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.0454-5648.20250228

电迁移防控水泥基材料低温硫酸盐侵蚀的行为及机理

方 正[1]，任员良[1]，周 帅[1]，冉 波[1]，王 冲[1]，杨奉源[2]，夏 达[2]，贾碧胜[2]

(1. 重庆大学材料科学与工程学院，重庆 400045；2. 四川蜀道建筑科技有限公司，成都 610001)

摘 要：低温硫酸盐侵蚀是混凝土在 20 ℃以下环境中发生的严重劣化过程，其生成以碳硫硅钙石为代表的多种侵蚀产物直接破坏水泥基材料的结构完整性。传统防控方法在低温条件下效果有限，尤其是低铝水泥和矿物掺合料等材料调控手段在低温环境中可能产生相反效果。针对这一挑战，本工作研究了一种基于电迁移原理的预防性防控技术，旨在从源头阻止 SO_4^{2-} 向混凝土内部渗透。通过热重分析、X 射线衍射分析、衰减全反射傅里叶变换红外光谱分析和扫描电子显微镜–能量散射光谱仪分析(SEM–EDS)等微观表征方法，结合电阻率测试和孔隙结构分析，系统评估了该技术的防护效果及作用机理。研究表明，施加 2.0 V 电压可显著抑制硫酸盐向材料内部渗透，使试件表层 SO_3 含量降低 38.2%，同时促进孔隙结构致密化，表层累积孔体积从 0.133 cm^3/g 降至 0.118 cm^3/g，阈值孔径从 101.41 nm 减小至 85 nm。SEM–EDS 分析进一步揭示，电迁移处理改变了硫酸盐在材料中的空间分布，使最大 SO_3 含量峰值从 9.89% (质量分数，下同)减少至 2.80% (降幅达 71.69%)，有效抑制了侵蚀产物的生成。这种主动的电化学防控技术为西部高寒及沿海硫酸盐富集地区的混凝土结构防护提供了有效解决方案。

关键词：低温硫酸盐侵蚀；电迁移；水泥基材料；碳硫硅钙石；防控机理
中图分类号：TU525　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0512–15
网络出版时间：2026–01–23



中国正全面实施“西部大开发”和“海洋强国”战略，推动了高速公路、铁路、水利和能源等跨区域重大基础设施建设，这对促进国家区域经济协调发展具有战略意义。然而，西部内陆及沿海地区特殊的地质气候条件和高硫酸盐环境[1]使混凝土结构持续面临侵蚀风险。硫酸盐侵蚀作为导致混凝土结构失效破坏的 4 大主要因素之一[2]，严重威胁着基础设施的长期服役性能和安全性，亟须寻求有效的防控方案。

硫酸盐侵蚀主要表现为 2 种形式：1) 传统侵蚀，由生成钙矾石、石膏等腐蚀产物或碱金属硫酸盐的物理结晶导致混凝土膨胀、开裂并剥落[3]；2) 低温环境下特有的碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(TSA)，导致混凝土直接失去力学强度，形成无胶结性的砂石混合物[4]。后者因直接分解水泥基材料中的水化硅酸钙(C-S-H)凝胶，对结构的破坏更为严重，可导致结构刚度降低和永久性损伤。

低温硫酸盐侵蚀是指混凝土在 20 ℃以下环境中发生的硫酸盐侵蚀，侵蚀过程中会生成以碳硫硅钙石为主要特征的多种侵蚀产物。在温度方面，Pipilikaki 等[5]的系统研究发现，在 5～20 ℃范围内，随着温度降低，碳硫硅钙石的生成速率逐渐增加，在 5 ℃时达到最大值。在 20 ℃条件下碳硫硅钙石仍具有热力学稳定性，但其生成动力学较慢[6]。这种温度依赖性使得低温硫酸盐侵蚀对寒冷地区的基础设施构成特殊威胁。

针对硫酸盐侵蚀，传统防控策略主要基于材料配比调整，包括：提高混凝土密实度[7–9]、调控水泥矿物组成(如降低 C_3A 含量)[10]、减少氢氧化钙含量(通过添加火山灰材料如粉煤灰、矿渣等)[11, 12]和利用溶解沉淀反应(如添加碳酸钡)[13]等。这些方法在低温硫酸盐侵蚀中效果有限。低铝水泥在常温下抗硫酸盐侵蚀效果显著，但在低温条件下反而可能加重侵蚀，促进碳硫硅钙石生成[10]。同样，某些矿物掺合料在低温环境下也可能影响水化产物的稳定性，导致抗侵蚀性能表现出较大差异[14]。这些局限性促

收稿日期：2025–03–29。　修订日期：2025–04–16。
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52178187；52478235)。
第一作者：方 正(1993—)，男，博士。
通信作者：王 冲(1972—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–03–29.　**Revised date:** 2025–04–16.
First author: FANG Zheng (1993–), male, Ph.D.
E-mail: cqufangzheng@163.com
Correspondent author: WANG Chong (1972–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: chongwang@cqu.edu.cn

使研究者探索新型防护技术。

电化学方法作为创新的防护和修复技术，在混凝土耐久性研究中展现出巨大潜力。电化学除氯技术已在处理由 Cl^-引起的钢筋混凝土腐蚀中取得显著成效[15–18]，通过在钢筋与外部电解质间施加直流电场(钢筋接负极，外部溶液接正极)，能够在 4～8 周内达到 30%～60%的除氯效率[19]。然而，硫酸盐侵蚀与氯盐侵蚀在机理上存在本质差异，直接影响电化学防控方法的应用效果。在氯盐环境中，Cl^-以可交换 Cl^-与化学结合 Cl^- 2 种形态存在：前者被水化产物物理吸附，后者则是与铝相物质反应，形成 Friedel 盐和 Kuzel 盐等稳定化合物，2 种化合物对水泥混凝土的影响有限[20]，氯盐侵蚀的主要风险在于后续钢筋失钝—腐蚀过程。施加外加电场时，游离 Cl^-易被迁移排出，电化学除氯能在较大程度上恢复结构耐久性。相比之下，低温硫酸盐侵蚀涉及与水泥水化产物的复杂化学反应，形成难溶性侵蚀产物如钙矾石、石膏等，且在低温条件下还会与 C-S-H 凝胶反应生成碳硫硅钙石，对材料结构造成不可逆的破坏。因此，传统针对游离离子的电化学除氯方法对硫酸盐侵蚀的防治效果可能受限。

尽管存在挑战，研究显示电化学技术在硫酸盐环境中仍具有可拓展潜力。Cardenas 等[21]利用电场从已遭硫酸盐侵蚀的混凝中去除部分硫酸盐，同时驱动带正电的 SiO_2 纳米颗粒向内部迁移，修复了裂缝并恢复结构强度。这一研究虽主要针对已受损混凝土的修复，但其结合离子迁移与材料引入的思路提供了新的研究方向——是否可以开发一种主动预防性的长效电化学防控方法，从根源上阻止 SO_4^{2-}进入材料，从而避免侵蚀的发生。此外，与传统材料调控方法在低温条件下效果受限不同，电迁移技术的防护机制不依赖于水泥基材料的水化反应，而是通过外加电场直接驱动离子迁移，因此在低温环境下仍能保持高效的防控能力。

基于上述背景，本工作研究了一种针对低温硫酸盐侵蚀的持续性电迁移防控方法。与现有侧重于受损后修复的电化学技术不同，该方法在服役早期施加与 SO_4^{2-}扩散方向相反的直流电场，抑制 SO_4^{2-}向材料内部传输，从而减弱后续侵蚀反应。为验证其长期效果，本工作以掺石灰石粉的水泥基材料为对象，开展了为期 175 d 的低温硫酸盐侵蚀试验，系统分析了电迁移作用下材料的性能演变规律与作用机理。主要研究目标包括：1) 探明电迁移作用下水泥基材料抵抗低温硫酸盐侵蚀的宏观性能与微观结构变化规律；2) 揭示电场作用对材料内部 SO_4^{2-}迁移规律和侵蚀产物形成的影响；3) 阐明电迁移抑制低温硫酸盐侵蚀的微观作用机制。电迁移防控方法适用于西部高寒地区与沿海工程中易受硫酸盐侵蚀的混凝土结构。不同于传统材料配比调控措施，该方法通过外加电场主动阻断 SO_4^{2-}渗透，可为已建成结构提供预防性的防控方案。

1　实验

1.1　原材料

实验所用水泥为抚顺水泥股份有限公司生产的 P·I 型 42.5 级硅酸盐水泥，其性能指标符合国家标准《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)[22]要求。水泥密度为 3.11 g/cm^3，比表面积为 356 m^2/kg。实验中使用比表面积为 266 m^2/kg (400 目)的石灰石粉(四川贡嘎雪新材料股份有限公司)。原材料化学组成见表 1。水泥和石灰石粉的矿物组成经 X 射线衍射(XRD)分析(图 1)和 Rietveld 精修确定，水泥中主要包括 C_3S (63.4%)、C_2S (12.9%)、C_3A (6.5%)和 C_4AF (7.4%)，石灰石粉主要由高纯度方解石组成(纯度＞98%)。水泥的物理性能指标列于表 2，满足《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007)的技术要求。侵蚀溶液采用工业级无水 Na_2SO_4 (纯度均≥99%，潍坊鼎海化工科技有限公司)配制。

1.2　方法

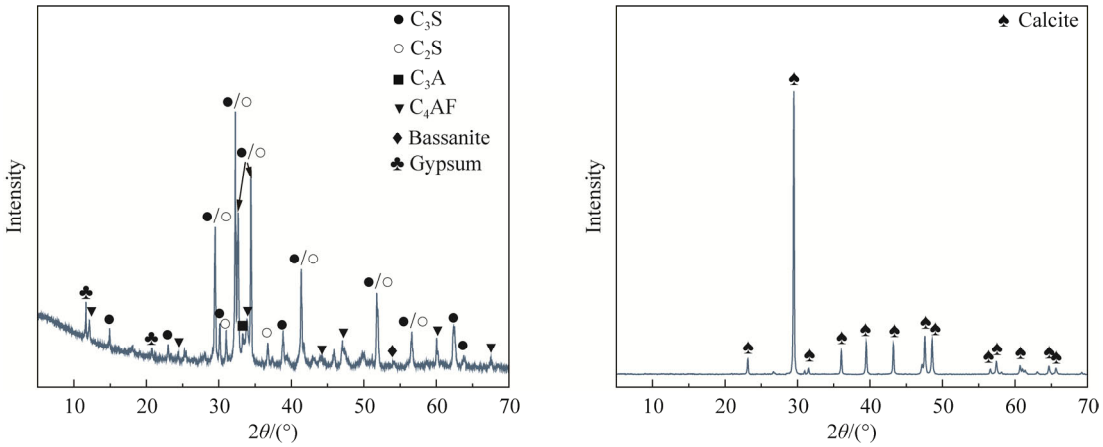
1.2.1　试件制备　　含石灰石粉的水泥基材料在低温硫酸盐侵蚀条件下更易产生严重劣化，尤其是更易生成碳硫硅钙石[23]，因此，为了加快侵蚀速度并有效验证电迁移防控方法的可行性，本研究采用石灰石粉掺量(质量分数) 30%、水胶比(质量比) 0.40 的水泥净浆试件。为模拟实际钢筋混凝土结构，本研究在试件中心预埋直径 5 mm 的不锈钢棒，并作为反向电迁移的阴极。试件成型完毕后采用塑料薄膜覆盖，静置 1 d 后拆模，并转入标准养护室[温度

表 1　原料的化学组成

Table 1　Chemical composition of raw materials　　*w*/%

Material	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI
Cement	20.56	3.29	5.08	63.46	2.30	2.15	0.60	0.26	2.12
Limestone powder	0.14	0.07	0.10	54.77	1.66	0.11	0.07	0.03	43.04

w is mass fraction.



(a) P·I 42.5-grade Portland cement (b) Limestone powder

图 1 原材料 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of raw materials

表 2 P·I 型 42.5 级硅酸盐水泥的物理性能

Table 2 Physical properties of type P·I 42.5 Portland cement

Specific surface area/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
	Initial setting	Final setting	3 d	28 d	3 d	28 d
356	123	186	6.0	8.5	28.0	50.8

(20±2) ℃，相对湿度≥95%]养护至 28 d，随后进行下一步实验。

1.2.2 电迁移防控方法与装置 本研究提出了一种电迁移防控低温硫酸盐侵蚀的方法。由于 SO_4^{2-} 易与水化产物形成侵蚀物质，本研究采用长期施加反向电场的预防性策略，持续阻止 SO_4^{2-} 进入材料内部。

图 2 展示了电迁移防控装置的示意图。该装置主要由电源系统、电极系统和电解质组成。电源系统采用直流电源，电极系统由外置钛网阳极和埋设于试件内部的不锈钢棒阴极组成，试件作为电解质，在两极之间构成电化学回路。

电迁移过程通过施加电场，在钛网(阳极)和试件之间形成电化学路径，抑制 SO_4^{2-} 从外部溶液向试件内部迁移。为保证体系长期运行的电化学稳定性，本研究选用抗腐蚀性能优异的钛网作为阳极，可减轻极化效应；阴极则采用不锈钢，其在强碱性环境中同样保持良好稳定性。侵蚀环境采用 5%质量浓度的 Na_2SO_4 溶液(33.8 g/L，对应 SO_4^{2-} 浓度)作为外部介质，每 7 d 更换一次，以保持溶液浓度稳定，避免因硫酸盐逐渐消耗而减缓侵蚀速率。整个实验过程均在低温箱中进行，温度设置为 5 ℃，这也是关于低温硫酸盐侵蚀研究中常用的试验温度，可加速如碳硫硅钙石等侵蚀产物的形成[5]。为探究电场强度对硫酸盐侵蚀防控效果的影响，设置了 2 组不同电压参数：1.0 V (EF1 组)和 2.0 V (EF2 组)。

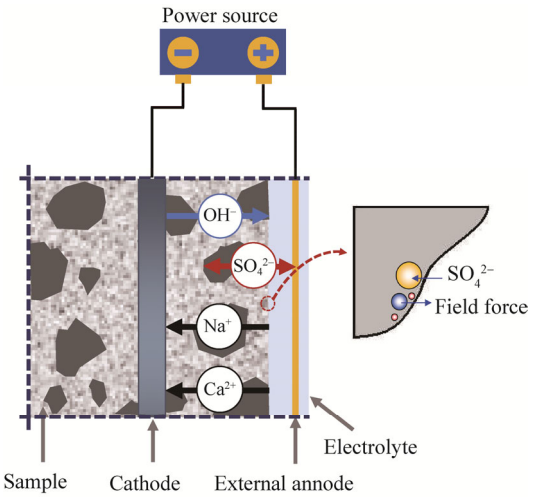


图 2 电迁移防控装置

Fig. 2 Electro-migration control device

1.2.3 全浸泡试验 为评估电迁移技术对低温硫酸盐侵蚀的防护效果，设计了全浸泡试验(Sulfate 组)方案作为对比。试验采用典型的硫酸盐侵蚀溶液：Na_2SO_4。溶液按 33.8 g/L 的 SO_4^{2-} 浓度配制，这一浓度的选择既考虑了加速试验的需求，符合多数国家标准试验中选择的硫酸盐溶液浓度[24, 25]。浸泡试验温度为(5±2) ℃，侵蚀溶液每 7 d 更换一次。此外，设置水养护组(Water)作为对照基准。

1.3　测试方法

1.3.1　电阻率测试　　采用双电极法测试不同侵蚀龄期下水泥基材料试件的电阻率演化，如图 3 所示。测试电极为一组金属板，置于试件两端。为保证良好的电接触并确保电流分布均匀，在试件与电极之间放置浸润饱和氢氧化钙溶液的海绵作为导电介质，并采用夹具固定。

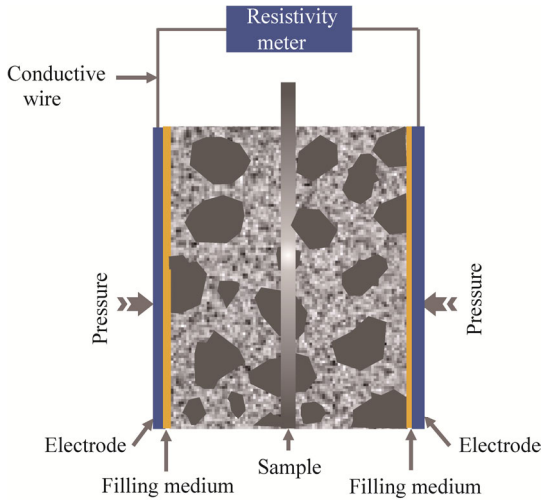


图 3　试件电阻率测试

Fig. 3　Electrical resistivity testing of specimens

电阻率是一种与试件几何形状及电极配置无关的材料属性。在本研究中，电阻率通过电阻测试确定，并对其进行几何修正。对于双电极法，电阻率和电阻之间的关系如式(1)所示。

$$\rho = R\cdot\frac{A}{L} \tag{1}$$

式中：ρ 为电阻率，Ω·m；R 为测得的电阻值，Ω；A 为试件横截面积，m^2；L 为试件长度，m。需要注意的是，水泥基材料的电阻率受饱和度[26]及温度[27]的影响。本研究中的试件均为饱水状态，为了快速测试防止由于水分蒸发导致的饱和度变化及温度变化，试件在从低温设备中拿出后，立即开始测试，结果取 3 个试件的平均值。

选用青岛理工大学开发的高频交流电法测量仪(DRB-Z1)测试水泥基材料的电阻率。测试时施加频率为(1000±50) Hz、电压幅值为(1.0±0.1) V 的交流电压，在 1 min 内即可完成电阻率读数。这种方法在 Cl^- 渗透性能研究中与快速氯离子渗透法和电通量法的测试结果规律一致，证实了其在水泥基材料电化学行为测试中的适用性[28]。

1.3.2　pH 测试　　每次更换侵蚀液后，将溶液密封并在(20±2) ℃条件下静置 24 h 以稳定温度，随后采用经标准缓冲溶液(pH=4.00、6.86 和 9.18)校准的 pH 计(REX PHS-3C)进行测试。

1.3.3　X 射线荧光光谱(XRF)　　试验结束后，对试件进行分层取样分析，从表面开始以每隔 5 mm 的间距进行平行切割，共获取 4 个不同深度的样品(分别为 0～5、5～10、10～15 mm 和 15～20 mm)。在采用异丙醇置换法终止水化反应后，利用 XRF 技术测定试样中各氧化物的含量。使用 PANalytical 公司生产的 Epsilon 1 型 X 射线荧光光谱仪。然而，由于 XRF 技术无法直接测定轻元素(如碳和氢)的含量，采用热重分析(TG–DTG)方法测定 CO_2 和 H_2O 含量，并用于校正 XRF 测试结果。

1.3.4　TG–DTG　　采用 SDT 650 同步热分析仪，氮气保护，流速 50 ml/min。样品质量(10.0±0.1) mg，升温速率 10 ℃/min，温度范围 40～1000 ℃。在测试前，将干燥后的样品磨细至可通过 75 μm 的方孔筛。通过 DTG 曲线区分各物相的质量损失区间，计算结合水(BW)含量(w_{BW})、氢氧化钙(CH)含量(w_{CH})及碳酸钙(Cc)含量(w_{Cc})，其中 w_{BW} 的计算选择为 40 ℃和 550 ℃之间的试样质量差[29]，而氢氧化钙和碳酸钙的计算结果归一至 550 ℃时试件的干质量，具体计算公式如式(2)～式(4)所示。

$$w_{BW} = \left(\frac{m_{40\,℃} - m_{550\,℃}}{m_{550\,℃}}\right)\times 100\% \tag{2}$$

$$w_{CH} = \left(\frac{\Delta w_{CH}\times\frac{74}{18}}{100 - w_{BW}}\right)\times 100\% \tag{3}$$

$$w_{Cc} = \left(\frac{\Delta w_{Cc}\times\frac{100}{44}}{100 - w_{BW}}\right)\times 100\% \tag{4}$$

式中：$m_{40℃}$ 为 40 ℃时试样的质量，mg；$m_{550℃}$ 为 550 ℃时试样的质量，mg；Δw_{CH} 为氢氧化钙分解阶段的质量损失分数，%；Δw_{Cc} 为碳酸钙分解阶段的质量损失分数，%。

1.3.5　XRD 分析　　XRD 测试同样采用干燥磨细后的样品。采用外标法进行 XRD 定量分析。在外标法中，使用 α-Al_2O_3 (99.99% 纯度，阿拉丁公司)作为外标物质进行量化。XRD 数据采集在 PANalytical X'Pert Powder 衍射仪上进行，使用 Cu $K_{\alpha 1}$ 射线源(λ=1.5406 Å)，工作条件为 40 kV 和 40 mA。采用步进式扫描模式，2θ 扫描范围 5°～70°，步长 2θ=0.013°。利用 X'Pert HighScore Plus 软件中的 Rietveld 算法进行物相精修，从而对水化产物和侵蚀产物进行定量分析。

1.3.6 傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)

ATR-FTIR 分析采用 Nicolet iS 5 光谱仪(Thermo Fisher Scientific, USA)进行。采用配备金刚石晶体的 ATR 附件进行测试。ATR-FTIR 测试的光谱范围为 400～4000 cm^{-1}，分辨为 2 cm^{-1}，累积 32 次扫描以提高信噪比。

1.3.7 孔结构测试 本研究采用压汞法(MIP)测试侵蚀过程中的孔隙结构变化，在 MIP 试验中，进汞压力范围为 1.6 kPa～414 MPa，根据 Washburn 公式[30]，通过调整进汞压力，可测孔径范围为 3 nm～400 μm。汞的表面张力和接触角分别假设为 0.485 N/m 和 130°。根据 MIP 试验结果，采用切线法确定试样的阈值孔径[31, 32]。

1.3.8 扫描电子显微镜(SEM) 采用配有能量色散 X 射线光谱仪(EDX)的扫描电子显微镜(SEM–EDS，Phenom Nano)来监测水化产物及侵蚀产物的演变过程。测试中的加速电压为 15 kV，电流为 1.0 nA，工作距离为(10.0±0.1) mm。SEM 测试前，将干燥后的试样切片置于环氧树脂(EpoFix Kit，Struers 公司)中真空镶嵌。树脂固化 1 d 后脱模，采用 1200 目碳化硅砂纸粗抛，再依次用粒径 9、3 μm 和 1 μm 的金刚石悬浮液精抛，抛光过程中采用矿物油作冷却剂。为防止测试中产生电荷效应，试样表面喷涂约 15 nm 厚的碳层。在测试中，使用背散射电子(BSE)模式观察抛光后的试样，并通过 EDS 面扫得到侵蚀试样的化学成分剖面图，面扫区域大小约为 995 μm×916 μm (放大倍数为 300 倍)。面扫过程中，每个 EDS 谱的实时时间为 128 μs，循环 15 次。

2 结果与讨论

2.1 电迁移过程中试件宏观性能演化

2.1.1 外观变化 如图 4 所示，Sulfate 组试件在不同暴露龄期内表现出显著的劣化特征。随着侵蚀龄期的延长，试件表面的劣化现象逐渐加剧。具体表现为，在第 84 d 时试件表面出现微裂纹，140 d 时裂纹扩展并伴随着表面剥落及泥化物质的出现，至 175 d 时试件表面已出现严重的开裂和剥落。这些现象表明，试件经历了典型的低温硫酸盐侵蚀过程，具体表现为膨胀开裂、表面剥落，最终发生泥化软化。在相同条件下，经过电迁移处理的试件表现出较好的外观完整性。特别是在 140 d 和 175 d 时，EF2 组电迁移处理相较于 EF1 组表现出更为显著的防护效果。175 d 时，EF2 组试件仅在表面出现微裂纹，而 EF1 组试件的裂纹则相对更加明显，这表明较高的电压更有效地抑制了低温硫酸盐侵蚀所导致的劣化。

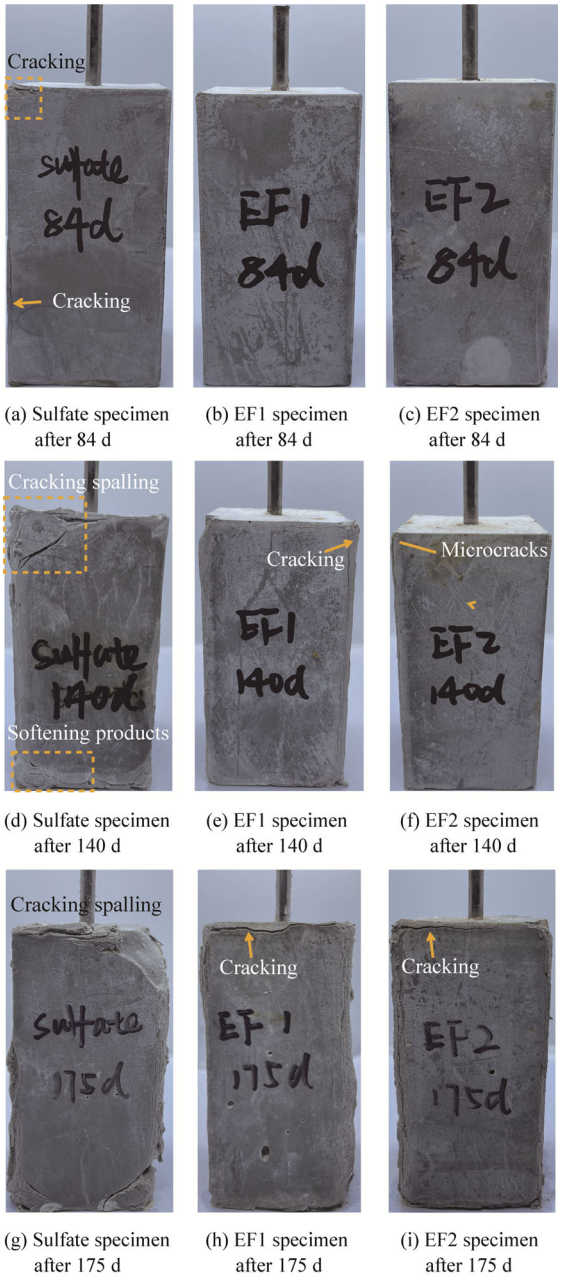


图 4 不同侵蚀龄期试件的外观形貌演变

Fig. 4 Evolution of the appearance of specimens at different degradation ages

2.1.2 侵蚀液 pH 值 试验中每 7 d 更换一次外部硫酸盐溶液，并监测其 pH 值变化，结果如图 5 所示。各处理方式下，7 d 后溶液 pH 值均显著高于初始值(pH 值 =7.76)，主要归因于水泥基材料中碱性物质的溶出。Sulfate 组中溶液 pH 值升高最为显著，平均值达 11.68。相比之下，EF1 和 EF2 电迁移处理组 pH 值升高幅度较小，分别为 11.25 和 10.91。在

电迁移处理中，阳极反应产生的 H^+降低了外部溶液的 pH 值，而阴极反应产生的 OH^-则一定程度上中和了这种酸化作用。周期性更换侵蚀液下，阳极产生的 H^+未造成明显酸性侵蚀，外部溶液始终保持碱性。

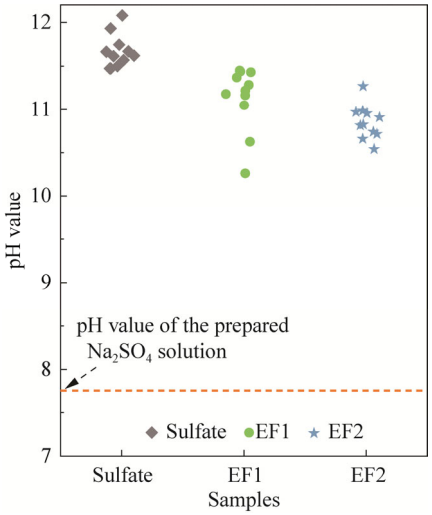


图 5　Na_2SO_4 溶液浸泡和电迁移处理 7 d 后外部硫酸盐溶液的 pH 值

Fig. 5　pH value of the external sulfate solution after 7 d of immersing and electro-migration treatment in Na_2SO_4 solution

2.1.3　试件电阻率演化　　图 6 所示的电阻率演变数据进一步支持了上述观察。Sulfate 组试件在前 60 d 内电阻率迅速上升，从初始约 13.20 Ω·m 增至 34.88 Ω·m。这一显著增长主要是由于 SO_4^{2-}与水泥水化产物反应生成的石膏、钙矾石等物质填充孔隙，从而短期内提高了试件的致密度，这种现象在硫酸盐侵蚀研究中也常被观察到[33]。随着侵蚀持续，试件表面开始出现裂缝，导致电阻率在 140 d 后增长趋缓并逐渐下降。在 175 d 时试件电阻率降至 18.63 Ω·m。此时试件裂缝扩展明显，并生成了泥化产物。电迁移处理组中，EF1 和 EF2 组试件前 100 d 内电阻率增加相对缓慢，分别增至 33.87 Ω·m 和 34.02 Ω·m。特别是 EF2 组试件在整个试验过程中电阻率保持相对稳定，波动范围较小。相较之下，EF1 组在 140 d 后电阻率出现下降，到 175 d 时降至 24.99 Ω·m，这与试件表面逐渐出现的裂缝有关。Water 组试件则表现出持续的电阻率增长，从初始的 13.20 Ω·m 逐渐增加到 175 d 时的 41.57 Ω·m，主要归因于水泥持续水化反应。

对比 175 d 时各组试件的电阻率，可初步评估不同处理方式的效果。2.0 V 电迁移处理的试件保持了最高的电阻率水平，表明电场在抗低温硫酸盐侵蚀方面具有明显作用。然而，EF2 组试件在 175 d 时因边缘出现局部细微开裂，电阻率略有下降，但整体仍显著高于其他处理组，未明显影响其抗低温硫酸盐侵蚀的总体性能表现。

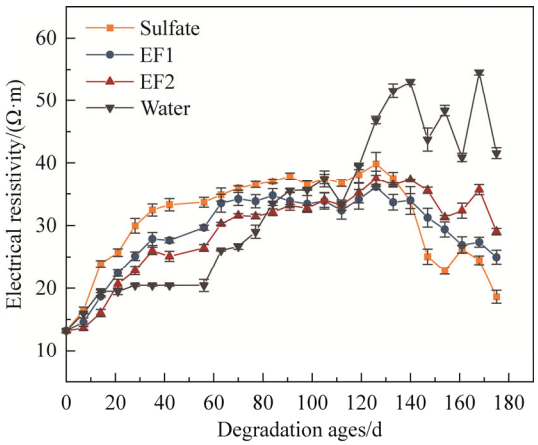


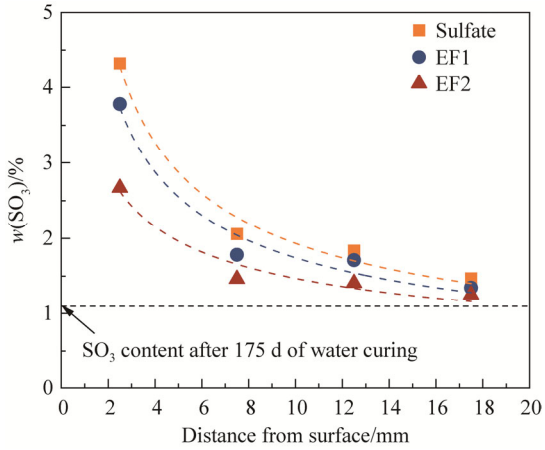
图 6　不同侵蚀龄期试件的电阻率演变

Fig. 6　Evolution of electrical resistivity of specimens at different degradation ages

2.1.4　试件 SO_3 含量分布　　图 7 展示了经过 175 d 试验后，不同处理方式试件在各深度处的 SO_3 含量分布(质量分数)。所有试件均表现出从表面到内部 SO_3 含量逐渐降低的趋势，反映出硫酸盐从外部向内部逐步渗透的过程。在表层 0～5 mm 处，Sulfate 组试件的 SO_3 含量最高，达到了 4.32%，而 EF1 和 EF2 电迁移组试件的 SO_3 含量则分别为 3.78%和 2.67%。其中，EF2 组试件表层的 SO_3 含量较 Sulfate 组降低了 38.2%，说明电迁移处理显著抑制了硫酸盐的渗透，高电压条件下的防护效果更为显著。EF2 组除表层外，其他深度 SO_3 含量均接近 Water 组试件(1.10%)，表明 EF2 组在 175 d 试验周期内有效阻止了硫酸盐的渗透。

2.2　电迁移过程中试件水化产物及侵蚀产物演化

2.2.1　热重分析　　图 8 显示了试件在 175 d 硫酸盐侵蚀后的 TG-DTG 曲线。在 0～5 mm 深度，Sulfate 组的 DTG 曲线在 100～150 ℃区间峰值面积最大，该区间对应钙矾石和 C-S-H 的脱水。相比之下，EF2 组在该区间 DTG 峰面积最小，表明电迁移处理可有效抑制钙矾石的生成。对于 CH 的分解峰(约 450 ℃)，Sulfate 组表层试件显示出显著的氢氧化钙含量降低，反映出硫酸盐侵蚀对氢氧化钙的消耗效应；而 EF1 和 EF2 组试件 CH 含量降低程度较小，说明电迁移有效减缓了硫酸盐侵蚀对 CH 的消耗。此外，所有试件在 700～800 ℃范围内均出现了碳酸钙的分解峰，这一峰值主要归因于试件原始掺入的石灰石粉。



$w(SO_3)$ is mass fraction of SO_3.

图 7　在侵蚀 175 d 后距表层不同深度处的 SO_3 含量

Fig. 7　SO_3 content at different depths from the surface after 175 d of degradation

图 9 展示了不同深度试件中 w_{CH} 和 w_{BW} 的定量分析结果。在 0～5 mm 处，Sulfate 组试件的 w_{CH} 最低，仅为 9.27%，而 EF1 和 EF2 组试件的 w_{CH} 分别为 10.68%和 12.9%。由于表层 CH 的消耗主要由 SO_4^{2-}与之发生反应引起，该结果表明电迁移显著抑制了表层 CH 的反应。在 5～10 mm 处，Sulfate 组试件的 CH 含量仍最低，而 EF2 组试件的 CH 含量已接近 Water 组 175 d 试件的水平。在 10～20 mm 区域，Sulfate 组试件的 CH 含量逐渐增加，而 EF1 组和 EF2 组试件中的 CH 含量却逐渐降低，这表明电迁移处理影响了不同深度的水化反应过程。

表层试件 BW 因钙矾石(含 32 个结晶水)等侵蚀产物形成而增加，随深度增加逐渐减少。在 EF1 组和 EF2 组试件的 10～20 mm 处，BW 接近于 Water 组 175 d 的试件。在该深度范围内，尽管电迁移处理组的 CH 含量低于 Water 组试件，但 BW 相近。对 40～550 ℃范围内的质量损失分析，DTG 曲线显示 EF1 组和 EF2 组试件在 10～20 mm 深度的 100～150 ℃分解峰(对应钙矾石)与 Water 组试件差异较小。结合近似的 BW 含量、较低的 CH 含量及相似的钙矾石含量，可推测电迁移过程中，靠近阴极区域的试件中生成了更多的 C-S-H 凝胶。

2.2.2　XRD 分析　图 10 展示了经过 175 d 侵蚀后不同深度试样的 XRD 谱。在 0～5 mm 深度，Sulfate 组试件的钙矾石衍射峰强度最高。相比之下，经过电迁移处理的 EF1 组和 EF2 组试件的钙矾石衍射峰强度明显降低，尤其是 EF2 组，表明电迁移处理显著抑制了钙矾石侵蚀产物的生成。此外，所有试件的表层均出现了石膏的衍射峰；而在 10～15 mm 深度，仅 Sulfate 组试件仍有明显的石膏峰，表明硫酸盐侵蚀已明显向深层扩展。

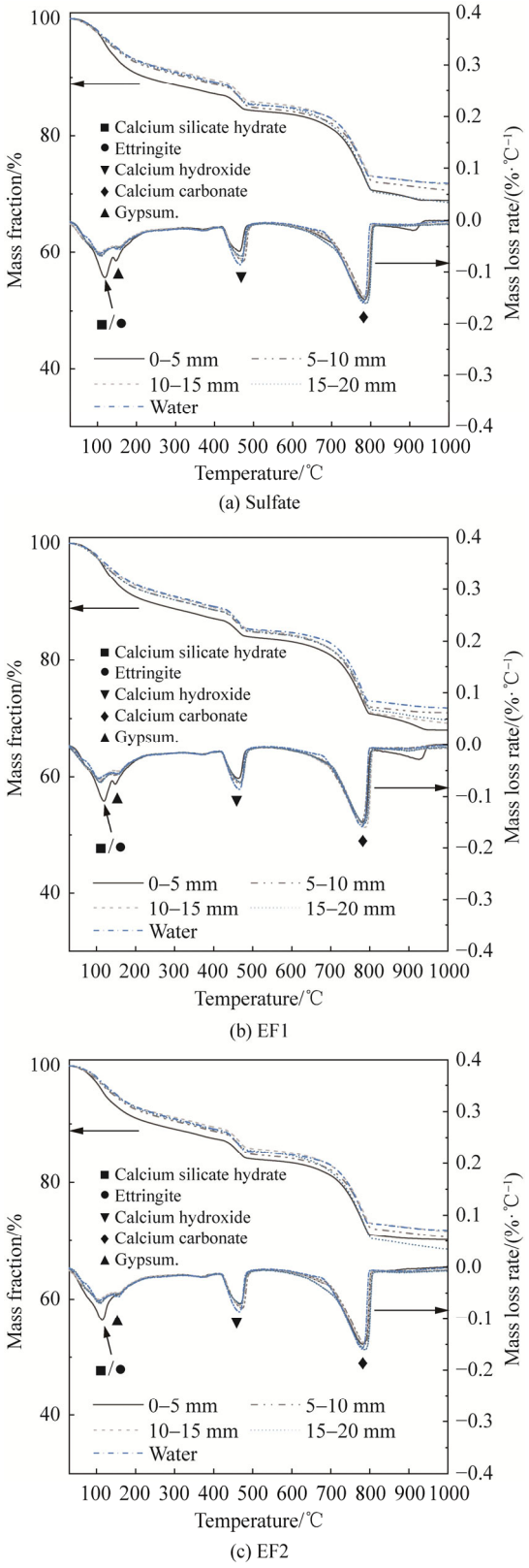
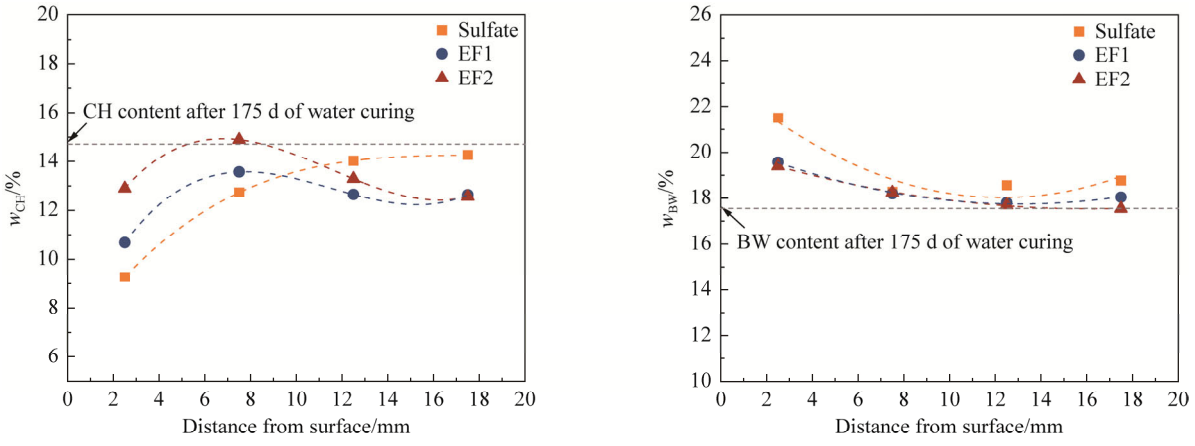


图 8　在侵蚀 175 d 后各试件距表层不同深度处的 TG–DTG 曲线

Fig. 8　TG–DTG curves at different depths from the surface of each specimen after 175 d of degradation

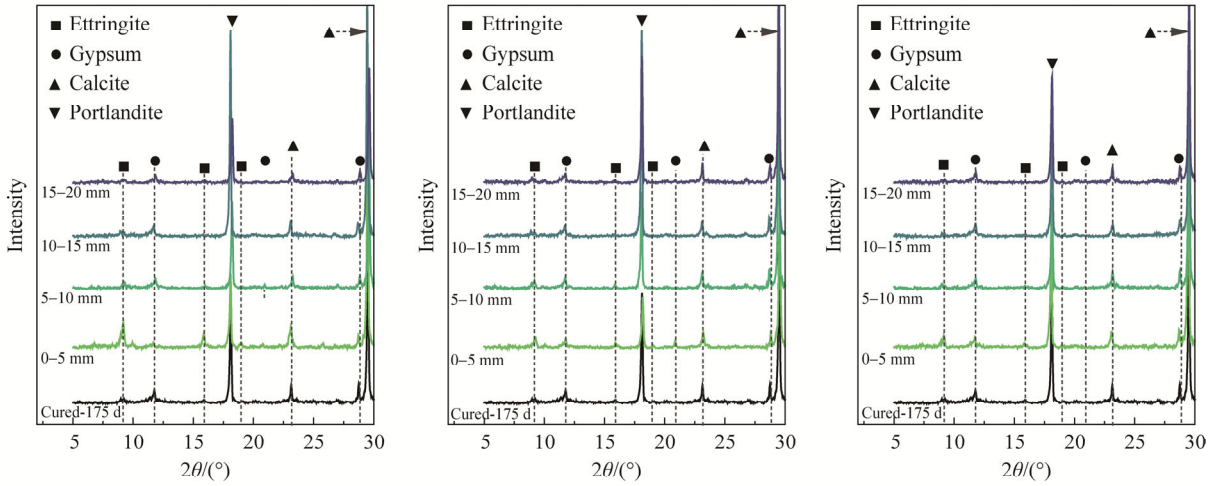


(a) Calcium hydroxide　　(b) Bound water

w_{CH} is mass fraction of portlandite; w_{BW} is mass fraction of bound water.

图 9　在侵蚀 175 d 后各试件距表层不同深度处的 CH 和 BW 含量

Fig. 9　CH and BW content at different depths from the surface after 175 d of degradation



(a) Sulfate　　(b) EF1　　(c) EF2

图 10　在侵蚀 175 d 后各试件距表层不同深度处的 XRD 谱

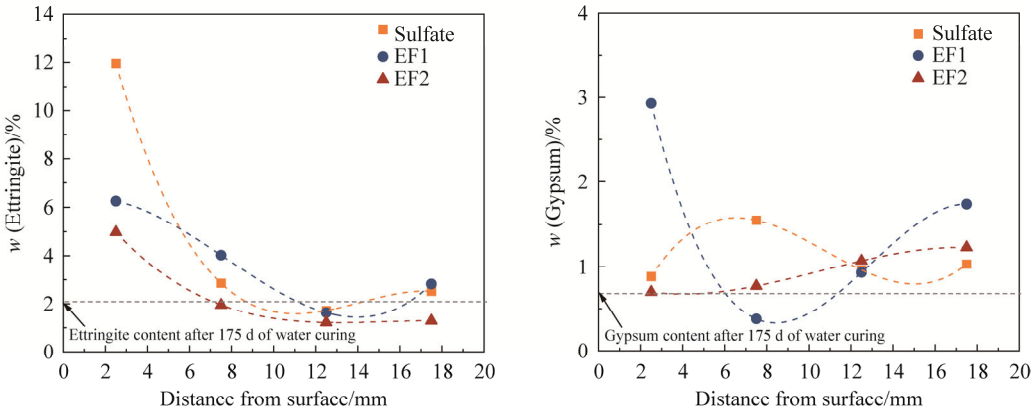
Fig. 10　XRD patterns at different depths from the surface of each specimen after 175 d of degradation

为了进一步量化钙矾石和石膏在不同深度的含量，采用 Rietveld 精修的外标法对 XRD 结果进行物相定量分析，图 11 展示了各试件在不同深度处的钙矾石和石膏的质量分数演变。表层 0～5 mm 处，Sulfate 组钙矾石含量最高(11.95%)，显著高于 Water 组(2.09%)。电迁移处理的 EF1 组和 EF2 组试件钙矾石含量分别为 6.25%和 4.98%，显著低于 Sulfate 组，特别是 EF2 组相较于 Sulfate 组，钙矾石含量降低了 58.3%。

随着深度增加，3 组试件的钙矾石含量均下降，但电迁移处理组试件下降更快，EF2 组在 5～10 mm 深度的钙矾石含量已接近 Water 组试件，表明电迁移有效降低了硫酸盐渗透深度，从而抑制了钙矾石的侵蚀反应。

石膏含量分析也显示出差异。在 0～5 mm 深度，EF1 组的石膏含量为 2.93%，高于 Sulfate 组的 0.88%和 EF2 组的 0.70%。然而，EF1 组的钙矾石含量低于 Sulfate 组，这是由于电迁移过程中孔隙溶液中 Al^{3+}向阴极迁移，导致表层区域 Al^{3+}含量降低，从而促使侵蚀产物优先形成石膏而非钙矾石。EF2 组在各深度的石膏含量接近或低于 Water 组，进一步证实其在防控低温硫酸盐侵蚀方面的作用。Sulfate 组的石膏含量在 5～10 mm 深度处出现了峰值(1.55%)，这可能代表了该区域试件处于侵蚀的早期阶段，侵蚀产物以石膏为主。

2.2.3　ATR–FTIR 分析　　图 12 展示了 175 d 后不同处理方式下不同深度试件的 ATR–FTIR 光谱。所有试件的 ATR–FTIR 谱均观察到典型水泥基材料特征吸收峰，包括 C-S-H 凝胶的 Si—O 伸缩振动峰(970 cm^{-1})、钙矾石的 S—O 伸缩振动峰(1120 cm^{-1})、方解石的 C—O 伸缩振动峰(1420 cm^{-1})及氢氧化钙的 O—H 伸缩振动峰(3640 cm^{-1})。

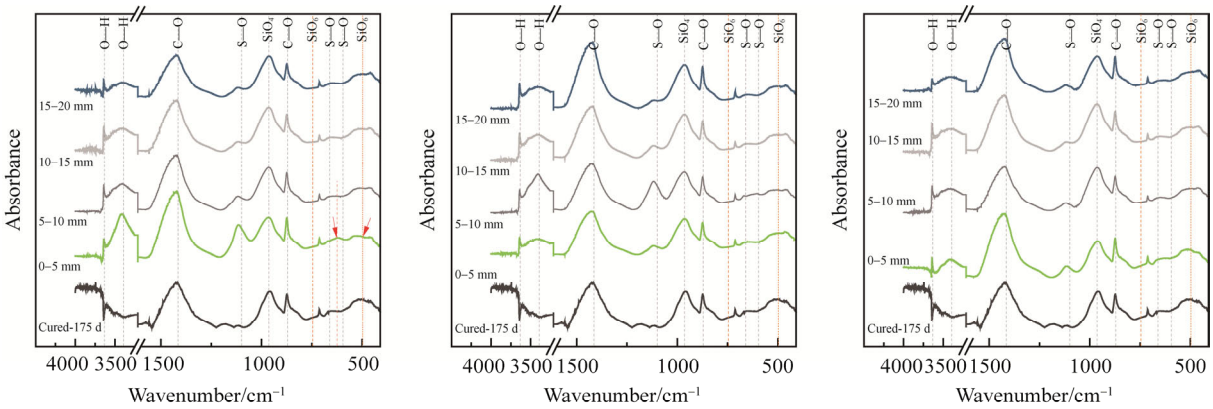


(a) Ettringite (b) Gypsum

w(Ettringite) is mass fraction of ettringite; *w*(Gypsum) is mass fraction of Gypsum.

图 11 在侵蚀 175 d 后不同深度处的钙矾石和石膏含量

Fig. 11 Ettringite and gypsum content at different depths after 175 d of degradation



(a) Sulfate (b) EF1 (c) EF2

图 12 在侵蚀 175 d 后各试件距表层不同深度处的 ATR–FTIR 光谱

Fig. 12 ATR–FTIR spectra at different depths from the surface of each specimen after 175 d of degradation

Sulfate 组表层钙矾石特征峰(1120 cm^{-1})显著增强，而 CH 特征峰(3640 cm^{-1})明显减弱，进一步确认了钙矾石大量生成和 CH 显著消耗。随着深度增加，这些变化减弱，至 15～20 mm 深度的光谱与 Water 组基本一致，暗示侵蚀影响深度约为 15 mm。

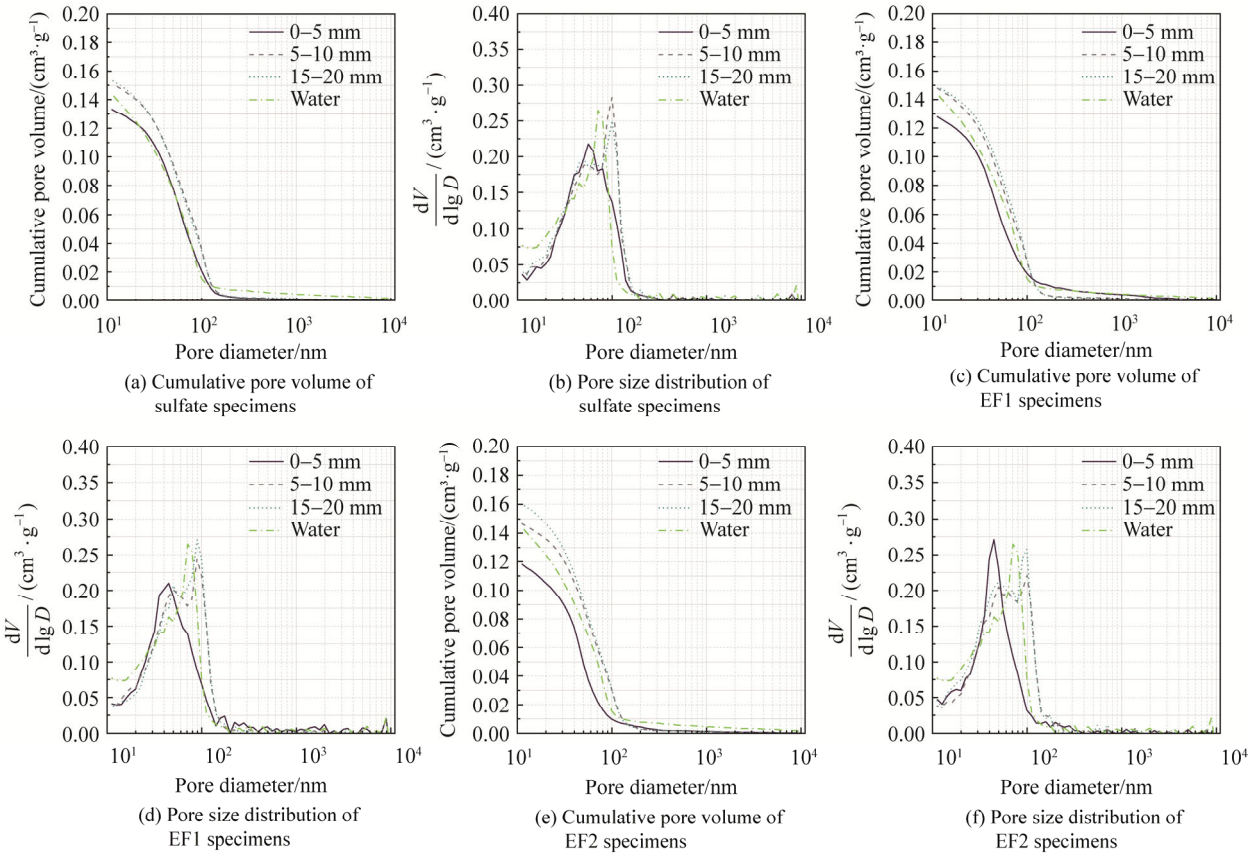
相比之下，EF1 和 EF2 组表现出不同的光谱特征。在表层，钙矾石特征峰增强幅度显著减小，远低于 Sulfate 组，进一步证实电迁移抑制了侵蚀产物生成；CH 特征峰的降低程度也明显减小，显示电迁移有效延缓了 CH 的消耗。尤其是 EF2 组，各深度的光谱变化最小，10～15 mm 深度的光谱与 Water 组试件一致。

此外，Sulfate 组在表层的 C-S-H 凝胶特征峰(970 cm^{-1})强度略有降低，这是由于低温硫酸盐侵蚀引起部分 C-S-H 凝胶分解。在 Sulfate 组 0～5 mm 深度试件中，于 625 cm^{-1} 附近观察到特征吸收峰，而其他试件未出现此特征峰。该吸收峰类似于 Sotiriadis 等[34]报道的 640 cm^{-1} 附近 $Si(OH)_6^{2-}$ 基团振动峰，表明 Sulfate 组表层试件可能已生成少量碳硫硅钙石。此外，在 500 cm^{-1} 附近的较弱振动峰在其他试件中则更趋向低波数区域。

2.3 电迁移过程中试件微观结构演化

2.3.1 MIP 分析 图 13 展示了 175 d 后试件在不同深度的累积进汞曲线和孔径分布。Sulfate 组表层(0～5 mm)累积孔体积较 Water 组降低约 7.6% (从 0.144 cm^3/g 降至 0.133 cm^3/g)，这是侵蚀产物填充孔隙所致。EF1 组表层的累积孔体积为 0.128 cm^3/g，略低于 Sulfate 组；EF2 组表层孔体积降至 0.118 cm^3/g，表明电迁移处理促进试件表层孔结构致密化。在孔径分布中，EF1 组和 EF2 组表层的孔径峰值约为 44 nm，且孔径大于 100 nm 的孔隙比例明显低于 Sulfate 组，表明毛细孔隙和裂纹的生成受到有效抑制。

图 14 显示了不同孔径范围的孔体积。Sulfate 组 0～5 mm 区域内试件 10～100 nm 的孔体积较 Water 组减少 0.020 cm^3/g，大于 100 nm 的孔隙比例



Note: v is pore volume; D is pore diameter.

图 13　侵蚀 175 d 后各试件不同深度的累积进汞曲线与孔径分布曲线

Fig. 13　Cumulative mercury intrusion curves and pore size distribution curves of samples at different depths from the surface of each specimen after 175 d of degradation

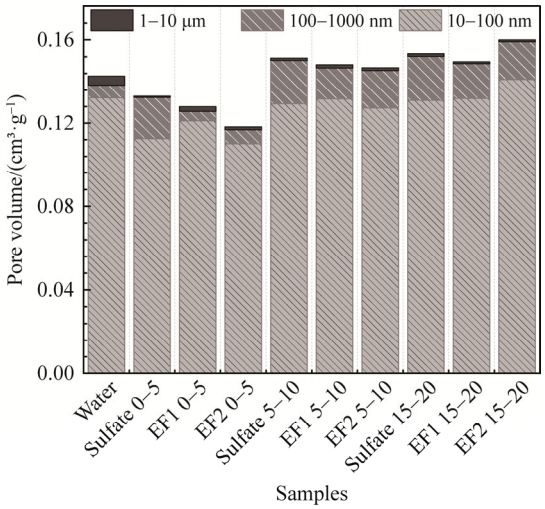


图 14　在侵蚀 175 d 后不同孔径范围的孔体积分布

Fig. 14　Pore volume distribution within different pore size ranges after 175 d of degradation

增至 26.8%，增幅为 55.8%，表明侵蚀导致试件形成微裂纹，使得毛细孔体积增大。EF1 组表层(0～5 mm)区域内试件 10～100 nm 孔径范围的孔体积有所增加，而孔径>100 nm 的孔隙比例较 Sulfate 组降低，表明其侵蚀尚处于较早阶段，孔结构劣化程度相对较轻。相比之下，EF2 组表层 0～5 mm 范围内的试件，各孔径范围的孔隙体积均低于 1.0V 处理组和 Sulfate 组，显示出其侵蚀程度较低。

随着深度增加，在 5～10 mm 范围内，3 组试件 100 nm 以下的孔体积接近，但电迁移处理组>100 nm 的孔体积低于 Sulfate 组。Sulfate 组试件中侵蚀产物持续积累产生的膨胀应力已导致微裂纹形成，从而增大了 100～1000 nm 范围的孔隙。在 15～20 mm 位置，3 组试件孔体积均高于 Water 组，表现为毛细孔增加。Sulfate 组在此深度的毛细孔增加源于侵蚀的持续影响，同时 1～10 μm 范围的孔体积降低，这是侵蚀产物填充孔隙的结果；电迁移处理组中，该区域的 SO_3 含量和侵蚀产物生成量均较低，毛细孔增加可能与阴极析氢反应有关，气体膨胀力导致毛细孔增大[35, 36]。

图 15 展示了不同深度处试件的阈值孔径。Sulfate 组的阈值孔径在整个深度均高于 Water 组(101.41 nm)，反映了侵蚀导致的孔结构粗化。即使

在 15～20 mm 深度，阈值孔径仍远高于 Water 组。相比之下，电迁移处理组表现出不同的阈值孔径分布。在表层 0～5 mm 处，EF1 和 EF2 组的阈值孔径分别为 98 nm 和 85 nm，低于 Water 组，证实了电迁移不仅抑制侵蚀，还可能降低了表层试件的连通性。然而，电迁移处理组在深度超过 10 mm 的位置阈值孔径有所增大(约 130 nm)，这可能与长期电迁移过程中阴极的析氢反应产生气体膨胀效应有关。此外，电场作用下 Ca^{2+}的持续迁移可能导致局部 Ca^{2+}富集，从而进一步影响该区域的水化产物组成与孔结构演变。

2.3.2 SEM–EDS 分析 图 16 展示了 Sulfate 组、EF1 组和 EF2 组的试件在侵蚀 175 d 后的 BSE 照片及元素分布图。Sulfate 组试件的 BSE 图像显示其表面附近存在孔隙增大的侵蚀层。元素面扫图中，距表面约 50 μm 区域 S 元素浓度较高。Ca 元素分布相对均匀，但最外层有轻微 Ca 流失，同时还观察到了碳化层，这在硫酸盐侵蚀过程中较为常见[37]，该区域的 S 元素浓度因碳化和脱钙过程而降低。

电迁移处理组中，在 EF1 组和 EF2 组试件中同样观察到碳化层，但 Ca 元素分布较均匀，未出现明显的脱钙区域，说明电迁移有效地减缓了硫酸盐侵蚀过程中的钙元素流失。EF1 组表层仍有裂缝和孔

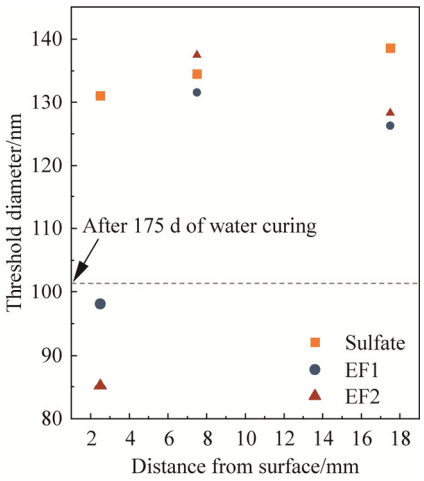


图 15 在侵蚀 175 d 后各试件不同深度的阈值孔径

Fig. 15 Threshold pore size at different depths of each specimen after 175 d of degradation

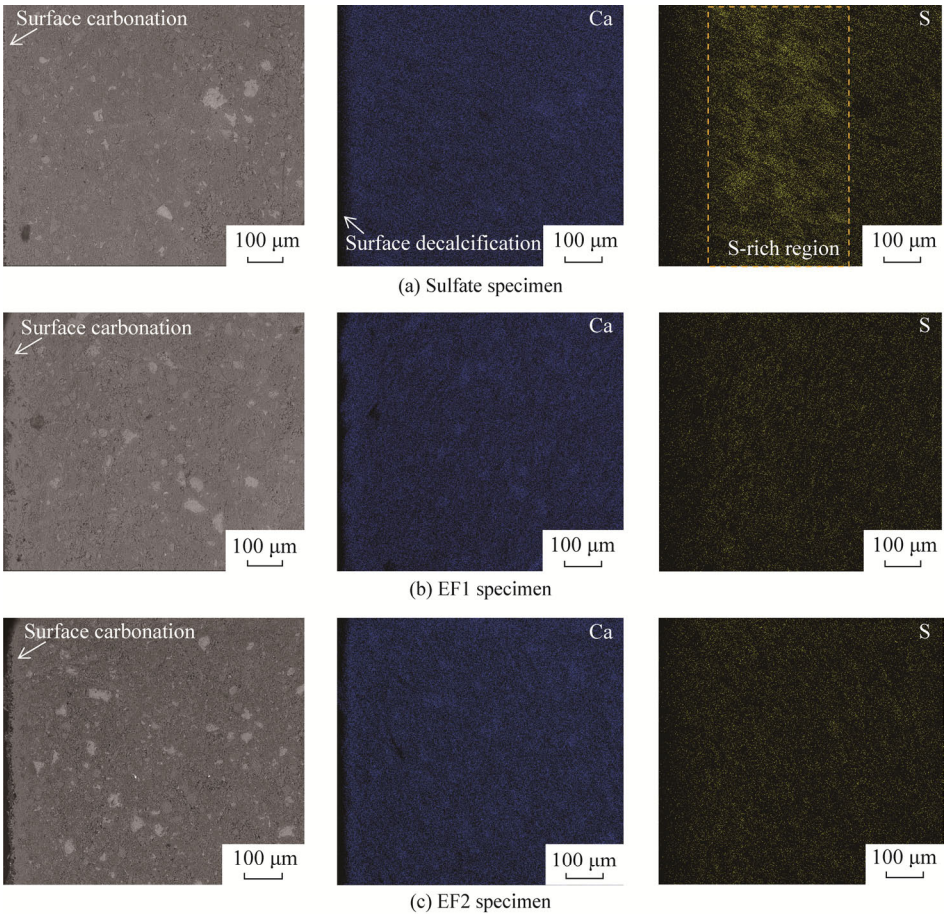


图 16 Sulfate 组、EF1 组和 EF2 组试件靠近暴露面区域的 BSE 照片及元素分布图

Fig. 16 BSE images and elemental distribution maps of the Sulfate, EF1, and EF2 group specimens near the exposed surface

洞，EF2 组试件表层更致密。元素面扫结果显示，电迁移处理组试件表层附近的 S 元素浓度显著降低。

图 17 展示了 EDS 面扫得到的不同深度 SO_3 质量分数，再次证明了电迁移处理在抑制低温硫酸盐侵蚀方面的效果。Sulfate 组试件中，硫酸盐含量峰值(9.89%，质量分数)出现在距离表面约 430 μm 的位置。从表面到这一峰值点的硫酸盐含量迅速增加，表明 SO_4^{2-}在试件表层快速积累，随后在试件深处逐渐减少。EF1 组的最大硫酸盐含量为 3.95%，出现在约 269 μm 深度，较 Sulfate 组的峰值浓度降低了 60.06%；EF2 组的硫酸盐含量进一步显著降低，其峰值为 2.80% (约 322 μm 深度)，较 Sulfate 组减少 71.69%，较 EF1 组降低 29.11%。此外，Sulfate 组的硫酸盐含量峰值位置(约 430 μm)深于电迁移处理组(EF1 组为 269 μm，EF2 组为 322 μm)，说明电迁移有效降低了 SO_4^{2-}的渗透深度与侵蚀强度。

为进一步探讨电迁移过程中阴极析氢反应对微观结构的影响，图 18 展示了不同处理组试件阴极区域的 BSE 照片及元素分布图。与 Sulfate 组相比，电迁移处理组阴极区域附近出现了更为明显的微裂纹和孔隙增大现象。在 EF1 组试件中，距预埋不锈钢阴极位置约 300 μm 处可观察到明显的微裂纹；EF2 组中由于施加了更高电压，阴极周围的微裂纹和孔隙更为显著。这些观察结果与前述 MIP 分析结果吻合，进一步印证了电迁移处理在阴极区域可能导致微观结构的变化。

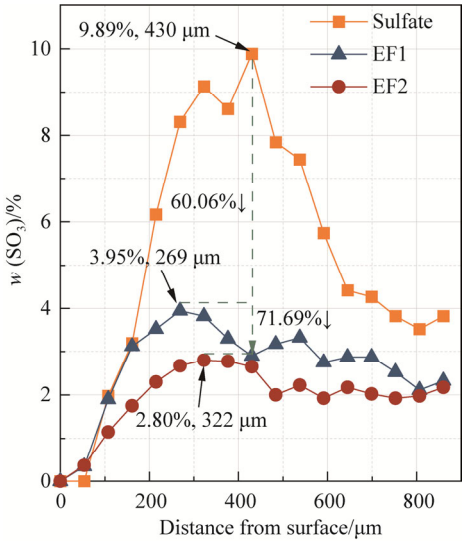


图 17　Sulfate 组、EF1 组和 EF2 组试件在侵蚀 175 d 后不同深度的硫酸盐含量分布

Fig. 17　Distribution of sulfate content at different depths from the surface of the Sulfate, EF1, and EF2 specimens after 175 d of degradation

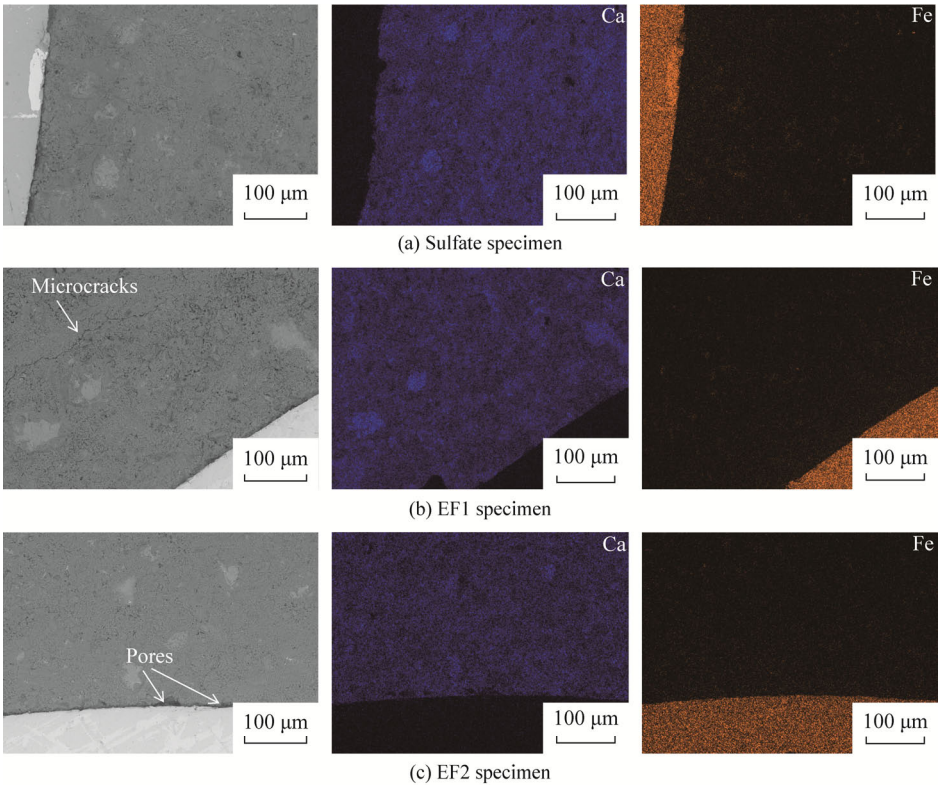


图 18　Sulfate 组、EF1 组和 EF2 组试件靠近阴极区域的 BSE 照片及元素分布图

Fig. 18　BSE images and elemental distribution maps of the Sulfate, EF1, and EF2 group specimens near the cathode region

3 结论与展望

1) 本工作提出了一种基于电迁移原理的低温硫酸盐侵蚀防控方法，并通过实验验证了其有效性。研究表明，施加 2.0 V 的电场能够显著抑制硫酸盐的渗透，与未处理组相比，试件表层 SO_3 含量降低了 38.2%。

2) 本工作揭示了电迁移处理对水泥基材料微观结构的影响规律。电迁移使得试件表层结构致密化，使得累积孔体积降至 0.118 cm^3/g，低于未处理试件(0.133 cm^3/g)。同时，EDS 分析表明，电迁移处理改变了硫酸盐在试件中的分布特征，且最大硫酸盐含量从未处理组的 9.89%降低至 2.80%，降幅达 71.69%。

3) 电迁移处理有效抑制了水泥基材料的低温硫酸盐侵蚀，尤其是采用 2.0 V 条件(EF2 组)的防控效果最佳。其作用机制主要包括：电场作用促使 SO_4^{2-}向阳极迁移，有效减少了 SO_4^{2-}向试件内部的传输进而抑制了侵蚀产物的形成；电场引起的离子迁移改变了试件表层的水化产物组成与微观结构，促使表层致密化，降低了阈值孔径，进一步阻碍了 SO_4^{2-}的渗透。

4) 尽管本工作聚焦于低温环境，但电迁移防控原理同样适用于常温硫酸盐侵蚀环境。常温下，硫酸盐侵蚀主要表现为钙矾石和石膏引起的膨胀破坏，该过程也高度依赖 SO_4^{2-}的渗透与积累。电迁移方法通过直接阻控离子迁移，理论上同样可有效防控常温硫酸盐侵蚀。然而，长期施加电场可能带来一些副作用，尤其是阴极区域的析氢反应会对材料微观结构产生不利影响。未来研究需进一步优化电场类型及处理参数(如采用周期性脉冲电场或交流电场)，在保证防护效果的同时，缓解电场带来的负面影响。

5) 电迁移防控工程化仍面临难点：大尺寸构件中电场分布均匀性与离子迁移距离增大问题；电极系统在干湿循环、冻融等复杂环境下的长期稳定性；后续研究中需明确大尺寸混凝土中电场分布规律及防控效能；采用低极化、自清洁电极材料与优化布置方式；构建环境–电流监测系统，确保其在实际工程中长效稳定的运行。

参考文献:

[1] 黄奇波, 覃小群, 程瑞瑞, 等. 硫酸型酸雨参与碳酸盐岩溶蚀的研究进展[J]. 中国岩溶, 2019, 38(2): 149–156.
HUANG Qibo, QIN Xiaoqun, CHENG Ruirui, et al. Carsologica Sin, 2019, 38(2): 149–156.

[2] 冷发光, 周永祥, 王晶. 混凝土耐久性及其检验评价方法[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2012: 1–3.

[3] IKUMI T, SEGURA I. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures. A review[J]. Cem Concr Res, 2019, 121: 91–105.

[4] 吴萌, 张云升, 刘志勇, 等. 水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2270–2283.
WU Meng, ZHANG Yunsheng, LIU Zhiyong, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2270–2283.

[5] PIPILIKAKI P, PAPAGEORGIOU D, TEAS C, et al. The effect of temperature on thaumasite formation[J]. Cem Concr Compos, 2008, 30(10): 964–969.

[6] SOTIRIADIS K, MRÓZ R, MÁCOVÁ P, et al. Long-term sulfate resistance of synthesized cement systems with variable C_3A/C_4AF ratio at low temperature or ambient conditions: Insights into the crystalline and amorphous phase assemblage[J]. Cem Concr Res, 2022, 160: 106902.

[7] CHENG X, TIAN W, GAO J F, et al. Performance evaluation and lifetime prediction of steel slag coarse aggregate concrete under sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2022, 344: 128203.

[8] XU Y, CHEN Q, LV Z S, et al. Experimental and simulation evaluation of sulfate attack behavior of concrete in sulfate-rich and stray current environment[J]. Case Stud Constr Mater, 2025, 22: e04144.

[9] WANG C M, KONG F R, PAN L S. Effects of polycarboxylate superplasticizers with different side-chain lengths on the resistance of concrete to chloride penetration and sulfate attack[J]. J Build Eng, 2021, 43: 102817.

[10] BLANCO-VARELA M T, AGUILERA J, MARTÍNEZ-RAMÍREZ S. Effect of cement C_3A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 707–715.

[11] YAO J W, SONG H, CHEN J K. Effect of temperature on damage of mortars with different supplementary cementitious materials (SCMs) under sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2023, 394: 132183.

[12] ELAHI M M A, SHEARER C R, NASER RASHID REZA A, et al. Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): A review[J]. Constr Build Mater, 2021, 281: 122628.

[13] CARMONA-QUIROGA P M, BLANCO-VARELA M T. Resistance to thaumasite sulfate attack in $BaCO_3$-bearing cement pastes and mortars[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106052.

[14] CARMONA-QUIROGA P M, BLANCO-VARELA M T. Barium carbonate and supplementary cementitious materials to counteract thaumasite sulfate attack in mortars: Effect of aggregate composition[J]. Constr Build Mater, 2021, 282: 122583.

[15] 郑靓, 韦江雄, 余其俊, 等. 电化学除盐过程中钢筋表面发生的电极反应[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(7): 1190–1195.
ZHENG Liang, WEI Jiangxiong, YU Qijun, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(7): 1190–1195.

[16] 金伟良, 黄楠, 许晨, 等. 双向电渗对钢筋混凝土修复效果的试验研究: 保护层阻锈剂、氯离子和总碱度的变化规律[J]. 浙江大学学报(工学版), 2014, 48(9): 1586–1594.
JIN Weiliang, HUANG Nan, XU Chen, et al. J Zhejiang Univ Eng Sci, 2014, 48(9): 1586–1594.

[17] 姚武, 王灵芝, 陈逸群. 超声电化学机制对砂浆中氯离子萃取效率的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(8): 1032–1036.

YAO Wu, WANG Lingzhi, CHEN Yiqun. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(8): 1032–1036.

[18] MENG Z Z, LIU Q F, XIA J, et al. Mechanical–transport–chemical modeling of electrochemical repair methods for corrosion-induced cracking in marine concrete[J]. Comput Aided Civ Infrastruct Eng, 2022, 37(14): 1854–1874.

[19] LUCA BERTOLINI PHD, DR SC TECH BERNHARD ELSENER PHD, PEDEFERRI P, et al. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair[M]. New York: John Wiley & Sons, 2003.

[20] LUCERO C L, SPRAGG R P, BENTZ D P, et al. Neutron radiography measurement of salt solution absorption in mortar[J]. ACI Mater J, 2017, 114(1): 149–159.

[21] CARDENAS H, KUPWADE-PATIL K, EKLUND S. Recovery from sulfate attack in concrete *via* electrokinetic nanoparticle treatment[J]. J Mater Civ Eng, 2011, 23(7): 1103–1112.

[22] 中国建筑材料科学研究总院. GB 175—2007 通用硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[23] 邓德华, 肖佳, 元强, 等. 石灰石粉对水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性的影响及其机理[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1243–1248.
DENG Dehua, XIAO Jia, YUAN Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(10): 1243–1248.

[24] 中华人民共和国住房和城乡建设部. GB/T 50082—2009 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.

[25] American Society for Testing and Materials (ASTM). Standard test method for length change of hydraulic-cement mortars exposed to a sulfate solution[S]. ASTM C1012-2009. West Conshohocken, 2009.

[26] DEY G, GANGULI A, BHATTACHARJEE B, et al. Electrical response-based technique for estimation of degree of moisture saturation in cement concrete and mortar in drying and wetting cycle[J]. Constr Build Mater, 2020, 262: 120855.

[27] VIET L, KYOUNG K, JOO K, et al. Electrical properties of smart ultra-high performance concrete under various temperatures, humidities, and age of concrete[J]. Cem Concr Compos, 2021, 118: 103979.

[28] 于琦, 万小梅, 赵铁军, 等. 碱激发矿渣混凝土抗氯离子渗透性及电测试验方法研究[J]. 材料导报, 2022, 36(5): 100–105.
YU Qi, WAN Xiaomei, ZHAO Tiejun, et al. Mater Rep, 2022, 36(5): 100–105.

[29] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016. https://doi.org/10.1201/b19074

[30] WASHBURN E W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1921, 7(4): 115–116.

[31] MA H Y. Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: Tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application[J]. J Porous Mater, 2014, 21(2): 207–215.

[32] SOJA W, GEORGET F, MARAGHECHI H, et al. Evolution of microstructural changes in cement paste during environmental drying[J]. Cem Concr Res, 2020, 134: 106093.

[33] ZHANG Z Y, ZHOU J T, YANG J, et al. Understanding of the deterioration characteristic of concrete exposed to external sulfate attack: Insight into mesoscopic pore structures[J]. Constr Build Mater, 2020, 260: 119932.

[34] SOTIRIADIS K, MÁCOVÁ P, MAZUR A S, et al. Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: A multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage[J]. Cem Concr Res, 2020, 130: 105995.

[35] MARCOTTE T D, HANSSON C M, HOPE B B. The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar Part II Microstructural characterization[J]. Cem Concr Res, 1999, 29(10): 1561–1568.

[36] CHEN W L, XU S H, ZHANG W L, et al. Effect of bidirectional electromigration rehabilitation on corroded reinforcement and surrounding concrete in chloride contaminated concrete[J]. J Build Eng, 2024, 93: 109840.

[37] WANG Q, WILSON W, SCRIVENER K. Unidirectional penetration approach for characterizing sulfate attack mechanisms on cement mortars and pastes[J]. Cem Concr Res, 2023, 169: 107166.

Behavior and Mechanism of Electromigration in Controlling Low-Temperature Sulfate Attack on Cement-Based Materials

FANG Zheng[1], *REN Yuanliang*[1], *ZHOU Shuai*[1], *RAN Bo*[1], *WANG Chong*[1], *YANG Fengyuan*[2], *XIA Da*[2], *JIA Bisheng*[2]
(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Sichuan Shudao Construction Technology Co., Ltd., Chengdu 610001, China)

Extended Abstract

Introduction　Low-temperature sulfate attack is a major degradation mechanism in concrete. Unlike conventional sulfate attack dominated by ettringite- and gypsum-induced expansion and cracking, an exposure below 20 ℃ promotes thaumasite as a primary product. Thaumasite directly decomposes calcium silicate hydrate as a principal binding phase in cementitious materials, converting concrete into a non-cohesive mass with a loss of structural integrity. This poses critical challenges for infrastructure in western cold regions and coastal zones where high sulfate levels coincide with low ambient temperatures.

Conventional prevention focuses on mix design. Strategies include densifying the matrix, reducing tricalcium aluminate, and consuming calcium hydroxide with pozzolans. However, the effectiveness is limited and can be even counterproductive at a low temperature. Sulfate-resistant cements that perform under ambient conditions can accelerate thaumasite formation in the cold. Some mineral admixtures also alter a hydration-product stability, producing variable resistance. These limitations motivate alternative protection technologies. Electrochemical approaches show a promising application potential (for instance, electrochemical chloride extraction achieves 30%–60% removal within 4–8 weeks), and the mechanistic differences between chloride and sulfate attack affect

applicability.

This work was to investigate a preventive electromigration control method that applied direct current electric fields in the direction opposite to sulfate diffusion, inhibiting a sulfate ion penetration during early service life and weakening subsequent degradation reactions. Unlike conventional material-based methods whose effectiveness depends on cement hydration, electromigration could operate through electric field-driven ion migration control, maintaining effectiveness in low-temperature environments where hydration reactions could be retarded.

Methods Cement-based materials containing 30% limestone powder (by mass) at a water-to-binder ratio of 0.40 were employed. Portland cement P·I 42.5 grade and limestone powder were used. To simulate actual reinforced concrete structures, specimens were embedded with 5 mm diameter stainless steel rods at their centers serving as cathodes for reverse electromigration. After standard curing, specimens underwent electromigration treatment. The electromigration system comprised a direct current power source, electrode system, and electrolyte. External titanium mesh anodes and embedded stainless-steel cathodes formed an electrochemical circuit with specimens serving as electrolytes. The degradation environment utilized 5% mass concentration sodium sulfate solution. The entire experimental process was conducted in a low-temperature chamber at 5 ℃ for 175 d. To investigate electric field intensity effects on sulfate attack control, two voltage parameters were established, *i.e.*, 1.0 V (EF1 group) and 2.0 V (EF2 group). The comprehensive characterization techniques were employed to evaluate the protection efficacy and mechanisms.

Results and Discussion The macroscopic performance evaluation demonstrates a significant degradation prevention due to electromigration treatment. Sulfate-immersed specimens exhibit typical low-temperature sulfate attack characteristics including progressive microcracking at 84 d, crack propagation with surface spalling and softened products at 140 d, and severe cracking with extensive spalling at 175 d. In contrast, electromigration-treated specimens maintain a superior appearance integrity throughout exposure, with EF2 specimens displaying only minor microcracks at 175 d, while EF1 specimens show a relatively more pronounced cracking.

The electrical resistivity evolution provides insights into degradation progression and protection effectiveness. Sulfate-immersed specimens exhibit a rapid resistivity increase during the first 60 d primarily due to pore filling by degradation products including gypsum and ettringite, temporarily increasing specimen densification. However, a continued exposure leads to a surface cracking, causing a resistivity growth to plateau after 140 d and declining to 18.63 Ω·m at 175 d as cracks expand and softening products accumulate. The electromigration-treated specimens, particularly EF2, demonstrate a more gradual resistivity increase and maintain relatively stable high values throughout testing, with EF2 retaining the maximum resistivity at 175 d despite minor edge cracking.

The depth-dependent sulfate content distribution reveals an electromigration effectiveness in suppressing sulfate penetration. All the specimens exhibit decreasing sulfate trends from surface to interior, reflecting external-to-internal penetration processes. The 2.0 V treatment achieves a 38.2% reduction in surface layer sulfate content, compared to sulfate immersion, with deeper regions approaching water-cured baseline levels, demonstrating an effective blockage of sulfate penetration for 175 d exposure period.

The thermogravimetric analysis and X-ray diffraction patterns with Rietveld quantification indicate a degradation product suppression. Sulfate-immersed surface layers (*i.e.*, 0–5 mm) contain the maximum ettringite content of 11.95%, compared to water curing, while EF1 and EF2 specimens contain 6.25% and 4.98%, respectively. The calcium hydroxide content analysis reveals a significant consumption in sulfate-immersed surface layers (*i.e.*, 9.27%) versus EF2 specimens (*i.e.*, 12.9%), indicating that electromigration substantially inhibits calcium hydroxide reaction with sulfate ions. The attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectra detects a characteristic absorption peak at 625 cm^{-1} in sulfate-immersed surface layers, which is similar to silicon hydroxide group vibrations reported for thaumasite, indicating a minor thaumasite formation in severely degraded specimens.

The result by mercury intrusion porosimetry reveals the effect of electromigration on the pore structure evolution. Sulfate-immersed surface layers exhibit 7.6% reduction in cumulative pore volume relative to water curing (*i.e.*, from 0.144 cm^3/g to 0.133 cm^3/g) due to degradation product pore filling, while EF2 specimens achieve a further reduction to 0.118 cm^3/g, demonstrating an enhanced surface densification. The analysis by scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy shows a spatial visualization of elemental distribution and microstructural changes. The quantitative line scan analysis demonstrates that electromigration treatment fundamentally alters a sulfate spatial distribution within materials, reducing maximum sulfate content from 9.89% (in mass fraction) in sulfate-immersed specimens to 3.95% in EF1 specimens (*i.e.*, 60.06% reduction) and 2.80% in EF2 specimens (*i.e.*, 71.69% reduction).

Conclusions This work could validate an electromigration-based control method for low-temperature sulfate attack on cement-based materials. The application of 2.0 V electric field significantly suppressed a sulfate penetration, reducing a surface layer sulfate trioxide content by 38.2% relative to untreated specimens. The electromigration treatment densified a surface layer structure, decreasing a cumulative pore volume to 0.118 cm^3/g, while reducing a threshold pore diameter from 101.41 nm to 85 nm. The energy-dispersive spectroscopy analysis demonstrated that electromigration fundamentally altered sulfate distribution within specimens, reducing maximum sulfate content from 9.89% to 2.80%, effectively inhibiting degradation product formation. This proactive electrochemical control technology could offer an effective solution for protecting concrete structures in sulfate-rich environments in western cold regions and coastal areas.

Keywords low-temperature sulfate attack; electromigration; cement-based materials; thaumasite; control mechanism