

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2014.01.019

三轴应力作用下化学侵蚀对砂浆力学性能的影响

韩铁林¹, 陈蕴生¹, 师俊平¹, 马文涛²

(1. 西安理工大学 土木建筑工程学院; 岩土工程研究所, 西安 710048; 2. 宁夏大学 数学计算机学院, 银川 750021)

摘要:开展了不同水化学腐蚀下砂浆试样的常规三轴压缩试验,分析了溶液 pH 值、浓度及水化学成分对试样的腐蚀程度及微观结构的影响效应,探讨了砂浆试样的水化学腐蚀机理,并进一步对比分析了不同水化学作用对砂浆物理力学参数的影响规律。基于化学腐蚀后试样产生的次生孔隙率,建立了新的损伤参量来定量描述试样物理力学性质随水化学损伤的演化过程。

关键词:砂浆;水化学腐蚀;化学损伤变量;孔隙率

中图分类号: TU502.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-4764(2014)01-0125-05

Experimental Analysis on Mechanical Characteristic Effect of Mortar Specimen Subjected to Hydrochloric Damage Under the Triaxial Stress

Han Tielin¹, Chen Yunsheng¹, Shi Junping¹, Ma Wentao²

(1. School of Civil Engineering and Architecture; Institute of Rock and Soil Mechanics,

Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China;

2. School of Mathematics and Computer Science, Ningxia University, Yinchuan 750021, P. R. China)

Abstract: Triaxial compression tests of mortar specimens under various hydrochemical environments were carried out. The effects of the pH, concentration and composition of chemical solution on the corrosiveness and micro/meso structure of the mortar specimens were evaluated. The hydrochemical corrosion mechanisms of the mortar specimens were explored and the results revealed further influence of various hydrochemical actions on physical and mechanical parameters of the mortar specimens. A new damage parameter was proposed based on the mortar secondary porosity caused by chemical corrosion, which can quantify the evolution process of the physical & mechanical parameters of the mortar specimens during its hydrochemical damage.

Key words: mortar; hydrochemical corrosion; chemical damage parameter; porosity

人们在大兴土木的同时面临着严重的环境污染问题。由于广大地区的雨水、地下水等中带有各种侵蚀性离子,使得混凝土材料在服役期间,不仅受到外荷载的作用,还长期受到环境中复杂的化学腐蚀作用,这严重影响混凝土材料耐久性,再加上重建和维修所需要的费用巨大,从而引起了工程界人士的高度重视。因此,开展水化学作用下类砂岩材料物理力学特性的研究具有十分重要的意义。

近年来关于水化学溶液对混凝土的物理力学性质影响的研究已受到了研究者的重视,并取得许多成果^[1-11]。如 Fattuhi 等^[1]、Kong 等^[2]、Chandra^[3]和 Attiogbe 等^[4]使用不同配比的砂浆、混凝土和水泥浆体,将试样浸泡在不同浓度的酸性溶液中,利用 EDAX(扫描电子显微镜(SEM)或透射电子显微镜(TEM)上用的一种附属分析设备——能谱仪)、扫描电镜和 SEM 等微观检测技术,对受腐蚀的砂浆、

收稿日期:2013-09-18

基金项目:国家自然科学基金(51269024)

作者简介:韩铁林(1985-),男,博士生,主要从事岩石力学研究,(E-mail)s3050210133@163.com。

混凝土和水泥浆体的物质成分、结构及抗压强度的变化进行了详细分析,根据化学反应物成分的不同,提出了不同的反应模型,发现受酸腐蚀的过程是复杂的。郑楠^[5]开展了不同化学溶液、不同浓度、不同 pH 值的水化学环境对砂浆试样力学性能的试验研究,主要研究了不同水化学溶液腐蚀后砂浆试样的抗压强度和应力应变曲线的变化规律,并在实验结果的基础上,提出了水泥砂浆受盐酸腐蚀的强度计算模型。然而,有关化学作用对砂浆试样三轴试验力学特征的影响效应方面却鲜见。

笔者开展溶液 pH 值、浓度及化学成分对砂浆试样力学特性的试验研究,分析了化学腐蚀作用对砂浆微细观结构的影响效应,并对化学腐蚀机理进行了探讨。同时,基于孔隙率建立了损伤变量来定量描述砂浆试样的物理力学参数在化学腐蚀过程中的演化过程。

1 试验材料与方法

1.1 试验仪器及试样制备

试验仪器采用西安理工大学岩土所与长春朝阳试验仪器有限公司联合研制的 WDT-1500 多功能材料试验机,该试验机由轴向加载系统、围压加载系统、横向剪切系统、声波检测系统(采用中国科学院武汉岩土所 RSM-SY5 声波检测仪,包括声波检测分析仪、声波换能器)、计算机控制与量测系统 5 部分组成。最大轴向力为 1 500 kN,最大围压 80 MPa,轴向和径向变形测量范围分别为 0~10 mm 和 0~5 mm。

1.2 试样制备

试验采用灰:砂:水=1:2:0.5 的砂浆试样,水泥选用陕西秦岭 P. O 32.5,砂料选用西安产河砂,并对其水洗干净烘干处理,同时对砂粒粒径级配进行了严格的控制,目的是为了保证砂浆试件所用骨料的均匀性。所用砂粒骨料粒径级配重量比为 $\varphi_1(0.16\sim 0.315\text{ mm})$: $\varphi_2(0.315\sim 0.63\text{ mm})$: $\varphi_3(0.63\sim 1.25\text{ mm})$: $\varphi_4(1.25\sim 2.50\text{ mm})=5\%:30\%:40\%:25\%$,铸模一次成形,加工成 $\varphi 50\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 圆柱状,养护 24 h 脱模,然后在养护箱内(20℃,湿度 90%)养护 28 d 后,取出自然风干。试验前,采用中国科学院武汉岩土所 RSM-SY5 声波检测仪对试件进行声波波速测试,剔除差异比较大的试件,并依据纵波波速对砂浆试件进行分组,即 9 组,每组 12 个试件,总计 108 个试件。试验前将试件放在 105℃烘箱内烘 24 h,然后测定每块试件的原始重量及纵波速度,其密度介于 2.02~2.08 g/cm³ 之间,纵波速度变幅在 3 602~3 781 m/s,孔隙率范围

为 8.07%~9.59%,这说明试验所用的砂浆试样物理性质相对均匀。

1.3 化学溶液的配制

陕西省煤炭资源丰富,特别是陕北煤田的发现,以煤为原料的化学工业成为陕西省当前发展的重点,其中包括焦炭、兰炭、尿素等,这些化工行业在生产过程中产生大量的 SO₂、NO_x、CO_x、NH₃、H₂S 等污染物,而这些污染物在大气中转化为 MSO₄、MHCO₃、MNO₃、MCL 等,这些污染物随着降雨及地表径流直接与岩体接触,是岩石与水发生化学腐蚀的主要前体物。加之地下水实际是一种复杂的化学溶液,其成分随着时间和空间的变化而变化。大多数地下水含有的主要阳离子有:Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺等;阴离子主要有 SO₄²⁻、CL⁻、HCO₃⁻等,一般情况下,水中的 pH=5~8。要逐一研究或模拟这些污染物的作用,既不可能、也没有必要。综合考虑以上诸因素的影响,在模拟试验中,主要考虑 Na⁺、SO₄²⁻、HCO₃⁻离子对岩石的影响,并选择了 Na₂SO₄ 和 NaHCO₃ 两种溶液。又由于环境中水岩相互作用是一个长期而缓慢的过程,在试验过程中,为了在较短的时间尺度内观察到这种变化,以及排除一些因素的干扰,采用浓度较大、pH 值较小或较大的化学溶液来模拟。试验所配置化学溶液如表 1 所示。

表 1 化学溶液的配制

成分	浓度/(mol·L ⁻¹)	pH 值
Na ₂ SO ₄	0.01	1、3、7、9
NaHCO ₃	0.01	3
蒸馏水		7
Na ₂ SO ₄	0.1、0.5	3

采用抽真空法将烘干的试样强制饱和于如表 1 所示的溶液中,浸泡 60 d,容器为 15 L 的磨口试剂瓶(整个试验在密闭的条件下进行)。采用饱和浮力称重法测定不同时刻水泥砂浆试样的孔隙率。试验在室内条件下进行,在整个浸泡的过程中室温变化不大,因此可以忽略温度对试验的影响。每隔 4 d(刚开始 1 个月每隔 4 d 测一次,之后随着化学溶液中 H⁺ 的减少反应越来越少,测试的间隔变为隔 8 d 测一次)测试化学溶液的 pH 值、Ca²⁺ 及 Mg²⁺ 离子浓度。

2 试验结果及分析

2.1 水溶液 pH 值变化规律

从试验开始计时,分不同的时间段测量水化学溶液的 pH 值,得到各种环境下水化学溶液的 pH 值随时间的变化规律,如图 1 所示。

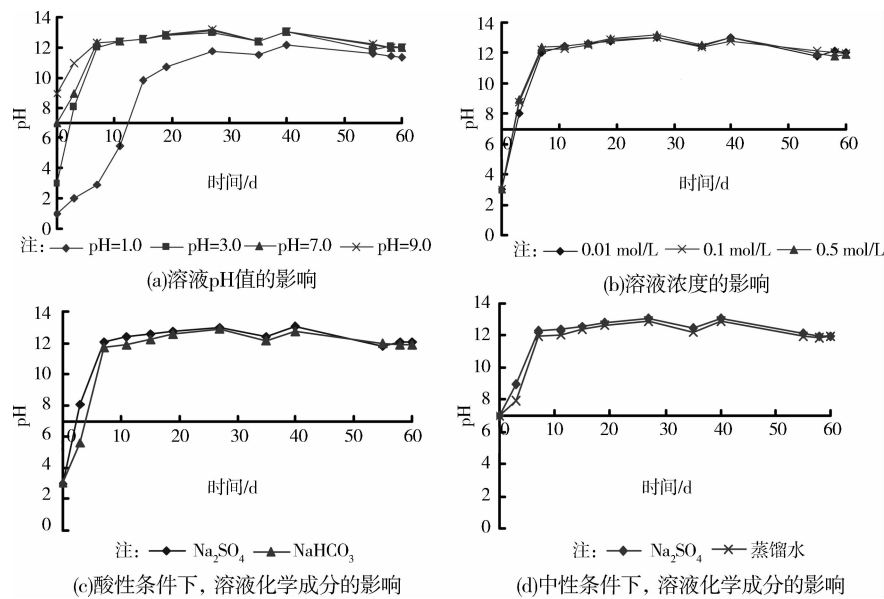


图 1 不同水化学溶液条件下, pH 值随时间变化关系

从图 1 可以看出:

1) 无论是哪种化学溶液,随着化学腐蚀时间的加长,其 pH 值均趋于碱性。这主要是由于试验所用的硅酸盐水泥在水解和水化反应的过程中生成了硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、铁铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)等矿物等矿物,前两者水化生成了水化硅酸钙和氢氧化钙,大量氢氧化钙的生成是水泥浆体呈现碱性的主要原因;另外水化产物水化铝酸钙等也呈碱性。

2) 在水化学腐蚀的初期(前 10 d),各种条件下的水化学溶液 pH 值变化比较显著,随后溶液 pH 值变化幅度逐渐变小并趋于稳定。这说明在封闭的系统内水化学溶液对砂浆试样的腐蚀作用具有时间效应,随着时间的增加,水化学腐蚀作用逐渐减弱并稳定。

3) 强酸性、弱酸性环境条件下,水化学溶液 pH 值变化幅度较大;而弱碱性环境条件下,水化学溶液 pH 值变化幅度较小。说明酸性环境条件下的水化学溶液对砂浆腐蚀作用较强,而碱性条件下则相对较弱。

4) 在其他条件相同的情况下,不同浓度条件下化学溶液的 pH 变化趋势基本一致,水化学溶液浓度对砂浆的影响主要体现在水化学腐蚀的初期(前 10 d),浓度越大,pH 值的变化幅度越大。

5) 试验分别研究了弱酸性、中性条件下化学溶液离子成分的影响。从图 1(c)和图 1(d)可知,在其他条件相同的情况下,不同化学溶液成分条件下溶液的 pH 变化趋势与 pH 影响下及浓度影响下的趋

势基本一致,化学溶液的 pH 值随着腐蚀时间均趋于碱性。

2.2 砂浆试样孔隙率及纵波波速变化规律

在不同水化学溶液腐蚀的过程中,砂浆试样的孔隙率和纵波波速的变化情况详见图 2 和图 3。定义反映状态的物理量——孔隙变化率 a 及其波速变化率 b ,即:

$$a = \frac{\varphi_{i1} - \varphi_{i0}}{\varphi_{i0}} \times 100\% \quad (1)$$

$$b = \frac{\nu_{i1} - \nu_{i0}}{\nu_{i0}} \times 100\%$$

式中: φ_{i0} 、 ν_{i0} 和 φ_{i1} 、 ν_{i1} 分别为第 i 块试样腐蚀前后的孔隙率及其纵波波速。

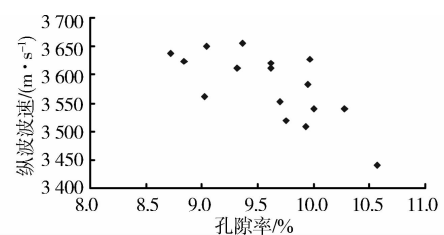
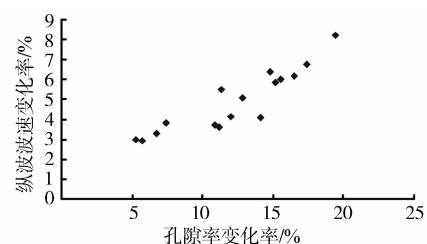


图 2 试样腐蚀后的孔隙率与纵波波速关系

图 3 试样腐蚀后的 a 与 b 关系

试验结果表明:无论是在不同 pH 值、不同浓度及化学成分化学溶液条件下,砂浆试样的孔隙率变化率和纵波波速变化率均随着化学腐蚀时间的加长而增大,砂浆试样的孔隙率随着腐蚀时间的加长而增大,而其纵波波速随着化学腐蚀时间的加长而减小。

从图 2 和图 3 中可以看出:随着砂浆试样的孔隙率的增大,其纵波波速随着降低;而试样孔隙率的变化率与其纵波波速变化率之间的一致性比较明显。这说明可以用试样纵波波速的变化来反映其内部孔隙率的变化,也证明了试验所得数据合理可靠。

2.3 常规三轴试验结果

在不同水化学溶液腐蚀的过程中,砂浆试样的三轴压缩试验结果详见表 2。试验结果表明,在相

同围压条件下,自然状态下砂浆试样的力学参数均大于任何饱水条件下的力学参数;经化学腐蚀后砂浆试样的力学参数均呈现出不同程度降低。相同条件下,试样粘聚力的降低程度大于内摩擦角。

在其他条件相同的条件下:1)考虑溶液 pH 值的影响,随着溶液酸性的增强,砂浆试样的力学参数降低程度越明显;2)考虑溶液浓度的影响,随着浓度的增大,水泥砂浆试样的力学参数的劣化程度越大;3)考虑溶液化学成分的影响,中性环境对水泥砂浆试样也有一定的腐蚀作用,主要表现为溶蚀作用,并且,在其他条件相同的情况下 Na_2SO_4 溶液条件下试样的力学参数降低程度较纯蒸馏水大一些。酸性条件下, Na_2SO_4 溶液对砂浆试样的腐蚀程度比 NaHCO_3 溶液强。

表 2 不同水化学条件下砂浆试样的三轴压缩试验结果

试样状态	水化学环境	pH 值	浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	围压/MPa					粘聚力 c / MPa	内摩擦角 φ /($^\circ$)
				0	5	10	15	20		
天然状态				38.20	57.01	66.85	74.07	99.46	11.53	35.75
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	1	0.01	18.63	40.12	51.87	59.66	69.77	6.81	32.26
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	3	0.01	27.15	45.77	59.51	67.77	74.11	8.52	32.69
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	7	0.01	29.13	51.87	60.42	68.56	75.01	9.48	32.86
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	9	0.01	30.87	53.03	62.80	70.96	75.11	10.07	32.92
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	3	0.10	25.33	43.98	57.76	66.90	72.11	8.26	32.53
饱水(浸泡 60 d)	Na_2SO_4 溶液	3	0.50	24.61	42.07	55.90	65.20	71.09	7.43	32.38
饱水(浸泡 60 d)	NaHCO_3 溶液	3	0.01	28.99	53.34	61.45	68.96	73.09	9.15	32.75
饱水(浸泡 60 d)	蒸馏水	7		32.86	54.46	61.55	69.02	76.61	10.77	34.68

3 化学腐蚀下的损伤变量机制分析

3.1 损伤变量

基于孔隙率的损伤变量^[6-7]

$$D = \frac{\varphi_i - \varphi_{i0}}{1 - \varphi_{i0}} = 1 - \frac{1 - \varphi_i}{1 - \varphi_{i0}} \quad (2)$$

式中: φ_{i0} 为第 i 块砂浆试样腐蚀前的孔隙率; φ_i 为第 i 块砂浆试样腐蚀 t d 后的孔隙率。

水化学腐蚀作用引起岩石微细观结构发生变化:即岩石的孔隙率增大,依孔隙率的变化为基准建立损伤变量,可以反映岩石微细观结构被水化学溶液腐蚀的程度。

3.2 水化学损伤对砂浆试样物理力学参数的影响

化学腐蚀后试样的微细观结构及其矿物组成均发生了不同程度的改变,引起试样不同程度的化学损伤,在宏观上表现为试样物理力学参数出现不同

程度的劣化。对浸泡 60 d 砂浆试样物理力学参数与损伤变量之间的关系进行研究,如图 4~7 所示。

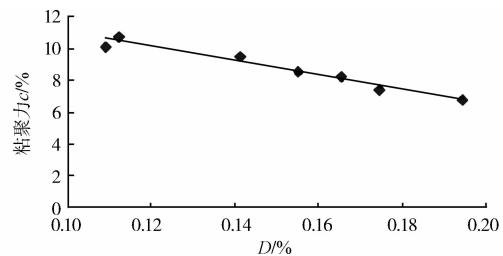


图 4 砂浆试样的粘聚力与 D 关系

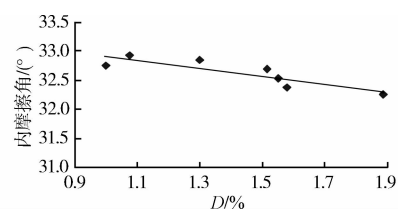
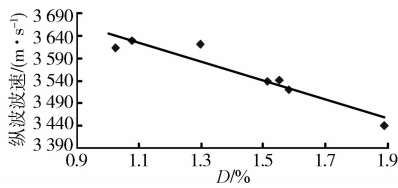
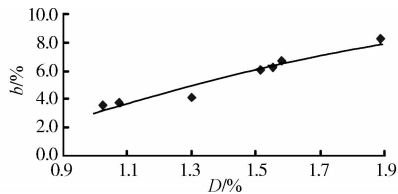


图 5 砂浆试样的内摩擦角与 D 关系

图 6 砂岩试样的纵波波速与 D 关系图 7 砂岩试样的 b 与 D 关系

对图 4~7 进行回归分析后得到:

$$\left. \begin{aligned} c &= 18.523e^{-5.0582D} \quad R^2 = 0.9497 \\ \varphi &= -7.9335D + 33.823 \quad R^2 = 0.9437 \\ b &= 7.3849 \ln D + 19.844 \quad R^2 = 0.9707 \\ v_p &= -1569D + 3792.9 \quad R^2 = 0.9707 \end{aligned} \right\} (3)$$

从式(3)中可以看出,砂浆试样的粘聚力、内摩擦角、腐蚀后的纵波波速都随着损伤变量的增大而呈现出减小的趋势,而纵波波速变化率随着损伤变量的增大而增大。进一步说明了水化学环境的侵蚀作用随着时间的加长,其累积效应会导致宏观上砂浆试样的物理力学参数均出现减小。

4 结论

1) 无论是哪种化学溶液,随着化学腐蚀时间的加长,其 pH 值均趋于碱性;砂浆试样的孔隙变化率和纵波波速变化率均有所增大,并且具有明显的时间阶段性。

2) 不同化学成分的化学溶液对砂浆试样的腐蚀程度各不相同。酸性条件下, Na_2SO_4 溶液对砂浆试样的腐蚀程度要比 NaHCO_3 溶液大;中性环境对试样也有一定的腐蚀作用。与纯净的蒸馏水相比, Na_2SO_4 溶液对砂浆试样的腐蚀作用要强一些。

3) 试样的物理化学性质与其力学参数之间有着密切的联系,即砂浆试样的孔隙率变化率或纵波波速变化率、或溶液中溶出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度越大,其力学参数的劣化程度越大。因此,可以用化学腐蚀后砂浆试样所产生的次生孔隙率来定量的描述砂浆化学腐蚀的程度,基于其可以定义损伤参量。

4) 试样腐蚀后试样的粘聚力与损伤参量呈指数关系;其内摩擦角、纵波波速与损伤参量符合线性关系;其纵波波速变化率与损伤参量符合对数函数关系。

参考文献:

- [1] Fattuhi N I, Hughes B P. The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack [J]. Cement Concret Research, 1988, 18: 545-553.
- [2] Kong L H, James G. Concrete deterioration due to acid precipitation [J]. ACI materials Journal, 1987, 84: 110-116.
- [3] Chandra S. Hydrochloric acid attack on cement mortar analytical study [J]. Cement Concret Research, 1988, 18: 193-203.
- [4] Attiogbe K, Rizkalla S H. Response of concrete to sulfuric acid attack [J]. ACI Materials Journal, 1988, 85: 481-488.
- [5] 郑楠. 环境侵蚀下水泥砂浆力学性能的试验研究[D]. 沈阳:沈阳工业大学, 2008.
- [6] 李鹏, 刘建, 李国和, 等. 水化学作用对砂岩抗剪强度特性影响效应研究[J]. 岩土力学, 2011, 32(2): 380-387. Li P, Liu J, Li G H, et al. Experimental study for shear strength characteristics of sandstone under water-rock interaction effects [J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, 32(2): 380-387.
- [7] 余天庆, 钱济成. 损伤理论及其应用[M]. 北京:国防工业出版社, 1993.
- [8] 霍润科. 酸性环境下砂浆、砂岩材料的受酸腐蚀过程及其基本特性劣化规律的试验研究[D]. 西安:西安理工大学, 2006.
- [9] 翟运琼. 腐蚀混凝土单轴受压本构模型及其在混凝土构件力学性能分析中的应用[D]. 重庆:重庆大学, 2005.
- [10] Zivica V, Adolf B. Acidic attack of cement based materials-a review [J]. Construction and Building Materials, 2001, 15(8): 331-340.
- [11] 霍润科, 李宁, 张浩博. 酸性环境下类砂岩材料物理力学性质的试验研究[J]. 岩土力学, 2006, 27(9): 1541-1544. Huo R K, Li N, Zhang H B. Experimental study on physical characteristics of mortar subjected to hydrochloric acid attack [J]. Rock and Soil Mechanics, 2006, 27(9): 1541-1544.

(编辑 胡英奎)