

基于溶蚀过程的混凝土化学损伤研究综述

杨 虎¹ 蒋林华¹ 张 研¹ 杜 宇² 周晓明³

(1. 河海大学力学与材料学院, 江苏 南京 210098; 2. 上海市崇明县建设和交通委员会, 上海 202150;
3. 仪征市城乡建设局, 江苏 仪征 211400)

摘要 概述国内外混凝土溶蚀的研究现状。介绍混凝土溶蚀的常规试验方法和加速试验方法, 在材料学的范畴内总结混凝土的溶蚀特性, 回顾描述钙离子溶蚀过程的 2 种经典模型, 分析影响混凝土溶蚀过程的因素。最后在溶蚀研究成果的基础上, 指出有待进一步研究的问题。

关键词 混凝土; 溶蚀; 化学损伤; 综述

中图分类号: O346.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-7647(2011)01-0083-07

Summary of researches on chemical damage of concrete based on leaching process/YANG Hu¹, JIANG Lin-hua¹, ZHANG Yan¹, DU Yu², ZHOU Xiao-ming³ (1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Chongming County Construction and Communication Commission of Shanghai, Shanghai 202150, China; 3. Urban and Rural Construction Bureau of Yizheng, Yizheng 211400, China)

Abstract: A summary of current worldwide researches on the leaching process of calcium in concrete was presented. Several routine test methods and accelerated test methods for leaching of concrete were introduced. The leaching properties of concrete were summarized in the category of material science. Two classical models for describing the leaching process of calcium were reviewed, and the factors to influence the leaching process of calcium in concrete were analyzed. Some key problems to be further studied were proposed on the basis of the research achievements of leaching.

Key words: concrete; leaching; chemical damage; review

水泥石是由水泥和水按照比例在一定养护条件下形成的水化物和非水化物的混合物^[1-2]。在完全水化的水泥石中, C-S-H 凝胶约占 70%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 约占 20%, 两者为水泥石的主要成分。具有良好黏结性能的水化物, 对以水泥石为基质的混凝土和砂浆的常态稳定影响很大。一般情况下水化产物是比较稳定的, 但若长期处于各种复杂环境中, 则会受到不同程度的损伤, 甚至完全遭到破坏。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及其他一些成分能一定程度地溶于水(特别是流动的软水), 导致水泥石液相 Ca^{2+} 摩尔浓度低于其水化物稳定存在的极限摩尔浓度。混凝土若长期与软水接触, 其中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会不断溶出, 使混凝土孔隙率增加, 强度和耐久性降低, 最终造成混凝土结构物破坏。溶蚀过程是混凝土的常见病害和主要病害之一。当水呈酸性时, 还会发生化学溶蚀作用, 这时水化物发生分解, 形成没有黏结力的 S-H, 导致水泥石微观结构发生变化、孔隙率增加。 Ca^{2+} 流失导致混凝土孔隙结构变化, 使裂缝开

展^[3-4], 同时, 裂缝的存在、温度变化及孔隙应力等因素也加快了混凝土中 Ca^{2+} 的流失。因此, 化学损伤下的多场耦合作用是导致混凝土力学性能退化的重要原因。

混凝土广泛应用于土木水利工程结构、核工业和现代化学工业中, 如大坝、输水管涵、核废料储藏结构等。这些永久性的混凝土结构长期与水环境接触, 其溶蚀耐久性必须得到保证。国外针对水泥基材料的溶蚀过程已经开展了一系列研究。1988 年, 法国学者 Berner^[5] 首先对自然水体溶蚀作用下 Ca^{2+} 的流失进行研究, 指出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出过程和水泥孔隙液中的 Ca^{2+} 摩尔浓度有直接关联。随后 Adenot 等^[6] 和 Gérard^[7] 分别证实和建立了孔隙溶液和固相水化产物之间存在钙离子的局部化学平衡关系。国内对混凝土溶蚀特性的研究工作开展较晚, 目前还处于起步阶段, 多偏重于结合工程的实际应用研究。

1 试验方法

目前在公开发表的文献中,只有 Trägårdh 等^[8]对经受软水浸泡 90 年的水库库区混凝土进行了自然腐蚀的研究。除此之外,研究人员都是在实验室内采用不同方法进行短期试验。根据混凝土在溶蚀过程中所处介质环境的不同,可将试验方法分为常规试验方法和加速试验方法。

1.1 常规试验方法

常规试验方法简单,尽可能模拟工程的实际情况,为分析溶蚀过程的化学反应机理和评定水泥石组分的抗溶蚀性能提供了有效的依据,主要包括以下 4 种方法。

a. 直接浸泡法。直接浸泡法是利用一定量的纯净水侵蚀水泥石、砂浆或混凝土试样,待一段时间后测量试样的各项性能。直接浸泡法模拟了材料与静止水环境发生溶蚀的过程,试验方法简便。Fauçon 等^[9]采用该方法研究了单掺矿渣对水泥石溶蚀区域特性的影响。Kamali 等^[10]通过试验研究了水灰比、水泥种类、温度和腐蚀介质 4 种因素对水泥石溶蚀特性的影响,并利用试验数据建立了预测溶蚀动力学特性的一维模型。

b. 破碎侵蚀法。该方法是将水泥石破碎后筛取一定粒径范围内的颗粒作为试样,然后加入一定量的纯净水,搅拌并浸泡一段时间后,测定其中离子含量的变化情况,进而计算出溶出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量。该方法操作简单,试验结果复现性好。方坤河等^[11]进行少水泥高掺粉煤灰碾压混凝土长龄期性能研究时,采用该方法对破碎后的混凝土芯样和粉磨后的芯样胶凝材料浆体进行试验。但是该方法试样较小,很难测定 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解后对混凝土宏观性能的影响,至于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出数量与混凝土强度损失之间的定量关系更无定论^[12]。

c. 压力渗透法。该方法是通过混凝土施加一定的水头压力,使其中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等水化产物在渗透水的作用下溶出,测定溶出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量。该方法可以较好地模拟水压力作用下混凝土的溶蚀特性。试验过程中一般采用比工程实际更高的水压力。如方坤河等^[13]进行混凝土允许渗透坡降研究时,采用的水压强在 1.2 ~ 3.2 MPa 之间,远高于混凝土结构实际所受的水压力。另外,李新宇等^[14]采用此种方法对不同粉煤灰掺量的碾压混凝土进行了溶蚀研究。

d. 喷射水流法。一般条件下,水工混凝土溶蚀相当缓慢^[15],但在水质很软、离子含量较低且水处于流动状态的情况下,水工混凝土溶蚀速率明显加

快。喷射水流法是将纯净水喷射到混凝土的表面,观察试样磨损及溶蚀的程度,用质量损失作为试样溶蚀的量度。该方法操作简单,可以近似模拟水工混凝土与流动软水发生接触溶蚀时的情况,但除了溶蚀作用外,还有机械冲刷作用。李新宇等^[16]采用该方法进行试验时,通过搅拌机搅水来模拟水流。阮燕等^[17]在此基础上采用较薄砂浆试样代替混凝土试样进行试验,进一步缩短了试验周期。

1.2 加速试验方法

加速试验方法克服了常规试验溶蚀时间长的缺点,能够在较短时间内获得高度溶蚀的试样,且重复性良好。常用的加速试验方法包括以下 3 种。

a. 化学试剂法。该方法利用水泥水化产物中的碱性物质容易与某些酸类或强酸弱碱盐类发生化学反应生成新的化合物,从而达到加速溶蚀的目的。常用的有 NH_4NO_3 溶液、 HNO_3 溶液和有机酸等。此类方法中应用最广的是利用一定摩尔浓度的 NH_4NO_3 溶液作为溶蚀介质。用 NH_4NO_3 溶液代替去离子水溶蚀水泥基材料时,如果不考虑钙矾石的溶解过程,总的溶蚀过程是等价的^[18]。Carde 等^[2,12]使用 NH_4NO_3 溶液研究了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 的溶蚀特性,并建立了在溶蚀过程中强度损失和孔隙率增加的模型。Nguyen 等^[19]对水泥石、砂浆和混凝土试样在化学损伤和力学损伤下的性能进行了试验研究。Xie 等^[20]对静态和动态化学损伤状态下水泥石的力学性能进行了研究。leBellégo^[21-24]使用 NH_4NO_3 溶液加速溶蚀进程,对砂浆梁进行了化学-力学耦合损伤作用下的试验研究。此外,Hidalgo 等^[25]为了探究地下水侵蚀作用下地基材料微观结构的变化情况,利用 1 N 的硝酸溶液加速水泥石的溶蚀过程,并借助红外光谱和差热分析等手段对溶蚀试样进行了研究。Bertron 等^[26]使用有机酸模拟液体肥料和青贮污水对水泥基材料的侵蚀作用,通过 XRD 和 BSE 分析研究了水泥石的溶蚀过程。

b. 电化学加速法。该方法通过对与水接触的试样加一恒定电流,来加快孔隙水溶液 Ca^{2+} 的移动速度,破坏 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 C-S-H 在孔隙溶液中的化学平衡,从而加快 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解和 C-S-H 的脱钙,进而达到加速溶蚀的目的。日本的 Saito 等^[27]采用了电化学加速试验方法,利用电化学技术加速 Ca^{2+} 的渗析过程,研究了不同含砂量、不同水胶比、不同掺合料(矿渣和硅粉)及不同掺量的水泥石和水泥砂浆的溶蚀特性。Hansen 等^[28]也通过此种方法研究并描述了氯离子在混凝土中的扩散过程。电化学加速溶蚀的方法近来在国外运用较多,国内用此方法也开展了一些工作^[29-31],但大多是对水泥石和砂浆的

研究,对混凝土的研究较少。

c. 利用提高溶蚀环境温度的方法加快溶蚀的速度。Kamali 等^[10]采用了 26℃、72℃和 85℃等 3 种不同温度的溶蚀介质对水泥石溶蚀特性进行了对比研究。

2 溶蚀特性

此类研究在材料学的范畴内进行,主要研究水泥基材料的细观特征与宏观表象之间的关系。这些基于物理现象的表观研究为化学损伤本构关系的研究提供了物理背景和相关试验数据。综合上述研究结果,可总结如下混凝土的溶蚀特性:

a. 混凝土处于软水或其他介质环境作用下,发生溶蚀,实际上是水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在孔隙液与外部环境的摩尔浓度梯度下随着渗漏不断流失,进而引起 C-S-H、AFm、钙矾石不断脱钙溶出,导致孔隙液中 Ca^{2+} 摩尔浓度的逐步下降,pH 值不断减小,并逐渐使水化产物失去胶凝性的一种腐蚀现象。许多学者的研究都证实了这一观点^[1-2,6-7,32-33]。Fauçon 等^[9]研究表明,单掺矿渣和不掺矿渣的水泥石,其表层溶蚀区域的特点相似:大量的钙和少量的硅被溶出,镁和铁只是在表层的含量提高了,并没有被溶出。镁以铝碳酸镁(hydrocalcite)的形式发生沉淀,C-S-H 中的钙被铁置换生成 $(\text{C},\text{F})\text{-S-H}$ 。同时,Fauçon 等^[34]还对混凝土受软水侵蚀的物理化学机理作了较详细的论述。溶蚀过程实际上是溶解和扩散 2 种机制的耦合作用,是水泥基材料由于渗漏而产生的一种内在的本质性的病害。混凝土被软水溶蚀的过程受局部化学平衡控制,而 Ca^{2+} 的溶蚀过程受 Ca^{2+} 扩散控制。Mainguy 等^[35]认为,由于细骨料及截面过渡区的影响,砂浆中 Ca^{2+} 的溶出量比水泥净浆少,可以使用其中水泥石的质量分数作为折减系数,并通过数值模拟验证这种做法是可行的。

b. 随着溶蚀过程的进行,水化产物从表层区域至内部区域逐渐溶解,溶蚀面会呈现出具有明显差异的 2 个区域:溶蚀区域和未溶蚀区域。一般将两者的界限称为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解峰,从而把溶蚀深度定义为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解峰至试件表面的距离。leBellégo^[36]使用酚酞和 SIMS 法分别对水泥石的溶蚀深度进行了测量,试验表明,溶蚀深度与溶蚀时间平方根的线性关系良好,可用菲克定律(Fick's Law)来描述。这也证实了 Ca^{2+} 的溶蚀过程是受 Ca^{2+} 扩散控制的。Mainguy 等^[35]的数据表明,水泥石与砂浆在 3 个月和 7 个月时的溶蚀深度非常接近。Nguyen 等^[19]的数据表明,25 d 时砂浆的溶蚀深度约是混凝土的 1.15 倍,除了试样的尺寸因素,粗骨料

对渗透溶蚀有着显著的影响,这是造成这一现象的主要原因。

c. 随着溶蚀过程的进行,水泥基材料的孔隙率不断增大,密度不断减小。导致孔隙率增大的主要原因是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出,而 C-S-H 的脱钙对孔隙率的影响可以忽略^[2,35,37]。因此, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的初始含量越高,孔隙率的增量就越大。Haga 等^[38]对不同水灰比的水泥石进行了溶蚀试验研究。结果表明,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解,试样的孔隙率不断增大,密度不断减小,孔隙率的增大又加速了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的扩散和溶解。Tognazzi^[1]建立了 Ca^{2+} 有效扩散系数关于孔隙率的经验关系式。

d. 许多学者研究了溶蚀过程对水泥石和砂浆力学性能的影响。Carde 等^[2]的研究表明,随着溶蚀过程的进行, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全溶解,C-S-H 也逐渐溶解,材料的刚度会有明显的下降,且强度的损失和孔隙的增加都与试件的溶蚀程度成正比。与未溶蚀的试样相比,溶蚀试样的微观孔隙结构改变导致塑性增大。Gérard^[7]通过建立固相水化产物中 Ca^{2+} 摩尔浓度和弹性模量之间的关系研究了溶蚀过程对力学性能的影响。Torrenti 等^[37]则通过建立固相水化产物中 Ca^{2+} 摩尔浓度和强度之间的关系来研究溶蚀过程对力学性能的影响。leBellégo^[36]的研究表明,溶蚀程度为 48%、59%和 74%的砂浆试样,其刚度损失分别为 23%、36%和 53%。Heukamp 等^[39-40]对水泥石试样进行了三轴抗压强度试验,建立了试样力学性能和孔隙水压力之间的关系。Nguyen 等^[19]对混凝土在化学损伤和力学损伤下的性能进行了详细的研究。随着溶蚀过程的进行,持续加载和循环加载应力应变曲线峰值不断下降,曲线最终趋于平缓。Xie 等^[20]对静态和动态化学损伤状态下的水泥石进行了试验研究,结果表明,化学损伤会导致硬化水泥浆体的屈服应力急剧下降,所得的试验数据为建立数学模型提供依据。另外,笔者指出,对损伤试样进行微观研究和深入的化学分析,有助于更好地解释材料在化学-力学耦合损伤状态下的物理力学性能和化学损伤下的动力学特性。

e. leBellégo 等^[21-24]最早对水泥基材料结构(砂浆梁)进行了化学-力学耦合的试验研究。其将砂浆梁浸入 NH_4NO_3 溶液,采用位移控制分别对其施加竖向荷载和三点弯曲荷载,直至试样破坏。因为 Ca^{2+} 的溶出,结构反力不断减小。在不同的溶蚀阶段,记录了砂浆梁刚度、强度、断裂能和溶蚀深度的变化情况。从应力应变曲线来看,化学-力学耦合作用下砂浆梁的强度损失明显大于化学溶蚀作用下梁的强度损失,这表明毛细孔和裂缝的存在会增大离

子的扩散速率从而加速化学溶蚀过程。

3 模型研究

Ca^{2+} 的析出是一个非常缓慢的过程, 试验研究周期较长, 而且影响因素众多, 所以通过试验对 Ca^{2+} 溶出的过程进行评估是非常困难的, 而且由于混凝土的孔隙结构受 Ca^{2+} 析出的影响, 其力学性能很快就会变成非线性, 所以不能仅仅依靠试验对混凝土性能劣化做出可靠的预测。因此, 很多研究者基于不同的理论提出各种模型, 采用数值方法模拟这个过程。

3.1 Gérard 模型

在混凝土溶蚀机理定量研究方面, 法国的 Gérard^[7] 最先进行了研究。随后, Gérard 等^[41]、Adenot 等^[6]、Torrenti 等^[37] 和 Faucon 等^[34] 对混凝土接触溶蚀数学模型都有描述。该模型假定: ①固相水化产物被软水溶蚀的过程受局部化学平衡控制。② Ca^{2+} 的溶解所需时间远小于其扩散所需时间, 也就是说, 只考虑 Ca^{2+} 在混凝土中的扩散过程。③溶出 Ca^{2+} 不再和其他水化产物反应生成新物质。

在上述假定的基础上, 利用质量守恒定律, 得到 Ca^{2+} 溶蚀过程的控制方程:

$$\frac{\partial [\theta \alpha(\text{Ca}^{2+})]}{\partial t} = \text{div} \{ D [\alpha(\text{Ca}^{2+})] \cdot \text{grad} [\alpha(\text{Ca}^{2+})] \} - \frac{\partial \alpha(\text{Ca}_{\text{solid}})}{\partial t} \quad (1)$$

式中: $C(\text{Ca}^{2+})$ 为孔隙溶液中 Ca^{2+} 的摩尔浓度; $\alpha(\text{Ca}_{\text{solid}})$ 为固相的 Ca^{2+} 的摩尔浓度; θ 为孔隙率; t 为溶蚀时间; D 为有效扩散系数; div 为散度; grad 为梯度。

上述控制方程加上一定的初始条件和边界条件, 可以求解出圆柱体混凝土试样在软水环境下溶蚀一定时间的溶蚀深度, 以及 Ca^{2+} 的溶出量。leBellég^[36] 利用试验数据验证了该模型。

由于该方程不考虑混凝土结构物溶蚀破坏过程中水的渗透作用, 因此它仅适用于水交替比较缓慢或者混凝土中各组分分布比较均匀的溶蚀过程。另外, 该方程没有考虑水化产物的溶解是不可逆的, 因此不能用来描述解除化学溶蚀和循环化学溶蚀这些过程。Kuhl 等^[42] 考虑了孔隙溶液中 Ca^{2+} 初始摩尔浓度的影响, 引入位移矢量和孔隙溶液中 Ca^{2+} 的摩尔浓度作为此类耦合场问题的主要变量, 对上述模型进行了改进。Gérard 等^[43] 在上述控制方程的基础上, 建立了 NH_4NO_3 溶液加速溶蚀过程的模型, 并进行了验证。

3.2 Kuhl 模型

混凝土的溶解-扩散过程建立在 Ca^{2+} 的质量守

恒基础上, 材料中 Ca^{2+} 的平衡主要考虑下述 3 项: 第 1 项是充满孔隙体积 $(\phi_0 + \phi_c) dV$ 的孔隙液中 Ca^{2+} 的总质量 $\text{div } q$; 第 2 项是由孔隙体积和 Ca^{2+} 摩尔浓度之间短暂的变化而引起的, 用 $((\phi_0 + \phi_c)c)$ 来表示; 第 3 项是基质扩散率 $\dot{s}$, 是单元体积 dV 的固相水化产物中 Ca^{2+} 的摩尔浓度 $\dot{s}$ 关于时间的导数。因此可以得到^[44]:

$$\text{div } q + ((\phi_0 + \phi_c)c) + \dot{s} = 0 \quad (2)$$

初始条件、Neumann 边界条件和 Dirichlet 边界条件如下:

$$\begin{cases} c(X, t_0) = c_0(X) & \forall X \in \Omega \\ q(X, t_0) \cdot n(X, t_0) = q^*(X, t_0) & \forall X \in \Gamma_q \\ c(X, t_0) = c^*(X, t_0) & \forall X \in \Gamma_c \end{cases} \quad (3)$$

式中: q 为溶液的相关摩尔通量; ϕ_0 为初始孔隙率; ϕ_c 为化学损伤导致的孔隙率; c 为孔隙溶液中 Ca^{2+} 摩尔浓度; s 为固相水化产物中的 Ca^{2+} 的摩尔浓度; t_0 为初始时刻; X 为空间位置变量; c_0 为初始时刻孔隙溶液中 Ca^{2+} 的摩尔浓度; n 为法向量; q^* 为通过 Neumann 边界 Γ_q 的 Ca^{2+} 的摩尔通量; c^* 为 Dirichlet 边界 Γ_c 下 Ca^{2+} 的摩尔浓度的规定值。

Kuhl 模型是基于平滑的化学平衡而建立的。在关联函数 $\alpha(c)$ 基础上, $\dot{s}$, ϕ_c 和表观扩散率 $(\phi_0 + \phi_c)D_0$ 都可以在孔隙介质的框架内模拟。该模型考虑基质扩散过程的不可逆性引进了 1 个内部变量, 这样就可以对循环化学作用进行模拟。但是该模型没有考虑对流性的传递, 这也是它的一个局限性。Kuhl 等^[42] 考虑了孔隙溶液中初始 Ca^{2+} 摩尔浓度的影响, 引入位移矢量和孔隙溶液中 Ca^{2+} 的摩尔浓度作为此类耦合场问题的主要变量, 对上述模型进行了改进。

4 溶蚀影响因素

除了溶蚀时间外, 国内外的专家学者一般将溶蚀的影响因素归纳为外部因素和内部因素。外部因素包括水质、温度、水压力、水体与混凝土的接触面积等, 内部因素是指由水泥基材料本身因素导致的溶蚀, 主要包括水灰比、含砂量、水泥种类和外掺料、材料本身的密实性以及孔隙、裂缝情况等。

4.1 外部因素

a. 水体环境。水体的化学成分, 特别是其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的摩尔浓度和其他影响 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度的物质摩尔浓度, 及其更新速度^[30] 都对溶蚀有很大的影响。多种水质条件都会对水泥基材料造成侵蚀, 但程度不尽相同。Maltais 等^[45] 的研究表明, 腐蚀溶

液的种类对水泥浆体动力学性质的改变起着重要的作用,去离子水使得水泥浆体中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 溶解,而在硫酸钠溶液腐蚀下可观察到试样中有钙矾石和石膏生成。Kamali 等^[10]使用 3 种不同的介质对水泥石进行了溶蚀试验,试验表明,水泥石在 NH_4NO_3 溶液中浸泡 19 d,其溶蚀深度比在纯水中浸泡 114 d 大 4.5 倍,比在矿物质水中浸泡 114 d 大 5 倍,并且这种关系在室温(26℃)和高温(85℃)时都是成立的。

b. 温度。温度越高,溶蚀速度越快。这种现象可以从 3 个方面来解释^[10]:①增大了离子的有效扩散系数;②加速了水化产物的溶解;③改变了混凝土的孔结构,增大了孔隙率。如高温下 C-S-H 中会发生如下反应 $2\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$,反应生成大量的水,使得孔隙率增加^[46]。

c. 水压力与接触面积。根据水泥基材料在溶蚀过程中所受水压力的影响,可以将溶蚀分为 2 种类型:不受水压力或所受水压力可以忽略不计时所受到的溶蚀为接触溶蚀,反之,所受水压力不能忽略时为渗透溶蚀。接触溶蚀的溶蚀程度和接触面积有很大的关系,混凝土与水体的接触面积越大,溶蚀速度越快,程度越深,而渗透性溶蚀很大程度上受到水压力大小的影响,随着水压力的增大,混凝土的渗透性增大,溶蚀也随之增大。

4.2 内部因素

a. 水灰比和含砂量。Maltais 等^[45]认为,对水泥浆溶蚀的动力学特性影响最大的因素是水灰比,降低水灰比能增加混凝土的密实度,从而有效地提高其抗溶蚀的能力。当水灰比一定时,含砂量越大, Ca^{2+} 的溶出量越小;当含砂量一定时,水灰比越小, Ca^{2+} 溶出量也越小。Kamali 等^[10]认为,增大水灰比会提高溶蚀速度,并且当水灰比低于 0.4 时,水灰比的影响因素更加明显。Delagrave^[46]和 Richet^[47]的试验数据也证明了这一观点。

b. 水泥种类和外掺料。不同种类的水泥,其各组分的质量分数也不尽相同,实质上就可以看做是外掺料的种类和掺量不同。粉煤灰、硅粉等外掺料中含有 SiO_2 ,在水泥硬化过程中逐渐与石灰化合成硅酸一钙,其极限石灰摩尔浓度极低,可以降低混凝土的溶蚀,对孔隙结构和力学性能等产生较大影响。Feldmar^[48]的研究表明,矿物掺合料减少了水泥基材料中的毛细孔,因此降低了离子的扩散速率。Kamali 等^[10]认为,水灰比相同的水泥石,溶蚀深度和水泥的种类有很大的关系。单掺矿渣水泥石和双掺矿渣粉煤灰水泥石,溶蚀深度要小于硅酸盐水泥石。因为外掺料的掺入降低了水化产物中可溶

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量,增大了结构的紧密性,因此可以改善水泥基材料的抗溶蚀特性。Carde 等^[2,42]的研究表明,不掺硅粉的砂浆试样完全溶蚀后其抗压强度降到原来的 24% 左右,掺入硅粉的砂浆试样完全溶蚀后其抗压强度约降到原来的 68%,即掺入硅粉能很大程度地扼制由溶蚀造成的抗压强度的降低。Saito 等^[27]的研究表明,随着外掺料(高炉矿渣和硅粉)掺量的增加, Ca^{2+} 的溶出量减少约 60% ~ 80%。Durning 等^[49]研究了外掺硅粉对混凝土抗接触溶蚀性能的改善作用。此外, Catinaud 等^[50]研究了掺加石灰石粉对混凝土抗接触溶蚀性能的影响及其溶蚀机理。上述试验结果均表明,加入一定量的掺合料可以增强混凝土的抗溶蚀性能。

c. 密实性、孔隙及裂缝情况。相对密实的水泥基材料,经过一段时间后由于自动密实而停止渗透,并且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶出也随之停止。孔隙率较大、不密实的水泥基材料,渗透不会停止,但由于在渗透路径处会形成保护性薄膜层, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并不会继续溶出。只有当水的力学作用使胶膜破坏时,将形成新的表面,进而继续发生溶蚀。裂缝或极不密实混凝土的溶蚀是由很大的渗透流量所引起的,在这类水泥基材料中,渗透和溶蚀程度将不断增大,以致使其完全破坏^[51]。Haga 等^[38]使用不同水灰比配制出不同孔隙率的水泥石,并对其溶蚀特性进行试验研究,结果表明,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解,试样的密度和孔隙率发生变化,孔隙率越大, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶出的速度就越大。因此,提高水泥基材料的密实性、抗渗性和抗裂性是解决渗透溶蚀的另一个关键。

5 有待进一步研究的问题

自混凝土用于水下工程以来,国内外学者对混凝土溶蚀破坏机理、破坏特点及预防措施进行了大量的研究。但是,目前的研究多集中在溶蚀单因素破坏,而在实际工程中,化学损伤下的多场耦合作用是导致混凝土力学性能退化、结构承载力和耐久性降低的重要原因。另外,水泥石、砂浆和混凝土等水泥基材料并非各相同性均质材料,若仅用一维数值模型来定量描述溶蚀过程,缺乏准确性和全面性。展望未来,可在以下方面进行深入研究:

a. 溶蚀机理研究。国外学者对水泥石和砂浆的溶蚀特性研究较多,而国内学者对实际工程更为关注,因此研究多集中在混凝土特别是水工混凝土方面。但是由于溶蚀问题本身的复杂性,当前的混凝土溶蚀机理研究远未完善。可对不同水泥基材料在不同介质环境下的溶蚀过程进行研究,总结溶蚀规律,为后续溶蚀机理研究提供可靠依据。

b. 预防溶蚀破坏措施的研究。研究表明,加入一定量的掺合料,如粉煤灰、硅粉和石灰石粉等都可以提高混凝土的抗溶蚀性能。另外,还需全面考虑水泥种类、用量、砂率、水灰比等诸多因素对混凝土的溶蚀破坏作用,才能有效地预防混凝土的溶蚀破坏。可结合工程实例,开展针对溶蚀破坏因素的试验研究,寻求科学合理的预防措施。

c. 溶蚀数值模拟的研究。可在试验研究的基础上,确定相关参数,考虑弹塑性、力学损伤、化学损伤之间的相互影响,建立混凝土溶蚀的数学及力学模型。编写程序,使模型数值化,对已建工程的溶蚀耐久性分析和在建工程的寿命预测提供实际的帮助。

d. 多因素耦合作用下溶蚀机理的研究。混凝土在多因素耦合作用下发生溶蚀破坏的情况在工程实例中出现较多。由此可根据试验结果,提出力学-化学耦合作用的力学本构模型和计算方法,建立混凝土溶蚀机理数学模型,并开发力学-化学损伤耦合作用的有限元计算程序,使力学模型数值化,对典型工程进行研究,通过数值仿真模拟为施工和设计提供科学依据,为实际工程服务。

参考文献:

- [1] TOGNAZZI C. Couplages fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation [D]. Toulouse , France : l'INSA de Toulouse ,1998.
- [2] CARDE C ,FRANCOIS R ,TORRENTI J-M. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste :modeling the mechanical behavior[J]. Cement and Concrete Research , 1996 26(8) :1257-1268.
- [3] 谢和平.岩石、混凝土损伤力学[M].徐州 :中国矿业大学出版社 ,1990.
- [4] 吴胜兴,李云峰.现代混凝土结构环境模拟试验室技术[J].中国工程科学 2005(2) 81-85 96.
- [5] BERNER U. Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals[J]. Radiochimica Acta ,1988 ,44/45 :387-393.
- [6] ADENOT F ,BUIL M. Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water[J]. Cement and Concrete Research , 1992 22(2/3) :489-496.
- [7] GÉRARD B. Contribution des couplages mécanique-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchet radioactifs[D]. Canada :E. N. S. de Cachan et Université de Laval ,1996.
- [8] TRÄGÅRDH J ,LAGERBLAD B. Leaching of 90-year old concrete mortar in contact with stagnant water :technical report [R]. Stockholm :Swedish Cement and Concrete Research Institute ,1998.

- [9] FAUCON P ,leBESCOP P ,ADENOT F ,et al. Leaching of cement :study of the surface layer[J]. Cement and Concrete Research ,1996 26(11) :1707-1715.
- [10] KAMALI S ,MORANVILLE M ,LECLERCQ S. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes :experiments and modelling[J]. Cement and Concrete Research ,2008 38(4) 575-585.
- [11] 方坤河,阮燕,曾力.少水泥高掺粉煤灰碾压混凝土长龄期性能研究[J].水力发电学报 ,1999(4) :18-25.
- [12] CARDE C ,FRANCOIS R. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties[J]. Cement and Concrete Research ,1997 27(4) :539-550.
- [13] 方坤河,阮燕,曾力.混凝土允许渗透坡降的研究[J].水力发电学报 2000(2) 8-16.
- [14] 李新宇,方坤河.软水溶蚀作用下水工碾压混凝土渗透特性研究[J].长江科学院院报 2008(4) 81-84.
- [15] 莫斯克文 B M ,伊万诺夫 Ф М ,阿列克谢耶夫 C H.混凝土和钢筋混凝土的腐蚀及其防护方法[M].北京 :北京化学工业出版社 ,1988.
- [16] 李新宇,方坤河.水工碾压混凝土接触溶蚀特性研究[J].混凝土 2000(12) :12-16.
- [17] 阮燕,方坤河,曾力,等.水工混凝土表面接触溶蚀特性的试验研究[J].建筑材料学报 2007(5) 528-533.
- [18] CARDE C , ESCADEILLAS G , FRANCOIS R. Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water[J]. Magazine of Concrete Research ,1997 49(181) 295-301.
- [19] NGUYEN V H ,COLINA H ,TORRENTI J M ,et al. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete ,part I : experimental results[J]. Nuclear Engineering and Design , 2007 237(20/21) 2083-2089.
- [20] XIE S Y ,SHAO J F ,BURLION N. Experimental study of mechanical behaviour of cement paste under compressive stress and chemical degradation[J]. Cement and Concrete Research , 2008 38(12) :1416-1423.
- [21] leBELLÉGO C ,GERARD B ,PIJAUDIER-CABOT G. Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis[J]. Journal of Engineering Mechanics ,2000 ,126 : 266-272.
- [22] leBELLÉGO C , GERARD B , PIJAUDIER - CABOT G. Mechanical analysis of concrete structures submitted to aggressive water attack [C]//BORST R , MAZAR J , PIJAUDIER-CABOT G ,et al. Fracture Mechanics of Concrete Structures. Lisse :Balkema Publishers ,2001 239-246.
- [23] leBELLÉGO C ,GERARD B ,PIJAUDIER-CABOT G. Life-time experiments on mortar beams submitted to calcium leaching [C]//ULM F-J ,BAZANT Z ,WITTMANN F. Creep ,Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Other Quasi-Brittle Materials. Amsterdam :Elsevier Science ,2001 493-498.
- [24] leBELLÉGO C ,PIJAUDIER-CABOT G ,GERARD B ,et al.

- Coupled mechanical and chemical damage in calcium leached cementitious structures[J]. Journal of Engineering Mechanics , 2003 ,129(3) 333-341 .
- [25] HIDALGO A ,PETIT S ,DOMINGO C ,et al. Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature ,part I :portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research ,2007 ,37(1) :63-70 .
- [26] BERTRON A ,DUCHESNE J ,ESCADEILLAS G. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids : analysis of the pH effect[J]. Cement and Concrete Research , 2005 ,35(1) :155-166 .
- [27] SAITO H ,DEGUCHI A. Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method[J]. Cement and Concrete Research 2000 ,30(11) :1815-1825 .
- [28] HANSEN E J ,SAOUMA V E. Numerical simulation of reinforced concrete deterioration ,part I :chloride diffusion [J]. ACI Materials Journal ,1999 ,96(2) :173-180 .
- [29] 蒋林华 ,储洪强 .混凝土参数对电沉积效果的影响[J]. 水利水电科技进展 ,2005 ,25(2) 23-25 .
- [30] 张亮 ,蒋林华 ,储洪强 .水泥基材料溶蚀耐久性的研究现状[J]. 混凝土与水泥制品增刊 ,2006 ,148(增刊) :10-13 .
- [31] 蒋林华 .混凝土材料学[M]. 南京 :河海大学出版社 , 2006 277-287 .
- [32] BOURDETTE B. Durabilité du mortier :prise en compte des aureoles de transition dans la caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques d 'altération[D]. Toulouse ,France :INSA ,1994 .
- [33] ULM F-J ,LEMARCHAND E ,HEUKAMP F H. Elements of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scales[J]. Engineering Fracture Mechanics ,2003 , 70(7/8) 871-889 .
- [34] FAUCON P ,ADENOT F ,JACQUINOT J F ,et al. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : review of physico-chemical mechanisms of water degradation [J]. Cement and Concrete Research ,1998 ,28(6) 847-857 .
- [35] MAINGUY M ,TOGNAZZI C ,TORRENTI J M ,et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar[J]. Cement and Concrete Research 2000 ,30(1) 83-90 .
- [36] leBELLÉGO C. Couplages chimie - mécanique dans les structures en béton attaquées par l 'eau :étude expérimental et analyse numérique[D]. France :ENS Cachan ,2001 .
- [37] TORRENTI J M ,MAINGUY M ,ADENOT F ,et al. Modeling of leaching in concrete[C]//BICANIC N ,MANG H ,MESCHKE G. Computational Modelling of Concrete Structure. Rotterdam , the Newtherland :Proceeding of Euro-C 98 ,1998 531-538 .
- [38] HAGA K ,SUTOU S ,HIRONAGA M ,et al. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research 2005 ,35(9) :1764-1775 .
- [39] HEUKAMP F H ,ULM F J ,GERMAINE J T. Mechanical properties of calcium-leached cement pastes :triaxial stress states and the influence of the pore pressure[J]. Cement and Concrete Research 2001 ,31(5) :767-774 .
- [40] HEUKAMP F H ,ULM F J ,GERMAINE J T. Poroplastic properties of calcium-leached cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research 2003 ,33(8) :1155-1173 .
- [41] GÉRARD B ,PIJAUDIER - CABOT G ,LABORDERIE C. Coupled diffusion-damage modelling and the implications on failure due to strain localisation[J]. International Journal of Solids and Structures ,1998 ,35(31/32) :4107-4120 .
- [42] KUHLE D ,BANGERT F ,MESCHKE G. Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials ,part I : modeling[J]. International Journal of Solids and Structures , 2004 ,41(1) :15-40 .
- [43] GÉRARD B ,leBELLÉGO C ,BERNARD O. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. Materials and Structures/Materiaux et Constructions 2002 ,35(10) 632-640 .
- [44] KUHLE D ,BANGERT F ,MESCHKE G. An extension of damage theory to coupled chemo-mechanical processes[C]// ONATE E. European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering. Barcelona :Ed ,2000 :1-23 .
- [45] MALTAIS Y ,SAMSON E ,MARCHAND J. Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments- laboratory validation[J]. Cement and Concrete Research 2004 ,34(9) :1579-1589 .
- [46] DELAGRAVE A. Mécanismes de pénétration des ions chlore et de dégradation des systèmes cimentaires normaux et à haute performance[D]. Québec ,Canada :Université laval ,1996 .
- [47] RICHET C. Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques :influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts[D]. France : Université Paris XI Orsay ,1992 .
- [48] FELDMAN R F. Significance of porosity measurements on blended cement performance [C]//MALHOTRA V M. 1st International Conference on the Use of Fly Ash ,Silica Fume , Slag and Other Mineral by-Products in Concrete. Montebello , Que ,Can :American Concrete Institnte ,1983 :415-433 .
- [49] DURNING T A ,HICKS M C. Using microsilica to increase concrete 's resistance to aggressive chemicals[J]. Concrete International ,1991 ,13(3) :42-48 .
- [50] CATINAUD S ,BEAUDOIN J J ,MARCHAND J. Influence of limestone addition on calcium leaching mechanisms in cement-based materials[J]. Cement and Concrete Research ,2000 ,30(12) :1961-1968 .
- [51] 杨德福 ,马锋玲 .面板混凝土抗裂及耐久性研究[J]. 水力发电 ,2001(8) :42-43 68 .

(收稿日期 2010-04-19 编辑 方宇彤)