

侵蚀性水作用下混凝土的钙溶蚀模型

王海龙, 郭崇波, 邹道勤, 孙晓燕

(浙江大学土木工程学系, 浙江 杭州 310058)

摘要: 为了评估侵蚀性水环境下混凝土的钙溶蚀规律, 依据软水和硝酸环境下混凝土钙溶蚀机理, 建立了侵蚀性水环境作用下混凝土二维钙溶蚀模型。模型考虑了混凝土中孔隙的曲折度和阻塞率, 以及混凝土界面过渡区 (ITZ) 对孔隙率的影响。利用 COMSOL 软件对理论模型进行求解, 并将数值分析结果与试验值进行对比, 验证了理论模型的可靠性。对混凝土二维钙溶蚀规律的分析结果表明: 混凝土在软水及硝酸环境中的钙溶蚀深度都与时间的平方根成正比。

关键词: 混凝土; 钙溶蚀; 理论模型; 软水; 硝酸

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-7647(2018)03-0026-06

Modelling of calcium leaching of concrete subjected to aggressive water//WANG Hailong, GUO Chongbo, ZOU Daoqin, SUN Xiaoyan(*Department of Civil Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

Abstract: To evaluate the calcium leaching for the concrete subjected to aggressive water, a two-dimensional calcium leaching model of concrete is established based on the leaching mechanism of concrete under the effects of soft water and nitric acid. The tortuosity and the constrictivity of the concrete are incorporated into the model. The effect of the interface transition zone (ITZ) on the porosity is also considered. The reliability of the model is validated by the comparisons between numerical and experimental results. The theoretical model was solved using COMSOL software and the characteristics of the two-dimensional calcium leaching of concrete was analyzed. It shows that the leaching depths of concrete subjected to soft water and nitric acid are proportional to the square root of time.

Key words: concrete; calcium leaching; theoretical model; soft water; nitric acid

当混凝土长期处于流动的软水或者侵蚀性溶液中时,混凝土内部孔隙液与外部溶液的浓度差会使钙离子向外扩散,进而引起可溶固相钙的分解,最终导致混凝土孔隙率增大、材料力学性能下降^[1-2]。水工、桥梁和隧道等长期与水接触的混凝土结构,容易发生钙溶蚀现象,导致结构耐久性性能降低、使用寿命缩短^[3-4]。因此,钙溶蚀条件下混凝土结构耐久性退化问题不容忽视,而选用合理的模型来表征侵蚀性环境水中混凝土的钙溶蚀进程,对于研究混凝土在服役期间的耐久性退化规律具有重要意义。

钙溶蚀研究方面,国内外研究者已经开展了较多的探讨,Gérard 等^[1-2]较早在实验室条件下研究混凝土在软水和硝酸铵加速条件下的钙溶蚀规律,并提出了钙溶蚀数值模型及混凝土中可溶固相钙和孔隙液中钙离子浓度之间的固-液平衡曲线,Nguyen 等^[5-6]利用此模型研究了混凝土圆柱体试件的钙溶蚀程度,并利用损伤理论研究了侵蚀后混凝土的力

学性能。李新宇等^[7]对混凝土软水渗透溶蚀试验过程进行了一维数值模拟,结果表明,渗透性是影响混凝土溶蚀特性的关键因素。余健等^[8-9]对水泥砂浆圆柱体试件在软水和 NH₄Cl 加速溶蚀试验情况下钙溶蚀程度进行了数值模拟分析,并研究了水灰比、孔隙率等因素对钙溶蚀程度的影响。但是,现有模型都鲜有从细观层面上模拟混凝土的钙溶蚀规律。本文依据 Gérard 钙溶蚀模型,在细观层面上结合混凝土的微孔隙结构,模拟分析混凝土在软水和硝酸加速情况下的钙溶蚀规律。

1 钙溶蚀理论模型

引起混凝土孔隙液中钙离子浓度变化的主要原因是钙离子的扩散以及固相钙的分解,Gérard 等^[1]根据混凝土中钙离子质量守恒规律,基于 Fick 第二定律,提出了如下公式:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varphi SC_{\text{ion}}) + \frac{\partial C_s}{\partial t} - \text{div} J_{\text{ion}} = 0 \tag{1}$$

式中: φ 为混凝土孔隙率; S 为水饱和度; C_{ion} 为孔隙液中钙离子浓度; C_s 为混凝土中固相钙浓度; J_{ion} 为钙离子扩散通量。

式(1)中第一项和第二项分别代表单位时间单位体积液相钙和固相钙增量,第三项代表混凝土中钙离子的扩散通量。

1.1 钙离子的扩散

考虑钙离子的扩散和对流过程,混凝土中钙离子扩散通量^[10]可以表示为

$$J_{ion} = - \left(\frac{\varphi S}{\tau} \delta D_{ion} \right) \nabla C_{ion} + \varphi S u C_{ion} \tag{2}$$

式中: τ 为孔隙的曲折度; δ 为孔隙的阻塞率; D_{ion} 为孔隙液中钙离子的扩散系数; u 为孔隙液流速。试验^[11]时试件一直浸泡于软水和硝酸溶液中,故可忽略对流影响。只考虑钙离子的扩散过程,则式(2)可以表示为

$$J_{ion} = - \left(\frac{\varphi S}{\tau} \delta D_{ion} \right) \nabla C_{ion} \tag{3}$$

总的孔隙率 φ 可以表示为^[10]

$$\varphi = \varphi_{cap} + \varphi_{gel} \tag{4}$$

式中: φ_{cap} 和 φ_{gel} 分别为混凝土中的毛细孔隙率和凝胶孔隙率。假设孔隙是钙离子传输的唯一通道,则钙离子不能通过孔隙之间的水泥浆层扩散。

孔隙液中钙离子的扩散系数根据 Einstein 定律可以表示为

$$D_{ion} = RT \frac{\lambda_{ion}}{Z_{ion}^2 F^2} \tag{5}$$

式中: R 为理想气体常数; λ_{ion} 为离子的摩尔电导率; Z_{ion} 为离子化合价; F 为法拉第常数; T 为温度。离子摩尔电导率 λ_{ion} 与温度直接相关,考虑温度对其影响,根据 Arrhenius 定理^[12], λ_{ion} 可以表示为

$$\lambda_{ion} = \lambda_{ion-25} \exp \left[- 1700 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \tag{6}$$

式中: λ_{ion-25} 为 25℃ 时的摩尔电导率。

通常混凝土孔隙是曲折的,这使得钙离子在混凝土中的扩散受到一定的约束,因此钙离子在混凝土中的扩散系数比自由液体中的扩散系数低。可用曲折度来表示由孔结构的复杂性引起钙离子扩散速率的降低程度,如图 1 所示,曲折度表达式为^[12]

$$\tau = - 1.5 \tanh \left[8.0 (\varphi_{paste} - 0.25) \right] + 2.5 \tag{7}$$

式中: φ_{paste} 为水泥浆孔隙率。

混凝土中钙离子与孔隙壁带同种电荷,钙离子与孔隙壁间的静电作用同样会阻碍钙离子的扩散。离子与孔壁之间的这种效应与离子类型、浓度等因素有关,但影响最大的是孔径和离子半径^[13]。孔隙之间的连通性以及离子与孔壁之间静电作用导致离子有效运动路径的减少程度可用阻塞率来定义,如

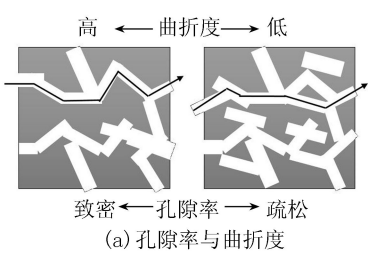


图 1 曲折度模型

图 2 所示。阻塞率计算公式为^[12]

$$\delta = \begin{cases} 0.395 \tanh \left[4 \left(\lg r_{cp} + 6.2 \right) \right] + 0.405 & (r_{cp} > \frac{a_{Ca}}{2}) \\ 0 & (r_{cp} \leq \frac{a_{Ca}}{2}) \end{cases} \tag{8}$$

式中: r_{cp} 为孔隙的峰值半径; a_{Ca} 为钙离子的直径,等于 $0.6 \times 10^{-9} \text{m}$ 。

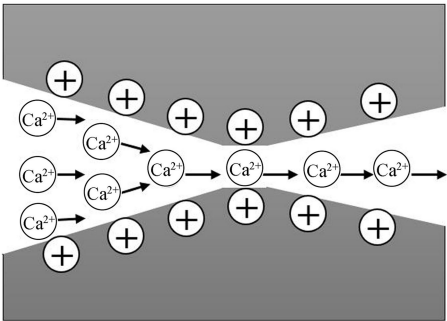


图 2 离子在孔隙中扩散

1.2 固-液平衡曲线

在混凝土孔隙液中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 C-S-H 凝胶等水化产物部分溶解电离,固相钙浓度与孔隙液中的钙离子浓度之间保持热力学动态平衡状态^[8]。相关学者^[1-2, 5-9]通过试验证明了固-液平衡状态的存在,Gérard 等^[1]在总结前人研究基础上提出了混凝土固相钙浓度与液相钙浓度之间的固-液平衡模型,如图 3 所示,其表达式为

$$C_s = \begin{cases} C_{CSH} \left(\frac{C_{ion}}{C_{sat}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(-\frac{2}{x_1^3} C_{ion}^3 + \frac{3}{x_1^2} C_{ion}^2 \right) & 0 \leq C_{ion} \leq x_1 \\ C_{CSH} \left(\frac{C_{ion}}{C_{sat}} \right)^{\frac{1}{3}} & x_1 < C_{ion} \leq x_2 \\ C_{CSH} \left(\frac{C_{ion}}{C_{sat}} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{C_{CH}}{(C_{sat} - x_2)^3} (C_{ion} - x_2) & x_2 < C_{ion} \leq C_{sat} \end{cases} \tag{9}$$

式中: C_s 为混凝土中固相钙浓度; C_{CSH} 为混凝土中固相钙中 C-S-H 凝胶的浓度; C_{CH} 为混凝土固相钙中 $Ca(OH)_2$ 的浓度; C_{ion} 为孔隙液中钙离子浓度; C_{satu} 为孔隙液中饱和钙离子浓度; x_1 为混凝土中 C-S-H 凝胶迅速转化为 SiO_2 (硅胶) 时孔隙液中钙离子浓度; x_2 为混凝土固相钙中的 $Ca(OH)_2$ 溶解完全且 C-S-H 凝胶开始转化为 SiO_2 (硅胶) 时孔隙液中钙离子浓度。

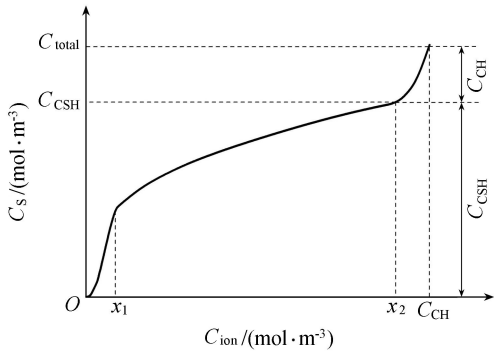


图3 钙离子固-液平衡曲线^[11]

若忽略孔隙液中钾、钠等离子对钙离子平衡的影响,孔隙液中饱和钙离子浓度与饱和 $Ca(OH)_2$ 浓度相等,利用电中性原理可以得到孔隙液中饱和钙离子浓度:

$$C_{satu} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{2K_{sp}} \tag{10}$$

式中: K_{sp} 为 $Ca(OH)_2$ 的溶解积。

$Ca(OH)_2$ 的溶解积与环境温度有关。考虑环境温度对 $Ca(OH)_2$ 溶解积的影响,则一定温度下 $Ca(OH)_2$ 的溶解积为^[12]:

$$K_{sp} = 0.0125 \times 10^9 e^{-0.019T} \tag{11}$$

2 模型计算参数分析

2.1 水化程度

混凝土的水化程度与水灰比 w/c 、养护条件、养护时间等密不可分。试验^[11]时由于养护周期较长(360 d),故可以利用最大水化程度 α 来计算^[14]:

$$\alpha = 0.239 + 0.745 \tanh[3.62(w/c - 0.095)] \tag{12}$$

2.2 混凝土中矿物组成及初始浓度

在软水或者酸侵蚀环境中,混凝土发生钙溶蚀问题主要是由于混凝土中固相钙的溶解和孔隙液中钙离子的扩散,故固相钙的浓度是分析钙溶蚀过程的重要参数之一^[15]。利用 Bogue 法,水泥中的主要氧化物质量分数之间的关系可以表示为

$$\begin{cases} m_{C_3S} = 4.07m_{CaO} - 7.60m_{SiO_2} - 6.72m_{Al_2O_3} - 2.86m_{SO_3} \\ m_{C_2S} = 8.60m_{SiO_2} + 5.07m_{Al_2O_3} + 2.15m_{SO_3} - 3.07m_{CaO} \end{cases} \tag{13}$$

水泥水化后的主要产物有氢氧化钙(CH)、水化硅酸钙(C-S-H)^[16]等,混凝土钙溶蚀过程中氢氧化钙以及水化硅酸钙是钙离子的主要来源,两者可视为混凝土中的固相钙^[3-4]。氢氧化钙、水化硅酸钙的初始浓度可以表示为^[8-9]

$$C_{CH_0} = \rho\alpha \left(\frac{1.3m_{C_3S}}{M_{C_3S}} + \frac{0.3m_{C_2S}}{M_{C_2S}} \right) \tag{14}$$

$$C_{CSH_0} = 1.7\rho\alpha \left(\frac{m_{C_3S}}{M_{C_3S}} + \frac{m_{C_2S}}{M_{C_2S}} \right) \tag{15}$$

式中: C_{CH_0} 与 C_{CSH_0} 分别为氢氧化钙和水化硅酸钙初始浓度; M_{C_3S} 和 M_{C_2S} 分别为硅酸三钙和硅酸二钙的摩尔质量, $M_{C_3S} = 228 \text{ g/mol}$, $M_{C_2S} = 172 \text{ g/mol}$; α 为水泥的最大水化程度。

2.3 混凝土钙溶蚀过程中的孔隙率

2.3.1 混凝土初始孔隙率

细观尺度上一般将混凝土看作是由骨料、水泥石、界面(ITZ)组成的三相复合体。由于骨料存在边界效应,界面上的水泥颗粒呈现明显的分布不均匀性,形成一个低强度、高孔隙率具有阶梯分布的区域^[17]。混凝土界面层厚度范围一般在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间,本文取均值 $35 \mu\text{m}$ 。采用 Zheng 等^[18]等提出的三相球体模型(图4),依据 Lu 等^[19]等提出的解析公式,混凝土界面体积分数可以表示为

$$f_i = (1 - f_a) \left\{ 1 - \exp \left[- (t_1 h + t_2 h^2 + t_3 h^3) \right] \right\} \tag{16}$$

其中

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{f_a \langle S \rangle}{(1 - f_a) \langle V \rangle} \\ t_2 &= \frac{2\pi f_a \langle D \rangle}{(1 - f_a) \langle V \rangle} + \frac{f_a^2 \langle S \rangle^2}{2(1 - f_a)^2 \langle V \rangle^2} \\ t_3 &= \frac{4\pi f_a}{3(1 - f_a) \langle V \rangle} + \frac{2\pi f_a^2 \langle D \rangle \langle S \rangle}{3(1 - f_a)^2 \langle V \rangle^2} + \frac{\alpha_1 f_a^3 \langle S \rangle^3}{2(1 - f_a)^3 \langle V \rangle^3} \end{aligned}$$

式中: f_a 为骨料体积分数; h 为界面厚度; $\langle D \rangle$ 为骨料平均直径; $\langle S \rangle$ 为骨料平均表面积; $\langle V \rangle$ 为骨料平均体积; α_1 为参数,根据近似解析解所采用的方法可以取 0、2 或 3。Garboczi 等^[20]发现 α_1 的取值对于界面过渡区体积分数影响非常小,一般取 $\alpha_1 = 0$ 。

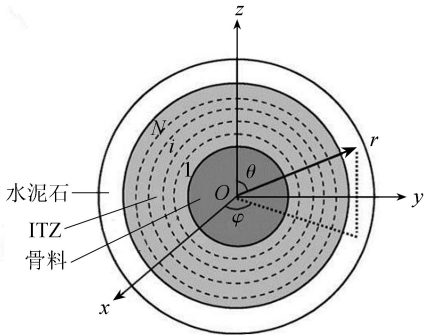


图4 三相球体模型^[18]

溶蚀前混凝土中孔隙可以认为是均匀分布的,任意位置处初始孔隙率均相等。故任意位置 x 初始孔隙率可以表示为^[21]

$$\varphi_{\text{cap0}} = f_{\text{bulk}} \frac{(w/c)_{\text{bulk}} - 0.36\alpha_{\text{bulk}}}{(w/c)_{\text{bulk}} + 0.32} + f_i \frac{(w/c)_{\text{ITZ}} - 0.36\alpha_{\text{ITZ}}}{(w/c)_{\text{ITZ}} + 0.32} \quad (17)$$

$$\varphi_{\text{gel0}} = f_{\text{bulk}} \frac{0.19\alpha_{\text{bulk}}}{(w/c)_{\text{bulk}} + 0.32} + f_i \frac{0.19\alpha_{\text{ITZ}}}{(w/c)_{\text{ITZ}} + 0.32} \quad (18)$$

$$\varphi_0 = \varphi_{\text{cap0}} + \varphi_{\text{gel0}} \quad (19)$$

式中: φ_0 为混凝土初始总孔隙率; φ_{cap0} 为初始毛细孔隙率; φ_{gel0} 为初始凝胶孔隙率; f_{bulk} 、 f_i 分别为混凝土中水泥石和界面体积分数; $(w/c)_{\text{bulk}}$ 、 $(w/c)_{\text{ITZ}}$ 分别为水泥石和界面平均水灰比,可根据文献[18]进行计算; α_{bulk} 、 α_{ITZ} 分别为水泥石和界面最大水化程度,见式(12)。

2.3.2 钙溶蚀过程对孔隙率的影响

混凝土钙溶蚀过程孔隙率的变化主要是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化硅酸钙等水化产物的溶解流失。与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解相比,水化硅酸钙的溶解较复杂,且计算起溶蚀量来也非常困难。为简化计算,一般将混凝土中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 C-S-H 凝胶的溶蚀过程简化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶蚀^[8-9, 12],根据 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶蚀量,得到由钙溶蚀引起混凝土孔隙率变化规律:

$$\Delta\varphi = \frac{M_{\text{CH}}}{\rho_{\text{CH}}} \Delta C_s \quad (20)$$

其中

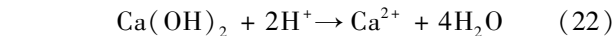
$$\Delta C_s = C_{s0} - C_s$$

式中: $\Delta\varphi$ 是混凝土中因钙溶蚀引起的孔隙率增量; ρ_{CH} 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的密度, $\rho_{\text{CH}} = 2.24 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$; M_{CH} 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的摩尔质量, $M_{\text{CH}} = 7.41 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}$; ΔC_s 为混凝土在钙溶蚀过程中固相钙的变化量; C_{s0} 为混凝土中固相钙的初始浓度。混凝土钙溶蚀过程孔隙率随固相钙的溶解变化表达式为

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{M_{\text{CH}}}{\rho_{\text{CH}}} (C_{s0} - C_s) \quad (21)$$

2.4 硝酸加速溶蚀

在硝酸加速侵蚀下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶蚀可以用下列反应方程式来表示:



C-S-H 凝胶与硝酸的反应方程式与上述方程类似。前文固-液平衡曲线是基于软水环境下的钙溶蚀模型曲线,在实验室条件下常利用硝酸铵或硝酸加速侵蚀的方法来模拟混凝土钙溶蚀规律,为了准

确描述硝酸溶液中钙溶蚀规律,该模型需要稍作修改。根据 Delarrard 等^[22] 提出的简化模型,假设将材料中固相钙的浓度等比例变化,可将钙离子的扩散系数乘以加速因子 F ,这是由于硝酸使得钙离子浓度梯度增加,从而增加了扩散过程的动力。此时式(3)中钙离子扩散系数 D_{ion} 应当替换为 D_{acid} ,根据试验^[11] 结果本文取加速因子为 1.67, D_{acid} 可表示为

$$D_{\text{acid}} = F D_{\text{ion}} \quad (23)$$

3 数值计算与结果分析

本文主要模拟混凝土试件在流动的软水及 pH 为 2.5 的硝酸溶液中的钙溶蚀规律,试件横断面尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$,采用四周侵蚀方式。根据混凝土中固相钙与孔隙液中钙离子浓度的关系,采用有限元差分法,时间步长取 1 d,并采用均匀划分的正方形网格,最小网格尺寸为 1 mm,网格划分见图 5。

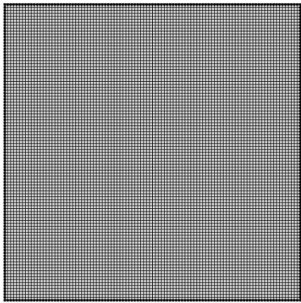


图 5 网格划分示意图

3.1 初始参数确定

根据试验^[11] 采用的水泥成分含量表(表 1),及混凝土配合比设计表(表 2),可以计算得出钙溶蚀数值模拟初始参数,具体如表 3 所示。

表 1 水泥中各组分的质量分数					%
CaO	SiO ₂	A ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
62.9	20.6	5.8	3.1	3.27	1.76

表 2 混凝土配合比					
水泥品种	混凝土材料用量/(kg·m ⁻³)				混凝土强度等级
	水泥	砂子	石子	水	
PO.42.5	368	619	1202	210	0.57 C25

3.2 模拟结果

以钙离子浓度为指示剂,选用 COMSOL 软件中偏微分方程接口及求解器来计算式(1),时间上采用向后的差分格式,计算得到试件在软水侵蚀 360 d 后钙离子浓度分布情况如图 6 所示。

表 3 初始参数取值

α	Ca(OH) ₂ 浓度/ (mol·m ⁻³)	CSH 浓度/ (mol·m ⁻³)	φ_{cap0}	φ_{gel0}	$C_{\text{sat0}} /$ (mol·m ⁻³)	$D_{\text{ion}} /$ (m ² ·s ⁻¹)	δ	τ
0.9348	1136.5	2014.5	0.085	0.065	22.1	5.07×10^{-10}	0.8	1.1

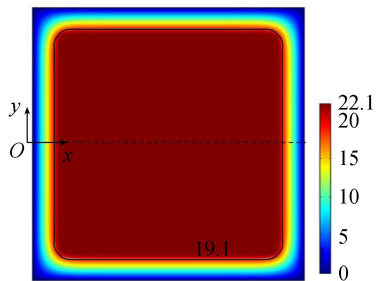


图6 软水侵蚀 360 d 钙离子浓度分布(单位:mmol/L)

从图6可以看出,混凝土孔隙液中钙离子浓度在0~22.1 mmol/L之间变化。钙溶蚀过程是一个由表及里的过程,从混凝土表面到内部钙离子浓度逐渐增大。图6中黑色线代表钙离子浓度阈值,本文钙离子的浓度阈值取19.1 mmol/L,此时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体完全溶解^[9],钙溶蚀深度定义为混凝土外表面到钙离子浓度阈值处的垂直距离。从图6可以看出,混凝土试件边角处由于是双向扩散,故侵蚀深度比其他部位略大,但边角处影响范围较小,在进行混凝土钙溶蚀深度分析时可忽略不计。为了更直观地表示钙溶蚀深度,从钙离子二维侵蚀面截取 $y=50\text{ mm}$ 时,钙离子浓度的一维分布图。

图7、图8分别给出了软水和硝酸侵蚀下不同龄期钙离子浓度随深度的变化情况,图中曲线与钙离子浓度阈值交点的横坐标代表混凝土的钙溶蚀深度。可以看出,软水和硝酸侵蚀下混凝土的钙溶蚀

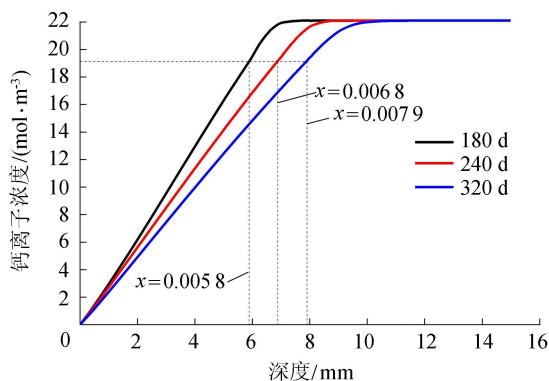


图7 软水侵蚀下钙离子浓度随深度变化情况

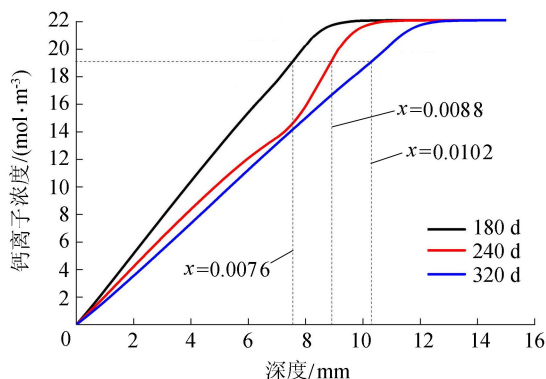


图8 硝酸侵蚀下钙离子浓度随深度变化情况

深度随时间增大而增大,且相同时间下,硝酸侵蚀下的钙溶蚀程度比软水条件下大。

软水与硝酸侵蚀条件下混凝土的钙溶蚀深度随时间变化规律如图9所示,模型计算结果与试验值吻合较好。图9、图10也清晰表明:混凝土在不同环境下的侵蚀深度都与时间的平方根有较好的线性关系。侵蚀深度 d 与时间的对应关系可以表示为

$$d = k\sqrt{t} \quad (24)$$

式中: k 为侵蚀系数,对于本模型,可计算出软水侵蚀环境下 $k=0.438$,硝酸侵蚀环境下 $k=0.567$; t 为软水及硝酸侵蚀环境下的侵蚀时间,d。

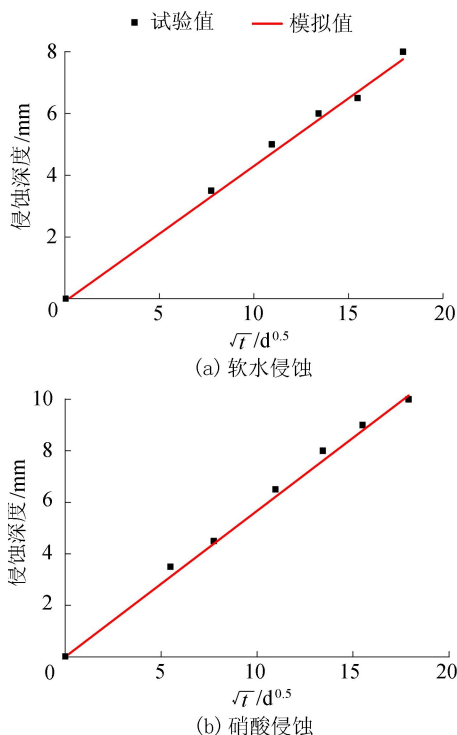


图9 钙溶蚀深度随时间的变化

4 结 语

本文根据软水和硝酸环境下混凝土钙溶蚀机理,建立了混凝土试件二维钙溶蚀模型。同时在微观层面上考虑了混凝土界面过渡区、曲折度、阻塞率对混凝土钙溶蚀情况的影响。利用混凝土中钙离子浓度作为分析指标,分析了侵蚀性水环境作用下混凝土的侵蚀深度,结果表明:①二维侵蚀条件下,混凝土试件边角部分钙离子为双向扩散,边角处侵蚀深度比内部侵蚀深度略大;②由于固相钙在硝酸环境下的溶解度比软水环境下大,使得孔隙液中钙离子的浓度及扩散动力增加,导致相同侵蚀时间下硝酸侵蚀深度比软水侵蚀深度大;③混凝土在流动的软水及硝酸环境下的钙溶蚀深度都与时间的平方根成正比,软水环境下侵蚀系数 $k=0.438$,硝酸侵蚀环

境下侵蚀系数 $k=0.567$, 且模拟结果与试验结果拟合良好, 说明利用此模型能够较好地模拟混凝土在侵蚀性环境水中的钙溶蚀情况。

参考文献:

- [1] GÉRARD B, BELLEGO C L, BERNARD O. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments [J]. *Materials and Structures*, 2002, 35: 632-640.
- [2] YOKOZEKI K, WATANABE K, HAYASHI D, et al. Modeling of ion diffusion coefficients in concrete considering with hydration and temperature effects [J]. *Concrete Library International*, 2010, 42: 131-142.
- [3] 金伟良, 赵羽习. 混凝土结构耐久性 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [4] 杨虎, 蒋林华, 张研, 等. 基于溶蚀过程的混凝土化学损伤研究综述 [J]. *水利水电科技进展*, 2011, 31 (1): 83-89. (YANG Hu, JANG Linhua, ZHANG Yan, et al. Summary pf researches on chemical damage of concrete based on leaching process [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2011, 31 (1): 83-89. (in Chinese))
- [5] NGUYEN V H, COLINA H, TORRENTI J M, et al. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007, 237 (20/21): 2083-2089.
- [6] NGUYEN V H, NEDJAR B, TORRENTI J M. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2007, 237 (20/21): 2090-2097.
- [7] 李新宇, 方坤河. 混凝土渗透溶蚀过程中钙离子迁移过程数值模拟 [J]. *长江科学院院报*, 2008, 25 (6): 96-100. (LI Xinyu, FANG Kunhe. Numerical simulation of Ca-ion transportation during concrete leaching dissolution [J]. *Journal of Yangtze River Scientific Research Institute*, 2008, 25 (6): 96-100. (in Chinese))
- [8] 余健, 左晓宝, 汤玉娟. 软水环境下砂浆钙溶蚀过程及孔隙率变化分析 [J]. *南京理工大学学报 (自然科学版)*, 2016, 40 (3): 366-373. (YU Jian, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan. Analysis of calcium leaching process and porosity change of mortar under environment of soft water [J]. *Journal of Nanjing University of Science and Technology*, 2016, 40 (3): 366-373. (in Chinese))
- [9] WAN K, LI Y, SUN W. Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution [J]. *Construction & Building Materials*, 2013, 40 (3): 832-846.
- [10] ISHIDA T, MAEKAWA K. An integrated computational system of mass/energy generation, transport and mechanics of materials and structures [J]. *Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers*, 1999, 44: 13-25.
- [11] 郭春伶. 钙溶蚀条件下混凝土性能劣化规律研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [12] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Modeling of calcium leaching from cement hydrates coupled with micro-pore formation [J]. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2006, 4 (3): 395-407.
- [13] SATO H, YOSHIKAWA M Y H. Diffusion behavior for Se and Zr in sodium-bentonite [J]. *Mrs Proceedings*, 1995, 353. doi:10.1557/PROC-353-269.
- [14] BEJAOU S, BARY B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model [J]. *Cement & Concrete Research*, 2007, 37 (3): 469-480.
- [15] NGUYEN V H, NEDJAR B, COLINA H, et al. A separation of scales homogenization analysis for the modeling of calcium leaching in concrete [J]. *Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering*, 2006, 195 (52): 7196-7210.
- [16] 胡江, 马福恒, 李子阳, 等. 渗漏溶蚀混凝土坝力学性能的空间变异性研究综述 [J]. *水利水电科技进展*, 2017, 37 (4): 87-94. (HU Jiang, MA Fuheng, LI Ziyang, et al. Review of spatial variability of mechanical properties of concrete dams impacted by leakage dissolution [J]. *Advances in Science and Technology of Water Resources*, 2017, 37 (4): 87-94. (in Chinese))
- [17] 周欣竹, 张坚, 郑建军, 等. 混凝土氯离子扩散系数预测的两步解析法 [J]. *浙江工业大学学报*, 2015, 43 (6): 695-698. (ZHOU Xinzhu, ZHANG Jian, ZHENG Jianjun, et al. A two-step analytical method for predicting the chloride diffusivity of concrete [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2015, 43 (6): 695-698. (in Chinese))
- [18] ZHENG J J, HONG S W, BUENFELD N R. Assessing the influence of ITZ on the steady-state chloride diffusivity of concrete using a numerical model [J]. *Cement & Concrete Research*, 2009, 39 (9): 805-813.
- [19] LU B, TORQUATO S. Nearest-surface distribution functions for polydispersed particle systems [J]. *Physical Review A*, 1992, 45 (8): 5530-5544.
- [20] GARBOCZI E J, BENTZ D P. Analytical formulas for interfacial transition zone properties [J]. *Advanced Cement Based Materials*, 1997, 6: 99-108.
- [21] 杜志芹, 孙伟. 纤维和引气剂对现代水泥基材料抗渗性的影响 [J]. *东南大学学报 (自然科学版)*, 2010, 40 (3): 614-618. (DU Zhiqin, SUN Wei. Effect of fibers and air-entraining agent on the impermeability of modern cement-based materials [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2010, 40 (3): 614-618. (in Chinese))
- [22] de LARRARD T, BENBOUDJEMA F, COLLIAT J B, et al. Concrete calcium leaching at variable temperature: experimental data and numerical model inverse identification [J]. *Computational Materials Science*, 2010, 49 (1): 35-45.

(收稿日期: 2017-07-05 编辑: 郑孝宇)