

化学浸泡法对水泥基材料钙溶蚀的加速效应

王少伟, 肖焰钰, 徐应莉, 朱平华, 刘 惠

(常州大学环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 采用 0.01~0.50 mol/L 的硝酸溶液, 对水灰比 0.50 的净浆、砂浆和混凝土开展加速溶蚀实验和数值模拟反演分析, 从宏、微观角度研究溶蚀评价指标的演变规律, 建立加速效应与浸泡液浓度之间的定量关系。结果表明: 随着硝酸浸泡液浓度的提高, 基于溶蚀深度和钙离子累计相对溶蚀量表征的 Fick 扩散定律中的比例系数分别呈线性和负指数函数的增长规律, 溶蚀区相同深度处的碳酸钙衍射峰线性降低; 净浆、砂浆和混凝土的等效加速扩散系数均与硝酸浸泡液浓度呈线性正比关系, 加速倍率分别是浸泡液浓度(以 mol/L 计)的 3.9×10^3 、 1.6×10^3 和 1.0×10^3 倍; 6.00 mol/L 硝酸铵、0.50 mol/L 硝酸、6.00 mol/L 氯化铵和去离子水对水灰比 0.50 的净浆的加速倍率分别为 4 507、2 018、464 和 47, 且净浆的等效加速扩散系数是同水灰比混凝土的 2.3 倍。化学浸泡液浓度过高, 将导致溶解-扩散过程明显偏离淡水环境下的溶蚀机理, 采用硝酸溶液进行加速溶蚀实验时, 浸泡液浓度以 0.10 mol/L 为最佳。

关键词: 水泥基材料; 钙溶蚀; 化学浸泡法; 加速效应; 反演分析

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0403-10

网络出版时间: 2022-01-20



Acceleration Effect of Chemical Solution Immersion on Calcium Leaching of Cement-Based Materials

WANG Shaowei, XIAO Yanyu, XU Yingli, ZHU Pinghua, LIU Hui

(School of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: To quantify a relationship between the accelerated calcium leaching effect and the concentration of nitric acid solution ranging from 0.01 to 0.50 mol/L, leaching experiments and numerical simulation were conducted for cement paste, mortar and concrete specimens at a water-cement ratio of 0.50, and the evolutions of the macro- and micro-leaching indicators were analyzed. The results show that the proportional coefficients in Fick's diffusion law based on leaching depth and cumulative relative leached calcium ion exhibit a linear and negative exponential growth relationship with the concentration of nitric acid solution. The diffraction peak of calcium carbonate at the same depth of each leached paste specimen linearly decreases. The equivalent accelerated diffusion coefficients of cement paste, mortar and concrete are linearly proportional to the concentration of nitric acid solution, and the acceleration ratios are 3.9×10^3 , 1.6×10^3 and 1.0×10^3 times of the concentrations (measured in mol/L), respectively. For cement paste with a water-cement ratio of 0.50, acceleration ratios of 6.00 mol/L ammonium nitrate, 0.50 mol/L nitric acid, 6.00 mol/L ammonium chloride and deionized water are 4 507, 2 018, 464 and 47, respectively. The equivalent accelerated diffusion coefficient of cement paste is 2.3 times greater than that of the concrete at the same water-cement ratio. If the concentration of chemical immersion solution is too high, the calcium dissolution-diffusion process will deviate from the dissolution mechanism in fresh water environment. When nitric acid solution is used for an accelerated calcium leaching experiment, an appropriate concentration is 0.10 mol/L.

Keywords: cement-based materials; calcium leaching; chemical solution immersion method; acceleration effect; inversion analysis

采用 NH_4NO_3 、 HNO_3 和 NH_4Cl 等化学溶液开展的加速钙溶蚀实验, 是研究水泥基材料微观溶蚀机理和宏观力学性能演变的重要途径^[1-2]。然而,

受试件龄期、水泥种类、配合比(尤其是水灰比和矿物掺合料)和成型工艺等影响, 化学浸泡法的加速倍率目前尚无统一结论^[3-4]。孔祥芝等^[5]研究发现,

收稿日期: 2021-08-28。 修订日期: 2021-09-21。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51709021)。

第一作者: 王少伟(1988—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-08-28. Revised date: 2021-09-21.

First author: WANG Shaowei (1988—), male, Ph. D., Associate Professor.

E-mail: shaowei2006nanjing@163.com

1.00 mol/L NH_4NO_3 对 C25 碾压混凝土的加速倍率约为 1 430; Goncalves 等^[6]研究发现 0~6.00 mol/L 范围内, 0.60 mol/L NH_4NO_3 最具侵蚀性; 针对 0.50 水灰比的净浆, Carde 等^[2]研究表明 5.50 mol/L NH_4NO_3 的加速倍率约为 100, 而 Heukamp 等^[7]和 Wan 等^[8]认为 6.00 mol/L NH_4NO_3 的加速倍率分别为 300 和 137。此外, 化学浸泡液种类或浓度不同时, 所得加速效应如何进行等效转换也尚需进一步量化研究。钙溶蚀的数值模拟是联系不同实验以及实验与实际工程的纽带^[8–10], 可据此对加速溶蚀实验进行反演分析, 目前主要采用孔隙液钙离子浓度和扩散系数 2 种加倍法。Delarrard 等^[11]认为 2 种方法是等效的, 细微区别仅在于前者的扩散动力是非均匀增大的, 后者是均匀的; 王海龙等^[12]通过数值模拟发现 pH 为 2.5 的稀 HNO_3 溶液使 C25 混凝土的钙离子扩散系数增大了 1.67 倍。

为了将水泥基材料室内溶蚀实验成果转换用于实际工程的服役性能评估中, 加速倍率是至关重要的。对此, 采用价格相对便宜且普通实验室易获取的 HNO_3 , 在 0.01~0.50 mol/L 的浸泡液浓度范围内, 对净浆、砂浆和混凝土试件开展加速溶蚀实验, 并对本次和已有文献中的实验进行反演分析, 进而建立加速溶蚀效应与浸泡液浓度之间的定量关系。

1 实验

1.1 原材料

为避免矿物掺合料对溶蚀规律的影响^[3], 本实验胶凝材料仅包含 P·O 42.5 普通硅酸盐水泥, 为江苏扬子水泥有限公司生产, 化学组成见表 1。细骨料为天然河砂, 细度模数为 2.46, 属于中砂; 粗骨料为花岗岩碎石, 最大粒径为 9.5 mm, 级配良好; 拌合水为普通自来水。

表 1 水泥的化学组分

Table 1 Chemical composition (mass fraction w) of cement

w/%											
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O	Other	
61.01	20.41	7.42	3.74	1.26	0.15	0.75	0.28	2.07	0.26	2.65	

1.2 试件成型

采用圆柱体试件, 净浆和砂浆试件的尺寸为 ϕ 26 mm×30 mm, 混凝土试件的尺寸为 ϕ 36 mm×30 mm。混凝土的目标强度等级为 C40, 其中水、水泥、砂和石子的含量分别为 230、460、605 kg/m³ 和 1 075 kg/m³; 为对比分析 3 种水泥基材料的溶蚀规

律, 净浆和砂浆的水灰比均为 0.5, 砂浆的砂灰比为 3.0。每种试件分别浇筑 100 个, 待成型 24 h 后脱模, 之后标准养护 120 d, 以减少水泥后期水化对钙溶蚀的影响。养护结束取出试件阴干 24 h 后, 在上下表面涂刷乙烯基酯树脂涂料, 继续阴干不少于 24 h, 之后进行浸泡溶蚀实验。

1.3 加速溶蚀方法

采用 0.01、0.03、0.06、0.10、0.20、0.30、0.40 mol/L 和 0.50 mol/L 8 种浓度的 HNO_3 溶液对各组试件进行浸泡, 并设置去离子水浸泡作为对照组。浸泡液体积按固、液体积比 1:6 设计, 实验中每天补充 HNO_3 来控制浸泡液 pH 值的稳定, 以此确保固定浓度的溶蚀。最长浸泡龄期设置为 135 d, 其中浸泡液浓度 ≥ 0.3 mol/L 的各组中, 根据实验中的溶蚀深度发展规律, 最长浸泡龄期最终调整为 120 d。

1.4 测试方法

溶蚀深度采用酚酞指示剂法测定, 沿 1/2 高度处垂直切开试件后, 在切开面喷涂 0.5% 的酚酞指示剂, 未溶蚀区颜色变红后, 沿直径测量试件边缘到变色分界线的距离, 在圆周均匀设置 8 个测点并取其平均值。利用 EDTA 络合滴定法测试浸泡溶液中的钙离子浓度, 结合浸泡溶液体积和试件初始钙含量, 计算钙离子累计相对溶蚀量。对溶蚀龄期 40 d 的净浆试件, 取相同溶蚀深度处的测试样品, 使用日本理学公司的 D/Max 2500PC 型 X 射线粉末衍射仪进行 XRD 测试, 以观察微观组分的变化。

2 结果与讨论

2.1 溶蚀深度

图 1 为溶蚀深度随溶蚀时间平方根的变化规律, 其线性拟合趋势线(图中实线)中包含常数项, 并且为较小的负值, 原因在于: 尽管溶蚀锋外缘附近也遭受了一定程度的溶蚀, 但此处孔隙液的 pH 值仍在酚酞指示剂的变色范围内, 导致酚酞指示剂法测得的溶蚀深度要小于实际情况^[5]。从图 1 可以看出: 不同浓度 HNO_3 溶液浸泡环境下, 3 种水泥基材料的溶蚀深度与溶蚀时间平方根均呈良好的正线性关系, 满足 Fick 扩散定律, 且线性斜率随着浸泡液浓度的提高而增大; 浓度 0.03、0.06 mol/L 和 0.20 mol/L 的 HNO_3 溶液中浸泡 135 d 后, 净浆试件的溶蚀深度分别为 2.0、2.5 mm 和 5.7 mm, 而砂浆和混凝土试件的溶蚀深度分别为 3.1、4.5 mm 和 8.9 mm 以及 2.8、4.0 mm 和 8.5 mm, 表明粗骨料的不可渗透性使得砂浆的溶蚀深度略大于混凝土, 且明

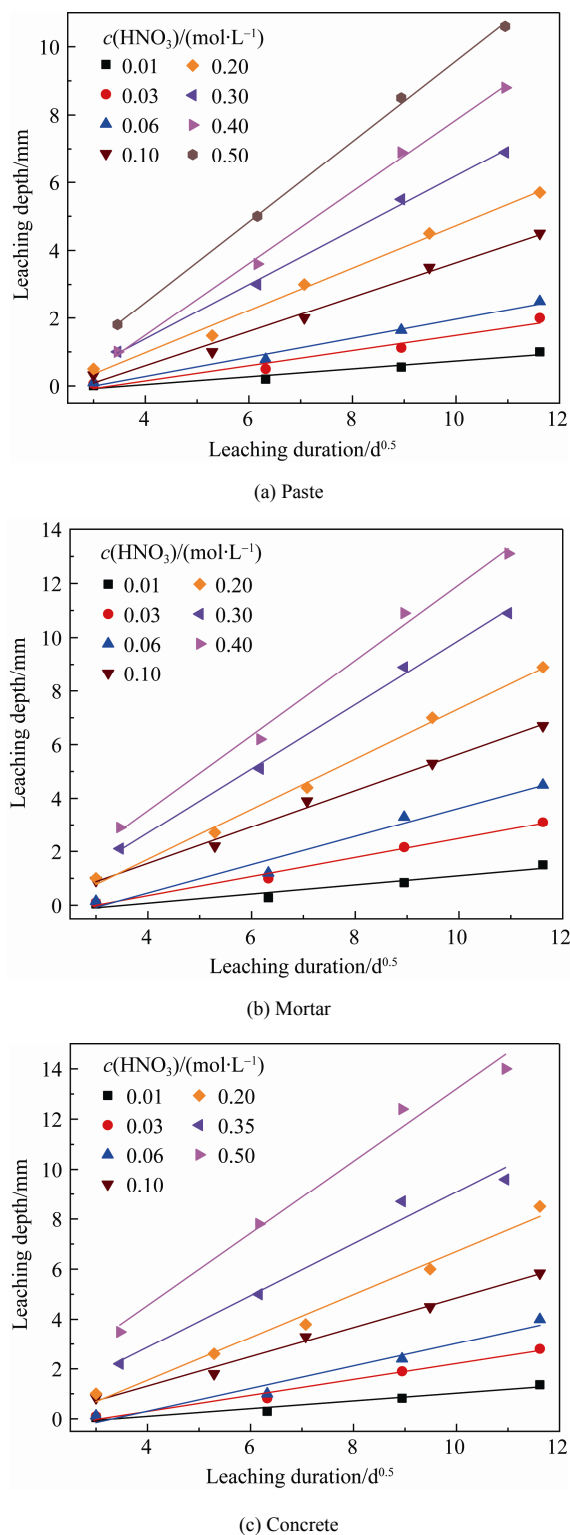


图 1 溶蚀深度随溶蚀时间平方根的变化

Fig. 1 Evolution of leaching depth with square root of leaching duration

显大于净浆, 此规律与 Nguyen 等^[13]采用 6.00 mol/L NH_4NO_3 溶液浸泡法对 3 种水泥基材料得到的结果相一致。净浆溶蚀深度增长最慢主要是因为, 尽管其孔隙率最高, 但其内部主要是孔径非常小的毛细孔和胶

凝孔, 孔隙连通率非常低^[10], 因而使得 HNO_3 溶液向内部扩散和 Ca^{2+} 向外部扩散的速度是最慢的, 进而溶蚀深度也是最小的。

利用溶蚀深度得到的 Fick 扩散定律中的比例系数与浸泡液浓度之间的关系如图 2 所示。对于 3 种水泥基材料, HNO_3 溶液的浓度在 0.50 mol/L 范围内时, 两者之间均呈正线性关系, 因此可通过提高浸泡液浓度的方法来加快溶蚀速度。纯水环境下, 水泥基材料均存在缓慢发展的溶蚀, 因而拟合曲线不经过 0 点, 但拟合方程中的初值是否适用于纯水环境, 本实验的结果无法给出定论, 尚需进一步研究。水灰比为 0.50 时, 净浆、砂浆和混凝土的溶蚀深度 Fick 扩散定律比例系数与浸泡液浓度之间的正线性斜率分别为 2.17、2.98 和 2.38, 由此表明混凝土的溶蚀深度增长速度分别是净浆和砂浆的 1.1 倍和 0.8 倍。

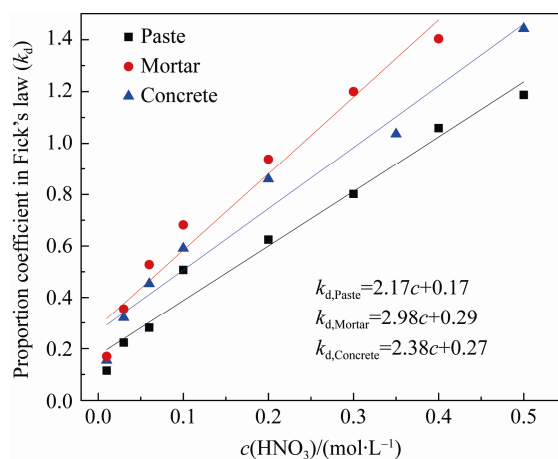
图 2 基于溶蚀深度的 Fick 扩散定律比例系数随 HNO_3 浸泡液浓度的变化

Fig. 2 Evolution of leaching depth-based proportional coefficient in Fick's law with the concentration of nitric acid solution

2.2 钙离子累计相对溶蚀量

图 3 为钙离子累计相对溶蚀量随溶蚀时间平方根的变化规律。由图 3 可知, 两者之间的正线性关系与 Fick 扩散定律相吻合, 验证了在 0.50 mol/L 的浓度范围内对净浆、砂浆和混凝土开展加速溶蚀实验的合理性。 HNO_3 浸泡液对水泥基材料的加速溶蚀效应远大于去离子水的加速效应, 以净浆为例, 溶蚀 80 d 后, 去离子水和 0.01、0.06、0.30 mol/L HNO_3 浸泡液中的钙离子累计相对溶蚀量分别为 0.5%、5.2%、15.4% 和 46.4%, 表明浸泡液浓度越高, 对钙离子溶出速率的加速效应越显著。然而,

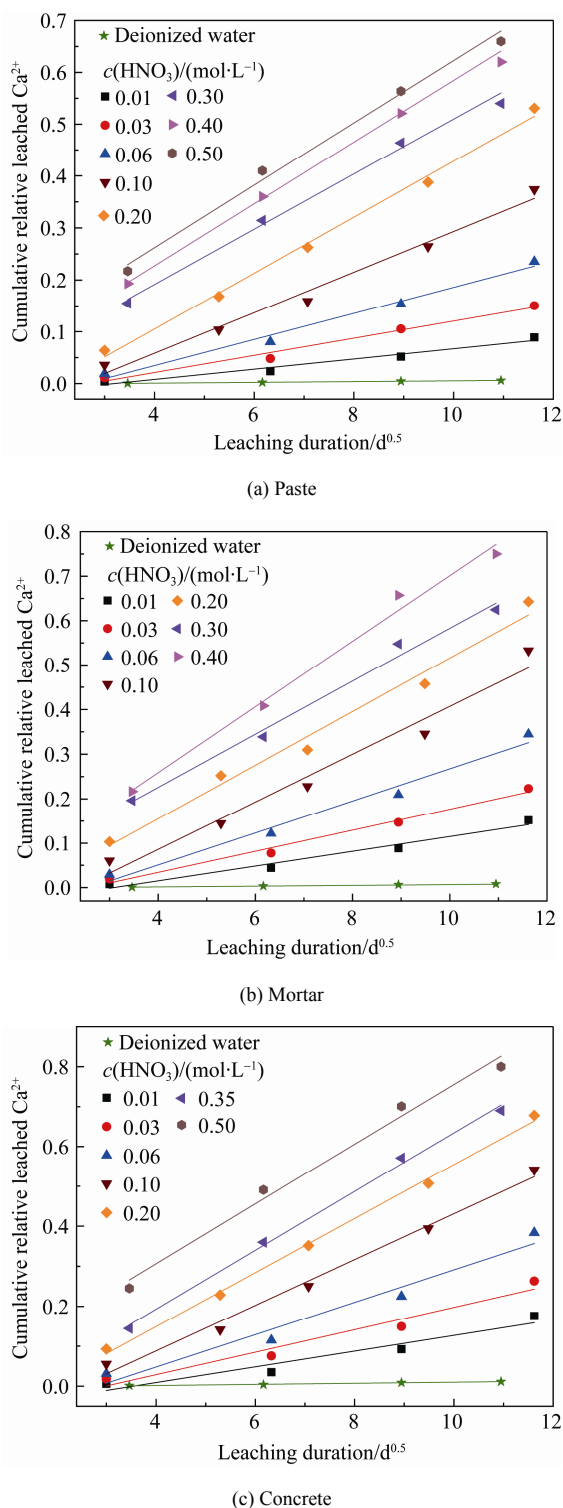


图3 钙离子累计相对溶蚀量随溶蚀时间平方根的变化
Fig. 3 Evolution of cumulative relative leached Ca^{2+} with square root of leaching duration

当浸泡液浓度增大到一定程度之后, 图中拟合趋势线的斜率基本保持不变, 表明提高浸泡液浓度来实现加速钙溶蚀的效果是有上限的, 这与孔祥芝等^[5]所得结果相同, 其采用 1.00、3.00 mol/L 和 6.00 mol/L NH_4NO_3 溶液对 C25 混凝土浸泡 28 d 后, 溶液中的钙离子

浓度分别为 2.89、4.40 g/L 和 4.78 g/L。这是因为外界条件一致时, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的饱和浓度是固定的, HNO_3 和 NH_4NO_3 浸泡液浓度达到一定程度之后, 其与固相含钙水化物发生化学反应后生成的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 已达到饱和浓度, 再提高浸泡液浓度, 只会加大 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 饱和区的范围, 而无法继续增大与浸泡液之间的钙离子浓度梯度。提高 HNO_3 浸泡液浓度后, 图 3 中线性拟合趋势线的常数项也明显增大, 但从理论上讲, 钙离子累计溶蚀量的拟合方程不应该包含较明显的常数项(实验误差可能会引起较小的常数项), 由此表明各组实验浸泡初期的钙离子溶出速率非常快, 特别是 HNO_3 浸泡液浓度大于 0.20 mol/L 之后, 试件表层的化学反应会消耗掉大量的 HNO_3 , 进而导致试件表层钙离子的快速溶出。

图 4 为基于钙离子累计相对溶蚀量的 Fick 扩散定律比例系数随 HNO_3 浸泡液浓度的变化规律。由图 4 可知, 对于 3 种水泥基材料而言, 二者之间均呈负指数函数关系, 即随着浸泡液浓度的提高, 钙离子的溶出速度由快速线性增长后逐渐减缓, 当浓度超过 0.20 mol/L 之后, 钙离子的溶出速度已经趋于收敛。Goncalves 等^[6]在通过 0~6.00 mol/L 的 NH_4NO_3 溶液对砂浆开展加速溶蚀实验时, 也得到了上述类似的结论, 发现 0.60 mol/L NH_4NO_3 溶液最具侵蚀性。与图 2 对比可发现, 基于溶蚀深度和钙离子溶蚀量表征的 2 种 Fick 扩散定律, 所得比例系数随浸泡液浓度的变化规律是不同的, 分别随后者线性增加和负指数函数增加, 表明浸泡液浓度过

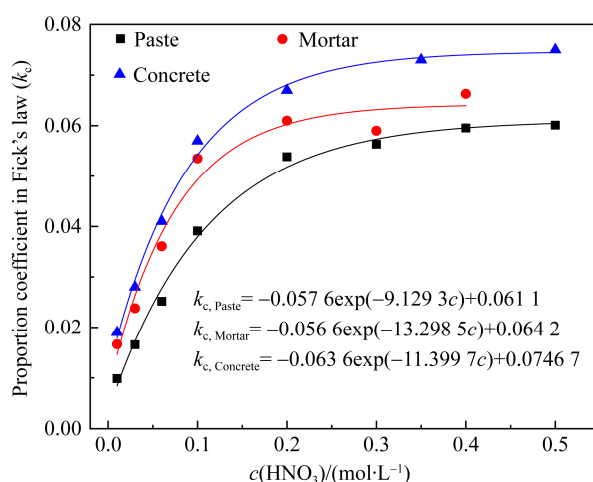


图4 基于钙离子累计相对溶蚀量的 Fick 扩散定律比例系数随 HNO_3 浸泡液浓度的变化

Fig. 4 Evolution of calcium leaching amount-based proportional coefficient in Fick's law with the concentration of nitric acid solution

高时 2 种溶蚀评价指标反映的加速规律是不一致的, 其原因在于: 溶蚀深度与 HNO_3 溶液向试件内部的扩散能力直接相关, 浸泡液浓度越高, 内外部的 HNO_3 浓度梯度随之增大, 溶蚀深度也就越大^[11]; 然而, 当硝酸浓度增大到一定程度之后, 试件内部反应生成的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 已达到其饱和浓度, 也就无法进一步加速此区域钙离子的向外扩散, 进而在溶蚀外侧形成一定厚度的饱和区, 此时大量固相钙被溶解掉, 但扩散能力不足, 导致整个溶解-扩散过程已经明显偏离淡水环境下的溶蚀机理。综上, 在利用 HNO_3 溶液进行水泥基材料的加速溶蚀实验时, 建议将浸泡液的浓度取为 0.10 mol/L。

2.3 净浆试件 XRD 分析

从溶蚀深度和钙离子累计相对溶蚀量的发展规律可总结出, 0.50 mol/L 范围内, 浸泡液浓度的变化对 3 种水泥基材料钙溶蚀过程的影响是完全一致的, 因此在基于 XRD 进行溶蚀前后的微观组成分析时, 仅以净浆试件为例, 以减少砂浆和混凝土试件中取样离散性的干扰。溶蚀 40 d 后, 水泥净浆试件距表面 1 mm 处(浸泡浓度 0.01、0.03 mol/L 和 0.06 mol/L 3 组的溶蚀深度略小于 1.0 mm, 取实测溶蚀深度处)的 XRD 谱如图 5 所示。从图 5 可以看出: 溶蚀前, 样品中主要含有 CH、C-S-H 凝胶等水化产物以及碳化产物 CaCO_3 等; 溶蚀 40 d 后, 在 0.01、0.03 mol/L 和 0.06 mol/L 的浸泡浓度环境下, 各样品的主要衍射峰仍为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH)、C-S-H 凝胶和 CaCO_3 , 在 0.10、0.20 mol/L 和 0.30 mol/L 的浸泡浓度环境下, 各样品的主要衍射峰为 C-S-H 和 CaCO_3 , 在 0.40 mol/L 和 0.50 mol/L 的浸泡浓度环境下, 各样品的主要衍射峰为 SiO_2 和 CaCO_3 。由此表明, 在低浓度 HNO_3 浸泡液环境下, 水泥净浆中的 CH 处于部分溶出状态, 随着浸泡液浓度的增大, CH 基本完全溶出, 此时主要以 C-S-H 凝胶脱钙溶解为主; 浸泡液浓度达 0.40 mol/L 和 0.50 mol/L 时, C-S-H 脱钙溶解过程基本完成, 与 HNO_3 反应生成了大量的 SiO_2 。尽管目前加速溶蚀实验中关于 C-S-H 的溶解起点存在争议, 但现有研究均发现^[2, 14-15]: 溶蚀过程可分为溶蚀速率较快的 CH 溶蚀阶段和溶蚀速率较慢的 C-S-H 溶蚀阶段, 本实验 XRD 分析所得结果与此相同。此外, 由图 6 可知, 碳化产物 CaCO_3 的衍射峰随着浸泡液浓度的增大而线性下降, 表明浸泡液浓度越高, 钙溶蚀速度越快, 且呈现为线性加速关系, 与图 2 所示规律一致, 验证了基于溶蚀深度研究浸泡液浓度和加速倍率之间关系的合理性。

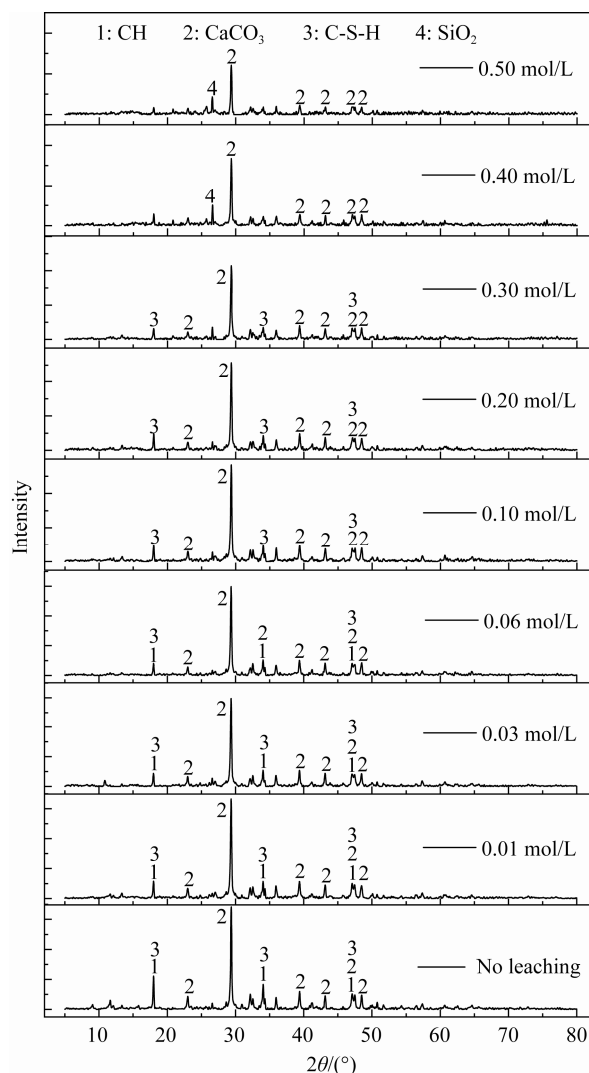


图 5 不同浓度 HNO_3 浸泡环境下净浆试件的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of paste specimens immersed in nitric acid solution of different concentration

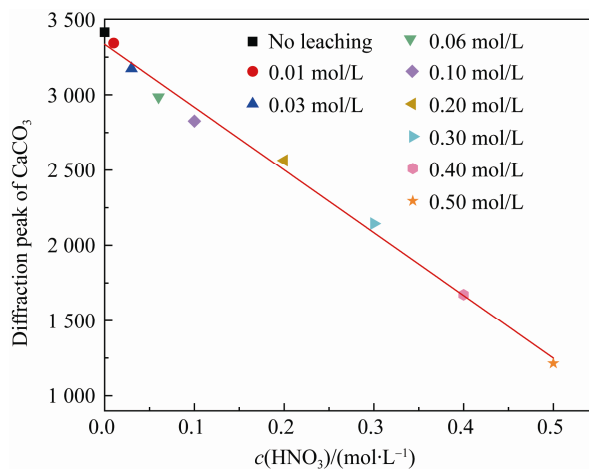


图 6 碳化产物 CaCO_3 的衍射峰随着浸泡液浓度的变化
Fig. 6 Evolution of diffraction peaks of CaCO_3 with concentration of HNO_3

3 加速效应反演分析

3.1 模型及方法

接触溶蚀环境下, Gérard 等^[9]基于质量守恒定律和 Fick 扩散定律, 提出了钙溶蚀的理论模型, 可表示为:

$$\frac{\partial(\theta c_{\text{ion}})}{\partial t} + \frac{\partial c_s}{\partial t} = \text{div} \left[\frac{\delta}{\tau} \theta D_{\text{ion}} \cdot \nabla c_{\text{ion}} \right] \quad (1)$$

式中: θ 为孔隙率; c_{ion} 为孔隙液 Ca^{2+} 浓度; c_s 为固相钙含量; δ 和 τ 分别为孔隙曲折度和阻塞率; D_{ion} 为孔隙液中 Ca^{2+} 扩散系数; t 为溶蚀时间; div 为散度; ∇ 为梯度。其中, c_{ion} 和 c_s 遵循固液平衡

方程^[8]。

曲折度 τ 取决于孔隙率, 连通率 δ 取决于峰值孔径, 因而两者包含较大的不确定性^[10]。对此, 反演中定义等效扩散系数为 $D_{\text{eq}} = \delta \theta D_{\text{ion}} / \tau$, 而对于化学溶液浸泡法中加速效应的数值模拟, 采用将 Ca^{2+} 的等效扩散系数乘以加速倍率 F 的方法^[11–12]:

$$D_{\text{acce}} = F D_{\text{eq}} \quad (2)$$

根据 Wan 等^[8]和 Nakarai 等^[10]在数值模拟中的参数计算方法以及本次实验中水泥基材料的配合比, 计算得到的钙溶蚀模型计算参数如表 2 所示, 并在 COMSOL 软件中选用一般形式偏微分方程模块对上述钙溶蚀模型进行求解。

表 2 计算参数

Table 2 Calculation parameters

Category	$c_{\text{C-S-H}_0} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	$c_{\text{CH}_2} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	$c_{\text{so}} / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	Porosity	$D_{\text{eq}} / (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Paste	6 428.8	2958.4	9387.2	0.42	6.18×10^{-13}
Mortar	2 695.7	1240.5	3936.2	0.13	9.97×10^{-13}
Concrete	2 417.5	1112.4	3529.9	0.14	1.09×10^{-12}

Note: $c_{\text{C-S-H}_0}$, c_{CH_2} and c_{so} are initial contents of the C-S-H, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and total solid calcium.

为探明化学溶液浸泡法中加速倍率与溶液浓度之间的定量关系, 其关键就在于需要根据实验结果反演出不同溶蚀环境下钙离子的等效加速扩散系数。对此, 首先根据 0.50 mol/L HNO_3 浸泡环境下的溶蚀深度, 分别试算出本次实验中 3 种试件的等效加速扩散系数的可能最大值 $\max(D_{\text{eq}})$, 进而在取值区间 $[D_{\text{eq}}, \max(D_{\text{eq}})]$ 范围内, 以 $5 \cdot D_{\text{eq}}$ 为间隔, 在各假定扩散系数下利用 COMSOL 软件对同种试件的溶蚀过程进行模拟, 得到不同扩散系数下各时刻的溶蚀深度。然后, 利用支持向量机(Support vector machine, 简称 SVM)来建立等效加速扩散系数和溶蚀深度时间序列之间的数学模型, 再利用粒子群优化算法, 根据一组实验中测得的溶蚀深度时间序列, 从训练好的 SVM 模型中寻找出使适应度函数值最小的等效加速扩散系数。在 SVM 建模和优化反演过程中, 适应度函数定义为:

$$\min R_{\text{MSE}} = \sum_{i=1}^n (d_i - \hat{d}_i)^2 \quad (3)$$

式中: $\hat{d}_i$ 为由 SVM 模型输出的溶蚀深度; d_i 在 SVM 模型建立和优化反演时分别为 COMSOL 计算的和实验实测的溶蚀深度; n 数据点总数。

3.2 反演结果及分析

经试测, 所用 5% 酚酞指示剂遇碱性溶液变红时对应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) 浓度为 19.25 mol/m^3 , 因此

数值模拟中以孔隙液中钙离子浓度小于 19.25 mol/m^3 的区域为溶蚀区。根据 3.1 节中反演流程和各试件在不同浓度 HNO_3 溶液浸泡环境下的溶蚀深度实测修正值(对图 1 各实测值减去拟合方程中的常数项), 反演得到等效加速扩散系数后, 溶蚀深度的反演计算值和修正实测值的对比如图 7 所示。由图 7 可知, 两者的 Fick 扩散定律和相同时刻溶蚀深度基本一致, 表明反演精度较高, 所得等效加速扩散系数可反映实际加速溶蚀状况。

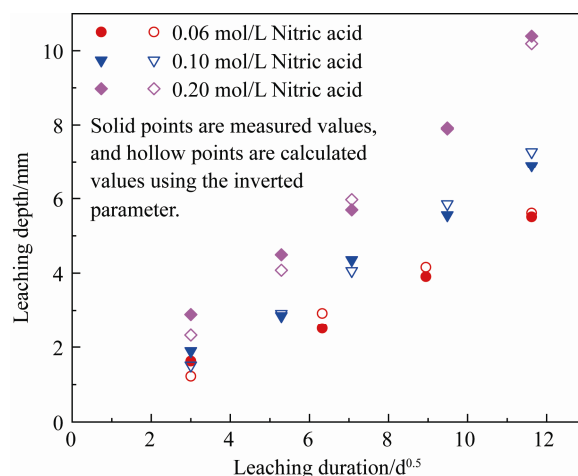


图 7 混凝土试件溶蚀深度修正实测值和反演计算值的对比
Fig. 7 Comparison between measured and calculated leaching depth of concrete specimen

反演得到的等效加速扩散系数和加速倍率随 HNO_3 浸泡液浓度的变化规律如图 8 所示。从图 8 可以看出, HNO_3 溶液浸泡环境下, 水泥基材料的钙离子等效加速扩散系数和加速溶蚀倍率与浸泡液浓度呈线性关系, 均随浸泡液浓度的提高而增大; 相同浸泡浓度下, 净浆的等效加速扩散系数和加速倍率最大, 其次是砂浆, 混凝土最小, 而未加速状态下 3 种材料的等效扩散系数大小规律刚好与此相反, 由此表明水泥基材料中的初始固相钙含量越高, 相同浓度 HNO_3 浸泡液对其产生的加速溶蚀效应越明显。这是因为固相 CH 的含量在净浆中最高, 在混凝土中最低, 如表 2 所示, 而根据固液平衡方程和已有实验结果, CH 的溶解速度远大于 C-S-H, 且 CH 和 C-S-H 溶解后分别生成对孔隙率影响较大的

毛细孔和对孔隙率影响较小的微细孔^[15-16], 因此基于 Nakarai 等^[10]所得孔隙率和孔径与等效扩散系数之间的关系, 则有 CH 含量越高, 越容易发生钙溶蚀, 进而等效加速扩散系数越大。水灰比 0.5 时, 净浆、砂浆和混凝土的等效加速扩散系数(以 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 计, 后同)分别是浸泡液浓度(以 mol/L 计, 后同)的 24、16 和 11 倍, 所产生的加速溶蚀效应分别是浸泡液浓度的 3.9×10^3 、 1.6×10^3 和 1.0×10^3 倍。

4 讨论

利用所提出的反演方法和部分已有文献中的溶蚀深度实验数据(试件均不含矿物掺合料), 对其等效加速扩散系数和加速倍率进行反演, 结果如表 3 所示。Wan 等^[8]采用提高固液平衡曲线中孔隙液钙离子浓度的方法来模拟其实验, 得到 6.00 mol/L NH_4NO_3 溶液对其 3 种水灰比净浆试件的加速倍率均为 137(相对去离子水)。表 3 中其 0.53 水灰比净浆试件的等效加速扩散系数反演值为 $29.85 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 而根据 Carde^[2]的 0.50 水灰比净浆实验反演得到的去离子水环境下的该系数为 $0.21 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 前者由本反演方法得到的加速倍率为 142, 两种方法得到的加速倍率较接近, 也进一步验证了本反演方法的合理性。

不同加速实验方法下, 0.50 水灰比的净浆试件的等效加速扩散系数和加速倍率对比如图 9 所示。由图 9 可知, 4 种常用化学溶液浸泡方法中, 6.00 mol/L NH_4NO_3 的加速效果最明显, 达 4 507 倍, 而同浓度 NH_4Cl 的加速倍率仅为 464, 去离子水的加速效果最弱, 仅 47 倍; 6.00 mol/L NH_4NO_3 在已有文献中使用较多, 按本文所得规律, 将 HNO_3 浸泡液浓度提升至 1.00 mol/L, 可达到相近的加速效应。但浸泡液的浓度并不是越高越好, 例如 Goncalves 等^[6]发现使用 NH_4NO_3 溶液时, 0.60 mol/L 的浓度最具侵蚀性, 以及本研究结果表明选用 HNO_3 作为浸泡溶液时, 浓度以 0.10 mol/L 为最佳。

水灰比在一定程度上决定了水泥基材料的孔隙状况, 最终将显著影响钙离子等效扩散系数。以表 3 各组实验中水灰比 0.40 分别为基准, 计算得到的等效加速扩散系数相对值随水灰比的变化规律如图 10 所示, 由此表明水灰比不超过 0.50 时, 等效加速扩散系数与水灰比呈线性正比关系, 可据此进行不同水灰比时实验结果和数值模拟参数的等效转换。

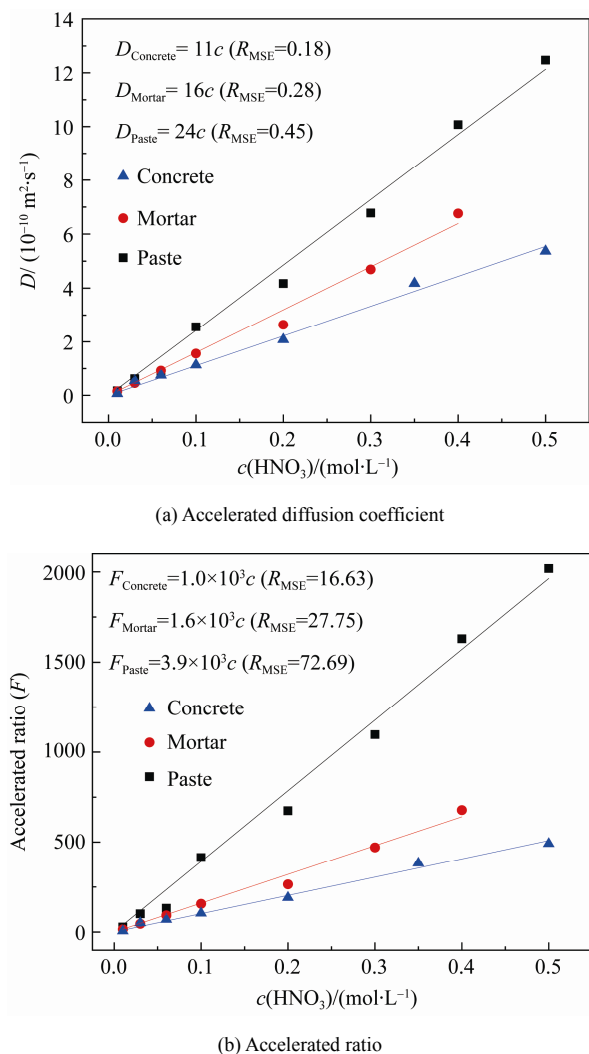


图 8 等效加速扩散系数和加速溶蚀倍率随浸泡液浓度的变化(R_{MSE} 为拟合均方根误差)

Fig. 8 Evolution of accelerated diffusion coefficient and accelerated ratio with the concentration of nitric acid solution

表 3 根据已有文献数据反演得到的等效加速扩散系数和加速倍率

Table 3 Accelerated diffusion coefficient and accelerated ratio of calcium leaching

Author	Acceleration method	Category	Water-cement ratio (<i>r</i>)	$D_{\text{acce}}/(10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	<i>F</i>
Carde ^[2]	5.50 mol/L NH ₄ NO ₃	P	0.50	16.48	2 666
	Deionized water	P	0.50	0.21	34
Wan ^[8]	6.00 mol/L NH ₄ NO ₃	P	0.23	5.52	3 477
		P	0.35	16.21	4 907
		P	0.53	29.85	4 469
		P	0.60	42.48	5 531
Nguyen ^[13]	6.00 mol/L NH ₄ NO ₃	P	0.60	42.48	5 531
		M	0.60	18.06	1 656
		C	0.60	10.50	883
Yang ^[17]	6.00 mol/L NH ₄ Cl	P	0.30	1.30	530
		P	0.40	1.88	440
		P	0.50	2.87	464
		P	0.60	6.23	811
		P	0.60	6.23	811
Kamali ^[18]	6.00 mol/L NH ₄ NO ₃	P	0.25	13.98	7 771
		P	0.40	28.64	6 703
	Deionized water	P	0.40	0.27	63
		P	0.50	0.38	61
		P	0.60	0.38	61
Zheng ^[19]	6.00 mol/L NH ₄ NO ₃	P	0.40	8.95	2 095
		C	0.40	3.89	357
		C	0.50	4.94	453
		C	0.60	6.06	556

Note: P, M and C represent paste, mortar and concrete, respectively.

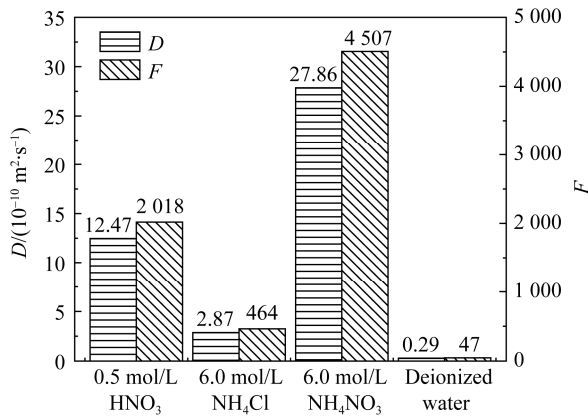


图 9 不同化学溶液浸泡下 0.5 水灰比净浆的等效加速扩散系数和加速倍率

Fig. 9 Accelerated diffusion coefficients and accelerated ratio of calcium leaching of cement paste

水灰比分别为 0.40、0.50 和 0.60 时，净浆、砂浆和混凝土的等效加速扩散系数反演值的对比如图 11 所示(其中，本研究的数据为 0.50 mol/L HNO₃ 浸泡环境下)。对于同种材料，等效加速扩散系数均是随着水灰比的增大而增大，其中水灰比由 0.50 增至 0.60 时，3 种材料的增幅均明显大于水灰比由 0.40 增至 0.50 所引起的增幅，后者对于净浆和混

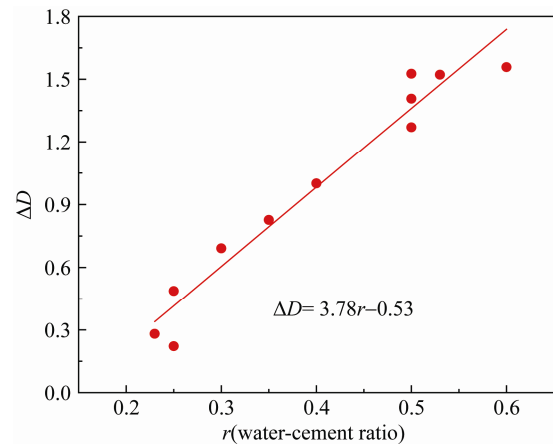


图 10 等效加速扩散系数随水灰比的变化

Fig. 10 Evolution of accelerated diffusion coefficient with water-cement ratio

凝土而言，均是增大 1.4 倍左右，前者为 2.0 至 3.5 倍；水灰比 0.40 和 0.50 时，净浆的等效加速扩散系数均是混凝土的 2.3 倍，水灰比 0.60 时，增至 4.0 倍。同样，表 3 中 Yang 等^[17]采用 6.00 mol/L NH₄Cl 浸泡时，净浆试件水灰比由 0.50 增至 0.60 所引起的等效加速扩散系数增幅远超过水灰比在 0.30 至 0.50 范围内的线性增长规律，由此表明水灰比超过 0.50

之后, 水灰比的变化将显著影响水泥净浆的钙离子等效扩散系数。其原因就在于, 水灰比在 0.30 至 0.60 范围内, 虽然净浆的孔隙率基本呈线性增长, 但水灰比超过 0.50 之后孔隙连通率会快速升高, 从而引起净浆试件等效扩散系数的快速增长^[10]。

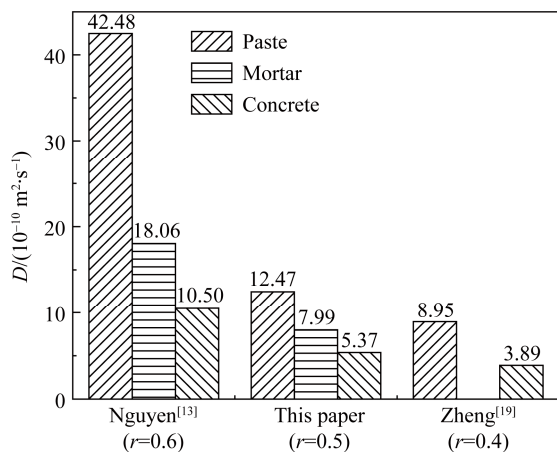


图 11 同水灰比下净浆、砂浆和混凝土的等效加速扩散系数
Fig. 11 Accelerated diffusion coefficients of cement paste, mortar and concrete

5 结论

1) 0.50 mol/L 浓度范围内的 HNO₃ 溶液浸泡环境下, 水泥基材料的钙溶蚀过程满足 Fick 扩散定律。随着 HNO₃ 浸泡液浓度的提高, 溶蚀发展速度加快, 基于溶蚀深度和钙离子累计相对溶蚀量表征的 Fick 扩散定律中的线性比例系数与浸泡液浓度分别呈线性和负指数函数的增长关系, 溶蚀区相同深度处的 CaCO₃ 衍射峰线性降低。在利用 HNO₃ 溶液进行水泥基材料的加速溶蚀实验时, 建议将浸泡液浓度取为 0.10 mol/L。

2) 净浆、砂浆和混凝土的等效加速扩散系数 (以 10⁻¹⁰ m²/s 计) 和加速倍率均与 HNO₃ 浸泡液浓度呈线性正比关系, 水灰比 0.50 时, 分别是 HNO₃ 浸泡液浓度 (以 mol/L 计) 的 24、16 和 11 倍, 以及 3.9×10³、1.6×10³ 和 1.0×10³ 倍。水泥基材料中初始固相钙含量越高, 相同浓度 HNO₃ 浸泡液对其产生的加速扩散效应越明显。

3) 常用化学浸泡法中, 6.00 mol/L NH₄NO₃ 的加速效果最明显, 其次是 0.50 mol/L HNO₃ 和 6.00 mol/L NH₄Cl, 去离子水的加速效果最弱; 对于 0.50 水灰比的净浆试件, 4 种方法的加速倍率分别为 4 507、2 018、464 和 47。水灰比不超过 0.50 时, 等效加速

扩散系数与水灰比呈线性正比关系, 且相同方法下净浆的等效加速扩散系数是同水灰比的混凝土的 2.3 倍。

参考文献:

- [1] 汤玉娟, 左晓宝, 何绍丽, 等. 矿渣掺量和水胶比对水泥浆体溶蚀特性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1579–1587.
TANG Yujuan, ZUO Xiaobao, HE Shaoli, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(11): 1579–1587.
- [2] CARDE C, ESCADEILLAS G, FRANÇOIS R. Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water[J]. Mag Concr Res, 1997, 49(181): 295–301.
- [3] 王宗熙, 姚占全, 何梁, 等. 纳米 SiO₂ 对混凝土耐蚀性能和溶蚀寿命的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(4): 766–773.
WANG Zongxi, YAO Zhanquan, HE Liang, et al. J Build Mater (in Chinese), 2021, 24(4): 766–773.
- [4] 张开来, 沈振中, 甘磊. 水泥基材料溶蚀试验研究进展[J]. 水利水电科技进展, 2018, 38(6): 86–94.
ZHANG Kailai, SHEN Zhenzhong, GAN Lei. Adv Sci Technol Water Resour (in Chinese), 2018, 38(6): 86–94.
- [5] 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. Concrete (in Chinese), 2017(4): 34–37.
- [6] GONCALVES A, RODRIGUES A. The resistance of cement to ammonium nitrate attack[C]. Farnington Hius: Durability of Concrete 2nd International Conference, 1991, 126: 1093–1118.
- [7] 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]. Cem Concr Res, 2001, 31(5): 767–774.
- [8] WAN K S, LI Y, SUN W. Experimental and modeling research of the accelerated calcium leaching of cement paste in ammonium nitrate solution[J]. Constr Build Mater, 2013, 40(3): 832–846.
- [9] GÉRARD B, BELLEGO C L, BERNARD O. Simplified modeling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. Mater Struct, 2002, 35(10): 632–640.
- [10] NAKARAI Kenichiro, ISHIDA Tetsuya, MAEKAWA Koichi. Modeling of calcium leaching from cement hydrates coupled with micro-pore formation[J]. J Adv Concr Technol, 2006, 4(3): 395–407.
- [11] DELARRARD T, BENBOUDJEMA F, COLLIAT J B, et al. Concrete calcium leaching at variable temperature: experimental data and numerical model inverse identification[J]. Comput Mater Sci, 2010, 49(1): 35–45.
- [12] 王海龙, 郭崇波, 邹道勤, 等. 侵蚀性水作用下混凝土的钙溶蚀模型[J]. 水利水电科技进展, 2018, 38(3): 26–31.
WANG Hailong, GUO Chongbo, ZOU Daoqin, et al. Adv Sci Technol Water Resour (in Chinese), 2018, 38(3): 26–31.

- [13] NGUYEN V H, COLINA H, TORRENTI J M, et al. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete Part I: Experimental results[J]. Nucl Eng Design, 2007, 237(20/21): 2083–2089.
- [14] 王培铭, 庞敏, 刘贤萍. 矿渣混合水泥中初始氧化钙含量与砂浆溶蚀质量损失的关系[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 634–639.
WANG Peiming, PANG Min, LIU Xianping. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(5): 634–639.
- [15] 王学成, 刘琳. 基于碟片法的溶蚀作用下水泥净浆微观结构演变研究[J]. 材料导报, 2016, 30(12): 124–129.
WANG Xuecheng, LIU Lin. Mater Rep (in Chinese), 2016, 30(12): 124–129.
- [16] CARDE C, FRANÇOIS R. Modelling the loss of strength and porosity increase due to the leaching of cement pastes[J]. Cem Concr Compos, 1999, 21(3): 181–188.
- [17] YANG H, JIANG L H, ZHANG Y, et al. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments[J]. Constr Build Mater, 2012, 29(4): 88–96.
- [18] KAMALI Siham, MORANVILLE Micheline, LECLERCQ Stéphanie. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: experiments and modeling[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(4): 575–585.
- [19] 郑建军, 朱文琪, 周欣竹, 等. 溶蚀混凝土拉伸性能退化的试验研究[J]. 混凝土, 2017(12): 18–21.
ZHENG Jianjun, ZHU Wenqi, ZHOU Xinzhu, et al. Concrete (in Chinese), 2017(12): 18–21.