

DOI: 10.11779/CJGE201412010

花岗岩在化学溶蚀和冻融循环后的力学性能试验研究

陈有亮¹, 王朋^{1*}, 张学伟², 杜曦¹

(1. 上海理工大学土木工程系, 上海 200093; 2. 上海建工一建集团有限公司, 上海 200120)

摘要: 通过研究花岗岩在不同化学溶液(水、NaOH溶液和HNO₃溶液)中浸泡并冻融循环后的力学性能,分析了花岗岩在不同化学溶液中溶蚀及经历不同冻融循环次数后,在单轴压缩作用下基本力学性能的变化规律;从微观力学和化学机理出发,探讨了化学溶蚀和冻融循环对花岗岩的损伤机理;通过定义损伤变量,定量分析了花岗岩的损伤程度。试验结果表明,在水、NaOH和HNO₃溶液中,随着冻融循环次数的增加,花岗岩的相对杨氏模量呈指数函数减小,峰值应力损失率呈幂函数增加;轴向峰值应变按Guass函数变化。随着冻融循环次数的增加,HNO₃溶液中的花岗岩初期损伤劣化较大,后期损伤劣化较小,而NaOH溶液中的花岗岩初期损伤劣化较小,后期损伤劣化较大。岩石冻融损伤的过程本质上是温度产生的应力,使岩石损伤劣化的过程;同时化学溶蚀对岩石产生化学损伤作用,与冻融损伤相互促进,共同影响岩石的损伤劣化。

关键词: 岩石力学; 化学溶蚀; 冻融循环; 力学性能; 损伤

中图分类号: TU458

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2014)12-2226-10

作者简介: 陈有亮(1966-),男,教授,主要从事岩土工程方面的科研工作。E-mail: chenyouliang2001@yahoo.com.cn。

Experimental research on mechanical properties of granite in chemical dissolution under freeze-thaw cycles

CHEN You-liang¹, WANG Peng¹, ZHANG Xue-wei², DU Xi¹

(1. Department of Civil Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Construction No.1 (Group) Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: The variation of mechanical properties of granite under uniaxial compression after being soaked in different chemical solutions (water, NaOH solution and HNO₃ solution) and subjected to different freeze-thaw cycles is experimentally studied. The damage mechanism of granite subjected to chemical soaking and freeze-thaw cycles is analyzed according to the micro mechanism and chemical mechanism. In addition, a damage variable is defined in terms of which the damage degree of granite can be analyzed quantitatively. The test results show that for all the chemical solutions (water, NaOH solution and HNO₃ solution), with the increase of freeze-thaw cycles, the relative Young's modulus decreases by exponential function, the loss rate of the peak stress increases by power function, and the axial peak strain changes by Guass function. With the increase of freeze-thaw cycles, the damage and deterioration of granite in HNO₃ solution is larger at a smaller number of freeze-thaw cycles than that at a larger number of freeze-thaw cycles, while an opposite phenomenon is found for granite soaked in NaOH solution. The process of freeze-thaw damage is essentially a process in which the granite is damaged gradually by thermal stresses, meanwhile, the chemical damage produced by chemical dissolution together with the freeze-thaw damage can give mutual effects on the damage and deterioration of granite.

Key words: rock mechanics; chemical dissolution; freeze-thaw cycle; mechanical property; damage

0 引言

岩体在自然环境下,受水、弱酸等不同化学溶液的化学反应和腐蚀作用,从而岩体特性发生变化的现象称为化学腐蚀。在寒区岩土工程中,岩体中含有一定量的水,冻结后,水结成冰,体积膨胀,产生一定的冻胀力,对岩土工程产生重要的影响。大多条件下,化学腐蚀和冻融作用共同影响岩体的物理力学性能。

国内外许多学者研究了岩石在化学溶液和冻融循环条件下的物理力学性质。例如,陈四利等^[1-2]和丁梧秀等^[3-4]研究了多种岩石在不同化学溶液中浸泡并进

基金项目: 上海市自然科学基金项目(14ZR1428200)

收稿日期: 2014-02-19

*通讯作者

行单轴压缩的力学性能, 分析了岩石细观损伤破裂机理, 建立了化学损伤本构方程。李宁等^[5]通过在不同 PH 酸性溶液中浸泡钙质胶结长石砂岩, 研究了砂岩的主要胶结物成分, 提出了岩石反映酸性溶液损伤程度的化学损伤强度模型。Feng 等^[6-8]通过试验、声发射测试、神经网络模拟、时间分形分析等, 研究了化学溶液对岩石破裂特性的影响, 发现了在化学溶液作用下岩石破裂过程相关的声发射行为在时间上具有分形特征。杨更社等^[9]和何国梁等^[10]研究了岩石冻融循环条件下的损伤扩展机理、水分迁移、冰的形成及结构损伤的变化, 探讨了冻融循环对岩石物理力学性能劣化的影响, 并建立了冻融损伤本构关系。Hori 等^[11]根据简化假定, 从微观角度探讨了多孔隙岩体在冻融循环作用下的破坏机制。由于岩石存在的环境复杂, 同时化学作用也是一个长期的过程, 因此需要研究更多化学溶蚀、冻融循环及其耦合作用下岩石的物理力学性能, 并考虑时间效应。

本文采用较大浓度且碱性较强的 NaOH 溶液和酸性较强的 HNO₃ 溶液, 通过研究花岗岩在不同化学溶液 (H₂O、NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液) 中浸泡并经冻融循环后的力学性能, 分析了花岗岩在不同化学溶液中溶蚀及经历不同冻融循环次数后, 在单轴压缩作用下的应力 - 应变关系、峰值应力、轴向峰值应变、径向峰值应变、杨氏模量和微观结构等物理力学性能的变化规律。这些研究成果可为寒区岩石工程开发利用与修复提供可靠的科学依据。

1 试验介绍

1.1 试样制作

花岗岩试件取自福建省, 制作成 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的圆柱体, 基本尺寸和加工精度均符合《水电水利工程岩石试验规程》^[12]。每组 4 个, 共 72 个试件。自然状态下平均密度为 2700 kg/m^3 , 平均纵波波速为 3973 m/s 。

1.2 试验设备

试验中所用的冻融设备为中国建筑科学研究院建研建材有限公司研究生产的 CABR-HDK9A 型快速冻融试验机, 其冻融温度为 $-20^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 。单轴压缩试验采用西安力创材料检测技术有限公司生产的微机控制刚性伺服三轴压力试验机, 其最大荷载为 2000 kN 。花岗岩的纵波波速和杨氏模量测量采用 V-METER III 型超声脉冲速度测试仪。微观结构观测采用德国蔡司公司研制生产的型号为 SteREO Discovery V8 的研究级智能立体显微镜, 其最大放大倍数为 120 倍。

1.3 试验方法

对试件进行分组编号, 将试件分别放入 $\text{pH} \approx 7.0$

的水、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液中, 浸泡 90 d。然后将试件放入快速冻融试验机中, 分别添加 $\text{pH} \approx 7.0$ 的水、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液, 以 $-15^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ 冻融循环, 每个循环约 4 h, 冻融温度曲线如图 1 所示。对冻融后的试件烘干后分别测量纵波波速和杨氏模量, 并用立体显微镜观察试件的表面显微结构。

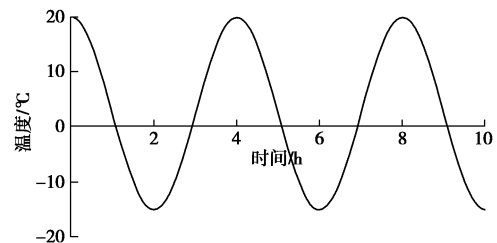


图 1 花岗岩的冻融温度曲线

Fig. 1 Freeze-thaw temperature curve of granite

利用微机控制刚性伺服三轴压力试验机对冻融后的花岗岩进行单轴压缩试验, 试验采用应力控制方式, 以 0.8 MPa/s 的速率沿轴向施加轴向荷载, 直至试件破坏, 试验数据由试验系统自动采集, 得到试件变形与力的关系曲线及数据, 并用立体显微镜观察岩样破坏后的断口形貌。

冻融循环次数共分 0, 10, 25, 50, 75, 100 六个等级。每个等级 12 个试件, 其中水、NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液中的试件各 4 个。

2 试验结果及分析

2.1 应力 - 应变关系

花岗岩在不同化学溶液 (H₂O、NaOH 溶液和 HNO₃ 溶液) 中经不同次数冻融循环后进行单轴压缩试验, 应变采用轴向应变, 绘出花岗岩在不同化学溶液不同冻融循环次数后在单轴压缩下的典型全应力 - 应变曲线 (见图 2)。从图 2 中可以看出, 花岗岩的典型全应力 - 应变曲线变化规律大致经历 4 个阶段: 压密阶段、弹性阶段、塑形阶段和破坏后阶段。

压密阶段主要是由岩石的微裂隙在外力作用下发生闭合产生, 随着冻融循环次数的增加, 此阶段逐渐明显。弹性阶段曲线的斜率就是平均切线弹性模量, 经历前 75 次冻融循环, 花岗岩的平均切线弹性模量无明显变化, 经历 100 次冻融循环后, 平均切线弹性模量明显降低。在水和 NaOH 溶液中只有经历 100 次冻融循环后, 才呈现出一定的塑性变形现象, 而在 HNO₃ 溶液中经历 75 次冻融循环后, 塑性就十分明显。随着冻融循环次数的增加, 破坏后阶段逐渐明显且最终变形也随之增大。

在相同冻融次数下, 在水和 NaOH 溶液中冻融循

环的花岗岩应力-应变曲线比较接近,而在 HNO₃ 溶液中的应力-应变曲线变化较大,主要表现为形态不一致,曲线不光滑,峰值应变、最终应变与水和 NaOH 溶液中的应力-应变曲线差别较大。同一溶液中,随着冻融循环次数的增加, HNO₃ 溶液中的应力-应变曲线也变化明显。这说明 HNO₃ 对花岗岩力学性能的影响比较明显。

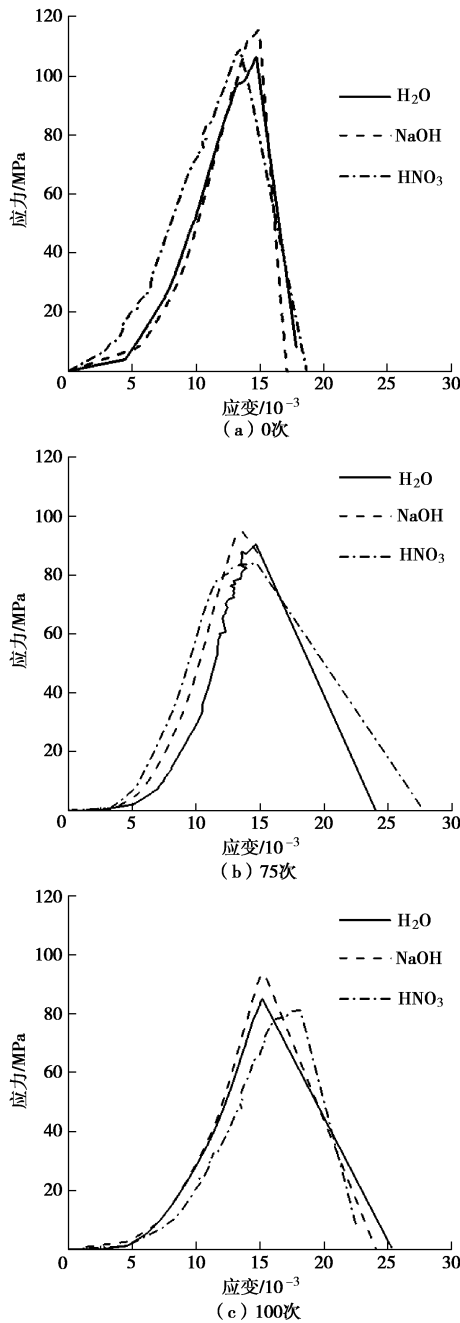


图 2 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的典型全应力-应变曲线

Fig. 2 Representative complete stress-strain curves of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

2.2 峰值应力

根据花岗岩的单轴压缩试验测得的峰值荷载除以受

荷面积得到花岗岩的峰值应力,每组取平均值。图 3 为自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的峰值应力。由图 3 可知,经过 90 d 的浸泡,在水中浸泡过花岗岩的峰值应力基本不变,在 HNO₃ 溶液中浸泡过花岗岩的峰值应力稍微降低,而在 NaOH 溶液中浸泡过花岗岩的峰值应力与自然状态相比增加 4%。这说明了 NaOH 溶液中浸泡的岩石中的部分矿物与 NaOH 发生化学反应,修补了花岗岩内部初始的微裂纹和孔隙,提高了峰值应力。

根据峰值应力求得花岗岩的峰值应力损失率,即(初始峰值应力-峰值应力)/初始峰值应力。图 4 为不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的峰值应力损失率。从图中可以看出,经过 10 次冻融循环,峰值应力损失率均较小。HNO₃ 溶液中花岗岩冻融条件下的峰值应力损失率高于在水和 NaOH 溶液中的损失率。在 NaOH 溶液中的峰值应力损失率均小于在水中的峰值应力损失率。对峰值应力损失率进行拟合,可得到在不同化学溶液中花岗岩的峰值应力损失率(%)随冻融次数的变化规律函数如下:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \eta n^\xi \quad (1)$$

式中,参数 η , ξ 及相关系数 R^2 的取值见表 1。

表 1 参数 η , ξ 及 R^2 的取值

Table 1 Values of η , ξ and R^2

参数	η	ξ	R^2
H ₂ O	0.067	1.28	0.997
NaOH	0.031	1.42	0.978
HNO ₃	0.085	1.23	0.965

可见,在 3 种溶液中,花岗岩的纵波波速损失率随着冻融循环次数的增加均呈幂函数增加。

从分析可知,冻融循环造成花岗岩的损伤劣化,使其峰值应力降低。在 HNO₃ 溶液中,冻融循环产生的影响较大,说明了 HNO₃ 溶液加剧了冻融循环下花岗岩的损伤劣化。而 NaOH 溶液对冻融循环损伤有一定的抑制作用。

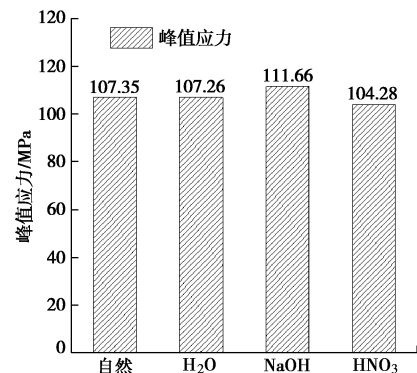


图 3 自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的峰值应力

Fig. 3 Peak stresses of granite under natural state and soaked in different chemical solutions

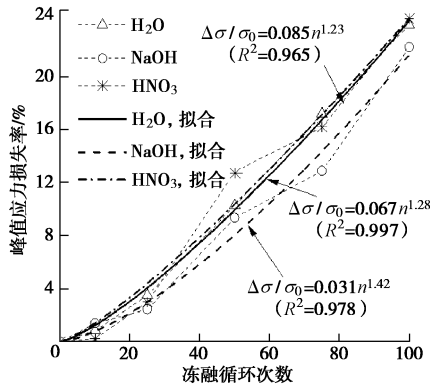


图 4 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的峰值应力损失率

Fig. 4 Loss rates of peak stress of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

2.3 轴向峰值应变

由单轴压缩试验测得的轴向变形求出轴向峰值应变, 每组试件的轴向峰值应变取平均值, 得到自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的轴向峰值应变 (见图 5) 以及不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的轴向峰值应变 (见图 6)。

从图 5 可以看出, 经过 90 d 的浸泡, 在 H₂O、NaOH 和 HNO₃ 溶液中的轴向峰值应变与自然状态相比分别增大 27.8%, 24.9% 和 27.8%。这说明化学溶液浸泡对花岗岩的轴向峰值应变有一定的影响。

由图 6 可知, H₂O、NaOH 和 HNO₃ 溶液中的随着冻融循环次数的增加, 花岗岩的轴向峰值应变在经历前 25 次冻融循环后逐渐减小; 经历 50~100 次冻融循环后逐渐增大。可以说 25 次冻融循环是花岗岩在 H₂O、NaOH 和 HNO₃ 溶液中冻融循环下轴向峰值应变的门槛次数。在相同冻融循环次数下, 不同化学溶液中花岗岩的轴向峰值应变大小关系为: 经历 0~50 次冻融循环后, $\epsilon_{1,NaOH} > \epsilon_{1,H_2O} > \epsilon_{1,HNO_3}$; 而经历 75 次冻融循环后, $\epsilon_{1,HNO_3} > \epsilon_{1,H_2O} > \epsilon_{1,NaOH}$, 在冻融循环 50~75 次之间, 其大小发生改变。

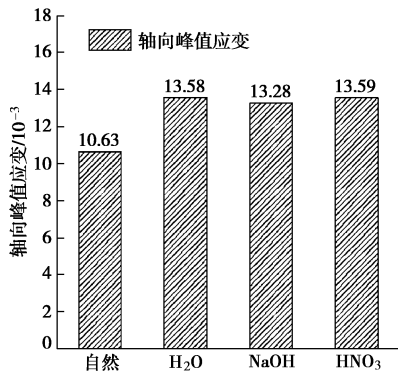


图 5 自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的轴向峰值应变
Fig. 5 Axial peak strains of granite under natural state and soaked in different chemical solutions

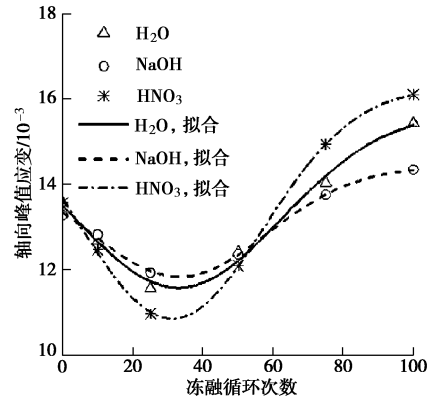


图 6 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的轴向峰值应变

Fig. 6 Axial peak strains of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

对轴向峰值应变进行 Gauss 函数拟合, 分别得到花岗岩在水、NaOH 和 HNO₃ 溶液中的轴向峰值应变随冻融循环次数的变化函数, 如下:

$$\epsilon_l = a - be^{c(n-d)^2} \quad (2)$$

其中, 参数 a, b, c, d 及相关系数 R^2 的取值见表 2。

表 2 参数 a, b, c, d 及 R^2 的取值

Table 2 Values of a, b, c, d and R^2

参数	H ₂ O	NaOH	HNO ₃
a	15.70	14.42	16.27
b	4.11	2.57	5.41
c	-5.75×10^{-4}	-7.89×10^{-4}	-7.37×10^{-4}
d	32.96	33.25	31.28
R^2	0.973	0.991	0.999

可见在 3 种溶液中, 花岗岩的轴向峰值应变随着冻融循环次数的增加均按 Gauss 函数变化。

2.4 径向峰值应变

由单轴压缩试验测得的环向变形求出径向峰值应变, 即应力达到最大值时径向产生的应变, 每组试件的径向峰值应变取平均值, 得到自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的径向峰值应变 (见图 7) 以及不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的径向峰值应变 (见图 8)。

从图 7 可以看出, 经过 90 d 的浸泡, 在水中浸泡的花岗岩的径向峰值应变没有明显变化, 而 NaOH 和 HNO₃ 溶液中的径向峰值应变与自然状态相比分别增大 2.82 倍和 2.75 倍。这说明 NaOH 和 HNO₃ 溶液对花岗岩的径向峰值应变有显著影响。

从图 8 可以看出, 随着冻融次数的增加, 在水中花岗岩的径向峰值应变总体上逐渐增大, 经历前 25 次冻融循环时, 径向峰值应变没有明显变化; 在 NaOH 溶液中的花岗岩径向峰值应变在经历 0~50 次冻融循环时, 逐渐增大, 超过 50 次冻融循环时, 逐渐降低; 在 HNO₃ 溶液中的花岗岩径向峰值应变在经历 0~75

次冻融循环时, 逐渐增大, 超过 75 次冻融循环时, 迅速降低。可以说 25 次冻融循环是花岗岩在水中冻融循环径向峰值应变的门槛次数, 50 次冻融循环是花岗岩在 NaOH 溶液中冻融循环径向峰值应变的门槛次数, 而 75 次冻融循环是花岗岩在 HNO₃ 溶液中冻融循环轴向峰值应变的门槛次数。

在相同冻融循环次数下, 经历 0~75 次冻融循环后不同化学溶液中花岗岩径向峰值应变的大小关系为 $\epsilon_{d,HNO_3} > \epsilon_{d,NaOH} > \epsilon_{d,H_2O}$, 而经历 100 次冻融循环后径向峰值应变的大小关系为 $\epsilon_{1,H_2O} > \epsilon_{1,HNO_3} > \epsilon_{1,NaOH}$ 。

对水中花岗岩的径向峰值应变进行多项式函数拟合, 得到花岗岩在水中的轴向峰值应变 (10^{-3}) 随冻融循环次数的关系式:

$$\epsilon_d = 0.4324 + 9.0 \times 10^{-4}n + 1.0 \times 10^{-4}n^2 \quad (R^2=0.989) \quad (3)$$

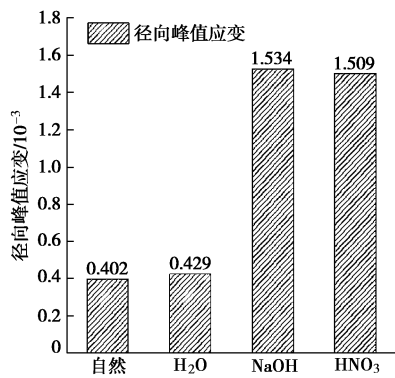


图 7 自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的径向峰值应变
Fig. 7 Radial peak strains of granite under natural state and soaked in different chemical solutions

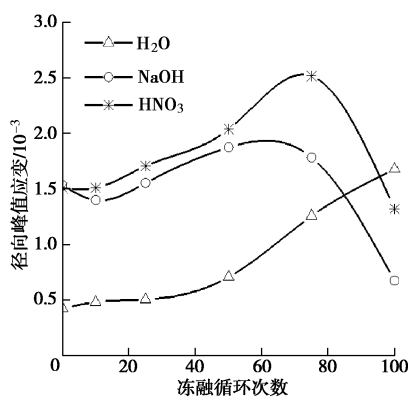


图 8 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的径向峰值应变
Fig. 8 Radial peak strains of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

2.5 杨氏模量

用超声脉冲速度测试仪测出自然状态和不同化学溶液不同冻融次数下花岗岩的杨氏模量, 每组取平均

值。

图 9 为自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的杨氏模量。由该图可知, 经过 90 d 的浸泡, 在水中和 HNO₃ 溶液中浸泡过花岗岩的杨氏模量没有明显变化, 而在 NaOH 溶液中浸泡过花岗岩的杨氏模量增加了 30.17%。这说明在 NaOH 溶液在对花岗岩的损伤有一定的修补作用。

根据杨氏模量求得花岗岩的相对杨氏模量, 即相对杨氏模量=杨氏模量/初始杨氏模量。图 10 为不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的相对杨氏模量。可以看出, 花岗岩的相对杨氏模量均随着冻融次数的增加逐渐减小, 经过前 10 次冻融循环, 水和 HNO₃ 溶液的相对杨氏模量明显减小, 而 NaOH 溶液中的杨氏模量没有明显变化, 之后逐渐减小。HNO₃ 溶液中花岗岩冻融条件下的相对杨氏模量明显小于在水和 NaOH 溶液中的相对杨氏模量。在经历 0~50 次冻融循环后, 在 NaOH 溶液中的相对杨氏模量均大于在水中的相对杨氏模量, 超过 75 次冻融循环后, 在 NaOH 溶液中的相对杨氏模量则小于在水中的相对杨氏模量。对相对杨氏模量进行拟合, 可得到在不同化学溶液中花岗岩的相对杨氏模量随冻融次数的变化规律函数如下:

$$\frac{E}{E_0} = a + ke^{-\frac{n}{b}} \quad (4)$$

其中, 参数 a , b , k 及相关系数 R^2 的取值见表 3。

表 3 参数 a , b , k 及 R^2 的取值

参数	a	b	k	R^2
H ₂ O	0.89	17.8	0.11	0.945
NaOH	1.05	67.6	0.05	0.972
HNO ₃	0.76	16.5	0.24	0.992

可见, 在 3 种溶液中, 花岗岩的相对杨氏模量随着冻融循环次数的增加均呈指数函数减小。

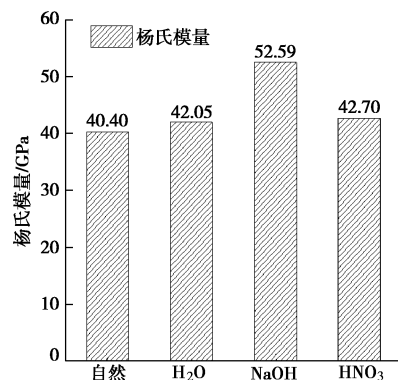


图 9 自然状态和不同化学溶液浸泡后花岗岩的杨氏模量
Fig. 9 Young's moduli of granite under natural state and soaked in different chemical solutions

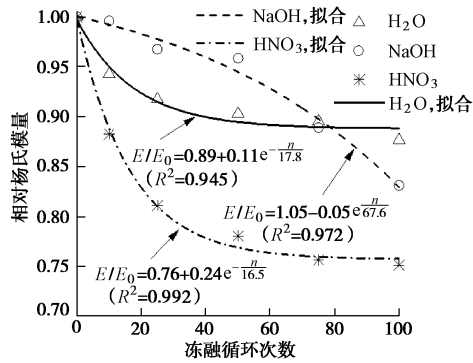


图 10 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的相对杨氏模量

Fig. 10 Relative Young's moduli of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

从分析可知, 冻融循环造成花岗岩内部孔隙和微裂纹增加, 使杨氏模量降低。在 HNO₃ 溶液中, 冻融循环产生的影响较大, 说明了 HNO₃ 溶液加剧了冻融循环下花岗岩的损伤劣化。NaOH 溶液对冻融循环损伤有一定的抑制作用, 但冻融循环超过 75 次时, 这种抑制作用便不再存在。

2.6 表面显微结构

采用研究级智能立体显微镜观察在不同化学溶液 (H₂O、NaOH 和 HNO₃ 溶液) 冻融循环后的花岗岩, 并取得花岗岩在不同化学溶液不同冻融循环次数下放大 30 倍后的表面显微结构, 如图 11 所示。由表面显微结构图可知, 花岗岩经冻融循环作用后, 表面出现不同程度的空洞和坑蚀, 随着冻融循环次数的增加, 空洞和坑蚀逐渐明显, 并且在不同化学溶液中, 这种损伤程度也是不同的。在 NaOH 溶液中, 经历 10 次冻融循环后, 花岗岩的表面显微结构基本没有变化, 直到经历 75 次冻融循环后, 这种损伤才比较明显; 而在水和 HNO₃ 溶液中, 经历 10 次冻融循环后, 表面已开始出现坑蚀, 经 50 次冻融循环后, 空洞已经较大且坑蚀较深, 在 HNO₃ 溶液中, 这种损伤与在水中相比更加严重。当经历 100 次冻融循环后, 在 H₂O、NaOH 和 HNO₃ 溶液中的表面空洞和坑蚀程度均比较严重。这表明, 随着冻融循环次数的增加, 花岗岩表面损伤逐渐加剧, 在冻融初期较大, 后期逐渐稳定, 但明显大于水和 NaOH 溶液环境条件下的表面损伤; NaOH 溶液环境条件下冻融循环初期损伤较小, 后期损伤较大。在 HNO₃ 溶液中的表面损伤较大, 表面充填于矿物间的铁质结核减少直至消失, 而在 NaOH 溶液中的花岗岩表面铁质结核更加明显。

2.7 断口表面形貌

岩石的断裂与内部矿物成分、结构、内部缺陷、外部荷载等因素密切相关。岩石断口记录了岩石的变

形发展、裂纹萌生扩展至断裂等信息, 因此可以分析断口的形貌来研究岩石断裂的微观机制, 揭示岩石破坏的机理及规律。

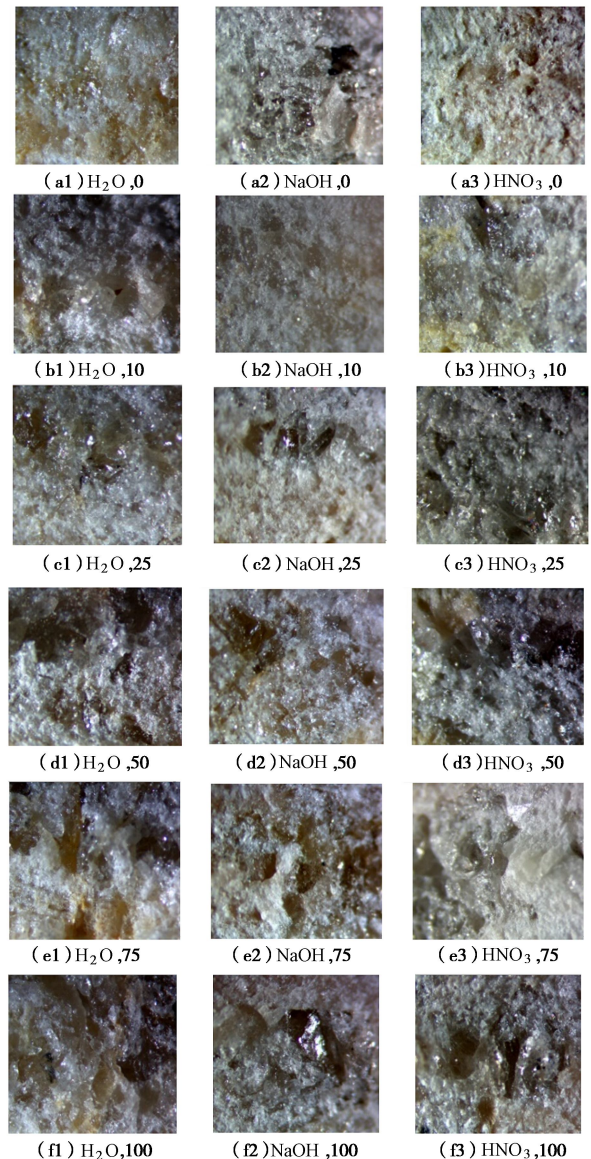


图 11 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的表面显微结构

Fig. 11 Photos of surface microstructure of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

如果把岩石内部的微缺陷与岩体的节理、断层相比拟, 再把实验室岩石与工程岩体的尺度相比拟, 两者的相似比在数量级上基本一致。因此研究实验室岩石破坏与微缺陷的关系和研究工程岩体破坏与节理、断层的关系, 两者相似性较大, 差别只在于尺度的不同, 仅会带来相应的尺度效应^[13]。

将花岗岩在不同化学溶液不同冻融循环次数下的断口表面形貌放大 30 倍, 根据其形貌主要分为胶结物断口、准节理断口、解理断口、非主断裂面的二次裂纹和碎裂断口、局部延性断口和沿晶断口, 如图 12

所示。

化学溶液、冻融循环对花岗岩的断口形貌有着重要影响。仅在水中浸泡未经冻融的花岗岩主要出现了胶结物断口；在 H_2O 、 $NaOH$ 溶液中的花岗岩在经历前 75 次冻融循环后主要表现为准解理断口，经历 100 次冻融循环后出现沿晶断口。在 HNO_3 溶液中冻融循环的花岗岩，断口形式较为复杂，只浸泡而未冻融条件下，表现为准解理断口；经历 10 次冻融循环后主要表现为非主断裂面的二次裂纹和碎裂断口；经历 25 次冻融循环后主要表现为解理断口；经历 50~100 次冻融循环后主要表现为局部延性断口。此外， HNO_3 溶液中的断口比水、 $NaOH$ 溶液中的断口较粗糙。这说明 HNO_3 对花岗岩的影响比较明显，而 $NaOH$ 影响较弱。

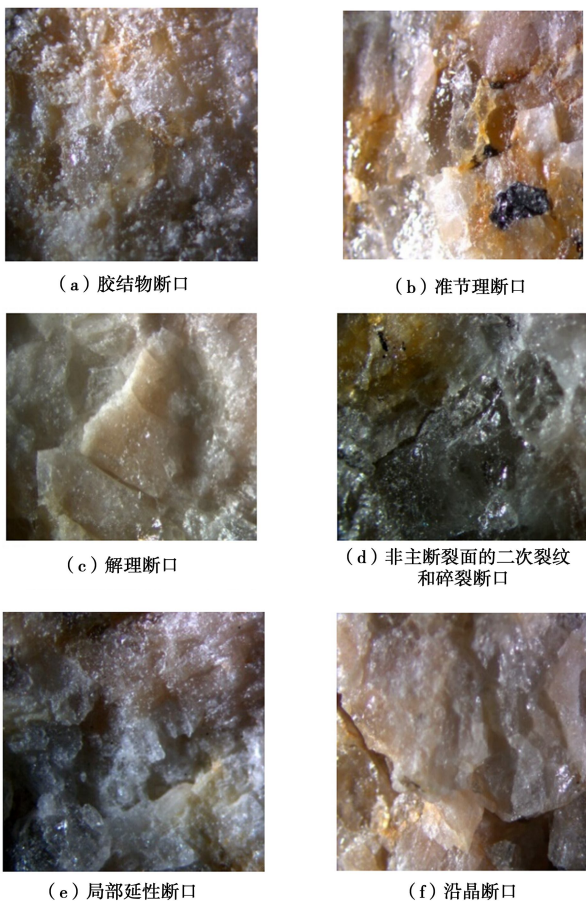


图 12 花岗岩的断口表面形貌

Fig. 12 Photos of surface fracture morphology of granite

3 花岗岩的损伤机理

岩石是由多种矿物成分组成。本文所用花岗岩试件所含的主要矿物有石英、碱性长石、少量云母和角闪石等，并充填有铁质核和方解石等其他一些少量复杂的矿物成分。石英、钾长石（正长石或微斜长石分子）、钠长石分子式分别以 SiO_2 、 $KAlSi_3O_8$ 及

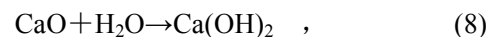
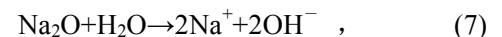
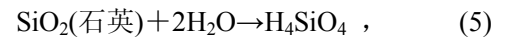
$NaAlSi_3O_8$ 表示。钙长石分子式为 $CaAl_2Si_2O_8$ ，方解石的分子式为 $CaCO_3$ ，云母的分子式为 $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ 。其他矿物的主要分子式为： Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 P_2O_5 和 MnO 等。

3.1 化学作用下花岗岩的损伤机理

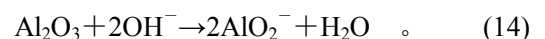
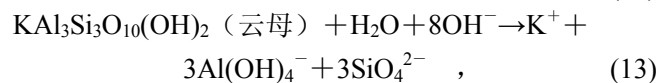
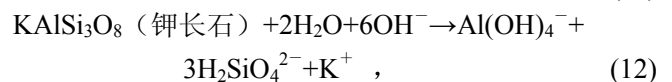
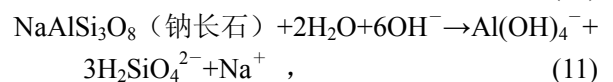
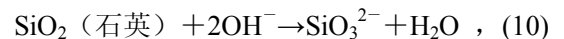
化学溶液中的花岗岩与溶液中的众多粒子之间发生复杂的物理化学作用，使花岗岩内部矿物被溶蚀，孔隙结构发生改变，从而引起物理力学性能发生变化。这些复杂的物理化学作用主要有化学反应作用、离子迁移作用、吸附作用、颗粒结构的变化作用，而这些作用往往是同时发生和相互影响的。

(1) 化学反应作用

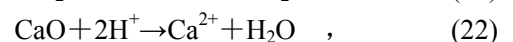
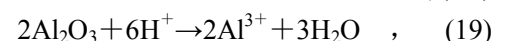
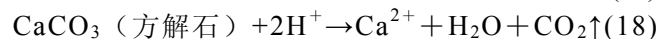
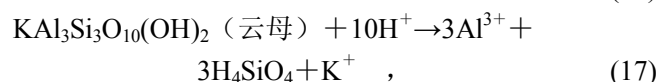
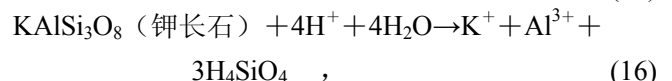
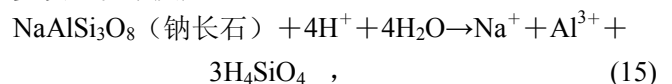
岩石中的部分矿物在溶液中发生化学反应，改变了岩石的微细观结构，故化学反应是影响化学溶液中岩石物理力学性能的最主要因素。花岗岩在不同化学溶液中，发生的化学反应和影响程度各不相同。花岗岩在纯水中主要发生以下反应：

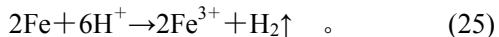
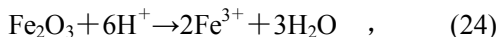
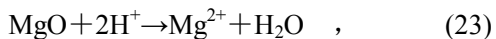


花岗岩在 $NaOH$ 溶液中除式 (6)~(9) 外，主要发生以下反应：



花岗岩在 HNO_3 溶液中除式 (5)~(9) 外，主要发生以下反应：





由以上化学反应可知, 随着岩石在化学溶液中浸泡的时间增加, 岩石的损伤会逐渐加剧。另外, 化学溶蚀也与化学溶液的种类、酸碱度、温度等密切相关。在水中的花岗岩, 仅发生式(6)~(9)的化学反应, 而 SiO_2 在水中的反应是微弱的, 而生成的 H_4SiO_4 难溶于水, 填充于花岗岩的原生裂纹和缺陷中, 对原生裂纹和缺陷有一定的修补作用。 CaO 和 MgO 与水反应分别生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 从而变得疏松, 同时对原生裂纹和缺陷有一定的修补作用。 K_2O 和 Na_2O 与水反应后, 离子迁移出去, 使花岗岩造成损伤, 但花岗岩中 K_2O 和 Na_2O 含量极小。所以水中浸泡对花岗岩的峰值应力影响极小, 但会使轴向峰值应变有所增大。在 NaOH 溶液中, 化学反应生成的矿物填充于花岗岩的原生裂纹和缺陷中, 对原生裂纹和缺陷有一定的修补作用, 使峰值应力有所提高, 但轴向峰值应变和径向峰值应变会有所增大, 若作用时间足够长时, 随着内部矿物成分的改变, 峰值应力会逐渐减小。在 HNO_3 溶液中, 花岗岩会发生剧烈的化学反应, 而且反应种类多, 生成物在水溶液中多以离子状态存在, 使岩石内部孔隙增大。所以, HNO_3 溶液中的花岗岩峰值应力随着作用时间的增加而减小, 轴向峰值应变和径向峰值应变逐渐增大。

(2) 离子迁移作用

岩石矿物颗粒与化学溶液及反应产物的离子等颗粒在溶液中不断流动, 不断从岩石中迁移出, 使岩石内部孔隙增多。化学溶液与岩石矿物的化学作用可分为 4 步^[14]: ①溶液中的离子迁移到岩石表面, 并在扩散作用下进入岩石内部, 到达水岩界面; ②矿物与溶液中的离子发生反应; ③化学反应生成的离子与水岩界面脱离; ④离子在扩散作用下迁移出岩石内部。

化学离子的这种迁移既是化学反应的前提条件, 也进一步促进了化学反应的进行。从而使岩石内部部分矿物逐渐溶解, 内部孔隙和裂纹发生改变, 宏观上变现为岩石物理力学性能的变化。

(3) 吸附作用

吸附作用是固体表面反应的一种普遍现象。溶液中的离子在迁移过程中, 有些带电荷的离子会吸附在矿物表面, 堵塞迁移通道。有物理吸附和化学吸附两种吸附类型。物理吸附是由分子间力引起的, 其速率非常快, 是一种离子交换作用是可逆的。化学吸附是靠共价键等键力强的化学键结合到矿物颗粒表面的, 速率较慢。

(4) 颗粒结构的变化作用

化学溶液浸泡后, 岩石中多数矿物粒径的变化范围有一定的减小。岩石内部矿物颗粒在化学作用下, 大小和形状发生改变, 使得岩石颗粒粒间及边缘锯齿状部分接触的强度下降, 锯齿状或不规则状逐渐向圆滑状发展, 从而使岩石的内聚力和内摩擦角减小^[3]。宏观上表现为岩石的峰值应力降低以及变形改变。

3.2 冻融循环及其与化学溶蚀耦合作用下花岗岩的损伤机理

岩石冻融损伤的本质是岩石冻融过程中的水、冰、岩三相介质具有不同的热物理性能, 温度降低时, 孔隙水结成冰, 体积膨胀, 矿物晶粒体积收缩, 由于各种矿物颗粒胀缩不同以及各方位的热弹性性能不同, 使跨颗粒边界的胀缩不协调, 在矿物颗粒和孔隙间产生巨大的内应力(冻胀力), 这种内应力对某些胶结强度较弱的岩石颗粒具有破坏作用, 从而造成岩石内部出现了局部损伤, 同时, 冻结时形成的冰棱或冰透体也加剧了岩石的损伤; 温度升高时, 岩石内部的冰逐渐融化, 冻结应力释放, 水分不断迁移, 这又加速了花岗岩的损伤。随着冻融循环次数的增加, 岩体骨架不断受到外部温度循环交变产生的内应力的作用, 循环往复导致岩石的局部损伤连通并不断发展, 孔隙不断增加, 岩石结构遭到破坏, 宏观上表现为岩石的物理力学性能发生不可逆劣化, 因此岩体冻融损伤的过程是一个疲劳损伤破坏过程。

冻融循环对岩石的损伤也与冻融时岩石所处的化学溶液密切相关。岩石中自由水完全冻结的温度一般在 $-5^\circ\text{C} \sim -20^\circ\text{C}$ ^[15], 化学溶蚀与冻融循环耦合作用下, 由于化学物质(NaOH 和 HNO_3)的存在, 使岩石完全冻结的温度更低, 这在一定程度上有利于减轻岩石的冻融损伤。但是冻融循环的过程始终伴随着化学反应的进行。随着冻融循环次数的增加, 岩石内部孔隙不断增长, 迁移作用也不断加强, 这就进一步使矿物颗粒与溶液中的离子充分接触发生化学反应, 矿物不断溶解。孔隙的不断增长, 也使岩石的含水率不断增大, 当冻结时, 产生的冻胀力也随之增大, 从而加剧了岩石的损伤劣化。总之, 化学溶蚀和冻融循环对岩石的损伤是相伴相生、相互促进的。

4 高温作用后花岗岩的损伤定量计算

4.1 化学作用下花岗岩的损伤定量计算

采用杨氏模量来定义损伤变量, 根据宏观唯象损伤力学理论, 化学作用下花岗岩的损伤量可定义为

$$D = 1 - \frac{E}{E_0} \quad , \quad (26)$$

式中, E_0 为自然状态花岗岩的杨氏模量, E 为岩石经

化学溶液浸泡后的杨氏模量。

将经过在化学溶液（ H_2O 、 $NaOH$ 溶液和 HNO_3 溶液）中浸泡90 d后花岗岩的杨氏模量 E 代入式（26），得到花岗岩在不同溶液中浸泡90 d后的损伤变量，如表4所示。

表4 花岗岩在不同溶液中浸泡90 d后的损伤变量

Table 4 Damage variables of granite after being soaked for 90 days in different chemical solutions

状态	E/GPa	E/E_0	D
自然状态	40.40	—	—
H_2O	40.05	1.041	-0.041
$NaOH$	52.59	1.032	-0.032
HNO_3	12.70	1.057	-0.057

由表4可知，花岗岩在 H_2O 、 $NaOH$ 和 HNO_3 溶液中浸泡90 d后出现了“负损伤”，通常定义损伤变量为正值，而此处出现了负值，这是由于花岗岩密度较大，且初始孔隙和微观裂纹很少，在短时间浸泡下，化学反应极其微弱。化学反应产生的物质填充于原生孔隙和微裂纹中，对花岗岩有一定的修补作用，但随着化学反应的进一步进行，这种修补作用逐渐消失，花岗岩将进一步损伤劣化。

4.2 化学溶蚀与冻融循环耦合作用下花岗岩的损伤定量计算

根据宏观唯象损伤力学理论，高温作用下花岗岩的损伤变量可定义为

$$D(T) = 1 - \frac{E_n}{E_0}, \quad (27)$$

式中， E_0 为岩石冻融前的初始杨氏模量， E_n 为岩石经历 n 次冻融循环后的杨氏模量。

本文中花岗岩试件在化学溶液中浸泡90 d后出现“负损伤”且损伤值极小，同时也只为了研究在花岗岩在不同化学溶液中冻融循环的损伤问题，故将浸泡90 d后未经冻融的花岗岩的损伤变量定义为初始损伤变量，即 $D_0=0$ 。将经过不同次数冻融循环后的花岗岩视为受到不同程度的损伤，此时的杨氏模量即为 E_n 。将各冻融循环次数的所有试件的平均杨氏模量 E_n 代入式（27），得到花岗岩在不同溶液中不同冻融循环后的损伤变量，如图13所示。花岗岩的损伤变量随着冻融次数的增加逐渐增大，经过前10次冻融循环，水和 HNO_3 溶液的损伤变量明显减小，而 $NaOH$ 溶液中的损伤变量没有明显变化，之后逐渐减小。 HNO_3 溶液中花岗岩冻融条件下的损伤变量明显大于在水和 $NaOH$ 溶液中的损伤变量。这定量说明了 HNO_3 溶液加剧了冻融循环下花岗岩的损伤劣化， $NaOH$ 溶液对冻融循环损伤有一定的抑制作用，但冻融循环超过75次时，这种抑制作用便不再存在。

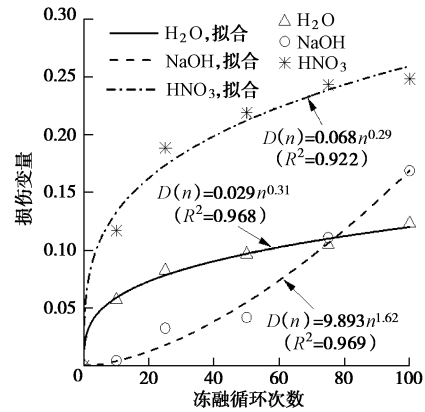


图13 不同化学溶液不同冻融循环次数下花岗岩的损伤变量
Fig. 13 Damage variables of granite in different chemical solutions under different freeze-thaw cycles

对损伤变量进行拟合，可分别得到花岗岩在化学溶蚀和冻融循环耦合作用后的损伤变量与冻融次数的关系：

$$H_2O: D(n) = 0.029n^{0.31} \quad (R^2=0.968), \quad (28)$$

$$NaOH: D(n) = 9.893n^{1.62} \quad (R^2=0.969), \quad (29)$$

$$HNO_3: D(n) = 0.068n^{0.29} \quad (R^2=0.922). \quad (30)$$

因此，可以将损伤变量统一表示为 $D(n) = \alpha n^\beta$ ， α ， β 表示冻融循环作用下，与化学溶液影响有关的系数，称之为化学影响系数。这说明，岩石在化学溶蚀和冻融循环耦合作用下的损伤不仅与冻融循环次数密切相关，也与所处的化学溶液密切相关。

5 结 论

本文通过花岗岩在不同化学溶液（水、 $NaOH$ 溶液和 HNO_3 溶液）中浸泡并经冻融循环后的花岗岩的力学性能试验研究，可得到以下6点结论。

(1) 花岗岩的应力-应变曲线基本分为压密阶段、弹性阶段、塑性阶段和破坏后阶段。

(2) 在 H_2O 、 $NaOH$ 和 HNO_3 溶液中，随着冻融循环次数的增加，花岗岩的相对杨氏模量均呈指数函数减小，峰值应力损失率呈幂函数增加；轴向峰值应变按Guass函数变化。

(3) 随着冻融循环次数的增加， HNO_3 溶液中的花岗岩的物理力学性能损伤逐渐加剧，在冻融初期较大，后期逐渐稳定，但在 HNO_3 溶液中的损伤明显大于在水和 $NaOH$ 溶液中的损伤；在 $NaOH$ 溶液中，冻融循环初期损伤较小，后期损伤较大。 HNO_3 溶液加剧了冻融循环下花岗岩的损伤劣化， $NaOH$ 溶液对冻融循环损伤有一定的抑制作用，当冻融循环超过一定次数后，这种抑制作用消失，并促进花岗岩的损伤劣化。

(4) 花岗岩的断口根据其形貌主要分为胶结物断

口、解理断口、准节理断口、非主断裂面的二次裂纹和碎裂断口、局部延性断口和沿晶断口。

(5) 冻融循环作用下花岗岩的损伤主要是由冻结产生的冻胀力使岩石骨架遭到破坏引起的。冻融损伤的过程本质上是温度产生应力, 使岩石损伤劣化的过程。化学溶液同时对岩石产生化学损伤作用, 这与冻融损伤相互促进, 共同影响岩石的损伤劣化。

(6) 冻融循环下花岗岩的损伤变量可表示为 $D(n) = \alpha n^\beta$, α , β 均为化学影响系数。

参考文献:

- [1] 陈四利, 冯夏庭, 李邵军. 化学腐蚀对黄河小浪底砂岩力学特性的影响[J]. 岩土力学, 2002, **23**(3): 284 - 287. (CHEN Si-li, FENG Xia-ting, LI Shao-jun. The effects of chemical erosion on mechanical behaviors of Xiaolangdi sandstone[J]. Rock and Soil Mechanics, 2002, **23**(3): 284 - 287. (in Chinese))
- [2] 陈四利, 冯夏庭, 李邵军. 岩石单轴抗压强度与破裂特征的化学腐蚀效应[J]. 岩石力学与工程学报, 2003, **22**(4): 547 - 551. (CHEN Si-li, FENG Xia-ting, LI Shao-jun. Effects of chemical erosion on uniaxial compressive strength and meso-fracturing behaviors of rock[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2003, **22**(4): 547 - 551. (in Chinese))
- [3] 丁梧秀, 冯夏庭. 灰岩微观结构的化学损伤效应及化学损伤量化研究方法探讨[J]. 岩石力学与工程学报, 2005, **24**(8): 1283 - 1288. (DING Wu-xiu, FENG Xia-ting. Study on chemical damage effect and quantitative analysis method of meso-structure of limestone[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005, **24**(8): 1283 - 1288. (in Chinese))
- [4] 丁梧秀. 水化学作用下岩石变形破裂全过程实验与理论分析[D]. 武汉: 中国科学院武汉岩土力学研究所, 2005. (DING Wu-xiu. Experimental and theoretical analysis on rock failure process under chemical environment[D]. Wuhan: Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2005. (in Chinese))
- [5] 李 宁, 朱运明, 张 平, 等. 酸性环境中钙质胶结砂岩的化学损伤模型[J]. 岩土工程学报, 2003, **25**(4): 395 - 399. (LI Ning, ZHU Yun-ming, ZHANG Ping, et al. A chemical damage model of sandstone in acid environment[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2003, **25**(4): 395 - 399. (in Chinese))
- [6] FENG X T, SETO M. Neural network dynamic modeling of acoustic emission sequences in rock[J]. Safety Engineering, 1998, **37**(3): 157 - 163.
- [7] FENG X T, SETO M. A new method of modeling the rock-microfracturing process in double torsion experiments using neural networks[J]. International Journal of Analytic and Numerical Methods in Geomechanics, 1999(23): 905 - 923.
- [8] FENG X T, LI T J, SETO M. Nonlinear evolution properties of rock microfracturing affected by environment[J]. Key Engineering Material, 2000, **182**: 713 - 718.
- [9] 杨更社, 张全胜, 蒲毅彬. 冻结温度对岩石细观损伤扩展特性影响研究初探[J]. 岩土力学, 2004, **25**(9): 1409 - 1412. (YANG Geng-she, ZHANG Quan-sheng, PU Yi-bin. Preliminary study on meso-damage propagation characteristics of rock under condition of freezing temperature[J]. Rock and Soil Mechanics, 2004, **25**(9): 1409 - 1412. (in Chinese))
- [10] 何国梁, 张 磊, 吴 刚. 循环冻融条件下岩石物理特性的试验研究[J]. 岩土力学, 2004, **25**(增刊 2): 52 - 56. (HE Guo-liang, ZHANG Lei, WU Gang. Test study on physical characteristics of rock under freezing-thawing cycles[J]. Rock and Soil Mechanics, 2004, **25**(S2): 52 - 56. (in Chinese))
- [11] HORI M, MORIHIRO H. Micromechanical analysis of deterioration due to freezing and thawing in porous brittle materials[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 1998, **36**(4): 511 - 522.
- [12] DL/T 5368—2007 水电水利工程岩石试验规程[S]. 2007. (DL/T 5368—2007 Code for rock tests of hydroelectric and water conservancy engineering[S]. 2007. (in Chinese))
- [13] 左建平, 谢和平, 周宏伟, 等. 温度 - 拉应力共同作用下砂岩破坏的断口形貌[J]. 岩石力学与工程学报, 2007, **26**(12): 2444 - 2457. (ZUO Jian-ping, XIE He-ping, ZHOU Hong-wei, et al. Fractography of sandstone failure under temperature-tensile stress coupling effects[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2007, **26**(12): 2444 - 2457. (in Chinese))
- [14] 冯夏庭, 丁梧秀, 姚华彦, 等. 岩石破裂过程的化学 - 应力耦合效应[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 27 - 28. (FENG Xia-ting, DING Wu-xiu, YAO Hua-yang, et al. Coupled chemical-stress effect on rock fracturing process[M]. Beijing: Science Press, 2010: 27 - 28. (in Chinese))
- [15] 刘 楠. 岩石冻融力学实验及水热力耦合分析[D]. 西安: 西安科技大学, 2010. (LIU Nan. Analysis on freeze-thaw cycling and mechanical experiment and thermo-hydro-mechanics coupling of rock[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2010. (in Chinese))