

DOI: 10.11779/CJGE202006021

化学腐蚀后灰岩动态拉伸力学特性试验研究

张站群¹, 蔚立元^{*1,2}, 李光雷^{1,3}, 苏海健¹, 靖洪文¹

(1. 中国矿业大学深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 陆军工程大学爆炸冲击防灾减灾国家重点实验室, 江苏 南京 210007; 3. 震安科技股份有限公司, 云南 昆明 650200)

摘要: 为探究化学腐蚀后灰岩的动态拉伸力学特性, 本次试验配制了 pH=3 的 NaCl 和 KHSO₄ 混合溶液对灰岩试样进行不同时间的腐蚀 (腐蚀时间分别为 30, 60, 90, 120 和 150 d)。通过核磁共振测试获得腐蚀后试样的 T_2 谱图及孔隙率, 并利用分离式霍普金斯压杆对腐蚀后灰岩试样进行动态拉伸试验, 最后得到了灰岩动态拉伸强度以及能量耗散等随腐蚀损伤度的变化规律。此外, 借助扫描电镜和 X 射线荧光光谱分析获得各腐蚀阶段试样的 SEM 图像和矿物成分含量。结果表明: 随腐蚀时间增加, 灰岩孔隙率从自然状态下 0.32% 增大到 5.32% (150 d), 腐蚀损伤度同步增大; 动态抗拉强度劣化程度为 32.52%, 并可根据下降速率区分为 2 个阶段; 耗散能和透射能分别展现出两阶段减小变化趋势, 表现出明显的损伤度相关性; 化学腐蚀后灰岩的破坏模式由典型的劈裂破坏向拉剪混合、剪切破坏过渡, 直至粉末块状破坏。宏观力学性质与试样内部微观结构损伤有着密不可分的关联性, 研究结果可为地下工程的设计施工提供借鉴。

关键词: 岩石力学; 化学腐蚀; 灰岩; 动态拉伸; 损伤度

中图分类号: TU43 文献标识码: A 文章编号: 1000-4548(2020)06-1151-08

作者简介: 张站群(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事岩石动力学方面的研究。E-mail: 1316299196@qq.com。

Experimental research on dynamic tensile mechanics of limestone after chemical corrosion

ZHANG Zhan-qun¹, YU Li-yuan^{1,2}, LI Guang-lei^{1,3}, SU Hai-jian¹, JING Hong-wen¹

(1. State Key Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou

221116, China; 2. State Key Laboratory of Explosive Shock Prevention and Disaster Reduction, Military Engineering University, Nanjing

210007, China; 3. Zhenan Science and Technology Co., Ltd., Kunming 650200, China)

Abstract: To investigate the dynamic tensile mechanical properties of limestone corroded in the chemical environment, the mixed solution of NaCl and KHSO₄ with pH=3 was prepared to corrode limestone samples for different corrosion time, i.e. 30 days, 60 days, 90 days, 120 days and 150 days, respectively. The T_2 spectra and porosity of the corroded limestone samples were obtained by nuclear magnetic resonance (NMR) test, and the dynamic tensile test was carried out on corroded limestone samples by using the separated Hopkins compression bar (SHPB). Finally, the variation law of dynamic tensile strength and energy dissipation with corrosion damage degree of limestone was obtained. In addition, microscopic images and mineral contents of samples at different corrosion stages were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray fluorescence spectrometry (XRF). The result shows that, after being corroded for 150d, the porosity of limestone rises from 0.32% to 5.32% and the corrosion damage degree increases. The deterioration of dynamic tensile strength can be divided into two stages by the slope, with the total decrease extent of 32.52%. Dissipative energy and transmission energy exhibit two-stage decreasing trend and distinct correlation to damage degree. The failure mode evolution of limestone after chemical corrosion changes from the typical splitting failure to the tensile-shear, shear failure and ultimate powders failure. There is a distinct relationship between the macro-mechanical properties and the micro-structure damage of specimens. The research results can provide references for the design and construction of underground engineering.

Key words: rock mechanics; chemical corrosion; limestone; dynamic tension; damage degree

0 引言

随着地壳浅部可利用资源日渐枯竭, 资源开采逐渐走向深部地层^[1-2]; 此外, 以川藏铁路、锦屏水电站为代表的重大交通、水利基础建设工作中深长隧道

(洞)也层出不穷^[3-4]。地下水化学腐蚀作为影响地下

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51579239, 51704279, 51734009)

收稿日期: 2019-08-22

*通信作者 (E-mail: yuliyuan@cumt.edu.cn)

工程长期稳定性的重要因素之一，其对岩体的强度、变形和破坏特征产生不可忽视的弱化影响^[5-7]。然而，经受长期水化学腐蚀损伤的工程围岩还将承受机械冲击破岩、爆破开挖以及地震等动荷载，对地下工程安全和稳定造成很大的威胁。并且，由于岩石是典型的脆性材料，其抗拉强度远小于抗压强度^[8]，工程中常见的劈裂片帮、板裂化破坏的原因是由局部或整体承受过大的拉应力导致的。因此，岩石的动力拉伸力学性能在工程实践中具有不可忽视的意义。

目前李光雷等^[9]对化学腐蚀后的灰岩动态压缩力学特性进行了探究，但关于化学腐蚀后岩石的动态抗拉力学性质国内外还鲜有报道。鉴于此，本文利用 SHPB 设备对化学腐蚀后的灰岩试样进行劈裂拉伸试验，通过分析腐蚀损伤度随化学腐蚀时间的变化机理，探究动态抗拉强度、能量耗散规律等宏观力学特性以及破坏形态随腐蚀损伤度的变化规律。

1 灰岩腐蚀处理及冲击试验

1.1 试样制备

试验所用灰岩试样取自徐州南郊，呈灰黑色，经 X 射线衍射分析，测得灰岩内部各矿物组分含量：方解石为 93.5%，白云石为 3.5%，石英为 1.2%，云母 0.4%，长石为 0.5%，其他为 0.9。试样的饱和吸水率、湿密度以及静态巴西劈裂等物理力学基本参数：饱和吸水率为 0.12%，湿密度为 2.828 g/cm³，静态抗拉强度为 8.80 MPa，弹性模量为 18.4 GPa。为保证试验样品的物理力学性质具有较小的离散性，所有试样均由一块较完整的样板切割加工而成。试样两端面打磨后不平整度控制在 ± 0.05 mm，端面垂直轴线最大偏差不大于 0.25°。本文共加工巴西圆盘试样 30 块，直径为 50 mm，厚度为 25 mm，其中 5 块为自然状态试样，剩余 25 块分 5 组进行不同时间的化学腐蚀。

1.2 化学溶液配制及试样腐蚀处理

由于地下水是一种复杂的化学溶液，根据不同的赋存环境，地下水的 pH 值也会发生变化，一般为 5~8。地下水主要含有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等阳离子，Cl⁻、SO₄²⁻、HCO³⁻等阴离子，现实中水-岩作用非常缓慢，为了短时间内达到相应的损伤程度，可采用增大溶液酸离子浓度的方法^[10]。因此，综合考虑上述因素和灰岩试样的矿物组分，采用去离子水配置了 5L 浓度为 0.1 mol·L⁻¹，pH 值为 3 的 NaCl 和 KHSO₄ 混合溶液，并根据 H⁺ 离子浓度确定了 NaCl 和 KHSO₄ 的质量分别为 28.96, 0.6 g，各腐蚀时间分别为 30, 60, 90, 120, 150 d，腐蚀试样分组及编号见表 1。为防止其它杂质对试验影响，腐蚀测试在密封环境下进行，

试验室温度约为 23℃，并使用酸度计及时监测化学溶液 pH 值来保持其恒定，试样腐蚀过程如图 1 所示。

表 1 灰岩试样分组及编号

Table 1 Grouping and numbering of limestone samples

腐蚀天数/d	试样编号				
自然	Z1-1	Z1-2	Z1-3	Z1-4	Z1-5
30	M1-1	M1-2	M1-3	M1-4	M1-5
60	M2-1	M2-2	M2-3	M2-4	M2-5
90	M3-1	M3-2	M3-3	M3-4	M3-5
120	M4-1	M4-2	M4-3	M4-4	M4-5
150	M5-1	M5-2	M5-3	M5-4	M5-5



图 1 灰岩试样腐蚀过程

Fig. 1 Corrosion process of limestone samples

1.3 微观结构及物质成分测试

通过核磁共振（NMR）技术对完全饱和的岩石中输出横向弛豫时间分布（T₂ 光谱）来计算内部孔径分布和孔隙率，可用于研究岩石的微观结构损伤^[11]。本文试验采用上海纽迈公司生产的 MesoMR23-060H-I 核磁共振系统，测试时共振频率为 23.423 MHz，磁体温度为 32.00±0.02℃，探头线圈直径为 60 mm。对 6 组试样进行了 NMR 测试，获得了 30 个典型试样的孔隙率及孔径分布。

利用美国 FEI 公司的 QuantaTM 250 电镜扫描设备对 6 组样品的微观表面结构进行成像（SEM），来获得灰岩试样腐蚀后的细观特征形貌。此外，对冲击破碎后的试样进行 X 射线荧光光谱分析（XRF），XRF 是固体物质成分分析的常规检测手段，能够快速、准确分析被测样品成分及元素，以此来探究试样微观矿物成分变化情况。

1.4 动态冲击试验

目前主要采用分离式 Hopkinson 压杆（SHPB）对岩石动态力学性能开展研究^[12]。动态冲击试验 SHPB 装置见图 2，该装置主要由驱动系统、主体设备和测试系统 3 大部分组成。系统杆件材质为 60Si2Mn 弹簧钢，杆径均为 50 mm，入射杆长 5500 mm，透射杆长 3500 mm，子弹长 400 mm，弹性模量为 200 GPa，纵波波速为 5160 m/s。试验过程中，通过调整气室内的氮气压力来控制发射子弹的冲击速度，本文聚焦研究化学腐蚀损伤对灰岩动态抗拉特性的影响，为了使试样仅发生拉伸破坏而不至于粉碎^[13-15]，经尝试性试

验, 故而控制冲击气压稳定在 0.15 MPa。根据实测结果显示, 子弹的撞击速度在 4.20~4.47 m/s, 可视为不考虑应变率效应对试验影响。

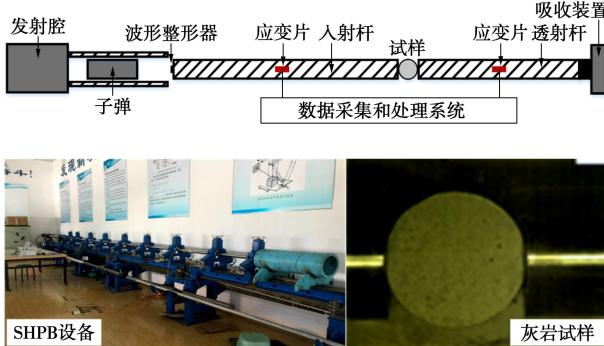


图 2 SHPB 系统示意图及实物

Fig. 2 Diagram and photos of SHPB system

为消除矩形加载波在压杆中传播时产生的弥散效应来实现恒应变率加载, 采用了直径为 10 mm, 厚度为 2 mm 的橡胶片来进行整形, 通过整形处理后的灰岩 SHPB 试验典型波形见图 3, 由图可以看出达到了良好的整形效果, 说明试验结果是有效的。在动态巴西劈裂试验中, 采用三波法来计算间接抗拉强度^[16]:

$$\sigma_t = \frac{2P(t)_{\max}}{\pi D L} \quad . \quad (1)$$

式中, σ_t 为抗拉强度 (MPa); D , L 分别代表圆盘试样的直径和厚度 (m); $P(t)_{\max}$ 代表岩样两端压杆作用有效荷载最大值 (kN)。灰岩试样两端压杆作用有效荷载 $P(t)$ 可表示为

$$P(t) = \frac{P_1(t) + P_2(t)}{2} = EA \frac{\varepsilon_i(t) + \varepsilon_r(t) + \varepsilon_t(t)}{2} \quad . \quad (2)$$

式中, A , E 分别代表杆件材料的横截面积 (m^2) 和弹性模量 (GPa); ε_i , ε_r , ε_t 分别表示入射波、反射波以及透射波在压杆中产生的脉冲信号。图 4 给出了灰岩试样动态拉伸典型的平均荷载时程曲线。

根据能量守恒定律计算试样入射能、反射能、透射能以及耗散能。压缩波所产生的能量^[17]为

$$\begin{aligned} W_i &= \frac{AC_0}{E} \int_0^t \varepsilon_i^2(t) dt, \\ W_r &= \frac{AC_0}{E} \int_0^t \varepsilon_r^2(t) dt, \\ W_t &= \frac{AC_0}{E} \int_0^t \varepsilon_t^2(t) dt, \end{aligned} \quad (3)$$

$$W_s = W_i - W_r - W_t \quad . \quad (4)$$

式中 W_i 为入射波产生的弹性能, 即入射能 (J); W_r 为反射波产生的弹性能, 即反射能 (J); W_t 为透射波产生的弹性能, 即透射能 (J); W_s 为耗散能 (J); C_0 为纵波波速 (m/s)。

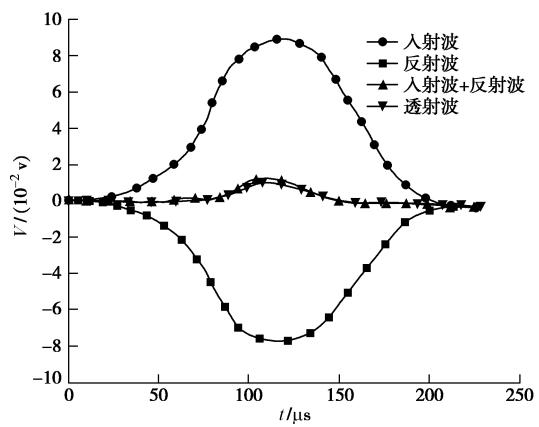


图 3 整形后的应变波

Fig. 3 Strain waves after shaping

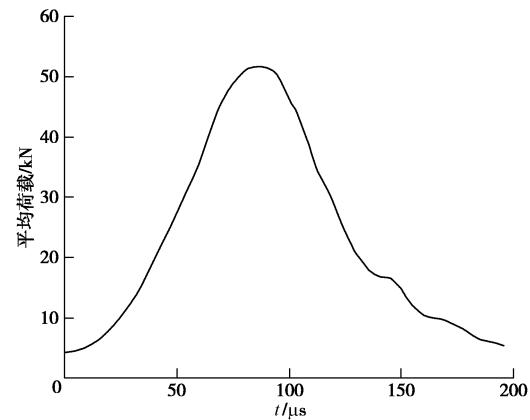


图 4 平均荷载时程曲线

Fig. 4 Relationship between average load and time

2 试验结果及分析

2.1 试样孔隙及损伤度

在 NMR 测试系统中输出的灰岩样品在 6 个时间段的 T_2 光谱曲线如图 5 所示, T_2 光谱面积与试样的孔隙率和孔径分布有关, 即孔隙率随着 T_2 光谱面积的增加而增加, 孔径增加时曲线的峰值信号点也随之增加。

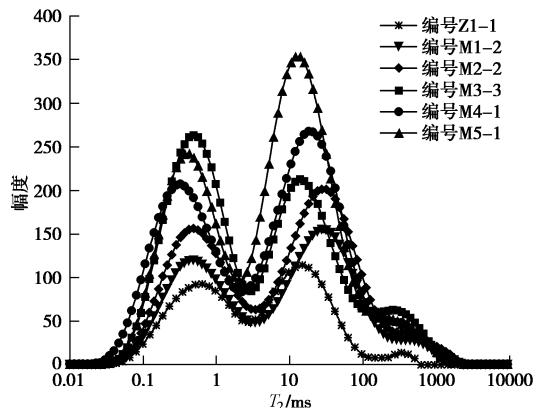


图 5 腐蚀后灰岩试样的 T_2 光谱分布
Fig. 5 T_2 spectral distribution of limestone samples after corrosion
从图 5 中可看出, 灰石试样的 T_2 光谱曲线具有典

型的双峰特征，左、右峰值信号分别表示小孔和较大的孔。随着腐蚀时间的增加，各阶段 T_2 光谱曲线的峰值点呈增大趋势，曲线所围成的面积也逐渐变大，且第二个峰的面积随腐蚀的延续比重增大显著。这是因为试样中的矿物成分与酸性溶液中的 H^+ 离子发生反应，进而导致新的微孔隙产生并促进形成更大的孔。而腐蚀时间为 90 d 时，两个峰值发生了显着变化，左边峰值点不在上升甚至轻微下降，这表明其中一些小孔的增加变得相互连接形成更大的孔，灰岩试样内部的微观结构变化愈加严重，孔隙率也由此增大。

定义孔径 $0 \mu\text{m} < d_1 \leq 1 \mu\text{m}$ 为一级裂隙（微裂隙）， $1 \mu\text{m} < d_2 \leq 10 \mu\text{m}$ 为二级裂隙（小裂隙）， $10 \mu\text{m} < d_3 \leq 100 \mu\text{m}$ 为三级裂隙（中裂隙）， $d_4 > 100 \mu\text{m}$ 为四级裂隙（大裂隙）。各腐蚀阶段试样的孔径平均值分布如表 2 和图 6 所示。可以看出，天然试样整体结构致密，原始缺陷主要为一、二级裂隙，微、小裂隙占比高达 95.11%，一级裂隙比重下滑较为明显，从天然状态时的 65.41% 降低至腐蚀 150 d 后的 48.56%，二级裂隙占比下降幅度不大，在 29.70%~25.02% 的范围内小幅下降。三级裂隙变化最为显著，从最初的 4.29% 增大至 21.74%，四级裂隙则持续从初始的 0.60% 提高到 4.12%。截止腐蚀 150 d 后，灰岩内部三、四级裂隙占比达到 34.88%，约为自然状态时的 5.3 倍。随着腐蚀的延续，因灰岩试样与化学溶液在化学反应上的不平衡，导致的试样的微观结构变化主要是由内部矿物晶体的软化以及某矿物的溶解，最终引起的宏观孔隙率 φ 增大的内部表现是一、二级裂隙的比重下滑，三、四级裂隙比重增大。

表 2 孔径平均值在各腐蚀阶段占比

Table 2 Average aperture diameter in each corrosion stage

时间/d	孔径占比/%			
	d_1	d_2	d_3	d_4
0	65.41	29.70	4.29	0.60
30	61.46	26.17	10.89	1.48
60	57.19	26.34	13.97	2.50
90	51.26	25.64	19.98	3.12
120	49.37	25.02	21.76	3.85
150	48.56	25.58	21.74	4.12

岩石的破坏是其内部微观裂纹孔隙萌发、扩展、直至贯通的宏观体现。因此，基于 NMR 测得各腐蚀时间段岩样孔隙率的变化，定义一个可以反映灰岩试样化学腐蚀损伤程度的损伤度 $S^{[18]}$ ，

$$S = \frac{\varphi_t - \varphi_0}{1 - \varphi_0} \times 100\% \quad , \quad (5)$$

式中， φ_t ， φ_0 分别为试样腐蚀 t 时间后和未腐蚀试样的孔隙率（%）。

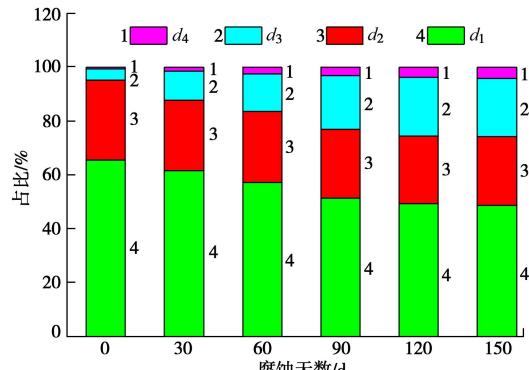


图 6 孔径平均值随腐蚀时间变化规律

Fig. 6 Relationships between average aperture and corrosion time

试样的孔隙率 φ 和损伤度 S 随腐蚀时间的变化趋势见图 7，可以看出，灰岩孔隙率分两阶段从自然状态下 0.32% 增加到 5.32%（150 d），损伤度随腐蚀时间变化与孔隙率变化规律一致。在第一阶段（0~30 d），灰岩表面矿物元素与化学溶液发生反应，损伤度变化十分明显，从自然状态的 0 快速上升到 4.23%，变化量占变化总量的 57.24%；在第二阶段（30~150 d），随着腐蚀时间的继续增加，灰岩内部矿物元素仍保持着与化学溶液水解反应的发生，试样腐蚀损伤度保持稳定上升，损伤度变化效果明显（4.23%~7.39%）。

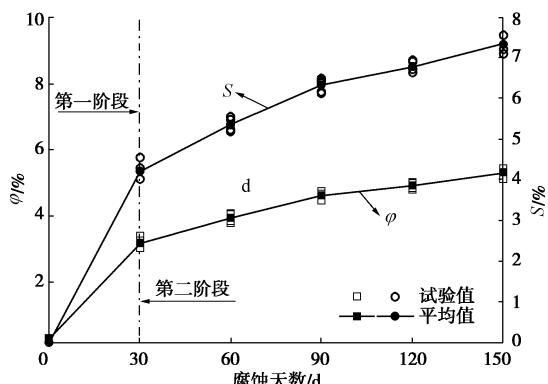


图 7 孔隙率和损伤度随腐蚀时间变化规律

Fig. 7 Variation of porosity and damage degree versus corrosion time

2.2 动态抗拉强度

图 8 揭示了在驱动气压 0.15 MPa 的条件下灰岩试样动态抗拉强度 σ_t 随腐蚀损伤度的变化规律。可以看出，灰岩试样的动态拉伸强度随腐蚀损伤度的增大而逐渐下降，整个过程可分为两个阶段：在第一阶段，由于化学溶液与试样中矿物颗粒产生的化学反应基本发生在试样表面。因此，宏观上灰岩试样的动态抗拉强度 σ_t 下降平缓，从 25.71 MPa 降到 23.29 MPa，减小了 9.57%。在第二阶段，随着化学溶液中的 H^+ 离子继续通过其裂缝渗入灰岩内部并与某些矿物成分发生反应，从而导致新的裂缝的产生或原始裂缝的生长，

使得岩石原本致密的结构逐渐变得相对松散脆弱, 试样内部的黏聚力和内摩擦角进一步降低, 造成了试样动态抗拉强度 σ_t 急剧劣化, 较上一反应阶段降低至 17.35 MPa, 损失量占整个变化过程的 70.93%。在整个腐蚀损伤过程中, 动态抗拉强度 σ_t 下降了 32.52%。总的来说, 由化学作用引起的灰岩内部损伤的增加造成了其动态抗拉强度大幅劣化。

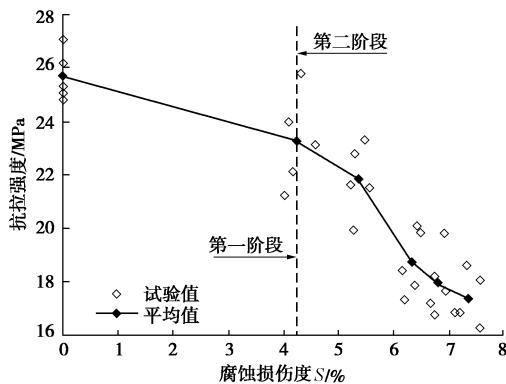


图 8 动态抗拉强度随损伤度变化规律

Fig. 8 Relationships between dynamic tensile strength and corrosion damage degree

2.3 能量耗散

为更好从能量演化角度认识腐蚀损伤度对灰岩变形破坏过程中的影响, 对灰岩在动态冲击变形破坏中的耗散能和透射能随腐蚀损伤度变化规律进行研究。由于入射冲击气压保持恒定, 所以入射能和反射能不作进一步探究。图 9 为自然状态下试样计算得到典型试样能量 W_i , W_r , W_t 和 W_s 的变化时程曲线。由图可知, 灰岩试样在冲击荷载的作用下, 其在劈裂过程中的能量变化经历初始压密阶段、线弹性阶段、屈服阶段和破坏阶段 4 个不同的阶段。

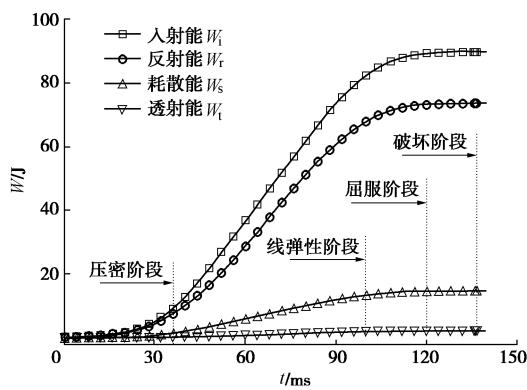


图 9 自然试样的能量实时变化曲线

Fig. 9 Real-time energy curve of natural sample

耗散能 W_s 和透射能 W_t 随腐蚀损伤度的变化见图 10, 可以看出, 与抗拉强度一致, 试样耗散能 W_s 和透射能 W_t 的变化趋势也以腐蚀损伤度 4.23% 为界分两

阶段下降。第一阶段中, 试样耗散能 W_s 和透射能 W_t 平均值对应于腐蚀损伤度增加 4.23%, 分别减小了 0.74 J 和 0.13 J, 变化相对平缓, 损失占比分别仅为 18.0% 和 33.3%; 在反应进行到第二阶段时, 此阶段能量变化最为明显, W_s 和 W_t 随腐蚀损伤度增加整体呈下降趋势, 分别从 13.42 J 下降到 9.77 J 和从 2.04 J 下降到最终的 1.65 J。从腐蚀损伤的角度分析, 一方面随试样损伤程度和孔隙率的增加, 应力波在试样内的传播路径更加复杂, 衍射、绕射和反射现象趋于显著, 将耗散掉更多的能量; 而另一方面, 腐蚀作用将削弱岩石矿物晶体键的链接强度, 在动态拉伸荷载作用下晶体颗粒间发生断裂滑移所需要的的能量将降低。试样耗散能受上述两个诱因影响, 且后者占据主导因素, 宏观上表现为耗散能随腐蚀损伤度的增加而降低。透射波直观地反映了试样中平均动态应力的变化, 而试样间接拉伸强度随损伤度增加而显著降低, 因此随损伤度增加, 透射能不断减小。

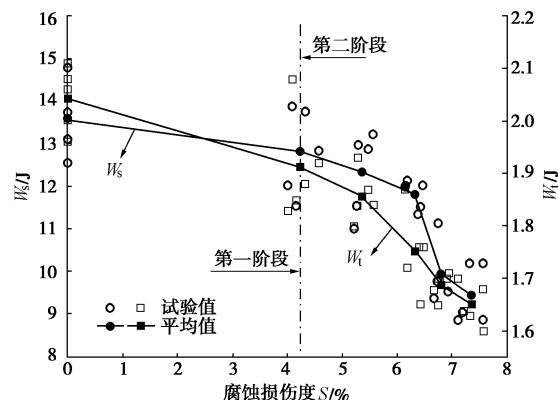


图 10 W_s 和 W_t 随腐蚀损伤度的变化曲线

Fig. 10 Curves of W_s and W_t versus corrosion damage degree

2.4 破坏形态

各腐蚀时间试样最终破坏形态如图 11 所示, 可以看出, 试样的破坏形式和破坏程度存在显著差异。在自然状态时, 试样在圆盘的中线位置处产生一条主裂纹, 在与杆件接触端面形成类似三角区域破坏, 具有明显的方向性, 试样的破坏形态基本为完整的两半; 随着腐蚀时间的增加, 试样内部微裂隙和孔隙增加, 微观结构发生破坏, 在主裂纹贯通前, 微小裂纹在外部动荷载的作用下不断汇聚, 进而扩展形成多条破裂面, 破坏区域扩大, 次要裂纹条数增加(图 11 (b)~(d))。在腐蚀 120 d 后(图 11 (e)、图 10 (f)), 由于试样内部的微裂纹在腐蚀作用下持续连接形成互相贯通的裂隙, 腐蚀状态严重, 导致承载能力也急剧下降, 此时试样的破坏模式为张拉破坏或张拉与剪切混合破坏, 粉碎性区域面积也逐渐扩大, 呈现粉碎块状破坏形式。

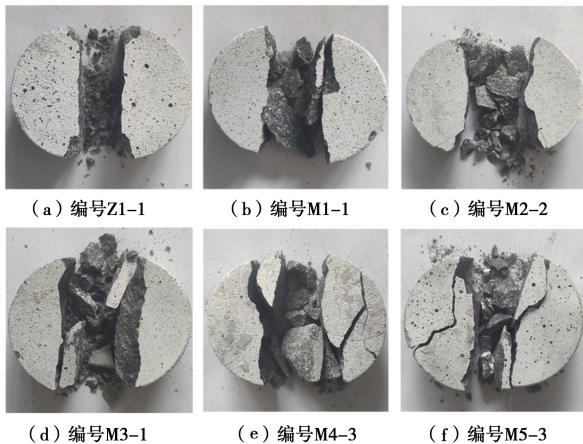


图 11 不同腐蚀时间灰岩破坏形态

Fig. 11 Limestone failure patterns at different corrosion time

3 讨 论

灰岩是由矿物成分在地质作用下沉积而形成的，其力学特性主要由内部颗粒间的黏结和摩擦力所影响。在地下水环境中，水 - 岩间的相互作用主要有物理和化学作用主导^[19]：物理作用方面，水的软化和润滑作用导致矿物成分颗粒之间摩擦力减少，胶结强度降低，长时间的腐蚀对微裂纹（孔隙）产生分裂作用，并可能产生次生裂纹。因此，物理作用会导致灰岩力学性能的破坏和劣化；而化学作用使得化学溶液和灰岩中矿物之间产生不平衡的化学反应，并且两者间的相互作用是不可逆的过程，灰岩内部晶体键受到破坏，伴随着孔隙率的增加，试样变得松散而脆弱。两种损伤机制的综合作用下使得宏观上力学性能劣化。水 - 岩间的相互作用主要表现出的损伤主要取决于化学损伤，又因不同的水 - 岩相互作用时间不同，决定了水化学反应岩体损伤程度也有所不同。

图 12 中的 SEM 图像展现了自然状态下和不同腐蚀时间阶段灰岩试样微观形态面貌。在自然状态下，试样表面形态比较平滑，颗粒状物质比较稀少，结构比较致密，超微孔隙占主导（一、二级裂隙占比为 95.11%）。灰岩经过化学溶液浸泡后（30 d），试样外围的矿物质参与了初始阶段的化学反应，原本致密的结构开始遭到破坏，粗糙程度显著增加，小裂隙或孔洞开始初步扩展，由此化学溶液深入到试样内部，且随着腐蚀时间的进行（30~120 d）越来越多的内部物质参与了化学反应，破坏了晶体颗粒之间的黏结，改变其矿物组分及微观结构，原生微裂隙继续扩张延伸，微孔洞体积逐步增加，且表面粗糙程度表现得更为明显。从图 12 中可以看出，不同腐蚀时间对灰岩的腐蚀效果不一样，灰岩表面所表现出来的敏感性也有

所不同，腐蚀时间越长，灰岩损伤程度更加显著。

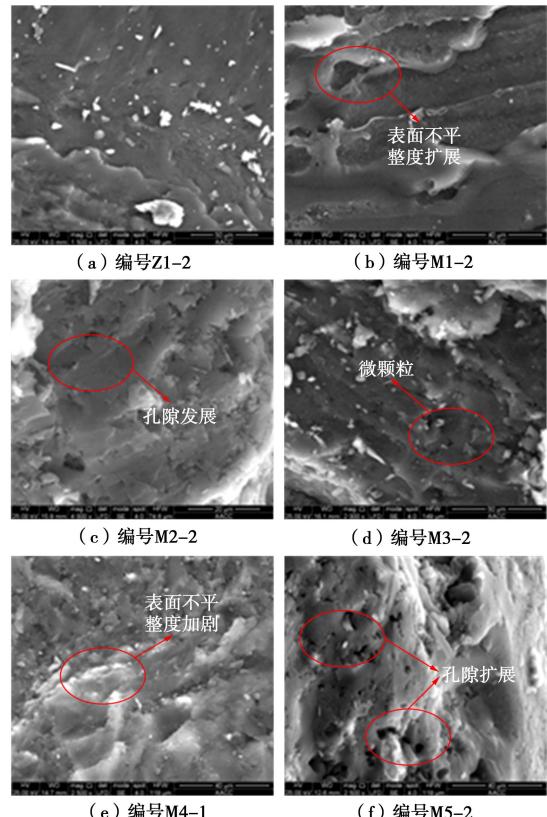
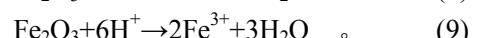
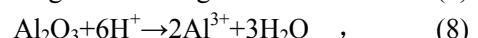
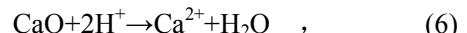


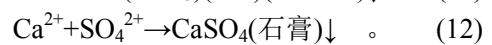
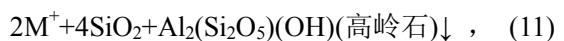
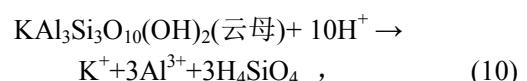
图 12 不同腐蚀阶段试样 SEM 图像

Fig. 12 SEM image of samples in different corrosion stages

各腐蚀时间水平试样破坏块体研磨粉碎展开 X 射线荧光光谱分析 (XRF)，获得试样的矿物组分及其平均含量变化如图 13 所示（灰岩试样元素成分繁多复杂，此处仅选含量变化较多的 4 种组分进行分析）。从图 13 可以看出，灰岩试样中 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 活性化合物含量随腐蚀的损伤度的增加缓慢降低，这主要是由于灰岩自身的活性矿物与化学溶液反应导致一些离子元素被释放，从而改变了化合物含量分配，在酸性条件下，CaO 和 MgO 等主要矿物成分易与溶液中的 H⁺ 离子发生化学反应：



此外，在损伤过程中，灰岩矿物组分中少量的云母和长石等也会与 H⁺ 离子发生反应^[9]：



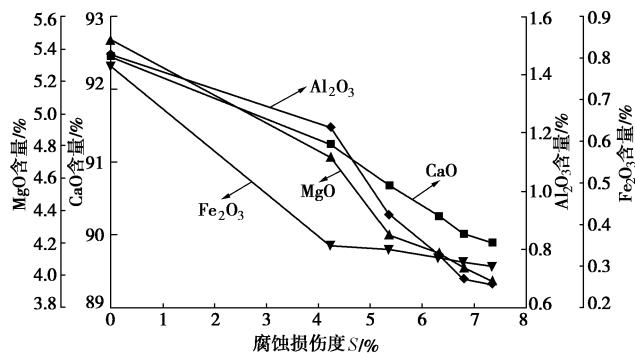


图 13 灰岩元素成分含量随腐蚀损伤度变化规律

Fig. 13 Variation of elements content of limestone versus corrosion damage degree

灰岩试样中的矿物成分与化学溶液中 H^+ 离子发生化学反应, 势必会改变矿物晶粒的大小和形状以及岩石的微观结构和缺陷形态, 从而改变其力学性能。并且随着腐蚀时间增加, 灰岩试样结构由均匀致密变得多孔疏松(图 12), 原生微裂隙逐渐扩张延伸, 从而造成试样损伤程度的增大。化学反应产物以离子化或沉淀物状态存在, 其中一些释放到液体中, 从而增加了岩石中孔隙和裂缝的大小和数量, 而生成的一些次生矿物(如高岭石、石膏等)残留在内部孔隙中充当填充物, 造成结构强度与原生状态相比出现一定程度的下降。

除此之外, 化学腐蚀还使得颗粒间接触界面的边缘锯齿部分逐渐趋于光滑, 降低内部晶体之间的黏聚力和内摩擦角, 使其易于发生相对滑移。化学腐蚀造成灰岩内部微观结构的损伤, 宏观表现为动态拉伸强度和能量耗散发生大幅劣化, 破坏程度更加严重。

4 结 论

为研究化学腐蚀作用后灰岩的动态抗拉性能, 配制了 pH 值为 3 的化学溶液对灰岩试样展开腐蚀试验, 利用核磁共振对微观孔隙变化进行分析, 然后基于 SHPB 设备开展固定气压条件下的动态冲击拉伸试验, 得到以下 4 点结论。

(1) 通过核磁共振测试表明, 随化学腐蚀时间的增加, 灰岩试样孔径分布变化特征明显, 孔径尺度扩展显著增加。

(2) 化学腐蚀后灰岩孔隙率的变化情况与其力学性能变化密切相关, 基于孔隙率变化来定义损伤度能够直观描述灰岩受化学腐蚀的程度, 损伤度随时间增大规律与孔隙率变化具有一致性, 从自然状态下的 0 增加到 7.35%。

(3) 随损伤度增大, 灰岩动态抗拉强度劣化显著, 下降幅值达 32.52%; 能量耗散表现出和动态抗拉强度

相似的两阶段劣化规律, 且第二阶段变化趋势较第一阶段急剧, 这与化学腐蚀引起的微损伤密切相关。

(4) 随腐蚀时间的推移, 灰岩试样的动态拉伸破坏程度更加严重, 由典型的劈裂破坏向拉剪混合、剪切破坏过渡, 直至粉末块状破坏。

本文仅采用 0.15 MPa 冲击气压对化学腐蚀后灰岩进行动态劈裂试验, 动态应变率效应在岩石力学特性中普遍存在, 还有待在后续研究中进一步深入分析。

参考文献:

- [1] 谢和平, 高峰, 鞠杨. 深部岩体力学研究与探索[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(11): 2161 - 2177. (XIE He-ping, GAO Feng, JU Yang. Research and development of rock mechanics in deep ground engineering[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(11): 2161 - 2177. (in Chinese))
- [2] 李夕兵, 周健, 王少锋, 等. 深部固体资源开采评述与探索[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(6): 1236 - 1262. (LI Xi-bing, ZHOU Jian, WANG Shao-feng, et al. Review and practice of deep mining for solidmineral resources[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(6): 1236 - 1262. (in Chinese))
- [3] 王栋, 李天斌, 蒋良文, 等. 川藏铁路某超深埋隧道地应力特征及岩爆分析[J]. 铁道工程学报, 2017(4): 48 - 52. (WANG Dong, LI Tian-bin, JIANG Liang-wen, et al. In-situ stress characteristics and rock burst analysis of an ultra-deep buried tunnel on Sichuan-Tibet Railway[J]. Journal of Railway Engineering, 2017(4): 48 - 52. (in Chinese))
- [4] 陈卫忠, 伍国军, 戴永浩, 等. 锦屏二级水电站深埋引水隧洞稳定性研究[J]. 岩土工程学报, 2008, 30(8): 1184 - 1189. (CHEN Wei-zhong, WU Guo-jun, DAI Yong-hao, et al. Stability analysis of diversion tunnel for Jinping II hydropower station[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2008, 30(8): 1184 - 1189. (in Chinese))
- [5] SETO M, NAG D K, VUTUKURI V S, et al. Effect of chemical additives on the strength of sandstone[J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, 1997, 34(3/4): 280.e1 - 280.e11. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1365160997002839>.
- [6] 丁梧秀, 陈建平, 徐桃, 等. 化学溶液侵蚀下灰岩的力学及化学溶解特性研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(7): 1825 - 1830. (DING Wu-xiu, CHEN Jian-ping, XU Tao, et al. Mechanical and chemical characteristics of limestone during chemical erosion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(7): 1825 - 1830. (in Chinese))

- [7] 陈四利, 冯夏庭, 周 辉. 化学腐蚀下砂岩三轴细观损伤机理及损伤变量分析[J]. 岩土力学, 2004, **25**(9): 1363 - 1367. (CHEN Si-li, FENG Xia-ting, ZHOU Hui. Study on triaxialmeo-failure mechanism and damage variables of sandstone under chemical erosion[J]. Rock and Soil Mechanics, 2004, **25**(9): 1363 - 1367. (in Chinese))
- [8] 谢和平, 陈忠辉. 岩石力学[M]. 北京: 科学出版社, 2004. (XIE He-ping, CHEN Zhong-hui. Rock Mechanics[M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese))
- [9] 李光雷, 蔚立元, 苏海健, 等. 化学腐蚀灰岩 SHPB 冲击动力学性能研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, **37**(9): 2075 - 2083. (LI Guang-lei, YU Li-yuan, SU Hai-jian, et al. Dynamic properties of corroded limestone based on SHPB[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, **37**(9): 2075 - 2083. (in Chinese))
- [10] 韩铁林, 陈蕴生, 师俊平. 水化学腐蚀对砂岩力学特性影响的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2013(增刊 2): 3064 - 3072. (HAN Tie-lin, CHEN Yun-sheng, SHI Jun-ping, et al. Experimental study of mechanical charecteristics of sandstone subjected to hydrochemical erosion[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2013(S2): 3064 - 3072. (in Chinese))
- [11] 周科平, 胡振襄, 高 峰, 等. 基于核磁共振技术的大理岩三轴压缩损伤规律研究[J]. 岩土力学, 2014, **35**(11): 3117 - 3122. (ZHOU Ke-ping, HU Zhen-xiang, GAO Feng, et al. Study of marble damage laws under triaxial compression condition based on nuclear magnetic resonance technique[J]. Rock and Roil Mechanics, 2014, **35**(11): 3117 - 3122. (in Chinese))
- [12] ISRM Testing Commission. Suggested method for determining tensile strength of rock materials[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts, 1978, **15**(3): 99 - 103.
- [13] 杨仁树, 陈 骏, 刘殿书. 动态巴西圆盘劈裂试验的极限分析解[J]. 岩土工程学报, 2016, **39**(6): 1156 - 1160. (YANG Ren-shu, CHEN Jun, LIU Dian-shu. Limit analysis solution of dynamic Brazilian disc splitting test[J]. Journal of Geotechnical Engineering, 2016, **39**(6): 1156 - 1160. (in Chinese))
- [14] 刘 石, 许金余, 白二雷, 等. 高温后大理岩动态劈裂拉伸试验研究[J]. 岩土力学, 2013, **34**(12): 3500 - 3504. (LIU Shi, XU Jin-yu, BAI Er-lei, et al. Experimental study of dynamic tensile behaviors of marble after high temperature[J]. Rock and Soil Mechanics, 2013, **34**(12): 3500 - 3504. (in Chinese))
- [15] 闻 名, 许金余, 王 鹏, 等. 水分与冻融环境下岩石动态拉伸试验及细观分析[J]. 振动与冲击, 2017, **36**(20): 6 - 11. (WEN Ming, Xu Jin-yu, WANG Peng, et al. Rock dynamic tensile test and meso-analysis under water and freeze-thaw environment[J]. Vibration and Impact, 2017, **36**(20): 6 - 11. (in Chinese))
- [16] 李夕兵. 岩石动力学基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 67 - 110. (LI Xi-bing. Foundation and Application of Rock Dynamics[M]. Beijing: Science Press, 2014: 67 - 110. (in Chinese))
- [17] SONG B, CHEN W. Energy for specimen deformation in a splitHopkinson pressure bar experiment[J]. Experimental Mechanics, 2006, **46**(3): 407 - 410.
- [18] 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 - 386. (LI Peng, LIU Jian, LI Guo-he, et al. Experimental study for shear strength characteristics of sandstone under water-rock interaction effects[J]. Rock and Roil Mechanics, 2011, **32**(2): 380 - 386. (in Chinese))
- [19] 乔丽萍, 刘 建, 冯夏庭. 砂岩水物理化学损伤机制研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2007, **26**(10): 2117 - 2124. (QIAO Li-ping, LIU Jian, FENG Xia-ting. Study on damage mechanism of sandstone under hydro-physico-chemical effects[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2007, **26**(10): 2117 - 2124. (in Chinese))