

DOI: 10.11779/CJGE201607011

脆性孔隙介质内的结晶应力

琚晓冬¹, 冯文娟¹, 张玉军², 赵洪波¹

(1. 河南理工大学土木工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 中国科学院武汉岩土力学研究所, 湖北 武汉 430071)

摘要: 盐、水在岩石类脆性介质孔隙内结晶并对壁面产生的结晶压力作用是宏观上介质风化、冻融破坏形成的重要因素之一。将真实介质内的孔隙系统简化为各自相互贯通的理想球体、圆柱体、椭圆柱体及椭球体, 并结合孔隙数量(体积)与孔径间的数学统计分布关系, 提出了4种非均匀孔隙系统模型。在此基础上结合准平衡状态下非均匀孔隙系统的结晶规律、理想形态孔隙结晶压力理论及孔隙结晶应力的均化算法, 推导了结晶过程中这四类模型的宏观“均化应力”计算方法和公式。以非均匀球状孔隙系统内NaCl结晶为例, 探讨了宏观三向“均化应力”随结晶入侵半径(对应于孔隙溶液浓度)变化的发展演化规律。

关键词: 脆性孔隙介质; 孔隙系统; 结晶压力; 均化应力

中图分类号: TU45 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2016)07-1246-08

作者简介: 琚晓冬(1979-), 男, 博士, 主要从事岩土工程方面的教学和科研工作。E-mail:juxiaodong@hpu.edu.cn。

Crystallization stresses in brittle porous media

JU Xiao-dong¹, FENG Wen-juan¹, ZHANG Yu-jun², ZHAO Hong-bo¹

(1. Civil Engineering School, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: The pore wall stress from crystallization of salts or water in rock materials is an important factor to induce weathering and freeze-thaw damage. The pore system of authentic materials is generalized into four kinds of interpenetrating independently ideal shapes as sphere, cylinder, ellipsoid and elliptic-cylinder. Then four types of heterogeneous pore system models are proposed based on the statistical distribution of quantity/volume of pores to their radii. Associated with the crystallization law of heterogeneous pore system, the theory of ideal shape pore crystallization stress and the average algorithm of crystallization stresses, the computing method and formulas for macro-level “average stress” derived from micro-level pore wall stresses of these four models are proposed. Finally, based on the crystallization progress of sodium chloride in heterogeneous spherical pore system, the evolution of macro-level triaxial “average stress” with invasion radius (corresponding to solution concentration of pore system) is discussed.

Key words: brittle porous medium; pore system; crystallization pressure; average stress

0 引言

诸如岩石、混凝土及黏土砖等力学性质表现为脆性的天然与人工材料, 受物质组成、生成条件、后期地质作用、自然及人类工程活动等因素影响, 在其内形成了形态各异、结构复杂的孔隙系统。在自然环境中, 这些孔隙会吸收来自周围及自身化学反应所产生的水和盐分, 并在孔隙内部形成溶质溶液。在适宜条件下, 水、盐会在孔隙内部生成结晶晶体, 在两者接触后晶体的进一步生长会对孔隙内壁产生压力作用。这种生长趋势越强烈, 压力越大, 其在宏观层面上表现出的三向拉力作用也就越大, 当其大于孔隙介质的表观强度后, 宏观的结晶破坏效应就会产生。

需要特别说明的是对于黏土、砂土等松软孔隙介

质, 在较小的结晶力作用下宏观形体就会发生较大变形, 从而使整个孔隙结构系统产生剧烈改变, 导致结晶应力的“均化”过程异常复杂而无法进行数学求解。因而这里仅对能够在较大结晶压力作用下基本保持孔隙结构不发生大的弹塑性变形的天然与人工介质进行研究。

国外学者很早就注意到了这一问题, 并对其破坏形式和机理进行了广泛的理论探讨和试验研究^[1-4]。Scherer在研究圆柱及圆球状孔隙结晶的基础上, 结合

基金项目: 国家自然科学基金项目(51379201); 河南省高校科技创新团队支持计划资助项目(15IRTSTHN029); 河南省高校重点科研项目(15A560023); 河南理工大学博士基金项目(72103/001/096)

收稿日期: 2015-07-06

厚壁圆筒、空心球体内部受压的弹性理论解, 提出了孔隙内晶体结晶在理想模型壁内所产生应力大小及分布的理论计算公式^[5-6]; 此外在文献[6]中, Scherer 还对结晶引起孔隙介质内初始裂纹进一步扩展的力学机制进行了讨论; Zuber 等根据不同孔径的孔隙体积比率提出了平均孔隙结晶压力的计算办法^[7]; Coussy 等通过将介质冻结过程中冰、水、气的体积比分别与其内结晶压力、水、气压强乘积相加的方法来考虑非饱和孔隙系统内水结晶对孔隙介质产生的力学作用大小^[8-12]; Theoulakis 等则通过对比孔隙介质变形过程中吸收能量的能力与其孔隙系统内盐分结晶释放能量的大小来探讨孔隙介质是否会发生拉裂破坏^[13]。而在国内很少有学者注意到孔隙溶质的结晶破坏问题, 同时也极少有人从微观结晶学的角度对孔隙水结晶即冻融问题进行研究。

总体上, 当前对结晶应力的讨论大都局限于微观层面的单孔受力问题, 而将宏观孔隙材料的结晶开裂效应简化为基于单孔的厚壁圆筒或空心球内部受力破坏问题, 或进一步延伸为结晶引起的初始裂缝开裂问题。此类研究方法在判断孔隙材料是否发生结晶破坏时需获得材料基质的力学性质及初始裂纹的形态特征参数, 而这在实际中很难实现。如果能够将材料孔隙系统在结晶过程中的单孔结晶压力通过某种统计算法转化为作用于孔隙介质的宏观力, 那么就可以直接将其与介质宏观力学性质进行对比, 从而判断其是否发生破坏。本文正是基于这一思路对微观孔隙结晶压力至宏观“均化应力”的转换算法进行研究。

对真实孔隙系统进行数学描述是开展其内结晶力理论研究的前提, 然而天然或人工孔隙介质内的孔隙形态和结构异常复杂, 无法直接用常规形体进行准确描述。为简单起见, 当前的相关研究通常假定其为圆球或圆柱体^[14-18], 在此基础上, 笔者将其推广至服从某种分布函数的圆球、圆柱、椭圆球及椭圆柱体, 且认为各孔隙间相互贯通并形成统一的非均匀孔隙系统^[20], 在缓慢结晶的准平衡状态下, 孔隙系统内环境(孔隙水温度、溶液浓度)能够随结晶过程不断进行调整, 并维持处处相同。

1 孔隙系统内的结晶

这里以孔隙内溶质结晶为例来讨论结晶力的形成和变化问题。一般条件下, 当溶液浓度大于饱和浓度时, 溶质就会结晶析出同时降低溶液浓度, 并使其最终稳定于晶-液平衡的饱和状态。而微观孔隙内的结晶过程则大不相同, 主要表现在两个方面: ①溶液中的盐晶微粒受晶-液表面能影响, 只有在一定过饱和度溶

液中才能与之保持平衡; ②当晶体达到孔隙尺寸后, 孔隙壁会对晶体施加压力作用以限制其继续生长。在超高浓度条件下, 两者间的相互作用会使其中一方发生屈服或破坏, 而这种破坏通常会发生在孔隙介质内, 由此晶体将获得进一步生长的空间。

对于界面能大小各向相等的理想微晶而言, 在平衡状态下, 溶液浓度与晶体几何参数之间满足^[19]:

$$\gamma_{\text{CL}} \cdot \kappa_{\text{CL}} = \frac{R_g T}{V_c} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (1)$$

式中 γ_{CL} 为晶/液界面自由能, κ_{CL} 为微晶表面曲率, 对于球状晶体而言其大小等于 $2/r$, r 为球晶半径; R_g 为理想气体常数; T 为结晶时的绝对温度; V_c 为理想晶体的摩尔体积; C 为平衡状态下溶液中存在微晶时的浓度; C_0 为一般条件下 0℃ 时的饱和浓度; C/C_0 定义为溶液的超饱和度。

式(1)表明晶体粒径越小, 晶/液界面能影响越显著, 维持溶液与其内的微晶平衡所需浓度(超饱和度)越高, 反之亦然; 而对于宏观大晶体而言, 由于其表面曲率极小, 在其生长过程中可不考虑晶/液界面自由能的影响。

而当微晶受到来自孔隙壁的压力作用 p 时, 平衡状态下等式成立^[20]:

$$p + \gamma_{\text{CL}} \cdot \kappa_{\text{CL}} = \frac{R_g T}{V_c} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (2)$$

该式表明外界压力与晶/液界面能作用效果一致, 其存在实际上对孔隙微晶的生长起抑制作用。

对于由众多大小不等、相互贯通的孔隙组成的系统而言, 其内部整体结晶进程及结晶力形成过程较为复杂。图 1 演示了非均匀球形孔隙系统中的相邻两孔内准平衡状态下晶体的生长和溶解过程。图 1(a)显示在孔隙系统内溶液达到某一超饱和状态, 大小不同的两个孔隙内分别独立了生成两粒径相同的微晶, 晶体粒径与溶液浓度满足式(1); 随着晶体微粒的生长, 溶液溶质被进一步消耗, 浓度不断降低, 当晶体尺寸接近孔壁时, 由于晶体与孔壁大多并不亲润, 因而两者间并不直接联接而通常会存在厚度为 δ 的溶液薄膜, 同时薄膜中溶质的存在为晶体的进一步生长提供了物质支持, 并在适宜条件下对孔隙壁形成压力作用^[19]; 如图 1(b)所示, 随着微晶的生长, 在小孔隙内, 晶体首先达到“饱和”状态。若其继续生长则会受到来自孔隙壁面的压力作用, 这一结晶、受力状态可通过式(2)进行描述。而在相同条件下, 大孔隙内的晶体则可继续生长而不受限制, 随后溶液浓度进一步降低; 当其低至不能再支持右侧晶体存在时, 小晶体便开始溶解, 所释放溶质则通过孔隙间浓度平衡过

程迁移至大孔隙内，并进一步支持左侧大晶体的生长。在小晶体溶解过程中，其体积越小，表面能就越高，溶解速度也就越快，并最终导致小孔隙晶体完全溶解，并将其组成溶质转移至邻近大晶体上，如图 1 (d) 所示。

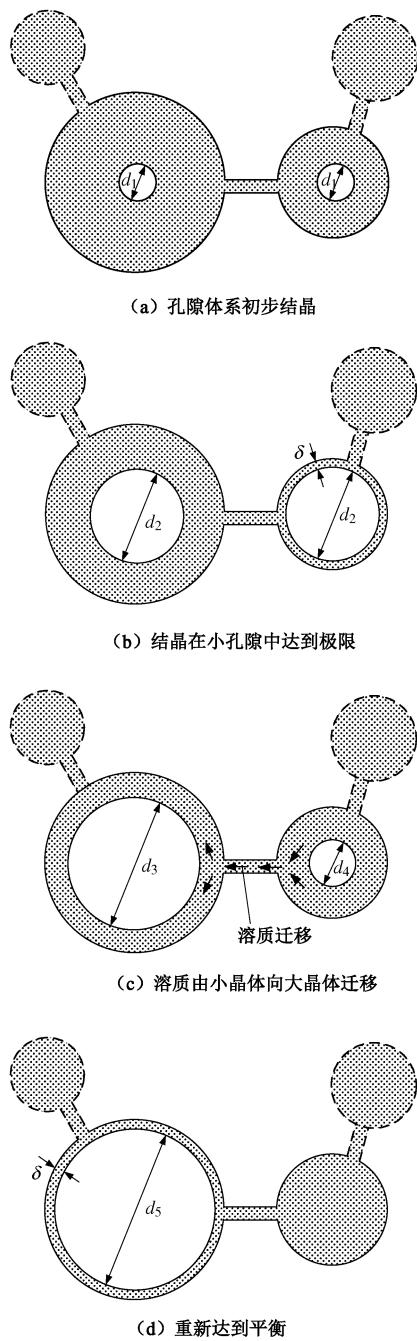


图 1 孔隙系统内晶体平衡结晶过程

Fig. 1 Schematic diagram of crystallization in pore system under equilibrium

对整体非均匀孔隙系统而言，缓慢的准平衡状态结晶过程会使得其内溶质有足够的时间进行迁移，因而其内部结晶总是在较大孔隙内首先完成，随后逐次进入中、小孔隙。在此晶体逐步生长进入小孔隙的过

程中所需溶液浓度会越来越高。在先前已结晶“饱和”的大孔隙内，由式(2)可知晶体与孔壁间相互作用力也会越来越大，对于球形孔隙，如图 2 所示，大晶体所受压力大小为

$$p = 2\kappa_{\text{CL}} \left(\frac{1}{r-\delta} - \frac{1}{R-\delta} \right) \quad (3)$$

式中 p 为大孔隙壁与其内晶体间相互作用力； r 为当前超饱和度条件下晶体所能进入的最小孔隙半径，其中 $r-\delta$ 为其内晶体半径； $R-\delta$ 为前期生成的大晶体半径，其所在的孔隙半径为 R 。式(3)可由相同浓度条件下小晶体所满足的式(1)与大晶体所满足的式(2)相减得到。

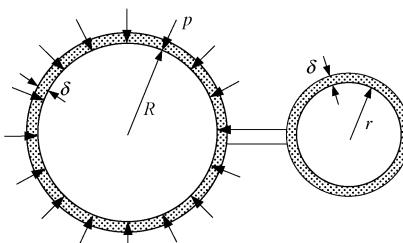


图 2 大晶体受力示意图

Fig. 2 Schematic diagram for stresses on larger crystal

2 孔隙介质模型及“均化应力”

上述晶体压力为孔隙系统内的单孔受力问题，无法直接用于评价孔隙介质的整体受力状况。借助数学统计、平均手段将作用于单孔的压力“均化”至整个孔隙材料上，进而与介质宏观力学性质进行比对，以判定当前结晶状态对孔隙材料的影响。在理论和试验研究中，考虑到岩石类材料内孔隙数量极其庞大，可认为其在整个体积内均分布。因而可按体积比率对作用于不同孔隙大小不等的内壁压力（晶体压力）进行求和，得到宏观层面上作用于整个孔隙介质的“均化应力”，如下式所示：

$$P = \sum_r^{r_{\max}} \left(\frac{V_i}{V} \cdot p_i \right) \quad (4)$$

式中 P 为由孔隙结晶引起的表观三向拉应力； r 为当前浓度条件下，平衡状态时晶体所能进入的最小孔隙半径，其内生成“饱和”晶体半径为 $r-\delta$ ； r_{\max} 为孔隙介质内最大孔隙半径； V_i 为孔隙系统内所有半径为 r_i 的孔隙体积之和，其中 $r < r_i < r_{\max}$ ； V 为孔隙介质总体积；而 p_i 为半径为 r_i 孔隙内的平均结晶压力。

事实上天然与人工孔隙介质内孔隙数量、几何形态极其庞杂，在理论研究中通常认为孔隙的总体积(体积率)或数量(数量比值)等群体参数是孔隙某形态参数的分布函数，且两者间服从某种统计分布规律。这种描述介质孔隙结构特征的数学模型可通过压汞

法、氮气吸附法等试验得到。

JU 等^[18]、杨永明等^[20]通过 CT 扫描试验对中国红砂岩建立了孔隙数-孔径的指数统计分布关系模型, 具体形式如下:

$$f(r) = C \cdot \exp\left(-\frac{r}{D}\right) + E \quad , \quad (5)$$

式中, C , D , E 为红砂岩的统计参数, 可通过 CT 扫描试验结合数值统计计算得到。在式(5)中, 当 $f(r)$ 取零时^[21], r 为最大孔隙半径, 即

$$r_{\max} = -D \cdot \ln\left(-\frac{E}{C}\right) \quad . \quad (6)$$

本文将复杂的孔隙形态简化为球形、圆柱形、椭球形及椭圆柱形 4 种, 为简单起见, 仅考虑由其中某一种理想形体组成的孔隙系统, 以 JU 等、杨永明等提出的孔隙数-孔径的指数分布函数为基础, 提出了 4 种非均匀的孔隙系统模型, 并对其在结晶过程中所产生的“均化应力”计算方法和公式进行了理论推导。

2.1 非均匀球状、圆柱状孔隙模型

假设孔隙系统由孔隙数-半径呈指数分布的非均匀球或圆柱孔隙组成, 各孔隙间相互连通, 在结晶过程中溶质能够随浓度变化而在整个孔隙系统内各处无障碍迁移, 并达到平衡。

设孔隙介质总体积为 V , 孔隙率为 n , 孔隙总体积为 V_v , 母质体积为 V_s , 介质内孔隙球体总数为 N , 半径为 r 的孔隙数为 N_r 。则有

$$V_v = n \cdot V = \sum_{r=0}^{r_{\max}} N_r \cdot V_r \quad . \quad (7)$$

等式两边分别除以孔隙总数 N 后, 式(7)变为

$$\frac{n \cdot V}{N} = \sum_{r=0}^{r_{\max}} \frac{N_r}{N} \cdot V_r = \int_0^{r_{\max}} f(r) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 dr \quad . \quad (8)$$

因而, 体积为 V 的介质内孔隙总数可表达为

$$N = \frac{3n \cdot V}{4\pi \int_0^{r_{\max}} f(r) r^3 dr} \quad . \quad (9)$$

当孔隙系统内较大孔隙结晶“饱和”, 结晶进入系统中更小孔隙, 在平衡状态下, 直径为 r 的较大孔隙内晶体与孔隙壁间的相互作用力为

$$p(r) = 2\gamma_{\text{CL}} \cdot \left(\frac{1}{\tilde{r} - \delta} - \frac{1}{r - \delta} \right) \quad , \quad (10)$$

式中, $\tilde{r} - \delta$ 为当前浓度条件下, 孔隙系统中最小晶体半径, 其所对应曲率为此结晶状态下的关键曲率, δ 为晶体与孔隙壁间液体薄膜厚度。

根据孔隙体积比率“均化”机制, 在平衡状态下, 孔隙介质内“均化应力”为

$$P(\tilde{r}) = \int_{\tilde{r}}^{r_{\max}} \frac{f(r) dr \cdot N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V} \cdot p(r)$$

$$= \int_{\tilde{r}}^{r_{\max}} \frac{8Nf(r)\pi r^3 \gamma_{\text{CL}}}{3V} \left(\frac{1}{\tilde{r} - \delta} - \frac{1}{r - \delta} \right) dr \quad , \quad (11)$$

式中, r_{\max} 为孔隙介质内最大孔隙半径, \tilde{r} 大小在 δ 与 r_{\max} 之间。而与此时结晶进入最小孔隙半径 \tilde{r} 对应的溶液浓度为^[20]

$$C_{\tilde{r}} = C_0 \cdot e^{2\tilde{r}_{\text{CL}} \cdot \frac{V_c}{(\tilde{r} - \delta) R_g T}} \quad . \quad (12)$$

将式(9)代入式(11)得“均化应力”最终表达式:

$$P(\tilde{r}) = \frac{2n\gamma_{\text{CL}}}{\int_0^{r_{\max}} f(r) r^3 dr} \cdot \int_{\tilde{r}}^{r_{\max}} f(r) r^3 \left(\frac{1}{\tilde{r} - \delta} - \frac{1}{r - \delta} \right) dr \quad . \quad (13)$$

此外, 对于半径符合上述指数分布的圆柱状孔隙系统模型, 通过上述类似推导可得其“均化应力”计算公式为

$$P(\tilde{r}) = \frac{\alpha n \gamma_{\text{CL}}}{\int_0^{r_{\max}} f(r) r^2 dr} \cdot \int_{\tilde{r}}^{r_{\max}} f(r) r^2 \left(\frac{1}{r - \delta} \right) dr \quad , \quad (14)$$

式中, α 为管道内孔隙晶体填充率。

2.2 非均匀椭圆柱孔隙模型

Griffith 在研究脆性材料破坏准则时, 将材料内部孔隙形态简化为椭圆状^[23]。引入这一假设, 将介质内孔隙系统视为相互贯通的椭圆柱或椭球状孔隙集合体, 同时为计算简单, 令所有椭圆孔隙长/短轴之比恒定, 且孔隙数与短轴长度呈指数分布。

这里首先对非均匀椭圆柱孔隙模型进行讨论, 晶体在其内有横向和纵向两种生长方式。

(1) 横向生长

设椭圆柱断面长短轴分别为 r_1 , r_2 , $c = r_1/r_2$, 结晶体与孔隙壁间溶液薄膜厚为 δ 。如图 3 所示, 在晶体沿横向生长的过程中, 关键曲率位于过椭圆晶体长轴端部的 \widehat{AD} 和 \widehat{BC} 上, 为确保其上任意位置不发生晶体, 关键曲率在这两段椭圆弧上应处处相等; 同时仅在 \widehat{AB} , \widehat{CD} 段上存在晶体压力, 且由于两段椭圆弧上曲率大小不定, 因而压力沿孔隙壁呈非均匀分布。

而对作用在孔隙壁上的平均晶体压力则通过应力对 \widehat{AB} , \widehat{CD} 弧积分并除以孔隙内壁总弧长的式将其平均至整个孔隙壁面, 计算表达式如下:

$$p = \frac{\int_{\theta_A}^{\pi/2} p(\theta) d\theta}{S} \quad . \quad (15)$$

式中 θ_A 为晶体生长至图 3 位置时, 椭圆参数方程中 θ 的量值, 需特别强调的是 θ_A 并非 0, A 两点连线与 x 轴的夹角值; $p(\theta)$ 为短轴顶点至 A 弧段上晶体与孔隙壁间压力分布函数; S 为 $1/4$ 椭圆弧长。结合文献[22]所得分布函数, 椭圆弧上的平均晶体压力为

$$p(r_2) = \frac{2\int_{\theta_A}^{\pi/2} \gamma_{CL} \left[\left(\frac{c'^2 \sin^2 \theta + c'^2 \cos^2 \theta}{c'^2 \sin^2 \theta_A + c'^2 \cos^2 \theta_A} \right)^{-1} \right] d\theta}{\pi r_2 + 2(r_1 - r_2)}, \quad (16)$$

式中, $c' = \frac{r_1 - \delta}{r_2 - \delta}$, 令

$$C' = \int_{\theta_A}^{\pi/2} \left[\left(\frac{c'^2 \sin^2 \theta + c'^2 \cos^2 \theta}{c'^2 \sin^2 \theta_A + c'^2 \cos^2 \theta_A} \right)^{-1} \right] d\theta. \quad (17)$$

则式 (16) 可简化为

$$p(r_2) = \frac{2\gamma_{CL} C'}{\pi r_2 + 2(cr_2 - r_2)}. \quad (18)$$

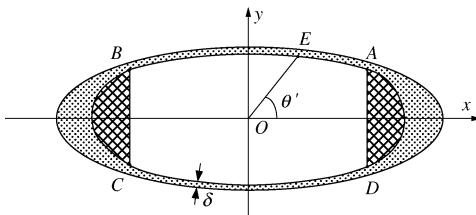


图 3 椭圆柱孔隙内晶体横向生长

Fig. 3 Cross growth of crystal in elliptic cylindrical pore

设椭圆柱孔隙系统模型中椭圆柱长度为 L , 椭圆柱体孔隙数与其对应短轴 r_2 服从指数分布 $f(r_2)$, 因此, 体积为 V 的孔隙介质内孔隙总数为

$$N = \frac{n \cdot V}{\int_0^{r_{2\max}} f(r_2) \cdot \pi c r_2^2 \cdot L \cdot dr_2}. \quad (19)$$

那么, 据体积比率“均化”机制, 椭圆柱孔隙系统内晶体横向生长情况下, 结晶在介质内部产生的“均化应力”为

$$\begin{aligned} P(\tilde{r}_2) &= \int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} \frac{f(r_2) dr_2 \cdot N \cdot \pi c r_2^2 \cdot L}{V} p(r_2) \\ &= \alpha n \frac{\int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} f(r_2) p(r_2) r_2^2 dr_2}{\int_0^{r_{2\max}} f(r_2) r_2^2 dr_2}. \end{aligned} \quad (20)$$

将式 (16) 代入式 (20) 可得完整的“均化应力”计算公式, 由于公式较为复杂, 这里就不再列出。式 (20) 中, α 为管道内孔隙晶体纵向填充率, $r_{2\max}$ 为最大孔隙短轴半径, \tilde{r}_2 为平衡状态下晶体所能进入最小孔隙的短轴半径, $\delta < \tilde{r}_2 < r_{2\max}$ 。在平衡状态下, 此时对应的溶液浓度为^[22]

$$C_{\tilde{r}_2} = C_0 \cdot e^{\frac{\gamma_{CL} V_C (\tilde{r}_2 - \delta)}{(\tilde{r}_2 - \delta)^2 R_g T}}. \quad (21)$$

任意短轴半径在 $\tilde{r}_2 < r_2 < r_{2\max}$ 区间内的孔隙均有结晶晶体存在, 并在孔隙壁上形成了压力作用, 其内晶体结晶程度可由下式中 θ_A 控制^[22]:

$$\frac{c'}{(r_2 - \delta)(c'^2 \sin^2 \theta_A + c'^2 \cos^2 \theta_A)^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{\tilde{c}'^2 (\tilde{r}_2 - \delta)}, \quad (22)$$

式中, $\tilde{c}' = \frac{\tilde{r}_1 - \delta}{\tilde{r}_2 - \delta}$, 由式 (22) 可计算得到式 (20) 中孔隙结晶程度参数 θ_A 。

(2) 纵向生长

晶体在椭圆柱孔隙内沿纵向生长所对应的关键曲率必定大于晶体长轴端部曲率, 否则晶体会在长轴端部发生溶解, 而长轴端部曲率为整个晶体横向生长过程中的最大关键曲率。因而对于单一孔隙而言, 晶体沿椭圆柱纵向生长的情况只有在其横向生长饱满后才会出现。

而对于由大小不等孔隙联接组成的孔隙系统, 不同尺寸孔隙内晶体同时存在纵、横两种生长模式更符合实际情况, 但考虑到这会使整个计算异常复杂, 本文暂不考虑这一情况, 而认为此时晶体在所有孔隙中均呈纵向生长状态。

与椭圆柱状孔隙内晶体横向生长模型相同, 设椭圆断面长短轴之比为 c , 椭圆柱体长度为 L , 其内孔隙数量可同样由式 (19) 表示。考虑到晶体与孔隙壁间厚度为 δ 的溶液薄膜, 对长短轴分别为 r_1 , r_2 的椭圆柱孔隙而言, 孔隙壁上受到的平均应力为

$$p(r_2) = \frac{2\int_{\theta_A}^{\pi/2} \gamma_{CL} \left[\left(1 + \frac{1}{c'^3} \right) (c'^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] d\theta}{\pi r_2 + 2(r_1 - r_2)}, \quad (23)$$

式中, $c' = \frac{r_1 - \delta}{r_2 - \delta}$ 。令

$$C' = \int_0^{\pi/2} \left[\left(1 + \frac{1}{c'^3} \right) (c'^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] d\theta. \quad (24)$$

则

$$p(r_2) = \frac{2\gamma_{CL} C'}{\pi r_2 + 2(r_1 - r_2)}. \quad (25)$$

因而, 当晶体在椭圆柱孔隙内纵向生长时, 其所产生的“均化应力”为

$$\begin{aligned} P(\tilde{r}_2) &= \int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} \frac{f(r_2) dr_2 \cdot N \cdot \pi c r_2^2 \cdot L}{V} p(r_2) \\ &= \alpha n \frac{\int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} f(r_2) p(r_2) r_2^2 dr_2}{\int_0^{r_{2\max}} f(r_2) r_2^2 dr_2}, \end{aligned} \quad (26)$$

式中, α 为孔隙管道填充率, 当晶体进入短轴半径为 \tilde{r}_2 的孔隙时, 对应的溶液浓度为

$$C_{\tilde{r}_2} = C_0 \cdot e^{\frac{\gamma_{CL} V_C (\tilde{r}_2^3 + 1)}{\tilde{r}_2 \tilde{c}'^2 R_g T}}, \quad (27)$$

式中, $\tilde{c}' = \frac{\tilde{r}_1 - \delta}{\tilde{r}_2 - \delta}$ 。

2.3 非均匀椭圆球体孔隙模型

为计算简单起见, 将一般椭球体简化为扁球体,

即椭球具有两条相等的长轴 ($r_1=r_3$) 及一条短轴 (r_2), 且长短轴之比恒定, $c=r_1/r_2=r_3/r_2$, 孔隙数与短轴长度 r_2 服从指数分布。椭球体内晶体的结晶形态如图 4 所示。

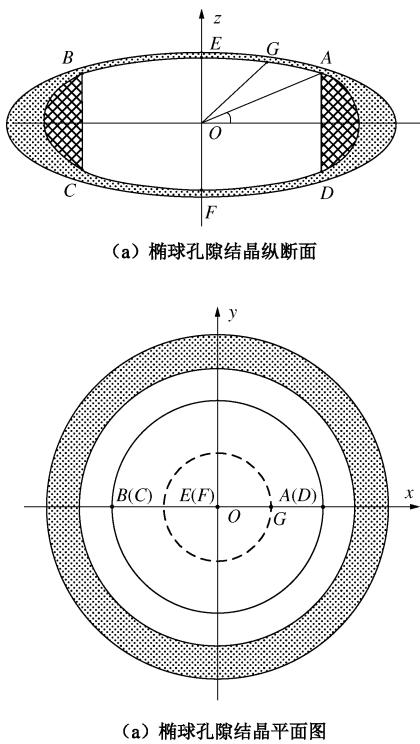


图 4 椭球孔隙内晶体结晶

Fig. 4 Crystallization in ellipsoidal pore

任意点处椭球体曲率 $\kappa_{\text{CL}}(\theta)$ 可由下式确定^[20]:

$$\kappa_{\text{CL}}(\theta) = \frac{\sqrt{c'^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}}{c'r'_2(c'^4 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta)^{3/2}} \cdot [c'^2(c^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta) + (c'^4 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta)], \quad (28)$$

式中, $c'=(r_1-\delta)/(r_2-\delta)$, $r'_2=r_2-\delta$, 而 θ 为过短轴与考察点的椭球断面上椭圆的参数方程变量。

当孔隙中存在如图 4 所示结晶晶体时, 作用于孔隙壁上的平均应力为

$$p = \frac{2 \int_{\theta_A}^{\pi/2} 2\pi x_G \cdot p(\theta) \cdot ds}{A}, \quad (29)$$

式中,

$$x_G = \frac{c'r'_2 \cos \theta}{\sqrt{c'^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta}}, \quad (30)$$

$$A \approx 2\pi c r_2 \sqrt{c^2 r_2^2 + \frac{2}{3}c + \frac{7}{3}r_2^2}, \quad (31)$$

$$ds = \frac{r'_2(c'^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta)}{c'} d\theta, \quad (32)$$

$$p(\theta) = \gamma_{\text{CL}} \left(\frac{2}{c'^2 r'_2} - \kappa_{\text{CL}}(\theta) \right), \quad (33)$$

式中, A 为椭圆球孔隙的总内表面积, x_G 为积分点与圆心的水平距离。

在模型系统中, 椭圆球状孔隙总数为

$$N = \frac{nV}{\int_0^{r_{2\max}} f(r_2) \cdot \frac{4}{3}\pi c^2 r_2^3 dr_2}. \quad (34)$$

因此, 椭圆球孔隙系统“均化应力”为

$$P(\tilde{r}_2) = \frac{\int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} f(r_2) dr_2 \cdot N \cdot \frac{4}{3}\pi c^2 r_2^3}{V} p(r_2) \\ = \frac{n \int_{\tilde{r}_2}^{r_{2\max}} f(r_2) p(r_2) r_2^3 dr_2}{\int_0^{r_{2\max}} f(r_2) r_2^3 dr_2}. \quad (35)$$

当晶体进入短轴半径为 \tilde{r}_2 的椭球状孔隙时, 对应的溶液浓度为

$$C_{\tilde{r}_2} = C_0 e^{\frac{2\gamma_{\text{CL}} V_c}{c'^2 (\tilde{r}_2 - \delta) R_g T}}. \quad (36)$$

3 球状孔隙模型内的结晶应力

以上推导了包括球状、管状、椭圆柱状及椭圆球状 4 种非均匀孔隙系统在结晶情况下孔隙介质宏观“均化应力”的算法、公式, 通过计算可以得到准平衡状态下孔隙溶液浓度与介质宏观受力间的相关关系。对比这 4 种模型, 显然椭圆柱与椭圆球模型的算法更为复杂, 且受限于 r_1/r_2 比值恒定的简化假设。这里以非均匀球状孔隙模型为例对孔隙系统结晶过程中所产生的“均化应力”大小和变化规律进行数值计算和分析。

NaCl 是自然界最常见的溶质之一, 也是导致许多城市建筑、文化古迹产生结晶风化甚至破坏的主要原因。在滨海环境中, 各类城市建筑、道路、雕像等均处于“盐雾”的影响范围之内; 此外北方城市在道路除雪、除冰的维护作业中大量使用的“融雪剂”, 主要成分仍为 NaCl^[9, 19, 24]。因而这里考虑将其作为研究对象, 探讨其在非均匀球状孔隙系统内结晶所产生“均化应力”的演化规律。

NaCl 晶体摩尔体积 $V_c = 24.55 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 晶/液界面能 $\gamma_{\text{CL}} = 0.1 \text{ J/m}^2$ ^[6], 假设孔隙结晶时的环境温度为 20°C, 则绝对温度 $T = 293.16 \text{ K}$, 气体常数 $R_g = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$, 取晶体与孔隙壁间液体薄膜厚度 $\delta = 2 \text{ nm}$ ^[19]; 孔隙介质则采用 JU 等、杨记明等通过 CT 扫描试验研究过的中国红砂岩, 其孔隙数量与孔径服从指数分布规律 (图 5)。经参数修正后, 其分布函数表达式及积分曲线如下^[21]:

$$f(r) = 10373.5 \cdot \exp\left(-\frac{r}{0.0988 \times 10^{-3}}\right) - 38.$$

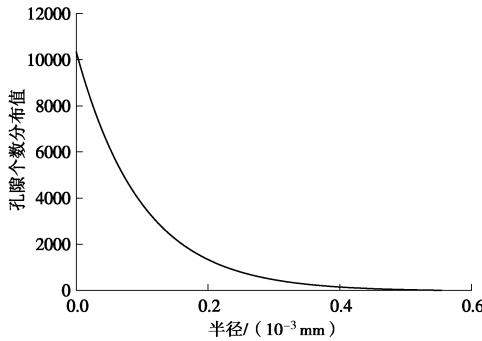


图 5 孔隙数量-孔径积分曲线

Fig. 5 Distribution curve of pore quantity to radius

当 $f(r)=0$ 时所得为中国红砂岩最大孔隙半径 $r_{\max} = 0.554 \times 10^{-3}$ m。

结合式 (13), 介质内“均化应力”为

$$P(\tilde{r}) = \frac{0.046 \int_{\tilde{r}}^{r_{\max}} f(r) r^3 \left(\frac{1}{\tilde{r} - \delta} - \frac{1}{r - \delta} \right) dr}{\int_0^{r_{\max}} f(r) r^3 dr} = \frac{0.046 A}{B}.$$

通过数值软件计算可得 $B = 3.9099 \times 10^{-15}$, 在晶体侵入半径分别为 $\tilde{r} = 5.54 \times 10^{-5}$ m, $\tilde{r} = 5.54 \times 10^{-6}$ m, $\tilde{r} = 5.54 \times 10^{-7}$ m, $\tilde{r} = 5.54 \times 10^{-8}$ 及 $\tilde{r} = 5.54 \times 10^{-9}$ 的孔隙时, “均化应力” $P(\tilde{r})$ 随侵入过程的变化曲线见图 6。

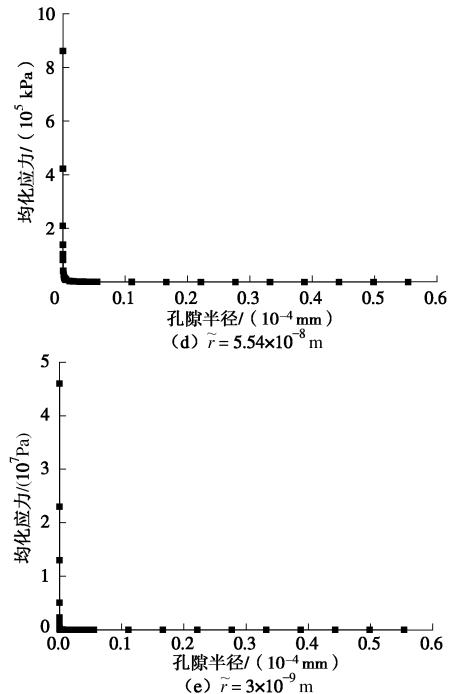
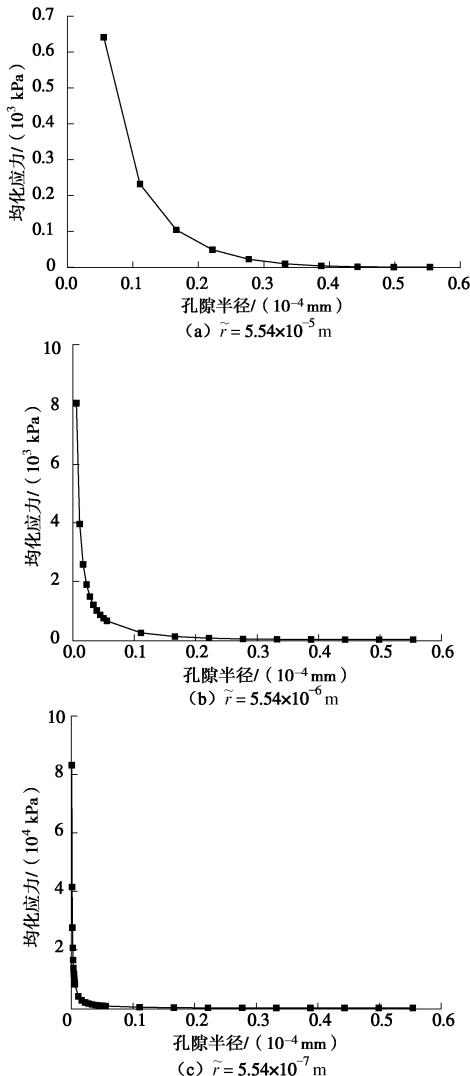


图 6 晶体侵入过程中“均化应力”变化曲线

Fig. 6 Variation curves for average stress in crystallization

分析图 6 可知: 随溶液浓度(超饱和度)升高, 晶体能够进入更细小的孔隙, 其宏观“均化应力”呈指数增大趋势。增大原因为: ①孔隙介质内受力孔隙数量的增多; ②同一孔隙在高浓度条件下, 晶体与孔隙壁间相互作用力要大于低浓度的情况。浓度越高, 晶体能够入侵的孔径越小, 这种“均化应力”的指数增长趋势也就越极致。表现在曲线形态上, 呈现入侵孔径较大时, 总体上“均化应力”大小较为接近, 曲线接近水平状态; 而孔径接近零时则“均化应力”近乎呈垂直线性增加, 曲线也近似平行于铅直轴, 这与红砂岩小孔隙数量多、体积比率大的特性直接相关。此外, 在不考虑红砂岩拉裂破坏的情况下, 当晶体侵入 3 nm 的孔隙时, 其所产生的最大三向拉应力可达到 45 MPa, 几乎没有工程建筑材料达到这种强度而不发生破裂。

4 结 论

(1) 针对由不同孔径组成的简单球形孔隙系统, 根据结晶动力学的相关原理探讨了准平衡状态下孔隙体系内的结晶问题。在孔隙溶液沟通良好的情况下, 首先会在较大孔隙内形成稳定晶体, 此后会随溶液浓度升高逐渐生长进入较小孔隙, 并由此对晶体饱和的较大孔隙壁产生结晶压力作用。

(2) 将真实介质的孔隙系统简化为分别由非均匀的圆球、圆柱、椭圆球及椭圆柱组成, 且孔隙数量(体积)与孔径服从某种分布函数的理想数学模型。结合前期对理想形态孔隙结晶压力算法的研究成果, 并按照结晶孔隙体积比率考虑其内结晶压力对“均化应力”

的贡献, 得到了上述4种理想孔隙系统内晶体结晶形成的“均化应力”的计算方法和公式。

(3) 在JU等、杨永明等对中国红砂岩孔隙结构研究的基础上, 以非均匀的孔隙球状模型系统内NaCl结晶为例, 对其内结晶形成的“均化应力”大小及其随结晶过程的变化规律进行了数值计算和分析。结果表明: “均化应力”与晶体入侵孔隙半径呈指数关系, 半径越小宏观“均化应力”值越大; 在当晶体进入数十纳米的孔隙后, 孔隙介质所受到的拉力作用接近岩石材料的宏观强度(如图6(d)所示, 入侵孔径为55.4 nm, 结晶产生三向“均化应力”接近0.9 MPa)。

参考文献:

- [1] CAHN J W. Surface stress and the chemical equilibrium of small crystals: I. The case of the isotropic surface[J]. *Acta Metallurgica*, 1980, **28**: 1333–1338.
- [2] FAGERLUND G. Determination of pore-size distribution from freezing-point depression[J]. *Materials and Structures*, 1973, **6**(3): 215–225.
- [3] TABER S. The mechanics of frost heaving[J]. *J Geology*, 1930, **38**: 303–317.
- [4] VERBECK G J. Studied of “salt” scaling of concrete[J]. *Highway Research Board Bulletin*, 1957, **150**: 1–17.
- [5] SCHERER G W. Freezing gels[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, **155**: 1–25.
- [6] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, **29**(8): 1347–1358.
- [7] ZUBER B, MARCHAND J. Modeling the deterioration of hydrated cement systems exposed to frost action Part 1: Description of the mathematical model[J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, **30**: 1929–1939.
- [8] COUSSY O. Poromechanics of freezing materials[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, **53**: 1689–1718.
- [9] COUSSY O. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2006, **54**: 1517–1547.
- [10] COUSSY O. Poromechanics of freezing materials[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2005, **53**: 1689–1718.
- [11] COUSSY O, MONTEIRO P. Unsaturated poroelasticity for crystallization in pores[J]. *Computers and Geotechnics*, 2007, **34**: 279–290.
- [12] COUSSY O. *Poromechanics*[M]. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- [13] THEOULAKIS P, MOROPOULOU A. Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay[J]. *Construction and Building Materials*, 1997, **11**(1): 65–71.
- [14] DIAMOND S, DOLCH W L. Generalized log-normal distribution of pore sizes in hydrated cement paste[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, **38**(1): 234–244.
- [15] VAN BREUGEL K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) Theory[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, **25**(2): 319–331.
- [16] VAN BREUGEL K. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (II) Application[J]. *Cement and Concrete Research*, 1995, **25**(3): 522–530.
- [17] RUEDRICH J, SIEGESMUND S. Salt and ice crystallisation in porous sandstones[J]. *Environmental Geology*, 2007, **52**(2): 225–249.
- [18] JU Yang, YANG Yong-ming, SONG Zhen-duo, et al. A statistical model for porous structure of rocks[J]. *Science in China (Series E)*, 2008, **51**(11): 2040–2058.
- [19] SCHERER G W. Stress from crystallization of salts[J]. *Cement and Concrete Research*, 2004, **34**: 1613–1642.
- [20] 杨永明, 鞠杨, 刘红彬, 等. 孔隙结构特征对岩石力学性能的影响[J]. *岩石力学与工程学报*, 2009, **28**(10): 2031–2038. (YANG Yong-ming, JU Yang, LIU Hong-bin, et al. Influence of porous structure properties on mechanical performances of rock[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2009, **28**(10): 2031–2038. (in Chinese))
- [21] 琚晓冬, 冯文娟, 张玉军. 基于管径指数分布的毛细管束模型[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2014, **33**(6): 820–825. (JU Xiao-dong, FENG Wen-juna, ZHANG Yu-jun. A capillary bundle model based on aperture's exponential distribution[J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 2014, **33**(6): 820–825. (in Chinese))
- [22] 琚晓冬. 岩石类脆性孔隙材料结晶破坏机理研究[D]. 武汉: 中国科学院大学, 武汉岩土力学研究所. 2014. (JU Xiao-dong. Study on the mechanism of crystallization damage for the porous media of rocks[D]. Wuhan: Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2014. (in Chinese))
- [23] 周维垣. 高等岩石力学[M]. 北京: 水利电力出版社, 1990. (ZHOU Wei-yuan. Advanced rock mechanics[M]. Beijing: Water Resources and Electric Power Press, 1990. (in Chinese))
- [24] VALENZA J J II, SCHERER G W. A review of salt scaling: I. Phenomenology[J]. *Cement and Concrete Research*, 2007, **37**: 1007–1021.