

霍润科
宋战平 著
李曙光

酸雨环境下岩石的腐蚀机理 及其宏细观力学特性



科学出版社

酸雨环境下岩石的腐蚀机理 及其宏细观力学特性

霍润科 宋战平 李曙光 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍岩石类材料的受酸腐蚀试验和理论分析方面的研究成果。内容包括砂浆在受酸腐蚀过程中的物理化学性质和力学性质;砂岩在盐酸和硫酸溶液中腐蚀的物理化学性质和力学性质;受酸腐蚀岩石的细观损伤模型分析;酸性环境下水工构筑物使用寿命预测等。

本书可作为土木工程、水利水电工程、石油工程、采矿工程和环境工程等相关专业本科生和研究生的参考书,也可供相关科研和设计人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

酸雨环境下岩石的腐蚀机理及其宏细观力学特性 / 霍润科, 宋战平, 李曙光著. —北京: 科学出版社, 2018. 3

ISBN 978-7-03-056874-8

I. ①酸… II. ①霍… ②宋… ③李… III. ①酸雨-作用-岩石-腐蚀机理-物理力学-研究 IV. ①TU45

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 048865 号

责任编辑: 亢列梅 杨 丹 田轶静 / 责任校对: 郭瑞芝

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2018 年 3 月第一次印刷 印张: 11 1/4

字数: 224 000

定价: 88.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

近年来,随着人类工程活动规模的日趋扩大和工业现代化进程的迅猛发展,环境污染问题越来越严重,由此引发的酸雨问题成为环境岩土工程学科关注和研究的重要课题。酸雨中的酸性介质会在岩石类材料缺陷和孔隙中发生渗透,并与其矿物晶体或颗粒发生不同程度的溶解和腐蚀,导致岩石类材料物理化学及力学性质发生显著变化,造成不良的工程效应。因此,分析岩石类材料在复杂环境下的工程特性,研究其环境效应和失效机理,合理地进行环境岩土工程的安全设计及耐久性评价,进而预测岩体工程的使用年限和安全寿命,已成为水利水电、交通、能源、石油、采矿等工程建设领域新的研究热点和难题。

本书总结了作者多年的科学研究成果,探讨了酸性环境对岩石类材料物理化学及力学特性的影响,分析了物理化学损伤导致岩石类材料宏观性质的变化机理,探索将研究成果应用于实际工程的途径,为酸雨环境下岩土体和混凝土材料的强度变形及稳定性做出预测和评价。全书共 8 章,第 1 章主要论述酸性环境下混凝土和岩石受酸腐蚀性质的研究方法及研究现状,同时介绍本书的研究思路和内容;第 2 章主要介绍砂浆在受酸腐蚀过程中物理化学性质变化规律,探讨砂浆的受酸腐蚀机理;第 3 章论述砂浆在受酸腐蚀过程中的力学性质,包括砂浆试样的破坏模式、腐蚀深度计算及强度的孔隙率概化模型;第 4 章系统介绍几种不同砂岩在不同浓度的盐酸溶液和不同浸泡阶段的物理化学性质变化规律,包括质量损失率、溶蚀速率、孔隙率及波速变化关系等;第 5 章介绍砂岩在硫酸溶液中腐蚀的物理化学性质,包括不同腐蚀阶段的 pH 变化及 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶解速率与溶解机理分析;第 6 章阐述受酸腐蚀砂岩的力学性质,包括砂岩的破坏模式、应力-应变关系、渗透深度计算、扩散模型等;第 7 章介绍岩石的细观损伤模型概念、特征及破坏机理,岩石介质非均匀性统计分析,岩石的细观损伤模型,着重介绍基于 CT 技术的岩石受酸腐蚀细观分析;第 8 章探讨岩石类材料受酸腐蚀特性在建筑物耐久性预测中的应用途径,预测了岩体及混凝土强度安全系数的劣化规律,为重大水利和土木工程的使用寿命评价提供了有效的方法。

本书研究内容涉及混凝土结构、地质学、CT 试验、岩石力学、损伤力学、弹性力学、渗流力学、地球化学、环境地质学、环境工程等众多学科领域。

本书得到了西安理工大学李宁教授、谢定义教授,南京理工大学张鹏教授的悉心指导和支持。博士生李曙光、杨腾添,硕士生李静、王博、辛宏伟、韩飞、王国杰、王强等为本书的研究做了大量的基础工作,谨致谢意。

本书得到国家自然科学基金(41172337),陕西省重点学科建设基金(E01004)和陕西省自然科学基金(11JK0947)等项目的资助。在本书的撰写过程中,作者参阅了国内外相关专业的大量文献,在此向所有著作和论文的作者表示由衷的感谢。

本书除第7章由宋战平、李曙光撰写外,其余章节均由霍润科撰写并进行全书统稿,韩飞、王国杰负责书稿的整理、制图和校核。

由于作者水平有限,加之酸性环境对岩石类材料性能影响的复杂性又属多学科交叉和融合,因此研究成果仅为初步探索,书中难免有疏漏和不足之处,衷心希望读者批评指正。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 岩石及混凝土工程中的酸性环境	1
1.2 酸性环境下混凝土性质研究	2
1.2.1 混凝土受酸腐蚀性质的试验研究	2
1.2.2 混凝土受酸腐蚀的机理分析	4
1.2.3 混凝土受酸腐蚀的渗透模型	6
1.3 酸性环境下岩石性质的研究	8
1.3.1 岩石受腐蚀性质研究方法	8
1.3.2 岩石物理力学性质与波速关系	13
1.3.3 腐蚀岩石的微观力学效应	14
1.3.4 岩石的细观特性研究	15
1.4 本书的研究思路与内容	17
1.4.1 研究思路	17
1.4.2 研究内容	18
第 2 章 砂浆在受酸腐蚀过程中的物理化学性质	20
2.1 试验条件及其测试方法	20
2.1.1 试样制备	20
2.1.2 试验条件	21
2.1.3 试样的测试	21
2.2 砂浆试样受酸腐蚀的物理性质	21
2.2.1 浸泡过程中砂浆试样的质量变化	21
2.2.2 浸泡过程中砂浆试样的波速特性	23
2.3 砂浆试样受酸腐蚀的化学性质	26
2.3.1 试样浸泡过程中 H^+ 和 Ca^{2+} 浓度变化	26
2.3.2 不同形状试样浸泡过程中 H^+ 和 Ca^{2+} 浓度比较	28
2.3.3 砂浆受盐酸腐蚀机理探讨	29
2.4 小结	30
第 3 章 砂浆在受酸腐蚀过程中的力学性质	31
3.1 受酸腐蚀砂浆试样的力学性质	31

3.1.1 浸泡不同时段后砂浆试样的力学性质	32
3.1.2 砂浆试样的破坏模式	33
3.2 砂浆试样受酸腐蚀机理	34
3.2.1 盐酸对砂浆的腐蚀过程与机理	34
3.2.2 浸泡过程中砂浆试样的腐蚀深度计算	35
3.3 受酸腐蚀砂浆试样的抗折强度模型	35
3.3.1 浸泡过程中砂浆试样抗折强度的孔隙率概化模型	35
3.3.2 浸泡过程中砂浆试样的腐蚀深度	37
3.4 小结	38
第4章 砂岩在盐酸溶液中腐蚀的物理化学性质	40
4.1 试验过程及方案	40
4.1.1 岩样制取及成分测试	40
4.1.2 岩样物理性质	40
4.1.3 酸性溶液的配制	41
4.1.4 试验过程	42
4.1.5 监测方法	42
4.2 砂岩在盐酸溶液中腐蚀的物理性质试验分析	44
4.2.1 砂岩腐蚀的物理性质变化	44
4.2.2 酸性溶液中砂岩岩样的质量损失率	45
4.2.3 酸性溶液中砂岩岩样的溶蚀速率	47
4.2.4 酸性溶液中砂岩岩样的孔隙率随浸泡时间的变化关系	48
4.2.5 酸性溶液中砂岩岩样的波速特性	49
4.2.6 受酸腐蚀砂岩岩样质量、孔隙率及波速变化关系分析	54
4.2.7 振幅及频谱分析	55
4.3 砂岩在盐酸溶液中腐蚀的化学性质试验分析	58
4.3.1 试验现象及分析	58
4.3.2 酸性溶液中氢离子浓度变化的阶段性特征	60
4.3.3 酸性溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 溶解速率及腐蚀机理	64
4.4 小结	71
第5章 砂岩在硫酸溶液中腐蚀的物理化学性质	73
5.1 试验过程及方案	73
5.1.1 砂岩岩样制备	73
5.1.2 酸性溶液的配制	73
5.1.3 试验步骤	74
5.1.4 不同腐蚀阶段酸溶液 pH 的监测	75

5.1.5 浸泡溶液中阳离子浓度的监测	76
5.1.6 砂岩岩样的烘干试验	76
5.2 砂岩在硫酸溶液中腐蚀的物理性质试验分析	76
5.2.1 不同腐蚀阶段砂岩试验现象及分析	76
5.2.2 不同腐蚀阶段岩样质量的变化	79
5.2.3 不同腐蚀阶段岩样含水率的变化	80
5.3 砂岩在硫酸溶液中腐蚀的化学性质试验分析	81
5.3.1 不同腐蚀阶段溶液中 pH 的变化	81
5.3.2 不同腐蚀阶段溶液中阳离子的浓度变化	84
5.4 小结	91
第 6 章 砂岩在受酸腐蚀过程中的力学性质	93
6.1 概述	93
6.2 受盐酸腐蚀长石砂岩的物理化学性质	93
6.2.1 砂岩成分及物理性质测试	93
6.2.2 长石砂岩的物理化学性质	94
6.2.3 长石砂岩的波速特性	96
6.3 受盐酸腐蚀过程中砂岩的力学性质	98
6.3.1 岩样单轴抗压强度与时间的变化关系	98
6.3.2 浸泡不同时段砂岩的破坏模式	99
6.3.3 浸泡不同时段砂岩的应力-应变关系	100
6.4 受硫酸腐蚀长石砂岩的力学性质	103
6.4.1 砂岩破裂过程的现象及分析	103
6.4.2 不同腐蚀阶段岩样的应力-应变曲线	104
6.4.3 不同浓度硫酸溶液浸泡中岩样应力-应变曲线特征	105
6.4.4 单轴压缩条件下岩样的应力-应变关系	106
6.5 受酸腐蚀砂岩中 H^+ 的扩散模型	107
6.5.1 砂岩的受酸腐蚀过程	107
6.5.2 基本假定	108
6.5.3 砂岩试样的渗透破坏深度计算	109
6.5.4 砂岩受酸腐蚀过程中 H^+ 的扩散模型	109
6.5.5 分析结果的初步验证	112
6.6 小结	112
第 7 章 受酸腐蚀岩石的细观损伤模型	114
7.1 概述	114
7.2 岩石的细观损伤研究	114

7.2.1 岩石的细观损伤	114
7.2.2 岩石初始细观损伤的特征	116
7.2.3 岩石的细观损伤破坏机理	116
7.3 岩石介质非均匀性的统计分析	117
7.3.1 岩石的非均匀性	117
7.3.2 岩石介质非均匀性的统计理论	117
7.4 岩石的细观损伤分析	119
7.4.1 岩石的损伤力学研究	119
7.4.2 岩石的细观损伤模型	119
7.5 基于 CT 技术的岩石受酸腐蚀细观分析	126
7.5.1 CT 检测理论及设备	126
7.5.2 酸性环境下砂岩的 CT 扫描试验	128
7.5.3 受酸腐蚀砂岩细观 CT 数与密度的关系及其验证	133
7.5.4 受酸腐蚀砂岩的细观分析	138
7.6 小结	144
第 8 章 酸性环境下水工构筑物使用寿命预测	145
8.1 概述	145
8.2 水工混凝土结构使用寿命预测方法	146
8.2.1 水工混凝土结构使用寿命的概念	146
8.2.2 水工混凝土结构寿命预测方法	146
8.3 基于岩石及混凝土耐久性劣化模型的使用寿命预测	147
8.3.1 酸雨环境对大坝边坡长期稳定性的影响	147
8.3.2 预测模型的建立	148
8.3.3 考虑化学反应影响时溶质的扩散模型	148
8.3.4 算例	150
8.4 酸性化学污染物的运移与腐蚀对堤坝边坡长期稳定性的影响	153
8.4.1 含化学反应的污染物迁移方程	153
8.4.2 土体抗剪强度与溶质浓度的关系	155
8.4.3 算例	156
8.5 小结	158
参考文献	159

第 1 章 绪 论

1.1 岩石及混凝土工程中的酸性环境

岩石是由多种矿物晶粒、孔隙和胶结物组成的天然集合体。它含有不同阶次随机分布的微观孔隙和裂纹,其力学属性具有非线性、各向异性及时效性,变形和破坏特性不但和岩石的复杂结构有关,而且还受温度、围压、孔隙水等环境因素的影响^[1]。长期以来,水对岩石的力学效应基本沿用太沙基有效应力原理,在岩体水力学中考虑渗流场、应力场和应变场的耦合作用^[2],而对水岩化学作用、水化学综合作用对岩体变形破坏的力学效应未给予足够的重视^[3]。直至 20 世纪 50 年代,伴随着全球工业化的飞速发展,环境恶化、环境污染等问题引起了人们广泛关注。70 年代,随着研究的深入和学科的交叉,岩石的应力腐蚀、时间效应及考虑化学作用的问题才引起地球化学家和地球物理学家的广泛关注,并将金相学中关于应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking)的概念引入玻璃、陶瓷和岩石等材料的裂纹扩展研究,为岩土物理力学性质的研究开辟了一个新的学科——环境岩土工程。近年来,国内外岩土界已有许多学者开始从不同角度关注环境岩土工程问题,并预言它将成为 21 世纪岩土力学一个崭新的研究领域和学科交叉方向^[4-6]。

酸性环境是指大气、水气等的 pH 低于某一阈值(如 $\text{pH} < 5.6$),从而呈现弱酸性和酸性的环境^[7]。在酸性环境中,坝基、边坡、洞室等众多工程常用到的天然材料(岩石)或人工材料(混凝土)在其服役过程中不仅要受到外力作用,还要受到自然环境中化学介质的破坏作用。酸雨的作用已是一个备受关注的酸性环境问题,它不仅能使森林退化,湖泊酸化,蔬菜水果与农作物大面积减产,材料腐蚀加速,使各种保护涂层失效,建筑物和桥梁损坏,对许多人类文化遗产造成严重破坏^[8],而且也能使岩石及混凝土材料受到腐蚀破坏。

我国南方存在严重的酸雨污染(上海、重庆、贵阳、长沙等地都有出现酸雨的报道^[9],上海市酸雨的发生率曾高达 40%;酸雨的 pH 越来越低,重庆、贵阳均出现过 pH 低至 3.35 和 3.44 的酸雨,每当下雨有些地方就能闻到 SO_2 的怪味)。酸雨的长期影响,会引起拱坝坝肩、岩质边坡变形失稳乃至破坏;坝基基岩在酸性溶液的长期作用下,某些化学成分的腐蚀迁移,会使坝基有泥化的危险^[10-12];滨海城市的海水入侵,城市垃圾堆场、工业废水和生活污水的随意排放所造成的地下水污染,都有可能引发或造成某种酸性环境,使作为重要工程的一部分或全部的岩石和混

凝土材料的物理力学性质发生退化和弱化。

虽然物质(材料)与环境介质作用而引起的恶化变质、性能降低以至于损坏(破坏)的腐蚀现象是一种比较缓慢的化学过程^[13],但这种缓慢腐蚀作用的累积效应从物体表面结构改变到深入物体内部,可使岩体矿物成分、微观结构构造及力学性质发生变化,造成不良的工程效应。因此,评价酸性环境影响下岩体的长期稳定性、长期强度,进而预测岩体工程的安全寿命与使用年限,已逐渐引起工程设计人员与建筑商的关注,成为水电、交通、能源等部门的一个新的研究重点^[14]。本书系统地研究了水利和土木工程建设中经常遇到的砂浆、砂岩类材料受酸腐蚀的宏观力学特性及其腐蚀机理和规律,并对其在水工库岸边坡工程中的应用进行了初步的探讨。

1.2 酸性环境下混凝土性质研究

1.2.1 混凝土受酸腐蚀性质的试验研究

随着工业的迅速发展,作为建筑和土木工程广泛使用的混凝土,在地下水污染和工业废水的环境中,容易受到各种介质的腐蚀。19世纪40年代,为了探索已建成的码头被海水毁坏的原因,法国工程师Buka对水硬性石灰以及用石灰和火山灰制成的砂浆性能进行了研究,并著有《水硬性组分遭受海水腐蚀的化学原因及其防护方法的研究》一书,这是研究海水对水硬性胶凝材料制成的混凝土腐蚀破坏的第一部著作^[15]。1925年,美国开始在硫酸盐含量极高的土壤内进行长期试验,其目的是获取25年、50年以及更长时间的混凝土腐蚀数据;联邦德国钢筋混凝土协会利用混凝土构筑物遭受沼泽水腐蚀而损坏的事例,也对混凝土在自然条件下的腐蚀情况进行了长期试验;1934~1964年,坎皮斯对混凝土在海水中的耐久性试验研究和混凝土工程所作的耐久性总结报告,提供了许多有关混凝土结构在自然条件下使用的可靠数据以及有关水泥种类、混凝土配比和某些生产因素对混凝土抗蚀性影响的见解^[16,17]。

20世纪80年代随着建筑物和桥梁事故的频繁发生,更多学者将目光投向化学介质对混凝土的破坏研究。很多学者几乎同时展开对不同配比的混凝土或水泥浆体在酸性溶液中腐蚀的试验研究。Fattuhi等^[18]得到的结论是溶液pH越小,浸泡后试样的重量损失越大。而Kong等^[19]发现在pH=3的溶液中,浸泡试样的重量损失要比pH=2溶液大。Chandra^[20]则使用配比灰(c):砂(s):水(w)=1:3:0.5,40mm×40mm×160mm的砂浆试样,在15%的HCl溶液中浸泡5天,借助于原子吸收、SEM和EDAX等方法,对受蚀砂浆的物质成分和结构进行较为详尽的分析,把受酸腐蚀岩样由外到内分成了三个区间,即腐蚀区、反应区和未腐蚀区,并对腐蚀区Ca²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、SiO₂等成分含量进行分析。

Attigbe 等^[21]在以上试验分析基础上,采用带有能谱分析系统的 SEM 和显微照相技术,提出了用试样中硫的含量变化来反映试样的腐蚀程度,并验证了混凝土的腐蚀首先从浸泡试样的表面开始,然后才进入试样内部,这是一个缓慢的作用过程,并认为硫酸的渗透破坏深度可用硫的含量变化来表达。

Ceukelaire^[22]用带有荧光的偏光显微镜研究以一般水泥、不含 C_3A 的水泥和火山灰水泥为胶结体的砂浆,将其浸泡在 10% HCl 溶液中,两年后对试样的物质成分和抗压强度变化进行了分析,根据生成物物质的不同成分,提出了不同反应模型,发现砂浆受酸腐蚀的过程是复杂的,其抗压强度与不同水灰比胶结体含量有关,并对 Chandra 得到的结论提出了异议。

Pavlik^[23]借助于带有能谱分析系统的 SEM 和差热失重法等技术对腐蚀区不同深度的物质成分进行了监测,发现浸泡在 0.025mol/L 的 HNO_3 溶液三年后腐蚀层几乎没有 Ca^{2+} ,有部分 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 溶解;浸泡于 0.025mol/L 的 HAc 溶液三年后 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量变化较小。因此,把受腐蚀水泥浆体划分为腐蚀区、反应区和未腐蚀区, H^+ 浓度在腐蚀区按线性规律减小,pH 在反应区与未腐蚀区界面显著升高, HNO_3 与 HAc 腐蚀性的差别在于 HAc 的缓冲作用使 pH 变化减慢。

Israel 等^[24]借助于电子探针和电镜扫描技术,将配比 $w:c=0.35$ 的高性能水泥和普通水泥浆体浸泡在 0.2mol/L 的 H_2SO_4 (pH=0.9) 和 0.27mol/L 的 HCl (pH=0.5) 溶液中,发现两种水泥浆体受 H_2SO_4 腐蚀的损伤程度几乎是相同的,在 HCl 溶液中由于高性能水泥孔隙减小,其损伤程度比普通水泥小得多,同时还发现浸入 H_2SO_4 溶液,第一周后溶液 pH 升到 3.5,浸泡一年后,溶液 pH 仅上升到 4.7。在 HCl 溶液中浸泡一周后,溶液 pH 升到 12,浸泡七个月后,溶液 pH 变为 9.5,浸泡一年后,溶液 pH 上升到 3.3。分析原因,认为两种水泥浆体中 $Ca(OH)_2$ 与 H_2SO_4 反应生成的 $CaSO_4$ 堵塞了本来就很少的孔隙,电子探针监测到的结果发现,反应仅发生在试样表层,内部基本未受到腐蚀的影响。而在 HCl 溶液中,水泥浆体的碱性随浸泡时间的延长而减小,一年后溶液完全呈酸性,说明 $Ca(OH)_2$ 等碱性物质被中和,监测发现浸入 HCl 溶液的渗透深度要比 H_2SO_4 大得多。

2001 年,Zivica 等^[25-27]从酸腐蚀原理、影响因素和试验方法三个方面对目前的研究进行了综述,指出今后应发展新一代黏结材料,通过使用耐酸性基质材料和对混凝土构筑物涂刷抗腐剂等办法,减少全球酸雨对建筑物造成的损害。

在国内,曹双寅等^[28-30],郭新海等^[31,32],朱伯龙等^[29,31]在加速试验基础上,研究了混凝土和钢筋混凝土受硫酸腐蚀后的力学性能,提出了钢筋混凝土应力-应变关系和强度计算公式。林毓梅等^[33,34]将 100mm×100mm×400mm 的混凝土梁分别放在海水和盐酸溶液中,研究其应力腐蚀情况。试验结果表明:应力加速了混凝土梁的腐蚀效应和力学性能劣化,应力腐蚀对变形性能影响大于对强度的影响,对

混凝土微结构的损伤,比对宏观力学性能降低更为敏感。

周定和谢绍东等运用加速试验方法,研究了砂浆及混凝土试样受硫酸型酸雨的腐蚀特征^[35-37]。对整个腐蚀过程的分析表明:酸雨对材料的腐蚀是 H^+ 和 SO_4^{2-} 共同侵蚀作用的结果, H^+ 侵蚀将溶解硬化水泥中的 $Ca(OH)_2$, 从而引起溶解腐蚀; SO_4^{2-} 侵蚀将与硬化水泥作用,生成膨胀性的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 引起膨胀性腐蚀,而且无论哪个阶段都将改变材料的外观。

此外,于忠等^[38]研究了混凝土在化工大气环境中的腐蚀机理和性能。张黎明等^[39,40]和陈志诚等^[41]用 Al_2O_3 球压痕法研究了砂浆、混凝土和大理岩在空气、水和盐酸溶液中浸泡后的应力-应变关系和损伤演化规律。范颖芳等^[42]则将分形理论应用到受硫酸盐腐蚀后钢筋混凝土构件破坏过程的研究。张誉等^[43]则对以往混凝土结构的耐久性研究进行了概括和总结,汇集了国内外大量的研究成果和最新资料,出版了《混凝土结构耐久性概论》一书。

纵观目前国内外的混凝土材料研究现状,国外学者利用各种先进手段和方法,从材料的化学成分和细微观结构出发,试图揭示其性质变化的内在本质联系,但制样操作需引入切、磨及清洗等过程,这将使采用 SEM、EDAX 等方法研究的不确定因素增多,目前只停留在定性分析阶段。但大多数学者对混凝土材料腐蚀机理的解释和腐蚀分区方面得到的普遍性规律,将成为今后细观性质研究的基础。由于受试验技术条件的限制,国内研究起步较晚,目前仅集中在少数重点高校及科研院所,主要从工程角度开展对混凝土材料宏观性质的研究,其中不乏一些新理论、新方法的应用和创新,张誉出版的《混凝土结构耐久性概论》一书是国内外最新研究成果的总结和结晶。

1.2.2 混凝土受酸腐蚀的机理分析

1. 混凝土的腐蚀类型

从上面分析可以看出,腐蚀介质的性能及其对建筑物腐蚀作用的性能差异是非常大的。根据腐蚀过程中所出现的主要腐蚀特征,莫斯克文^[44]在 Regourd^[45]的研究基础上,分析了大量的试验材料和有关各种腐蚀性介质引起建筑物腐蚀的研究结果,将混凝土的腐蚀分为三种基本类型。

第一类腐蚀是指能够溶解水泥石组分的液体介质在混凝土内发生的全部腐蚀过程。水泥石组分被溶解,并从混凝土结构中析出,其结果使得混凝土中有机部分离析,导致混凝土孔隙增加,引起混凝土强度和抗渗能力的降低。

第二类腐蚀是指水泥石组分和溶液间发生化学反应引起的腐蚀过程。其化学作用的生成物是易被水溶解或是无胶凝性的软物质,是残留在反应区内的非结晶体。由于侵蚀介质不同,反应结果生成不同盐类,水泥石的破坏速度取决于生成钙盐的溶解度。反应生成物溶解度大时,水泥石的破坏进行得较快,在这种情况下,

腐蚀速度将受到侵蚀介质的反应量、介质在混凝土表面的交换速度以及介质与水泥石接触面积的限制。反应生成物溶解度小时,生成物就会在反应区,即混凝土的表面堆积,阻止介质继续向混凝土内部渗入,从而降低了腐蚀速度。此时,腐蚀速度受到介质间混凝土内部扩散及反应生成物的迁移控制。

第三类腐蚀包括那些由于侵蚀介质同水泥石组分发生化学反应而在混凝土孔隙、毛细管内堆集各种低溶解度的盐类产生的腐蚀。这类盐类的结晶会吸水膨胀使得在毛细管壁产生很大的内膨胀应力,导致水泥石结构的破坏。

在自然条件下很少遇到单一类型的腐蚀过程,但可以把起主导作用的某一类型腐蚀过程划分出来,然后再观察和考虑起次要作用的其他腐蚀类型。酸对混凝土类材料的腐蚀主要是第二类腐蚀。

2. 酸对混凝土材料的腐蚀

水泥石是混凝土最易被腐蚀的一部分,它是水泥与水发生水化反应的产物。水泥(硅酸盐水泥)的主要成分是硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)和铁铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$),此外还有少量的氧化钙、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及氧化镁等。水泥石的结构和组分取决于水泥的组分和水化反应,硬化水泥石主要含有水化硅酸钙($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)以及由铝酸钙、铁铝酸四钙等其他物质水化反应的产物,如高硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)、低硫型水化硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等。混凝土的强度主要取决于水化硅酸钙,而混凝土的碱性主要取决于氢氧化钙,同时氢氧化钙又是维持水化硅酸钙等一些水化产物稳定存在的重要因素之一。

酸首先与氢氧化钙起反应,然后与水化硅酸钙和水化铝酸钙起反应,生成钙盐,因此混凝土的破坏在很大程度上取决于反应产物层的结构及可溶性。反应产物的可溶性越高,被侵蚀性溶液带走的数量越多,混凝土的破坏速度就越快。水泥石的结构组分也被无黏性的物质所取代,在这种情况下,侵蚀性介质的反应能力及其在混凝土表面上的更换速度是限制混凝土腐蚀速度的主要因素。

假如反应产物是难溶的,那么它们就会在其生成的地方(即混凝土的表面上)停留下来,从而减缓了侵蚀性介质向混凝土更深层的渗透。这说明离子通过反应产物层的扩散速度不仅取决于离子浓度的梯度,也取决于混凝土表面生成层的厚度和渗透性。

钙盐的可溶性(酸与混凝土中水泥石组分之间反应生成)和以氢氧化硅、氢氧化铝及氢氧化铁为胶体形式而存在的硅酸盐、铝酸盐和亚铁酸盐分解残留物的可溶性,决定着反应产物的结构和渗透性,因而也决定着腐蚀发展的速度。

综上所述,酸与混凝土类材料之间的反应产物在酸性介质中的可溶性,决定了

在混凝土表面上生成层的结构和渗透性。生成物的可溶性越低,其结构越密实,混凝土的腐蚀速度也就越低。

1.2.3 混凝土受酸腐蚀的渗透模型

为了描绘酸溶液对混凝土的腐蚀情况,Grube 等^[46]将 CO_2 气体通入盛放有混凝土试样的水溶液中,研究了碳酸溶液对混凝土的腐蚀渗透过程,提出了基于菲克定律的理论模型,表达式为

$$d = \sqrt{\frac{2D}{M_L}(C_S^* - C_L)} \sqrt{\frac{A_L}{A_{\text{ges}}}} \sqrt{t} \quad (1.1)$$

式中, d 为混凝土渗透破坏深度(cm); D 为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的扩散系数(cm^2/s); M_L 为以 CaO 表示的单位体积混凝土可溶物质量(g/cm^3); C_S^* 为 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的初始浓度(g/cm^3); C_L 为浸泡结束时 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的浓度(g/cm^3); A_L/A_{ges} 为可溶物面积与混凝土总面积的比值; t 为浸泡时间(天)。

Pavlik^[47,48]采用仅一端开口,直径为 3.2cm 和 1.4cm 的玻璃管,其中充填了 $w:c=0.4$ 的普通波兰特水泥浆体,将其浸入不同浓度的 HAc 和 HNO_3 溶液,监测了不同时段酸液的浸蚀深度,计算了单位面积上的重量损失并进行较为深入的分析,提出了腐蚀深度的经验公式

$$d = KC^m t^n \quad (1.2)$$

式中, d 为水泥浆体的腐蚀深度(mm); t 为在酸液中浸泡的时间(天); C 为酸液浓度(mol/L); K, m, n 为腐蚀过程所特有的影响系数,对 HAc 和 HNO_3 , 分别为 1.23、0.525、0.52 和 4.11、0.7、0.56。

之后,Pavlik^[49,50]又研究了不同水灰比条件下水泥浆体的腐蚀情况,对式(1.2)进行了改进和细化,其公式为

对 HAc

$$d = 1.232 \left(A + \frac{Bw}{c} \right)^{0.52} C^{0.525} t^{0.52} \quad (1.3)$$

对 HNO_3

$$d = 4.11 \left(A + \frac{Bw}{c} \right)^{0.56} C^{0.7} t^{0.56} \quad (1.4)$$

其中, A, B 为影响系数,对 0.2mol/L 浓度的 HNO_3 和 HAc , 回归得到的 A, B 值分别为 0.224、1.94 和 0.72、0.699。

以上研究是基于理论模型和经验方法得到的渗透深度公式,具有简单、明了、易测等优点,对实际工程的适用性较强。

Adenot 等^[51]、Nagesh 等^[52]、Truc 等^[53]、Samson 等^[54,55]采用不同的水泥浆试样,研究了将氢氧化钙饱和,然后用去离子水淋滤的过程,对孔隙溶液的脱钙过程进行了监测,分析了 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 的扩散动力学过程,提出了

基于菲克定律的离子扩散方程,其中 Adenot 的研究最具代表性,其方程为

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ji} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{1}{\varphi_j} \frac{\partial s_i}{\partial t} \quad (1.5)$$

式中, C_i 为孔隙中离子的浓度; D_{ji} 为试样的扩散系数; s_i 为在固相时的离子浓度; φ_j 为孔隙率。

由于混凝土类材料为碱性,在碱性溶液中饱和,然后在水溶液中浸泡,相当于在浓度差的作用下发生扩散,这一过程实际上为此类材料的脱钙过程,这方面的研究在 Carde 等^[56,57]、Revertegat 等^[58]、Seveque 等^[59]、Scheider 等^[60]、Franz 等^[61]、Bellego 等^[62,63]、Mainguy 等^[64]、Saetta 等^[65-67]、Ehrich 等^[68] 的论文中得到了补充、完善和发展。Carde 等^[56,57] 将去离子水改为 NH_4NO_3 溶液,除使淋滤速率加快外,也使反应机理更加简明,并对其加载后水泥浆体的力学性能进行了试验研究。

此外,Liu 等^[69] 将表面涂有聚酯聚合物的试样分别浸泡在去离子水和 3% 浓度 H_2SO_4 溶液中,对渗透过程进行了较为系统的分析,推导了 H_2SO_4 溶液在圆柱体试样中的传输方程

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{D_{\text{CD}}}{k+1} \frac{\partial s}{\partial r} \right) \right\} \quad (1.6)$$

式中, s 为酸液浓度; D_{CD} 为混凝土的扩散系数; k 为化学反应系数。

解式(1.6)得到

$$\frac{w_i^r}{\pi R^2 h_1 s_0^r} = \left\{ 1 - \exp \left[-\lambda_{\text{CD}}^r \left(\frac{D_{\text{CD}} t}{R^2} \right)^n \right] \right\} \quad (1.7)$$

式中, R 为混凝土试样半径(cm); h_1 为试样高度(cm); 上标 r 代表化学反应区; w_i^r 为圆柱体质量变化量; s_0^r 为反应区最终浓度; $D_{\text{CD}} = \frac{D_{\text{CD}}}{k+1}$ 为反应区的扩散系数; λ_{CD} 、 n 为反应区拟合直线相关系数。文中各项系数的确定方法缺乏应有的描述,可操作性不强,从而影响了公式的使用。

Zivica 等^[27] 选用 $c:s=1:3$, $w:c=0.6$ 的 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 120\text{mm}$ 的长方体砂浆试样,分别在 0.5%、1.0%、1.5% 和 5% 的乙酸溶液中浸泡 150 天,提出了用腐蚀度(corrosion degree, CD)表达乙酸腐蚀速率的关系式

$$\text{CD} = \eta_0 \eta_i \eta_{\text{th}} \quad (1.8)$$

式中, η_0 为酸液浓度, $\eta_0 = \frac{C}{a_c + b_c C}$, C 为乙酸溶液的浓度, a_c 、 b_c 为试验系数; η_i 为酸液作用时间, $\eta_i = \frac{t}{a_t + b_t t}$, t 为试样在乙酸溶液中的浸泡时间(天), a_t 、 b_t 为试验系数; η_{th} 为酸液浸入深度, $\eta_{\text{th}} = a + bx + cx^2$, x 为乙酸溶液的浸入深度(mm), a 、 b 、 c 为试验系数。各项试验系数可以通过大量试样的浸泡试验获得,用最小二乘法拟合回归确定。

从混凝土材料受酸腐蚀性质研究的历程和取得的成果来看,半个多世纪以来,

人们已经在这一领域进行了较为全面且富有成果的研究,对解决酸性环境下材料工程问题发挥了重要作用,同时应看到采用的材料及配合比不同,研究方法欠规范等,也给工程应用造成了困难,这在一定程度上制约了研究工作的深入和拓展。

1.3 酸性环境下岩石性质的研究

1.3.1 岩石受腐蚀性质研究方法

1. 地球物理学及地球化学研究方法

对于岩石和其他非金属材料,人们较早注意的是由应力腐蚀引起的裂纹扩展,20世纪70年代地球物理学家开始进行大量和卓有成效的研究。Wiederhorn^[70]研究电解质 pH 对玻璃传播速度的影响,发现了 $K-\nu$ (应力强度因子-裂纹扩展速度) 曲线,Ⅰ区斜率与 pH 有关;Anderson 等^[71]在总结地球物理学大量试验基础上,提出了由应力腐蚀引起的缓慢破裂传播理论,并首次将研究成果用于解释地球物理学的许多现象。Atkinson 等^[72]通过双扭试验研究了去离子 H_2O 、 HCl 、 $NaOH$ 溶液对石英裂隙扩展速率及应力强度因子的影响,发现环境中 OH^- 浓度的增加会加速裂隙的扩展,流体化学成分对裂隙扩展速率具有控制作用。Fencht 等^[73]通过对富含石英(90%)的砂岩,在三轴压缩条件下(预先切割与大主应力成 35° 角的裂隙面),对浸泡于不同浓度(pH)的 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 等溶液进行了较为系统的试验研究,得到的结论是:在大多数条件下,滑面的摩擦力受孔隙溶液阴、阳离子浓度和溶液 pH 的影响;同一种化学溶液,低离子浓度弱化了断层区,而高离子浓度强化了断层区。此外,Segall^[74]、Ishido 等^[75]、Freiman^[76]和 Peck^[77]也对受腐蚀岩石性质进行了较系统的试验研究。Karfakis 等^[78]在对前人研究资料总结分析基础上,用改进的断裂力学试验研究了浸泡于 $AlCl_3$ 、 $CaCl_2$ 、 PEO 、蒸馏水和自然条件下,石灰岩、石英岩和花岗岩三类岩石的断裂韧度、断裂比能和应变能指标。研究发现:浸泡在化学溶液中岩石的断裂韧度和应变能减少,裂缝的开裂和扩展依赖于岩石的矿物成分、结构和溶液的化学性质。

Lawn^[79]则从分子结构角度对应力腐蚀造成的表面化学作用进行了较为系统的研究,形象地用图示表达,并将 Griffith 的能量平衡概念加以推广,可以解释由应力腐蚀造成的裂纹的亚临界扩展。如果假定在有流体存在的环境中,表面的腐蚀介质可以使材料的表面减少至某一临界值,那么裂纹扩展时,形成新的表面所需的能量一部分由系统的机械能提供,另一部分由发生在裂纹尖端的化学反应所提供。按照这种说法,化学反应的速率以及腐蚀介质向裂纹尖端扩展的速率确定了断裂的时间过程。总的应力腐蚀包括: