 7 138 个域单元, 最大单元尺寸为 2.0 mm, 最小单元尺寸为 0.015 mm, 并设置了 5 层边界层以提高计算准确性。模型中反应速率常数 k_1 和 k_2 的取值参考 Zuo 等^[22] 的研究, 初始铝酸钙含量和等效反应系数 λ 基于 Tixier 等^[23] 的方法进行计算, 参数 m 、 n 参

照 Zhang 等^[13] 的方法通过拟合得到, 离子的初始扩散系数通过综合多组试验数据确定。模型主要计算参数的取值见表 2。

表 2 模型主要计算参数

Table 2 Main calculation parameters of the model

参数	取值
硫酸根离子的边界条件 $c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	45
氯离子的边界条件 $c_{\text{Cl}^-}^0 / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	361
初始铝酸钙浓度 $c_{\text{CAO}} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	102.81
初始固相水化硅酸钙浓度 $C_{\text{CSHO}} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	4 797
初始固相氢氧化钙浓度 $C_{\text{CHO}} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	3 420
初始孔隙率 φ_0	0.128
氯离子的初始扩散系数 $D_{0-\text{Cl}^-} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	2.4×10^{-10}
硫酸根离子的初始扩散系数 $D_{0-\text{SO}_4^{2-}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	6×10^{-11}
钙离子的初始扩散系数 $D_{0-\text{Ca}^{2+}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.1×10^{-11}
化学反应速率 $k_1 / (\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1})$	3.05×10^{-8}
化学反应速率 $k_2 / (\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1})$	1.22×10^{-9}
等效反应系数 λ	2.22
试验拟合系数 α	2.88×10^{-4}
试验拟合系数 β	2.42×10^{-2}
试验拟合系数 γ	7.8×10^{-4}
试验拟合系数 τ	0.58
还原函数的减速系数 m	60
还原函数的减速系数 n	3

根据上述扩散-反应模型和所确定的计算参数, 通过 COMSOL Multiphysics 软件进行耦合计算, 可以得到在 14 周和 28 周时混凝土内总氯离子浓度随侵蚀深度的分布曲线, 如图 1 所示。

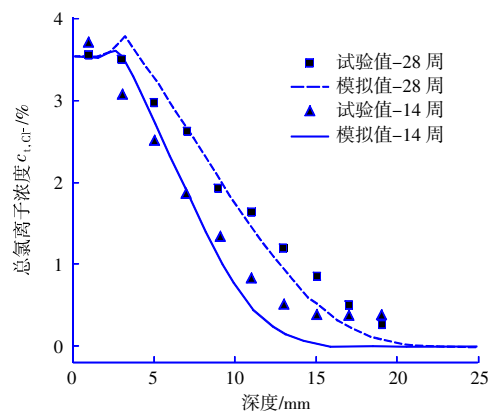


图 1 总氯离子浓度的模拟值与 Maes 的试验值对比

Fig. 1 Comparison of simulated values of total chloride ion concentration with experimental values by Maes

总氯离子的浓度即为自由氯离子和结合氯离子的浓度相加, $c_{\text{t,Cl}^-} = c_{\text{Cl}^-} + c_{\text{Cl}^-}^{\text{S}}$ 。将模拟值与对应侵蚀时间的试验值^[21]进行对比, 可以看出模拟得到的总氯离子浓度随侵蚀深度的变化趋势与试验结

果基本一致,这表明所提模型能够较好地还原混凝土中氯离子的扩散过程。此外,可以注意到在氯离子扩散前端 15~20 mm 附近,模拟值与试验值之间存在一定的差异,其原因可能是试验所浇筑的混凝土内部本身就存在一定掺量的氯化物,而模型参数设置时未考虑这一因素,导致该区域内氯离子的模拟结果略低于试验结果。

3 结果分析

3.1 离子浓度分布

图 2 给出了不同侵蚀时间下自由氯离子、硫酸根离子浓度随侵蚀深度的分布曲线。从图 2(a)可以看出,自由氯离子浓度随侵蚀深度的变化趋势为:初期较为平缓地减小,随后迅速下降,最后曲线逐渐趋于平缓至 0。此外,在侵蚀 14 周时,

氯离子的扩散深度为 15.6 mm,而侵蚀 56 周时才达到 29.8 mm。这表明氯离子在侵蚀初期扩散速率较快,且随着时间的推移其扩散速率逐渐减缓。这主要与式(20)中描述的离子扩散系数随混凝土时变孔隙率的演变有关,即钙溶出引起的孔隙增大效应对离子扩散的影响在侵蚀初期发挥主要作用,而硫酸根离子反应生成钙矾石沉淀的孔隙填充效应则在侵蚀后期才逐渐凸显。从图 2(b)中可以看出,硫酸根离子的浓度随侵蚀深度的分布曲线整体变化趋势与自由氯离子相似。但是,由于硫酸根的化学反应速率通常大于扩散速率,大部分的硫酸根离子会与铝酸盐反应被固化,所以在相同侵蚀时间下硫酸根离子的扩散速率远低于氯离子。

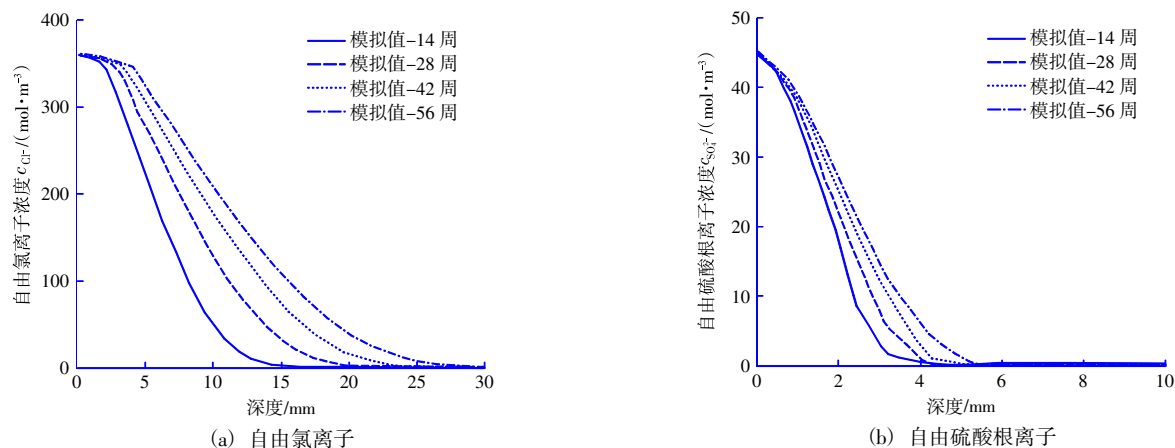


图 2 不同侵蚀时间下自由氯离子和自由硫酸根离子的浓度变化

Fig. 2 Variation curves of free chloride ions and free sulfate ion concentrations at different erosion times

3.2 结合氯离子浓度分布

图 3 为不同侵蚀时间下结合氯离子和 Friedel 盐浓度的变化曲线,可以看出,在混凝土表层区

域,结合氯离子浓度分布曲线的变化趋势呈现为先逐渐增大至峰值后再开始减小,这与自由氯离子的分布规律明显不同。并且,随着侵蚀进程的

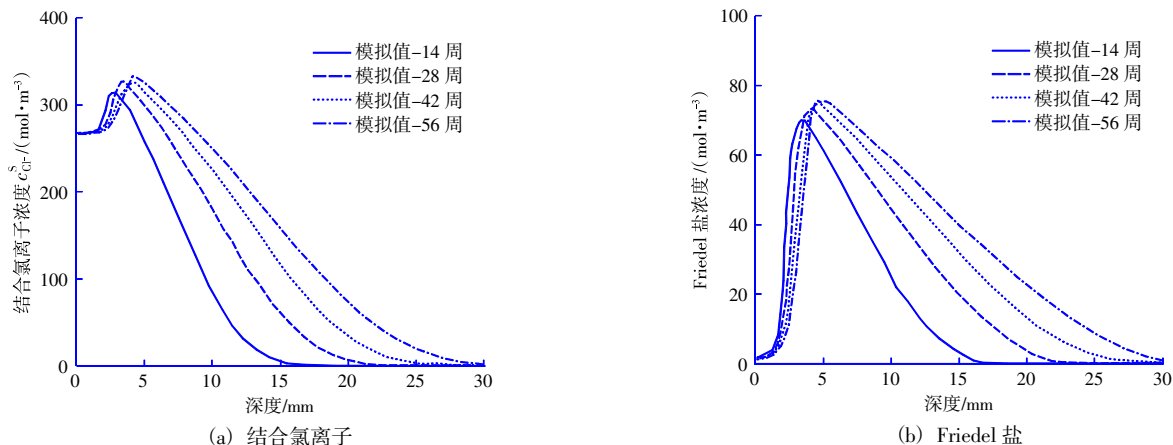


图 3 不同侵蚀时间下结合氯离子和 Friedel 盐的浓度变化

Fig. 3 Variation curves of bound chloride ions and Friedel's salt concentration at different erosion times

推进, 结合氯离子和 Friedel 盐浓度的峰值缓慢地向混凝土内部移动, 峰值所对应的侵蚀深度与硫酸根离子的最大侵蚀深度保持一致。

这一现象的原因在于, 该区域对氯离子的吸附结合能力会受到后进入混凝土的硫酸根离子的影响。具体而言, 硫酸根离子会与之前反应生成的 Friedel 盐反应, 释放 AFm 化学结合的氯离子, 即硫酸根离子和氯离子之间表现出竞争拮抗作用, 进而促进自由氯离子的扩散, 导致结合氯离子含量在混凝土表层区域下跌, 这与图 3(b) 中 Friedel 盐含量的下跌趋势相一致。此外, CSH 凝胶物理吸附的氯离子并不随着硫酸根离子的侵蚀而分解释放, 这是因为硫酸根离子的尺寸和电荷量较大, 其所受的静电斥力使其难以进入到 CSH 凝胶内部去替代氯离子, 故图 3(a) 中总结合氯离子浓度在

0 mm 处趋于某一定值。

3.3 混凝土孔隙率演变

为更直观地理解氯盐-硫酸盐耦合作用下混凝土孔隙结构的演变规律, 图 4 展示了混凝土时变孔隙率随侵蚀深度的分布曲线。从图 4(a) 可以看出, 随着侵蚀时间的增加, 混凝土整体的孔隙率逐渐增大且不断向混凝土深处推移, 在孔隙率变化前沿区域, 钙矾石等膨胀产物的孔隙填充作用逐渐成为主导因素。以侵蚀第 56 周为例, 在侵蚀深度 4~8 mm 处的分布曲线表现出“前凸后凹”的现象, 这是因为式(1)中置换出的硫酸根离子会消耗少量的钙离子, 导致固相钙分解, 造成该区域内的孔隙率增大, 而后进入的硫酸根离子会与铝酸盐反应生成钙矾石等膨胀产物细化孔隙结构, 使得该区域内的混凝土孔隙率变小。

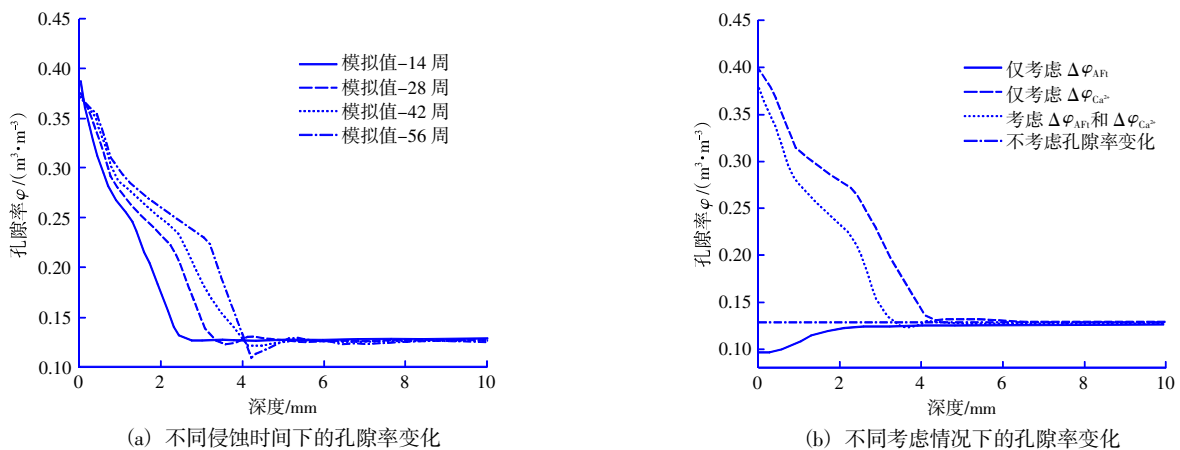


图 4 混凝土时变孔隙率随侵蚀深度的分布

Fig. 4 Distribution curve of time-varying porosity of concrete with erosion depth

图 4(b) 为 4 种不同计算工况下侵蚀时间为 28 周时混凝土时变孔隙率的分布曲线。设置的 4 种计算工况为: 1) 仅考虑 AFt 对混凝土孔隙率的影响 $\Delta\phi_{\text{AFt}}$; 2) 仅考虑钙溶出对混凝土孔隙率的影响 $\Delta\phi_{\text{Ca}^{2+}}$; 3) 考虑 AFt 和钙溶出对混凝土孔隙率的全部影响; 4) 不考虑二者对混凝土孔隙率的影响。可以看出, 当不考虑钙离子溶出对孔隙的影响时, AFt 等膨胀产物能使混凝土孔隙率最低下降至 0.098; 而不考虑 AFt 的孔隙填充作用时, 钙溶出却能使混凝土孔隙率最高增至 0.4, 其造成的孔隙体积变化率约是 AFt 填充效应的 9 倍。对比工况 2) 与工况 3) 发现, AFt 的存在使钙的溶出深度减小约 30%, 且二者的差值随着侵蚀深度逐渐增大, 这表明 AFt 等膨胀产物对孔隙结构的填充效应可以削弱钙离子溶出对混凝土孔隙率的影响, 但相

比之下还是钙溶出对混凝土孔隙结构的影响较大。

综上所述, 本研究所建立的扩散-反应模型能够精准地模拟出混凝土中氯离子和硫酸根离子的分布, 合理反映了不同离子间化学反应中的交互作用, 有助于揭示硫酸盐-氯盐耦合侵蚀下混凝土内部物质的传输规律, 具有较高的可信度与合理性。

4 结语

1) 基于混凝土内硫酸盐-氯盐的耦合侵蚀机理, 建立了描述氯离子和硫酸根离子耦合扩散-反应过程的有限元模型, 利用文献中报道的试验结果验证了模型的有效性, 模型能够捕捉到硫酸根离子与氯离子之间的竞争拮抗作用, 较好地再现了混凝土内硫酸盐-氯盐耦合侵蚀过程。

2) 混凝土内自由氯离子和硫酸根离子均在侵蚀初期扩散速率较快, 随着侵蚀时间的延长而逐

渐变缓,并且氯离子的扩散速率远快于硫酸根离子。此外,硫酸根离子会与 Friedel 盐反应,释放之前 AFm 化学结合的氯离子,故结合氯离子和 Friedel 盐浓度的峰值深度与硫酸根离子的最大侵蚀深度保持一致。

3) 硫酸盐-氯盐耦合侵蚀过程中混凝土孔隙结构演变主要受固相钙的分解溶出和钙矾石等膨胀产物填充孔隙的影响,生成的钙矾石会造成钙离子溶出进程减慢,且钙溶出造成的孔隙体积变化率是硫酸盐侵蚀的 9 倍左右,相比之下钙溶出对孔隙结构的影响占主导地位。

参考文献:

- [1] ALEXANDER M, BEUSHAUSEN H. Durability, service life prediction, and modelling for reinforced concrete structures – review and critique[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 122: 17–29.
- [2] 李国满,李浩然,邱国斌,等. 混凝土氯盐-硫酸盐耦合侵蚀机理、模型及数值模拟研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2024, 43(11): 3935–3946, 3967.
LI Guo-man, LI Hao-ran, QIU Guo-bin, et al. Research progress on chloride-sulfate coupling erosion mechanism, model and numerical simulation of concrete[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 43(11): 3935–3946, 3967.
- [3] 郝彤,刘大庆,冷发光,等. 混凝土中氯离子含量研究的关键问题综述[J]. *混凝土*, 2024(4): 1–6.
HAO Tong, LIU Da-qing, LENG Fa-guang, et al. Short review of the study about chloride content in concrete[J]. *Concrete*, 2024(4): 1–6.
- [4] CAO Y Z, GUO L P, CHEN B. Influence of sulfate on the chloride diffusion mechanism in mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 197: 398–405.
- [5] 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 Zu-quan, SUN Wei, ZHANG Yun-sheng, et al. Damage of concrete in sulfate and chloride solution[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(5): 630–635.
- [6] MAES M, MITTERMAYR F, DE BELIE N. The influence of sodium and magnesium sulphate on the penetration of chlorides in mortar[J]. *Materials and structures*, 2017, 50(2): 153.1–153.14.
- [7] LIU Q, SHEN X, SAVIJA B, et al. Numerical study of interactive ingress of calcium leaching, chloride transport and multi-ions coupling in concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 165: 107072.
- [8] 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]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118232.
- [9] CHEN Z, YU J, BINDIGANAVILE V, et al. Time and spatially dependent transient competitive antagonism during the 2-D diffusion-reaction of combined chloride-sulphate attack upon concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154: 106724.
- [10] 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]. *Construction and Building Materials*, 2021, 288: 123121.
- [11] 郭文华,吴彪,陈定市. 多因素耦合的混凝土结构硫酸盐传输多尺度模拟分析[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(4): 1374–1387.
GUO Wen-hua, WU Biao, CHEN Ding-shi. Multi-scale simulation analysis of sulfate transport in concrete structures coupled with multiple factors[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2024, 55(4): 1374–1387.
- [12] 张林松,左晓宝,汤玉娟,等. 水泥净浆中氯离子和钙离子耦合传输模型及数值模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(2): 184–191.
ZHANG Lin-song, ZUO Xiao-bao, TANG Yu-juan, et al. A Coupling diffusion model of chloride and calcium ions in hardened cement paste and its numerical simulation[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2019, 47(2): 184–191.
- [13] ZHANG C, CHEN W, MU S, et al. Numerical investigation of external sulfate attack and its effect on chloride binding and diffusion in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 285: 122806.
- [14] SUN D, WU K, SHI H, et al. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 28–37.
- [15] GÉRARD B, BELLEGO C L, BERNARD O. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. *Materials and Structures*, 2002, 35(10): 632–640.
- [16] CAMILLERI J. Hydration mechanisms of mineral trioxide aggregate[J]. *International Endodontic Journal*, 2007, 40(6): 462–470.
- [17] 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]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 139: 106284.
- [18] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Modeling of calcium leaching from cement hydrates coupled with micro-pore formation[J]. *Journal of Advanced Concrete Technologies*, 2006, 4(3): 395–407.
- [19] BENTZ D, GARBOCZI E. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model[J]. *Cement and Concrete Research*, 1991, 21(2): 325–344.
- [20] QIN S, ZOU D, LIU T, et al. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 132: 106048.
- [21] MAES M. Combined effects of chlorides and sulphates on cracked and self-healing concrete in marine environments[D]. Ghent: Ghent University, 2015.
- [22] ZUO X, SUN W, YU C. Numerical investigation on expansive volume strain in concrete subjected to sulfate attack[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 36: 404–410.
- [23] TIXIER R, MOBASHER B. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: Formulation[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(4): 305–313.