

干湿循环 – 硫酸盐共同作用下混凝土性能变化研究

张帅琪, 杜一博

(中原科技学院 土木工程学院, 河南 许昌 461000)

摘要: 混凝土是重要的建筑材料之一, 研究其耐久性对保障结构安全至关重要。本文以强度等级为 C40、水胶比分别为 0.42、0.38、0.34 的混凝土为研究对象, 系统探讨了干湿循环与硫酸盐侵蚀耦合作用下其宏观性能(质量变化、强度演变与硫酸根离子侵入深度)的劣化规律, 并结合扫描电子显微镜(SEM)分析了其微观结构演变特征。研究表明: 不同水胶比混凝土的质量增长与侵蚀循环次数呈正相关关系, 其中 0.42 水胶比混凝土在早期循环中的质量增长幅度(0.436%)为 0.34 水胶比混凝土组的 4.8 倍。随着循环次数的增加, 混凝土抗压强度均表现出先升后降的趋势。SEM 分析结果表明: 混凝土在干湿交替硫酸盐侵蚀环境下的微观结构演变高度依赖水胶比; 高水胶比混凝土因孔隙率较大、结构疏松, 在侵蚀过程中更易生成腐蚀产物并诱发微裂缝, 导致劣化程度显著加剧。本文成果可为干湿循环 – 硫酸盐环境下混凝土结构的耐久性设计、材料优选及寿命预测提供试验依据与理论支撑。

关键词: 混凝土; 干湿循环; 硫酸盐侵蚀; 宏观性能; 微观结构形貌

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1673-8993(2026)05-0022-06

doi:10.13402/j.gcjs.2026.05.050

Research on the performance evolution of concrete under combined effect of dry-wet cycle and sulfate attack

ZHANG Shuaiqi, DU Yibo

(School of Civil Engineering, Zhongyuan Institute of Science and Technology, Xuchang 461000, Henan, China)

Abstract: Concrete is one of the important building materials, and studying its durability is crucial to ensure structural safety. In this paper, concrete with a strength grade of C40 and water-cement ratios of 0.42, 0.38 and 0.34 is taken as the research object. The deterioration of macroscopic properties (mass change, strength evolution and sulfate ion intrusion depth) under the coupling of dry-wet cycle and sulfate erosion is systematically discussed, and the microstructure evolution characteristics are analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the mass growth of concrete with different water-binder ratios is positively correlated with the number of erosion cycles, and the mass increase of the 0.42 water-binder ratio concrete in the early cycle (0.436%) is 4.8 times that of the 0.34 water-binder ratio concrete group. With the increase of the number of cycles, the compressive strength of concrete shows a trend of first rising and then falling. SEM results show that the microstructure evolution of concrete in the environment of alternating dry and wet sulfate erosion is highly dependent on the water-binder ratios; due to the large porosity and loose structure, high water-binder ratios concrete is more likely to generate corrosion products and induce microcracks during the erosion process, resulting in a significant aggravation of deterioration. The results can provide experimental basis and theoretical support for the durability design, material optimization and life prediction of concrete structures in dry-wet cycle-sulfate environment.

Key words: concrete; dry-wet cycle; sulfate attack; macroscopic performance; microstructure morphology

长期以来, 混凝土结构在硫酸盐环境中的耐久性问题始终是工程领域的研究焦点之一^[1-3]。

收稿日期: 2025-11-21

作者简介: 张帅琪(1995—), 男, 教师, 从事土木工程材料方面的研究。

硫酸盐介质侵入会导致混凝土结构严重破坏, 尤其在干湿循环作用条件下, 混凝土硫酸盐侵蚀效应更为显著, 进而引发结构耐久性的显著劣化^[4-5]。鉴于此, 系统深入开展干湿交替作用下混凝土硫酸盐侵蚀研究, 不仅具有重要的理论研究价值, 对工程实践的开展也具有现实指导意义。

混凝土硫酸盐侵蚀问题是一个十分普遍且复杂的现象, 国内外研究者已开展大量研究。谢智刚等^[6]探究了全浸泡硫酸盐侵蚀条件下不同水胶比混凝土试件的性能变化, 结果显示, 0.36 水胶比混凝土在硫酸盐全浸泡作用下的抗硫酸盐侵蚀性能低于 0.32 水胶比混凝土, 表明混凝土抗硫酸盐侵蚀性能随水胶比降低而提高。LEE 等^[7]针对硫酸盐浸泡环境对隧道喷射混凝土宏观性能的影响展开了系统性研究, 结果表明, 混凝土试件经历 360 d 硫酸盐浸泡后, 其表面及边角区域出现严重损伤现象; 进一步分析发现, 经硫酸盐浸泡的试件抗压强度较未浸泡试件显著下降, 降幅高达 50%。YANG 等^[8]聚焦于砂浆在全浸泡硫酸盐侵蚀条件下的微观结构形貌演变规律, 通过深入分析微观结构变化特征, 成功推导出全浸泡硫酸盐侵蚀条件下的砂浆损伤演化模型, 为理解硫酸盐侵蚀机理提供了重要理论依据。全晓旂等^[9]分析了干湿循环条件对纤维混凝土硫酸盐腐蚀速率的影响规律, 结果表明, 相较于长期硫酸盐浸泡的混凝土腐蚀过程, 干湿循环作用显著加速了硫酸盐对混凝土的侵蚀进程, 且二者导致的混凝土劣化模式存在本质差异。

综上可知, 现有混凝土硫酸盐侵蚀研究多基于全浸泡模式开展, 与实际工程环境差异较大。上述研究虽揭示了全浸泡条件下混凝土的硫酸盐侵蚀规律, 但难以准确反映干湿循环耦合作用下混凝土的实际劣化模式。实际工程中, 混凝土结构往往面临侵蚀环境与荷载、干湿交替等多因素耦合作用, 其劣化机理较单一因素作用下更为复杂^[10-11]。现有研究多基于全浸泡模式, 且干湿交替与全浸泡条件下

的侵蚀劣化机制不同, 因此难以准确揭示干湿循环下混凝土的侵蚀劣化模式。

因此, 本文选取强度等级为 C40、水胶比分别为 0.42、0.38、0.34 的混凝土为研究对象, 系统研究干湿循环与硫酸盐侵蚀耦合作用对 3 种水胶比混凝土宏观性能的影响, 分析混凝土在 1、3、6、9、12 次干湿循环后的质量变化、抗压强度变化及硫酸根离子浓度变化。同时, 借助扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), 系统分析干湿循环与硫酸盐耦合作用下混凝土微观结构形貌变化, 旨在揭示干湿循环和硫酸盐共同作用下混凝土性能的劣化过程及机制, 为混凝土结构耐久性研究提供重要理论依据。

1 试验部分

1.1 原材料

试验采用的胶凝材料组分如下: 水泥为海螺牌 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥, 矿物掺合料为Ⅱ级粉煤灰和 S95 级粒化高炉矿渣粉, 其化学组成如表 1 所示。所用细集料为细度模数为 2.7 的本地河砂, 粗集料为 5~20 mm 连续级配碎石。减水剂为聚羧酸系高效减水剂, 减水率为 21.7%。硫酸钠采用工业无水 Na₂SO₄, 纯度>99.0%。

1.2 混凝土配合比与制备

试验参照《混凝土物理力学性能试验方法标准》(GB/T 50081—2019), 制备水胶比为 0.42、0.38、0.34 的 3 种混凝土。经测试, 3 种水胶比混凝土的 28 d 抗压强度分别为 45.8、50.9、54.3 MPa。表 2 为不同水胶比混凝土的原材料用量配合比。按表 2 混凝土配合比, 将试验原材料(水泥、粉煤灰、矿粉、细骨料和粗骨料)依次倒入混凝土搅拌机干拌 1 min, 使其均匀混合。随后加入水和减水剂, 继续搅拌 2 min。搅拌完成后, 将拌合物装入模具, 置于混凝土振动平台上振动密实 15 s。试件成型后 24 h 脱模, 移入标准养护室养护至龄期。

表 1 胶凝材料的主要化学成分(质量分数) %

材料	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	烧损
水泥	22.23	5.49	3.78	63.61	1.63	0.12	0.40	1.59	1.05
粉煤灰	40.79	36.75	3.23	2.23	8.71	0.93	1.66	1.40	4.20
矿粉	34.99	15.70	0.84	35.18	9.96	—	—	1.90	1.43

表 2 不同水胶比混凝土配合比

kg/m³

水胶比	水泥	粉煤灰	矿粉	水	河沙	碎石	减水剂
0.42	265	70	40	158	845	1 031	7.5
0.38	305	70	40	158	845	1 031	7.5
0.34	355	70	40	158	845	1 031	7.5

1.3 试验方案

参照《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB/T 50082—2009),采用硫酸盐干湿循环试验机实施硫酸盐干湿循环侵蚀试验,设计循环次数分别为 0、3、6、9 和 12 次,硫酸盐浓度设定为 10%。同时,参照 GB/T 50081—2019 标准,采用液压式压力试验机对不同龄期混凝土试样进行单轴抗压强度测试。采用 Tescan Mira4 电子扫描显微镜对混凝土微观形貌及产物特征进行高分辨率观测。

具体测试指标如下:

(1) 质量变化。监测不同侵蚀循环次数下混凝土试样的质量变化,记录试样侵蚀前及各次侵蚀后的干燥态质量。采用精度为 1 g 的电子秤测量,结果取 3 个平行试样均值。质量变化率按式(1)计算。

$$\Delta m_n = (m_n - m_0)/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δm_n 为侵蚀 n 个循环后混凝土试件的质量变化率; m_n 为侵蚀 n 个循环后混凝土试件的质量, g; m_0 为侵蚀前混凝土试件的质量, g。

(2) 抗压强度变化。抗压强度试验采用液压式压力试验机。依据 GB/T 50081—2019 标准实施:针对强度等级为 C30 ~ C60 的混凝土试件,加载速率控制在 0.5 ~ 0.8 MPa/s;对于 100 mm × 100 mm × 100 mm 非标准立方体试件,实测强度值需乘以尺寸修正系数 0.95。强度修正计算公式如下:

$$f_{cu} = \frac{0.95F}{A} \quad (2)$$

$$\Delta f_{cu} = (f_{cu,n} - f_{cu,0})/f_{cu,0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: f_{cu} 为抗压强度, MPa; F 为混凝土试件破坏荷载, N; A 为受压面积单位, mm²; Δf_{cu} 为 n 次循环后混凝土抗压强度变化率; $f_{cu,n}$ 为 n 次循环后混凝土抗压强度, MPa; $f_{cu,0}$ 为未侵蚀混凝土抗压强度, MPa。

(3) 硫酸根离子侵蚀深度。为探究干湿循环

与硫酸盐侵蚀后混凝土内部硫酸根离子分布规律,依据《水泥化学分析方法》(GB/T 176—2017)标准,采用 BaSO₄ 沉淀法测定浓度。将侵蚀试件烘干至恒重,沿垂直侵蚀面方向以 5 mm 间隔逐层切取 0 ~ 30 mm 深度样品,经 0.16 mm 筛过筛后取细粉;取 10.0 g 干燥粉末与 100 mL 去离子水在 25 °C 下浸泡 24 h,过滤后向滤液滴加过量 1 mol/L BaCl₂ 溶液生成 BaSO₄ 沉淀;沉淀物经高温煅烧、冷却后称量质量,按式(4)计算硫酸根离子质量浓度。

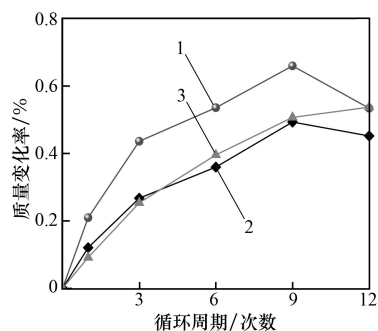
$$Y(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{M_2}{M_1} \times \frac{M_r(\text{SO}_4^{2-})}{M_r(\text{BaSO}_4)} \times 100\% \quad (4)$$

式中: M_1 为所取样品的质量, g; M_2 为沉淀物质量, g; $M_r(\text{BaSO}_4)$ 、 $M_r(\text{SO}_4^{2-})$ 分别为 BaSO₄、SO₄²⁻ 的相对分子质量; $Y(\text{SO}_4^{2-})$ 为该区域硫酸根离子质量浓度。

2 结果和讨论

2.1 质量变化

为探究干湿循环 - 硫酸盐侵蚀耦合作用对混凝土质量变化的影响,分析 3 种水胶比(0.42、0.38、0.34)混凝土在 1、3、6、9、12 次侵蚀循环后的质量变化率,结果如图 1 所示。



水胶比: 1—0.42; 2—0.38; 3—0.34。

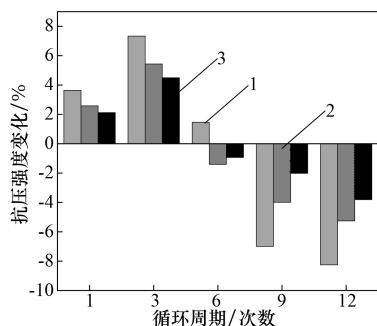
图 1 不同水胶比混凝土的质量变化

由图 1 可知:干湿循环与硫酸盐侵蚀耦合作用对混凝土的质量变化率影响显著。在侵蚀循环的前期阶段(0 ~ 3 次循环),3 种水胶比混凝土质量变化率均波动剧烈,其中 0.42 水胶比混凝土质量变化率

达 0.436%, 是 0.34 水胶比组的 4.8 倍。这是因为干湿循环作用下, 硫酸根离子通过混凝土孔隙通道加速向内部迁移, 与水泥水化产物反应生成钙矾石、石膏等膨胀性产物; 这些产物在侵蚀早期填充混凝土空隙, 导致试件质量增加。值得注意的是, 水胶比越大, 混凝土孔隙含量越高, 故 0.42 水胶比混凝土在早期侵蚀阶段质量变化率更为显著。当干湿循环次数增至 6~9 次时, 3 种水胶比混凝土的质量变化率波动均明显减小, 反映硫酸盐侵蚀的双重作用机制: 一方面, 孔隙中累积的钙矾石、石膏等腐蚀产物逐渐堵塞离子扩散通道, 抑制硫酸根离子侵入; 另一方面, 这些体积膨胀性产物持续积聚, 当其膨胀效应超过基体极限应力时, 诱发微裂纹萌生与扩展。当循环次数超过 9 次后, 0.42 和 0.38 水胶比混凝土质量变化率明显下降, 而 0.34 水胶比混凝土仍缓慢增长。这是由于高水胶比 (0.42、0.38) 混凝土孔隙率更高, 膨胀性腐蚀产物在孔隙内过度积聚, 加速微裂纹贯通并引发表层剥落, 导致质量损失; 低水胶比 (0.34) 混凝土因孔隙少、基体密实且强度高, 抗膨胀应力能力更强, 有效延缓了裂缝扩展与表层剥落。

2.2 抗压强度变化

为探究干湿循环-硫酸盐共同作用对混凝土抗压强度变化的影响, 分析 3 种水胶比 (0.42、0.38、0.34) 混凝土在 1、3、6、9、12 次侵蚀循环后的抗压强度变化, 结果如图 2 所示。



水胶比: 1—0.42; 2—0.38; 3—0.34。

图2 不同水胶比混凝土的抗压强度变化

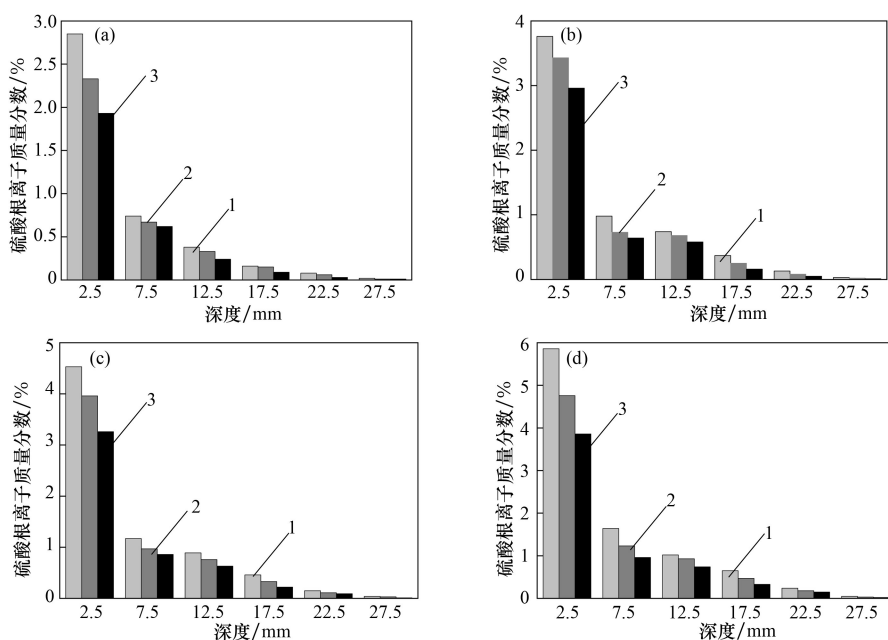
由图 2 可知: 在干湿循环与硫酸盐侵蚀耦合作用下, 混凝土抗压强度的演化表现出显著的水胶比依赖性。在侵蚀初期 (1~3 次循环), 3 种水胶比混凝土抗压强度均呈上升趋势, 且水胶比越高, 强度增长幅度越显著。其内在机理: 硫酸根离子侵入混凝土内部与水化产物反应, 生成钙矾

石等膨胀性腐蚀产物; 这些产物的填充效应优化了孔隙结构, 提升了基体密实度, 从而阶段性提高宏观抗压强度。值得注意的是, 低水胶比混凝土因初始孔隙率低, 对离子迁移的阻碍作用更强, 腐蚀产物积累较少, 强化效应相对较弱。当循环次数超过 6 次后, 0.42 水胶比混凝土抗压强度骤降, 至 12 次循环时强度损失率达 8.255%; 而 0.34 水胶比混凝土在整个试验周期内强度损失率始终控制在 3.810% 以内。这一差异源于微观结构的本质差异: 高水胶比混凝土孔隙率高、基体抗拉强度低, 在持续累积的膨胀应力作用下, 微裂纹沿初始缺陷快速扩展贯通, 引发结构性劣化; 低水胶比混凝土则凭借更致密的微观结构和更高的基体强度, 有效抑制了膨胀应力的破坏作用, 显著延缓裂缝发展, 从而维持了较高的力学稳定性。

2.3 硫酸根离子侵蚀深度变化

为探究干湿循环-硫酸盐共同作用对混凝土内硫酸根离子侵蚀深度的影响, 分析 3 种水胶比 (0.42、0.38、0.34) 混凝土在 3、6、9、12 次侵蚀循环后硫酸根离子质量分数的变化, 结果如图 3 所示。

由图 3 可知: 在不同侵蚀循环周期下, 混凝土中硫酸根离子的侵入量与水胶比呈显著正相关。当水胶比从 0.34 增至 0.42 时, 各侵蚀阶段混凝土表层 (0~5 mm) 硫酸根离子浓度显著升高; 随深度增加, 3 种水胶比试件内部硫酸根离子质量浓度均呈递减趋势。具体而言, 水胶比为 0.42 的混凝土经 12 次循环后, 表层硫酸根离子质量浓度达 5.86%, 较 3 次循环增长 105.6%; 而相同循环次数下, 0.34 水胶比混凝土表层含量较 0.42 组降低 58.1%。上述结果表明, 随着侵蚀循环次数的增加, 混凝土内硫酸根离子累积量持续上升, 降低水胶比可有效抑制其侵入深度与浓度。其机理在于: 高水胶比混凝土孔隙率高、渗透性强, 为硫酸根离子提供了更便捷的迁移通道, 导致其快速渗透与富集; 同时, 侵蚀生成的钙矾石、石膏等膨胀性腐蚀产物进一步破坏微观结构, 加剧开裂与疏松, 形成“劣化-渗透”正反馈。相比之下, 低水胶比混凝土因结构致密、孔隙连通性差, 显著限制了离子扩散与腐蚀产物生成, 有效延缓微裂纹萌生与扩展, 从而大幅降低硫酸根离子侵入深度与浓度。



侵蚀循环次数/次: (a) 3; (b) 6; (c) 9; (d) 12

水胶比: 1—0.42; 2—0.38; 3—0.34。

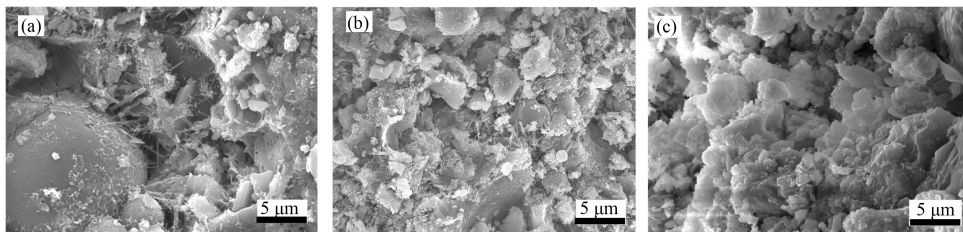
图 3 不同水胶比混凝土内硫酸根离子质量分数变化

2.4 微观结构

采用扫描电子显微镜对水胶比分别为 0.42、0.38、0.34 的 3 组混凝土试样, 在经历 12 次侵蚀循环后的微观结构形貌开展表征分析, 同时对未侵蚀试样(对照组)的微观结构同步观察, 结果如图 4、5 所示。

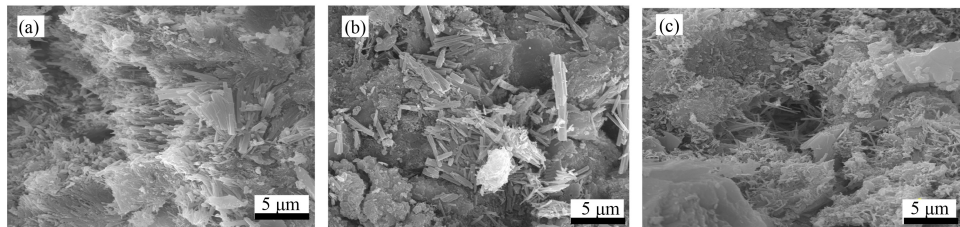
由图 4 可知, 3 种水胶比混凝土内部均观察到典型水化产物: 针棒状钙矾石与絮状水化硅酸钙凝

胶相互交织, 通过紧密搭接形成致密填充结构。随着水胶比降低, 混凝土微观密实度呈增强趋势。侵蚀后(图 5), 干湿交替与硫酸盐侵蚀共同作用下, 3 种水胶比混凝土均出现微观结构劣化, 具体表现为孔隙率升高、微裂纹扩展以及内部结构松散。侵蚀过程中, 大量针棒状与纤维状钙矾石呈束状或堆积态填充于混凝土基体, 部分纤维状腐蚀产物散布于孔隙及水化产物表面。其中, 高水胶比



水胶比: (a) 0.42; (b) 0.38; (c) 0.34

图 4 未侵蚀混凝土微观结构形貌



水胶比: (a) 0.42; (b) 0.38; (c) 0.34

图 5 12 次侵蚀循环后混凝土微观结构形貌

试样劣化最显著:内部钙矾石数量及微裂纹数量明显多于低水胶比试样,微观结构松散程度更为突出。值得注意的是,混凝土水胶比与抗侵蚀性能呈负相关:水胶比增大时,孔隙率显著升高,密实度与强度随之下降,进而导致侵蚀产物累积量增加;水胶比降低时,微观结构致密性增强,侵蚀产物生成量及微裂纹扩展均得到有效抑制。

3 结 论

(1) 干湿循环与硫酸盐侵蚀耦合作用对混凝土质量变化影响显著。侵蚀循环前期(0~3次),各水胶比混凝土质量变化率均波动剧烈,其中0.42水胶比组变化幅度(0.436%)为0.34水胶比混凝土的4.8倍。侵蚀中期(6~9次),质量变化率波动减弱。侵蚀后期(超过9次),0.42和0.38水胶比混凝土质量变化率下降,而0.34水胶比混凝土仍缓慢增长,说明低水胶比混凝土在长期侵蚀中具有更优的质量稳定性。

(2) 干湿循环与硫酸盐耦合侵蚀下,混凝土抗压强度变化呈现显著水胶比依赖性。侵蚀前期,3种水胶比混凝土均呈现强度增长趋势,且0.42、0.38、0.34水胶比混凝土强度变化率增幅依次递减,表明高水胶比混凝土因孔隙结构疏松,更易通过早期化学反应实现强度强化。侵蚀中后期,0.42水胶比混凝土强度骤降,第12次循环时强度损失率达8.255%,而0.34水胶比混凝土强度降幅始终控制在3.810%以内,揭示了低水胶比混凝土优异的耐久性优势。

(3) 混凝土水胶比与硫酸根离子侵入量呈显著正相关。当水胶比从0.34增至0.42时,12次侵蚀循环后混凝土表层(0~5mm)硫酸根离子浓度达5.86%,较3次循环时增幅达105.6%;相同循环次数下,水胶比从0.42降至0.34时,该浓度降幅达58.1%。高水胶比混凝土因孔隙率和渗透性高,导致硫酸根离子在表层累积浓度显著升高,且随侵蚀循环次数增加,腐蚀产物的持续生成进一步加剧微裂纹扩展。相反,低水胶比混凝土凭借致密结构有效限制离子迁移,12次循环后其表层浓度及裂纹扩展速率显著降低。

(4) SEM分析表明,干湿交替环境中,3种水

胶比混凝土经硫酸盐侵蚀后均出现腐蚀性产物增加、微裂纹扩展及结构松散等劣化现象,且高水胶比混凝土劣化更显著。结果表明,混凝土水胶比与抗侵蚀性能呈负相关关系,降低水胶比可有效抑制侵蚀损伤。

参考文献:

- [1] CHINDAPRASIRT P, KAMPALA A, JITSANGIAM P, et al. Effects of sulfate attack under wet and dry cycles on strength and durability of Cement-Stabilised laterite [J]. Construction and Building Materials, 2023, 365: 129968.
- [2] YANG R W, ZHANG M L, LI Z P, et al. Microstructural insight into the deterioration mechanism of the mortar subject to the combined action of external sulfate attack and cyclic wetting-drying [J]. Construction and Building Materials, 2023, 317: 125484.
- [3] 何文正, 徐林生. 复合腐蚀作用下隧道衬砌承载力演变模型研究[J]. 土木工程学报, 2024, 57(1): 122-132.
- [4] 王家滨, 牛荻涛, 何晖, 等. 复合盐侵蚀衬砌喷射混凝土耐久性退化研究[J]. 土木工程学报, 2019, 52(9): 79-90.
- [5] NEHDI M L, SULEIMAN A R, SOLIMAN A M. Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack [J]. Cement and Concrete Research, 2014, 64: 42-53.
- [6] 谢智刚, 王起才, 代金鹏, 等. 全浸泡作用下混凝土抗硫酸盐侵蚀性能试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(4): 1125-1131.
- [7] LEE S T, KIM D G, JUNG H S. Sulfate attack of cement matrix containing inorganic alkali-free accelerator [J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2009, 13(1): 49-54.
- [8] YANG Y G, ZHAN B G, WANG J F, et al. Damage evolution of cement mortar with high volume slag exposed to sulfate attack [J]. Construction and Building Materials, 2020, 247: 118626.
- [9] 全晓旖. 硫酸盐干湿环境下纤维混凝土耐久性研究[D]. 西安: 西京学院, 2020.
- [10] SONG H, FAN S J, ZHANG S L, et al. Strength deterioration prediction of pervious concrete in sulfate and dry-wet cycle environments utilizing ultrasonic velocity [J]. PLoS One, 2023, 18(6): e0286948.
- [11] OMIKRINE METALSSI O, QUIERTANT M, JABBOUR M, et al. Effect of exposure conditions on mortar subjected to an external sulfate attack [J]. Materials, 2024, 17(13): 3198.