

水泥基材料溶蚀试验研究进展

张开来^{1,2}, 沈振中^{1,2}, 甘磊^{1,2}

(1. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学水利水电学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 简要综述混凝土溶蚀机理试验研究、溶蚀过程主要影响因素以及溶蚀机理。宏观溶蚀试验主要有接触溶蚀和渗透溶蚀两种方法; 采用电化学或化学试剂法加速溶蚀能有效缩短试验周期; 微观试验方法如计算机断层成像技术、电镜扫描技术、X 射线衍射技术的联合使用是研究水泥基材料溶蚀机理的有效手段; 水灰比和水质是影响溶蚀进程的最主要因素; 水泥基材料的接触溶蚀是其内部氢氧化钙和水化硅酸钙等成分依次溶解并在浓度梯度作用下的扩散过程。针对水工混凝土常在较高水力梯度下工作的特点, 认为复杂因素作用下水工混凝土渗透溶蚀机理、渗透溶蚀劣化模型以及裂缝条件下的溶蚀劣化混凝土面板损伤开裂-裂缝扩展等问题有待进一步研究。

关键词: 水泥基材料; 溶蚀; 试验; 机理; 综述

中图分类号: TV42⁺1.1 文献标志码: A 文章编号: 1006-7647(2018)06-0086-09

Advances in cement-based materials leaching test//ZHANG Kailai^{1,2}, SHEN Zhenzhong^{1,2}, GAN Lei^{1,2}(1. *State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China*; 2. *College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China*)

Abstract: Concrete leaching experimental investigations, main influence factors during the leaching process and the leaching mechanisms are concisely reviewed, analyzed and discussed. The results show that contact leaching and penetration leaching are two major macroscopic leaching test methods. Leaching speed can be accelerated by electrochemistry or chemical reagent method and the test period can be effectively shortened. The combined utilization of the microscopic experimental methods such as CT, SEM and XRD is an effective way to investigate the leaching mechanisms for cement-based materials. Water cement ratio and water quality are the main factors of the leaching process. The concrete contact leaching is a process caused by the successive dissolution of CH, C-S-H and other compounds, with the diffusion induced by the concentration gradient. Considering the high hydraulic gradient working conditions of hydraulic structures, leaching mechanisms of hydraulic concrete under multi-factors, penetration leached hydraulic concrete models, and the cracking-fracture propagation problems of penetration leached concrete face slabs under cracking conditions need further investigation.

Key words: cement-based materials; leaching; test; mechanism; review

水泥基材料是以水泥为胶凝物质的一类材料的总称,包括水泥净浆、砂浆和混凝土。水泥主要的水化产物有氢氧化钙(CH)、水化硅酸钙(C-S-H)、水化铝酸钙(C₃AH₆)、和水化铁酸钙(C₃ FH₆)^[1]等。充分水化的水泥石中,水化硅酸钙凝胶约占70%,氢氧化钙约占20%,为水泥石的主要成分^[2]。在长期与环境水接触过程中,水泥水化产物溶解产生钙离子,并在浓度梯度的作用下析出,导致结构产生劣化,承载力降低。

最早注意到混凝土结构溶蚀劣化失效现象的是苏联的贝科夫,他指出波特兰水泥制作的混凝土必然会受到石灰溶出作用而破坏,后在美国科罗拉多拱坝和鼓后池拱坝溶蚀报废后开始受到关注^[3]。我国也有不少工程受到溶蚀作用而产生劣化失效,丰满水库大坝(坝高91.7 m)为混凝土重力坝,坝体受到严重的溶出性侵蚀,1974—1984年平均每年坝体溶出离子量(主要是钙)达9.004 t,帷幕溶出量达6.484 t^[4]。经推算,坝体混凝土强度在渗漏溶蚀部

位损失可达 20% ,局部区域能达 70%^[5]。古田溪三级坝(坝高 43.0 m)为面板堆石坝,在运行 40 年后,混凝土面板总体平均强度较运行 30 年下降 23.6% ,21 ~ 22 号平板坝段下降达 35.7% ,面板承载能力大幅度下降,局部已接近临界状态^[6]。国内其他运行多年的大坝也都存在溶蚀病害(如磨子潭大坝、佛子岭大坝、南告大坝、水东大坝和罗湾面板坝等)。现在许多新建及拟建的高坝已达到 200.0 m 甚至 300.0 m 高,如水布垭面板堆石坝(坝高 233.0 m)、广西龙滩碾压混凝土重力坝(坝高 192.0 m)、南古水面板坝(坝高 305.0 m)等,在高水力梯度及复杂应力状态下的水工混凝土溶蚀劣化需引起重视。

1 溶蚀机理试验研究方法

1.1 溶蚀机理宏观试验研究方法

宏观溶蚀试验方法可根据有无水头作用分为两类,一类是没有水头或水力梯度作用的接触溶蚀,如直接浸泡法、破碎浸泡法,另一类是有水头或水力梯度作用的渗透溶蚀,如渗淋法、射流法和压水法。

直接浸泡法是将试件(水泥净浆、砂浆、混凝土)放入侵蚀溶液(纯水、矿物水、硫酸盐等)中进行溶蚀的方法。破碎浸泡法是将混凝土试件破碎并去除粗骨料和粗砂颗粒,将块状硬化胶凝材料粉磨并筛分,最后将粉状试样进行密封浸泡。渗淋法是将一定流量的蒸馏水渗淋破碎试样颗粒,同时测定渗淋水溶出的氢氧化钙含量,以此来模拟混凝土的溶蚀过程。射流法是采用喷射水流对混凝土或砂浆试件进行冲蚀磨损的溶蚀试验方法。压水法是在封闭容器中对混凝土试件施加压力水头,在渗透溶蚀作用下进行溶蚀试验。

直接浸泡法和破碎浸泡法可以用来对新浇筑的水泥基材料或者工程取样进行溶蚀研究,在浸泡时可以采用加入化学试剂来加快溶蚀试验进程,方法简便,时间较短,是应用最为广泛的接触溶蚀试验方法。渗淋法可以用来研究降雨多发地区混凝土结构的溶蚀特性。射流法多用于研究泄洪洞、溢洪道、消力池等受到高速水流冲刷的混凝土构件溶蚀特性。压水法可用于研究长期在渗透水流作用下混凝土面板、帷幕等结构的溶蚀劣化特性。

目前,宏观溶蚀试验存在的一个普遍性问题是采用养护 28 d 的试件进行溶蚀试验,此时试件中的水泥尚未完全水化,试验结果存在系统误差。接触溶蚀采用化学方法来加速试验进程,虽然水化不足以逆转整个溶蚀进程,但也带来了不可忽视的误差。这一问题,在渗透溶蚀试验中更为严重。由于施加了较高的水压力或水力梯度,渗透水流进入试件内

部,使未完全水化的水泥水化,导致孔隙封闭,因而渗透系数减小,与试验预期的孔隙率增大、渗透系数增大、强度降低的规律截然相反!为减小误差,可采用蒸汽养护方法,加快水泥-矿渣粉复合胶凝材料体系的水化程度^[7];或者结合细微观试验方法,定量估计溶蚀过程中水泥水化所带来的影响程度,并在计算分析中消除相应误差。

1.2 溶蚀过程细微观试验研究方法

仅从宏观影响因素方面进行试验研究还不足以揭示混凝土溶蚀机理,还需在微观孔隙结构变化、钙离子分布规律、溶蚀产物种类等方面进行研究。微观试验的主要技术手段有计算机断层成像技术(CT)、电镜扫描技术(SEM)、X 射线衍射(XRD)和热分析技术等。

CT 技术通过 X 射线对试件进行扫描获得不同角度的投影图像,并通过数学重构得到试件断面的 CT 图像,已被广泛应用于测量混凝土荷载作用下初始裂缝的产生和扩展、表面损伤区域和损伤变量参数^[8]、岩石损伤特性^[9-11]等方面。在水泥基材料溶蚀方面,主要是用来测量溶蚀过程中混凝土孔隙的变化以及钙离子的分布。Nicolas 等^[12]首先采用 XCMT 技术测量了溶蚀过程中砂浆内部孔隙的增加,获得了在硝酸铵溶液加速溶蚀过程中试样二维断面和三维重建孔隙图像。万克树等^[13-14]基于 X 射线线性衰减系数的可加性,采用 CT 数据研究了不同溶蚀程度的水泥浆试件钙离子分布,并采用能量谱分析法验证了其有效性。

SEM 技术采用高能电子束在试件表面进行扫描以获得试样表面形貌特征。SEM 具有较高的分辨率和景深清晰度,放大倍数在 5 万 ~ 20 万倍之间,可用于研究混凝土剖面的特征、内部孔隙结构和损伤形貌^[15-17]。XRD 技术通过分析材料的 X 射线衍射图谱获得材料的成分和内部形态以及溶蚀产物。将 SEM 和 XRD 联合使用,是研究混凝土溶蚀尤其是离子侵蚀作用下劣化的有效手段,已被广泛应用^[18-19]。

热分析方法是利用物质在热处理过程中所发生的热量或重量的变化来判断试样的物相组成或了解试样的热变化特性的方法。根据水泥水化后的 DTA(差热分析法)曲线上各种峰或谷出现的温度范围及 TG(热重法)曲线上反映出的重量变化情况,可以确定其水化产物的种类;根据 DSC(扫描量热法)曲线中峰或谷包围的面积可以确定水化热的变化^[20]。热分析方法精确可靠,广泛应用于估计水泥基材料不同水化时间下的水化产物^[21-23]。在溶蚀试验中,由于采用的试样多是在养护 28 d,水泥尚未完全水化,因此采用热分析方法对比溶蚀和未溶

蚀的试样水化产物含量的变化,并结合其他微观试验手段,可以减小由于水化不完全所引起的误差。

细微观试验手段是研究水泥基材料溶蚀特性的重要手段,采用热分析方法测试溶蚀过程中试样组分的变化,运用 CT 技术研究钙离子的空间分布及孔隙特征,结合扫描电镜获得试样表面形貌特征,采用 BET 法测量孔隙内表面积。这几种方法的配合使用,将会在水泥基材料接触和渗透溶蚀研究中发挥巨大作用,定量或半定量的测量溶蚀过程中氢氧化钙、水化硅酸钙的溶解速率和溶解顺序以及内表面的演化规律,成为揭示复杂条件下水工混凝土结构溶蚀破坏机理的有力工具。

1.3 加速溶蚀试验方法

通常条件下,溶蚀试验周期长,如何在短期内重复获得大量溶蚀试件是试验能否成功进行的关键。常用的加速溶蚀试验方法主要有两种,一种是电化学方法,一种是化学试剂方法。

电化学方法首先是由 Faucon 等^[24]采用,该方法通过增加孔隙溶液中钙离子的移动速度来加速试件的溶蚀,Saito 等^[25]采用电化学方法加速砂浆的溶蚀来分析其渗透性和抗压性能,并绘制了渗透系数以及压应力与孔隙的关系图。黄谦等^[26]采用电化学方法进行硫酸盐溶液侵蚀混凝土试验。

化学试剂方法是在溶液中加入硝酸铵来加速溶蚀过程。Goncalves 等^[27]首先采用这种方法,在质量分数为 0~50% 的硝酸铵溶液中浸泡水泥浆,并指出质量分数为 0.5% 和 5.0% 的硝酸铵溶液侵蚀性最强。Schneider 等^[28]采用质量分数为 5% 和 10% 的硝酸铵溶液以及饱和氢氧化钙溶液侵蚀应力水平为 30% 的高性能混凝土(C80 和 C95),指出化学侵蚀和应力侵蚀在高性能混凝土都有发生。Le Bellégo^[30]采用 480 g/kg 的硝酸铵溶液进行了砂浆梁的应力-溶蚀耦合试验研究。Heukamp 等^[31]指出溶蚀速率和硝酸铵溶液浓度呈正相关,但是当硝酸铵溶液浓度超过 6 mol/L(即 480 g/kg)时,由于在水泥浆试件中缺少足够量的氢氧化钙,溶蚀速率不会继续增加。Sihami 等^[32-33]的试验表明,对于水泥净浆,采用 6 mol/L 硝酸铵的加速倍率是 27 倍(溶蚀速率是纯水的 27 倍),Carde 等^[34]的试验表明加速倍率相当于 pH 为 4.5 去离子水溶蚀速率的 100 倍,Heukamp^[31]则认为加速倍率为 300 倍。孔祥芝等^[35]的试验表明,对于碾压混凝土,1 mol/L 的硝酸铵溶液对于 C₉₀25 大块碾压混凝土溶蚀进程的加倍速率为 1440 倍。

采用电化学和化学试剂加速水泥基材料的溶蚀试验效果显著,已被广泛应用于混凝土加速溶蚀试

验^[36-40],但是仍然存在许多基本问题没有解决。首先,电加速和化学试剂加速溶蚀倍率是多少,仍然没有达成共识,如果不能确定室内试验加速倍率,那么试验成果对工程的指导意义就会大打折扣;其次,在接触溶蚀中,钙离子浓度较高时,氢氧化钙先分解,当氢氧化钙完全溶解后,孔隙溶液中钙离子浓度降低,水化硅酸钙后分解,而在加速溶蚀过程中,氢氧化钙和水化硅酸钙是否仍然依次分解,目前还尚无定论,这些问题仍然值得继续研究。

2 溶蚀过程的主要影响因素

影响钙离子溶解和扩散的因素主要有混凝土内部因素和外部因素两种,其中,内部因素为水泥种类和掺合料,水灰比和含砂量,混凝土试件的密实度、孔隙特征及裂缝情况。外部因素包括水质、温度、水压力、水力梯度、应力状态等。

2.1 内部因素

2.1.1 水泥种类与掺合料

不同类型的水泥,其成分有较大的差异,最主要的是掺合料种类和掺量不同。常用的掺合料是粉煤灰和硅粉。我国电厂排放的粉煤灰主要成分为氧化硅、氧化铝及氧化铁,其总量约占粉煤灰的 85% 左右^[41]。粉煤灰中主要成分是活性二氧化硅(含量超过 90%),颗粒较细,可与水泥水化产生的氢氧化钙迅速发生反应,生成水化硅酸钙,显著降低混凝土中氢氧化钙的含量^[42]。通过掺入适量的粉煤灰和硅粉,不仅可以降低混凝土的总体孔隙率,还可以降低孔隙的分形维数,改善孔隙的复杂程度。孔隙率的降低和孔隙结构的改善,一方面减小了固相成分同孔隙溶液接触面积和孔隙液的体积分数,减缓了溶解过程,另一方面,孔隙液与外部溶液物质交换的能力也相应减小,扩散过程也被减缓。因此,适量的掺入掺合料可改善混凝土的耐久性,提高抗溶蚀性能。

徐文雨等^[43]对不同配比的水泥试样采用渗淋法进行溶蚀试验,并对溶蚀前后进行扫描电镜试验,研究其亚微观、微观结构的变化,结果表明水灰比和水泥品种对水泥石的抗溶蚀性能影响明显,水灰比越大、水泥石密实性越差,抗溶蚀性能越低,溶蚀会显著造成混凝土孔隙率的增大,密实性降低。硅粉可显著提高混凝土的抗溶蚀能力。李金玉等^[44]研究了改性和防护技术对混凝土压力水渗漏溶蚀的影响,结果表明采用优质粉煤灰和优质引气剂配制成粉煤灰混凝土或采用 EVA 等表面土层技术时,可有效提高混凝土的抗渗透溶蚀能力。

2.1.2 骨料

由石灰岩破碎制作的骨料,其主要成分是碳酸

钙,在环境水作用下,会和水泥一样发生溶蚀反应,而花岗岩和卵石制作的骨料,主要成分为二氧化硅,不会发生溶蚀。

Nguyen 等^[29]对水泥净浆、砂浆和以石灰岩为粗骨料的混凝土圆柱体进行了接触溶蚀试验,结果表明水泥净浆和砂浆溶蚀深度几乎一致,而混凝土的溶蚀深度在浸泡 25 d 后要比砂浆深约 15%,可见骨料对于溶蚀的重要影响。

2.1.3 水灰比

混凝土的水灰比与其孔隙特征息息相关。水灰比大,则混凝土密度小、孔隙比大、连通孔隙多、抵抗溶蚀的能力弱;水灰比小,则混凝土密实、孔隙比小、连通孔隙少、抵抗溶蚀的能力强。

Bentz^[45]指出混凝土的水灰比在 0.4 以下时将会极大地减小充满水的毛细孔隙。Siham 等^[32]对不同水灰比的水泥浆进行渗透溶蚀试验,研究水灰比(0.5、0.4、0.25)、温度(26℃、72℃、85℃)和侵蚀溶液(纯水、矿物水和硝酸铵溶液)类型对于溶蚀深度的影响,结果表明随着温度和水灰比的增大,溶蚀深度不断加深,侵蚀溶液的化学成分是影响溶蚀的最主要因素,相比于矿物水,纯水的侵蚀性更强。杨虎等^[33]进行了水灰比 0.3~0.6 的 4 种水泥浆试件的溶蚀性能试验,结果表明试件的水灰比强烈影响着其溶蚀残余强度,可通过水灰比、维氏硬度来预测试件不同溶蚀时间的强度。

2.1.4 密实度和孔隙特征

混凝土中的孔隙根据孔径大小可分为无害孔(孔径小于 200 Å)、少害孔(孔径在 200~500 Å 之间)、有害孔(孔径在 500~2 000 Å 之间)和多害孔(孔径大于 2 000 Å)^[46]。密实的混凝土,孔隙率低,有害孔和多害孔相对较少,抗渗性能好。除了孔径以外,孔隙的连通性能也对溶蚀特征有较大影响,连通孔隙间物质交换能力强,溶蚀扩散快。在溶蚀过程中,混凝土内部孔隙会增大、堵塞以及开裂,孔隙特征的变化会显著改变局部传递特征。混凝土的孔隙特征与扩散系数关系密切。

研究表明^[45-47],对于普通硅酸盐水泥,渗流阈值为 0.17,当试件毛细孔隙率高于此值时,扩散流主要是由毛细孔隙控制,低于此值时,扩散是由水化硅酸钙(C-S-H)多孔基体来控制。由于混凝土的复杂的多尺度孔隙特征,孔隙率-扩散系数的关系常采用经验公式^[48-49],Bejaoui 等^[50]提出了简化模型 Microtrans,将混凝土内部孔隙分为毛细孔隙、低密度水化硅酸钙孔隙、高密度水化硅酸钙孔隙,并给出了给定混凝土试件微观孔隙的等效扩散系数在溶蚀过程中的变化公式。采用多尺度模型来研究混凝土

的溶蚀特性,物理意义明确,可考虑不同组分的空间分布差异,避免了材料为均匀各向同性的假定,更接近实际情况。但是多尺度模型对计算能力的要求较高,普通的计算机只能进行单一构件的模拟,还不能适用于整体结构的计算分析。

2.1.5 裂缝情况

在贯通裂缝处的混凝土易发生溶蚀,尤其是在渗透水流作用下,裂缝表面与环境水物质交换迅速,局部始终保持着一定的浓度梯度,导致氢氧化钙和水化硅酸钙不停溶解并扩散到外部环境中,一直到完全溶解。

Gérard 等^[51]通过对混凝土进行冻融循环(31 次、61 次和 95 次)使其产生各向同性裂缝,然后进行氯离子迁移试验,最后通过光学显微镜观测试验样本裂缝网特征,以研究不同裂缝情况下饱和混凝土试件的离子传输能力,结果表明裂缝导致的扩散系数增加倍数在 2~10 之间,给定离子自由溶解扩散系数与饱和均质无裂缝试件中扩散系数之比越大,裂缝对离子扩散的影响越大。Kamali 等^[52]通过数值模型计算得出裂缝导致的扩散系数增加倍数在 1.0~8.4 之间。

水工混凝土结构如面板、心墙等普遍存在初始微裂缝,在溶蚀过程中,固相钙离子被带出,材料性能发生劣化,裂缝尖端应力强度因子下降,导致结构溶蚀劣化,损伤开裂,有关溶蚀过程中水泥基材料的损伤开裂试验研究还相对较少,特别是耦合应力状态、温度等复杂因素作用下的溶蚀开裂需要进一步研究。

溶蚀是固相钙离子溶解于孔隙溶液中,并在内外部浓度梯度作用下扩散到外部环境中。孔隙溶液存在于毛细孔中,孔隙率的大小直接决定了溶蚀速度,而对于水泥基材料毛细孔隙率影响最大的内部因素是水灰比,水灰比越大,毛细孔隙率越大,孔隙率的增大会影响孔隙溶液体积、扩散系数,对于固相钙离子的溶解起决定作用。降低水灰比,毛细孔和孔隙溶液体积会大幅降低,孔隙溶液少了,溶蚀速率和溶蚀程度就会显著降低。与此同时,扩散系数也随孔隙率的减小而减小,从而更进一步减缓了溶蚀速率。因此,控制水泥基材料的溶蚀,最重要的就是降低水灰比,减小毛细孔隙率。外掺料对于水泥基材料的溶蚀也有重要作用,通过大掺量的粉煤灰以及硅灰,其活性二氧化硅与填充在毛细孔隙中的氢氧化钙反应生成硅酸钙,也可起到封闭毛细孔隙、减小孔隙溶液体积、降低溶蚀速率的作用。预防混凝土的溶蚀,骨料的选择也应当引起足够的重视,在有条件的情况下,优先选择花岗岩。

2.2 外部因素

2.2.1 水质

水质对溶蚀的影响主要是水的软硬程度、pH 以及水中腐蚀性离子如硫酸根离子、氯离子、碳酸根离子等。软水中可溶性钙和镁化合物少,更易引起混凝土中氢氧化钙和水化硅酸钙的溶解,水泥基材料本身呈碱性,在弱酸性或酸性的水中,酸碱中和反应导致混凝土中大量钙离子流失,溶解于环境水中,导致溶蚀破坏。

腐蚀性离子如硫酸根可与混凝土中钙离子作用,使胶凝物质失去活性,生成钙矾石和石膏,体积膨胀引起结构破坏。李金玉等^[44]进行了不同荷载等级下高浓度硫酸盐(质量浓度 80 g/L)对混凝土在接触溶蚀和干湿循环条件下的受弯、受压抗侵系数的变化研究,并提出采用引气剂和高贝利特水泥可提高荷载作用下混凝土结构抗硫酸盐侵蚀能力。

在海洋和近海工程、盐碱地带工程和北方使用除冰盐的道桥工程中,氯离子侵蚀和碳化的双重作用会引起混凝土中钢筋锈蚀,氯离子的进入或渗透是引起混凝土钢筋锈蚀的主要原因,碳化作用对钢筋锈蚀有促进作用。碳化作用会改变混凝土的微观结构,影响氯离子扩散进程,使对钢筋无害的结合氯离子转化成对钢筋有害的自由氯离子,从而加速氯离子的扩散速度^[53-54]。

2.2.2 温度

温度对于溶蚀速度的影响主要有 4 个方面:①温度影响离子的有效扩散系数,温度越高,扩散系数越大;②温度影响溶解反应速率,高温会加速大部分水泥水化产物的溶解,氢氧化钙例外,因温度越高氢氧化钙的溶解性越差;③温度会改变混凝土内部孔隙结构,导致孔隙率增大,孔隙溶液增多,物质溶解量增大;④在高温作用下水化硅酸钙凝胶会发生分解反应,生成 Si-O-Si 和水,使得混凝土内部孔隙率增大,加快溶蚀反应^[32]。

Samson 等^[55]在特定温度(4℃、23℃、40℃)对不同水灰比(0.45、0.65、0.75)的加大拿 T10 和 T50 型水泥进行溶蚀试验,结果表明混凝土扩散系数与温度呈正相关,与水化程度呈负相关,水泥品种对扩散系数有影响,水灰比与扩散系数并没有明显的关系,并建立了温度与混凝土扩散系数的关系。Ulrich^[56]建立了温度与物质溶解速度的 Hoff 方程,被应用于模拟温度对混凝土溶蚀的影响^[57]。Siham^[32]对水泥净浆试件在不同温度(26℃、72℃、85℃)下进行溶蚀劣化试验,建立了不同温度下的溶蚀深度简化公式。Gawin 等^[58]通过测量不同种类的混凝土在不同温度下的孔隙率和渗透系数的关

系,建立了孔隙率与温度的线性关系。

2.2.3 水压力和水力梯度

水工混凝土不仅在环境水的作用下发生接触溶蚀现象,对于用作防渗结构的混凝土构件如面板、心墙、防渗帷幕等还承受较高的水压力和水力梯度作用,产生渗透溶蚀。水力梯度对结构有两方面的影响,首先是高水压力和水力梯度使通过结构的渗流量较大,增大了孔隙液与外部环境物质交换的能力,强化了扩散过程;其次,结构的应力状态由于孔隙水压力的作用而产生较大变化,孔隙水压力大的部位,结构有效应力小,水压小的部位有效应力大,具体对于溶蚀的影响,还需结合应力水平和应力拉压属性综合考虑。总体上讲,高水压力和高水力梯度作用会加剧结构的溶蚀。

阮燕等^[59-60]对面板混凝土试件和碾压混凝土试件进行了不同水力梯度下的渗透溶蚀试验,结果表明面板混凝土的渗透系数随着渗透时间的延长先逐渐增大后逐渐降低,碾压混凝土试件渗透系数在临界水力梯度以下随时间延长而降低,超过临界水力梯度时随渗透历时延长而增长。王凤波^[61]对混凝土试件在进行不同围压(3~6 MPa)条件下的渗透溶蚀试验,研究试样渗透率 k 的变化,结果表明混凝土试件的渗透率 k 先达到一个峰值,然后逐渐减小至平稳,围压越大,渗透率越小,达到峰值的时间越长。主要原因可能是高围压使混凝土内部孔隙闭合,减小了孔隙溶液体积以及扩散速率,因而增加了峰值周期。孔祥芝等^[62]采用大比尺混凝土自动控制抗渗仪进行了大尺寸试件渗透溶蚀试验,结果表明在渗透溶蚀过程中混凝土的渗水量和渗透系数明显减小,这是由于试件的水化程度不高,在渗透溶蚀过程中水泥继续水化造成的。

现有渗透溶蚀试验研究仅考虑了水力梯度或耦合围压作用,并没有系统的考虑应力水平、应力状态、温度、水质等复杂因素的影响。而复杂因素作用下的渗透溶蚀现象在水工结构工程中又是普遍存在的,比如狭窄河谷中的高面板堆石坝的面板,中间受压两侧受拉,应力状态复杂,库水温度随深度明显变化,在西部地区水中又有各种侵蚀性的离子存在,因此,复杂因素作用下的水工混凝土渗透溶蚀特性有待于进一步的研究。

2.2.4 应力状态

混凝土的应力状态影响其孔隙形态,在弹性阶段,压应力使孔隙闭合,混凝土变得更加密实,减小内表面积和孔隙溶液体积,封闭部分连通孔隙,抑制溶解过程,同时,处于压应力状态的混凝土其渗透系数也会减小,扩散过程也会受到抑制,在塑性阶段,

压应力会使塑性区孔隙张开,溶蚀速度增加。不论在弹性还是塑性阶段,拉应力都会使混凝土裂缝张开,连通孔隙通道横截面积增大,加快溶蚀速度。

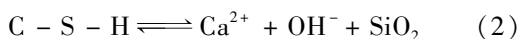
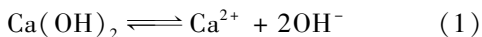
Bellégo 等^[30]开展了化学-力学因素对不同尺寸砂浆梁试件刚度和强度的影响研究,在 30℃ 480 g/L 的硝酸铵溶液中进行接触溶蚀试验,结果表明砂浆梁的刚度、最大承载力和断裂能在溶蚀过程中都有明显减小。Heukamp^[31]通过对溶蚀劣化后的水泥浆试件三轴试验研究其力学性能,结果表明溶蚀后的试件强度、内摩擦力都有较大程度下降,且对孔隙水压力变化较敏感,这是由于溶蚀后试件孔隙增大,呈现出土的特性。该研究表明在溶蚀后甚至在溶蚀后期,水泥浆的孔隙已有明显增大,孔隙水压力对于材料溶蚀和力学特性的作用不可忽略。

对水泥基材料溶蚀影响最大的外部因素是水质,水中离子种类、含量和酸碱性直接决定了是否需要采取相应的工程措施来避免溶蚀破坏。其次是水压力和水力梯度,存在绕渗和渗漏的部位如帷幕底端、面板裂缝和止水失效处,往往是溶蚀最为严重的区域。高坝结构在不同部位的温度、应力状态均有较明显的差异,对溶蚀进程产生影响,因而在对高面板坝、重力坝、拱坝的溶蚀分析中,只有结合建筑物不同部位的温度、应力状态的特点,才能对其溶蚀场做出较精确的计算分析。

3 水泥基材料溶蚀机理

水泥基材料处于软水或其他介质环境下发生溶蚀,实际上是水泥水化产物与外部环境间的浓度梯度作用下不断流失,从而引起氢氧化钙、C-S-H 凝胶、钙矾石不断脱钙溶出,导致孔隙溶液中钙离子摩尔浓度逐步下降。

接触溶蚀过程包含溶解和扩散两种作用,当孔隙溶液中钙离子的浓度小于该状态(一定温度和压强)溶液饱和浓度时,固相钙溶解到孔隙溶液中,扩散作用有两类,一类是在试件内部不同部位孔隙溶液间的浓度差以及试件外部溶液浓度差的驱使下发生扩散作用,另一类是孔隙溶液中的流动引起的扩散作用。溶蚀过程主要的化学反应方程式为



水泥基材料的接触溶蚀分为 3 个阶段^[63]:初始阶段,中间阶段和最终阶段。在初始阶段,主要溶解的是氢氧化钙(CH),其他成分的溶解可忽略不计。中间阶段是在氢氧化钙完全溶解后开始,溶解的主要物质是水化硅酸钙(C-S-H)。在最终阶段,水化硅酸钙已基本溶解,剩下的是高硅酸成分,在此时,

低溶解性的铝酸钙会变得更不稳定和易溶解。此时材料原本的质量已经溶蚀掉了,导致建筑物劣化并易被破坏。也有学者指出^[64-66],在氢氧化钙溶解过程中水化硅酸钙也会部分溶解。但在氢氧化钙完全溶解前,溶液中的钙离子主要来源仍然是氢氧化钙。

关于接触溶蚀机理,目前已经有了较统一的认识,氢氧化钙先溶解,水化硅酸钙后分解,溶蚀过程中固相钙离子的溶解速率相对扩散作用较快,可忽略不计,固相钙的溶解可采用固液平衡方程来表述。但是对于复杂因素耦合作用下的渗透溶蚀机理,目前还有一些根本性的问题没有解决。首先,在渗透溶蚀情况下孔隙溶液中的钙离子浓度下降到水化硅酸钙可分解的 20 mol/m³ 以下,这种情况下氢氧化钙和水化硅酸钙分解的顺序、比例如何,目前还没有定量的研究;其次,接触溶蚀情况下钙离子析出主要靠浓度差,速率较慢,但是在渗透溶蚀情况下孔隙溶液的对流导致钙离子可相对快速析出结构,此时,固液平衡方程是否可以继续使用,目前仍然存在疑问;最后,如果不能采用固液平衡方程来描述固相钙的溶解或分解,该采用哪种模型,考虑哪些因素来定量固相钙的溶解仍然需要进一步的研究。

4 研究展望

水工混凝土作为一种特殊的混凝土,广泛应用于堤坝工程的防渗结构中,长期与环境水作用,不仅发生接触溶蚀,更主要的是渗透溶蚀。高重力坝、拱坝、面板堆石坝、碾压混凝土坝结构应力状态复杂,水力梯度高,渗透溶蚀导致材料劣化需引起重视。已有学者做了水工混凝土渗透溶蚀的相关研究,并取得一定成果。但是高水力梯度作用下的渗透溶蚀仍需要进一步讨论,可在以下方面开展深入研究:

a. 多因素作用下水工混凝土渗透溶蚀机理研究。水工混凝土结构如面板、坝体、帷幕等常年在复杂的应力状态、不同的温度梯度、软水及离子侵蚀条件下工作,限于试验条件,考虑多因素耦合作用下的渗透溶蚀研究鲜有报道,其溶蚀机理尚不明确。因此,研发相关试验技术,开展多因素耦合作用下水工混凝土溶蚀机理研究对高坝安全运行具有重要的理论意义。

b. 水工混凝土渗透溶蚀劣化模型研究。水工混凝土在多因素高水力梯度作用下发生溶蚀劣化,抗渗性能和强度下降,安全系数降低。如何确定渗透溶蚀损伤变量、力学损伤变量并建立溶蚀-力学-渗流作用下水工混凝土劣化模型,通过试验研究确定相关参数,并开发有限元程序,对现有高面板坝、拱坝、重力坝、砌石坝等的耐久性评价具有理论意义

和应用价值。

c. 裂缝条件下的溶蚀劣化混凝土面板损伤开裂-裂缝扩展研究。水工混凝土面板是高面板坝、砌石坝、重力坝等高坝结构防渗体系的重要组成部分,普遍存在初始微裂缝。在多因素高水力梯度溶蚀作用下,损伤阈值和裂缝尖端强度因子不断减小,易产生裂缝扩展,严重的还会发生水力劈裂,导致防渗系统失效,危害工程安全。因此有必要开展裂缝情况下溶蚀劣化混凝土面板水力劈裂试验研究。

参考文献:

[1] 夏军武,孙克伟,赵海涛. 水泥基材料微观分析模型颗粒与像素关系研究[J]. 水利学报, 2016, 47(7): 865-872. (XIA Junwu, SUN Kewei, ZHAO Haitao. The relationship of particles and pixels of micro-numerical models of cement-based materials [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016, 47 (7): 865-872. (in Chinese))

[2] 吴中伟,廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京:中国铁道出版社,1999.

[3] 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, 2002(12): 12-17. (LI Xinyu, FANG Kunhe. Research on the contact dissolution of hydraulic roller compacted concrete (RCC) [J]. Concrete, 2002 (12): 12-17. (in Chinese))

[4] 李金玉. 必须重视我国水工混凝土建筑物的耐久性[J]. 大坝与安全, 1989(增刊2): 19-30. (LI Jinyu. The importance of hydraulic concrete structures durability [J]. Large Dam and Safety, 1989 (Sup2): 19-30. (in Chinese))

[5] 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]. 水力水电科技进展, 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))

[6] 邢林生,徐世元. 古田溪三级大坝老化病害及其治理[J]. 水力发电, 2005(9): 69-71. (XING Linsheng, XU Shiyuan. Deterioration and its treatment of Gutianxi Cascade-III Dam [J]. Water Power, 2005 (9): 69-71. (in Chinese))

[7] 赵健,谭盐宾,李化建,等. 蒸汽养护对高速铁路轨道板混凝土渗透性的影响[J]. 铁道科学与工程学报, 2012, 9(3): 8-12. (ZHAO Jian, TAN Yanbin, LI Huajian, et al. Influence of steam curing on the permeability of track slab concrete of high speed railway [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2012, 9(3): 8-12. (in Chinese))

[8] 袁则循. 基于CT图像的混凝土损伤演化及数值模拟研究[D]. 北京:中国矿业大学(北京), 2016.

[9] 郝书亮,党发宁,陈厚群,等. 基于CT图像的混凝土三维微观结构在ANSYS中的实现[J]. 混凝土, 2009(3): 13-15. (HAO Shuliang, DANG Faning, CHEN Houqun, et al. Three dimension reconstruction of concrete meso-structure based on CT images by ANSYS [J]. Concrete, 2009(3): 13-15. (in Chinese)).

[10] 杨更社,刘慧. 基于CT图像处理技术的岩石损伤特性研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(5): 463-468. (YANG Gengshe, LIU Hui. Study on the rock damage characteristics based on the technique of CT image processing[J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32 (5): 463-468. (in Chinese))

[11] 李晓军,张金夫,刘凯年,等. 基于CT图像处理技术的岩土材料有限元模型[J]. 岩土力学, 2006, 27(8): 1331-1334. (LI Xiaojun, ZHANG Jinfu, LIU Kainian, et al. Finite element modeling of geomaterial using digital image processing and computerized tomography identification[J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27 (8): 1331-1334. (in Chinese))

[12] NICOLAS B, DOMINIQUE B, CHEN Da. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process [J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(2): 346-357.

[13] WAN Keshu, LI Yan, SUN Wei. Application of tomography for solid calcium distributions in calcium leaching cement paste [J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 913-917.

[14] WAN Keshu, LI Yan, SUN Wei. Experimental and modelling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution [J]. Construction and Building Materials, 2013, 40:832-846.

[15] FENG Pan, MIAO Changwen, JEFFREY W B. A model of phase stability, microstructure and properties during leaching of portland cement binders [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 49:9-19.

[16] XIONG Chuansheng, JIANG Linhua, XU Yi. Deterioration of pastes exposed to leaching, external sulfate attack and the dual actions[J]. Construction and Building Materials, 2016,116:52-62.

[17] ZHANG Dingwen, CAO Zhiguo, ZHANG Tao, et al. Effect of carbonation on leaching behavior, engineering properties and microstructure of cement-stabilized lead-contaminated soils [J]. Environmental Earth Sciences, 2017, 76(21): 711-724.

[18] 高润东. 复杂环境下混凝土硫酸盐侵蚀微:宏观劣化规律研究[D]. 北京:清华大学, 2010.

[19] 姜磊. 硫酸盐侵蚀环境下混凝土劣化规律研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2014.

[20] 何小芳,张亚爽,李小庆,等. 水泥水化产物的热分析研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(5): 1170-1174. (HE Xiaofang, ZHANG Yashuang, LI Xiaoqing, et al. Research progress of thermal analysis in cement hydration

- [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31 (5):1170-1174. (in Chinese))
- [21] OBRADOVIC N, TERZIC A, PAVLOVIC L. Dehydration investigations of a refractory concrete using DTA method [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 110(1): 37-41.
- [22] PETKOVA V, STOYANOV V, PELOVSKI Y. TG-DTG-DTA in studying white self-compacting cement mortars [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109(2): 797-806.
- [23] SEPULCRE-AGUILAR A, HERNÁNDEZ-OLIVARES F. Assessment of phase formation in lime-based mortars with added Metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(1): 66-76.
- [24] FAUCON P, GERARD B, JACQUINOT J F. Water attack of cement paste: towards an improved accelerated test? [J]. Advance in Cement Research, 1998, 10(2): 67-73.
- [25] HIROSHI S, AKIRA D. Leaching tests on different mortars using accelerated electrochemical method [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(11): 1815-1825.
- [26] HUANG Qian, WANG Chong, ZENG Qianpu, et al. Deterioration of mortars exposed to sulfate attack under electrical field [J]. Construction and Building Materials, 2016, 117(1): 121-128.
- [27] GONCALVES A, RODRIGUES A. The resistance of cement to ammonium nitrate attack [C]//Famington Hius: Durability of Concrete 2nd Internatinal Conference, 1991: 1093-1118.
- [28] SCHNEIDER U, CHEN S W. The Chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete subjected to stress corrosion [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(4): 509-522.
- [29] 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.
- [30] LE BELLÉGO C, GÉRARD B, PIJAUDIER-CABOT G. Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis [J]. Journal of Engineering Mechanics, 2000, 126(3): 266-272.
- [31] 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 pressures [J]. Cement and Concrete Research. 2001, 31(5): 767-774.
- [32] SIHAM K, MICHELINE M, STÉPHANIE L. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: experiments and modelling [J]. Cement and Concrete Research [J]. 2008, 38(4): 575-585.
- [33] YANG Hu, JIANG Linhua, ZHANG Yan. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments [J]. Construction and Building Materials, 2012, 29:88-96.
- [34] CARDE C, ESCADEILLAS G. 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.
- [35] 孔祥芝,陈改新,纪国晋,等. 硝酸铵溶液加速大坝混凝土溶蚀进程的试验研究 [J]. 混凝土, 2017 (4): 34-37. (KONG Xiangzhi, CHEN Gaixin, JI Guojin, et al. Experimental study on accelerating effect of ammonium nitrate on the calcium leaching of dam concrete [J]. Concrete, 2017 (4): 34-37. (in Chinese))
- [36] ROSENQVIST M, PHAM L W, TERZIC A, et al. Effects of interactions between leaching, frost action and abrasion on the surface deterioration of concrete [J]. Construction and Building Materials, 2017, 149: 849-860.
- [37] SONG Zijian, JIANG Linhua, CHU Hongqiang. Impact of calcium leaching on chloride diffusion behavior of cement pastes exposed to ammonium chloride aqueous solution [J]. Construction and Building Materials, 2017, 153: 211-215.
- [38] JOSHUA A, RAVINDRA D, KEVIN B, et al. Influence of multi-species solute transport on modeling of hydrated Portland cement leaching in strong nitrate solutions [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 227-244.
- [39] YU Y, ZHANG Y X. Coupling of chemical kinetics and thermodynamics for simulations of leaching of cement paste in ammonium nitrate solution [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 95: 95-107.
- [40] JANILE O B, BORA C, BURAK F T. Effects of extraction methods and factors on leaching of metals from recycled concrete aggregates [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(13):12983-13002.
- [41] 刘爱新. 粉煤灰混凝土的性能及其应用 [J]. 混凝土, 2001(12): 6-8. (LIU Aixin. Performance and application of fly ash concrete [J]. Concrete, 2001 (12): 6-8. (in Chinese)).
- [42] 李清富,孙振华,张海洋. 粉煤灰和硅粉对混凝土强度影响的试验研究 [J]. 混凝土, 2011(5): 77-79. (LI Qingfu, SUN Zhenhua, ZHANG Haiyang. Experiment about effect of fly ash and silicon fume on the strength of concrete [J]. Concrete, 2011(5): 77-79. (in Chinese))
- [43] 徐文雨,关英俊,李金玉. 大坝混凝土渗漏溶蚀的研究 [J]. 水利水电技术, 1990, 21(7): 43-48. (XU Wenyu, GUAN Yingjun, LI Jinyu. Research on leakage leaching of dam concrete [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 1990, 21 (7): 43-48. (in Chinese))
- [44] 李金玉,曹建国,林莉,等. 水工混凝土耐久性研究新进展 [J]. 水力发电, 2001, 27(4): 44-47. (LI Jinyu, CAO Jianguo, LIN Li, et al. New development of the

- study on hydraulic concrete durability[J]. Water Power, 2001, 27(4): 44-47. (in Chinese))
- [45] BENTZ D P. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials II: multi-scale modeling of concrete diffusivity[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(7): 1121-1129.
- [46] 赵铁军, 朱金铨, 冯乃谦. 混凝土孔隙分析中的表征参数[C]//吴中伟院士从事科教工作六十年学术讨论会论文集. 北京: 中国建材工业出版社, 2004:99-102.
- [47] BENTZ D P, JENSEN O M, COATS A M, et al. Influence of silica fume on diffusivity in cement based materials, I: experimental and computer modeling studies on cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(6): 953-962.
- [48] MARC M, CLAIRE T, JEAN-MICHEL T, et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 83-90.
- [49] TUMIDAJSKI P J, SCHUMACHER A S, PERRON S, et al. On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(4): 539-544.
- [50] BEJAOU S, BARY B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(3): 469-480.
- [51] GÉRARD B, MARCHAND J. Influence of cracking on the diffusion properties of cement-based materials; influence of continuous cracks on the steady-state regime [J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(1): 37-43.
- [52] KAMALI-BERNARD S, BERNARD F. Effect of tensile cracking on diffusivity of mortar: 3D numerical modelling [J]. Computational Materials Science, 2009, 47(1): 178-185.
- [53] 方永浩, 余韬, 吕正龙. 荷载作用下混凝土氯离子渗透性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(11): 1537-1543. (FANG Yonghao, YU Tao, LÜ Zhenglong. Recent developments on chloride penetration of concrete subjected to loading [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(11): 1537-1543. (in Chinese))
- [54] 牛荻涛, 孙丛涛. 混凝土碳化与氯离子侵蚀共同作用研究[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1094-1099. (NIU Ditao, SUN Congtao. Study on interaction of concrete carbonation and chloride corrosion [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(8): 1094-1099. (in Chinese))
- [55] SAMSON E, MARCHAND J. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(3): 455-468.
- [56] ULRICH K D. The isothermal van't Hoff equation for phase equilibria: a forgotten relation? [J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 336(25): 22-27.
- [57] JEFFREY J T, DAVID R, HAMLIN M, et al. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca^{2+} , S^{2-} , Al^{3+} , and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(12): 2037-2047
- [58] GAWIN D, MAJORANA C E, SCHREFLER B A. Numerical analysis of hydro-thermal behaviour and damage of concrete at high temperature [J]. Mechanics of Cohesive-frictional Materials. 1999, 4(1): 37-74.
- [59] 阮燕, 方坤河, 曾力, 等. 面板混凝土的渗透溶蚀耐久性研究[J]. 人民长江, 2000, 31(9): 33-35. (RUAN Yan, FANG Kunhe, ZENG Li, et al. Study on durability of seepage corrosion of facing element concrete [J]. Yangtze River, 2000, 31(9): 33-35. (in Chinese))
- [60] 阮燕, 方坤河, 曾力, 等. 碾压混凝土(RCC)在不同水力梯度下渗透和溶蚀特性研究[J]. 武汉大学学报(工学版), 2001, 43(3), 37-41. (RUAN Yan, FANG Kunhe, ZENG Li, et al. Study on permeability and leakage dissolution of RCC in different hydraulic slope [J]. Engineering Journal of Wuhan University, 2001, 43(3), 37-41. (in Chinese))
- [61] 王凤波. 大坝混凝土材料渗透性及溶蚀性研究[D]. 南京: 河海大学, 2005.
- [62] 孔祥芝, 纪国晋, 刘艳霞, 等. 水工混凝土渗透溶蚀试验研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报, 2012, 10(1): 63-68. (KONG Xiangzhi, JI Guojin, LIU Yanxia, et al, Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2012, 10(1): 63-68. (in Chinese))
- [63] FENG Pan, MIAO Changwen, JEFFREY W B. A model of phase stability, microstructure and properties during leaching of Portland cement binders [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 49(3): 9-19.
- [64] GÉRARD B, LE BELLÉGO B. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. Materials and Structure, 2002, 35(10): 632-640.
- [65] JOHANNESSEN B F. A theoretical model describing diffusion of a mixture of different types of ions in pore solution of concrete coupled to moisture transport [J]. Cement and Concrete research, 2003, 33(4): 481-488.
- [66] 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.

(收稿日期:2017-09-15 编辑:郑孝宇)