

DOI: 10.16198/j.cnki.1009-640X.2017.03.015

马强, 左晓宝, 汤玉娟. 环境水侵蚀下水泥净浆钙溶蚀的模拟与验证[J]. 水利水运工程学报, 2017(3): 107-115. (MA Qiang, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan. Numerical simulation of calcium leaching process of hardened cement paste under action of environmental water[J]. Hydro-Science and Engineering, 2017(3): 107-115. (in Chinese))

环境水侵蚀下水泥净浆钙溶蚀的模拟与验证

马 强, 左晓宝, 汤玉娟

(南京理工大学 理学院 土木工程系, 江苏 南京 210094)

摘要: 钙溶蚀是导致水环境中混凝土等水泥基材料耐久性退化的重要原因之一。为获得软水环境下水泥净浆的钙溶蚀过程, 首先, 基于 Fick 定律及质量守恒定律, 利用钙溶蚀过程中材料骨架内固体钙含量和孔溶液中钙离子浓度之间的化学平衡关系及 Newton 边界条件, 建立软水环境下水泥净浆的钙溶蚀模型, 并通过有限差分法, 对该模型进行数值求解; 其次, 进行不同水灰比的水泥净浆试件在 6M NH_4Cl 溶液中的加速钙溶蚀试验, 测定该溶液中各水泥净浆试件在不同溶蚀时间的钙硅比与孔隙率, 并将所建立模型的计算结果与实测结果进行对比分析, 验证模型的合理性; 最后, 利用验证后的钙溶蚀模型, 数值分析了环境水侵蚀下水泥净浆薄板孔溶液中钙离子浓度、固体钙含量及孔隙率的时空分布规律。结果表明, 模型的计算结果与试验测试结果基本一致; 溶蚀前期, 试件中固体钙含量下降速度和孔隙率增加速率均较大, 溶蚀后期, 试件固体钙溶蚀速率和孔隙率的增加速率逐渐减小。

关键词: 钙溶蚀; 水泥净浆; 传输模型; 软水侵蚀; 数值模拟

中图分类号: TV432; TU528.01 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-640X(2017)03-0107-09

长期处于环境水中的水坝、港口、水槽、桥梁等水利工程中的混凝土结构, 钙溶蚀是最常见的病害之一^[1-2]。软水侵蚀环境下, 混凝土内部孔溶液中的钙离子在内外浓度梯度作用下, 经扩散传输至外部环境中, 引起孔溶液中钙离子浓度的降低, 骨架中的固体钙化合物溶解, 从而导致材料的孔隙率增加, 进一步加大了材料的渗透性, 加速了钙溶出过程, 最终导致材料强度等力学性能下降^[3]。

国内外学者在水泥基材料钙溶蚀方面做了大量研究工作, Gérard 等^[4]基于水泥净浆孔溶液中钙离子与固相产物之间的热动力学平衡关系建立了钙溶蚀模型, 并利用已有试验数据验证了模型的合理性。Mainguy 等^[5]研究了水泥基材料溶蚀深度与钙溶蚀量之间的变化关系, 根据固液钙之间的化学平衡关系, 提出了以固相钙为传输控制参量的传输模型。Berner^[6]利用水泥基材料钙溶蚀过程中固相钙溶解与液相钙扩散之间的平衡关系, 给出了钙溶蚀过程中的固液平衡曲线。方坤河等^[7-8]研究了混凝土的渗透溶蚀特性, 并对渗透溶蚀过程中钙离子迁移过程进行了数值模拟。Wan 等^[9]建立了 6 mol/L 硝酸铵溶液加速溶蚀条件下水泥净浆的钙溶蚀模型, 并利用试验测试结果对模型进行了分析和验证。材料内部孔溶液中钙离子在内外钙离子浓度梯度作用下经表层扩散至外部环境, 因而表层离子交换条件对整个溶蚀进程影响很大, 但相关研究中尚未涉及表层离子交换速率问题。本文基于 Fick 定律和质量守恒定律, 利用水泥基材料中固体钙含量和孔溶液钙离子浓度之间的化学平衡关系, 并考虑边界离子交换作用, 建立了环境水侵蚀下水泥净浆的钙溶蚀模型, 利用有限差分法对模型进行了数值求解, 对模拟结果进行了试验验证, 在此基础上对软水浸泡下的水泥净浆试件钙溶蚀过程进行了数值模拟。

收稿日期: 2016-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51378262, 51078186); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20141396)

作者简介: 马 强(1992—), 男, 河南林州人, 硕士研究生, 主要从事混凝土材料与结构研究。

E-mail: 312maqiang@sina.com 通信作者: 左晓宝(E-mail: xbzuo@sina.com)

1 模型建立

1.1 钙离子传输方程

环境水中水泥净浆的钙溶蚀过程涉及固体钙的溶解和孔溶液中钙离子的扩散传输。由于静水条件下孔溶液中钙离子扩散速率远小于固体钙的溶解速率,本文忽略固体钙溶解对钙溶蚀进程的影响,认为孔溶液中钙离子浓度与CH(氢氧化钙)及CSH凝胶等固钙含量处于化学平衡状态,因此,静水条件下水泥净浆钙溶蚀进程主要由孔溶液中钙离子的扩散传输所控制。假定环境水中的水泥净浆处于饱水状态,根据Fick定律和质量守恒定律,且考虑边界上离子交换的Newton定律^[10],可建立饱水条件下硬化水泥净浆中钙离子的一维传输方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial(\varphi C + C_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\varphi D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \\ \text{初始条件: } C(x, 0) \Big|_{\Omega} = C_{\text{sat}} \\ \text{边界条件: } D_0 \frac{\partial C}{\partial x} = k(C - C_0) \Big|_{\Gamma} \end{cases} \quad (1)$$

式中: φ 为水泥净浆孔隙率; C 为孔溶液中钙离子浓度(mol/m^3); C_s 为水泥净浆中固体钙含量(mol/m^3); t 为溶蚀时间(s); x 为位置坐标(m); D 为钙离子在水泥净浆中的有效扩散系数(m^2/s),根据Garboczi和Bentz模型^[11]: $D = f(\varphi) D_0$, $f(\varphi)$ 为与材料微结构变化有关的函数^[12], D_0 为钙离子在纯水中的扩散系数,25℃时, $D_0 = 5.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$; C_{sat} 为孔溶液中钙离子初始饱和浓度(mol/m^3); k 为界面处钙离子传输速度(m/s); C_0 为环境水中钙离子浓度(mol/m^3)。

相关研究^[5,13]表明,钙溶蚀过程中水泥净浆内固钙含量 C_s 与孔溶液中钙离子浓度 C 处于热力学平衡状态,并满足以下关系:

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

式中: C_{CSH} , C_{CH} 分别为CSH凝胶相和氢氧化钙(CH)相含量(mol/m^3); x_1 为CSH凝胶快速溶蚀时孔溶液中钙离子浓度(mol/m^3); x_2 为CH完全溶解后CSH凝胶开始溶解时孔溶液中的钙离子浓度(mol/m^3)。

根据钙溶蚀所引起的初始固体钙含量 C_{s0} 和溶蚀过程中的固体钙含量 C_s 之差,可建立溶蚀过程中水泥净浆孔隙率与固体钙溶蚀量之间的关系^[9,14]:

$$\varphi = \varphi_0 + \mu_p (C_{s0} - C_s) \quad (3)$$

式中: φ_0 为初始孔隙率; μ_p 为固体钙的摩尔体积(mol/m^3)。

1.2 数值求解

式(1)~(3)为描述水环境下水泥净浆钙溶蚀过程的数学模型。为便于数值求解,将式(2)和(3)代入式(1),可得:

$$\left[\varphi + (1 - \mu_p C) \frac{\partial C_s}{\partial C} \right] \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\varphi D \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (4)$$

式(4)是一维非线性非齐次的偏微分方程,为了提高该方程数值计算的精度和稳定性,采用三层隐式Crank-Nicolson格式^[13]的有限差分法进行数值求解。

2.2 模型验证及误差分析

溶蚀试验采用的是 6 mol/L 氯化铵溶液加速溶蚀方法,模型中相关参数如表 1 所示。

表 1 钙溶蚀模型中的相关参数

Tab. 1 Calculation parameters in a calcium leaching model

参数	数值		备注	
	模型验证(加速)	参数分析(常规)		
构件及网格划分参数	试件厚度 L (mm)	2	10	-
	空间步长 h (mm)	0.02	0.1	-
	时间步长 Δt (d)	0.01	1	-
材料参数	水灰比 W/C	0.35/0.45/0.55	0.35	-
	CH 初始含量 C_{CH} (mol/m ³)	3 976	3 976	文献[12]
	CSH 凝胶初始含量 C_{CSH} (mol/m ³)	7 260	7 260	文献[12]
	孔溶液中的 Ca^{2+} 浓度 C_{satu} (mol/m ³)	886	22.15	文献[10]
	CSH 开始溶解时 Ca^{2+} 浓度 x_1 (mol/m ³)	80	2	文献[10]
	CSH 快速溶解时 Ca^{2+} 浓度 x_2 (mol/m ³)	765.83	19.15	文献[10]
环境参数	环境温度 T (°C)	25	25	室温
	环境水中初始 Ca^{2+} 浓度 U_w (mol/m ³)	0	0	恒定
	纯水中的 Ca^{2+} 扩散系数 D_0 (m ² /s)	5×10^{-10}	5×10^{-10}	文献[15]
	离子交换速率 k_v (m/s)	6×10^{-7}	6×10^{-7}	试验测得

2.2.1 孔隙率 孔隙率的试验值与模拟值对比如表 2 所示,模型中按式(24)计算薄片平均孔隙率:

$$\bar{\varphi}_a^k = \frac{1}{M+1} \sum_{j=1}^{M+1} \varphi_j^k \quad (24)$$

式中: $\bar{\varphi}_a^k$ 为溶蚀 k 时刻的平均孔隙率; φ_j^k 为溶蚀 k 时刻第 j 层孔隙率; M 为试件厚度的分层数。

由表 2 可见,水泥净浆内孔隙率模拟值和实测值的误差均在 10% 以内,且溶蚀后期,孔隙率模拟值为定值。由于钙溶蚀过程中,水泥净浆孔隙率的增加主要由固体氢氧化钙(CH)的溶解引起^[19],因此,计算机分析程序仅考虑了 CH 溶解产生的毛细孔对孔隙率的贡献。

表 2 水泥净浆试件孔隙率随溶蚀时间的变化

Tab. 2 Changes of porosity of cement paste specimen with leaching time

时间/d	水灰比 0.35 试件孔隙率			水灰比 0.45 试件孔隙率			水灰比 0.55 试件孔隙率		
	试验值	模拟值	误差/%	试验值	模拟值	误差/%	试验值	模拟值	误差/%
0	0.288	0.288	0	0.325	0.325	0	0.354	0.354	0
1	0.324	0.325	-0.16	0.365	0.381	-4.36	0.419	0.437	-4.26
3	0.354	0.364	-2.85	0.398	0.437	-9.68	0.432	0.469	-8.54
5	0.405	0.391	3.29	0.459	0.449	2.04	0.495	0.469	5.35
7	0.410	0.404	1.55	0.468	0.449	3.89	0.492	0.469	4.65
9	0.393	0.404	-2.76	0.466	0.449	3.53	0.491	0.469	4.50
12	0.390	0.404	-3.45	0.468	0.449	3.96	0.487	0.469	3.73
15	0.416	0.404	2.92	0.477	0.449	5.81	0.497	0.469	5.57

2.2.2 钙硅比 由于硬化水泥浆体溶解后生成的硅酸根离子含量低,硅的溶蚀程度也很低,因此,为方便计算,可忽略薄片硅元素的变化。按式(25)计算试件各时刻的平均钙硅比,钙硅比试验值与模拟值的结果对比如表 3 所示。

$$R_{ak} = \frac{1}{n_s(M+1)} \sum_{j=1}^{M+1} S_{jk} \quad (25)$$

式中: R_{ak} 为溶蚀 k 时刻试件的平均钙硅比; n_s 为硅元素初始浓度 (mol/m^3); S_{jk} 为溶蚀 k 时刻第 j 层的固钙含量 (mol/m^3)。

表3 水泥净浆试件钙硅比随溶蚀时间的变化

Tab. 3 Changes of Ca/Si of cement paste specimen with leaching time

时间/d	水灰比 0.35 的钙硅比			水灰比 0.45 的钙硅比			水灰比 0.55 的钙硅比		
	试验值	模拟值	误差/%	试验值	模拟值	误差/%	试验值	模拟值	误差/%
0	4.32	4.32	0	4.29	4.29	0	4.34	4.34	0
3	2.73	2.94	-7.69	2.26	2.40	-6.19	1.84	1.78	3.26
15	0.92	1.12	-21.74	0.59	0.71	-20.34	0.49	0.38	22.45

从表3可见,在溶蚀3 d时试验值和模拟值误差在8%以内,溶蚀15 d时误差在23%以内。后期误差相对较大的原因是,钙溶蚀过程中硅含量变化值虽然很小,但随着溶蚀时间的增加逐渐积累,而数值计算与分析时忽略了这一影响,因此钙硅比后期误差相对增大。综合表2和3的结果可知,钙硅比、孔隙率的试验值和模拟值基本一致,说明所建钙溶蚀模型能较好地模拟硬化水泥净浆薄片的钙溶蚀过程。

3 数值算例

3.1 模型参数

为弄清楚普通水环境下硬化水泥净浆的钙溶蚀规律,以置于纯净水中的水泥净浆薄板为例,分析环境水侵蚀下水泥净浆薄板的钙溶蚀过程。试件采用P·O 52.5硅酸盐水泥,矿物成分同2.1节原材料,模型中相关计算参数如表1所示。

3.2 结果分析

3.2.1 钙离子浓度时空分布 图1给出了水泥净浆薄板在不同深度处孔溶液钙离子浓度随溶蚀发展的时空变化。

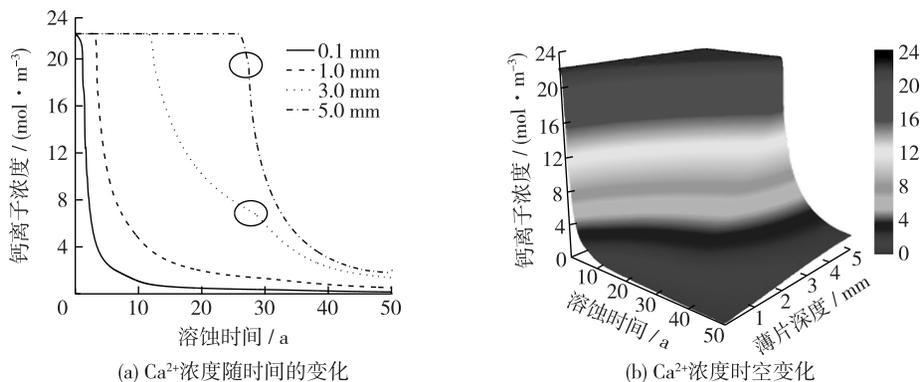


图1 试件孔溶液中 Ca^{2+} 浓度随时间和深度分布

Fig. 1 Time-depth variation of calcium ion concentration in pore solution of specimen

从图1(a)可见,在薄片的不同深度处,钙离子浓度开始下降时对应的溶蚀时间不同;且薄片各深度处钙离子浓度的下降速率也有所不同,在薄板边界层(0.1 mm)及表层(1 mm),钙离子浓度在溶蚀前期下降尤为明显;在薄板3 mm(中间层),钙离子浓度开始下降后,其下降速率先降低后出现一个突增点,之后继续下降至趋于稳定,而在薄板5 mm(内层)深度处则呈现与3 mm深度(中间层)大致相同的规律,但其突增点较早

出现且没有 3 mm 深度处的突增点明显。

3.2.2 固体钙含量的变化规律 CH 和 CSH 凝胶是水泥的主要水化产物,对水泥浆体性能起着决定作用。为分析水环境下水泥净浆的钙溶蚀规律,图 2 给出了薄板不同深度处 CH 和 CSH 凝胶含量随溶蚀时间的变化曲线。从图 2(a)可见,薄板各深度处 CH 含量随溶蚀时间的增加而减小,但不同深度处,CH 从开始溶蚀至完全溶蚀对应的时间不同,薄板深度为 0.1,1,3 和 5 mm 处,完全溶蚀时间分别为 420,208,653 和 936 d。从图 2(b)可见,CSH 凝胶含量在不同深度处发生下降的时刻也不同,且初始下降速率较大,其后随着溶蚀时间的增加而减小;当溶蚀一定时间后,CSH 凝胶含量的下降速率出现一个拐点,然后随溶蚀时间的增加而降低,并最终趋于稳定。这是因为,CSH 凝胶可溶性远小于 CH,CH 溶蚀进程远快于 CSH 凝胶的溶解进程,且钙溶蚀是一个由表及里的溶解过程,因此,各深度处 CSH 凝胶的初始溶解时间各不相同。拐点则表示孔溶液中钙离子浓度已降低到了 x_1 ,此时 CSH 凝胶溶解速度较快,而随着 CSH 凝胶含量的减少,钙离子浓度也逐渐降低,最终将趋于 0。图 3(a)给出了试件内固体钙(CH 和 CSH 凝胶)含量随溶蚀时间的变化规律,由于固体钙含量是 CH 和 CSH 凝胶含量之和,其变化规律与图 2 叠加后一致。图 3(b)给出了水泥净浆试件固体钙含量的时空变化规律。

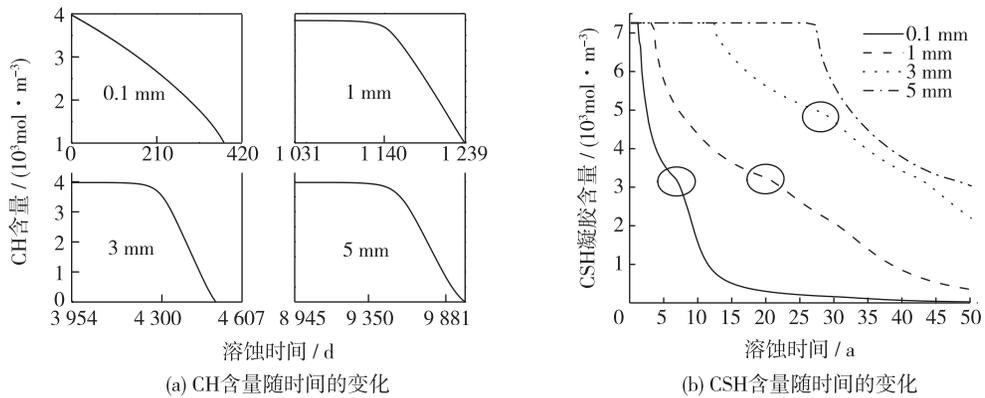


图 2 试件不同深度处 CH 含量和 CSH 凝胶含量随时间的变化
Fig. 2 Changes of CH and CSH content in specimen with leaching time

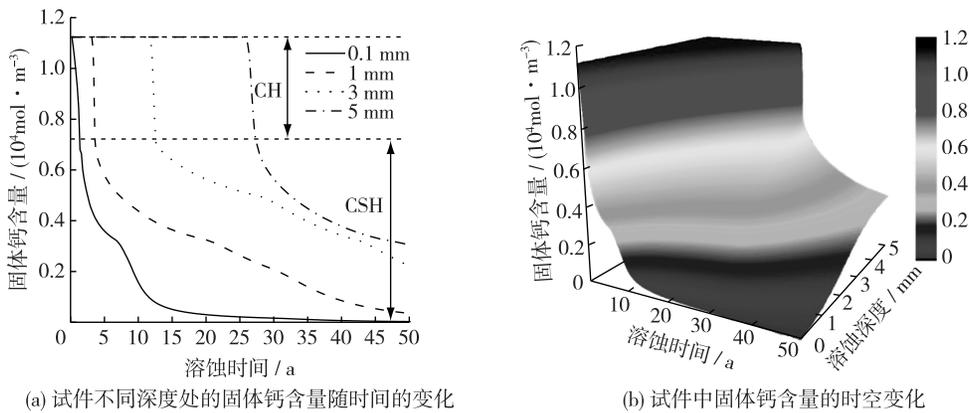


图 3 水泥净浆试件中固体钙含量随溶蚀时间的变化
Fig. 3 Time-depth variation of solid calcium content in cement paste specimen

3.2.3 孔隙率 图 4 给出了溶蚀过程中水泥净浆薄板试件在不同深度处的孔隙率随溶蚀时间的变化曲线。从图中可以看出,薄板截面各位置处孔隙率的初始增加速率很大,但相应的初始溶蚀时间不同,且深度越大,

初始溶蚀时间越晚;在 0.1 mm(边界层)深度处,溶蚀一定时间后出现 1 个明显拐点,后增加速率逐渐减小直至趋于稳定;在其他深度层,也呈现与边界层相似的规律,但随着深度的增加,拐点逐渐变得平缓。产生上述现象的原因是,水泥净浆薄板的钙溶蚀过程是由表及里进行的,深度越大,其开始溶蚀时间越长。溶蚀前期,由于 CH 的溶解速率较快,导致孔隙率增加也快,后期由于 CSH 凝胶的溶解速率相对较慢,故孔隙率的增加速率也较慢,当孔溶液中钙离子浓度达到了 x_2 值,CSH 凝胶溶解加快,导致孔隙率增加也较快。随着 CSH 凝胶含量的减小溶蚀速率逐渐变慢,孔隙率增加速率也变慢。因此,孔隙率变化主要与固体钙的溶蚀进程相关。

4 结 语

根据 Fick 定律和质量守恒定律,以及 Newton 边界条件,建立了环境水侵蚀下水泥净浆钙溶蚀计算模型,同时,开展了 6M NH_4Cl 溶液中水泥净浆薄片的加速溶蚀试验,以验证模型的合理性,并利用该模型模拟了环境水侵蚀下水泥净浆薄板的钙溶蚀过程,结果表明:

(1) 模型计算值与试验值基本一致,所建立的钙溶蚀数值计算模型能较好地模拟软水环境下水泥净浆的钙溶蚀过程,可用于进一步分析水环境下因钙溶蚀引起的混凝土等水泥基材料耐久性退化问题。

(2) 钙溶蚀过程中,硬化水泥净浆的孔隙率变化主要与固体钙的溶蚀进程相关。在溶蚀前期,水泥净浆薄片中的固体钙含量下降速率及孔隙率增长速率较快;CH 完全溶蚀后,水泥净浆固体钙溶蚀速率和孔隙率的增加速率逐渐减小。

参 考 文 献:

- [1] 孙伟. 现代结构混凝土耐久性评价与寿命预测[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2015. (SUN Wei. Durability evaluation and service life prediction of model concrete[M]. Beijing: China Architecture Building Press, 2015. (in Chinese))
- [2] 邢林生, 聂广明. 混凝土坝坝体溶蚀病害及治理[J]. 水力发电, 2003, 29(11): 60-63. (XING Linsheng, NIE Guangming. Corrosion and treatment of concrete dam body[J]. Hydroelectric Power, 2003, 29(11): 60-63. (in Chinese))
- [3] CHOI Y, YANG E. Effect of calcium leaching on the pore structure, strength, and chloride penetration resistance in concrete specimens[J]. Nuclear Engineering and Design, 2013, 259: 126-136.
- [4] GÉRARD B, BELLEGO C, BERNARD O. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments[J]. Materials & Structures, 2002, 35(10): 632-640.
- [5] MAINGUY M, TOGNAZZI C, TORRENTI J M, et al. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar[J]. Cement & Concrete Research, 2000, 30(1): 83-90.
- [6] BERNER U. Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment[J]. Waste Management, 1992, 12(2): 201-219.
- [7] 方坤河, 阮燕, 吴玲, 等. 混凝土的渗透溶蚀特性研究[J]. 水力发电学报, 2001(1): 31-39. (FANG Kunhe, RUAN Yan, WU Ling. A study of leakage dissolution characteristic of concrete[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2001(1): 31-39. (in Chinese))
- [8] 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, 25(4): 81-84. (LI Xinyu, FANG Kunhe. Permeability of hydraulic roller compacted concrete under soft water[J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2008, 25(4): 81-84. (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 and Building Materials, 2013, 40(3): 832-846.

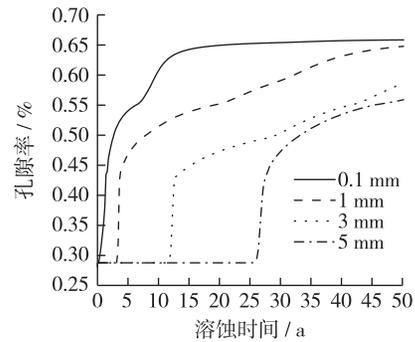


图 4 孔隙率随溶蚀时间的变化曲线

Fig. 4 Changes of porosity in specimen with leaching time

- [10] MAEKAWA K, ISHIDA T, KISHI T. Multi-scale modeling of structural concrete[M]. London: Spon Press, 2009.
- [11] GARBOCZI E, BENTZ D. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 2083-2092.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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, 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))
- [15] 徐树方, 高立, 张平文. 数值线性代数[M]. 北京: 北京大学出版社, 2000. (XUN Shufang, GAO Li, ZHANG Pingwen. Numerical linear algebra[M]. Beijing: Beijing University Press, 2000. (in Chinese))
- [16] YANG H, JIANG L, ZHANG Y, et al. Predicting the calcium leaching behavior of cement pastes in aggressive environments [J]. Construction and Building Materials, 2012, 29(4): 88-96.
- [17] CPC R. Absorption of water by immersion under vacuum[J]. Materials & Structures, 1984, 17(5): 391-394.
- [18] WAN K, LI L, SUN W. Solid-liquid equilibrium curve of calcium in 6 mol/L ammonium nitrate solution[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 53(11): 44-50.
- [19] JAINT J, NEITHALATH N. Physico-chemical changes in nano-silica and silica fume modified cement paste in response to leaching[J]. International Journal of Materials & Structural Integrity, 2009, 3(2): 114-133.

Numerical simulation of calcium leaching process of hardened cement paste under action of environmental water

MA Qiang, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan

(Department of Civil Engineering, School of Science, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The durability degradation caused by calcium leaching is very common in the hydraulic concrete structures. In order to understand the calcium leaching process of the cement paste under the attack of the environmental water, at first, a transport model for calcium ion in the cement paste slice specimen was established by utilization of Fick's laws, the mass conservation law, the solid-liquid equilibrium relationships between calcium ion concentration in pore solution and calcium content in the solid skeleton of cement paste, as well as the Newton law on the boundary of slice specimen immersed into the environmental water. And then, an accelerated calcium leaching experiment of cement paste slice specimens with different water-cement ratios immersed into 6M NH_4Cl solution was carried out to measure the Ca/Si and average porosity of the slice specimens at different leaching time, and the Ca/Si and average porosity calculated by the established model were further compared with that from the accelerated experiments to verify the proposed model. Finally, numerical simulations were performed to analyze the space-time changes of the calcium ion concentration in the pore solution, the solid calcium content in skeleton and the porosity in the cement paste slice specimen. Simulated results show that the results calculated by the model are essentially in agreement with the experimental results; in the early stages of the calcium leaching, the solid calcium content in the cement paste specimens decreases fast, and its porosity has also a rapid increase, but in the later period of leaching, the leaching speed of solid calcium and the increase rate of the porosity gradually decrease.

Key words: calcium leaching; cement paste; transport model; soft water attack; numerical simulation