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.0454-5648.20250602

钢管约束混凝土中硫酸根离子传输特征与扩散模型

曹杰荣[1,2]，金　鸣[1,2]，丁庆军[3]，赵海涛[4]，庄智杰[5]，刘加平[1,2]

(1. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189；2. 东南大学，重大基础设施工程材料全国重点实验室，南京 211103；
3. 武汉理工大学材料科学与工程学院，武汉 430070；4. 河海大学土木与交通学院，南京 210024；
5. 江苏苏博特新材料股份有限公司，南京 211103)

摘　要：硫酸盐侵蚀会引发混凝土膨胀开裂，进而加速硫酸根离子向内部迁移，最终导致混凝土性能快速劣化。外围钢管能通过其套箍效应有效抑制混凝土的开裂，能够提升混凝土抗硫酸盐侵蚀性能。为探明钢管约束下混凝土中硫酸根离子传输行为，本研究选用普通硅酸盐水泥(高 C_3A 含量)与抗硫酸盐水泥(低 C_3A 含量)，开展了不同壁厚钢管约束下混凝土抗硫酸盐侵蚀试验；通过径向膨胀、约束应力、离子传输及孔结分布，系统研究了钢管约束条件下混凝土中硫酸根离子的传输特征与机制。研究结果表明：相比无约束混凝土，钢管套箍效应有效抑制了硫酸盐侵蚀诱发的混凝土膨胀开裂，密实了混凝土基体，并显著降低了硫酸根离子的扩散系数与浓度。钢管提供的约束应力均随水泥中 C_3A 含量、硫酸盐浓度及钢管壁厚的增加而提高。所建立的钢管约束下基于混凝土时变孔隙率的硫酸根离子扩散模型与试验数据吻合良好。

关键词：硫酸盐侵蚀；钢管约束；硫酸根离子传输；传输模型
中图分类号：TU528.0　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0611–12
网络出版时间：2026–01–14

中国西部盐渍土环境中，桥墩在地表/水面以上约 50 cm 的“吸附区”常因双重硫酸盐侵蚀而出现“烂根”现象，表现为严重剥落与开裂，显著缩短桥梁寿命。研究表明[1, 2]，该病害源于盐分毛细结晶产生的物理应力，与硫酸根离子与水泥水化产物所生成的钙矾石、石膏等膨胀产物的化学反应的协同作用。因此，亟需在该区段采取有效措施，迟滞毛细作用下硫酸盐传输，以提升混凝土的耐久性。使用环氧树脂等物理包裹层可有效阻隔硫酸盐侵入桥墩[3]，但长期紫外线辐射和高温易致其老化失效[4]。纤维增强复合材料虽能隔离侵蚀并约束混凝土[5]，但耐高温性差，火灾时可能释放有毒气体[6]。相比之下，钢管约束混凝土不仅显著提升承载与抗震能力，还能有效抑制硫酸盐侵蚀引起的混凝土膨胀开裂[7]。

硫酸盐侵蚀环境下混凝土中硫酸根离子传输行为已受到广泛研究，其侵蚀过程呈现为典型的双阶段特征：初期侵蚀产物填充孔隙，抑制离子迁移；后期产物累积产生结晶压力并诱发微裂纹，使渗透性提高 2~3 个数量级。在硫酸根离子传输模型方面，Zhang 等[8]引入损伤函数来量化硫酸盐导致的混凝土劣化，建立了硫酸盐侵蚀及其对氯离子结合–扩散过程影响的耦合模型。Meng 等[9]基于化学反应动力学与电化学定律，构建了一个能够模拟硫酸盐与氯盐耦合侵蚀的化学反应–传输–孔隙耦合效应的数值模型。计洌等[10]构建了考虑钙溶蚀与孔隙率时变效应的混凝土硫酸盐–氯盐耦合侵蚀理论框架。此外，压应力水平对侵蚀过程具有显著影响[11–18]，低应力水平(不超过 30%极限抗压强度)通过密实效应阻滞离子渗透，延缓侵蚀进程[15–17]。而高压应力(超过抗压强度值 60%)，导致微裂纹的萌生–发展，加速有害离子向混凝土内部渗透[18]。另一方面，硫酸盐侵蚀造成混凝土膨胀进而引发的钢管约束应力，该应

收稿日期：2025–08–13。　修订日期：2025–10–13。
基金项目：国家自然科学基金项目(U52293430，52379118，52508254)；广西科技重大专项项目(AA23062034)；淮河入海水道二期工程枢纽建设质量及安全保障提升关键技术研究(RHSD2/FW-2024-03)；国家资助博士后研究人员计划(GZC20252110)。
第一作者：曹杰荣(1991—)，男，博士，助理研究员。
通信作者：刘加平(1967—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–08–13.　**Revised date:** 2025–10–13.
First author: CAO Jierong (1991–), male, Ph.D., Assistant Researcher.
E-mail: jierongcao@126.com
Correspondent author: LIU Jiaping (1967–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liujiaping@cnjsjk.cn

力对混凝土中硫酸根离子传输过程的影响规律和机制还尚不清晰。

本工作通过模拟桥墩硫酸盐侵蚀环境，研究钢管约束对混凝土中硫酸根离子传输行为的影响，设置不同钢管壁厚、C_3A 含量、硫酸盐浓度，并建立相应的硫酸根离子传输模型。同时设置环氧树脂涂层试件作为无约束对照组。

1 实验

1.1 原材料

采用广西鱼峰集团有限公司生产的 P·II 42.5R 普通硅酸盐水泥(OPC)与山东华银特种水泥股份有限公司生产的 42.5 高抗硫酸盐水泥(SRPC)，其化学成分与矿物组成见表 1，颗粒级配见图 1，并采用上海沪戴不锈钢材料有限公司生产的 TP316 不锈钢钢管(屈服强度 248 MPa，抗拉强度 515 MPa)。设计了普通硅酸盐混凝土(PC)和抗硫酸盐混凝土(SPC) 2 种配合比，具体见表 2。

1.2 试验方法

1.2.1 试件制备和侵蚀实验 试件分别采用圆柱体为ϕ100 mm×50 mm 的聚氯乙烯(PVC)与钢管模具浇筑，经 24 h 成型后标准养护 28 d。养护完成后，将 PVC 模具中试件取出并对侧面进行环氧树脂密封，作为无约束试件，以确保硫酸盐离子一维传输。钢管约束试件则通过环氧树脂封闭钢管–混凝土界面，确保离子仅通过混凝土基体轴向传输。

表 1 水泥的化学组成和矿物组成

Table 1 Chemical composition and mineralogical composition of cement *w*/%

Samples No.	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
OPC	60.1	21.86	6.16	2.64	2.30	0.18	0.55	2.45	26.27	43.04	11.86	8.02
SRPC	62.0	22.88	3.56	4.72	2.89	0.16	0.61	1.70	42.90	33.49	1.46	14.36

w is mass fraction.

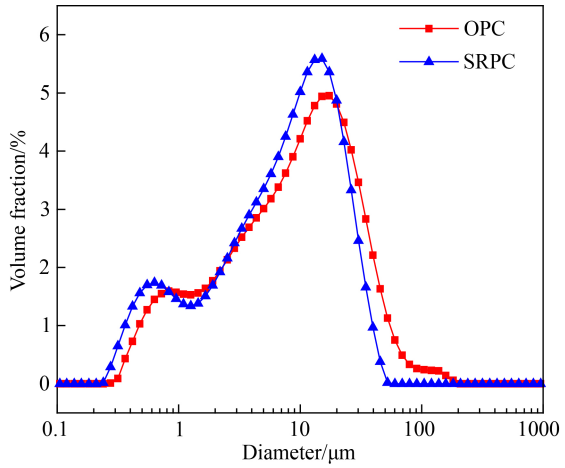


图 1 OPC 与 SRPC 的颗粒级配

Fig. 1 Particle size distribution of OPC and SRPC

表 2 混凝土配合比

Table 2 Mix proportions of concrete

Samples No.	Cement/ (kg·m^{-3})	Sand/ (kg·m^{-3})	Water/ (kg·m^{-3})	Stone/ (kg·m^{-3})	W/C	Compressive strength/ MPa
PC	330	717.63	181.5	1170.87	0.55	35.8
SPC	330	717.63	181.5	1170.87	0.55	33.1

试件命名规则为“约束类型_水泥类型_钢管壁厚”，例如 R_PC_4 表示壁厚 4 mm 钢管约束的普通硅酸盐混凝土，F_PC_4 则为无约束试件。所有试件浸泡于 Na_2SO_4 溶液(每 2 周更换)中(图 2)，按设定龄期测定径向膨胀与离子含量。各工况试件名称及数量列于表 3。

表 3 各工况试件名称及数量

Table 3 Specimen names and quantities under various working conditions

Specimen type	$w(Na_2SO_4)$/%	Quantity
F/R_PC_4	5	3/3
F/R_SPC_4		3/3
R_PC_8		3
R_PC_4	1	3
R_PC_4	10	3

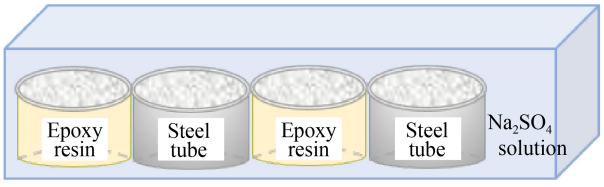


图 2 试件浸泡试验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the specimens immersion test

1.2.2 测试方法 使用日本三量公司生产的±0.001 mm 电子千分尺，测量有/无约束混凝土试件径向膨胀量，每个试件沿直径方向均匀取 3 个测点，共进行 9 次测量，测点布置如图 3 所示。此外，采用等离子电感耦合质谱仪测定混凝土中总硫酸根离

子浓度。采用使用苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产的低场核磁共振技术来表征硫酸盐侵蚀混凝土的孔隙结构。

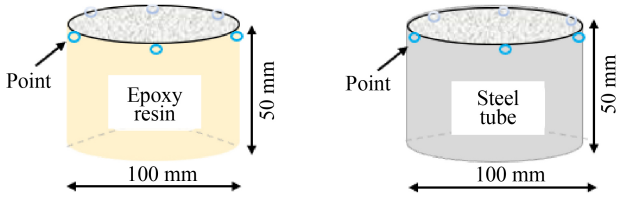


图 3　有/无约束混凝土试件测点示意图

Fig. 3　Schematic of the measuring points on restrained and unrestrained specimens

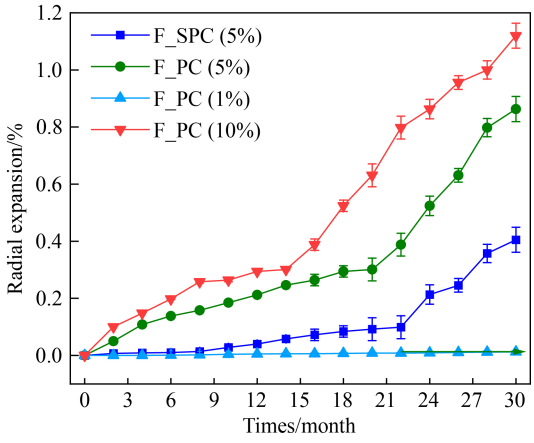
2　结果与讨论

2.1　钢管约束硫酸盐侵蚀混凝土膨胀与约束应力

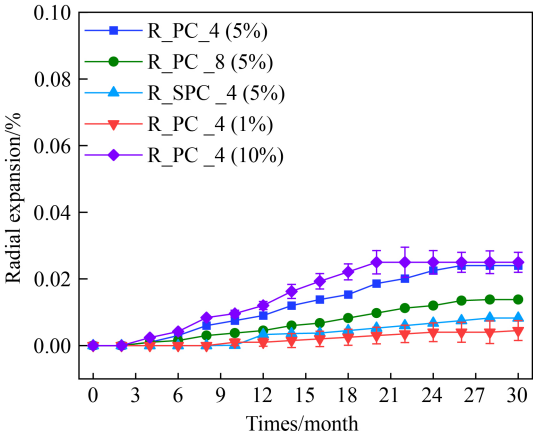
图 4 显示了有/无约束试件在 Na_2SO_4 溶液中的径向膨胀与约束应力演变。无约束试件膨胀特征呈 3 个阶段：缓增、加速、急速。归因于侵蚀产物钙矾石和石膏初期填充孔隙，后期引发微裂缝，最后导致劣化，而约束试件膨胀始终缓慢。此外，约束应力在所有条件下均随侵蚀龄期持续增大后趋于稳定，且随 C_3A 含量、侵蚀浓度和壁厚增加而提高。侵蚀 30 个月后，在 5% (质量分数，下同) Na_2SO_4 溶液中，钢管对 R_PC_4 试件和 R_SPC_4 试件产生的约束应力分别为 3.41 MPa 与 1.17 MPa，钢管对 R_PC_8 试件产生的约束应力 3.93 MPa；1% Na_2SO_4 溶液与 10% Na_2SO_4 溶液钢管对 R_PC_4 试件产生的约束应力分别为 0.61 MPa 与 3.56 MPa。提高 C_3A 含量、侵蚀浓度和壁厚使约束应力提升 13%~60%，其中 C_3A 含量与侵蚀浓度影响显著，而壁厚作用相对有限。

2.2　钢管约束作用对混凝土中硫酸根离子传输性能的影响

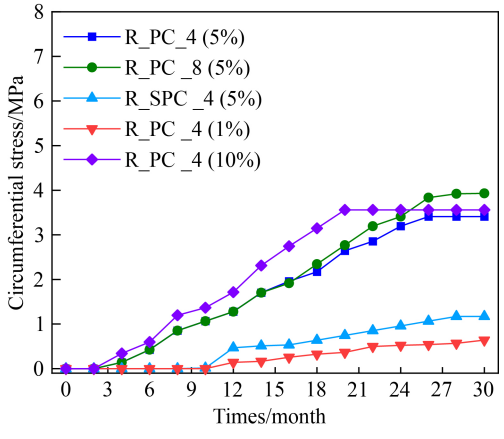
2.2.1　不同钢管壁厚　　图 5 显示了在 5% Na_2SO_4 溶液侵蚀下，有/无约束 PC 试件中总硫酸根离子含量随龄期和深度的分布。2 种试件的离子含量均随深度增加而递减，但在同一深度处，约束试件的离子含量始终低于无约束试件，尤其在侵蚀后期。例如，侵蚀 30 个月后，在 5 mm 深度处，无约束试件的离子含量为 3.21%，而约束试件为 1.49%，降幅达 53.6%。此外，增加钢管壁厚对减缓硫酸根离子传输速率的作用有限。在 5 mm 深度处，R_PC_8 试件的硫酸根离子含量为 1.36%，较 R_PC_4 试件(1.49%)降低了 8.72%。在本研究参数范围内，更大的壁厚(即更高的含钢率)可提供更强的环向约束，从而提高混凝土密实性，抑制离子侵入；然而，图 4 表明壁厚对约束应力的提升幅度有限，因此其对离子扩散的阻碍作用仅能小幅增强。



(a) Expansion of unrestrained specimens



(b) Expansion of restrained specimens



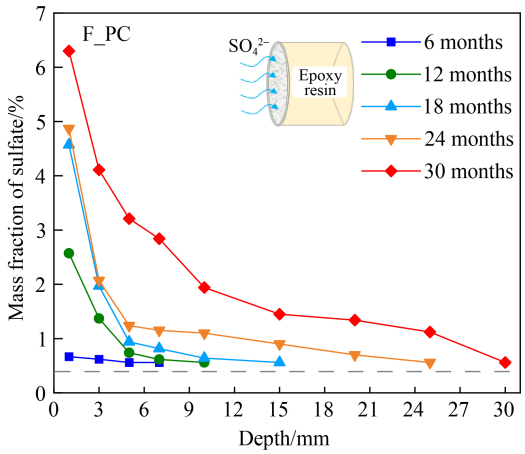
(c) Restraint stress

图 4　在 Na_2SO_4 溶液中有/无约束试件的膨胀演变和约束应力

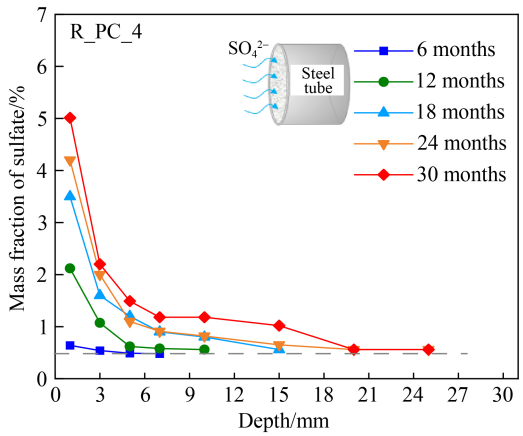
Fig. 4　Expansion and restraint stress of unrestrained and restrained specimens in Na_2SO_4 solution

2.2.2　不同 C_3A 含量　　图 6 展示了 5% Na_2SO_4 溶液下有/无约束 SPC 试件硫酸根离子含量随龄期

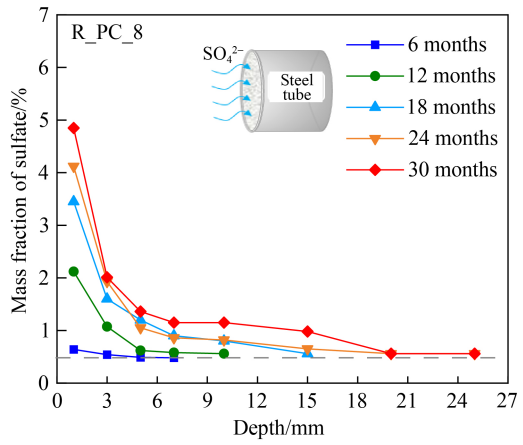
和深度的分布规律。由图 6 可见，同 PC 试件一样，约束试件各深度处的硫酸根离子含量均小于无约束试件，尤其是侵蚀后期。如侵蚀 30 个月，无约束试件在深度 5 mm 处的硫酸根离子含量为 1.89%，而约束试件在相应深度为 1.68%，较无约束试件降低



(a) Unrestrained PC specimens



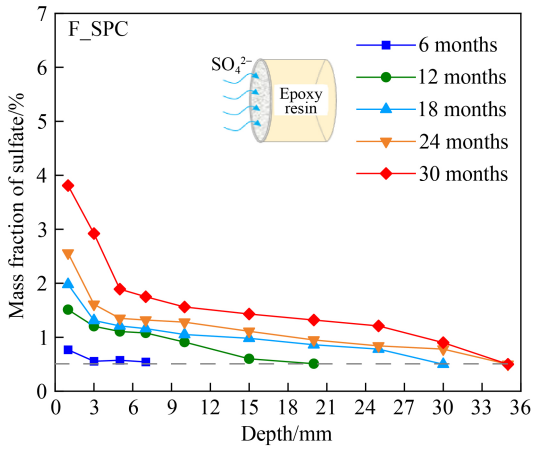
(b) Restrained PC_4 specimens



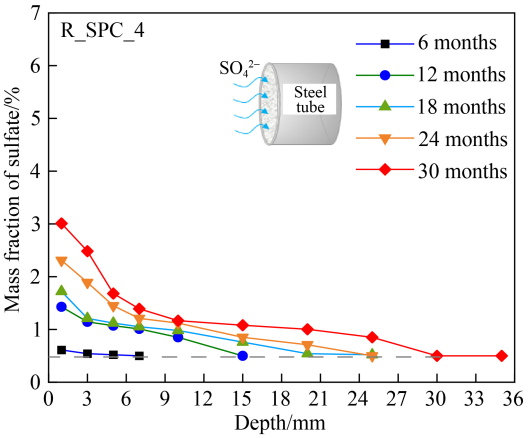
(c) Restrained PC_8 specimens

图 5 有/无约束 PC 试件在 5% Na_2SO_4 溶液中的硫酸根离子含量分布

Fig. 5 Sulfate ion distribution profiles in restrained and unrestrained PC specimens in 5% Na_2SO_4 solution



(a) Unrestrained SPC specimens



(b) Restrained SPC specimens

图 6 有/无约束 SPC 试件在 5% Na_2SO_4 溶液中硫酸根离子含量分布

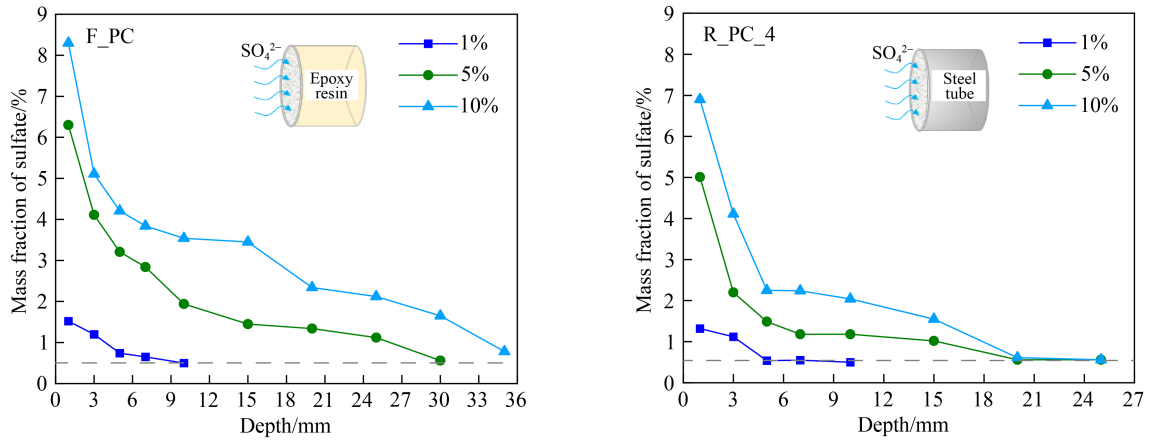
Fig. 6 Sulfate ion distribution profiles in restrained and unrestrained SPC specimens in 5% Na_2SO_4 solution specimens

11.1%。此外，对比 PC 和 SPC 试件，增加 C_3A 含量导致钢管约束抑制硫酸根离子传输速率增加，在深度 5 mm 处，较 SPC 试件中硫酸根离子降低 42.5%。

2.2.3 不同 Na_2SO_4 溶液浓度 图 7 显示了在不同浓度 Na_2SO_4 溶液中，有/无约束 PC 试件内部硫酸根离子含量随深度的分布。钢管约束对降低混凝土中硫酸根离子含量的效果随溶液浓度升高而增强。这是由于随着溶液浓度增加，硫酸盐膨胀产物钙矾石增加，导致约束产生的约束应力增大，有效抑制了由侵蚀引起的膨胀开裂，从而减缓了离子扩散。在 5 mm 深度处，10%浓度下硫酸根离子含量降低了 55.9%，降幅高于 5%浓度下的 2.3%和 1%浓度下的 28.9%。

2.3 钢管约束作用对混凝土中硫酸根离子扩散系数的影响

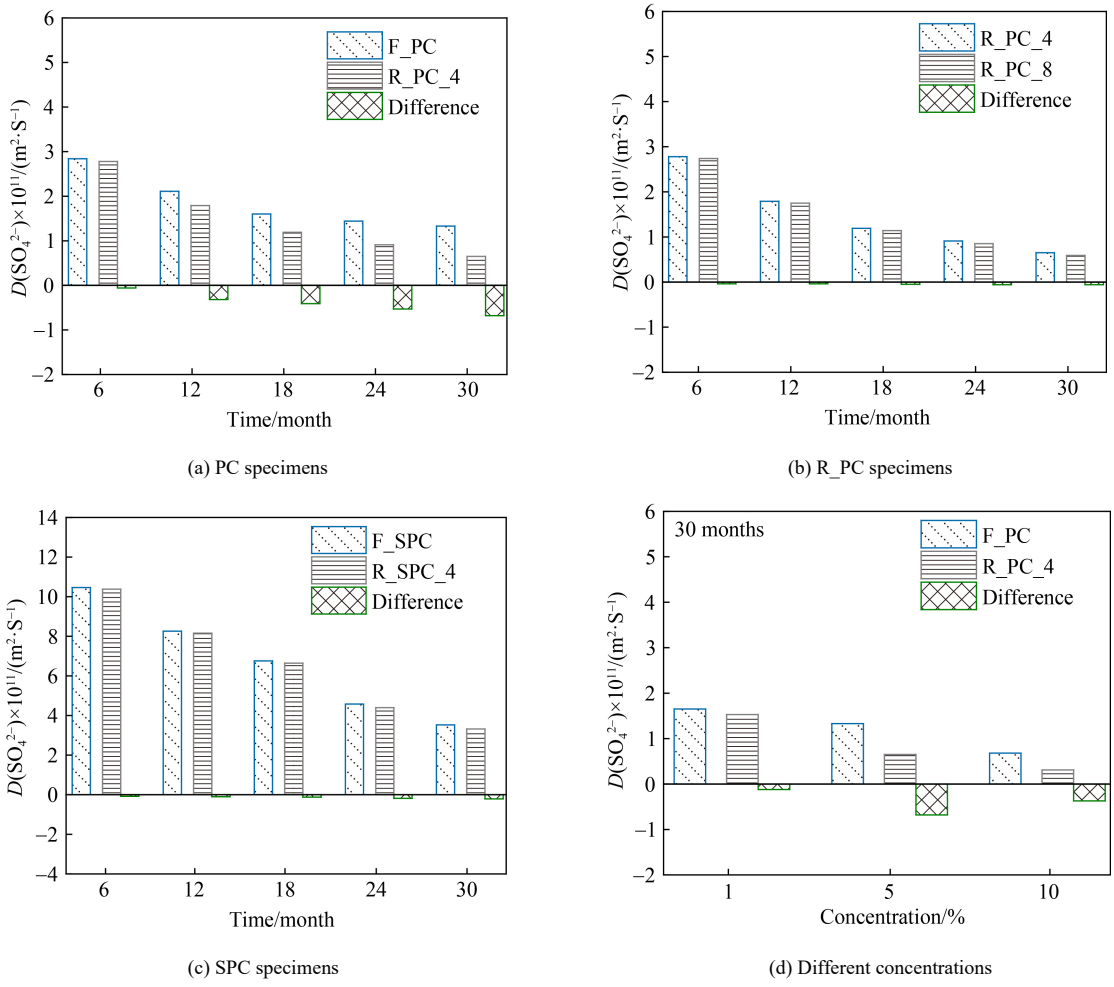
图 8 展示了钢管约束对混凝土中硫酸根离子扩



(a) Unrestrained PC specimens　　(b) Restrained PC specimens

图 7　有/无约束 PC 试件在不同浓度 Na_2SO_4 溶液中硫酸根离子含量分布

Fig. 7　Distribution of SO_4^{2-} ion content in restrained and unrestrained PC specimens in different Na_2SO_4 concentrations



(a) PC specimens　　(b) R_PC specimens

(c) SPC specimens　　(d) Different concentrations

$D(SO_4^{2-})$ is the diffusion coefficient of sulfate.

图 8　试件浸泡于 Na_2SO_4 溶液中有/无约束试件硫酸根离子扩散系数演变

Fig. 8　Sulfate ion diffusion coefficient in restrained and unrestrained specimens in Na_2SO_4 solution

散系数 $D(SO_4^{2-})$时变影响。结果显示，相较于无约束试件，约束试件的 $D(SO_4^{2-})$随侵蚀时间下降更快，尤其在侵蚀后期。增加钢管壁厚、提高 C_3A 含量或硫酸盐浓度均会进一步降低 $D(SO_4^{2-})$，其机理可归结为约束效应与化学效应的协同作用，在本研究参数范围内，钢管约束抑制了混凝土膨胀开

裂，而高硫酸盐浓度和高 C_3A 水泥会通过生成钙矾石膨胀产物，在消耗硫酸根离子的同时填充毛细孔隙，促使混凝土基体更为密实，阻碍离子传输，导致了 $D(SO_4^{2-})$降低。例如，侵蚀 30 个月时，无约束 PC 与 SPC 试件的 D_{eff}(有效 SO_4^{2-}扩散系数)分别为 1.33×10^{-11} m^2/s 与 3.53×10^{-11} m^2/s，而壁厚 4 mm 的约束试件分别降至 0.65×10^{-11} m^2/s 与 3.32×10^{-11} m^2/s，降幅分别为 51.1%与 5.9%。壁厚 8 mm 的约束 PC 试件 D_{eff}为 0.59×10^{-11} m^2/s，较 4 mm 试件降低 9.2%。在 1%与 10% Na_2SO_4 溶液中，约束 PC 试件的 D_{eff} 较无约束试件分别下降 7.3%与 54.4%。

基于钢管约束与混凝土膨胀的相互抗衡机理，其环向约束应力能有效抑制微裂纹的生成与扩展。由于微裂纹是硫酸根离子侵入的主要通道，该约束作用可抑制膨胀开裂，从而延缓离子向内部迁移。为此，提出钢管壁厚(δ_s)的设计公式：$\delta_s \geqslant P_m\times d/2\sigma_s$，其中 d 为钢管内径，σ_s 为钢管屈服强度和 P_m 为混凝土内部最大膨胀力，满足该条件的钢管壁厚即可确保钢管提供足够的约束，从而有效延缓混凝土的硫酸盐侵蚀劣化，并间接控制混凝土内部的有效扩散系数。

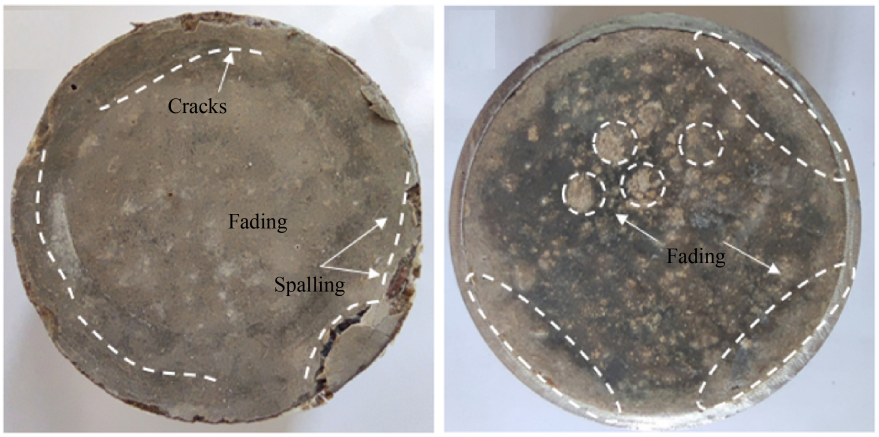
以水灰比 0.55 的普通硅酸盐水泥所制备的混凝土为算例，基于钢管屈服状态，对受硫酸盐侵蚀采用钢管进行限制，对硫酸盐侵蚀环境中钢管约束混凝土墩柱所需钢管壁厚 δ_s 进行计算。具体参数如下：

1) 钢管材料为 T316L 不锈钢，屈服强度为 205 MPa，内径为 100 mm；

2) 为确定 δ_s，需获取混凝土在硫酸盐侵蚀下产生的最大膨胀应力。根据图 4 的结果，水灰比 0.55 的混凝土在 5% Na_2SO_4 溶液中全浸泡 30 个月后，最大膨胀应力为 3.41 MPa。基于 δ_s 设计公式，计算得到所需最小壁厚 δ_s 为 0.83 mm。本工作实际采用的钢管厚度为 4 mm 与 8 mm 远高于此值，证实其安全裕度充足。这表明钢管约束对抑制混凝土硫酸盐劣化与离子传输存在一个临界壁厚。超过该最小设计值后，约束效应已充分发挥；继续增加壁厚对进一步抑制劣化速率和硫酸根离子传输速率的作用趋于有限。

图 9 与图 10 分别展示了有/无约束 PC 试件在 Na_2SO_4 溶液中浸泡 30 个月后的外观形貌与不同孔径的孔隙体积占比演变。无约束试件表面出现明显裂缝开裂或剥落，而约束试件未见明显开裂或剥落。从孔隙结构变化来看，无约束试件有害孔含量先降后升，小孔含量先升后降；而约束试件中有害孔与小孔的变化幅度均较轻微，表明其内部几乎未产生损伤破坏。此结果进一步说明，约束作用通过抑制硫酸盐对混凝土的侵蚀损伤，有效减缓了其在内部的扩散进程。

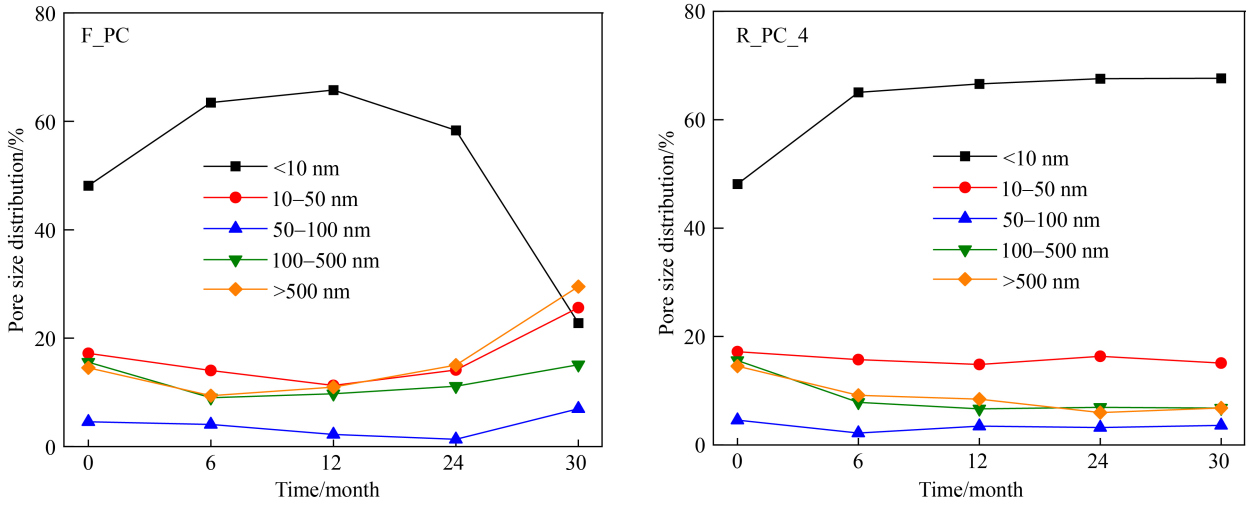
硫酸盐侵蚀作用下，无约束试件依次经历硫酸盐渗入并生成孔隙填充性产物、膨胀产物累积导致表面开裂，以及整体损伤阶段。而钢管约束有效抑制了由钙矾石等膨胀性产物引起的混凝土膨胀开裂。随着侵蚀龄期增长，硫酸根离子浓度的升高显著加剧了化学侵蚀进程，促使大量石膏结晶生成。这一反应过程不仅消耗体系中的氢氧化钙，更引发硅酸钙(C-S-H)凝胶的脱钙分解，导致浆体结构出现明显褪色现象(图 9)。随着水化产物稳定性的降低，材料微观孔隙结构发生劣化，表现为有害孔比例上升与总孔隙率增大(图 10)。孔隙结构的演变进一步改变了传输路径，形成离子迁移快速通道，最终促进了硫酸根离子在混凝土内部的传输效率与侵蚀扩散范围。



(a) Unrestrained PC specimens (b) Restrained PC specimens

图 9 有/无约束 PC 试件在 5% Na_2SO_4 溶液中浸泡 30 个月宏观形貌

Fig. 9 Evolution of macroscopic morphology of restrained and unrestrained PC specimens immersed in 5% Na_2SO_4 solution for 30 months



(a) Unrestrained PC specimens　　(b) Restrained PC specimens

图 10　有/无约束 PC 试件在 5% Na_2SO_4 溶液中浸泡 30 个月各孔隙体积演变

Fig. 10　Pore volume evolution of restrained and unrestrained PC specimens in 5% Na_2SO_4 solution for 30 months

2.4　钢管约束作用下硫酸根离子扩散模型

2.4.1　硫酸根离子传输–反应模型　　基于上述约束条件下的硫酸盐侵蚀机理，建立考虑钢管约束作用的混凝土硫酸根离子传输模型。本模型遵循以下理论框架：在钢管刚性约束抑制混凝土径向与环向膨胀的前提下，将硫酸根离子的传输简化为沿径向的一维扩散过程；在此物理约束下，钙矾石的非膨胀性沉积、水泥相溶蚀及水泥水化过程共同驱动孔隙结构演化，通过建立扩散系数与动态变化的孔隙率之间的函数关系。本模型精准刻画了钢管约束对混凝土膨胀的抑制效应及其对离子传输的延缓机制，深刻揭示了“化学反应–孔隙演化–离子传输”这一动态耦合的核心驱动力。需要说明的是，在理论建模时设定了理想化的边界条件，即假定“钢管–混凝土”界面处于完美粘结状态。该简化虽有利于聚焦核心机理研究，但与实际工程中可能存在的混凝土与钢管界面处的微观滑移、脱空等复杂行为存在一定差异。

基于 Fick 第二定律和硫酸根离子的化学反应消耗，建立混凝土中硫酸根离子的一维非稳态扩散方程。

$$\frac{\partial c_{SO_4^{2-}}}{\partial t}=\nabla\times\left(D_{SO_4^{2-}}\times\nabla c_{SO_4^{2-}}\right)+\frac{\partial c_{cb,SO_4^{2-}}}{t} \tag{1}$$

$$\frac{\partial c_{cb,SO_4^{2-}}}{\partial t}=-k_1\times c_{SO_4^{2-}}\times c_{Ca^{2+}} \tag{2}$$

式中：$c_{SO_4^{2-}}$ 为硫酸根离子浓度；$D_{SO_4^{2-}}$ 为硫酸根离子扩散系数；$c_{cb,SO_4^{2-}}$ 为化学反应的硫酸根离子含量；t 为硫酸盐侵蚀时间；k_1 为硫酸根离子发生化学反应形成石膏的速率；$c_{Ca^{2+}}$ 为液态钙含量。

反应过程中离子反应消耗量与产物生成量相等，致使铝酸钙相及石膏含量发生相应变化。

2.4.2　钙浸出建模　　根据质量守恒，固相钙浓度与孔隙液钙离子浓度由式(3)平衡关系所关联[10]。

$$c_{s,Ca^{2+}}=\begin{cases}\left(\dfrac{-2}{x_1^3}\times c_{Ca^{2+}}^3+\dfrac{3}{x_1^2}\times c_{Ca^{2+}}^2\right)\times\left[c_{CSH0}\times\left(\dfrac{c_{Ca^{2+}}}{c_{satu}}\right)\right]^{1/3}, \\ \left(0\leqslant c_{Ca^{2+}}\leqslant x_1\right) \\ \left[c_{CSH0}\times\left(\dfrac{c_{Ca^{2+}}}{c_{satu}}\right)^{1/3}\right],\left(x_1\leqslant c_{Ca^{2+}}\leqslant x_2\right) \\ \left[c_{CSH0}\times\left(\dfrac{c_{Ca^{2+}}}{c_{satu}}\right)\right]^{1/3}+ \\ \dfrac{c_{CSH0}}{\left(c_{satu}-x_2\right)^3}\times\left(c_{Ca^{2+}}-x_2\right)^3, \\ \left(x_2\leqslant c_{Ca^{2+}}\leqslant c_{satu}\right)\end{cases} \tag{3}$$

式中：$c_{s,Ca^{2+}}$ 为固态钙含量；c_{CSH0} 为初始 C-S-H 凝胶含量；c_{satu} 为液相钙离子的饱和浓度；c_{CHO} 为初始氢氧化钙含量；x_1 为当 C-S-H 凝胶开始快速溶解时对应的液态钙含量；x_2 为当氢氧化钙完全溶解且 C-S-H 凝胶开始分解成液相钙离子时的液态钙含量。

基于 Phung 等[19]关于 x_1、x_2 及 x_{satu} 与硝酸根离子浓度呈线性相关的结论，而鉴于硫酸盐环境的溶蚀参数数据匮乏，本研究在建模中对硫酸盐的影响作简化处理，即假设其浓度不改变钙溶蚀

速率。

混凝土中因钙离子浸出和所引起的离子浓度变化表示为式(4)[20]。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{Ca^{2+}}}}{\partial t}=\nabla\times\left(D_{\mathrm{Ca^{2+}}}\times\nabla c_{\mathrm{Ca^{2+}}}\right)-\frac{\partial c_{\mathrm{s,Ca^{2+}}}}{t} \tag{4}$$

式中：$D_{\mathrm{Ca^{2+}}}$ 为钙离子扩散系数；t 为硫酸盐侵蚀时间。

2.4.3 孔隙率演变模型 考虑水泥水化作用、硫酸盐侵蚀及钙溶蚀对混凝土微观结构的双重影响，有效扩散系数可表征为孔隙率和曲折度的动态函数，其可表示为式(5)和式(6)[21]。

$$D_{\mathrm{eff}}=D\times\frac{\varphi}{\tau} \tag{5}$$

$$\tau=3.38\times\alpha\times(1+0.35\sqrt{f_{\mathrm{sa}}})\times(1+0.35\sqrt{f_{\mathrm{st}}})\times\left[\frac{1}{1-\sqrt{1-\varphi}}\times\sqrt{\left(1-\sqrt{1-\varphi}\right)^2+\frac{1}{4}}\right] \tag{6}$$

式中：D_{eff} 为硫酸根离子在溶液中的扩散系数；φ 和 τ 分别为混凝土孔隙率和弯曲率；f_{sa} 和 f_{st} 分别为混凝土中砂石的体积分数，α 为水泥水化程度。

混凝土材料受水泥水化影响的孔隙度为式(7)[20]。

$$\varphi_{wt}=f_{\mathrm{c}}\times\frac{\mathrm{w/c}-0.36\alpha}{\mathrm{w/c}+0.32} \tag{7}$$

式中：φ_{wt} 为水化时间延长而变化的混凝土毛细孔隙率；f_{c} 为水泥体积分数；w/c 为混凝土的水灰比。

在硫酸盐侵蚀过程中，总孔隙率的变化由硫酸盐反应和钙溶蚀共同导致的体积变化所构成。其中，石膏引起的混凝土膨胀效应可予以忽略[22]，可表示为式(8)。

$$\begin{cases}\dfrac{\Delta V}{V}=\left(\dfrac{\Delta V}{V_{\mathrm{leach}}}\right)-\left(\dfrac{\Delta V}{V_{\mathrm{attack}}}\right)\\ \dfrac{\Delta V}{V}_{\mathrm{leach}}=(c^{\mathrm{s}}_{\mathrm{Cao}}-c_{\mathrm{s,Ca^{2+}}})\times V_{\mathrm{CH}}\\ \dfrac{\Delta V}{V}_{\mathrm{attack}}=\alpha_{\mathrm{s}}\times c_{\mathrm{AFt}}\end{cases} \tag{8}$$

式中：$\Delta V/V$ 表示试件化学反应和钙溶出而引起的总体积变化；$\Delta V/V_{\mathrm{leach}}$ 溶出引起的体积变化；$\Delta V/V_{\mathrm{attack}}$ 化学反应引起的体积变化；$c^{\mathrm{s}}_{\mathrm{Cao}}$ 表示固相 CH (氢氧化钙)和 C-S-H (水化硅酸钙)的浓度之和；V_{CH} 为固体氢氧化钙的摩尔体积；c_{AFt} 表示硫酸盐消耗对应的铝酸钙含量；α_{s} 表示当单位摩尔浓度的钙矾石发生变化时。

硫酸盐侵蚀混凝土试件的孔隙率可以表示为：

$$\varphi=\max\left(\varphi_{wt}+\frac{\Delta V}{V_{\mathrm{leach}}}-\frac{\Delta V}{V_{\mathrm{attack}}},0\right) \tag{9}$$

混凝土内部的腐蚀离子和反应物的初始条件及边界条件为式(10)和式(11)。

$$\text{Initial conditions}: x\in\begin{cases}c_{\mathrm{SO_4^{2-}}}=0.25\ \mathrm{mol/m^3}\\ c_{\mathrm{CA}}=c_{\mathrm{CA0}}\\ c_{\mathrm{CSH}}=c_{\mathrm{CSH0}}\\ c_{\mathrm{CH}}=c_{\mathrm{CH0}}\end{cases} \tag{10}$$

$$\text{Boundary condition}\,(x=0): x\in\begin{cases}c_{\mathrm{SO_4^{2-}}}=c_{s0}\\ c_{\mathrm{CA0}}=0\end{cases} \tag{11}$$

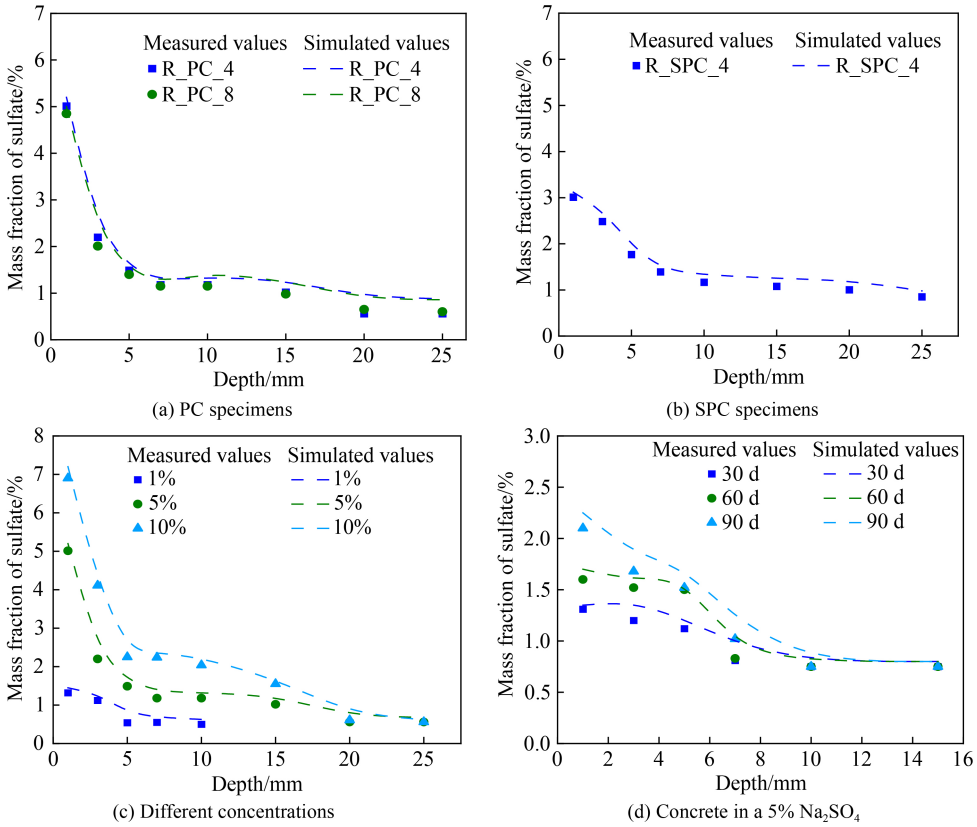
式中：x 为混凝土深度；c_{CA} 为铝酸钙总量；c_{CA0} 为化学反应的硫酸根离子含量；c_{CSH} 为 C-S-H 凝胶含量；c_{CH} 为氢氧化钙含量；c_{s0} 为初始硫酸根离子浓度。

基于上述条件，可以通过 COMSOL 数值模型求解上述微分方程，模拟得到不同侵蚀时间和不同侵入深度下的约束试件中硫酸根离子含量。

2.5 模型验证

为验证本工作提出的考虑孔隙率时变效应的钢管约束混凝土硫酸根离子扩散模型，结合了文献[23]中短龄期(硫酸盐侵蚀初期，侵蚀产物主要填充孔隙阶段)的数据与本工作长龄期 30 个月的测试数据，如图 11 所示。结果表明：无论是文献[24]中的短期数据还是本工作的长期试验数据，模型预测值与实测值均吻合良好。这充分验证该模型在模拟钢管约束混凝土硫酸盐侵蚀全过程中的可靠性。

硫酸盐侵蚀过程中，钢管约束抑制混凝土膨胀开裂，而膨胀产物填充孔隙，降低孔隙率、阻碍离子迁移，而钙溶蚀则分解 CH 和 C-S-H，增大孔隙率并加速硫酸根离子的扩散。图 12 显示了约束试件暴露在不同 Na_2SO_4 浓度下 30 个月的孔隙率的模拟计算结果，硫酸根离子在混凝土中的传输性能呈现“由表及里”的衰减规律：表层以溶蚀主导的扩散增强为主，传输性能提升 3 倍，过渡区转为膨胀产物填充孔隙导致的传输抑制；内部则受水化致密化控制，传输性能最低，与文献[24]结论一致。此外，高浓度 Na_2SO_4 与高 C_3A 含量均加速孔隙填充，而钙溶蚀引起的孔隙率变化远大于硫酸盐侵蚀[20]，再次验证了钙溶蚀是钢管约束下硫酸盐侵蚀混凝土的劣化机制。

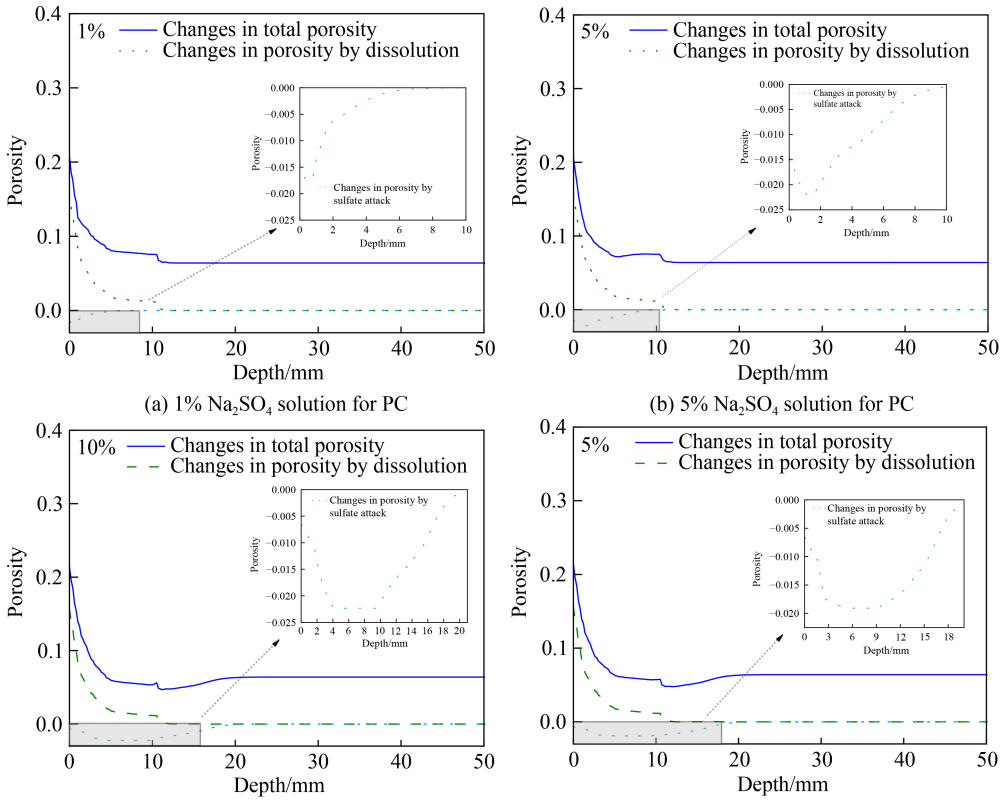


(a) PC specimens　(b) SPC specimens

(c) Different concentrations　(d) Concrete in a 5% Na_2SO_4

图 11　对比在 5% Na_2SO_4 溶液中浸泡 30 个月约束试件硫酸根离子含量的计算值与实测值，并与文献数据相互验证[23]

Fig. 11　Comparison of calculated and measured sulfate ion contents in constrained specimens after 30-month immersion in 5% Na_2SO_4 solution with literature data validation[23]



(a) 1% Na_2SO_4 solution for PC　(b) 5% Na_2SO_4 solution for PC

(c) 5% Na_2SO_4 solution for PC　(d) SPC specimens for SRC

图 12　不同硫酸钠浓度下约束试件暴露 30 个月孔隙的模拟计算结果

Fig. 12　Simulated and experimental results of porosity for restrained specimens for 30 months

3 结论

钢管约束通过提供环向约束应力，能有效抑制硫酸盐侵蚀引起的混凝土膨胀开裂，延缓硫酸根离子的传输速率。本工作研究了钢管约束对硫酸根离子在混凝土中扩散性能的影响规律，分析了水泥中C_3A含量、硫酸盐浓度及钢管壁厚参数的影响机制，并建立了钢管约束下基于时变孔隙率的硫酸根离子扩散模型，得到如下结论：

1) 硫酸盐侵蚀导致混凝土膨胀，钢管套箍效应约束此膨胀，使其自身受拉并使混凝土受压，有效抑制了混凝土膨胀开裂，约束应力的提升主要受化学组成(C_3A含量)与环境因素(侵蚀浓度)主导，满足抑制硫酸盐侵蚀混凝土的最低壁厚要求，进一步增加钢管壁厚的力学贡献变得相对次要。

2) 与无约束混凝土相比，钢管约束导致混凝土中硫酸根离子含量和扩散系数降低。增加C_3A含量、硫酸盐浓度和钢管壁厚的均会使钢管约束混凝土中硫酸根离子含量降低和扩散系数减小。

3) 基于硫酸盐侵蚀–钙溶蚀耦合反应与传输过程，建立了钢管约束作用下基于混凝土时变孔隙率的硫酸根离子扩散模型，可较好地预测钢管约束下硫酸盐侵蚀混凝土中硫酸根离子浓度。

4) 钢管约束下混凝土中硫酸根离子的传输性能受溶蚀、化学膨胀及水化过程的协同控制。表面溶蚀使扩散系数增大，传输性能提升近 3 倍；过渡区化学膨胀产物填充孔隙，传输性能随之下降；内部则因水化主导的孔隙细化，传输性能被抑制至最低水平。

5) 提出 δ_s 的设计公式：$\delta_s \geqslant P_m \times d/(2\sigma_s)$，满足该条件的钢管壁厚即可确保钢管提供足够的约束，从而有效延缓混凝土的硫酸盐侵蚀劣化和硫酸根离子传输。

补充材料

本文的电子补充材料见网络(https://link.cnki.net/urlid/11.2310.tq.20260113.1608.006)

参考文献:

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

[2] 杨全兵, 杨钱荣. 硫酸钠盐结晶对混凝土破坏的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(7): 877–880.
YANG Quanbing, YANG Qianrong. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(7): 877–880.

[3] PENG L G, SHEN P L, POON C S, et al. Development of carbon capture coating to improve the durability of concrete structures[J]. Cem Concr Res, 2023, 168: 107154.

[4] 刘连新. 察尔汗盐湖及超盐渍土地区混凝土侵蚀及预防初探[J]. 建筑材料学报, 2001, 4(4): 395–400.
LIU Lianxin. J of Build Mater, 2001, 4(4): 395–400.

[5] ZHOU Y W, LI M L, SUI L L, et al. Effect of sulfate attack on the stress–strain relationship of FRP-confined concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 110: 235–250.

[6] HU Y J, JIANG C, LIU W, et al. Degradation of the in-plane shear modulus of structural BFRP laminates due to high temperature[J]. Sensors, 2018, 18(10): 3361.

[7] 张建斌. 桥梁桩基抗冻—防腐措施研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2008.
ZHANG J. Study on anti-freezing and anti-corrosion measures of Bridge Pile Foundation (Master thesis)[D]. Southwest Jiaotong University, China, 2008.

[8] ZHANG C L, CHEN W K, MU S, et al. Numerical investigation of external sulfate attack and its effect on chloride binding and diffusion in concrete[J]. Constr Build Mater, 2021, 285: 122806.

[9] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCZYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107368.

[10] 计洌, 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] ŽIVICA V, SZABO V. The behaviour of cement composite under compression load at sulphate attack[J]. Cem Concr Res, 1994, 24(8): 1475–1484.

[12] SCHNEIDER U, PIASTA W G. The behaviour of concrete under Na_2SO_4 solution attack and sustained compression or bending[J]. Mag Concr Res, 1991, 43(157): 281–289.

[13] MÜLLAUER W, BEDDOE R E, HEINZ D. Sulfate attack expansion mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 208–215.

[14] MA X, ÇOPUROĞLU O, SCHLANGEN E, et al. Expansion and degradation of cement paste in sodium sulfate solutions[J]. Constr Build Mater, 2018, 158: 410–422.

[15] TAN Y S, YU H F, MA H Y, et al. Study on the micro-crack evolution of concrete subjected to stress corrosion and magnesium sulfate[J]. Constr Build Mater, 2017, 141: 453–460.

[16] XU H, ZHAO Y X, CUI L, et al. Sulphate attack resistance of high-performance concrete under compressive loading[J]. J Zhejiang Univ Sci A, 2013, 14(7): 459–468.

[17] PIASTA W G, SAWICZ Z, PIASTA J. Sulfate durability of concretes under constant sustained load[J]. Cem Concr Res, 1989, 19(2): 216–227.

[18] ZHOU Q S, LU C F, WANG W, et al. Effect of fly ash and sustained uniaxial compressive loading on chloride diffusion in concrete[J]. J Build Eng, 2020, 31: 101394.

[19] PHUNG Q T, MAES N, JACQUES D, et al. Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching[J]. Constr Build Mater, 2016, 115: 179–192.

[20] ZHUANG Z J, MU S, GUO Z, et al. Diffusion-reaction models for concrete exposed to chloride-sulfate attack based on porosity and water

saturation[J]. Cem Concr Compos, 2024, 146: 105378.
[21] CHAPUIS R P, AUBERTIN M. On the use of the Kozeny Carman equation to predict the hydraulic conductivity of soils[J]. Can Geotech J, 2003, 40(3): 616–628.
[22] 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.
[23] 田浩. 长期浸泡下混凝土硫酸盐传输—劣化机理研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
TIAN Hao. Study on sulfate transmission-degradation mechanism of concrete under long-term soaking [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2015.
[24] WANG P G, MO R, ZHOU X M, et al. A chemo-thermo-damage-transport model for concrete subjected to combined chloride-sulfate attack considering the effect of calcium leaching[J]. Constr Build Mater, 2021, 306: 124918.

Transport Characteristics and Diffusion Model of Sulfate Ions in Steel Tube Confined Concrete

CAO Jierong[1,2], *JIN Ming*[1,2], *DING Qingjun*[3], *ZHAO Haitao*[4], *ZHUANG Zhijie*[5], *LIU Jiaping*[1,2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. National Key Laboratory of Major Engineering Materials for Major Infrastructure, Nanjing 211103, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 4. College of Civil and Transportation Engineering, Hohai University, Nanjing 210024, China; 5. Jiangsu SuBOT New Materials Co., Ltd., Nanjing 211103, China)

Extended Abstract

Introduction In the saline soil environments of the western China, bridge piers often experience “root rotting” in the adsorption zone about 50 cm above the ground/water surface due to dual sulfate erosion. This phenomenon manifests as severe spalling and cracking, significantly shortening the service life of the bridges. It is thus urgent to take effective measures in the section to retard sulfate transport under capillary action and enhance the durability of concrete. Physical coating layers such as epoxy resin can effectively block sulfate ingress into the piers, but a long-term exposure to ultraviolet radiation and high temperatures can lead to aging and failure. Although fiber-reinforced composites can isolate erosion and restrain concrete, they exhibit a poor high-temperature resistance and may release toxic gases in case of fire. In contrast, steel tube-confined concrete improves load-bearing and seismic capacity and effectively inhibits expansion cracking of concrete caused by sulfate erosion. This study was to investigate the influence patterns and mechanisms of sulfate ion transport in steel tube-confined concrete. The effect of steel tube confinement on the sulfate ion transport behavior in concrete was investigated at different steel tube wall thicknesses, C_3A contents, and sulfate concentrations. In addition, a corresponding sulfate ion transport model was also established.

Methods Specimens were cast using cylindrical molds made of PVC and steel tubes with the dimensions of ϕ100 mm×50 mm. After 24 h demolding, the specimens were standard-cured for 28 d. After curing, the specimens in PVC molds were removed, and their sides were sealed with epoxy resin to serve as unconfined specimens, ensuring one-dimensional sulfate ion transport.

All the specimens were immersed in a Na_2SO_4 solution (replaced every two weeks), and radial expansion and ion content were measured at specified ages. The radial expansion of confined and unconfined concrete specimens was determined by a ±0.001 mm electronic micrometer (Sanliang Co., Japan). The total sulfate ion concentration in the concrete was characterized by an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES). The pore structure of sulfate-eroded concrete was determined by a low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology (Suzhou Niumag Analytical Instrument Co., Ltd., China)

Results and Discussion Compared with unconfined concrete, steel tube confinement reduces the sulfate ion content and diffusion coefficient in concrete. Increasing the C_3A content, sulfate concentration, and steel tube wall thickness further decreases the sulfate ion content and diffusion coefficient in steel tube-confined concrete. This is because sulfate erosion causes a concrete expansion, and the confinement effect of the steel tube restrains this expansion, putting the steel tube in tension and the concrete in compression, effectively inhibiting expansion cracking of the concrete. This reduces ion transport channels and delays ion migration into the interior. A larger wall thickness (*i.e.*, a higher steel ratio) provides a stronger circumferential confinement, thereby increasing concrete compactness and inhibiting ion ingress. However, the improvement in confinement stress due to wall thickness is limited, thus slightly enhanceing its hindering effect on ion diffusion. As sulfate concentration and C_3A content increase, the formation of expansive sulfate products such as ettringite increases, leading to a higher confinement stress. This effectively inhibits expansion cracking caused by erosion, thereby slowing down ion diffusion.

Under sulfate erosion, steel tube confinement effectively inhibits expansion cracking of concrete caused by expansive products such as ettringite. As the erosion age increases, the increase in sulfate ion concentration significantly accelerates the chemical erosion

process, promoting the formation of gypsum crystals. This reaction consumes calcium hydroxide in the system and triggers the decalcification and decomposition of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel, leading to a noticeable discoloration of the paste structure. As the stability of hydration products decreases, the microstructure of the material deteriorates, manifested by an increase in the proportion of harmful pores and total porosity. The evolution of the pore structure further alters transport pathways, forming fast channels for ion migration, ultimately enhancing the transport efficiency and erosion diffusion range of sulfate ions within the concrete. Based on this mechanism, a time-varying porosity sulfate ion transport model for concrete considering the effect of steel tube confinement can be established.

Conclusions Under sulfate erosion, the steel tube could restrain a concrete expansion through the confinement effect, putting itself in tension and the concrete in compression, thereby inhibiting cracking. Steel tube confinement could reduce sulfate ion content and diffusion coefficient in concrete. Increasing C_3A content, sulfate concentration, or steel tube wall thickness further decreased sulfate ion content and diffusion coefficient.

A time-varying porosity-based sulfate ion diffusion model was established, accurately predicting sulfate ion concentration in steel tube-confined concrete under sulfate erosion.

Keywords sulfate erosion; steel tube confinement; sulfate ion transport; transport model