第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250224

硫酸盐侵蚀作用下水化硅酸钙分子结构演变及劣化机理

王慕涵[1,2]，刘程博[1]，王 蒙[1]，周向明[2]，王 攀[1]，侯东帅[1]

(1. 青岛理工大学土木工程学院，山东 青岛 266520，中国；2. 布鲁内尔大学土木与环境工程系，伦敦 UB8 3PH，英国)

摘 要：海洋环境中的硫酸盐侵蚀是导致混凝土基础设施耐久性降低的关键因素之一，其主要通过破坏混凝土中水化硅酸钙(C-S-H)的微观结构，进而影响材料的力学性能。C-S-H 作为水泥水化的主要产物，其结构稳定性直接决定了混凝土的整体性能。本研究通过基于半经验量子力学理论的分子动力学模拟和密度泛函理论，系统研究了 C-S-H 在硫酸盐侵蚀下的脱钙行为及其结构劣化机制。结果表明，SO_4^{2-}通过库仑相互作用与 Ca^{2+}形成反应前驱体，并因其强电子定域性促使 Ca^{2+}从硅酸盐链中脱离，生成硫酸钙($[CaSiO_3]_n + [SO_4^{2-}]_m \rightarrow [SiO_3^{2-}]_{n-m} + [CaSO_4]_m$)。水环境在这一过程中起到了显著的促进作用，$Ca^{2+}$因其水化层的稳定作用而在水相中更易迁移。此外，$Ca^{2+}$的脱离导致$[SiO_3^{2-}]_{n-m}$硅酸盐链上产生强烈的静电斥力，引发化学键伸长，最终导致二氧化硅四面体单元(SiO_3^{2-})之间的 Si—O 键断裂，形成大量$[SiO_3^{2-}]_k$短链，显著降低了 C-S-H 的聚合度。本研究揭示了硫酸盐诱导 C-S-H 脱钙的微观机制，并表明水环境为这一过程提供了有利条件。基于此，增强 C-S-H 表面的疏水性被证明是抑制硫酸盐脱钙、提高水泥基材料耐久性的有效策略。研究结果为提升海洋环境中混凝土材料抗硫酸盐侵蚀性能提供了理论依据。

关键词：耐久性；硫酸盐侵蚀；水化硅酸钙；分子动力学；密度泛函理论
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0580–10
网络出版时间：2025–12–01

随着“海洋强国”重大战略的提出，中国外向型经济高速发展，对海洋资源的依赖程度显著提高。我国海岸线绵长，涉海基础设施建设成为发展国民经济、维护国家领土安全的重要战略保障。基础建设是百年大计，这就要求所使用的基础原材料具备较高的耐久性。海洋环境中，硫酸盐侵蚀[1]是危害混凝土耐久性的关键因素之一。其主要通过破坏混凝土中水化硅酸钙(C-S-H)的微观结构[2]，进而影响材料的力学性能。因此，揭示硫酸盐侵蚀作用下 C-S-H 分子结构演变及劣化机理，对提升海洋环境中混凝土材料耐久性意义重大[3]。

从材料层面来说，C-S-H 具备典型的“长程无序，短程有序”的分子结构。依据 Jennings[4]提出的模型，C-S-H 可认为是由 5～10 nm 颗粒组成的。研究表明，SO_4^{2-}可能会对其结构本身造成破坏，其中，脱钙是 C-S-H 在硫酸盐侵蚀下破坏的关键步骤[5]。C-S-H 中的 Ca^{2+}与硫酸盐反应生成石膏，导致结晶压力紊乱，从而破坏混凝土的孔隙结构。根据 Cao 等[6]的研究，C-S-H 中的 Ca^{2+}在水环境中的扩散系数大于气相中的扩散系数，因此更容易与孔隙溶液中的 SO_4^{2-}作用，并以快速的脱钙速率进行。研究表明，硫酸盐与 Ca^{2+}之间的库仑相互作用在脱钙中起主导作用[7]。然而，到目前为止，关于硫酸盐诱导 C-S-H 脱钙的化学机制还不完全清楚。从化学反应机制来看，硫酸盐诱导的脱钙可以看作是一个竞争过程[8]，此过程中，硫酸盐中的 SO_4^{2-}会与 C-S-H 中的 SiO_3^{2-}(及其类似物)争夺 Ca^{2+}[9]。当 Ca^{2+}脱离 C-S-H 后，混凝土降解的另一个关键步骤是体积收缩[10]、质量减小[11]、弹性模量降低[12]和孔隙结构粗化[13]。脱钙过程可以导致钙硅比缩减到最低 0.2 左右[14]，Ca^{2+}的持续损失会导致 C-S-H 的分解，并最终导致材料的力学性能逐渐下降[15]。

由此可见，整个硫酸盐侵蚀过程，关键在于

收稿日期：2025–03–28。　修订日期：2025–04–17。
基金项目：国家重点研发计划(2022YFE0133800)。
第一作者：王慕涵(1991—)，男，博士，副教授。
通信作者：侯东帅(1986—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–03–28.　**Revised date:** 2025–04–17.
First author: WANG Muhan (1991–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: wangmuhan@qut.edu.cn
Correspondent author: Hou Dongshuai (1986–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: dshou@outlook.com

SO_4^{2-}造成的脱钙问题[16]。揭示 C-S-H 脱钙过程中 Ca^{2+}从 SiO_3^{2-}向 SO_4^{2-}转移的分子间相互作用，是理解脱钙反应的发生机理的关键。然而，脱钙对 C-S-H 失稳影响的具体原因尚不清楚，硫酸盐与 C-S-H 竞争 Ca^{2+}的动力学过程和相互作用机制也尚不明确。其核心在于研究脱钙过程本身十分困难。从实验层面来说，虽然能够有效观察到脱钙这一现象，但是具体 Ca^{2+}追踪脱离及后续凝胶破坏过程十分困难。从分子模拟层面来说，尽管传统方法(主要分为分子动力学和量子化学)可以提供分子尺度信息，却受到尺度效应的影响。分子动力学可以有效的描述较大尺度离子扩散、分子结构变化等过程，却无法精确描述化学反应[17]。量子化学可以准确的模拟化学反应，却无法兼顾较大尺度的离子扩散和分子结构变化等动力学过程。亟须探索合理的方法，在能够准确描述化学反应的同时，模拟 Ca^{2+}从 SiO_3^{2-}向 SO_4^{2-}转移的过程。

为实现这一目标，本研究采用 BANNWARTH 等[18]提出的半经验量子化学方法 GFN2-xTB。前期研究表明，该方法能够准确模拟水泥基材料中的化学反应，并适用于较大尺度的体系研究。基于此，本研究结合基于 GFN-xTB 方法的波恩–奥本海默分子动力学(BOMD)模拟和密度泛函理论(DFT)，系统探究了 C-S-H 在硫酸盐侵蚀条件下的脱钙行为及其结构劣化机制。研究结果表明，SO_4^{2-}通过库仑相互作用与 Ca^{2+}形成反应前驱体，并因其强电子定域性促使 Ca^{2+}从硅酸盐链中脱离，生成硫酸钙。水环境在该过程中发挥了显著的促进作用，Ca^{2+}因其水化层的稳定作用而在水相中更易迁移。此外，Ca^{2+}的脱离导致硅酸盐链上产生强烈的静电斥力，引发化学键伸长，最终导致二氧化硅四面体单元之间的 Si—O 键断裂，显著降低了 C-S-H 的聚合度。本研究揭示了硫酸盐诱导 C-S-H 脱钙的微观机制，并证实水环境为该过程提供了有利条件。在此基础上，增强 C-S-H 表面的疏水性被证明是抑制硫酸盐脱钙、提高水泥基材料耐久性的有效策略。研究结果为提升海洋环境中混凝土材料抗硫酸盐侵蚀性能提供了理论依据。

1　模型与模拟方法

1.1　模型建立

X 射线分析表明，C-S-H 凝胶具有典型的无定形结构特征，表现为长程无序而短程有序[19]。元素分析进一步揭示，C-S-H 凝胶的化学组成与 Tobermorite 矿物结构高度相似[20]。基于此，本研究以 Tobermorite 的单胞结构[21]为基础，构建了 C-S-H 模型，如图 1 所示。构建了 Q^2 结构(由 4 个相连的 Si—O 四面体组成)作为 C-S-H 模型的基底，并通过元素平衡对个表面进行优化。通过精确控制钙原子和硅原子的数量，模拟了 Ca/Si 比为 1.5 的 C-S-H 结构。此外，本研究采用 GFN-xTB 方法[22]，优化获得了能量最小的优化结构，并利用 Packmol 软件[23]将其嵌入半径为 13 Å 的水分子球体中，以模拟水溶液环境。

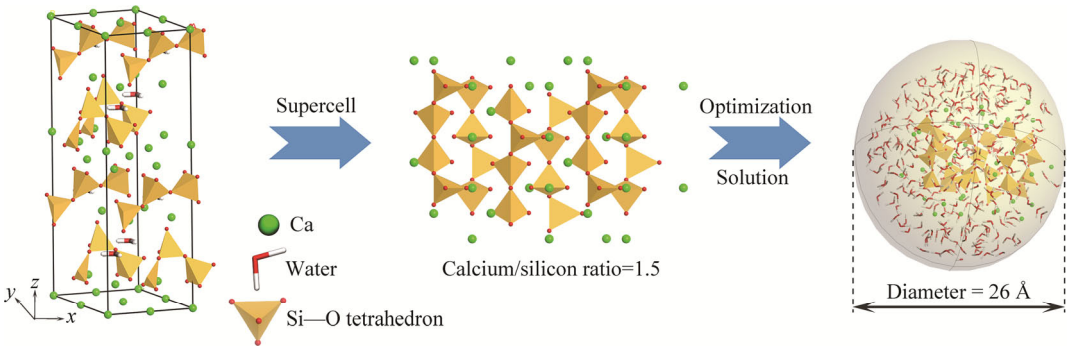


图 1　C-S-H 脱钙反应模型的建立过程

Fig. 1　Modelling of C-S-H decalcification reaction

1.2　BOMD

采用基于半经验量子化学 GFN-xTB 方法对 C-S-H 在硫酸盐侵蚀下的脱钙和结构破坏过程进行了 BOMD 模拟。模拟开始前，对模型进行了能量最小化处理，并通过半经验方法考虑了电子结构的影响。采用 GFN2 计算精度[24]和 2.0 sccac(xTB 对动力学的计算精度)，在 298.15 K 的 NVT 系综下对引入硫酸盐前后的 2 个系统进行了 100 ps 的 BOMD 模拟，即分别在纯水溶液中的 C-S-H 和硫酸盐溶液中的 C-S-H。初始状态下，SO_4^{2-}随机置于溶液中。为

便于具体观察，仅考虑单个 SO_4^{2-}分子对钙 Ca^{2+}的剥离过程。模拟结束后，使用 VMD 软件对原子结构进行可视化分析[25]。

1.3 DFT

通过 Gaussian 16 软件[26]进行 DFT 模拟和系统能量计算。在脱钙过程的关键步骤中裁剪了结构的冗余部分，研究核心区域(包括 SO_4^{2-}、解吸 Ca^{2+}以及 SiO_2链上 Si—O 四面体)。采用基于 PBE0 杂化泛函[27]的 DFT 进行单点能量计算，并利用高精度基组 def2-TZVP[28]获取模拟结构的波函数。

考虑到溶液环境中的脱钙过程主要涉及弱相互作用，计算中引入了色散校正(DFT-D3)。

通过计算电子还原密度梯度(RDG)函数，定性分析了弱相互作用的类型和强度。RDG 函数的计算公式如式(1)所示[29]。

$$\mathrm{RDG}(r)=\frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}}\times\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}} \tag{1}$$

式中：∇为梯度算子；$\rho(r)$为电子密度。当 RDG 值接近 0 时，表明原子间存在特定类型的相互作用。尖峰偏左，证明存在较强的吸引相互作用类型。尖峰偏右，证明存在较强的排斥相互作用类型。

此外，通过计算电子定位函数(ELF)，分析了钙与氧之间的电子分布及原子壳层特性。通过键临界点(BCPs)分析，分析了 Ca—O_{Si}(SiO_3^{2-}中的 O)键和 Ca—O_{Sul} (SO_4^{2-}中的 O)键争夺过程。为研究脱钙后电负性，计算了二氧化硅链表面的静电势(ESP)，见式(2)。

$$V(r)=\sum_A\frac{Z_A}{|R_A-r|}-\int\frac{\rho(r')\mathrm{d}r'}{|r'-r|} \tag{2}$$

式中：$V(r)$为分子静电荷分布产生的势能；$\sum_A\frac{Z_A}{|R_A-r|}$为原子核对势能的贡献，$\int\frac{\rho(r')\mathrm{d}r'}{|r'-r|}$为核外电子对势能的贡献[30]，电子结构相关数据均通过 Multiwfn 软件计算[31]。

2 结果与讨论

2.1 脱钙动力学过程

首先对 SO_4^{2-}攻击 C-S-H 的过程进行分析。图 2 分别为在纯水环境和硫酸盐侵蚀环境中 C-S-H 的结构演变过程。在纯水溶液中，C-S-H 结构表面 Ca^{2+}因水合作用而趋于解离，但仍被 C-S-H 吸附。在模拟后期，C-S-H 中的硅链出现了轻微的错位和扭曲，在硫酸盐侵蚀环境下，模拟结果与纯水体系存在显著差异。Ca^{2+}在 SO_4^{2-}进入溶液后即从 C-S-H 中解吸，表明硫酸根对 Ca^{2+}的吸附力强于 C-S-H。Q^n代表硅四面体(SiO_4)的聚合程度，n 表示该硅原子通过 Si—O—Si 键连接的其他硅原子数。Q^1 是线性二聚体(Si—O—Si 端基结构)，通常是硅酸盐链的末端。Q^2 是中间连接的硅酸四面体，与 2 个其他硅原子通过氧原子连接，常见于 C-S-H 的主要结构。当模拟进行至 3 ps 时，解吸的 Ca^{2+}与 SO_4^{2-}结合，同时 C-S-H 结构发生断裂，Q^2 结构分裂为 Q^1 结构和硅酸根离子(SiO_3^{2-})。随着模拟的继续，另一条二氧化硅链也

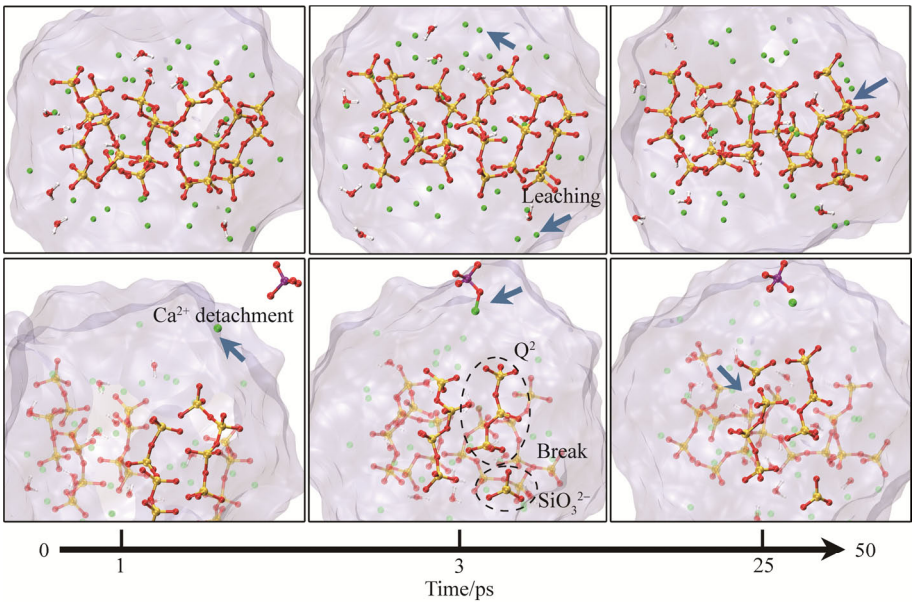


图 2 纯水和硫酸盐侵蚀环境中 C-S-H 的结构演变过程

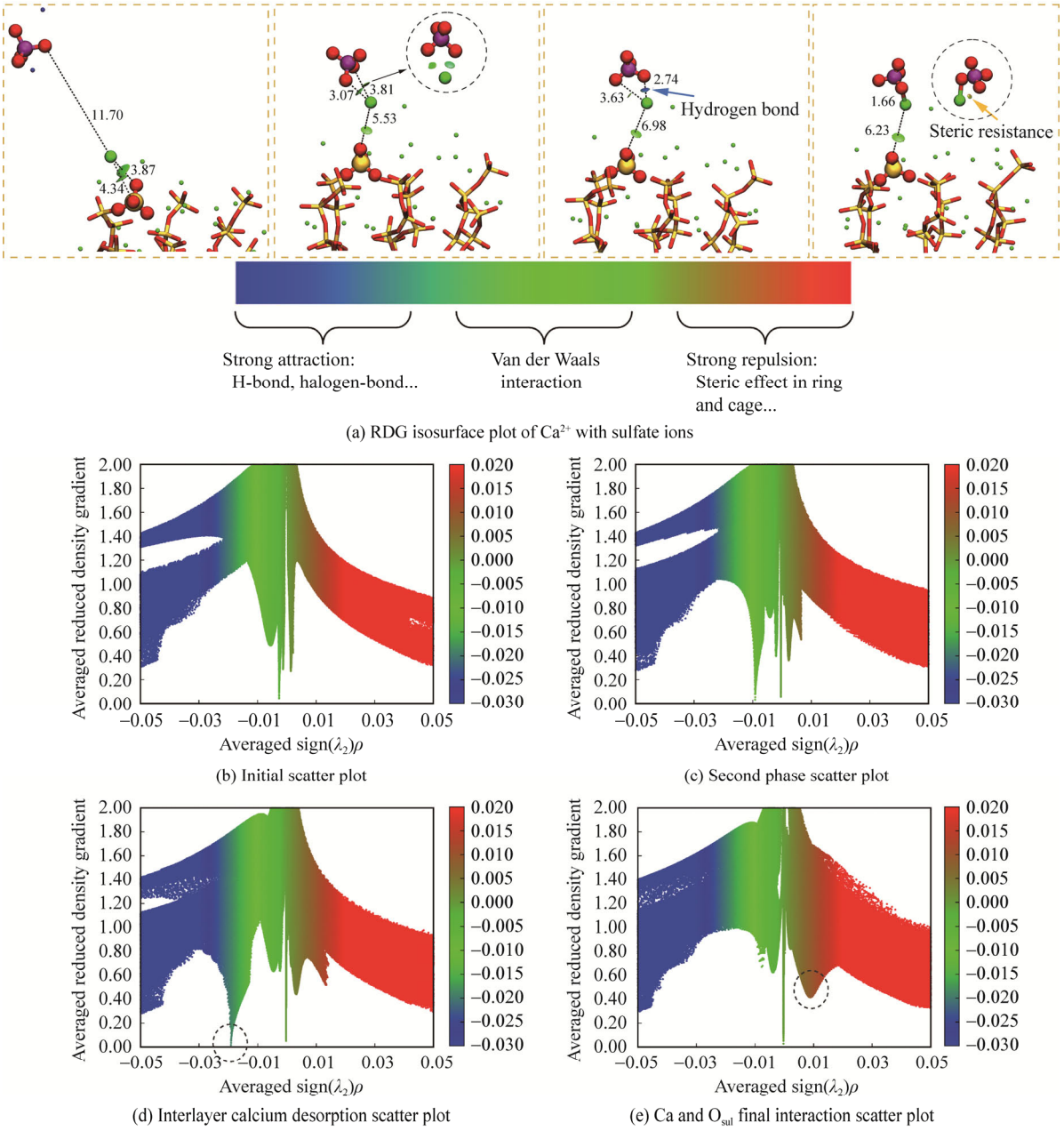
Fig. 2 Structural evolution of C-S-H in water and sulfate attack environments

发生断裂，C-S-H 整体结构出现了严重的扭曲和错位。由此看出，硫酸盐侵蚀加剧了 C-S-H 的结构破坏，表现为硅链断裂和 Ca^{2+}脱出，这导致 C-S-H 凝胶解体并降低其力学性能。然而，脱钙和断裂的内在机制仍需进一步研究。

2.2　脱钙驱动力研究

从脱钙过程可以看出，在溶液环境中，Ca 与 O_{Si} 之间的离子键首先被破坏。随后，钙脱离 C-S-H 基体，其中，扩散过程主要受非共价相互作用(NCI)的驱动；相反，Ca 与 O_{Si} 脱离和 Ca—O_{Sul} 结合过程主要受键合作用所驱动。因此，本工作分别讨论这个过程中的非键相互作用和键合作用的变化。

非键相互作用通过计算了脱钙过程中关键步骤的 RDG，如图 3 所示。RDG 等值面图揭示了层间 Ca^{2+}与硫酸根之间相互作用的转变。初始阶段 Ca^{2+}与硫酸根之间未出现 RDG 等值面，表明两者之间不存在明显的非共价相互作用。然而，由于 Ca^{2+}与 SO_4^{2-}之间的电荷相反，硫酸根被库仑力吸附至 C-S-H 结构附近。随着硫酸根接近层间 Ca^{2+}，库仑相互作用逐渐增强，其强度接近范德华(vdW)作用



(a) RDG isosurface plot of Ca^{2+} with sulfate ions

(b) Initial scatter plot

(c) Second phase scatter plot

(d) Interlayer calcium desorption scatter plot

(e) Ca and O_{sul} final interaction scatter plot

Note: λ_2 is the second eigenvalue of the electron density Hessian matrix; ρ is the electron density.

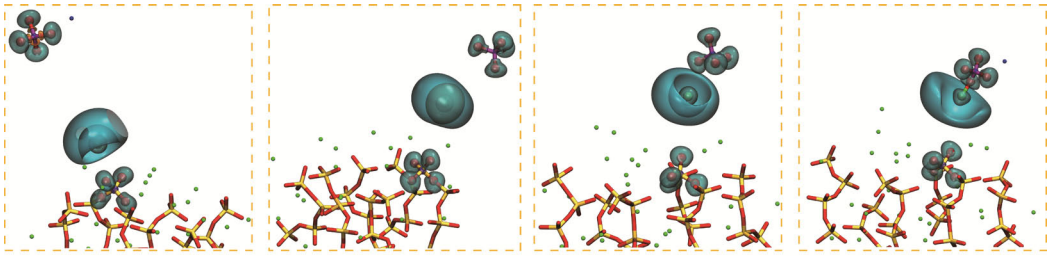
图 3　脱钙过程中非共价相互作用 RDG 演变

Fig. 3　Evolution of non-covalent interaction RDG during decalcification

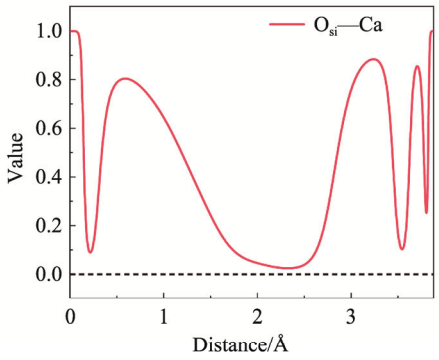
范围。这一转变在散点图中也得到了反映 Hessian 矩阵第 2 个特征值：λ_2 在 vdW 区域(–0.01 附近)出现尖峰，这表明 Ca 与 O_{Sul} 之间的相互作用增强。Ca 与 O_{Sul} 之间的 λ_2 值较小，表明其相互作用强于 Ca 与 O_{Si} 之间的相互作用(RDG 值越低，结合趋势越强)。由于更强的相互作用，层间钙从 Si—O 四面体上解吸，Ca 与 O_{Si} 的距离从 3.87 Å 增加至 6.98 Å。在接近硫酸根的过程中，Ca 与 O_{Sul} 之间的相互作用进一步增强，散点图证实其强度接近氢键作用范围。脱落的 Ca^{2+}进一步与硫酸根反应生成 $CaSO_4$，Ca—O_{Sul} 键的形成在散点图(图 3)中未显示明显尖峰，这意味着已经完成了非键相互作用向化学键合的转化。然而，对于相同类型的键(Ca—O 键)，Ca 与 O_{Sul} 之间的吸附和成键趋势为何更强，仍需进一步探讨。Ca—O_{Si} 与 Ca—O_{Sul} 化学键电子结构不同，从而导致相互作用的差异。为此，基于量子化学(QC)和分子中的原子(AIM)理论，本工作进一步分析了电子结构和化学键特性。

采用 ELF 研究脱钙过程中键合作用的变化。ELF 是一个三维实空间函数(取值范围为 0～1)，能够清晰地反映原子壳层结构和分子体系的化学键特性[32]。它通过计算在某个位置处的参考电子，在附近找到与其同自旋的电子的概率来表征电子的局域化程度。在 ELF 值高的等值线包围的区域内，同自旋电子区域概率大，电子定域性强且不易逸出，同时电子可在该区域内自由移动；而在 ELF 值较低的区域，同自旋电子区域概率小，电子定域性较弱，易于迁移至其他区域。

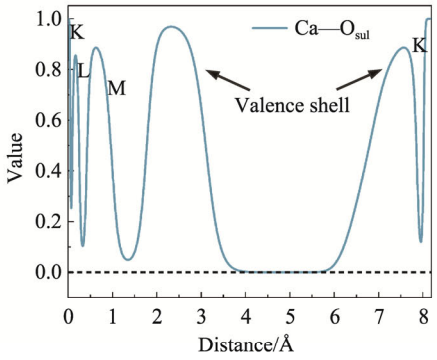
如图 4 所示，尽管 Ca 与 O_{Si} 之间的价层相交表明存在微弱的共价作用，但 Ca 的孤对域较大且 ELF 值较低，表明电子局域性较差，说明 C-S-H 需要通过弱相互作用的辅助来维持 Ca 的稳定性。同时，



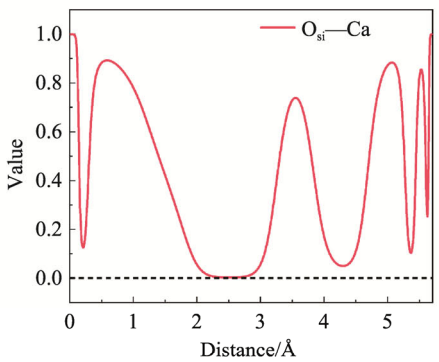
(a) ELF Isosurface Plot



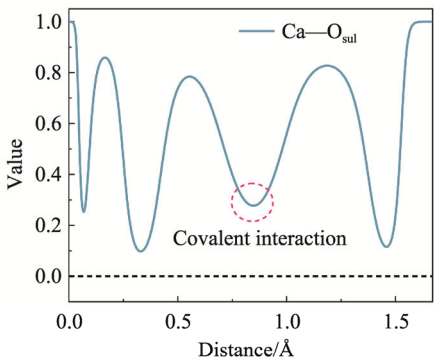
(b) ELF values of Ca and O_{si} in the initial stage



(c) ELF values of Ca and O_{sul} in the initial stage



(d) ELF values for Ca and O_{si} in the final stage



(e) ELF values for Ca and O_{sul} in the final stage

图 4 脱钙过程中键合相互作用 ELF 演变

Fig. 4 Evolution of bonding interaction ELF during decalcification

由于 Ca 与 O_{Sul} 之间的距离较远，其 ELF 值为零。随后，Ca 解吸，其孤对域扩大并包围自身，表明 O_{Sul} 与 O_{Si} 之间对 Ca 的竞争效应使电子在域内自由移动，易于脱离。相比之下，O_{Sul} 结合的 Ca 原子孤对域变窄，且最终 ELF 值升高至 0.39，显示出更强的电子定位能力。此外，粉红色箭头标示的 Ca 原子外氢键域形状与 RDG 分析结果一致。Ca 与 O_{Sul} 之间更强的电子定位行为进一步解释了硫酸盐为何能够成功从 Si—O 四面体中夺取 Ca^{2+}。

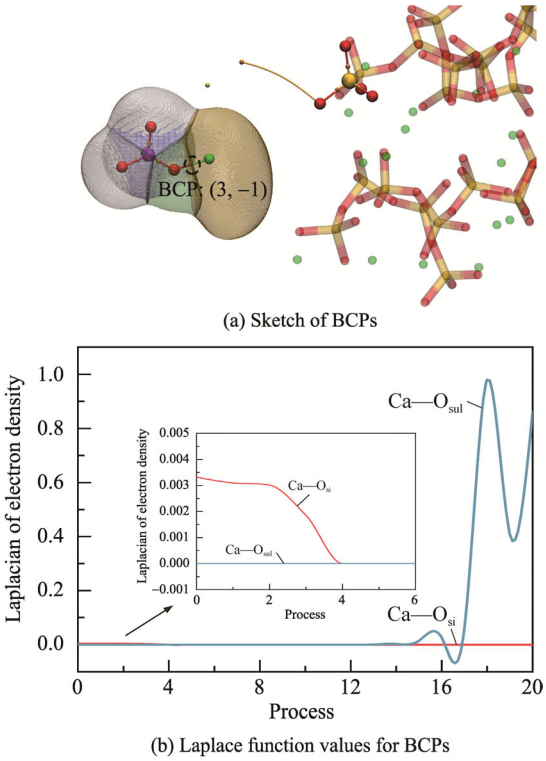
2.3　电子结构分析

在 ELF 分析结果中，观察到 Ca—O_{sul}键表现出一定的共价特性。为验证脱钙过程主要受 NCI 驱动，本研究基于 AIM 理论[33]，分析了整个过程中 BCPs 的(–3,1)类型转换(VMD 中的 20 帧)，并进行了计算。$\rho(r)$表示空间中某一点的电子密度。高电子密度通常与共价键相关，而低电子密度则与非共价键相关。一般来说，共价键的电子密度在 BCPs 处大于 0.1，而非共价键的电子密度小于 0.1。电子密度的拉普拉斯值$\nabla^2\rho(r)$可以区分共价键和非共价键。$\nabla^2\rho(r)<0$ 通常指示共价键，因为它意味着电子密度在 BCPs 处有一个局部最大值，表明电子在原子之间共享。$\nabla^2\rho(r)>0$ 则表明电子密度在 BCPs 处有一个局部最小值，通常与非共价键相关。键路径和 BCPs 的简图如图 5 所示。根据键路径和 BCPs 信息，计算了每一帧中(3, –1) BCPs 的拉普拉斯函数值。在存在 BCPs 的帧中，Ca—O_{Sul} 和 Ca—O_{Si} 的拉普拉斯值均为正值，表明闭壳相互作用在 Ca—O_{Sul} 键中占主导地位。此外，Ca 与 O_{Si} 之间的拉普拉斯值逐渐消失，而 Ca 与 O_{Sul} 之间的拉普拉斯值出现，也反映脱钙过程及 O_{Sul} 与 O_{Si} 之间的竞争效应。

如图 6 所示，考虑到 Si—O 四面体是一种共价键结构，计算了在不同时间点(初始点、断裂前时间点和断裂点)断裂硅原子与氧原子之间的 Mayer 键序[34]。初始时，2 条链的 Si—O Mayer 键序均约为 1，表明 Si—O 四面体处于连接状态；而在断裂时，键序急剧下降至约 0.12，标志着 Si 与 O 之间共享的电子对极少，即硅酸盐链彻底断裂。

2.4　硅链断裂机制分析

图 7 对比了硅链断裂前后范德华表面上等值为 0.01 的 ESP 等值面图。对于链 1，断裂前，链的断裂部分(底部 Si—O 四面体)比其他 Si—O 四面体表现出更强的负电性(蓝色更深)。断裂后，底部 Si—O 四面体的蓝色变浅，表明 ESP 值上升。ESP 等值面图提供了定性判断依据，为进一步定量分析，本工作计算了每个 Si—O 四面体和 Ca^{2+}对 ESP 的贡献。图 7 中柱状图显示了每个 Si—O 四面体的 ESP 分布。初始时，T1(断裂的四面体)比 T2、T3 和 T4 具有更强的负电性，断裂后其 ESP 值有所增加，这与等值面观察结果一致。相比之下，链 2 中 T5～T8 的 ESP 分布在初始时较为均匀，但在断裂时呈阶梯状分布，验证了脱钙导致 C-S-H 结构电负性增强的现象。



(a) Sketch of BCPs

(b) Laplace function values for BCPs

图 5　键临界点分析

Fig. 5　Analyses of bond critical point

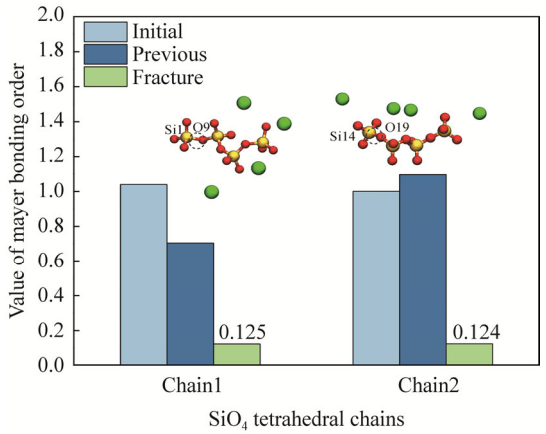
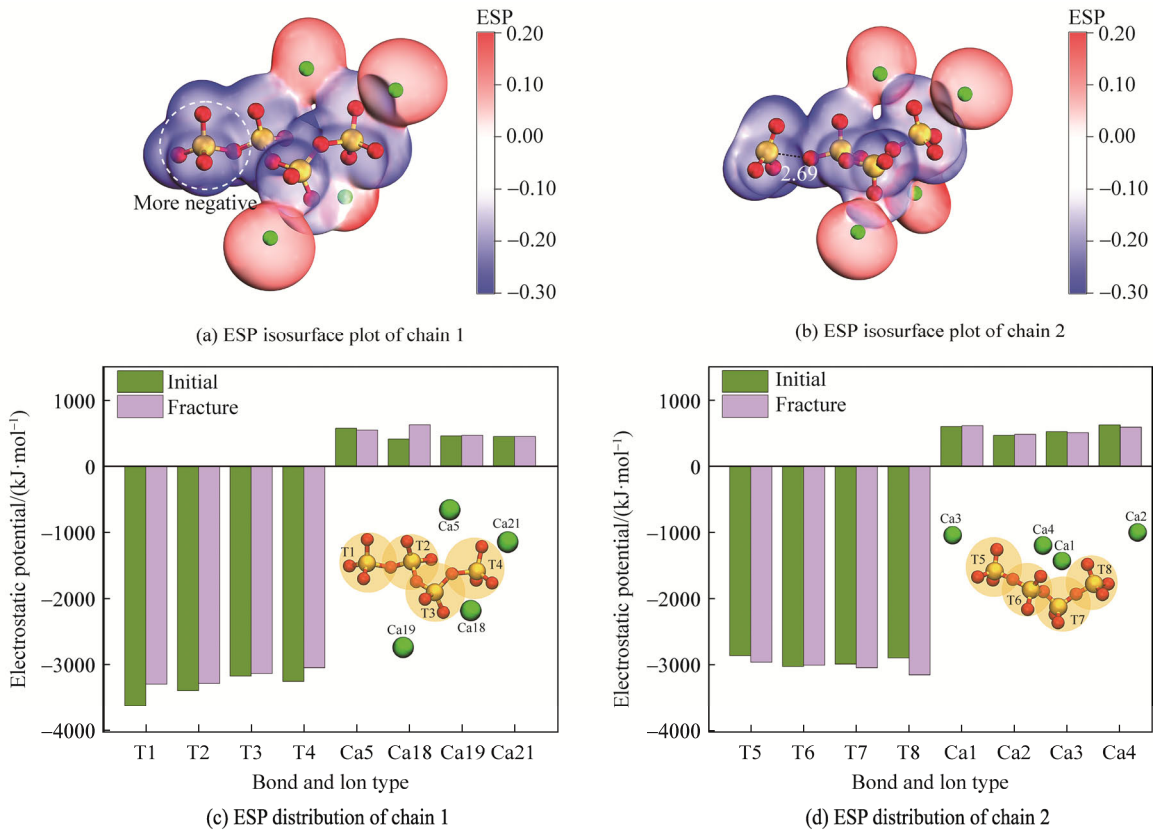


图 6　Si—O 断裂的 Mayer 键级

Fig. 6　Mayer bonding orders of fractured Si—O bond

进一步考虑其中的 NCI。如图 8 所示，2 条链的 RDG 等值面证明，硅链断裂后是通过非共价相



(a) ESP isosurface plot of chain 1

(b) ESP isosurface plot of chain 2

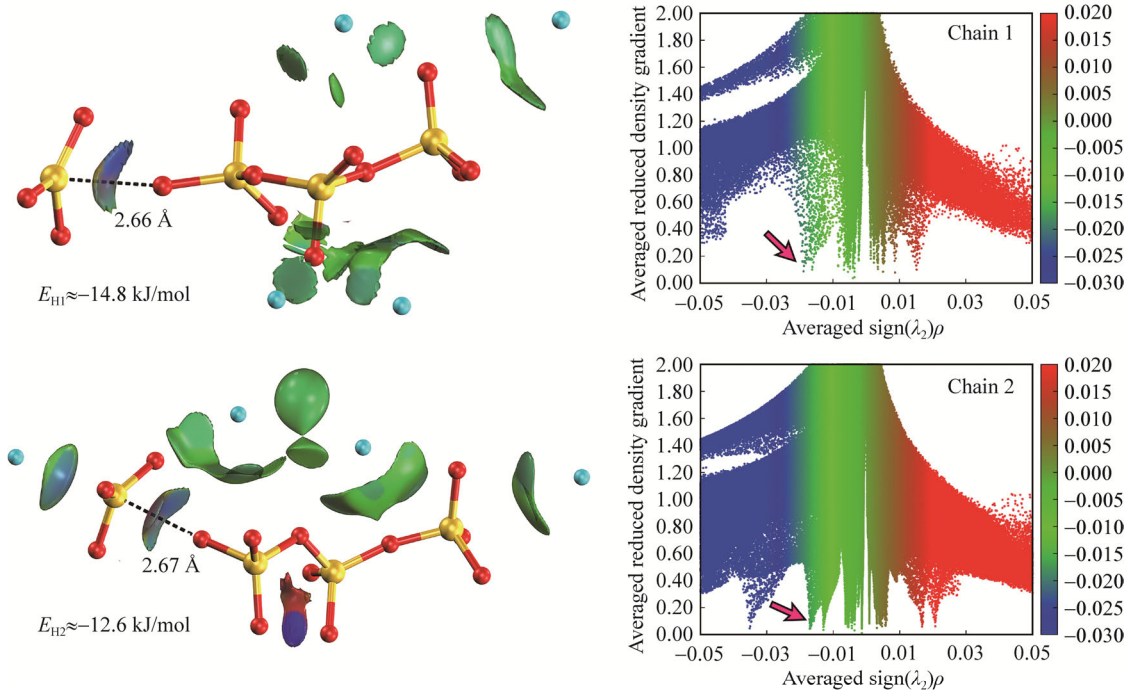
(c) ESP distribution of chain 1

(d) ESP distribution of chain 2

Note: ESP is the electrostatic potential on the silicon chain surface; T1, T2…. are labels for the distinct SiO_4 tetrahedra on the chain; Ca1, Ca2…. are labels for the corresponding Ca^{2+} ions.

图 7 C-S-H 中硅链表面静电势分布

Fig. 7 Distribution of electrostatic potential for silicate chains in C-S-H



(a) RDG isosurfaces for both chains

(b) RDG scatterplot for both chains

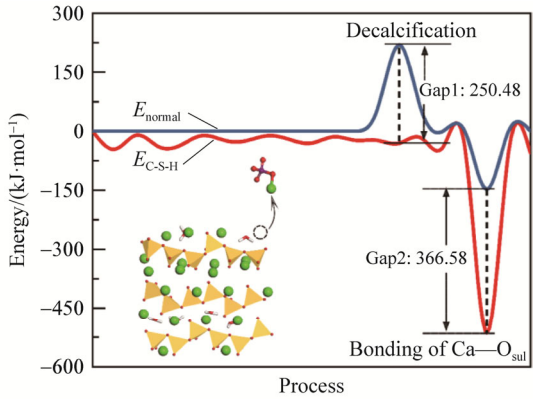
Note: E_{H1} is interaction energy of chain 1; E_{H2} is interaction energy of chain 2.

图 8 脱钙断裂后硅链内部非共价相互作用 RDG

Fig. 8 Non-covalent interactions within the silicon chain after decalcification rupture RDG

互作用约束保持聚集状态，属于范德华相互作用范畴，接近于氢键的强度，远小于共价键。此外，通过计算(3,–1) BCP 处的电子密度，进一步分析了 SiO_3^{2-}与硅酸盐链中氧原子之间的氢键相互作用能。链 1 的相互作用能约为–14.8 kJ/mol，链 2 约为–12.6 kJ/mol，均以静电吸附为主。相应的 RDG 散点图中峰值与氢键区域相交较小，也表明相互作用较弱。

硅酸盐链的 ESP 分布变化表明，脱钙引起的电荷失衡增强了 C-S-H 的电负性。电子能垒决定了化学过程的难易程度，因此，研究计算了关键化学反应(脱钙、Ca—O_{sul}键合及硅酸盐链断裂)的电子能垒，以探究硫酸盐侵蚀是否削弱了 C-S-H 结构。为进行比较同时计算了真空环境下的能垒。由图 9 可见，SO_4^{2-}在溶液中诱导脱钙的能量变化较小，因为 C-S-H 已被水溶液溶解；而真空中的电子能垒为 Ca—O 离子键的断裂能垒(250.48 kJ/mol)。此外，在硫酸盐侵蚀的水溶液中，Ca—O_{sul}的键合势阱下降了 366.58 kJ/mol，显著大于真空中的势阱。这一现象由 2 个原因导致：1) 水分子的存在放大了系统的能量；2) 水环境中的 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}处于能量较高的状态。



$E_{C\text{-}S\text{-}H}$ is the energy change in the sulfate solution environment; E_{normal} is the energy change in the vacuum environment.

图 9　化学反应势垒

Fig. 9　Energy barriers for two chemical reactions

此外，本研究还计算了 2 条硅酸盐链的断裂能垒。与真空环境相比，硫酸盐溶液中的断裂能垒显著降低，表明 C-S-H 结构在硫酸盐侵蚀下被明显削弱。其中，链 1 和链 2 的断裂能垒分别降低了 389.22 kJ/mol 和 228.18 kJ/mol。这一结果表明，ESP 的不均匀分布增加了硅酸盐链的极性，从而削弱了 C-S-H 结构的稳定性。最终，电负性增加引发的自膨胀效应与水分子相互作用的结合，共同导致了硅酸盐链的断裂。值得注意的是，水溶液对 C-S-H 结构的削弱效应在其中起到重要影响，为硫酸盐的侵蚀创造了有利条件，增强 C-S-H 表面疏水性可以抑制水的传输[35]，从而抑制硫酸盐侵蚀，这在本团队之前的研究中也得到了证实[36]。

3　结论

基于半经验量子化学方法和密度泛函理论，本研究系统探究了 C-S-H 在硫酸盐侵蚀下的脱钙动力学过程及结构劣化机制。研究结合电子结构理论，得出以下主要结论：

1) 在脱钙过程中，SO_4^{2-}通过强库仑相互作用将 Ca^{2+}从 C-S-H 相中吸出。通过 RDG 分析表征了脱钙过程中库仑相互作用的强度。硫酸钙表现出的高度电子定域能力，其主要发生在 $CaSO_4$ 分子相邻电子空间内。BCP 分析进一步证实了 $CaSO_4$ 的形成过程。

2) 脱钙导致 C-S-H 结构稳定性下降。Ca^{2+}的缺失使硅链的电负性增加，引发 Si—O 键膨胀并显著降低键解离能。链 1 和链 2 的键解离能分别降低了 389.22 kJ/mol 和 228.18 kJ/mol，这解释了 C-S-H 在硫酸盐侵蚀条件下解体的现象。硅链的断裂最终导致 C-S-H 凝胶解体，从而引发胶凝材料性能的失效。

3) 水环境不仅通过降低脱钙和硫酸钙形成的能量势垒为硫酸盐侵蚀创造了有利条件，还通过与硅酸盐链的氢键相互作用在 C-S-H 结构破坏过程中发挥了重要作用，所以增强 C-S-H 表面的疏水性是抑制硫酸盐脱钙、提高水泥基材料耐久性的有效策略。

参考文献:

[1] 慕儒, 缪昌文, 刘加平, 等. 氯化钠、硫酸钠溶液对混凝土抗冻性的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 523–529.
MU Ru, MIAO Changwen, LIU Jiaping, et al. J Chin Ceram Soc, 2001, 29(6): 523–529.

[2] 张少辉, 王艳, 郭冰冰, 等. 温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用混凝土孔结构分形特征演化规律[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(2): 474–484.
ZHANG Shaohui, WANG Yan, GUO Bingbing, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(2): 474–484.

[3] 杨文武, 钱觉时, 范英儒. 磨细高炉矿渣对海工混凝土抗冻性和氯离子扩散性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 29–34.
YANG Wenwu, QIAN Jueshi, FAN Yingru. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(1): 29–34.

[4] JENNINGS H M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 275–289.

[5] 黄谦, 王冲, 杨长辉, 等. 电场与硫酸盐侵蚀共同作用下混凝土的劣化及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 239–245.
HUANG Qian, WANG Chong, YANG Changhui, et al. J Chin Ceram

Soc, 2016, 44(2): 239–245.

[6] CAO K Q, WU D Z, CHEN K Y, et al. Erosion experiments and molecular dynamics simulations of hydrated calcium silicate under the action of sulfate[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 613: 122362.

[7] DIVET L, RANDRIAMBOLOLONA R. Delayed ettringite formation: The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase [1][J]. Cem Concr Res, 1998, 28(3): 357–363.

[8] MEHTA P K, WANG S B. Expansion of ettringite by water adsorption[J]. Cem Concr Res, 1982, 12(1): 121–122.

[9] HEKAL E E, KISHAR E, MOSTAFA H. Magnesium sulfate attack on hardened blended cement pastes under different circumstances[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(9): 1421–1427.

[10] BENSTED J, RBROUGH A, PAGE M M. Chemical degradation of concrete[M]//Durability of Concrete and Cement Composites. Amsterdam: Elsevier, 2007: 86–135.

[11] KHAN M, LAO J C, RIAZ AHMAD M, et al. The role of calcium aluminate cement in developing an efficient ultra-high performance concrete resistant to explosive spalling under high temperatures[J]. Constr Build Mater, 2023, 384: 131469.

[12] 刘伟, 谢友均, 董必钦, 等. 海砂特性及海砂混凝土力学性能的研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 15–22.
LIU Wei, XIE Youjun, DONG Biqin, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2014, 33(1): 15–22.

[13] 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.

[14] CAO H T, BUCEA L, RAY A, et al. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements[J]. Cem Concr Compos, 1997, 19(2): 161–171.

[15] 张紫薇, 刘振陶, 李国新. 钙硅比对水化硅酸钙脱钙过程的影响及机理[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(11): 2924–2930.
ZHANG Ziwei, LIU Zhentao, LI Guoxin. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(11): 2924–2930.

[16] KUNTHER W, LOTHENBACH B, SKIBSTED J. Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure[J]. Cem Concr Res, 2015, 69: 37–49.

[17] 李登科, 赵铁军, 卢世伟, 等. 基于分子动力学水分和离子在水化硅酸钙纳米孔道中的传输特性研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2560–2564.
LI Dengke, ZHAO Tiejun, LU Shiwei, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2017, 36(8): 2560–2564.

[18] BANNWARTH C, EHLERT S, GRIMME S. GFN$_{2-x}$TB: An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions[J]. J Chem Theory Comput, 2019, 15(3): 1652–1671.

[19] HOU D S, MA H Y, LI Z J. Morphology of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel: A molecular dynamic study[J]. Adv Cem Res, 2015, 27(3): 135–146.

[20] BIAGIONI C, MERLINO S, BONACCORSI E. The tobermorite supergroup: A new nomenclature[J]. Mineral Mag, 2015, 79(2): 485–495.

[21] MEGAW H D, KELSEY C H. Crystal structure of tobermorite[J]. Nature, 1956, 177(4504): 390–391.

[22] BANNWARTH C, CALDEWEYHER E, EHLERT S, et al. Extended tight-binding quantum chemistry methods[J]. Wires Comput Mol Sci, 2021, 11(2): e1493.

[23] MARTÍNEZ L, ANDRADE R, BIRGIN E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. J Comput Chem, 2009, 30(13): 2157–2164.

[24] SPICHER S, GRIMME S. Robust atomistic modeling of materials, organometallic, and biochemical systems[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(36): 15665–15673.

[25] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. J Mol Graph, 1996, 14(1): 33–38.

[26] DENNINGTON R, KEITH T A, MILLAM J M. GaussView 6.0. 16[J]. Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016: 143–150.

[27] HAMMER B, HANSEN L B, NØRSKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. Phys Rev B, 1999, 59(11): 7413–7421.

[28] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy[J]. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7(18): 3297–3305.

[29] JOHNSON E R, KEINAN S, MORI-SÁNCHEZ P, et al. Revealing noncovalent interactions[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(18): 6498–6506.

[30] LU T, MANZETTI S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a] pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. Struct Chem, 2014, 25(5): 1521–1533.

[31] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. J Comput Chem, 2012, 33(5): 580–592.

[32] LU T, CHEN F W. Meaning and functional form of the electron localization function[J]. Acta Phys Chim Sin, 2011, 27(12): 2786–2792.

[33] BADER R F W. Atoms in molecules[J]. Acc. Chem. Res., 1985, 18(1): 9–15.

[34] BRIDGEMAN A J, CAVIGLIASSO G, IRELAND L R, et al. The Mayer bond order as a tool in inorganic chemistry[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2001(14): 2095–2108.

[35] LIU C B, WANG Y H, LIU Q, et al. Topological effects on the concrete transportation inhibitors: Nano-mechanisms and design principles[J]. Case Stud Constr Mater, 2025, 22: e04560.

[36] WANG P, YANG Q R, JIN Z Q, et al. Effects of water and ions on bonding behavior between epoxy and hydrated calcium silicate: A molecular dynamics simulation study[J]. J Mater Sci, 2021, 56(29): 16475–16490.

Structural Evolution and Deterioration of Calcium Silicate Hydrate Under Sulfate Attack

WANG Muhan[1,2], *LIU Chengbo*[1], *WANG Meng*[1], *ZHOU Xiangming*[2], *WANG Pan*[1], *HOU Dongshuai*[1]
(1. Department of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, Shandong, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, Brunel University London, London UB8 3PH, United Kingdom)

Extended Abstract

Introduction It is vital to maintain the durability of construction materials since sulfate attack is a primary factor influencing the lifespan of concrete in marine setting. Sulfate ions (SO_4^{2-}) degrade concrete *via* attacking the calcium silicate hydrate (C-S-H) that is the primary hydration product of cement and the binding phase in concrete. This process primarily occurs through calcium leaching, where Ca^{2+} reacts with sulfates to form gypsum, altering pore structure and weakening mechanical properties. C-S-H exhibits a "long-range disorder, short-range order" molecular structure, consisting of nano-scale particles. It is indicated that sulfate-induced degradation involves a competition between SO_4^{2-} and silicate ions (SiO_3^{2-}) for Ca^{2+}, leading to a material destabilization. The simulations by molecular dynamics (MD) and quantum chemistry (QC) provide insights into this phenomenon, but they have limitations, *i.e.*, MD lacks chemical reaction accuracy, while QC is restricted in a scale. Understanding the molecular interactions governing Ca^{2+} transfer from SiO_3^{2-} to SO_4^{2-} is essential for decoding sulfate-induced degradation. However, the existing experimental and computational methods struggle to capture this process comprehensively. A more effective approach is required to accurately simulate chemical reactions and address the dynamics of Ca^{2+} transport in C-S-H degradation.

Methods This study was to construct a C-S-H model based on tobermorite's unit cell structure, optimizing elemental balance to achieve a Ca/Si ratio of 1.5. The energy minimization was performed by the GFN-xTB method, with the model embedded within a 13 Å water sphere to simulate aqueous conditions. The simulations by Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) employing the GFN-xTB method investigated the C-S-H decalcification under sulfate attacks. Two 100 ps NVT ensemble simulations at 298.15 K were conducted, *i.e.*, one in pure water and another in sulfate solution (with one SO_4^{2-} molecule analyzed for Ca^{2+} detachment). The atomic structures were visualized using VMD. The calculations based on Complementary Density Functional Theory (DFT) (Gaussian 16) focused on critical decalcification steps, isolating structural regions (SO_4^{2-} , desorbed Ca^{2+}, and Si—O tetrahedra). The PBE0 hybrid functional and def2-TZVP basis set were used for single-point energy calculations, with DFT-D3 dispersion correction addressing weak interactions.

Results and discussion This study investigates the decalcification kinetics and structural evolution of C-S-H under sulfate attack using molecular dynamics simulations. In pure water, C-S-H experiences minor structural changes, with surface calcium ions partially dissociating but remaining adsorbed. However, in a sulfate solution, calcium ions desorb rapidly upon sulfate introduction, leading to a structural fragmentation, including Q^2 to Q^1 transitions and severe silicate chain distortions. The analysis by reduced density gradient (RDG) reveals sulfate's stronger interaction with Ca^{2+}, compared to silicate, facilitating calcium extraction. The analysis by electron localization function (ELF) shows a weak Ca—O_{Si} bonding, while Ca—O_{Sul} exhibits a stronger electronic localization, promoting calcium displacement. The analysis by bond critical point (BCP) indicates non-covalent interactions drive decalcification, with competitive binding between sulfate and silicate.

The analysis by electrostatic potential (ESP) indicates an increased C-S-H electronegativity post-decalcification, destabilizing the structure. The energy barrier calculations show that sulfate significantly lowers decalcification and silicate chain fracture barriers, weakening C-S-H integrity. Water further amplifies sulfate-induced degradation, enhancing polarity and self-expansion effects. These findings demonstrate that sulfate corrosion accelerates C-S-H structural failure through enhanced calcium extraction, increased electronegativity, and silicate chain fracture, ultimately compromising mechanical properties.

Conclusions This study explored C-S-H decalcification and degradation under sulfate attack using quantum chemistry and DFT. Sulfate ions could extract calcium *via* the Coulomb interactions, confirmed by RDG and BCP analysis. The decalcification could destabilize C-S-H, increasing silicate chain electronegativity, expanding Si—O bonds, and reducing dissociation energy. Silicate chain fractures caused C-S-H gel collapse, weakening cementitious materials. Water could facilitate a degradation *via* lowering energy barriers and enhancing hydrogen bonding with silicate chains, accelerating structural breakdown. These findings could reveal the fundamental mechanisms of sulfate-induced C-S-H deterioration, thus providing insights into material performance under aggressive environments.

Keywords durability; sulfate attack; calcium silicate hydrate; molecular dynamics; density functional theory