第 54 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 54，No. 2
2026 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2026
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20250348

基于结晶压力理论的温度场与硫酸盐侵蚀共同作用下混凝土损伤数值模拟

张少辉[1,2]，王　艳[1,3]，刘西光[2,3]，牛荻涛[2,3]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055；2. 西安建筑科技大学土木工程学院，西安 710055；
3. 绿色建筑全国重点实验室，西安 710055)

摘　要：结晶压力理论在模拟硫酸盐侵蚀混凝土损伤时的精度局限，源于其对 10~100 nm 孔隙内钙矾石的形成未充分考虑，而该尺度孔隙中钙矾石产生的结晶压力恰是硫酸盐侵蚀破坏的主要成因。本研究针对高地热环境隧道衬砌混凝土温度场与硫酸盐侵蚀单向共同作用，融合结晶压力理论，建立了一种新型“离子传输–化学反应–膨胀–损伤”数值模型，并通过设计的加速劣化实验验证了模型的预测精度。取得的主要结论有：1) 发现温度场作用下混凝土中 SO_4^{2-} 扩散具有明显的分层特征，即 SO_4^{2-} 扩散系数随深度的增加而逐渐降低，内部 SO_4^{2-} 扩散系数比表层扩散系数降低了 35.9%；2) 精确量化了侵蚀过程中混凝土孔隙内侵蚀产物的含量；3) 成功计算了纳米级孔隙(10~100 nm)内钙矾石结晶压力。该建模框架为结晶压力理论在混凝土硫酸盐侵蚀数值模拟中的应用提供了路径。

关键词：硫酸盐侵蚀；温度场作用；损伤数值模拟；纳米级孔隙
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0731–11
网络出版时间：2026–01–26



硫酸盐侵蚀混凝土作为一种典型的化学–力学耦合劣化过程，其本质在于 SO_4^{2-} 扩散、钙矾石结晶膨胀与微裂纹成核–扩展等多尺度交互机制的协同作用[1, 2]。在隧道衬砌、海洋桩基、盐渍土环境桥墩等典型硫酸盐暴露场景中，混凝土结构往往呈现非均匀劣化特征[3]，由环境温度波动引发的温度梯度(即温度场)通过影响 SO_4^{2-} 传输与反应动力学，主导着劣化进程[4]。此外，环境作用与结构几何约束的耦合效应会引发定向劣化现象，表现为沿暴露面法线方向共存的温度梯度与离子浓度梯度。这种多物理场交互作用对传统加速试验方法表征混凝土内部层状损伤特征方面提出了严峻挑战。

近年来，数值模型凭借其精准模拟工程、物理等领域问题本质特征的优势，在硫酸盐侵蚀混凝土研究中获得广泛关注[5]。混凝土硫酸盐侵蚀数值模拟研究聚焦 4 个关键过程：离子传输、化学反应、膨胀力及力学响应[5]，其中，膨胀力模拟的核心在于量化混凝土孔隙内钙矾石形成时所产生的压力。尽管对于钙矾石引发膨胀开裂的微观机理尚未形成统一认识，但数值建模普遍采纳 2 种典型理论：1) 体积膨胀理论，该理论主张侵蚀产物生成导致的体积增量是膨胀的驱动力，而 Yu 等[6]指出，胶凝材料固有的多孔特性使钙矾石可在孔隙内生成而不会引发宏观膨胀；2) 结晶压力理论，该理论强调钙矾石晶体在受限孔隙中生长时产生的界面结晶压力是破坏主因[7, 8]。现有研究已从理论层面对该机制进行了深入探讨[9, 10]，但基于该理论成功实现膨胀力定量化模拟计算的数值模型数量仍有限。原因在于该理论要求精确获取混凝土孔隙网络内各位置的孔隙溶液组分信息——这仍是当前实验技术亟待突破的技术瓶颈[5]。但化学反

收稿日期：2025–04–30。　修订日期：2025–05–15。
基金项目：国家优秀青年科学基金项目(52222806)；国家自然科学基金项目(52508306)；陕西省杰出青年科学基金(2022JC-20)；陕西省科技厅自然科学基金青年项目(2025JC-YBQN-732)；陕西省教育厅专项科研计划项目(24JK0512)；深圳市科技创新委员会(20220811152251005)。
第一作者：张少辉(1994—)，男，博士，副教授。
通信作者：王　艳(1982—)，女，博士，教授。

Received date: 2025–04–30.　**Revised date:** 2025–05–15.
First author: ZHANG Shaohui (1994–), male, Associate Professor.
E-mail: zhangshaohui999@126.com
Correspondent author: WANG Yan (1982–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: wangyanwjx@126.com

应动力学将结晶压力理论应用于硫酸盐侵蚀数值计算成为可能[11]，其可以确定在整个硫酸盐侵蚀过程中不同深度和阶段生成的钙矾石量。

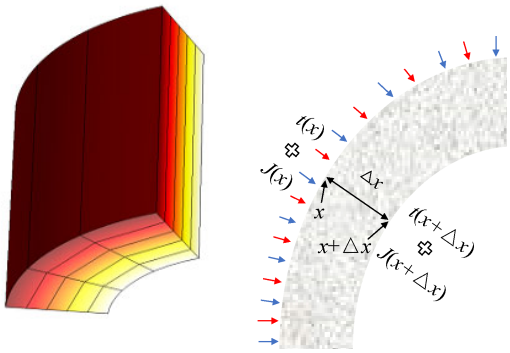
然而，在实际服役条件下，外部环境会在混凝土结构内部引发非均匀的温度梯度。温度梯度一方面会加速混凝土中 SO_4^{2-}扩散速率，另一方面通过改变侵蚀产物生成反应所需的活化能，促进其成核和结晶动力学过程。温度场与硫酸盐侵蚀的耦合作用显著增加了数值模拟的复杂性，数值建模需同时考虑温度梯度影响、硫酸盐传输、化学反应动力学和力学响应的多场耦合问题。且当前关于温度场对硫酸盐侵蚀影响的试验数据相对有限，这对模型验证和参数校准提出了挑战。

本研究以“离子传输–化学反应–膨胀力–损伤计算”为主线，建立了一种适用于混凝土硫酸盐侵蚀的传输–化学–膨胀–损伤全耦合模型，定量计算温度场与硫酸盐耦合作用下混凝土损伤进程与硫酸盐侵蚀作用时间及深度的关联关系。通过将 Arrhenius 方程引入 Fick 第二定律中，实现了温度对离子扩散过程影响的数学表征；进一步基于化学反应动力学，提出了温度场影响下硫酸盐侵蚀产物钙矾石生成量计算方法；在此基础上，运用结晶压力理论对钙矾石在纳米级孔隙内生成所产生的结晶压进行定量计算；最终，采用连续损伤力学理论，对侵蚀产物结晶压导致的混凝土损伤进行定量计算。

1 基于结晶压力理论数值模型建立

1.1 温度场作用下 SO_4^{2-}扩散模型

在实际环境作用下，混凝土内部温度呈现连续变化特征，因此 SO_4^{2-}扩散系数在混凝土内部不同区域表现出空间异质性，即具有显著的时变特性和空间分布特征，如图 1 所示。



Note: t is erosion time; J is SO_4^{2-} diffusion flux; x is depth of erosion; $\triangle x$ is depth variation.

图 1 温度影响下的离子扩散示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ion diffusion under the influence of temperature

混凝土中 SO_4^{2-}扩散行为可采用 Fick 第二定律描述。边界条件设定为 x=0 处(混凝土暴露表面)硫酸盐浓度(c)保持饱和状态，即 $c(0, t)=c_s$，初始条件为混凝土内 SO_4^{2-}分布满足 $c(x, 0)=c_0$。假定有效扩散系数为定值(D_a)时，结合 Fick 第二定律可推导得到式(1)。

$$c(x,t)=c_0+(c_s-c_0)\times\left[1-\mathrm{Erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_a t}}\right)\right] \tag{1}$$

式中：t 表示暴露时间；$c(x, t)$量化了 t 时刻混凝土内部 x 深度处的 SO_4^{2-}浓度分布。Erf 为高斯误差函数。

高温显著加速了 SO_4^{2-}扩散速率，其扩散系数与温度的可以用 Arrhenius 方程描述[12]。

$$D(T)=D_{\mathrm{ref}}\times\exp\left[\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}}-\frac{1}{T}\right)\right] \tag{2}$$

式中：$D(T)$为温度 T 下的 SO_4^{2-}扩散系数；D_{ref}表示参考温度 T_{ref}对应的 SO_4^{2-}扩散系数；R 为气体常数；E_a 为扩散过程活化能。

通过将式(2)代入式(1)，可得温度影响下 SO_4^{2-}扩散系数计算模型，如式(3)所示。

$$D[T(x,t)]=D_{\mathrm{ref}}\times\exp\left[\frac{E_a}{R}\times\left(\frac{1}{T_{\mathrm{ref}}}-\frac{1}{T_0+(T_s-T_0)\times\left[1-\mathrm{Erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4t\alpha_t}}\right)\right]}\right)\right] \tag{3}$$

式中：$T(x, t)$为侵蚀 t 时刻、深度 x 处的温度；T_0 混凝土内部侵蚀前温度；T_s 为混凝土试块表面温度；α_t 为混凝土导热系数。

进一步联立求解式(1)与式(3)，最终可得综合考虑暴露时间与扩散深度的混凝土内部 SO_4^{2-}浓度时空分布模型，如式(4)所示。

$$c(x,t)=c_0+(c_s-c)\times\left[1-\mathrm{Erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4t\cdot D(T(x,t))}}\right)\right] \tag{4}$$

1.2 基于化学反应动力学的侵蚀产物生成量计算方法

采用偏微分方程与经验反应速率常数相结合的方法，计算初始水化产物消耗及侵蚀产物生成的化学反应速率。考虑温度对化学反应速率的影响，将温度对硫酸盐侵蚀反应的作用纳入模型。将硫酸盐侵蚀机制简化为 2 个主要化学反应：氢氧化钙(CH)与 SO_4^{2-}反应生成石膏($C\bar{S}H_2$)，以及铝酸盐相(CA)与 SO_4^{2-}反应生成钙矾石($C_6A\bar{S}_3H_{32}$)[见式(5)与式(6)][7]。

$$c(\mathrm{CH})+c(SO_4^{2-})\rightarrow c(C\bar{S}H_2) \tag{5}$$

式中：各物质的化学计量系数均为 1。

$$Ac(\mathrm{CA}) + Bc(\mathrm{SO_4^{2-}}) \rightarrow Cc(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}}) \quad (6)$$

式中：c(CA)表示铝酸盐相总量[包括铝酸三钙(C_3A)、水化四钙铝(C_4AH_{13})、单硫型硫铝酸钙($C_4A\bar{S}H_{12}$)等]，即反应的比例系数 $Ac(\mathrm{CA})=A_1c(\mathrm{C_3A})+A_2c(\mathrm{C_4AH_{13}})+A_3c(\mathrm{C_4A\bar{S}H_{12}})$ (A_1、A_2、A_3 为各铝酸盐相参与反应的比例系数)；B 为 SO_4^{2-}的化学计量加权系数，$B=3A_1+3A_2+2A_3$[13]；C 为对应钙矾石的化学计量系数。

基于化学反应动力学 SO_4^{2-}消耗速率[$\eta(SO_4^{2-})$]由式(7)计算，式(5)描述的石膏生成反应速率[$\eta(\mathrm{gpy})$]取决于 SO_4^{2-}与氢氧化钙浓度[式(8)]。同理，式(6)描述的钙矾石生成速率[$\eta(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}})$]由 SO_4^{2-}与铝酸盐相浓度决定[式(9)][14]。

$$\eta(\mathrm{SO_4^{2-}}) = \frac{\partial c(\mathrm{SO_4^{2-}})}{\partial t} = -k_1 \times c(\mathrm{SO_4^{2-}}) \quad (7)$$

$$\eta(\mathrm{gpy}) = \frac{\partial c(\mathrm{gpy})}{\partial t} = k_2 \times c(\mathrm{SO_4^{2-}}) \times c(\mathrm{CH}) \quad (8)$$

$$\eta(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}}) = \frac{\partial c(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}})}{\partial t} = k_3 \times B \times c(\mathrm{SO_4^{2-}}) \times c(\mathrm{Al}) \quad (9)$$

式中：k_1、k_2、k_3分别对应式(7)~式(9)二级反应的速率常数；c(CH)表示混凝土中氢氧化钙浓度；c(Al)表示混凝土中铝酸盐相浓度。

式(9)的化学计量系数通过参数 A、B、C 由式(10)计算。

$$\frac{1}{-A} \times \frac{\partial c(\mathrm{Al})}{\partial t} = \frac{1}{-B} \times \frac{\partial c(\mathrm{SO_4^{2-}})}{\partial t} = \frac{1}{C} \times \partial c(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}}) \times \partial t \quad (10)$$

通过联立式(9)与式(10)，推导可得钙矾石生成的二级动力学方程[式(11)][7]。

$$\frac{\partial c(\mathrm{C_6A\bar{S}_3H_{32}})}{\partial t} = k_2 \times \frac{C}{B} \times c(\mathrm{SO_4^{2-}}) \times c(\mathrm{Al}) \quad (11)$$

基于化学反应动力学，SO_4^{2-}消耗、石膏生成及钙矾石生成的化学反应速率分别由式(7)、式(8)与式(11)表征。由于温度影响混凝土中硫酸盐侵蚀反应速率，这些速率均为时空函数(与时间、空间坐标相关)。通过引入 Arrhenius 方程[式(12)]量化反应速率的温度依赖性，

$$\ln \frac{k_T}{k_0} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_T}\right) \quad (12)$$

式中：k_T表示温度 T 时的化学反应速率；k_0 为 20 ℃时反应速率。式(8)与式(9)对应的反应速率分别为 3.05×10^{-8} m^3/(mol·s)和 1.22×10^{-9} m^3/(mol·s)[14, 15]。

初始氢氧化钙含量[$c(\mathrm{CH_0})$]与水化硅酸钙(C-S-H)含量[$c(\mathrm{CSH_0})$]通过 Gibbs Energy Minimization Software (GEMS)热力学模拟软件计算获得。铝酸盐相的水化产物(随温度及水泥组分变化)亦通过 GEMS 确定。C_3AH_6、$C_4A\bar{S}H_{14}$、$C_4Ac_{0.5}H_{12}$、C_4AcH_{11}、$C_3(AF)S_{0.84}H$ 等铝酸盐相与 SO_4^{2-}的化学反应过程见文献[7]。在温度场、水胶比与粉煤灰掺量影响、温度场与硫酸盐侵蚀共同作用下，钙矾石生成量随硫酸盐侵蚀时间及侵蚀深度的演变规律可定量表征。

1.3　基于结晶压力理论的侵蚀产物结晶压力计算方法

经典结晶压力理论表明，溶液中微小晶体所受内部压力(P_c)等于晶体–溶液边界界面压力(P_f)与周围溶液静水压力(P_L)之和[式(13)]。

$$P_c = P_L + P_f \quad (13)$$

对于钙矾石晶体在溶液中连续生长，晶体和液体的化学势差($\Delta\mu$)为由式(14)可得。

$$\Delta\mu = \frac{RT}{V_c} \times \ln\left(\frac{Q_{Et}}{K_{Et}}\right) \quad (14)$$

式中：T 为绝对温度；Q_{Et} 表示溶液饱和度；K_{Et} 为钙矾石平衡常数；V_c 为晶体物质的量体积。

平衡状态下，晶体与溶液间的 $\Delta\mu$ 等于晶体–溶液界面力所做的功

$$\Delta\mu = P_f \times V_c \quad (15)$$

钙矾石结晶过程中的静水压力极小可忽略。联立式(13)~式(15)可得过饱和状态下抑制钙矾石生长所需的结晶压力表达式：

$$P_c = \frac{RT}{V_c} \times \ln\left(\frac{Q_{Et}}{K_{Et}}\right) \quad (16)$$

晶体生长或溶解过程中，钙矾石表面积随体积变化引发界面能改变。对溶液中晶体而言，晶体–溶液界面自由能(γ_{CL})在特定条件下保持恒定。总晶体表面能定义为 γ_{CL} 与表面积(S)的乘积，随表面积扩展而增加。该能量等于结晶压力 P_c 对晶体体积增量所做的机械功[式(17)]。

$$P_c \times \mathrm{d}V = \gamma_{CL} \times \mathrm{d}S \quad (17)$$

将式(17)代入式(16)可得式(18)。

$$P_c = \gamma_{CL} \times \kappa_{CL} = \frac{RT}{V_c} \times \ln\left(\frac{Q_{Et}}{K_{Et}}\right) \quad (18)$$

式中：κ_{CL} 表示晶体的表面曲率。

之前研究表明[16, 17]，孔隙中的晶体和孔隙壁之间存在一层薄溶液，以使晶体在适宜条件下能持续生长。因此，认为晶体与孔隙壁之间完全不亲润，接触角为 180°。此外，假定孔隙壁绝对刚性，在晶体结晶作用时不会发生变形，从而在一定程度上简化了问题复杂性。

因封闭孔隙缺乏物质交换通道，结晶压力仅在

连通孔隙中发展。因此，建模时将球形孔隙视为通过圆柱形通道连接相邻孔隙的体系，其内部晶体形貌如图 2 所示[18]。

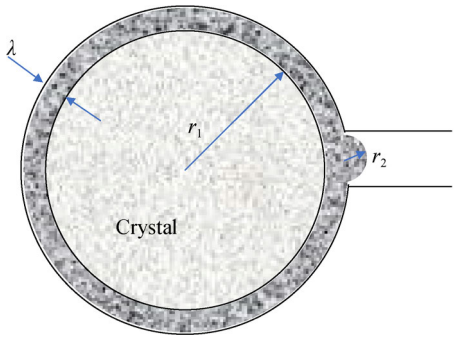


图 2 球形孔中晶体形态示意图[18]

Fig. 2 Schematic diagram of crystal morphology in spherical pores[18]

设晶体半径为 r_1，晶体和孔隙壁间溶液厚度为 λ，则圆球状孔隙半径为 $r_1+\lambda$，与之相连的圆柱状孔隙半径为 $r_2+\lambda$。假定 r_1/r_2 比值介于 1~2 之间，钙矾石晶体与液相的界面能 γ_{CL}==0.1 J/m^2[16]。球形孔隙的临界曲率主要位于圆柱孔内的晶体端盖处，孔壁所受 P_c 可表示为式(19)。

$$P_c = 2\gamma_{CL}\times(1/r_2-1/r_1) \tag{19}$$

如式(19)所示，确定钙矾石晶体半径 r_1 成为计算多孔体系结晶压力的关键。Scherer[16]和 Flatt 等[17]研究证实，钙矾石结晶压力与混凝土孔隙尺寸呈负相关，当晶体在纳米级孔隙(直径数十纳米)内生长时损伤最为显著。因此本研究重点分析 10~100 nm 孔隙内钙矾石生成的结晶压力。假设所有孔隙中钙矾石晶体均匀生成，则 10~100 nm 孔隙范围内的晶体浓度可表示为式(20)。

$$c(\text{AFt/10~100}) = c(\text{AFt/total})\times w(\text{10~100}) \tag{20}$$

式中：c(AFt/10~100)表示 10~100 nm 孔隙内钙矾石浓度；c(Aft/total)为混凝土中钙矾石总浓度；w(10~100)为 10~100 nm 孔隙体积分数，%。

则单位体积混凝土中 10~100 nm 孔隙内的钙矾石体积计算式为式(21)。

$$V(\text{AFt/10~100}) = c(\text{AFt/10~100})\times V_{ce} \tag{21}$$

式中：V(AFt/10~100)为纳米孔隙内钙矾石体积；V_{ce}表示钙矾石物质的量体积，V_{ce}=0.000 707 m^3/mol[19]。

基于 1.2 节已定量确定的钙矾石生成量，可通过生成体积反算孔隙内钙矾石晶体半径。

$$r = \sqrt[3]{3V\left(\text{AFt}/10\sim100\right)/4\pi}\times10^9 \tag{22}$$

式中：r 对应孔隙体系中的钙矾石晶体半径。

通过联立式(19)与式(22)，即可推导硫酸盐侵蚀过程中钙矾石产生的结晶压力。

1.4 基于连续损伤理论的结晶压力应力损伤计算方法

混凝土载拉伸作用下典型应力–应变曲线如图 3 所示，其劣化过程呈现 3 个特征阶段：

1) 线弹性阶段(图 3 中 *O*–I段)：微裂纹与孔隙保持稳定，结构完整性未受破坏，表现为无损伤弹性行为；

2) 峰前非线性上升段(I–II段)：新生微裂纹引发非线性偏离，标志着分布式损伤的起始；

3) 峰后非线性下降段(II–III段)：峰值应力(II点)后微裂纹局部化为主导型宏观裂纹，伴随裂纹扩展与承载力退化。

当球形孔隙内计算的钙矾石结晶压力超过图 3 中Ⅰ点对应的拉伸应力阈值时[7]，裂纹开始形成。通过连续损伤力学框架，可将混凝土损伤进程与钙矾石形成产生的应变相关联。通过定义表面裂纹密度建立表征开裂状态的无量纲损伤参数[20, 21](图 4)，见式(23)。

$$\omega = \frac{S_C}{S_u} \tag{23}$$

式中：ω 为混凝土损伤参数；S_C 为损伤开裂面积；S_u 为损伤面积。

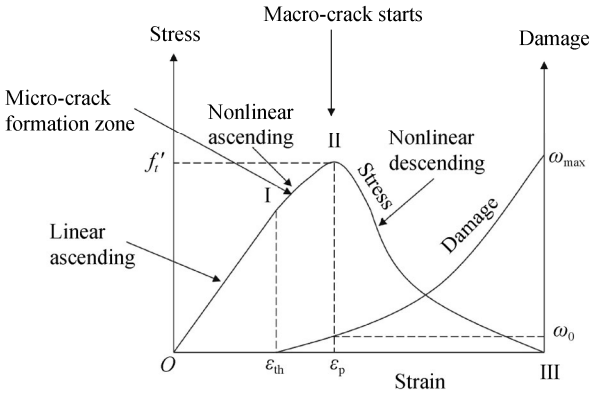


图 3 拉应力作用下混凝土的应力–应变曲线[7]

Fig. 3 Stress–strain curve of concrete under tensile stress[7]

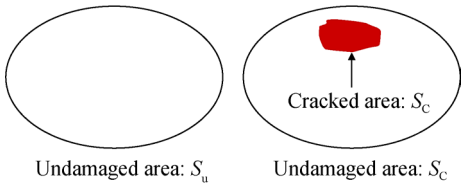


图 4 损伤参数示意图

Fig. 4 Diagram of damage parameters

ω 与混凝土的泊松比及裂纹密度(L_d)存在关联

关系。在一维假定条件下(ω 不依赖于泊松比)，损伤参数可简化为式(24)[22]。

$$\omega \approx \frac{16}{9} L_{\mathrm{d}} \tag{24}$$

式中：L_{d} 表征单位体积混凝土内微裂纹数量密度与尺寸分布，其定义为式(25)[21]。

$$L_{\mathrm{d}} = k\left(1-\frac{\varepsilon_{\mathrm{th}}}{\varepsilon}\right)^{m},\ \varepsilon > \varepsilon_{\mathrm{th}} \tag{25}$$

式中：ε 表示应变；$\varepsilon_{\mathrm{th}}$ 为微裂纹开始形成的阈值应变；k、m 为通过应力–应变图确定的模型校准参数。

2　模型求解与案例分析

2.1　模型求解试验设计

为求解模型参数及验证模型有效性，研究采用自主设计的耐久性模拟系统(图 5)开展试验[4]，该系统可实现温度场与硫酸盐耦合侵蚀环境。混凝土配合比为：水泥 320 kg/m^3、粉煤灰 80 kg/m^3、水 152 kg/m^3、砂 740 kg/m^3、粗骨料(5~20 mm 级配)1108 kg/m^3，以及占胶凝材料质量 0.7%的聚羧酸减水剂。试件分别在 20 ℃与 40 ℃下养护 28 d 后，于相同温度条件下在浓度为 25 000 mg/L 的硫酸盐溶液中浸泡，侵蚀周期为 60、90、120 d 及 150 d。通过 Arrhenius 动力学分析[23]，得到该配合比混凝土的活化能为 18.96 kJ/mol。

当达到预定侵蚀龄期后，采用压汞法测试混凝土的孔结构，通过自表及里分层研磨的方式(近表层 1~20 mm 深度范围)，从试块中获取分层粉末样品，其中 1~10 mm 深度每 1 mm 取样，11~20 mm 深度每 2 mm 取样，粉末中 SO_4^{2-}含量按照标准《铁路工程岩土化学分析规程》TB 10103—2008[24]进行测定。

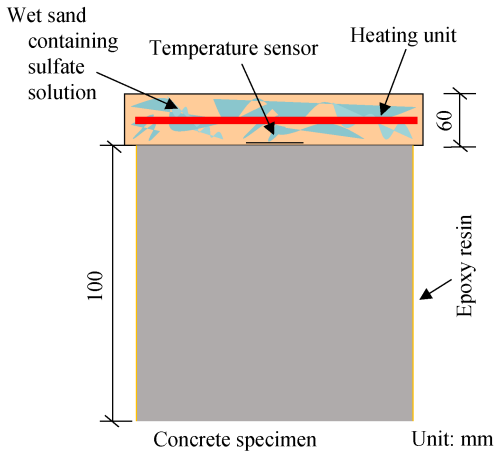


图 5　温度场与 SO_4^{2-}单向耦合作用试验装置[4]

Fig. 5　Temperature field and SO_4^{2-} one-way coupling test device[4]

2.2　模型计算结果讨论

2.2.1　混凝土中 SO_4^{2-}含量分布规律　　以 1 mm 为空间步长、1 d 为时间步长进行离散化处理，分析硫酸盐侵蚀深度 1~100 mm、侵蚀龄期 1~150 d 范围内 SO_4^{2-}扩散系数与含量分布规律。在外界环境 SO_4^{2-}浓度为 25 000 mg/L、温度 40 ℃条件下，将相关参数代入可得到 SO_4^{2-}扩散系数与含量随侵蚀深度与时间的变化规律，如图 6 与图 7 所示。

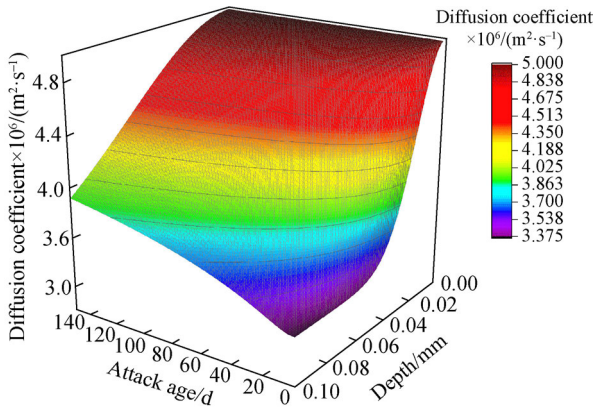


图 6　混凝土中 SO_4^{2-}分层扩散系数

Fig. 6　Layered diffusion coefficient of SO_4^{2-} in concrete

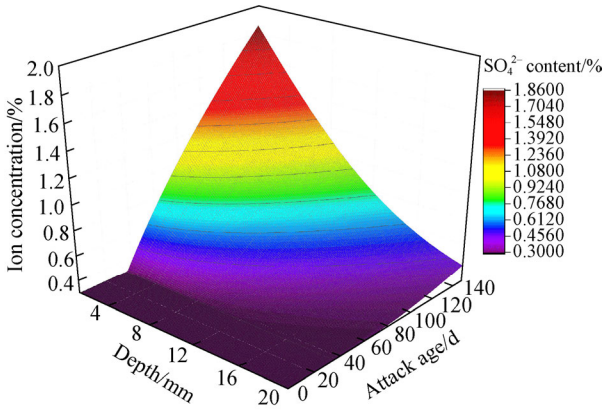


图 7　混凝土中 SO_4^{2-}含量分布规律

Fig. 7　Distribution pattern of SO_4^{2-} content in concrete

由图 6 可见，SO_4^{2-}扩散系数随侵蚀深度增加呈渐减趋势，随侵蚀时间延长呈渐增趋势；但相较于时间依赖性增强，其深度依赖性减少更为显著，最大值由表层的 4.99×10^{-6} m^2/s 递减至 100 mm 深度的 3.37×10^{-6} m^2/s。SO_4^{2-}浓度与侵蚀时间呈正相关，与渗透深度呈负相关。

通过对比 SO_4^{2-}含量实验测量值与扩散模型计算结果(图 8)，验证模型的预测精度。模型在 60 d 与 90 d 侵蚀周期的预测结果与实验数据吻合度较高，误差区间降至 0.76%~12.05%(图 9)。但随着侵

蚀时间延长，模型预测能力有所下降，这可能与混凝土在侵蚀后期产生的微裂缝有关，微裂缝的出现改变了离子传输路径[25]。

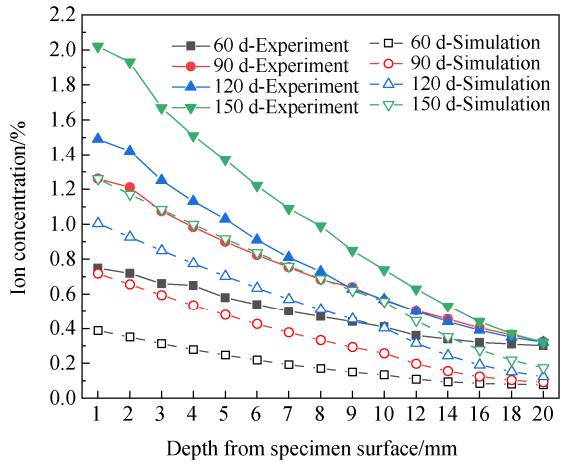


图 8 模型计算的 SO_4^{2-}含量与测试结果比较

Fig. 8 Comparison of SO_4^{2-} content calculated by the model with the test results

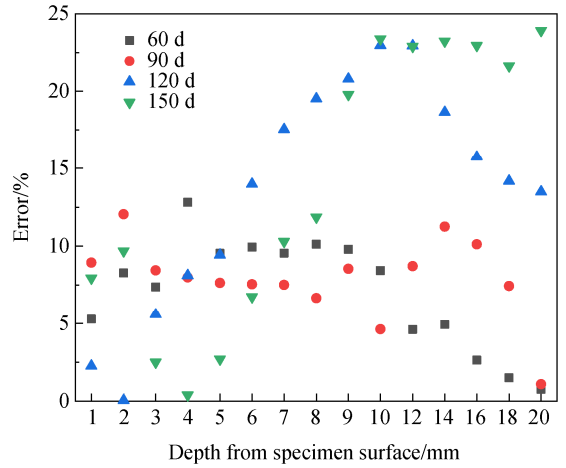


图 9 模拟值与试验值之间的误差

Fig. 9 Error between the experimental value and the simulated value varies

2.2.2 侵蚀产物生成量演变规律 采用 GEMS 热力学模拟软件计算了 20 ℃与 40 ℃下养护 28 d 混凝土的水化产物含量—$c(CH_0)$、$c(CSH_0)$、铝酸盐相[$c(C_3AH_6)$、$c(C_3(AF)S_{0.84}H)$]。

表 1 养护 28 d 混凝土中氢氧化钙、C-S-H 和铝酸盐相含量

Table 1 Content of calcium hydroxide, C-S-H and aluminate phase in concrete cured for 28 d c/(mol·m^{-3})

Curing temperature	$c(CH_0)$	$c(CSH_0)$	$c(C_3AH_6)$	$C[C_3(AF)S_{0.84}H]$
20 ℃	1438.8	1620.5	177.67	
40 ℃	1393.0	1214.8		355.72

c is concentration.

将相关参数代入式(12)，可得温度作用下钙矾石生成化学反应速率(图 10)。钙矾石生成速率随侵蚀深度增加而降低，但随侵蚀龄期延长而增大。图 11 展示了钙矾石含量随侵蚀龄期与侵蚀深度(1~20 mm)的变化规律，其最显著的特征表现为侵蚀初期(≤30 d)无钙矾石生成，随着侵蚀龄期推进钙矾石含量逐渐增加，但在约 40~100 d 侵蚀龄期区间出现钙矾石生成的转折点，此后钙矾石生成速率放缓。侵蚀前 30 d，由于 SO_4^{2-}向混凝土内部扩散量有限，未能形成钙矾石，混凝土损伤可忽略不计。

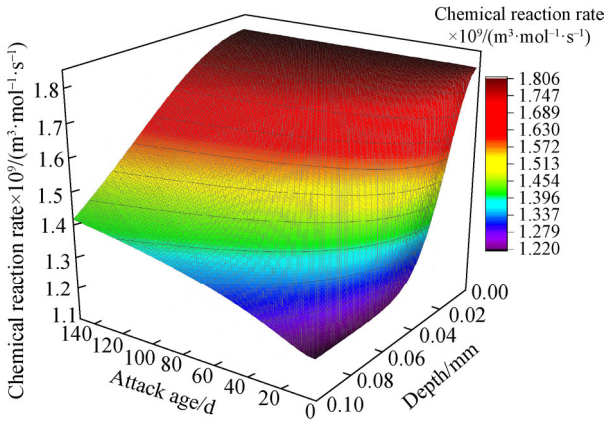
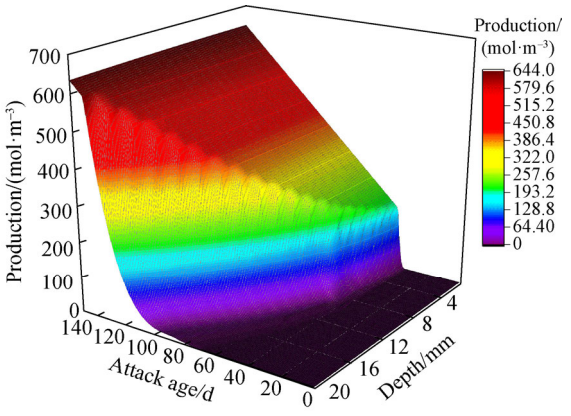


图 10 温度影响下钙矾石的生成化学反应速率

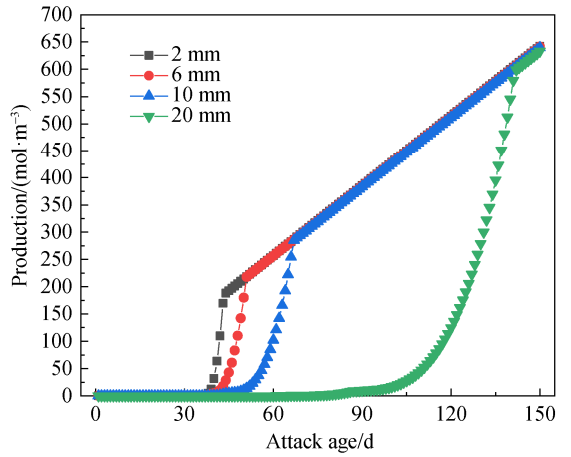
Fig. 10 Chemical reaction rate of ettringite formation under the influence of temperature

随着侵蚀龄期增加，SO_4^{2-}在混凝土孔隙液中持续富集，并与水化铝酸盐相反应生成钙矾石，钙矾石占比增加。在此阶段，钙矾石生成量受扩散进混凝土中的 SO_4^{2-}控制。当扩散进入的 SO_4^{2-}被完全消耗后，水化产物中仍有残余铝酸盐相存在，此时在小孔隙(10~100 nm)内形成的钙矾石产生结晶压力，但该阶段结晶压力仍相对较低(低于混凝土抗拉强度)，对结构损伤较小。

在硫酸盐侵蚀的中后期阶段，向混凝土内部扩散的 SO_4^{2-}逐渐增加，引发钙矾石生成速率的阶跃式提升(对应图 11 中物相演化的转折点)。此阶段水化铝酸盐相被完全消耗，钙矾石生成量转为受残余铝酸盐相含量控制，而前期扩散进入的 SO_4^{2-}成为限制因素。这种从铝酸盐相控制向 SO_4^{2-}浓度限制的转变过程，对应图 11 中观察到的钙矾石生成转折点。当钙矾石产生的结晶压力超过混凝土抗拉强度时，材料内部开始萌生微裂缝[26]。此后随着钙矾石持续生成，过饱和孔隙溶液中析出的晶体数量不断增加，结晶压力持续放大，最终导致混凝土膨胀并产生宏观裂缝。



(a) 1–20 mm



(b) 2、6、10、20 mm

图 11　温度场影响下钙矾石生成量随侵蚀龄期与深度演变规律

Fig. 11　Evolution law of ettringite production with attack age and depth under the influence of temperature

2.2.3　混凝土孔隙中钙矾石结晶压力演变规律　　基于压汞法测试得到的 10~100 nm 孔隙占比及通过 2.2.2 节计算的钙矾石生成量，通过式(22)可确定混凝土孔隙中钙矾石晶体的半径(图 12)。将图 12 所得的钙矾石半径代入式(19)，即可求得孔隙内钙矾石的结晶压力(图 13)。

钙矾石晶体半径变化趋势与其生成速率相似，呈现侵蚀初期缓慢增加、中期快速上升、后期线性增长的 3 个阶段特征。但钙矾石产生的膨胀应力则呈现不同规律，膨胀应力与侵蚀深度呈现显著正相关性，其原因是侵蚀前沿的推进导致钙矾石生成由表面疏松区向基体致密区迁移，新生晶体受基体约束作用增强，形成更高界面压应力；其次，侵蚀深度增加伴随界面过渡区破坏程度加剧，削弱了基体对膨胀变形的耗能能力，导致有效应力场强化。同时，膨胀应力随侵蚀龄期增长呈递减趋势。当侵蚀深度达到临界值，微裂纹网络的形成显著提升 SO_4^{2-} 渗透性，晶体生长模式由受限膨胀转变为自由生长，使部分化学能转化为表面能而非机械功[27]，这种膨胀应力与钙矾石半径呈反比的函数关系，与式(19)表征的理论模型相吻合。

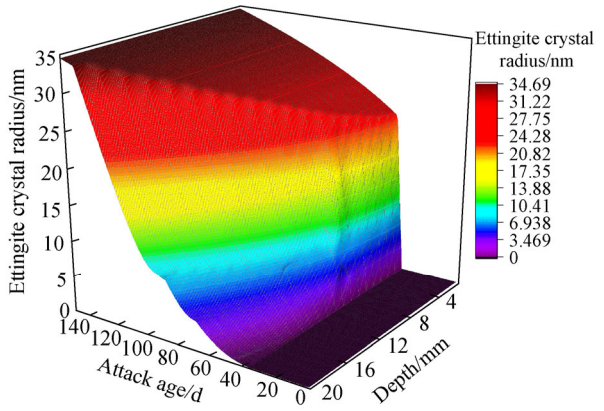


图 12　孔隙中钙矾石半径随侵蚀龄期与深度演变规律

Fig. 12　Evolution law of ettringite radius in concrete pore with attack age and depth

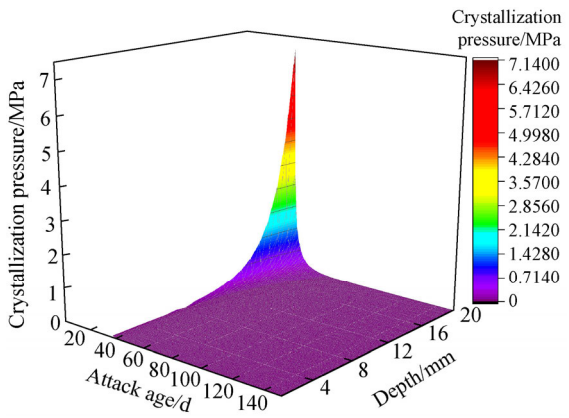


图 13　钙矾石结晶压力随侵蚀龄期与深度演变规律

Fig. 13　Evolution law of ettringite crystallization pressure in concrete pores with attack age and depth

2.2.4　结晶压应力诱导损伤演变规律　　将 2.2.3 节计算的钙矾石结晶压力代入式(23)、式(24)并结合式(25)，可得到耦合作用下混凝土裂缝密度随侵蚀时间(1~150 d)与深度(1~20 mm)的演变规律(图 14)，图 15 给出 2、4、6、10、14、18、20 mm 等深度处的裂缝密度演变规律。

耦合作用侵蚀前 30 d，由于 SO_4^{2-} 向混凝土内部扩散量有限(图 7)，侵蚀初期未形成钙矾石，混凝土未产生损伤。此后裂缝密度演变呈现快速增长与平稳缓增 2 个阶段：1) 快速增长阶段对应钙矾石生成受扩散进入的 SO_4^{2-} 浓度控制阶段，此时可反应 SO_4^{2-} 在反应中被完全消耗，而水泥水化产物中的残余铝酸盐相尚未参与反应；2) 随着侵蚀进程推进，

进入混凝土的 SO_4^{2-}总量持续增加[28]，此时钙矾石生成量转为受残余铝酸盐相含量控制。这种由 SO_4^{2-}控制向铝酸盐相控制的转变过程，对应图 15 中观察到的裂缝密度演变转折点。

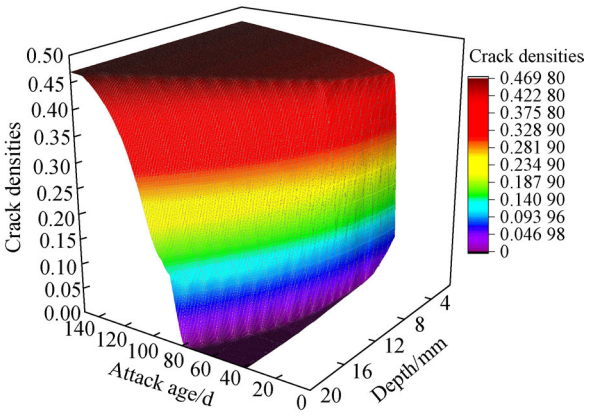


图 14 耦合作用下混凝土中裂纹密度随侵蚀龄期与深度演变规律

Fig. 14 Evolution of concrete crack density with erosion age and depth under coupled action

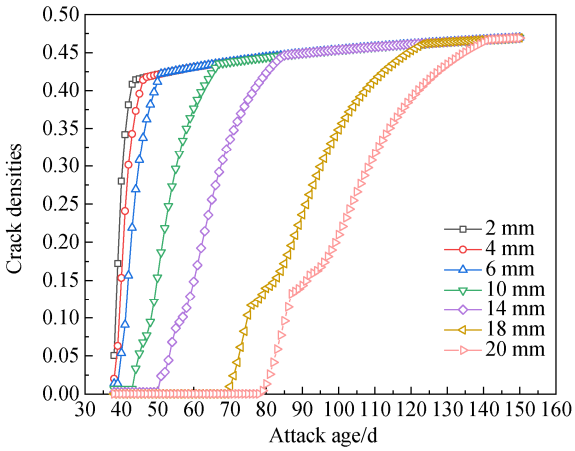


图 15 2、4、6、10、14、18 mm 和 20 mm 深度处混凝土中裂纹密度随侵蚀龄期变化

Fig. 15 Evolution of sulfate attack concrete crack density with age at depths of 2, 4, 6, 10, 14, 18 mm, and 20 mm

将图 15 所得裂缝密度代入式(24)可得到耦合作用下混凝土损伤随侵蚀时间(1~150 d)与深度(1~20 mm)的演变规律(图 16)。图 17 展示了 2、4、6、10、14、18、20 mm 等深度处损伤发展规律。

耦合作用下混凝土损伤随侵蚀时间呈现 3 个阶段特征(图 16)：1) 无损伤阶段：未产生损伤；2) 损伤加速阶段：损伤程度快速增长；3) 损伤稳定阶段：损伤增长趋于平缓。损伤强度随深度增加呈梯度递减趋势，其中表层区域(2~10 mm)在侵蚀 40 d 时开始产生损伤，而 14、18、20 mm 深度区域分别在 53、70、79 d 时出现损伤。无损伤阶段对应 SO_4^{2-}向混凝土内部扩散并与水化产物发生反应，但尚未引起显著物理化学劣化的过程；损伤加速阶段中，表层(2~10 mm)损伤发展速率显著高于深层(14~20 mm)区域；损伤稳定阶段呈现明显空间差异性—距表面越近的区域越早进入稳定阶段(如 2 mm 深度)，而深层区域因硫酸盐渗透延迟，当表层(2~10 mm)进入稳定阶段时，深层(14~20 mm)区域仍处于损伤加速阶段或尚未产生损伤。

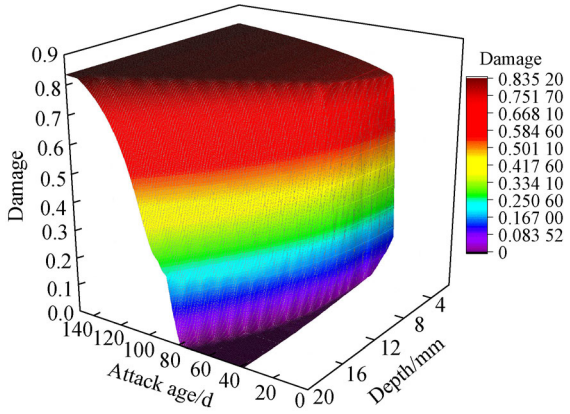


图 16 耦合作用下混凝土损伤随侵蚀龄期与深度演变规律

Fig. 16 Evolution of concrete damage with erosion age and depth under coupled action

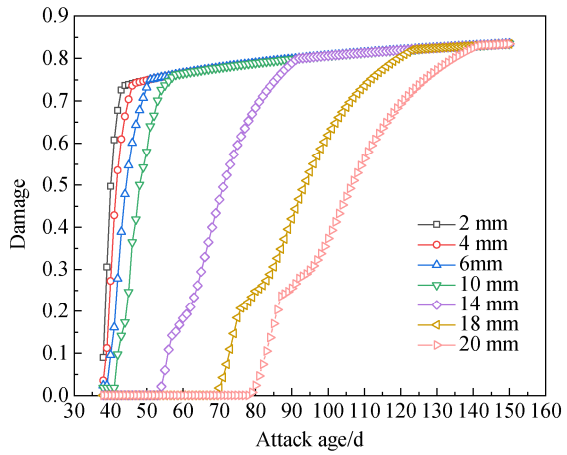


图 17 2、4、6、10、14、18 mm 和 20 mm 深度处混凝土损伤随侵蚀龄期变化

Fig. 17 Evolution of sulfate attack concrete damage with age at depths of 2, 4, 6, 10, 14, 18 mm, and 20 mm

3 结论

本研究基于结晶压力理论，建立了考虑温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用的混凝土传输–化学–膨胀–损伤模型，得出的主要结论如下：

1) 温度场作用下混凝土中 SO_4^{2-}扩散系数呈现显著层状分布特征，表层扩散系数较深度处高 1.5 倍。

2) 基于化学反应动力学建立的侵蚀产物生成量计算结果表明，侵蚀产物生成过程受扩散进入的 SO_4^{2-} 浓度与初始水化产物含量双重控制，并存在从硫酸根限制向铝酸盐相限制转变的“转折点”。

3) 运用结晶压力理论成功量化了纳米级孔隙(10~100 nm)内钙矾石生成所产生的内部应力，为结晶压力理论在混凝土硫酸盐侵蚀研究中的应用提供了新范式。

4) 数值模型预测的硫酸盐侵蚀损伤具有深度-时间依赖性，其发展呈现 3 个阶段特征：无损伤阶段、损伤加速阶段与损伤稳定阶段。表层(2~10 mm)损伤发展速率显著高于深层(14~20 mm)，表现出时空差异性演化规律。

参考文献:

[1] 牛荻涛. 复杂环境混凝土耐久性[M]. 北京: 科学出版社, 2020.

[2] LV Y, YANG R X, NIU D T, et al. Performance degradation of fatigue-damaged concrete under the combined effect of freeze-thaw cycles and chloride-sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2025, 470: 140585.

[3] ZHANG S H, WANG Y, TONG Y P, et al. Flexural toughness characteristics of basalt fiber reinforced shotcrete composites in high geothermal environment[J]. Constr Build Mater, 2021, 298: 123893.

[4] 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.

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

[6] YU C, SUN W, SCRIVENER K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions[J]. Cem Concr Res, 2013, 43: 105–111.

[7] SARKAR S, MAHADEVAN S, MEEUSSEN J C L, et al. Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack[J]. Cem Concr Compos, 2010, 32(3): 241–252.

[8] YANG F J, ZHAO Z H, LIU Y, et al. Effect of flow rate on spatio-temporal deterioration of concrete under flowing sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2025, 188: 107734.

[9] SHAN Z Q, YIN G J, WEN X D, et al. Numerical simulation on transport-crystallization-mechanical behavior in concrete structure under external sulfate attack and wetting–drying cycles[J]. Mater Des, 2024, 241: 112908.

[10] WAGNER M, DECKER M, KUNTHER W, et al. Gypsum formation mechanisms and their contribution to crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during early external sulfate attack at low sulfate concentrations[J]. Cem Concr Res, 2023, 168: 107138.

[11] BARY B. Simplified coupled chemo-mechanical modeling of cement pastes behavior subjected to combined leaching and external sulfate attack[J]. Int J Numer Anal Meth Geomech, 2008, 32(14): 1791–1816.

[12] LIU Y B, PRESUEL-MORENO F J. Normalization of temperature effect on concrete resistivity by method using Arrhenius law[J]. ACI Mater J, 2014, 111(4): 433–442.

[13] QIN S S, ZOU D J, LIU T J, et al. A chemo-transport-damage model for concrete under external sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2020, 132: 106048.

[14] SOMETTE D. Critical transport and failure in continuum crack percolation[J]. J Phys France, 1988, 49(8): 1365–1377.

[15] FLATT R J, SCHERER G W. Thermodynamics of crystallization stresses in DEF[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 325–336.

[16] SCHERER G W. Stress from crystallization of salt[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(9): 1613–1624.

[17] FLATT R J, SCHERER G W. Thermodynamics of crystallization stresses in DEF[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(3): 325–336.

[18] 琚晓冬, 冯文娟, 张玉军, 等. 理想形态孔隙中晶体的结晶压力[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(增刊 1): 2787–2794.
JU Xiaodong, FENG Wenjuan, ZHANG Yujun, et al. Chin J Rock Mech Eng, 2016, 35(Suppl 1): 2787–2794.

[19] KUNTHER W, LOTHENBACH B, SCRIVENER K L. On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions[J]. Cem Concr Res, 2013, 46: 23–29.

[20] SAETTA A, SCOTTA R, VITALIANI R. Mechanical behavior of concrete under physical-chemical attacks[J]. J Eng Mech, 1998, 124(10): 1100–1109.

[21] TAMÁS F, BALÁZS GL. Fracture mechanics and structural concrete[J].Cem Concr Res, 1996, 26(8):1289..

[22] BUDIANSKY B, O’CONNELL R J. Elastic moduli of a cracked solid[J]. Int J Solids Struct, 1976, 12(2): 81–97.

[23] 卓世伟. 以导电率与活化能探讨混凝土的离子传输行为[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2010, 40(增刊 2): 182–186.
ZHUO Shiwei. J Southeast Univ Nat Sci Ed, 2010, 40(Suppl 2): 182–186.

[24] 中华人民共和国铁道部. TB 10103-2008 铁路工程岩土化学分析规程[S]. 北京: 中国铁道出版社, 2009.

[25] YUP J, SUNG K, HWAN O. Effect of crack width on chloride diffusion coefficients of concrete by steady-state migration tests[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(1): 9–19.

[26] SANJEEWA H V A N, ASAMOTO S. A review of mechanical properties of deteriorated concrete due to delayed ettringite formation and its influence on the structural behavior of reinforced concrete members[J]. Constr Build Mater, 2024, 422: 135795.

[27] CAI Y M, ZHU X H, SUN K K, et al. Degradation mechanism of seawater-mixed cementitious material subjecting to sulphate attack[J]. Cem Concr Compos, 2025, 155: 105830.

[28] LUO D M, LI F, NIU D T. Study on the deterioration of concrete performance in saline soil area under the combined effect of high low temperatures, chloride and sulfate salts[J]. Cem Concr Compos, 2024, 150: 105531.

Numerical Simulation of Concrete Damage under Combined Action of Temperature Field and Sulfate Attack Based on Crystallization Pressure Theory

ZHANG Shaohui[1,2], *WANG Yan*[1,3], *LIU Xiguang*[2,3], *NIU Ditao*[2,3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China;
2. School of Civil Engineering, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China;
3. State Key Laboratory of Green Building, Xi′an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Although numerical modeling becomes a crucial tool in studying sulfate attack, focusing on key processes such as ion transport, chemical reactions, expansion force, and mechanical response, accurately quantifying the expansion force induced by the erosion product ettringite remains a challenge. This problem becomes particularly complex as considering the influence of temperature gradients present in real-world environments. Temperature gradients can accelerate the transport of sulfate ions and significantly alter the kinetics of the chemical reactions governing the formation of erosion products. Furthermore, the existing models for simulating these multi-field coupling effects and the corresponding experimental data for validation are relatively scarce.

This study was to develop a fully coupled numerical model for concrete under sulfate attack, integrating ion transport, chemical reactions, crystallization pressure, and damage, based on the crystallization pressure theory. The primary objective was to quantitatively elucidate the damage evolution of concrete under the coupled action of a non-uniform temperature field and sulfate attack.

Methods This study employed an integrated approach combining numerical simulation and laboratory accelerated tests.

First, in the ion transport phase, the temperature-dependent Arrhenius equation was incorporated into the classic Fick's second law. This integration provided a mathematical characterization of sulfate ion diffusion under non-uniform temperature fields, thereby accurately describing the accelerating effect of temperature gradients on ion migration rates.

Second, in the chemical reaction investigation, a computational model for estimating ettringite formation under the influence of temperature fields was established based on chemical reaction kinetics. This method quantified the enhancing effect of temperature variations on the crystallization kinetics of erosion products *via* accounting for the relationship between reaction activation energy and temperature, enabling the prediction of ettringite quantities at different depths and stages of the attack.

Subsequently, for the crystallization pressure calculation, the conventional volume expansion theory was abandoned in favor of the crystallization pressure theory as the physical basis of the model. In this step, the amount of ettringite calculated by the chemical reaction module was converted into the crystallization pressure generated by its growth within confined pores.

Finally, in the damage computation study, continuum damage mechanics was introduced to define the damage variable and its evolution law for concrete. Through numerical solution, the spatiotemporal distribution of concrete damage induced by the accumulation of crystallization pressure was quantitatively computed. This ultimately established a quantitative relationship between the duration and depth of sulfate attack and the extent of concrete damage.

Results and discussion The diffusion coefficient of SO_4^{2-} exhibits an enhanced dependence on time, while showing a more pronounced reduction with depth, demonstrating a positive correlation with exposure duration and a negative correlation with penetration depth.

During the initial stage of exposure (≤ 30 d), no ettringite formation is detected. The ettringite content gradually increases as the exposure period progresses. However, a distinct transition point in ettringite formation occurs within the approximate range of 40 to 100 d, beyond which the rate of ettringite generation decelerates.

SO_4^{2-} continues to accumulate in the concrete pore solution and reacts with hydrated aluminate phases to form ettringite with prolonging exposure time, leading to an increase in the proportion of ettringite. At this stage, the amount of ettringite formed is controlled by SO_4^{2-} diffusing into the concrete. After the diffused SO_4^{2-} is fully consumed, residual aluminate phases remain in the hydration products. The ettringite subsequently formed within small pores (*i.e.*, 10–100 nm) generates crystallization pressure, although the magnitude of this pressure remains relatively low (below the tensile strength of the concrete) at this stage, resulting in a minimal structural damage.

Under the coupled effects, the damage in concrete evolves through three distinct stages with exposure time, *i.e.*, 1) An initiation stage without measurable damage, 2) An accelerated damage stage characterized by a rapid increase in damage extent, and 3) A stabilized damage stage where the progression of damage plateaus.

Conclusions Based on the crystallization pressure theory, this study established a fully coupled transport-chemical-expansion-damage model for concrete that could account for the synergistic effects of temperature fields and sulfate attack. The main conclusions were summarized as follows:

The diffusion coefficient of SO_4^{2-} in concrete under a temperature field exhibited a significant layered distribution characteristic,

with the coefficient at the surface being approximately 1.5 times higher than that at greater depths.

The calculation results of erosion product formation based on chemical reaction kinetics indicated that the generation process could be dually controlled by the concentration of diffusing SO_4^{2-} and the content of initial hydration products. A distinct "turning point" existed, marking a transition from sulfate-ion limitation to aluminate-phase limitation.

The crystallization pressure theory was applied to quantify the internal stress generated by ettringite formation within nano-scale pores (*i.e.*, 10–100 nm), providing a new paradigm for the application of this theory in studies of sulfate attack on concrete.

The sulfate-induced damage predicted by the numerical model exhibited a depth-time dependence and developed through three characteristic stages, i.e., an initiation stage, an accelerated damage stage, and a stabilized damage stage. The damage progression rate at the surface layer (*i.e.*, 2–10 mm) was significantly higher than that at deeper layers (*i.e.*, 14–20 mm), demonstrating a spatiotemporal differential evolution pattern.

Keywords　sulfate attack; temperature field effect; damage numerical simulation; nano-scale pores