

硫酸盐在圆形混凝土桩中扩散反应解析解

李镜培^{1,2}, 姚明博^{1,2}

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学 岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 基于 Fick 第二定律, 建立了硫酸盐在混凝土桩中的扩散反应方程. 采用分离变量法和 Danckwerts 法, 结合初始和边界条件, 推导出扩散反应方程解析解. 进一步考虑硫酸盐侵蚀过程中孔隙填充与膨胀裂缝对硫酸盐扩散系数的影响, 提出了混凝土侵蚀劣化全过程有效扩散系数模型. 基于硫酸盐扩散反应方程解析解和有效扩散系数模型, 获得硫酸盐在混凝土桩中的浓度分布规律, 并与试验结果对比, 验证了解析解的有效性. 算例分析表明: 孔隙的填充对硫酸盐扩散的阻碍效果显著, 而裂缝的发展促进了硫酸盐的扩散反应; 水灰比越小, 硫酸盐侵入深度越浅, 浓度也越低.

关键词: 混凝土桩; 硫酸盐; 扩散反应; 裂缝; 孔隙填充
中图分类号: TU528 **文献标志码:** A

Analytical Solution for Sulfate Diffusion Reaction in Circular Concrete Piles

LI Jingpei^{1,2}, YAO Mingbo^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on the Fick's second law, a diffusion reaction equation of sulfate in concrete piles was established. With the method of separation of variables and Danckwerts, according to initial conditions and boundary conditions, the diffusion reaction equation was deduced. Furthermore, considering the effect of pore filling and crack on diffusion coefficient, an effective diffusion coefficient model was proposed to show the variation of the diffusion coefficient during the degradation process of concrete piles. Sulfate concentration profiles were obtained by the solution and the effective diffusion coefficient model, which agrees well with the experiment data to verify the validity of the proposed analytical solution. Case study shows that the inhibition effect of pore filling on sulfate diffusion is remarkable. The development of the crack promotes the diffusion reaction of

sulfate. With water-cement ratio decreasing, the invasion depth of sulfate decreases, as well as the concentration of sulfate in concrete piles.

Key words: concrete pile; sulfate; diffusion reaction; crack; pore filling

混凝土桩基础应用于硫酸盐环境时, 会受到硫酸盐的侵蚀. 硫酸盐在混凝土中的传输方式主要是扩散. 硫酸盐进入混凝土孔隙后, 与混凝土中氢氧化钙、C—S—H 凝胶等水化产物产生化学反应, 形成石膏、钙矾石等产物. 混凝土中水化产物的消耗使混凝土的胶结能力下降; 膨胀性产物钙矾石使混凝土膨胀开裂, 混凝土的开裂又加速了硫酸盐的扩散侵入. 因此, 混凝土受硫酸盐侵蚀而导致混凝土力学性能下降的问题受到持续且广泛的关注^[1-4]. 硫酸盐环境中混凝土桩的侵蚀环境与暴露于大气中混凝土结构的侵蚀环境不同, 由于隐蔽于地下, 前者侵蚀破坏问题的观测和检测存在很大困难.

对于硫酸盐扩散侵蚀问题, Samson 等^[5-6]考虑化学活性效应, 采用扩展的能斯特-普朗克数值模型来解释离子扩散机制, 根据离子扩散模型分析溶液中离子在化学势梯度下的扩散; 基于算子分裂方法, 建立多离子传输数值模型, 描述硫酸盐在混凝土中的分布规律, 该数值模型对网格密度、步长等参数敏感, 同时数值模拟值与试验测量值存在较大差异. Sarkar 等^[7]采用数值模型模拟离子在浓度梯度下的扩散, 将该数值模型与上述 Samson 等的数值模型进行对比, 并通过侵蚀试验对其进行校正和验证. Marchand 等^[8]考虑离子耦合溶液的传输、混凝土固相介质在饱和或半饱和系统中的化学平衡, 建立数值模型. 该模型并未考虑硫酸盐侵蚀反应膨胀产物引起的裂缝对离子扩散的影响. Tixier 等^[9-10]通过扩

收稿日期: 2017-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(41772290)

第一作者: 李镜培(1963—), 男, 教授、博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为桩基础及岩土工程耐久性. E-mail: lij2773@tongji.edu.cn

散反应方程和侵蚀产物膨胀力学特性,建立化学-力学数学模型,模拟混凝土在硫酸盐环境中的响应,并与试验结果对比,验证该模型的有效性.该模型为基于直角坐标系建立的一维扩散模型,适合墙、梁等平面形式结构,而对于灌注桩、管桩等曲面形式结构不再适用. Idiart 等^[11]从细观层次建立硫酸盐环境下混凝土劣化模型,该模型只考虑了在 0~0.15 mm 范围内裂缝宽度对扩散系数的影响. Bary 等^[12]提出并运用化学-运输-力学模型模拟硫酸盐侵蚀水泥胶凝材料及水泥砂浆的过程,该数值模型也是基于平面域的数值解. Li 等^[13]考虑硫酸盐参与化学反应,解析混凝土灌注桩中混含硫酸盐的扩散反应方程,分析了硫酸盐在混凝土灌注桩中的时变分布规律.该解析方法机理清晰,但混凝土硫酸盐侵蚀劣化对扩散的影响还有待进一步考虑.由此可见,目前国内外研究主要针对硫酸盐在平面域的扩散规律,并且大多基于数值模拟,对于硫酸盐在曲面域的扩散反应方程解析解的研究还鲜有报道.

本文根据圆形混凝土桩的几何特性,建立硫酸盐环境中硫酸盐扩散反应方程.考虑硫酸盐侵蚀过程中侵蚀产物对混凝土孔隙填充及混凝土受膨胀开裂对硫酸盐扩散系数的影响,提出基于混凝土劣化全过程的有效扩散系数模型.结合初始条件和边界条件,采用分离变量法和 Danckwerts 法分步解析硫酸盐侵蚀混凝土桩的扩散反应方程.通过试验参数获得混凝土桩中各侵蚀龄期的硫酸盐分布规律,并与试验测定的硫酸盐浓度分布对比.通过该模型分析了孔隙和裂缝对有效扩散系数的影响,同时还分析了孔隙、裂缝和水灰比对硫酸盐分布规律的影响.

1 径向扩散反应方程解析解

设混凝土桩半径为 r_0 . 由于仅考虑硫酸根离子在混凝土桩中的径向扩散,因此硫酸根离子浓度的扩散只是径向距离 r 和时间 t 的函数. 同时,硫酸根离子在扩散过程中与混凝土桩中水化产物发生反应,并且为稳态的不可逆反应. 假定硫酸根离子在混凝土桩中的有效扩散系数为 D_{eff} , 反应速率为 v , 依据硫酸根离子质量守恒和 Fick 第二定律可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) - v\rho \quad (1)$$

式中: ρ 为硫酸盐在桩中的质量浓度. 因此,式(1)的初始和边界条件为

$$\begin{cases} \rho(r, 0) = \rho_0, & 0 \leq r < r_0 \\ \rho(r_0, t) = \rho_s, & t > 0 \end{cases} \quad (2)$$

式中: ρ_s 为外界硫酸盐质量浓度; ρ_0 为桩中硫酸盐质量浓度.

采用分离变量法和 Danckwerts 法进行分步解析,解析过程如下所示:

不考虑硫酸盐与混凝土中水化产物发生反应,则硫酸盐沿半径方向的扩散方程为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \quad (3)$$

初始和边界条件同式(2),假定 ρ_1 为式(3)的解,式(2)中边界条件齐次化,并引入函数 $\rho_2(r, t)$, 令

$$\rho_1(r, t) = \rho_2(r, t) + \rho_s \quad (4)$$

从而有

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial r^2} + r^{-1} \frac{\partial \rho_2}{\partial r} \right) \quad (5)$$

相应的初始和边界条件为

$$\begin{cases} \rho_2(r, 0) = \rho_0 - \rho_s, & 0 \leq r < r_0 \\ \rho_2(r_0, t) = 0, & t > 0 \end{cases} \quad (6)$$

令 $\rho_2 = T(t)R(r)$, $T(t)$ 是关于 t 的函数, $R(r)$ 是关于 r 的函数,代入式(5)可得

$$\frac{T'}{D_{\text{eff}}T} = \frac{\Delta R}{R} \quad (7)$$

式中: T' 是对 $T(t)$ 一阶求导所得函数; ΔR 是对函数 $R(r)$ 一阶求导所得的函数. 式(7)等号左边是变量 t 的函数,右边是变量 r 的函数,两边必须等于同一个常数并且这个常数必须小于零方程才有解,记为 $-\beta^2$. 于是有

$$\begin{cases} \frac{dT(t)}{dt} + D_{\text{eff}}\beta^2 T(t) = 0 \\ \frac{d^2R(r)}{dr^2} + r^{-1} \frac{dR(r)}{dr} + \beta^2 R(r) = 0 \end{cases} \quad (8)$$

式(8)中第一个式子的通解为

$$T(t) = c_1 e^{-\beta^2 D_{\text{eff}} t} \quad (9)$$

式中: c_1 为常系数. 式(8)中第二个式子的通解为

$$R(r) = A_0 J_0(\beta r) + B_0 Y_0(\beta r) \quad (10)$$

式中: A_0 和 B_0 为常系数; J_0 和 Y_0 分别为第一类和第二类零阶贝塞尔函数. 令 $A = A_0 c_1$, $B = B_0 c_1$, 由式(9)和式(10)可得

$\rho_2(r, t) = T(t)R(r) = [AJ_0(\beta r) + BY_0(\beta r)]e^{-\beta^2 D_{\text{eff}} t}$ 代入初始条件和边界条件(6), 得到

$$\begin{cases} AJ_0(\beta r) + BY_0(\beta r) = \rho_0 - \rho_s \\ AJ_0(\beta r_0) + BY_0(\beta r_0) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

根据 $\rho_2(r, t)$ 的有界性可得 $B=0$, 有 $J_0(\beta r_0) = 0$, 则 βr_0 为 $J_0(x) = 0$ 的零点. 以 $\mu_n (n=1, 2, \dots)$ 表示 $J_0(x)$ 的正零点, 则 $\beta = \mu_n / r_0$. 式(5)的解答为

$$\rho_2(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (\rho_2)_n = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-D_{\text{eff}} \mu_n^2 t} J_0(\mu_n r / r_0) \quad (12)$$

根据贝塞尔函数的正交性有

$$\int_0^{r_0} r(\rho_0 - \rho_s) J_0(\mu_m r / r_0) dr = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \int_0^{r_0} r J_0(\mu_n r / r_0) J_0(\mu_m r / r_0) dr = A_m r_0^2 J_0(\mu_m) / 2 \quad (13)$$

则有

$$A_m = \frac{2(\rho_0 - \rho_s)}{\beta_m r_0 J_1(\beta_m r_0)}, m = 1, 2, \dots \quad (14)$$

式中: J_1 为第一类一阶贝塞尔函数. 由式(14)代入式(12)可得

$$\rho_2(r, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (\rho_2)_n = 2(\rho_0 - \rho_s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n r / r_0)}{\beta_n r_0 J_1(\beta_n r_0)} e^{-D_{\text{eff}} \beta_n^2 t} \quad (15)$$

将式(15)代入式(4)有

$$\rho_1 = \rho_2(r, t) + \rho_s = \rho_s + 2(\rho_0 - \rho_s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n r / r_0)}{\beta_n r_0 J_1(\beta_n r_0)} e^{-D_{\text{eff}} \beta_n^2 t} \quad (16)$$

硫酸盐与混凝土中水化产物发生反应, 式(16)经过 Danckwerts 法积分变换, 硫酸盐扩散反应方程(1)的解为

$$\rho = \rho_s + 2(\rho_0 - \rho_s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\mu_n r / r_0)}{\beta_n r_0 J_1(\beta_n r_0)} F(t) \quad (17)$$

其中,

$$F(t) = \frac{v}{D_{\text{eff}} \beta_n^2 + v} + \frac{D_{\text{eff}} \beta_n^2}{D_{\text{eff}} \beta_n^2 + v} e^{-(D_{\text{eff}} \beta_n^2 + v)t} \quad (18)$$

式(17)即为环境中硫酸盐侵蚀混凝土桩的扩散反应方程解析解.

2 硫酸盐有效扩散系数

硫酸盐在混凝土中扩散性能受混凝土孔隙率的影响较大. 同时, 硫酸盐与混凝土中水化产物发生化学反应所生成的膨胀性产物, 导致混凝土内部产生微裂缝, 使混凝土材料发生损伤, 增加了混凝土内部孔隙率, 从而加速了硫酸盐的扩散. 因此, 考虑混凝土内部孔隙率及裂缝损伤对硫酸盐扩散系数的影响, 有效扩散系数 D_{eff} 可表示为^[14-16]

$$D_{\text{eff}} = \frac{S_c D_c + S_0 D}{S_c + S_0} \quad (19)$$

式中: S_0 和 S_c 分别为无裂缝区域混凝土桩表面的面积和有裂缝区域混凝土桩表面的面积; D 和 D_c 分别为硫酸根离子在无裂缝混凝土桩内和有裂缝混凝土桩内的扩散系数.

考虑孔隙填充对硫酸盐扩散系数的影响, 取

$D = \epsilon D_0$. 其中, D_0 为孔溶液中硫酸盐扩散系数, ϵ 为毛细管孔隙度, 与混凝土水化程度有关. 毛细管孔隙度由 Powers 模型^[17]得出, 如下所示:

$$\epsilon = \max \left[\varphi_c \left(\frac{m_w / m_c - 0.36\alpha}{m_w / m_c + 0.32} \right), 0 \right] \quad (20)$$

式中: α 为水化程度; φ_c 为水泥的体积分数; m_w / m_c 为混凝土水灰比, 即混凝土中水与水泥的质量比. 水泥水化程度可表示为^[18]

$$\alpha = 1 - 0.5 \left[(1 + 1.67\tau)^{-0.6} + (1 + 0.29\tau)^{-0.48} \right] \quad (21)$$

式中: τ 为水泥水化时间.

考虑裂缝对硫酸盐扩散系数的影响, 假定裂缝宽度为 b_c , 本文采用 Idiart 等^[11]设定的裂缝宽度临界值 $b_{\text{crit}} = 100 \mu\text{m}$. 裂缝小于临界值时, 扩散系数与裂缝宽度成二次函数关系, 见式(22); 超过临界值时, 扩散系数随裂缝宽度线性增长, 见式(23).

$$D_c = \kappa b_c^2, b_c < b_{\text{crit}} \quad (22)$$

$$D_c = \kappa b_{\text{crit}} b_c, b_c \geq b_{\text{crit}} \quad (23)$$

式中: $\kappa \approx D_{\text{free}} / b_{\text{crit}} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 其中 D_{free} 为硫酸盐在水溶液的自由扩散系数^[15].

根据 Idiart 等^[11]和 Djerbi 等^[14]所提出的研究结果, 硫酸盐在混凝土贯通裂缝中的扩散可以看成是在溶液中的自由扩散, 硫酸盐的扩散系数即为硫酸盐在水溶液中的扩散系数, 但并没有对贯通裂缝的宽度进行量化. Sahmaran 等^[19]的试验结果表明, 裂缝宽度达到 $400 \mu\text{m}$ 时, 扩散系数是没有裂缝时的 20 倍. 本文基于上述研究结果, 当裂缝达到 $400 \mu\text{m}$ 时, 不再考虑裂缝对硫酸盐扩散系数的影响, 直接视为水溶液中的自由扩散, 硫酸盐在水溶液中的自由扩散系数大约为 $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[15], 即 $D_{\text{free}} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 据此, 裂缝处的扩散系数可表示为

$$D_c = \begin{cases} \kappa b_c^2, & 0 < b_c < b_{\text{crit}} \\ \kappa b_{\text{crit}} b_c, & b_{\text{crit}} \leq b_c < 400 \mu\text{m} \\ D_{\text{free}} = 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, & b_c \geq 400 \mu\text{m} \end{cases} \quad (24)$$

以单位长度的混凝土桩为研究对象, $S_c = b_c$, 则无裂缝区域混凝土桩表面的面积

$$S_0 = \pi r_0 - b_c \quad (25)$$

因此, 有效扩散系数可表示为

$$D_{\text{eff}} = D + \frac{b_c (D_c - D)}{\pi r_0} \quad (26)$$

3 模型验证与分析

取混凝土桩半径 $r_0 = 400 \text{ mm}$. 为将问题简化,

本文不考虑化学反应速率受外界因素的影响, 化学反应速率 $v = 1.0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, 硫酸根离子在孔隙中的初始扩散系数 $D_0 = 6.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [10]. 混凝土的水灰比 $m_w/m_c = 0.45$, 水泥体积分数 $\varphi_c = 0.332$ [18].

3.1 硫酸盐扩散反应解析验证

为验证所提出解析模型的有效性, 采用室内模型试验进行对比分析. 制作了 $\Phi 100 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的混凝土试件, 水灰比为 0.55, 同时测定了混凝土试件中硫酸盐初始质量分数为 0.2%. 试件经过标准养护 28 d 后置于质量分数为 5% 的硫酸钠溶液中浸泡. 30 d 和 90 d 后, 测得试件不同深度的硫酸盐质量分数. 将理论解析解与试验实测数据进行对比分析, 如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 理论解析解所得的硫酸盐质量分数分布曲线与试验数据具有很好的一致性, 从而验证了本文解析解的有效性. 需要说明的是, 由于试件浸泡时间较短, 硫酸盐侵蚀还未能使混凝土产生微裂缝. 这阶段硫酸盐与混凝土中水化产物发生化学反应, 反应产物对混凝土孔隙起到填充作用, 因而分析研究也仅考虑孔隙率变化对硫酸盐扩散系数的影响.

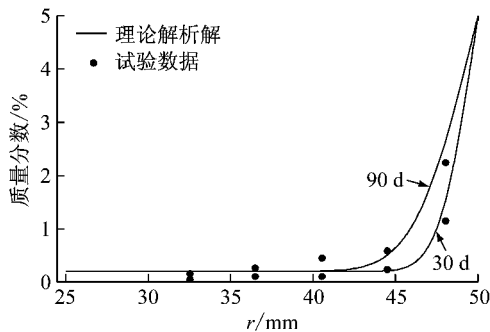


图 1 硫酸盐质量分数分布理论解析解与试验数据的比较
Fig.1 Comparison of sulfate mass fraction distribution between analytical results and experimental data

3.2 影响因素分析

3.2.1 孔隙和裂缝宽度

图 2 为裂缝宽度对有效扩散系数相对值 D_{eff}/D 的影响 ($b_c = 0, D_{\text{eff}} = D$). D_{eff}/D 随裂缝宽度增加而增加, 且裂缝宽度对 D_{eff}/D 的增加影响显著, 尤其是裂缝宽度大于 0.4 mm 时, 裂缝处的硫酸盐扩散系数可直接视为水溶液中的扩散系数, 有效扩散系数陡然上升. 由此可知, 微裂缝的产生会加速硫酸盐的扩散进入, 尤其是贯通裂缝.

图 3 为孔隙填充和不同裂缝宽度 (50 μm 、250

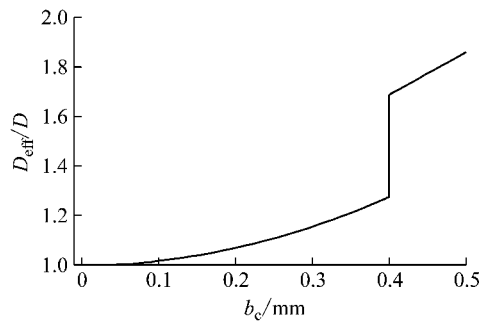


图 2 裂缝宽度对有效扩散系数的影响
Fig.2 Effect of crack width on effective diffusion coefficient

μm 、500 μm) 对混凝土桩内硫酸盐质量分数分布的影响. 从图 3 可以看出, 硫酸盐扩散历时 30 年后, 不考虑孔隙填充和裂缝影响的硫酸盐质量分数分布曲线与两者都考虑时的硫酸盐质量分数分布曲线误差较大. 仅考虑孔隙填充时, 硫酸盐侵蚀深度仅为其他情况的一半, 这是因为在侵蚀过程中硫酸盐与混凝土水化产物发生化学反应, 消耗了进入的硫酸盐, 同时反应产物对混凝土孔隙的填充阻止了硫酸盐的扩散. 当裂缝数量 k 为 3 条时, 裂缝宽度越大, 同一深度的硫酸盐质量分数越高, 这是因为裂缝的存在加速了硫酸盐的扩散.

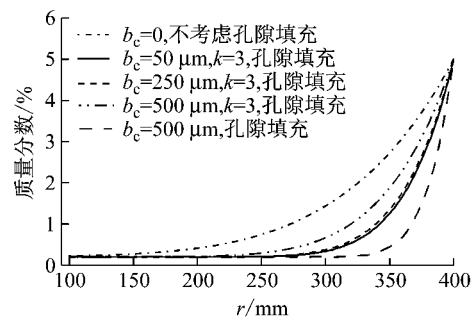


图 3 考虑孔隙填充和裂缝影响的硫酸盐质量分数分布
Fig.3 Sulfate mass fraction distribution considering the effect of pore filling and crack

3.2.2 水灰比

水灰比是影响混凝土耐久性的重要因素之一. 图 4 为硫酸盐扩散历时 30 年后, 不同水灰比混凝土桩的硫酸盐质量分数分布曲线. 从图 4 可以看出, 在常用的水灰比范围内, 侵蚀环境中的混凝土桩硫酸盐质量分数随水灰比增大而升高. 硫酸盐在水灰比为 0.40、0.45、0.55 的混凝土桩中的侵入深度分别为 70、100、130 mm. 水灰比越小, 硫酸盐侵入深度越浅. 这是因为水灰比越小, 混凝土越密实, 有利于抵抗硫酸盐扩散侵蚀, 反之则易受硫酸盐等侵蚀破坏.

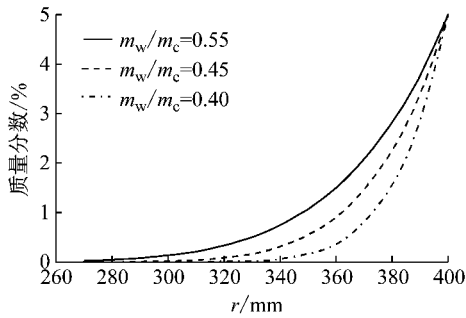


图 4 水灰比对混凝土桩中硫酸盐质量分数分布的影响

Fig. 4 Effect of water-cement ratio on sulfate mass fraction distribution in concrete piles

4 结论

(1) 本文以硫酸盐侵蚀混凝土桩的微观机理为基础,通过 Fick 第二定律建立了硫酸盐在圆形混凝土桩中的扩散反应方程. 根据初始条件和边界条件,采用分离变量法和 Danckwerts 法求解出扩散反应方程解析解.

(2) 本文提出了混凝土劣化全过程有效扩散系数模型,综合考虑了侵蚀产物孔隙填充和侵蚀产物膨胀导致混凝土开裂的 2 种侵蚀作用对混凝土有效扩散系数的影响. 侵蚀产物对孔隙的填充阻碍了硫酸盐的扩散,膨胀产物使混凝土开裂又加速了硫酸盐的扩散侵入. 考虑混凝土的孔隙填充与损伤开裂对硫酸盐的扩散影响可以更加准确地反映硫酸盐在混凝土中的侵蚀过程.

(3) 混凝土水灰比的设计对混凝土抗硫酸盐侵蚀影响显著. 水灰比越小,混凝土中的硫酸盐质量分数分布越低,硫酸盐的侵入深度也越浅,有效地延缓了硫酸盐对混凝土的侵蚀.

参考文献:

[1] BRUNETAUD X, KHELIFA M, AL-MUKHTAR M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(3): 370.

[2] YU C, SUN W, SCRIVENER K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 43: 105.

[3] MULLAUER W, BEDDOE R E, HEINZ D. Sulfate attack expansion mechanisms[J]. *Cement and Concrete Research*, 2013, 52: 208.

[4] IKUMI T, CAVALARO S H P, SEGURA I, *et al.* Simplified methodology to evaluate the external sulfate attack in concrete structures[J]. *Materials & Design*, 2016, 89:1147.

[5] SAMSON E, MARCHAND J. Numerical solution of the extended Nernst-Planck model [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215(1): 1.

[6] SAMSON E, MARCHAND J. Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials [J]. *Computers & Structures*, 2007, 85(23): 1740.

[7] SARKAR S, MAHADEVAN S, MEEUSSEN J C L, *et al.* Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2010, 32(3): 241.

[8] MARCHAND J, SAMSON E, MALTAIS Y, *et al.* Theoretical analysis of the effect of weak sodium sulfate solutions on the durability of concrete[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2002, 24(3/4): 317.

[9] TIXIER R, MOBASHER B. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. II: comparison with experiments[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15 (4): 314.

[10] TIXIER R, MOBASHER B. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: formulation[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003, 15(4): 305.

[11] IDIART A E, LOPEZ C M, CAROL I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: a meso-scale model[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33(3): 411.

[12] BARY B, LETERRIER N, DEVILLE E, *et al.* Coupled chemo-transport-mechanical modeling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2014, 49: 70.

[13] LI J P, YAO M B, SHAO W. Diffusion-reaction model of stochastically mixed sulfate in cast-in-situ piles [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 115: 662.

[14] DJERBI A, BONNET S, KHELIDJ A, *et al.* Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(6): 877.

[15] GERARD B, MARCHAND J. Influence of cracking on the diffusion properties of cement-based materials. Part I: influence of continuous cracks on the steady state regime[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(1): 37.

[16] LU Z H, ZHAO Y G, YU Z W, *et al.* Probabilistic evaluation of initiation time in RC bridge beams with load-induced cracks exposed to deicing salts[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(3): 365.

[17] HOGLUND L O. Some notes on ettringite formation in cementitious materials influence of hydration and thermodynamic constraints for durability [J]. *Cement and Concrete Research*, 1992, 22(2/3): 217.

[18] 左晓宝, 孙伟. 硫酸盐侵蚀下的混凝土损伤破坏全过程[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(7): 1063.

ZUO Xiaobao, SUN Wei. Full process analysis of damage and failure of concrete subjected to external sulfate attack [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(7): 1063.

[19] SAHMARAN M, LI M, LI V C. Transport properties of engineered cementitious composites under chloride exposure [J]. *ACI Materials Journal*, 2007, 104(6): 303.