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.0454-5648.20250334

纳米 $CaCO_3$ 改性水泥基材料的抗硫酸盐侵蚀

温 勇，孙晓燕，贾童帅，瞿军一，杨 昊

(新疆大学建筑工程学院，乌鲁木齐 830049)

摘 要：纳米碳酸钙(NC)对水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能具有改善作用，为明确其最优掺量、改善效果及作用机制，本工作采用宏观性能、物相分析、乙二胺四乙酸(EDTA)间接配位滴定及数值模拟等方法，探究不同掺量 NC 对水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能的影响。结果表明，1% (质量分数，下同)掺量 NC 通过抑制钙矾石过度生长、促进 C-S-H 凝胶形成及调控氢氧化钙生长取向优化微观结构，阻断 SO_4^{2-}扩散通道，显著改善质量损失率、相对动弹性模量及强度损失系数，15～20 mm 深度处 SO_4^{2-}扩散系数最大值 D_{max} 为 1.78，仅为 NC0 组的 43%。NC 掺量超过 1%时因颗粒团聚引发应力集中，削弱抗侵蚀能力。数值模拟与试验数据一致，为优化 NC 改性水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能提供理论依据。

关键词：水泥基材料；纳米碳酸钙；硫酸盐侵蚀；离子扩散浓度；数值模拟
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0500–12
网络出版时间：2026–01–06

作为土木工程领域的关键构件材料，水泥基材料的长期耐久性直接决定工程结构的使用寿命，其性能表现受多尺度孔隙特征、微裂缝分布[1–3]及环境因素的综合调控[4]。在盐渍土等腐蚀性环境中，水泥基材料常因侵蚀性离子的渗透与反应导致性能退化，未达预期使用寿命即告失效，造成重大经济损失[5, 6]。新疆是中国盐渍土面积最大的分布区，占全国盐渍土总面积的 22.3%，局部地区(如哈密盆地)的 SO_4^{2-}浓度高达 4.5 g/L，显著高于海水平均浓度(2.7 g/L)[7]。在硫酸盐侵蚀环境下，SO_4^{2-}侵入材料内部，与水泥水化产物氢氧化钙(CH)和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等发生化学反应，生成钙矾石(AFt)、石膏或碳硫硅碳石。这些侵蚀产物的膨胀效应将诱发材料内部微裂缝扩展，最终导致材料强度显著下降[8–10]。传统水泥基材料因孔隙率高、抗渗性不足[11]，难以有效抵抗硫酸盐长期侵蚀作用，亟须通过材料改性技术提升其耐久性。

近年来，纳米材料因其独特的物理化学特性，为水泥基材料性能优化提供了新思路[12]。纳米材料被定义为粒径处于 1～100 nm 范围内的超细材料[13]。目前，纳米碳酸钙(NC)是应用范围第二广泛的纳米材料，仅次于纳米 SiO_2。相较于其他纳米材料，NC 不仅具有低成本、资源丰富和环境友好的优势[14]，还能通过填充作用[15]、化学反应活性(与 C_3A 和 C_3S 发生反应，增加水化产物生成[16, 17])、成核作用(促进 C-S-H 凝胶的形成与高度密集化[16]，调控 CH 的富集和定向排列[14, 18, 19])多重机制显著改善水泥基材料性能，从而优化材料的微观结构，最终协同提升水泥基材料的宏观性能，尤其是耐久性[20–22]。

现有研究已从多维度证实 NC 能够显著提升水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能[4, 23–30]。张忠维等[24]通过宏观测试发现，NC 掺入能有效降低硫酸盐溶液腐蚀层厚度。张茂花等[26]结合超声波检测与宏观性能分析，证实 NC 可使混凝土内部结构更密实，从而增强其抗硫酸盐侵蚀能力。Theogene[27]通过系统测试质量损失、抗压强度与动弹性模量等指标，明确 1% (质量分数，下同)的 NC 掺量可提高混凝土抗硫酸盐侵蚀能力，超过此掺量改性效果会减弱甚至产生负面影响，并建立耐久性退化模型验证了指标的可靠性。乔宏霞等[28]基于相对质量与相对动弹性模量计算混凝土综合评价损伤参数，同样表明适量

收稿日期：2025–04–27。　修订日期：2025–05–13。
基金项目：国家自然科学基金(52168036)；新疆维吾尔自治区“天山英才”科技创新领军人才项目(2023TSYCLJ0006)；绿色低碳建筑材料关键技术研究与应用(2022B03034-2)。
第一作者：温 勇(1975—)，男，硕士，教授。

Received date: 2025–04–27.　**Revised date:** 2025–05–13.
First author: WEN Yong (1975–), male, Master, Professor.
E-mail: wenyong_9731@126.com

掺入 NC 可改善混凝土抗硫酸盐侵蚀性能，并建立耐久性退化模型对混凝土退化趋势进行描述。

上述研究为 NC 改性水泥基材料的工程应用提供了重要依据。然而，研究仍存在 2 项主要局限性：1) NC 在硫酸盐侵蚀环境中的作用机制尚需通过多尺度表征方法，结合宏观与微观进行深入解析；2) SO_4^{2-}在 NC 改性水泥基材料中的扩散规律，及其与微观结构的关联性缺乏系统性量化分析。针对上述问题，本研究以 NC 改性水泥基材料为研究对象，系统探究不同 NC 掺量(质量分数 0%～3%)对其抗硫酸盐侵蚀性能的影响规律。通过宏观性能测试(质量损失率、抗折/抗压强度损失系数、相对动弹性模量)、X 射线衍射分析(XRD)、乙二胺四乙酸(EDTA)间接配位滴定法与数值模拟相结合的多尺度分析手段，揭示 NC 的改性机理，并确定其最佳掺量。研究结果不仅可为纳米材料改性水泥基材料的工程应用提供理论支持，还可以为其他纳米改性体系的研究方法提供参考。

1　实验

1.1　原材料

实验材料包括：1) 新疆天山水泥股份有限公司生产的 P·O 42.5R 普通硅酸盐水泥，其物理力学指标见表 1；2) 细度模数为 2.81 的天然砂；3) 江苏苏博特新材料股份有限公司生产的减水剂(减水率 26%)；4) 上海缘江化工有限公司生产的 NC(参数见表 2，微观形貌见图 1)；5) 市政自来水作为实验用水。

表 1　水泥的基本物理力学性能指标

Table 1　Basic physical and mechanical properties of cement

Specific surface area/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Stability	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
382	Eligible	154	204	3.9	7.9	17.6	45.7

表 2　纳米碳酸钙的参数

Table 2　Parameters of nanocalcium carbonate

$w(CaCO_3)$/%	Particle size/nm	Specific surface area/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	Whiteness/%	Activity/%	Density/($g \cdot cm^{-3}$)	pH
>98	10–100	40	>97	>99	2.8	8.5–9.5

w is mass fraction.

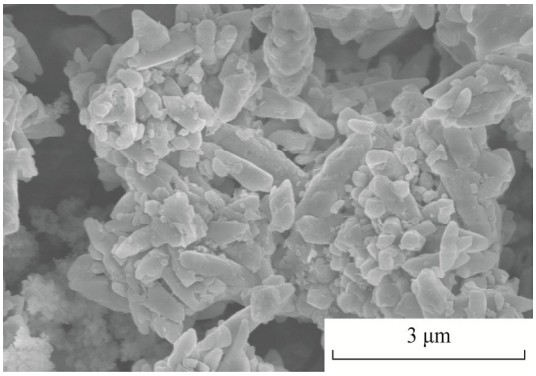


图 1　NC 的微观形貌

Fig. 1　Microstructure of NC

1.2　试验配合比与硫酸盐侵蚀制度

参照《砌筑砂浆配合比设计规程》(JGJ/T 98—2010)[29]设计水泥胶砂配合比，通过同步调整减水剂用量控制流动度[30]，具体配合比见表 3。试件编号中数字为 NC 掺量百分数。试件制备与养护参照《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—2021)[31]，分别测试 3、7 d 和 28 d 的抗折、抗压强度(表 4)。

干湿循环硫酸盐侵蚀试验依据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2024)[32]。养护 28 d 的试件经(80±2) ℃烘干 48 h，待试件冷却后置于质量分数为 5%的硫酸钠溶液中。侵蚀制度为：完全浸泡(16±0.5) h、80 ℃、烘干(6±0.5) h、冷却 2 h，总计执行 150 次干湿循环(周期为 24 h)。每 30 d 检测性能并更换溶液，浸泡期间覆盖塑料膜维持浓度。

1.3　试验方法

试件在标准养护及每 30 d 侵蚀后，根据《水泥胶砂强度检验方法》(GB/T 17671—2021)[31]测试质量损失率、抗折/抗压强度损失系数、相对动弹性模量(取 3 组试件平均值)。各指标计算公式见式(1)～式(3)。

$$\eta = \frac{m_n - m_0}{m_0} \tag{1}$$

$$K = \frac{p_n - p_0}{p_0} \tag{2}$$

$$E_d = \frac{E_d^n}{E_d^0} \tag{3}$$

式中：η 为质量损失率、K 为抗折/抗压损失系数、E_d 为相对动弹性模量；m_n、p_n 及 E_d^n 分别为循环 n 次时的质量、抗折/抗压强度及动弹性模量[式(4)]；m_0、p_0 与 E_d^0 分别为侵蚀 0 d 的质量、抗折/抗压强度及动弹性模量。

$$E_d = 40.75\frac{f^2 \times G \times L^2}{b \times h^3} \tag{4}$$

式中：m 为样品质量(kg)；L、b、h 分别为试件的长、宽、高(m)；f 为振动频率(Hz)。

表 3 水泥胶砂试件配合比

Table 3 Cementitious sand specimen mixing ratio

Samples No.	Water/g	Cement/g	Sand/g	w(NC)/%	w(Cement water reducer)/%
NC0	225.0	450.0	1350.0	0.0	1.0
NC0.5	225.0	450.0	1350.0	0.5	1.0
NC1	225.0	450.0	1350.0	1.0	1.2
NC2	225.0	450.0	1350.0	2.0	1.2
NC3	225.0	450.0	1350.0	3.0	1.4

测试后试样制粉，经异丙醇终止水化，(40±1) ℃真空干燥至恒重后，采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD，德国 Bruker)进行扫描，扫描角度 2θ=5°～80°，扫描速率 2 (°)/min。采用 SU8010 型扫描电子显微镜(SEM，日本日立公司)表征样品微观形貌。

不同侵蚀深度的 SO_4^{2-}含量通过 EDTA 间接配位滴定法(T0159—1993)测定：5 mm 钻头取 0～20 mm 深度样品(每隔 5 mm 一份)，测定试验组与空白组 EDTA 标准溶液的消耗体积 V_1(mL)、V_2(mL)，及土样浸出液中钙镁总量 V_3(mL)。SO_4^{2-}含量计算公式见式(5)～式(6)。

$$n\left(SO_4^{2-}\right) = \frac{2c(V_2 + V_3 - V_1)}{m_{\text{dry}}} \times 1000 \tag{5}$$

$$w\left(SO_4^{2-}\right) = n\left(SO_4^{2-}\right) \times 0.0480 \times 10^{-1} \tag{6}$$

式中：$n(SO_4^{2-})$表示每千克干土中所含的、以“1/2 SO_4^{2-}为基本单元”的 SO_4^{2-}的物质的量(mol)；c 为 EDTA 标准液的浓度(mol/L)；m_{dry} 为分析时所取浸出液体积的干土质量(g)；$w(SO_4^{2-})$为 SO_4^{2-}在干土中的质量分数。

表 4 水泥胶砂试件的抗折强度和抗压强度

Table 4 Flexural and compressive strength of cementitious sand

Samples No.	3 d strength/MPa		7 d strength/MPa		28 d strength/MPa	
	Flexural	Compressive	Flexural	Compressive	Flexural	Compressive
NC0	3.9	17.6	6.5	35.7	7.9	40.7
NC0.5	4.1	18.4	6.7	32.0	7.6	38.9
NC1	4.2	18.9	6.9	33.1	7.8	39.6
NC2	4.3	21.3	6.4	34.8	7.2	40.8
NC3	4.4	22.4	6.2	33.4	7.3	40.1

2 结果与讨论

2.1 NC 改性水泥基材料在硫酸盐侵蚀下的宏观性能

图 2～图 5 展示了不同 NC 掺量的水泥胶砂试件在干湿循环–硫酸盐侵蚀环境中，质量损失率、相对动弹性模量、抗折/抗压强度损失系数随侵蚀龄期的动态变化。结果表明：质量损失率表现为先降后升，其余 3 项指标均呈现出先升后降的趋势。

从质量变化(图 2)来看，侵蚀 60 d 时，NC0、NC2 及 NC3 组质量增长达到峰值，较未侵蚀状态分别增长 1.61%、1.58%和 1.97%。而 NC0.5 与 NC1 组质量持续增长至 90 d，增幅分别为 1.2%和 1.57%。这表明适量 NC 通过延缓 AFt 与石膏的膨胀破坏进程，延长了质量增长周期。侵蚀 150 d 时所有试件出现质量损失，质量损失由低到高排序为：NC1(0.52%)、NC2(1.05%)、NC0.5(1.39%)、NC0(2.65%)、NC3(2.86%)。NC3 组因纳米颗粒团聚导致初始缺陷较多[33]，早期膨胀产物填充效应显著，但后期高掺量 NC 导致的团聚体界面成为侵蚀介质渗透通道，加速基体分解，表现出最大的质量增长与损失峰值。而 NC1 组由于纳米颗粒分散均匀，微裂纹扩展受抑制[14]，最终质量损失率最低。

对于相对动弹性模量(图 3)，各组均在 60 d 时达到峰值(峰值从低到高为 NC0、NC3、NC0.5、NC2、NC1)，150 d 时降至最低(峰值从低到高为 NC0、NC3、NC2、NC0.5、NC1)。NC0 组降幅达 20.86% (从 1.05 降至 0.831)；NC1 组仅下降 9.21% (从 1.097 降至 0.996)。NC3 组虽在早期表现出一定的孔隙填充效应，但纳米团聚体作为应力集中点，加速裂纹发展，使其相对动弹性模量峰值较低且后期降幅更

为显著。这些现象验证了适量 NC 通过抑制微裂纹扩展、优化界面结构，有效维持材料的韧性。

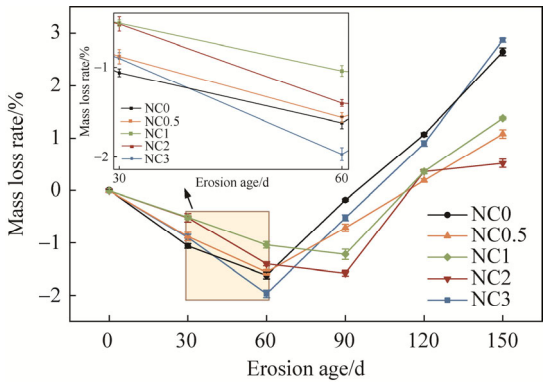


图 2　质量损失率

Fig. 2　Quality loss rate

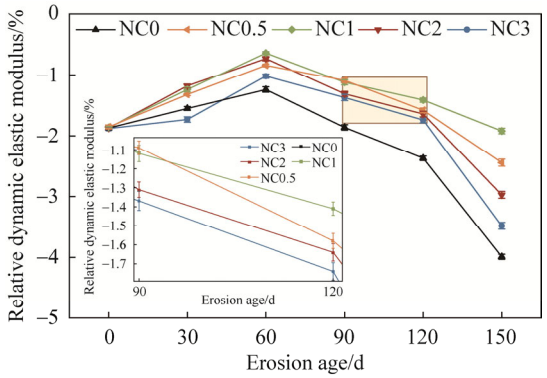


图 3　相对动弹性模量

Fig. 3　Relative dynamic elastic modulus

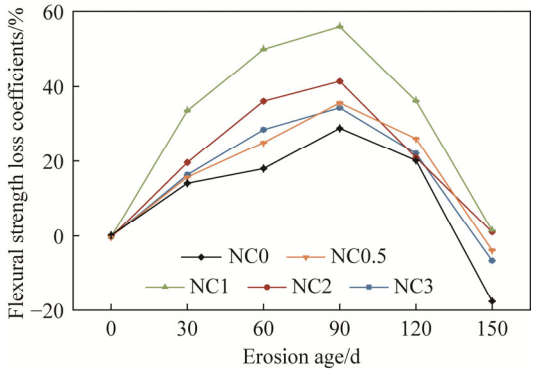


图 4　抗折强度损失系数

Fig. 4　Flexural strength loss coefficients

就抗折、抗压强度损失系数而言，所有试件的强度损失系数在 90 d 后由增长转为下降趋势，至 150 d 时降至最低值。此时，NC1 组抗折、抗压强度损失系数较 NC0 组分别降低 19.11%和 23.7%。这一结果表明，适量 NC 通过桥接裂纹延缓断裂发展[34]，同时减少试件内部缺陷，提升受压均匀性[35]。当 NC 掺量超过 1%时，过量 NC 团聚引发的应力集中效应加剧，会加剧应力集中[36]，导致强度损失系数显著回升。

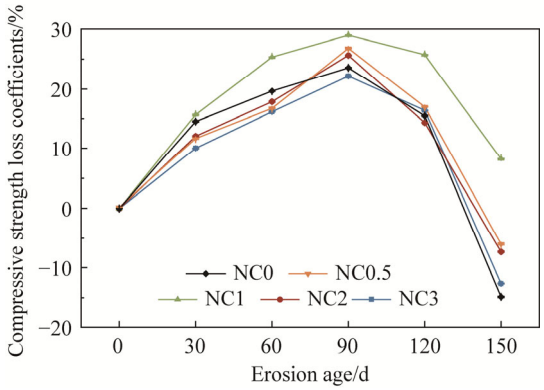


图 5　抗压强度损失系数

Fig. 5　Compressive strength loss coefficients

在干湿循环–硫酸盐侵蚀环境下，SO_4^{2-}侵入水泥基体后与水泥水化产物反应形成 AFt 与石膏。侵蚀初期，这些产物填充孔隙与裂缝提升密实度，表现为质量增加及力学性能增强。但随着侵蚀产物持续累积，膨胀应力逐渐超过孔壁抗拉强度阈值，最终引发基体损伤。综合四项指标分析可知，1%NC 掺量通过延缓膨胀产物生成速率，有效提升材料长期耐久性，使其展现出最佳的抗硫酸盐侵蚀性能。

2.2　NC1 在硫酸盐侵蚀作用下的物相分析

硫酸盐侵蚀过程中，AFt 的过度生长与膨胀会引发水泥基材料内部微裂缝扩展，破坏 C-S-H 凝胶结构完整性。图 6 为侵蚀 150 d 时不同 NC 掺量试件的 XRD 谱。AFt 在 2θ=9.3°处的衍射峰随 NC 掺量增加呈先减弱后增强的趋势，适量的 NC 掺入对 AFt 的稳定性影响显著。当 NC 掺量为 0.5%时，纳米颗粒通过提供均匀的成核位点降低体系局部过饱和度[20]，延缓 AFt 过度生长导致的膨胀应力集中。但因 NC 掺量较低，对 AFt 晶体覆盖不足，抑制效果有限。这在 NC0.5 (150 d)的 SEM 照片中也有所体现，在图 7a 中，AFt 分布不均匀，局部区域存在晶体聚集。NC 掺量增加至 1%时，AFt 衍射峰强度骤降，此时 NC 紧密吸附于 AFt 晶体表面(图 7c)形成物理屏障[37]。其溶解产生的 CO_3^{2-}与 C_3A、CH 反应生成碳铝酸钙[式(7)][38]，该过程竞争性消耗孔隙溶液中的 Ca^{2+}，不仅抑制 AFt 形成[式(8)]，更阻滞了 AFt 向单硫型水化硫铝酸钙(AFm)转化(AFt 摩尔体积更大，填充孔隙效果更佳[39])。掺量进一步增加时，NC 团聚体形成的渗透通道(图 7b)加速 SO_4^{2-}侵入，AFt 晶体沿通路重新生长，其衍射峰强度回升。

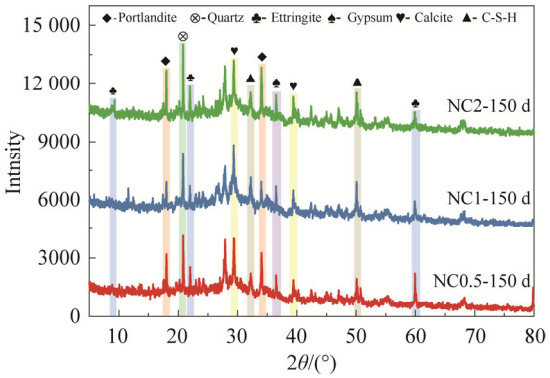


图 6 侵蚀 150 d 时 NC0.5、NC1 与 NC2 的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of NC0.5、NC1 and NC2 at 150 d of erosion

$$3Ca^{2+}2Al(OH)_4^- + CO_3^{2-} \rightarrow Ca_3Al_2(OH)_{12}CO_3 \quad (7)$$

$$6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 12OH^- + 26H_2O \rightarrow Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}\cdot 26H_2O \quad (8)$$

除此之外，NC 对 C-S-H 凝胶形成与结构也具有调控作用。由图 6 可见，2θ=32°处 C-S-H 凝胶衍射峰强度随 NC 掺量增加呈先上升后降低的趋势。NC1 峰强较 NC0.5 上升 28.9%，1%NC 通过提供额外的成核位点[40, 41]，促使 C-S-H 凝胶在 NC 表面发生多点成核与生长，加速胶凝相形成并显著细化晶粒尺寸并提升堆积密度，实现低密度 C-S-H 凝胶相高堆积密度的转变[42–44]。同时，NC 诱导的 C-S-H 凝胶成核过程促进二次成核[45, 46]与交联反应[45]，通过表面 Ca^{2+}与硅酸盐链的相互作用[47]，诱导硅氧四面体的聚合度提升，形成超高密度 C-S-H 凝胶[20]包裹高密度 C-S-H 凝胶的特殊结构。SEM 照片中外层致密层(图 7d)与内层絮状结构(图 7c)形成鲜明对比，实现了 C-S-H 凝胶微观结构与相组成的优化。NC2 峰强较 NC1 下降 11.9%，归因于 NC 团聚体引发 AFt 快速形成，破坏 C-S-H 凝胶网络连续性。

综上，NC1 组的优异耐久性源于双重物相优化机制：AFt 结晶生长的抑制与 C-S-H 凝胶形成的调控。前者通过物理屏障与化学抑制减少膨胀应力，后者通过晶粒细化与密度提升强化基体强度，二者协同作用显著提升材料抗硫酸盐侵蚀性能。

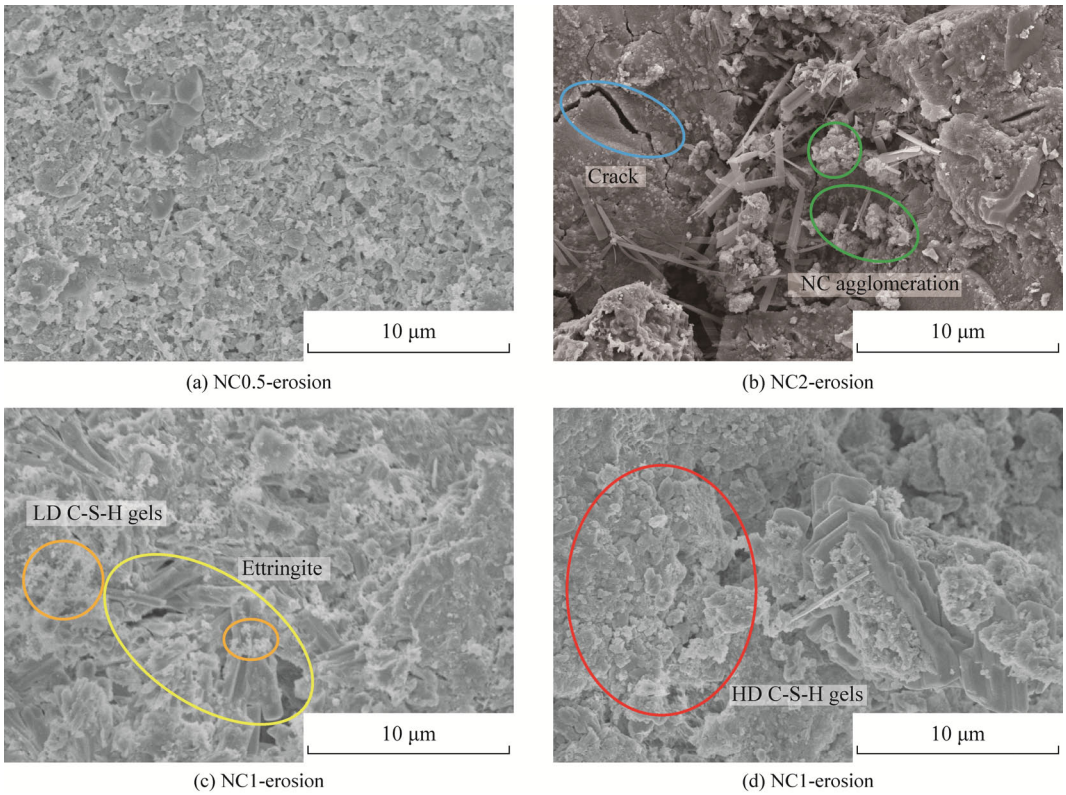


图 7 侵蚀 150 d 时不同 NC 掺量的 SEM 照片

Fig. 7 SEM of different NC doping at 150 d of erosion

值得注意的是，NC 也会影响 CH 晶体的生长行为。对比养护 28 d 且未受硫酸盐侵蚀的 NC0 与 NC1 的 XRD 谱(图 8)，发现二者在 2θ=18°和 34°处的 CH 衍射峰强度存在显著差异，这 2 处衍射峰分别对应 CH 晶体的{001}晶面与{101}晶面，其中{001}晶面表现为六角形板状结构，而{101}晶面则呈现棱

柱状结构[48]。NC1 中 CH{001}晶面衍射峰强度较 NC0 降低，而 CH{101}晶面衍射峰强度则呈现增强趋势。引入取向指数 R [$R=I(001)/[I(101\times0.74)]$，$I$ 为衍射峰强度]对 CH 晶体取向进行定量表征[20]，结果显示 NC1 试样的 R 值较 NC0 显著减小。该参数的降低表明 NC 的掺入促使 CH 晶体生长取向发生转变，从倾向于形成{001}晶面的板状结构，逐渐向{101}晶面主导的棱柱状结构演化。

这一现象主要归因于 NC 诱导 C-S-H 凝胶快速形成，消耗部分 CH 并抑制 CH{001}晶面生长。同时，NC 改变了 CH 晶体的生长条件，促使其向有利于增强水泥基材料力学性能的棱柱状晶面重构。这种晶体取向优化与 C-S-H 凝胶调控形成互补(图 9)，从多相层面协同提升水泥基材料微观结构稳定性。

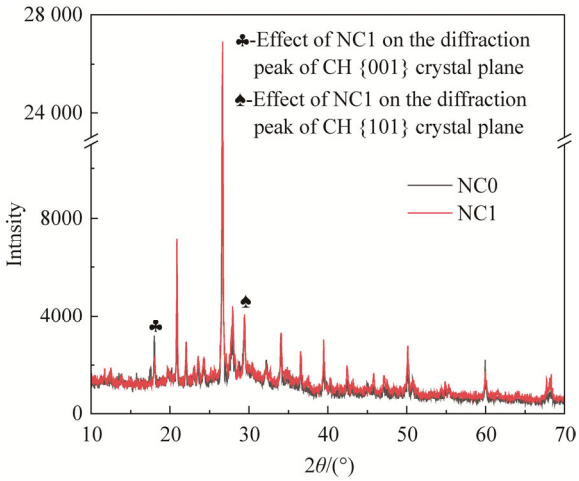


图 8　NC 对 CH 不同晶面衍射峰的影响

Fig. 8　Effect of NC on the diffraction peaks of different crystal planes of CH

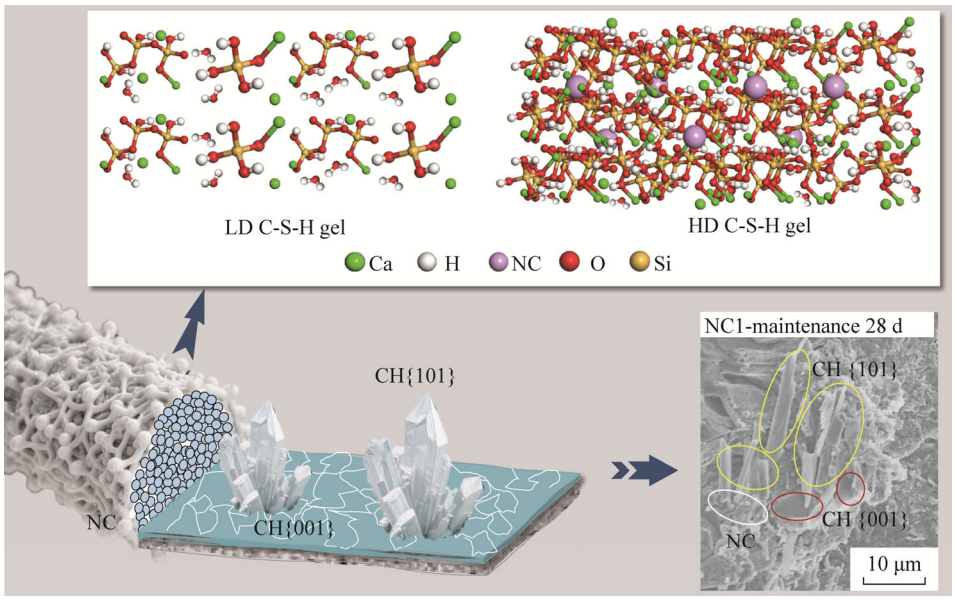


图 9　NC 对水化产物的影响机理

Fig. 9　Mechanism of NC effect on hydration products

2.3　NC 改性水泥基材料的 SO_4^{2-}浓度变化

在硫酸盐侵蚀进程中，SO_4^{2-}不断向材料内部扩散渗透。尽管石膏和 AFt 等侵蚀产物的生成速率逐渐减缓，但产物膨胀微裂缝大量萌生与扩展，增大了 SO_4^{2-}的渗透路径。图 10 为不同掺量 NC 改性水泥基材料在硫酸盐侵蚀过程中，不同深度处 SO_4^{2-}浓度的分布特征。结果表明：NC0 组 SO_4^{2-}渗透深度随龄期显著增加且各龄期 SO_4^{2-}浓度均最高，抗渗透能力较弱。NC0.5 组与 NC1 组的渗透深度与速率显著低于 NC0 组，这得益于 NC 通过物理填充、异质成核以及化学结合协同作用，有效阻断了 SO_4^{2-}的扩散通道[20]。

当掺量增加至 2%和 3%时，虽然早期渗透抑制效果显著，但长期 SO_4^{2-}浓度高于低掺量组，90 d 后深层浓度增长较快。这是因为过量 NC 与 CH 过度反应，削弱了材料对 SO_4^{2-}的化学结合能力，且 NC 颗粒因相邻颗粒间范德华力的增强发生团聚[42]。这种团聚效应不仅导致局部应力集中并诱发微裂缝，增加 SO_4^{2-}的渗透通道。还显著降低 NC 的有效比表面积，削弱成核作用与化学反应活性[49]，进而减少 C-S-H 凝胶生成量。

此外，同一深度处的 SO_4^{2-}浓度随侵蚀龄期的延长而逐渐增加，SO_4^{2-}浓度由大到小分别为 NC0、NC3、NC2、NC1，并随 NC 掺量增加呈现出先减小后增大的趋势。侵蚀 150 d 时，NC0.5、NC1、NC2 和 NC3 组试件在 15～20 mm 深度处的 SO_4^{2-}浓度较

NC0 组分别降低了 26.3%、34.3%、21.2%和 13.1%，表明 1%NC 掺量对 SO_4^{2-}抑制效果最佳，为优化材料抗侵蚀性能的最佳阈值。

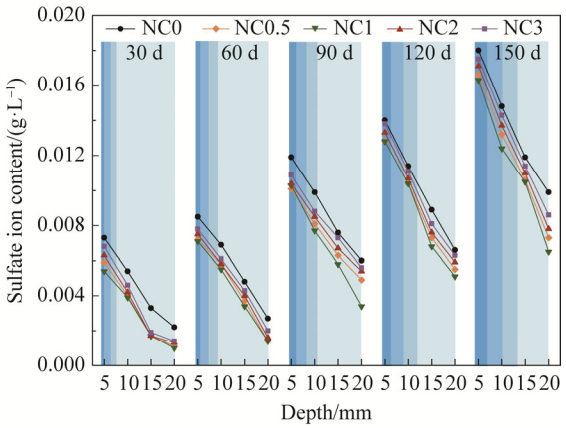


图 10 不同侵蚀龄期材料在不同深度处的 SO_4^{2-}浓度

Fig. 10 SO_4^{2-} content of materials at different depths at different erosion ages

基于 Fick 第二定律解析解[式(9)]计算不同侵蚀龄期下各组试件在 15～20 mm 深度处 SO_4^{2-}的扩散系数(D，表 5)。所有试件 D 值均在 90 d 时达峰值而后降低，与宏观性能变化趋势一致。NC0.5 和 NC1 组的 D 值显著低于 NC0 组，且长期稳定性优异。NC1 表现最佳，其 D 值始终维持低值且变化平缓，90 d 与 150 d 时 D 值仅为 NC0 组的 43.0%与 67.9%，证实 NC1 通过物理填充和化学结合构建致密的抗侵蚀屏障，有效延缓 SO_4^{2-}扩散，提升材料的长期抗硫酸盐侵蚀性能。而高掺量组(NC2、NC3)虽短期 D 值较低，但长期显著升高。NC2 组 90 d 时 D 值甚至超过 NC0 组。这是因为高掺量纳米颗粒团聚形成连通孔隙，促进 SO_4^{2-}扩散[50]，导致材料抗侵蚀能力随龄期下降。

$$\frac{c(x,t)}{c_0}=\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{9}$$

式中：$c(x,t)$为深度 x、时间 t 时的 SO_4^{2-}浓度(g/L)；c_0 为表面浓度(g/L)；erfc 为互补误差函数。

2.4 NC 改性水泥基材料中 SO_4^{2-}的传输模型

在模型构建过程中，假设未侵蚀材料内部初始 SO_4^{2-}浓度为定值，且仅在外界硫酸盐侵蚀作用下，材料内部 SO_4^{2-}浓度才会发生动态变化。模型综合考虑了 SO_4^{2-}的扩散行为及其与内部物质的化学反应过程，引入化学传输理论[51]及通过添加化学项对 Fick 第二定律进行修正，从而得到修正后的方程如式(10)所示。

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\mathrm{eff}}\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial U}{\partial t} \tag{10}$$

式中：$\frac{\partial U}{\partial t}$为参与化学反应的 SO_4^{2-}消耗量，$\frac{\partial U}{\partial t}=\lambda c_{\mathrm{ca}}\times c_{(x,t)}$，$c_{\mathrm{ca}}$为 Ca^{2+}浓度，λ 为化学反应速率常数[52, 53]。

本研究采用有限元法和有限差分法构建化学侵蚀模型，并借助 Comsol Multiphysics 6.1 软件进行求解。在软件模拟过程中，选用稀物质传递模块模拟 SO_4^{2-}的扩散过程；同时运用应用化学模块模拟 SO_4^{2-}进入水泥基材料后发生的化学反应。建模几何尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm。对试件进行一维侵蚀，参数设置见表 6，边界条件设置为：1) 离子进入面，设定为通量边界，初始通量由试验测得的 SO_4^{2-}浓度确定；2) 将另外 5 个面设置为无通量边界。

以 NC1 组试验数据为基础，模拟了时间步长为 30 d 时试件内部 SO_4^{2-}浓度随深度的动态变化情况。图 11 直观地展示了 SO_4^{2-}在 NC1 试件内部的扩散与积累演变规律。由图 10 可见，在侵蚀初期(0 d)，试

表 5 各组在 15～20 mm 处 SO_4^{2-}的 D 值

Table 5 D-value of SO_4^{2-} at 15–20 mm of each group

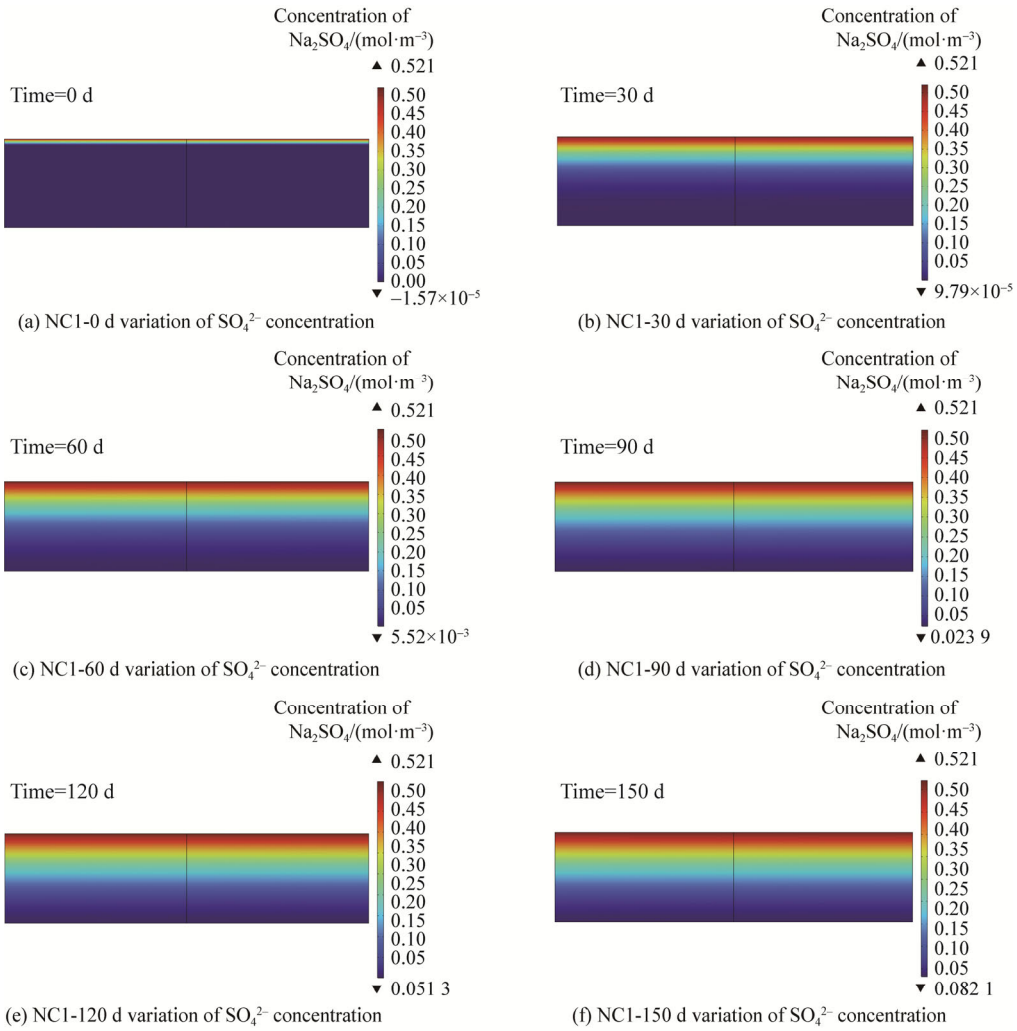
Time	NC0-D×10^{-12}/(m^2·s^{-1})	NC0.5-D×10^{-12}/(m^2·s^{-1})	NC1-D×10^{-12}/(m^2·s^{-1})	NC2-D×10^{-12}/(m^2·s^{-1})	NC3-D×10^{-12}/(m^2·s^{-1})
30 d	1.58	0.93	0.9	1.1	1.08
60 d	1.78	0.99	1.02	1.15	1.85
90 d	4.11	3.33	1.78	4.54	3.72
120 d	2.27	1.84	1.57	2.07	1.96
150 d	1.84	1.76	1.25	1.78	2.01

Note: D is diffusion coefficient of SO_4^{2-}.

表 6 建模参数设置

Table 6 Modelling parameter settings

Attribute	Coefficient of thermal expansion (3×3)/K	Density (1×1)/(kg·m^{-3})	Coefficient of thermal conductivity (3×3)/(W·m^{-1}·K^{-1})	Constant pressure thermal fusion (1×1)/(J·kg^{-1}·K^{-1})
Expression	10e^{-6}	2300	1.8	880



(a) NC1-0 d variation of SO_4^{2-} concentration　(b) NC1-30 d variation of SO_4^{2-} concentration

(c) NC1-60 d variation of SO_4^{2-} concentration　(d) NC1-90 d variation of SO_4^{2-} concentration

(e) NC1-120 d variation of SO_4^{2-} concentration　(f) NC1-150 d variation of SO_4^{2-} concentration

图 11　SO_4^{2-}浓度随侵蚀龄期的变化

Fig. 11　Variation of SO_4^{2-} concentration with erosion age

件尚未遭受明显的硫酸盐侵蚀，其内部 SO_4^{2-}浓度较低且分布均匀。进入侵蚀中期(30～90 d)，随着侵蚀龄期的不断延长，SO_4^{2-}逐渐从试件表面向内部扩散，试件表面的 SO_4^{2-}浓度显著升高，而内部浓度随深度的增加逐渐降低，形成明显的浓度梯度。侵蚀后期(120～150 d)，SO_4^{2-}进一步向试件内部渗透，但渗透速率减缓，试件表面 SO_4^{2-}浓度趋于饱和，内部浓度逐渐上升，但整体仍低于表面浓度。此外，随着龄期增加，SO_4^{2-}浓度梯度逐渐减小，表明 SO_4^{2-}在试件内部的扩散和化学反应过程逐渐趋于平衡。

图 12 对比分析了不同侵蚀龄期和深度下 NC0、NC1 的 SO_4^{2-}浓度变化模拟值与 2.3 节中的试验数据。结果表明，NC0 与 NC1 的传输模拟结果和试验数据吻合度较好，误差控制在 10%以内。无论是模拟值还是实测值，SO_4^{2-}浓度和渗透速率均呈现出随着深度的增加而逐渐降低的趋势。随侵蚀龄期的延长，SO_4^{2-}在试件表面逐渐累积并持续向内渗透。

侵蚀 30 d 时，SO_4^{2-}主要富集在表面，NC0 与 NC1 的表层浓度分别为 1.25%和 0.98%，表明 NC 掺量为 1%时能够减缓硫酸盐的初期渗透。侵蚀至 60 d 时，在 10 mm 处 NC0 的浓度达到 0.68%，而 NC1 仅为 0.42%。随着侵蚀龄期延长至 150 d，NC0 的渗透深度超过 25 mm，而 NC1 仅渗透至 18 mm，说明 NC1 显著抑制了硫酸盐的长期迁移。

值得注意的是，尽管模拟值与实测值在整体深度范围内表现出良好的一致性，但在 60 d 以后，NC1 在 10 mm 及更深区域的模拟值普遍低于实测值。导致这种差异的原因为：随着侵蚀龄期的增长，材料内部结构的劣化(如微裂缝的扩展)显著增强了 SO_4^{2-}的渗透能力，而模拟过程可能未能充分考虑这一影响，导致对渗透能力的评估偏低；其次，模拟过程中所采用的化学反应速率常数可能与实际条件存在一定偏差，导致 SO_4^{2-}的消耗量被低估。

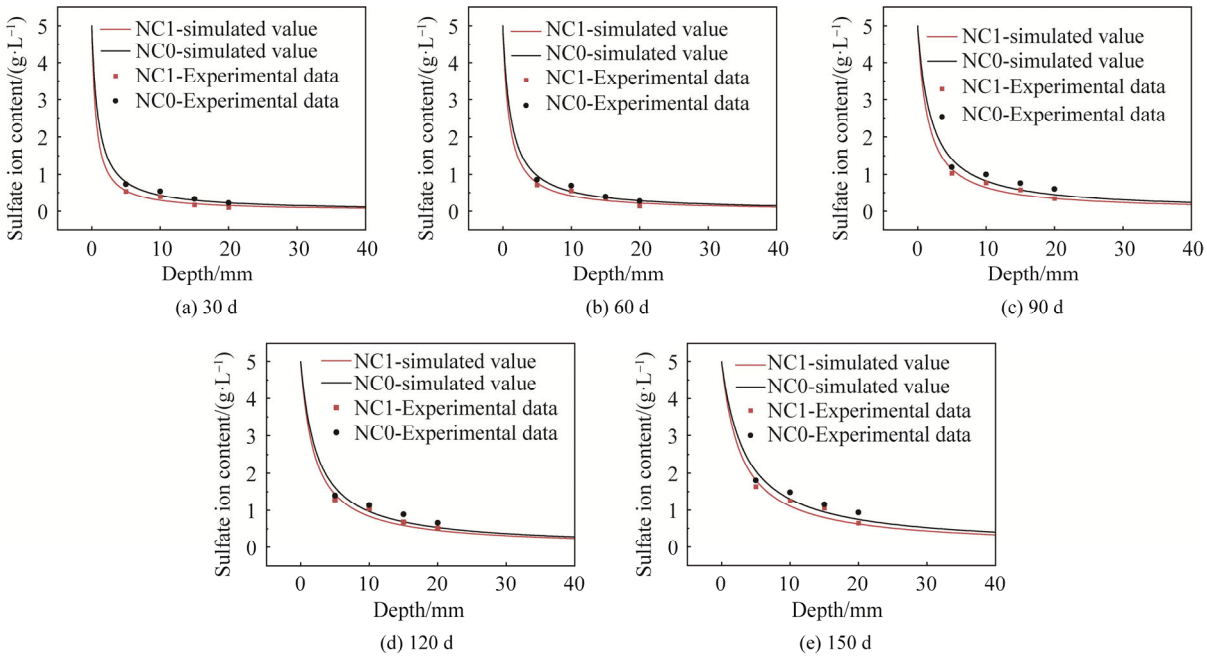


图 12　NC1 与 NC0 的 SO_4^{2-}含量模拟值与试验值对比图

Fig. 12　Comparison of simulated and experimental values of SO_4^{2-} content for NC1 and NC0

3　结论

本工作研究了干湿循环–硫酸盐侵蚀环境下，不同 NC 掺量对水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能的影响，主要研究结论如下：

1) 适量 NC 能显著改善水泥胶砂试件的质量损失率、相对动弹性模量与强度损失系数，有效提升其抗硫酸盐侵蚀能力。NC1 组表现出最优的耐久性和力学性能。当 NC 掺量超过 1%时，材料宏观性能显著下降。

2) NC1 通过抑制 AFt 过度生长、促进 C-S-H 凝胶形成及调控 CH 晶体的生长取向，实现材料微观结构的优化重构，从根本上增强材料的抗侵蚀性能。

3) NC 改性水泥基材料同一深度处的 SO_4^{2-}浓度随 NC 掺量增加呈先降后升的规律。其中 NC1 对 SO_4^{2-}扩散的抑制效果最为显著：15～20 mm 深度处 SO_4^{2-}浓度较 NC0 组降低 34.3%，扩散系数最大值 D_{max} 仅为 NC0 组的 43.0%。而过量 NC 掺入引发团聚效应，削弱材料抗侵蚀性能。

4) NC1 组不同深度处 SO_4^{2-}浓度变化模拟结果与试验数据高度吻合。NC1 组的 SO_4^{2-}浓度均低于 NC0 组，进一步证实了 NC1 对优化材料耐久性的积极作用。

本次模拟聚焦最优掺量工况，重点解析其核心抑制机制，未涵盖全掺量范围。后续研究将结合试验数据构建多参数耦合的数值模型，系统探究 NC 掺量对离子扩散的影响规律。此外，本研究基于水泥砂浆体系揭示了 NC 掺量对硫酸盐侵蚀行为的调控机制，后续将结合混凝土中粗骨料界面特性进一步验证其工程适用性。

参考文献:

[1] FU Q, BU M X, ZHANG Z R, et al. Hydration characteristics and microstructure of alkali-activated slag concrete: A review[J]. Engineering, 2023, 20: 162–179.

[2] KASANIYA M, THOMAS M D A, MOFFATT E G. Pozzolanic reactivity of natural pozzolans, ground glasses and coal bottom ashes and implication of their incorporation on the chloride permeability of concrete[J]. Cem Concr Res, 2021, 139: 106259.

[3] NADELMAN E I, KURTIS K E. Durability of Portland-limestone cement-based materials to physical salt attack[J]. Cem Concr Res, 2019, 125: 105859.

[4] HAKUZWEYEZU T, QIAO H X, LU C G, et al. Life prediction model of nano-$CaCO_3$ modified concrete in sulfate environment[J]. KSCE J Civ Eng, 2021, 25(8): 3054–3063.

[5] MING F, DENG Y S, LI D Q. Mechanical and durability evaluation of concrete with sulfate solution corrosion[J]. Adv Mater Sci Eng, 2016, 2016(1): 6523878.

[6] 段明翰, 覃源, 李阳. 盐–冻融/干湿循环作用下纤维混凝土耐久性能[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(12): 3703–3717.
DUAN Minghan, QIN Yuan, LI Yang. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(12): 3703–3717.

[7] HAUFE J, VOLLPRACHT A. Tensile strength of concrete exposed to sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2019, 116: 81–88.

[8] QIAO X, CHEN J K. Correlation of propagation rate of corrosive crack in concrete under sulfate attack and growth rate of delayed ettringite[J]. Eng Fract Mech, 2019, 209: 333–343.

[9] 张雨点, 孔润, 张哲, 等. 硬脂酸盐改性碱矿渣砂浆的抗硫酸盐物

理侵蚀性能[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(10): 904–912.
ZHANG Yudian, KONG Run, ZHANG Zhe, et al. J Build Mater, 2024, 27(10): 904–912.

[10] 计冽, 刘清风. 硫–氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1486–1498.
JI Lie, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1486–1498.

[11] CHEN Y, LIU P, YU Z W. Study on degradation of macro performances and micro structure of concrete attacked by sulfate under artificial simulated environment[J]. Constr Build Mater, 2020, 260: 119951.

[12] 蔡景顺, 李华, 舒鑫, 等. 提升结构混凝土耐久性的外加剂研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(3): 553–573.
CAI Jingshun, LI Hua, SHU Xin, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(3): 553–573.

[13] MEHAIRI A G, HUSEIN M M. Enhancement of cement properties by means of *in situ* grown nanoparticles[J]. Constr Build Mater, 2020, 261: 120496.

[14] DING Y, LIU J P, BAI Y L. Linkage of multi-scale performances of nano-$CaCO_3$ modified ultra-high performance engineered cementitious composites (UHP-ECC)[J]. Constr Build Mater, 2020, 234: 117418.

[15] AMIN M, ABU EL-HASSAN K. Effect of using different types of nano materials on mechanical properties of high strength concrete[J]. Constr Build Mater, 2015, 80: 116–124.

[16] PAVAN KUMAR D, AMIT S, SRI RAMA CHAND M. Influence of various nano-size materials on fresh and hardened state of fast setting high early strength concrete[FSHESC]: A state-of-the-art review[J]. Constr Build Mater, 2021, 277: 122299.

[17] HOSAN A, SHAIKH F U A, SARKER P, et al. Nano- and micro-scale characterisation of interfacial transition zone (ITZ) of high volume slag and slag-fly ash blended concretes containing nano SiO_2 and nano $CaCO_3$[J]. Constr Build Mater, 2021, 269: 121311.

[18] AL GHABBAN A, AL ZUBAIDI A B, JAFAR M, et al. Effect of nano SiO_2 and nano $CaCO_3$ on the mechanical properties, durability and flowability of concrete[J]. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, 2018, 454(1): 012016.

[19] YEŞILMEN S, AL-NAJJAR Y, BALAV M H, et al. Nano-modification to improve the ductility of cementitious composites[J]. Cem Concr Res, 2015, 76: 170–179.

[20] FU Q, ZHANG Z R, ZHAO X, et al. Effect of nano calcium carbonate on hydration characteristics and microstructure of cement-based materials: A review[J]. J Build Eng, 2022, 50: 104220.

[21] KUMAR M M M, YUVARAJ D S. Behaviour of different nanomaterials in geopolymer concrete[J]. Int J Innov Technol Explor Eng, 2020, 9(5): 605–611.

[22] 杨慧慧, 张健, 汪越, 等. 不同晶型碳酸钙对水泥浆体微观结构和性能演变的影响[J]. 硅酸盐学报, 2025, 53(2): 349–366.
YANG Huihui, ZHANG Jian, WANG Yue, et al. J Chin Ceram Soc, 2025, 53(2): 349–366.

[23] ZHAO Z F, QI T Q, ZHOU W, et al. A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization ofnanomaterials for cement-based materials[J]. Nanotechnol Rev, 2020, 9(1): 303–322.

[24] 张忠维, 葛怀宇, 柴建强. 纳米改性混凝土抗硫酸盐腐蚀性能试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2023, 37(5): 55–59.
ZHANG Zhongwei, GE Huaiyu, CHAI Jianqiang. Fly Ash Compr Util, 2023, 37(5): 55–59.

[25] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H. Multi-scale investigation of microstructure, fiber pullout behavior, and mechanical properties of ultra-high performance concrete with nano-$CaCO_3$ particles[J]. Cem Concr Compos, 2018, 86: 255–265.

[26] 张茂花, 李雪成. 冻融环境下纳米基础混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 自然灾害学报, 2018, 27(2): 94–99.
ZHANG Maohua, LI Xuecheng. J Nat Disasters, 2018, 27(2): 94–99.

[27] THEOGENE Hakuzweyezu. 掺纳米碳酸钙混凝土在硫酸盐环境中耐久性损伤试验研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
THEOGENE Hakuzweyezu. Experimental study on durability damage of concrete mixed with nano-calcium carbonate in sulfate environment[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022.

[28] 乔宏霞, 杨安, 杨博, 等. 基于威布尔分布下纳米碳酸钙改性混凝土寿命预测研究[J]. 工业建筑, 2022, 52(1): 174–179.
QIAO Hongxia, YANG An, YANG Bo, et al. Ind Constr, 2022, 52(1): 174–179.

[29] JGJ/T 98—2010 砌筑砂浆配合比设计规程[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[30] 刘俊超. 纳米$CaCO_3$对水泥基材料性能影响及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
LIU Junchao. Influence of nano-$CaCO_3$ on properties of cement-based materials and its application[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.

[31] 全国水泥标准化技术委员会. GB/T 17671-2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.

[32] 国家住房和城乡建设部, 国家质量监督检验检疫总局. 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, 2009.

[33] SHEN D J, KANG J C, SHAO H Z, et al. Cracking failure behavior of high strength concrete containing nano-$CaCO_3$ at early age[J]. Cem Concr Compos, 2023, 139: 104996.

[34] LI S, CHEN D F, LU Y Y, et al. Fatigue fracture characteristics of normal concrete and high ductility geopolymer bonding based on DIC technique[J]. Thin Walled Struct, 2024, 196: 111469.

[35] TAN Y, RAO W, WAN K, et al. Phase-field model for fatigue crack growth in piezoelectrics: Energetically consistent boundary condition[J]. Int J Solids Struct, 2025, 316: 113378.

[36] HUNG C Y, BAI Y, SHIMOKAWA T, et al. A correlation between grain boundary character and deformation twin nucleation mechanism in coarse-grained high-Mn austenitic steel[J]. Sci Rep, 2021, 11(1): 8468.

[37] 张晓佳, 张高展, 孙道胜, 等. 硫酸盐侵蚀溶液pH值对硅酸盐水泥浆体C-(A)-S-H凝胶结构的影响[J]. 复合材料学报, 2019, 36(2): 441–449.
ZHANG Xiaojia, ZHANG Gaozhan, SUN Daosheng, et al. Acta Mater Compos Sin, 2019, 36(2): 441–449.

[38] BENTZ D P, ARDANI A, BARRETT T, et al. Multi-scale investigation of the performance of limestone in concrete[J]. Constr Build Mater, 2015, 75: 1–10.

[39] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(1): 69–77.
ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. Mater Rep, 2022, 36(1): 69–77.

[40] XU Z H, ZHOU Z H, DU P, et al. Effects of nano-limestone on hydration properties of tricalcium silicate[J]. J Therm Anal Calorim, 2017, 129(1): 75–83.

[41] WU Z M, KHAYAT K H, SHI C J, et al. Mechanisms underlying the strength enhancement of UHPC modified with nano-SiO_2 and nano-$CaCO_3$[J]. Cem Concr Compos, 2021, 119: 103992.

[42] SVENUM I H, RINGDALEN I G, BLEKEN F L, et al. Structure,

hydration, and chloride ingress in C-S-H: Insight from DFT calculations[J]. Cem Concr Res, 2020, 129: 105965.

[43] ASSAEDI H, ALOMAYRI T, KAZE C R, et al. Characterization and properties of geopolymer nanocomposites with different contents of nano-$CaCO_3$[J]. Constr Build Mater, 2020, 252: 119137.

[44] 赵丕琪, 孙乾, 杨新月, 等. 水化硅酸钙凝胶的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(5): 1710–1721.
ZHAO Piqi, SUN Qian, YANG Xinyue, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(5): 1710–1721.

[45] ARETXABALETA X M, LÓPEZ-ZORRILLA J, ETXEBARRIA I, et al. Multi-step nucleation pathway of C-S-H during cement hydration from atomistic simulations[J]. Nat Commun, 2023, 14(1): 7979.

[46] SHEN X Y, FENG P, LIU X, et al. New insights into the non-classical nucleation of C-S-H[J]. Cem Concr Res, 2023, 168: 107135.

[47] YU J, WANG K R, YANG P X, et al. Simulation of calcium carbonate nucleation processes in confined C-S-H nanopores with different calcium-silicon ratios[J]. Constr Build Mater, 2024, 438: 137157.

[48] MENG T, QIANG Y J, HU A F, et al. Effect of compound nano-$CaCO_3$ addition on strength development and microstructure of cement-stabilized soil in the marine environment[J]. Constr Build Mater, 2017, 151: 775–781.

[49] AHMAD I, SHEN D J, KHAN K A, et al. Effectiveness of limestone powder in controlling the shrinkage behavior of cement based system: A review[J]. Silicon, 2022, 14(2): 359–371.

[50] WANG Z Y, KONG Y, CAO X S, et al. Co-photoaging inhibited the heteroaggregation between polystyrene nanoplastics and different titanium dioxide nanoparticles[J]. Water Res, 2024, 259: 121831.

[51] 黄冬. 不同机制下混凝土内SO_4^{2-}传输—劣化机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
HUANG Dong. Study on the transport-degradation mechanism of SO_4^{2-} in concrete under different conditions[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.

[52] 甘磊, 陈官运, 沈振中, 等. 基于侵蚀扩散模型的混凝土硫酸根离子传输模拟[J]. 混凝土, 2023(5): 39–43.
GAN Lei, CHEN Guanyun, SHEN Zhenzhong, et al. Concrete, 2023(5): 39–43.

[53] 蒋金洋, 郑皓睿, 孙国文, 等. 硫酸盐侵蚀混凝土的数值模拟[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(10): 1047–1053.
JIANG Jinyang, ZHENG Haorui, SUN Guowen, et al. J Build Mater, 2023, 26(10): 1047–1053.

Sulphate Erosion Resistance of Cementitious Materials Modified with $CaCO_3$ Nanoparticles

WEN Yong, *SUN Xiaoyan*, *JIA Tongshuai*, *QU Junyi*, *YANG hao*
(School of Architecture and Civil Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Extended Abstract

Introduction Saline soils are widely distributed in Xinjiang, China, with locally high SO_4^{2-} concentrations. Under the complex service environment, conventional cementitious materials are often difficult to effectively resist sulphate erosion, resulting in the insufficient durability. It is thus necessary to enhance their durability through modification techniques. Nanoparticles of calcium carbonate (NC) as an economical, environmentally friendly and high-performance nano-material can provide an effective way to optimize the performance of cementitious materials. The NC promotes the formation of hydration products and improves the microstructure of cementitious materials through microaggregate filling, nucleation, and chemical reaction activity, thus enhancing the performance of the materials. However, the mechanism of NC on cementitious materials under sulfate erosion environment still needs to be analyzed. Also, the diffusion pattern of SO_4^{2-} in the materials and its correlation with the microstructure lacks a systematic quantitative analysis. In this study, the effect of NC dosages (*i.e.*, 0–3%) on the sulphate erosion resistance of cementitious materials was investigated by a multi-scale method combining macroscopic performance test, X-ray diffraction (XRD), ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) titration and numerical simulation, revealing the modification mechanism of NC and determining the optimal NC dosage.

Methods P·O 42.5R cement and analytical pure NC were used as raw materials to prepare cement mortar specimens at different mix ratios. After 28-d standard curing, the specimens were subjected to wet-dry cyclic erosion tests in 5% sulfate solution. The cyclic system was defined as, soaking for 16 h-drying at 80 ℃ for 6 h-cooling for 2 h, with a 24 h cycle period, totaling 150 cycles. The flexural/compressive strength, mass loss rate, and dynamic elastic modulus of specimens were measured for every 30 d. The phase composition and microstructure were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. specimens The SO_4^{2-} content at different depths of specimens was determined by the EDTA titration method. Based on Fick's second law, a chemical erosion model was proposed to simulate the SO_4^{2-} concentration distribution in the specimens for each 30 d period and compare with the measured data for validation.

Results and discussion The impact of calcium carbonate nanoparticles (NC) dosage on the mass loss rate, relative dynamic elastic modulus, and flexural/compressive strength loss coefficients of cementitious materials is investigated under dry–wet cyclic sulfate erosion. At 150 d erosion, the NC1 group with 1% NC dosage exhibits an optimal erosion resistance. The smallest mass loss rate is, the highest relative dynamic elastic modulus will be. The flexural/compressive strength loss coefficients are 19.11% and 23.7% lower than those of the NC0 group (without NC), respectively. This indicates that an appropriate NC dosage (*i.e.*, 1%) can significantly enhance the long-term durability of the materials, highlighting a critical role of NC dosage in the performance optimization.

Conversely, NC dosage of exceeding 1% triggers agglomeration effects, creating a more penetration pathways for the erosion medium and leading to a pronounced material degradation. The XRD patterns reveal that NC1 retards the excessive growth of ettringite (AFt), provides additional nucleation sites for C-S-H gels to enhance their stacking density, and forms a unique structure where ultra-high-density C-S-H gels wrap around high-density C-S-H gels. This process optimizes the microstructure and phase composition of C-S-H gels, while modulating the growth orientation of calcium hydroxide (CH) crystals-transitioning from hexagonal plate-like to prismatic morphology. The synergistic effect between crystal orientation optimization and C-S-H gel densification mutually reinforces a multiphase microstructural stability of cementitious materials. The SO_4^{2-} concentration at the same material depth increases with erosion duration, while it firstly decreases and then increases with increasing NC dosage (*i.e.*, NC0 > NC3 > NC2 > NC1). At 150 d, the SO_4^{2-} concentration in the 15–20 mm depth of NC1 is 34.3% lower than that of NC0, and the maximum diffusion coefficient (D_{max}) is only 43% of the NC0 group, demonstrating that a low NC dosage (*i.e.*, 1%) inhibits SO_4^{2-} diffusion. In contrast, the excessive dosages (*i.e.*, 2% and 3%) weaken this inhibition due to the NC agglomeration. The simulation results show that the SO_4^{2-} concentration profile of NC1 aligns well with the experimental data. As erosion progresses, SO_4^{2-} penetrates from the surface to the interior, reducing the concentration gradient, with the internal concentration consistently lower than the surface. Note that the NC1 group maintains lower SO_4^{2-} concentrations than NC0 at all depths, further confirming a critical role of NC1 in enhancing the material erosion resistance.

Conclusions The moderate incorporation of NC could improve the sulphate attack resistance of cementitious materials, as evidenced by the reduction of mass loss rate, the increase of relative dynamic elastic modulus, and the significant optimization of the loss coefficients of flexural strength and compressive strength. At the NC dosage of 1%, the optimum material performance could be obtained. The NC effectively optimized the microstructure of the material *via* inhibiting the excessive growth of AFt, promoting the high density of C-S-H gel, and regulating the growth orientation of CH crystals, as well as significantly inhibiting the diffusion of SO_4^{2-}, thus effectively improving the durability and mechanical properties of the material. However, the agglomeration effect of nanoparticles led to a significant decrease in the material properties with the further increase of NC dosage.

Keywords cementitious materials; calcium carbonate nanoparticles; sulphate erosion; ion diffusion concentration; numerical modelling