

DOI: 10.11779/CJGE201906021

多孔介质中晶体的结晶压力分析

周凤玺^{1, 2}, 应 赛^{1, 3}, 蔡袁强^{*2}

(1. 兰州理工大学土木工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 浙江工业大学建筑工程学院, 浙江 杭州 310014;
3. 长江师范学院建筑物全生命周期健康检测与灾害防治工程研究中心, 重庆 408100)

摘要: 孔隙溶液中结晶体产生的结晶压力是多孔材料宏观上形成介质变形、冻胀破坏的重要因素之一。以溶液-晶体的化学势平衡为基础, 考虑了溶液中的粒子相互作用, 分别对以过饱和比为驱动的盐分结晶体和以温度为驱动的冰结晶体进行了理论分析, 建立了非理想溶液中晶体对孔壁产生的最大结晶压力模型, 并对溶液的冰点温度进行了分析。以 NaCl 溶液和 Na₂SO₄ 溶液为例, 分别对不同浓度和不同温度下的盐、水结晶压力及冰点温度进行了参数分析。结果表明: 对于盐分结晶体, 其结晶压力与溶液的过饱和比、溶液活度以及结晶盐的类型密切相关; 对于冰晶体, 其结晶压力与环境温度以及溶液的活度相关。

关键词: 孔隙介质; 结晶压力; 冰点温度; 化学势

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2019)06-1158-06

作者简介: 周凤玺(1979—), 男, 博士, 主要从事岩土工程方面的教学与研究工作。E-mail: geolut@163.com。

Crystallization pressure of crystals in porous media

ZHOU Feng-xi^{1, 2}, YING Sai^{1, 3}, CAI Yuan-qiang²

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. Engineering Research Center for Health Monitoring in Building Life Cycle and Disaster Prevention, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China)

Abstract: The pressure exerted by growing crystals of salts or water in porous materials is a major factor to induce deformation and freeze-thaw damage. Theoretical derivations for the crystallization pressure of salt crystals driven by supersaturation and ice crystals driven by temperatures are presented based on the chemical potentials of solutions and crystals, in which the ion interaction is taken into account. The models for the maximum crystallization pressure that the growing crystals in non-ideal solution exert on the pore walls are developed. The pressure from crystallization of salts and water as well as the freezing temperature for solutions of aqueous NaCl and Na₂SO₄ under different concentrations and temperatures are parametrically analyzed, respectively. The results show that for the salt crystals, the crystallization pressure is closely related to the ratio of supersaturation, solution activity and type of salt crystals; for the ice crystals, the crystallization pressure is related to the ambient temperature and solution activity.

Key words: porous medium; crystallization pressure; freezing point temperature; chemical potential

0 引言

多孔介质中传热传质现象广泛存在于岩土工程、石油化工和生物工程等领域。在降雨、温度以及毛细作用等影响下, 孔隙水一般为含有特定溶质的溶液。在传热传质现象处于适当的条件下时(如溶液蒸发、环境温度降低等), 孔隙溶液中的溶质或水将会形成结晶体, 随着结晶条件的强化, 晶体不断增长, 从而对孔壁产生作用力, 即结晶压力。当结晶压力足够大时, 将会引起多孔介质材料出现变形甚至破坏现象。因此, 对孔隙介质中结晶压力的形成及其发展研究是多孔介质热力学问题的一个热点课题, 研究成果有着非常广

泛的工程应用背景。

孔隙中结晶体及结晶压力的形成和发展问题, 涉及到晶体热力学及化学、材料科学等多学科的交叉和耦合, 国内外学者多已经对相关问题进行了一定程度的研究和探讨。通过理论分析和试验研究, Espinosa 等^[1]给出了孔隙介质中溶质-晶体相变的动力学方程, 指出了盐分结晶的驱动因素为溶液的过饱和比。该相

基金项目: 国家自然科学基金项目(51868038); 甘肃省陇原青年创新创业人才项目

收稿日期: 2018-06-20

*通讯作者(E-mail: caiyq@zju.edu.cn)

变速率模型已得到了广泛地应用^[2-4]。在对孔隙水的冻结相变研究中, Wu 等^[5]、Lai 等^[6]提出了温度驱动的孔隙水冻结与融化过程的相变速率方程。孔隙中的结晶压力在岩石、混凝土、黏土砖及盐渍土等多孔材料中引起的变形和破坏已被广泛关注, 并进行了一系列的试验和理论研究^[7-13]。其中, Scherer 等^[12]在微观层面上建立的孔隙结晶热力学模型最具代表性。

本文在晶体热力学基础上, 以孔隙中溶质结晶以及冰晶对孔壁产生的最大结晶压力为主要研究内容, 通过理论分析分别给出了不同结晶体的结晶压力计算模型, 并给出了溶液的冰点温度计算公式。在数值算例中, 分析讨论了溶液过饱和比、温度等因素对结晶压力的影响规律。通过对结晶压力的理论计算, 结合多孔介质的有效应力原理, 可以进一步在宏观层面上进行不同温度区间上的介质应力场、变形场等方面的研究。

1 结晶压力

对于多孔介质中的孔隙溶液, 在温度、水分或压力等达到一定的条件时, 溶液中的溶质会析出或孔隙水冻结而形成结晶体, 并随着结晶体的不断生长, 受到孔壁的约束而对多孔介质骨架产生结晶作用力, 如图 1 所示。通常孔隙结晶体处于各向异性的受力状态, 晶体受约束面上的压力记为 p_c , 非约束面上为溶液产生的流体压力即为 $p_l < p_c$ 。通常情况下, 可溶盐与水的结晶条件有着显著地差别, 盐分的结晶主要是由孔隙溶液达到过饱和状态后产生, 而水的结晶一般是由温度低于冰点后发生的相变。

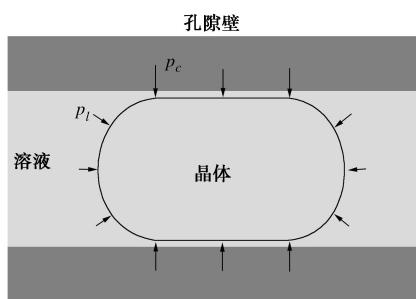


图 1 孔隙中的结晶体示意图

Fig. 1 Schematic diagram of crystal confined between pore walls

1.1 盐分结晶热力学

对于过饱和的孔隙溶液, Correns 等通过大量的试验研究和理论分析, 建立了盐分结晶压力的表达式^[14]:

$$\Delta p = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{m}{m_0} \quad (1)$$

式中 $\Delta p = p_c - p_l$ 为结晶体产生的压力; $R = 8.3145 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 为理想气体常数; T 为绝对温度; V_s 为晶体的摩尔体积; m 和 m_0 分别为当前溶液的摩尔质量浓度以及饱和摩尔质量浓度。

式(1)表明, 结晶压力的大小取决于溶液的过饱

和比。为了考虑非理想溶液对晶-液界面热力学特性的影响, Steiger 等^[12]对式(1)进行了修正, 为了方便阅读, 对其推导过程进行简要的介绍。

孔隙溶液中, 盐分晶体处于不断地与溶液进行离子交换的动态过程中, 孔隙溶液的化学等温式为

$$\mu_l = \mu_l^0 + RT \ln a_w \quad , \quad (2)$$

式中, μ_l^0 为液体标准态的化学势, a_w 为溶液活度。

考虑在压力 p 作用下的孔隙晶体, 其化学势为

$$\mu_s^p = \mu_s^0 + w + pV_s \quad . \quad (3)$$

式中 μ_s^0 表示在自由应力状态下结晶盐的化学势; w 为由于变形引起的摩尔应变能; 对于受孔壁约束的面上 $p = p_c$, 非约束的面上 $p = p_l$ 。

当晶体向溶液溶出的离子与溶液向晶体析出的离子数量相等时, 将达到晶-液平衡状态。根据化学势相等, 即

$$\mu_l = \mu_s^p \quad . \quad (4)$$

将式(2)、(3)代入式(4)可得

$$\mu_s^0 + w + pV_s = \mu_l^0 + RT \ln a_w \quad . \quad (5)$$

式(5)表明, 晶体的与非约束面相比较, 受约束面具有更高的溶解性。以等向压力 p_l 作用下的晶体作为参考状态, 并记此状态下的饱和活度为 $a_{w,0}$, 根据方程(5)则有

$$\ln \frac{a_w}{a_{w,0}} = \frac{(p_c - p_l)V_s + \Delta w}{RT} \quad . \quad (6)$$

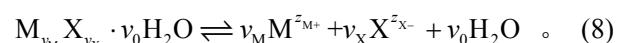
忽略参考状态和应力状态下摩尔体积的差值以及应变能, 则结晶应力可表示为

$$\Delta p = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \quad . \quad (7)$$

式(7)表明, 只有当与晶体接触溶液的活度大于与参考状态溶液的活度时, 结晶体才能够产生结晶压力, 并且结晶压力的大小与过饱和比有关。

(1) 结晶盐压力

考虑结晶体含有 v_M 的电荷数为 z_M 正离子 M , v_X 的电荷数 z_X 负离子 X^- 和 v_0 个 H_2O , 其电离反应为



对于芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $v_M = 2$, $v_X = 1$, $z_M = 1$, $z_X = 2$, $v_0 = 10$; 对于 NaCl , $v_M = 1$, $v_X = 1$, $z_M = 1$, $z_X = 1$, $v_0 = 0$ 。

盐溶液中第 i 种离子的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad . \quad (9)$$

根据溶液的活度和活度系数 γ 的定义

$$a = a_M^{v_M} a_X^{v_X} a_W^{v_0}, \quad a_i = \gamma_i \frac{m_i}{m^0} \quad . \quad (10)$$

式中 $a_M^{v_M}$ 和 $a_X^{v_X}$ 分别为正负离子的活度; $m_i = v_i m$ 为第 i 种离子的质量摩尔浓度; $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由式(7)、(10)可得到晶体压力为

$$\Delta p = \frac{RT}{V_s} \ln \frac{\gamma_M^{v_M} m_M^{v_M} \gamma_X^{v_X} m_X^{v_X} a_w^{v_0}}{\gamma_{M,0}^{v_M} m_{M,0}^{v_M} \gamma_{X,0}^{v_X} m_{X,0}^{v_X} a_{w,0}^{v_0}} \quad . \quad (11)$$

对于溶质仅为单一盐分的情况,引入平均活度系数

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_M^{v_M} \gamma_X^{v_X})^{1/v} \quad , \quad (12)$$

式中, $v = v_M + v_X$ 。

结合式(10)、(12), 式(11)经过整理后可得

$$\Delta p = \frac{vRT}{V_s} \left(\ln \frac{m}{m_0} + \ln \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm,0}} + \frac{v_0}{v} \ln \frac{a_w}{a_{w,0}} \right) \quad . \quad (13)$$

方程(13)表明, 盐分结晶引起的结晶压力不仅与溶液的浓度有关, 还与溶液的活度有关。通常情况下溶液浓度越高, 其活度将会降低, 因此 $\ln \gamma_{\pm}/\gamma_{\pm,0}$ 项为负值, 则意味着将会减小结晶压力。

(2) 溶液活度

在电解质溶液中, 离子相互作用使得离子通常不能完全发挥其作用, 离子实际发挥作用的浓度称为有效浓度或活度, 可以表示为^[12]

$$\ln a_w = -\phi \frac{M_w}{1000} v m \quad . \quad (14)$$

式中 $M_w = 18.0153 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为水的摩尔质量; ϕ 为渗透参数, 且有

$$(\phi - 1) = |z_M z_X| f^\phi + 2m \frac{v_M v_X}{v} B_{MX}^\phi + 2m^2 \frac{(v_M v_X)^{3/2}}{v} C_{MX}^\phi, \quad (15)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1^{I^{1/2}}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2^{I^{1/2}}), \quad (16)$$

其中,

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad , \quad (17)$$

其中, I 为溶液的离子强度, z_i 为第 i 种离子的离子价, A_ϕ 和 b 为 Debye-Hückel 参数, $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$, α_1 , α_2 和 C_{MX}^ϕ 为离子间相互作用的参数。

平均活度 γ_{\pm} 可表示为

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M z_X| f^\gamma + 2m \frac{v_M v_X}{v} B_{MX}^\gamma \quad , \quad (18)$$

式中, $f^\gamma = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I^{1/2}) \right]$, $B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I \right) \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \right] + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I \right) \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \right]$, $C_{MX}^\gamma = \frac{3}{2} C_{MX}^\phi$ 。

由以上理论推导可见, 首先通过式(14)、(18)计算得到溶液的活度以及活度系数, 然后再利用方程

(13) 就可得到过饱和比为 m 的 MX 溶液引起的结晶压力, 该公式推导过程是基于各向异性压力作用下的化学势平衡, 其中并未考虑表面能的影响, 所以本文中的模型适用于晶体尺寸大于 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 的情况, 即

此时可以忽略晶体尺寸效应的影响。为对本模型进行验证, 以 Na_2SO_4 溶液产生芒硝晶体为例, 将式(13)与其他结晶压力计算模型得到的结晶压力相对比, 结果绘于图 2。当将溶液看作理想溶液时, 忽略式(13)中第二项, 其结果与曲线 2 一致, 当将溶液看作理想溶液且不计溶液活度的影响时, 忽略式(13)中第二项与第三项, 其结果与曲线 1 一致, 当忽略溶液中盐的电离的影响时, 式(13)退化为 Correns 和 Steinborn 结晶压力计算公式, 其结果与曲线 4 一致。

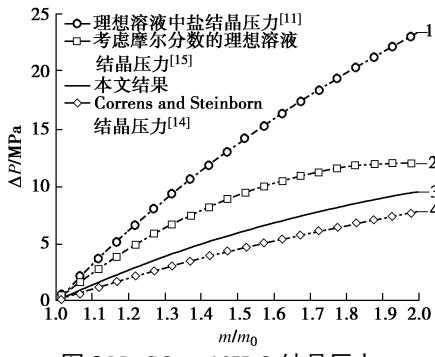


图 2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶压力

Fig. 2 Crystallization pressures of sodium sulfate

1.2 水分结晶

(1) 溶液的冰点温度

考虑纯水在标准态时的冰点温度为 $T_m = 273.15 \text{ K}$, 若孔隙水中溶解有易溶盐时, 溶液浓度通常会影响溶液的冰点温度^[16]。随着溶液本身的温度的降低到冰点温度后, 孔隙溶液将析出冰晶, 当冰–溶液达到平衡时, 冰的化学势 μ_i 与溶液的化学势 μ_l 相等, 即

$$\mu_i(T, p) = \mu_l(T, p, a_w) \quad . \quad (19)$$

结合式(2)可得冰–溶液体系共存时, 两相自由能之差为

$$\mu_i - \mu_l^0 = RT \ln a_w = -\Delta G \quad , \quad (20)$$

根据 Gibbs-Helmholtz 方程, 在常压情况下

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad , \quad (21)$$

式中, ΔG , ΔH 和 ΔS 分别表示冰–水相变过程引起的 Gibbs 自由能增量, 焓增和熵增。在温度变化不大的情况下, 可忽略温度对焓变的影响, $\Delta H = H_w - H_i \approx L_{wi}$ 为相变潜热, 在本文计算中取 $6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

方程(21)中 ΔG 和 $\Delta G/T$ 关于温度 T 的一阶导数分别为

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S, \quad \frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} = \frac{-L_{wi}}{T^2} \quad . \quad (22)$$

将式(20)两边对 a_w 求导, 并结合式(22)可得

$$\frac{1}{a_w} = \frac{L_{wi}}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial a_w} \quad . \quad (23)$$

考虑纯水的活度为 $a_w = 1$, 冰点温度为 T_m , 积分上式

$$\int_1^{a_w} \frac{1}{a_w} da_w = \int_{T_m}^{T_m^*} \frac{L_{wi}}{RT^2} dT \quad . \quad (24)$$

可得不考虑冰–液表面自由能时, 溶液活度为 a_w 的冰点温度 T_m^* 为

$$T_m^* = \frac{T_m}{1 - \frac{T_m R}{L_{wi}} \ln a_w} \quad . \quad (25)$$

式(25)表明, 溶液的有效浓度对其冰点温度有着显著地影响, 随着溶液活度的增加, 溶液的冰点温度将降低。

(2) 结晶冰引起的结晶压力

如图1所示, 在冰晶–溶液共存的两相体系中, 如果温度降低 dT , 则溶液中将会有冰颗粒继续析出, 从而对孔壁产生 dp 的结晶压力增量, 直到冰–液的化学势再次达到平衡, 即

$$\mu_l(p + dp, T + dT, a_w + da_w) = \mu_i(p + dp, T + dT) \quad . \quad (26)$$

在重新回到平衡状态后, 冰颗粒和溶液的化学势增量应满足

$$d\mu_l = d\mu_i \quad , \quad (27)$$

式中, μ_i 为冰晶的化学势。

忽略结晶压力对孔隙溶液压力 p_i 的影响, 式(27)可写为

$$\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_{p_i, a_w} dT + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial a_w} \right)_{T, p_i} da_w = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p_i} dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T dp \quad . \quad (28)$$

结合方程(2), 则有

$$(-S_l dT)_{p_i, a_w} + \left(\frac{RT}{a_w} da_w \right)_{T, p_i} = (-S_i dT)_{p_i} + (V_i dp)_T \quad , \quad (29)$$

式中, S_l 和 S_i 分别表示溶液和冰的熵, V_i 表示冰结晶体的体积模量。

考虑有 $L_{wi} = T \Delta S$, 由式(29)可得到

$$dp = \frac{1}{V_i} \left[\left(L_{wi} \frac{dT}{T} \right)_{p_i, a_w} - \left(RT \frac{da_w}{a_w} \right)_{T, p_i} \right] \quad . \quad (30)$$

以溶液冰点温度 T_m^* 时的溶液压力 p_i 以及溶液活度 a_w^* 为参考值, 对式(30)进行积分可得到冰晶产生的结晶压力为

$$\Delta p = \frac{1}{V_i} \left[L_{wi} \ln(T/T_m^*) - R(T-T_m^*) \ln(a_w/a_w^*) \right] \quad . \quad (31)$$

由于缺少在负温下的粒子相互作用参数的数据, 这里溶液活度与温度的关系近似的表示为^[6]

表1 离子相互作用参数及饱和浓度和最大浓度^[12]

Table 1 Values of ion interaction parameters, saturated molalities and maximum molalities

参数	$\beta_{\text{MX}}^{(0)} / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\beta_{\text{MX}}^{(1)} / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\beta_{\text{MX}}^{(2)} / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{\text{MX}}^* / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$vRTV_m^{-1} / \text{MPa}$	$m_0 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_{\text{max}} / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
NaCl	0.2558	0.5700	-0.4493	-0.009405	183.5	6.152	13.5
Na ₂ SO ₄	0.1939	1.4285	-0.5954	-0.008222	140.0	3.622	12.0

$$\ln \frac{a_w}{a_w^*} = - \left(\frac{\Delta_m H_{wi}(T_m^*) - \Delta C_p T_m^*}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m^*} \right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T_m^*}{T} \right), \quad (32)$$

式中, $\Delta_m H_{wi}(T^*)$ 和 ΔC_p 分别表示纯水在正常熔点下的潜热和冰水比热容之差。在计算中取 $\Delta_m H_{wi}(T^*) = 6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta C_p = 38.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从式(32)可以看出, 冰晶引起的结晶压力不仅与温度有关, 还与溶液的活度有关。如果不考虑温度变化引起的溶液活度改变对冰结晶压力的影响, 即式(30)中的 $da_w = 0$, 并利用 Taylor 展开式第一项简化表示对数函数:

$$\ln(T/T_m^*) \approx \frac{T - T_m^*}{T_m^*} \quad . \quad (33)$$

则式(31)可简化为

$$\Delta p = \frac{L_{wi}}{V_i} \frac{T - T_m^*}{T_m^*} \quad . \quad (34)$$

式(34)为纯水状态下的冰结晶压力, 与 Saetersdal^[17]、 Kurylyk 等^[18]提出的一类冻结土 Clapeyron 方程的冰结晶压力相一致。

3 分析与讨论

以 NaCl 溶液和 Na₂SO₄ 溶液为例, 分别对最大盐分析出和冻结引起的结晶压力进行了分析。在本文中取离子相互作用参数 $A_\phi = 0.39148 \text{ kg}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $b = 1.2 \text{ kg}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, 以及计算参数 $\alpha_1 = 1.4$, $\alpha_2 = 0.5$, 其余参数如表1所示。需要说明的是, 由于参考数据有限, 本文计算中未考虑温度对离子相互作用参数的影响。

3.1 盐分结晶压力

在电解质溶液中, 由于离子间的相互作用使得离子通常不能完全发挥其作用, 从而导致离子的浓度与离子实际发挥作用的浓度(有效浓度, 或活度)不相等, 通常活度的数值通常比其对应的浓度数值要小。图3, 4 分别绘出了 NaCl 溶液和 Na₂SO₄ 溶液的活度和活度系数随着溶液浓度的变化曲线(该曲线对应 Na₂SO₄ 溶液产生无水芒硝晶体的情况)。可以看出随着溶液浓度的增加, 活度显著减小, 并且在相同过饱和比时, NaCl 溶液要比 Na₂SO₄ 溶液的活度降低严重。

由于过饱和比 m/m_0 是盐分析出并产生结晶压力的驱动因素, 图5给出了盐结晶最大结晶压力分别随

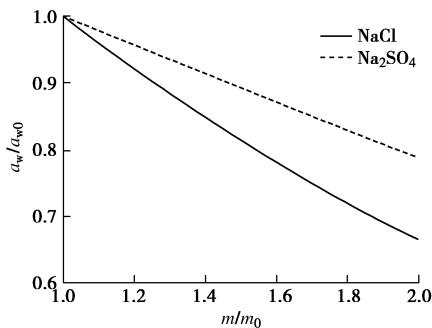


图 3 溶液活度的变化
Fig. 3 Activities of solutions

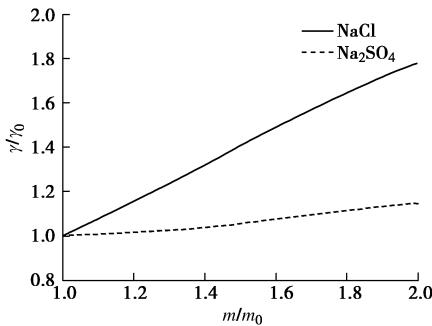


图 4 溶液活度系数的变化
Fig. 4 Activity coefficients of solutions

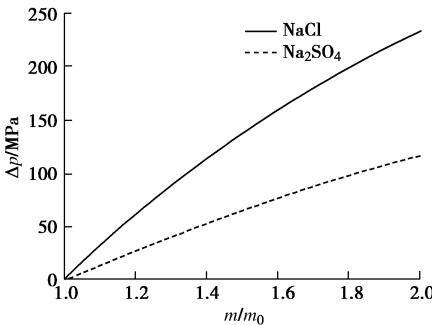


图 5 盐结晶压力
Fig. 5 Crystallization pressures of salt crystals

NaCl 溶液和 Na_2SO_4 溶液过饱和比的变化曲线（该曲线对应 Na_2SO_4 溶液产生无水芒硝晶体的情况）。从图中可以看出，结晶压力 Δp 随着溶液过饱和比 m/m_0 的增加逐渐增大，即使是过饱和比较小时，也能产生很大的结晶压力，从而造成多孔介质材料，如混凝土，建筑用砖等抗拉强度低的材料发生破坏。通常情况下，盐分会结晶形成不同的水合物，如无水芒硝 Na_2SO_4 晶体和芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体。由于相同盐分不同形式水合物的饱和浓度不同，因此在相同的溶液浓度时所产生的结晶压力也不同。图 6 为无水芒硝 Na_2SO_4 晶体和芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体产生的压力随溶液浓度的变化曲线。图 6 中 A 点和 B 点分别为析出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体和 Na_2SO_4 晶体所需的溶液饱和浓度。可以看出，由于化合水的存在减小了芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶压力，而随着溶液浓度的进一步增加到 B 点后，溶液中将同时析出 Na_2SO_4 晶体和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体，但根据式（5）的分析，晶体的

溶解性随着压力的增大而增加，因此在 B 点附近析出 Na_2SO_4 晶体所需的浓度很难到达过饱和状态，因此此阶段仍然以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶体为主，直到溶液饱和度到达 C 点（图 6 中的 C 点表示两种结晶体在相同的溶液浓度下产生了相同的结晶压力）。经过 C 点以后虽然 Na_2SO_4 晶体可能产生更大的结晶压力，但同样由于压力增大对应于溶解度提高，因此 C 点后 Na_2SO_4 晶体处于不稳定状态。

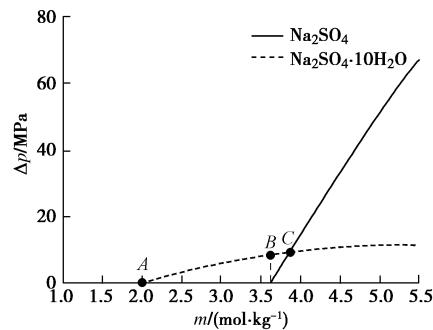


图 6 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_4 产生的结晶压力
Fig. 6 Crystallization pressures of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and Na_2SO_4

3.2 冰结晶压力

与盐分的结晶不同，水的结晶一般是由于自身温度低于冰点温度后发生相变产生。图 7 绘出了不同浓度条件下 NaCl 溶液和 Na_2SO_4 溶液的冰点温度 T_m^* 。从图中可以明显的看出，溶液浓度对其冰点温度有着显著地影响，且随着浓度的增加，冰点温度不断降低。

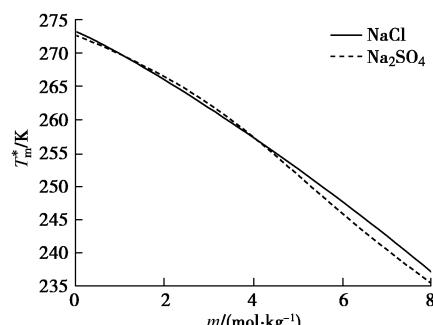


图 7 溶液的冰点温度
Fig. 7 Freezing point temperatures of solutions

由于温度是冰晶析出并产生结晶压力的主要原因，在不同浓度下，图 8，9 分别绘出了 NaCl 溶液和 Na_2SO_4 溶液中冰压力随温度的变化曲线。图中 $-o-$ 的

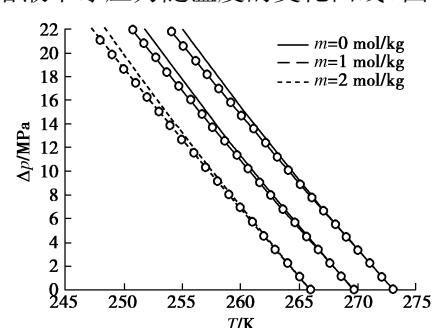
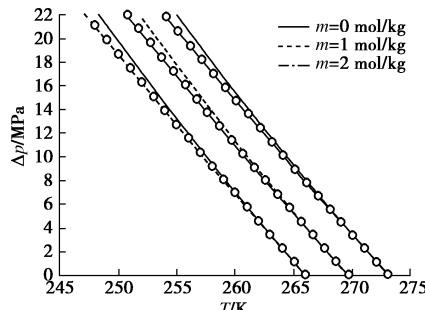


图 8 NaCl 溶液的冰结晶压力
Fig. 8 Ice pressure in NaCl solution

图 9 Na_2SO_4 溶液的冰结晶压力Fig. 9 Ice pressures in Na_2SO_4 solution

曲线表示没有考虑温度对溶液活度影响时的结晶压力。从图 8, 9 中可以看出, 结晶压力随温度的降低基本呈线性增加, 而溶液浓度对结晶压力的影响主要在于对起始压力的温度, 即冰点温度的影响上。

4 结 论

本文在前人的研究基础之上, 对孔隙溶液中盐、水结晶体产生的结晶压力进行了分析。以晶-液化学势平衡为条件, 建立了非理想溶液中最大结晶压力的数学模型, 适用于晶体尺寸大于 $0.1\sim 1 \mu\text{m}$ 的情况。

(1) 对于盐分结晶体, 其结晶压力与溶液的过饱和比、溶液活度以及结晶盐的类型密切相关。结晶压力随着过饱和比和溶液活度的增加而增大。

(2) 对于冰晶体, 其结晶压力与环境温度以及溶液的活度相关。结晶压力随温度的降低基本呈线性增加, 而溶液的冰点温度主要受到溶液浓度的影响。

参考文献:

- [1] ESPINOSA R M, FRANKE L, DECKELMANN G. Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence[J]. Construction & Building Materials, 2008, **22**(8): 1758–1773.
- [2] GAWIN D, KONIORCZYK M, PESAVENTO F. Modelling of hydro-thermo-chemo-mechanical phenomena in building materials[J]. Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 2013, **61**(1): 51–63.
- [3] CASTELLAZZI G, MIRANDA S D, GREMENTIERI L, et al. Multiphase model for hygrothermal analysis of porous media with salt crystallization and hydration[J]. Materials & Structures, 2016, **49**(3): 1039–1063.
- [4] CASTELLAZZI G, DE MIRANDA S, GREMENTIERI L, et al. Modelling of Non-Isothermal salt transport and crystallization in historic masonry[J]. Key Engineering Materials, 2015, **624**: 222–229.
- [5] WU D, LAI Y, ZHANG M. Thermo-hydro-salt-mechanical coupled model for saturated porous media based on crystallization kinetics[J]. Cold Regions Science & Technology, 2016, **133**: 94–107.
- [6] LAI Y, WU D, ZHANG M. Crystallization deformation of a saline soil during freezing and thawing processes[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, **120**: 463–473.
- [7] TANG L, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of opc pastes and mortars[J]. Cement & Concrete Research, 1993, **23**(2): 247–253.
- [8] PEL L, HUININK H, KOPINGA K. Salt transport and crystallization in porous building materials[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2003, **21**(3): 317–320.
- [9] LUBELLI B, HEES R P J V, GROOT C J W P. Sodium chloride crystallization in a “salt transporting” restoration plaster[J]. Cement & Concrete Research, 2006, **36**(8): 1467–1474.
- [10] RIJNERS L A, HUININK H P, PEL L, et al. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media[J]. Physical Review Letters, 2005, **94**(7):075503.
- [11] FLATT R J, STEIGER M, SCHERER G W. A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure[J]. Environmental Geology, 2007, **52**(2): 187–203.
- [12] STEIGER M. Crystal growth in porous materials: I the crystallization pressure of large crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, **282**(3): 470–481.
- [13] 瑞晓冬, 冯文娟, 张玉军, 等. 脆性孔隙介质内的结晶应力[J]. 岩土工程学报, 2016, **38**(7): 1246–1253. (JU Xiao-dong, FENG Wen-juan, ZHANG Yu-jun, et al. Crystallization stresses in brittle porous media[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **38**(7): 1246–1253. (in Chinese))
- [14] CORRENS Carl W. Growth and dissolution of crystals under linear pressure[J]. Discussions of the Faraday Society, 1949, **5**: 267–271.
- [15] FLATT R J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, **242**(3): 435–454.
- [16] BANIN A, ANDERSON D M. Effects of salt concentration changes during freezing on the unfrozen water content of porous materials[J]. Water Resources Research, 1974, **10**(1): 124–128.
- [17] SAETERSDAL R. Heaving conditions by freezing of soils[J]. Engineering Geology, 1981, **18**(1/2/3/4): 291–305.
- [18] KURYLYK B L, WATANABE K. The mathematical representation of freezing and thawing processes in variably-saturated, non-deformable soils[J]. Advances in Water Resources, 2013, **60**(60): 160–177.