

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2022.0058

WAN Xusheng, TAN Dongxue, LU Jianguo, et al. Phase transformation characteristic of pore solution in mortar at low temperature salt erosion environment[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2022, 44(2):545-554. [万旭升, 谭冬雪, 路建国, 等. 低温盐侵蚀环境下砂浆孔隙水相变特性研究[J]. 冰川冻土, 2022, 44(2):545-554.]

低温盐侵蚀环境下砂浆孔隙水相变特性研究

万旭升¹, 谭冬雪¹, 路建国¹, 晏忠瑞¹, 何佑彪¹, 钟闻华²

(1. 西南石油大学 土木工程与测绘学院, 四川 成都 610500; 2. 青海省交通控股集团有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要: 砂浆孔隙溶液水盐相变特性是研究其水-热-盐耦合模型以及水泥基材料损伤机理的关键理论基础。为探究河西走廊盐渍土地区砂浆孔隙溶液水、盐相变规律, 首先利用差示扫描量热法测定水盐相变过程中热流、相变温度等热参数; 其次基于热量守恒和水分质量平衡方程, 初步实现水盐分离; 然后分别计算不同温度下的冰、盐晶和未冻水含量, 揭示了低温下砂浆孔隙溶液水盐相变机理; 最后结合微观扫描和物质能谱图, 明晰了砂浆内部劣化机制。研究结果表明: 随着盐浓度增大, 砂浆孔隙溶液冻结温度降低、相变时间延后、水盐相变顺序调换及未冻水含量向低温方向移动; 相同盐浓度下, 氯化钠对砂浆孔隙溶液冻结温度的降幅最大, 混合盐次之, 硫酸钠最小; 砂浆在低温盐侵蚀下遭受物理化学耦合作用, 其中氯化钠对砂浆破坏性最大, 混合盐次之, 硫酸钠劣化相对较轻。

关键词: 砂浆; 差热分析; 相变; 冻结温度; 微观结构

中图分类号: U419.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2022)02-0545-10

0 引言

我国西北、西南和沿海等地区水泥砂浆面临严重的“盐害问题”。低温条件下, 实际服役环境中砂浆与土中 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子发生化学作用, 产生膨胀性产物填充于孔隙, 破坏基体结构^[1]。同时砂浆孔隙溶液因相变而产生结晶压力, 导致砂浆内部裂缝增加, 降低砂浆力学性能, 影响基础工程建设安全^[2-3]。模拟真实环境下砂浆孔隙溶液盐成分, 探究其水盐相变特性, 可为研究砂浆内部水-热-盐多物理场变化和损伤特性提供理论基础。

差示扫描量热法(DSC)已广泛应用于水泥基材料, 可基于热流曲线和相变潜热观测特定温度下孔隙水形态^[4]。Kurumisawa等^[5]通过DSC记录了硬化水泥浆体中水冻结和融化相关热信号, 发现大孔隙水在较高温度下冻结, 小孔隙水在较低温度下存在热交换。Wu等^[6]利用DSC观测了未经干燥处理的硬化混凝土孔隙水相变点和冻结温度, 得到非饱和孔隙水的冻结温度比饱和孔隙低。Snyder等^[7]通过

DSC热流峰的出现和消失, 发现90%相对湿度的养护条件会导致水泥基材料冻结水的消耗和微观结构的发展。同时, 一些学者^[8-9]在此基础上, 发现样品在完全饱和情况下, 孔隙水的相变温度与其固液界面曲率存在唯一对应关系, 可利用Gibbs-Thomson方程估算材料中孔径尺寸分布。Sun等^[10]利用量热数据确定了砂浆孔隙形状参数和冰饱和孔隙空间的体积分数, 发现砂浆较大中孔类似于球形, 较小中孔类似于圆柱形。Li等^[11]采用DSC研究了氯化钙对 C_3S 硬化水泥砂浆水化和孔结构的影响, 发现氯化钙的加入缩短了诱导期, 提高了硬化水泥的比表面积和孔隙率。Rusin^[12]采用DSC分析了粉煤灰对砂浆孔结构的影响, 发现粉煤灰的加入会导致砂浆整体孔隙率增加, 真空饱和时水填充孔隙程度达95%~100%。也有学者^[13-14]基于水化反应中晶体生长和孔结构分布, 对水泥基材料进行热分析动力学研究, 建立了水泥基材料的水化热模型和孔结构热力学计算模型。

收稿日期: 2022-03-02; 修订日期: 2022-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(42071087; 41601068; 42101136); 四川省科技计划项目(2021YFQ0021)资助

作者简介: 万旭升, 副教授, 主要从事寒区工程研究. E-mail: wanxs@swpu.edu.cn

通信作者: 路建国, 讲师, 主要从事冻土与寒区工程研究. E-mail: jianguog@swpu.edu.cn

综上所述,差示扫描量热法已广泛应用于研究养护条件、外加剂、添加剂和水泥类型对水泥基材料冻结过程的影响。然而,针对西北寒区盐渍土基础工程现状,大多研究未考虑该区域环境温度及盐组分的复杂环境;低温盐侵蚀环境下,砂浆内部水、盐相变相互影响,导致水、盐运移复杂变化,结晶压力及盐晶、冰晶生成物直接影响孔隙特性,破坏结构稳定^[1]。本文以砂浆为研究对象,结合河西走廊盐渍土复杂环境条件,通过差示扫描量热法测定单一、混合盐溶液浸泡条件下,砂浆孔隙溶液的热流、相变温度等热参数,研究了冰、盐晶及未冻水含量随温度变化规律;同时,结合微观电子扫描和能谱,观察砂浆内部盐结晶形状和孔隙变化,揭示了砂浆

热变形变化机理,研究成果可为低温环境盐、冰侵蚀下砂浆失效机理提供理论依据。

1 试验

1.1 试验材料与方法

选取河西走廊粉质黏土,采用离子色谱测定仪(美国赛默飞世尔科技公司 ICS-5000)分析,得到土的天然含水率为 18.5%,主要盐分为硫酸钠和氯化钠,Cl⁻和 SO₄²⁻的质量比为 1:2.5。工程实践表明,当盐渍土含盐量超过 2% 时,盐胀现象较为明显^[15]。忽略其余离子影响,采用硫酸钠、氯化钠及两者混合盐溶液自然浸泡砂浆,模拟真实环境下砂浆构筑物在役情况,浸泡溶液含盐量设定如表 1 所示。

表 1 浸泡砂浆盐溶液含盐量及降温程序设定

Table 1 Setting of the salt content of mortar soaking salt solution

氯化钠溶液		硫酸钠溶液		混合盐溶液		降温条件	
含盐量/(mol·L ⁻¹)	含盐量/(mol·L ⁻¹)	含盐量/(mol·L ⁻¹)	含盐量/(mol·L ⁻¹)	氯化钠含盐量/(mol·L ⁻¹)	硫酸钠含盐量/(mol·L ⁻¹)	程序设定	降温速率/(℃·min ⁻¹)
0	0	0	0	0	0	15℃至-30℃逐级降温且降到-30℃后恒温 20 min	1
0.46	0.19	0.13	0.26	0.13	0.27		
0.92	0.38	0.26	0.40	0.26	0.41		
1.39	0.57	0.40	0.53	0.40	0.54	25℃至-30℃逐级降温且降到-30℃后恒温 20 min	
1.85	0.76	0.53	0.66	0.53	0.68		
2.31	0.95	0.66	0.79	0.66	0.82		
2.77	1.14	0.79		0.79			

用差示扫描量热仪(瑞士梅特勒-托利多 DSC823^e)测试砂浆孔隙溶液水盐相变过程中的热流、相变温度等参数;并利用环境扫描电子显微镜(美国 FEI 公司生产的 quanta 450)观测砂浆微观结构,对晶体进行能谱测试。具体试验步骤如下:

(1)选用成都市新都区生产的 PC32.5R 硅酸盐水泥,砂浆配合比为 $m(\text{水}):m(\text{水泥}):m(\text{沙})=0.55:1:4.09$,将砂浆拌和均匀后注入 40 mm×40 mm×40 mm 的模具中,固化 24 h 后脱模,标准养护箱养护 28 天。将养护完成的砂浆浸泡于不同浓度及种类盐溶液中,浸泡时间为一周。

(2)浸泡完成后的砂浆制成质量为 5~15 mg 的圆片,置于标准铝坩埚中,使用压力机将坩埚密封。密封好的坩埚置于仪器中进行试验,试验程序设定如表 1 所示,测试过程中温度值每 0.12 s 采集一次并传入计算机中绘制出热流曲线。

(3)选取常温未浸泡砂浆、蒸馏水浸泡冻结砂浆、2.77 mol·L⁻¹氯化钠溶液浸泡冻结砂浆、1.14 mol·L⁻¹

硫酸钠溶液浸泡冻结砂浆和 1.61 mol·L⁻¹混合盐溶液浸泡冻结砂浆进行电子显微镜(SEM)扫描,对生成晶体进行 X 射线能谱分析。试样测试前需置于 60℃真空干燥箱中干燥 24 h,并进行喷金处理。

1.2 晶体含量和结晶压力计算方法

降温过程中,由于各成分结晶温度不同,DSC 热流曲线上不同温度范围内吸热峰可定性定量反应生成产物的变化情况^[4]。热流曲线上,冻结时间 $t_1 \sim t_2$ 范围内的积分面积相应于冰水相变和盐晶相变的总热量。通过热流变化速率及热流曲线形状将水盐分离分别得到盐晶 m_s 和冰晶质量 m_i ^[16]:

$$m_s = \frac{\int_{t_1}^{t_2} h_1(t) dt}{L_{wc}} \quad (1)$$

$$m_i = \frac{\int_{t_1}^{t_2} h_2(t) dt}{L_{wi}} \quad (2)$$

式中: $h_1(t)$ 和 $h_2(t)$ 分别为砂浆孔隙溶液冰水相变和盐晶相变时热流随温度变化的函数; L_{wc} 为冰水相变热,J·mol⁻¹; L_{wi} 为芒硝潜热,J·mol⁻¹。

根据水分质量守恒, 未冻水含量 ω_u 为起始含水量 ω 与冰水相变消耗水分、盐晶析出消耗水分之间的差值^[17]:

$$\omega_u = \omega - \frac{\int_{t_1}^{t_2} h_1(t) dt}{L_{wi}} - \frac{M_w}{M_c} \times \frac{\int_{t_1}^{t_2} h_2(t) dt}{L_{wc}} \quad (3)$$

式中: M_w 为水的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; M_c 为盐晶的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

假设溶液为理想溶液, 可忽略离子活性对盐结晶压力影响^[18]; 低浓度下, 盐溶液水分活度对盐结晶压力影响很小^[19], 盐溶液结晶时产生的结晶压 P_o 可表示为^[18-20]:

$$P_o = \frac{R(T + 273.15)}{V_m} \ln \frac{C}{C_o} \quad (4)$$

式中: R 是气体常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为温度, $^{\circ}\text{C}$; V_m 为

十水硫酸钠的摩尔体积, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; C 为盐溶液的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C_o 为 T 温度下饱和溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

同时, 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, 冰结晶压力 P 为^[19]:

$$P = \frac{L_{wi}}{V_i} \times \frac{(T + 273.15) - (T_m + 273.15)}{(T_m + 273.15)} \quad (5)$$

式中: V_i 为冰结晶的体积模量, m^3 ; T_m 为冰点温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

此外, 由于晶体形成经历晶核产生和晶体生长两个步骤, 生成稳定晶核时会释放出热量, 温度瞬间升高, 降温曲线发生跳跃。而结晶中心温度 T_f 与晶体析出温度 T_s 差值为过冷度 ΔT ^[18]:

$$\Delta T = T_f - T_s \quad (6)$$

式(1)~(5)涉及的基本参数见表2。

表2 基本参数
Table 2 Basic parameters

名称	参数	数值来源
冰水相变热	$L_{wi}/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$L_{wi} = 1.2416 \times 10^{-5} (T + 273.15)^4 - 1.2221 \times 10^{-2} (T + 273.15)^3 + 4.4834 (T + 273.15)^2 - 7.2356 \times 10^2 (T + 273.15) + 4.3408 \times 10^4$ ^[21]
芒硝潜热	$L_{wc}/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	$L_{wc} \approx -0.019 (T + 273.15)^2 - 252.84C^2 + 212.88C + (14.169C^2 - 10.474C - 0.6737) (T + 273.15) - 201.48$ ^[20]
水的摩尔质量	$M_w/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	18
气体常数	$R/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	8.314
十水硫酸钠的摩尔体积	$V_m/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	219.8
饱和溶液浓度	$C_o/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_o = 0.3165 \times 1.0773^T$ ^[22]

2 结果与分析

2.1 降温过程中试样热流变化规律

不同浓度氯化钠溶液浸泡砂浆热流曲线如图1所示。氯化钠溶液浓度小于 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 热流曲线为单峰, 表明该浓度范围内砂浆内部只生成冰晶, 未析出盐晶; 氯化钠溶液浓度等于 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 热流曲线呈现双峰。砂浆孔隙溶液先部分冻结成冰, 释放热量形成第一峰; 同时氯离子集中在未冻结溶液区域, 达到过饱和状态, 随冰的膨胀析出氯化钠晶体, 释放出热量形成第二峰。当氯化钠溶液浓度从 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 冰水相变时间从 28 min 延后到 43.38 min, 冰水相变温度从 -12.93°C 下降到 -18.34°C 。因此, 随着盐浓度的增加, 氯化钠溶液浸泡砂浆相变时间发生延后同时相变温度降低。

图2为不同硫酸钠含量溶液浸泡砂浆热流曲

线。硫酸钠溶液浓度由 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $1.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 热流曲线均呈现单峰, 冰水相变时间从 29.07 min 延后到 42.47 min, 冰水相变温度从 -14°C 下降到 -17.47°C 。随着浓度的增加, 硫酸钠砂浆孔隙溶液只发生冰水相变而未产生盐晶, 大量水结冰后仍难生成十水硫酸钠。

不同浓度混合盐溶液浸泡砂浆热流曲线如图3所示。混合盐溶液浓度小于 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 砂浆孔隙溶液只发生冰水相变释放热量, 形成单放热峰。混合盐溶液浓度为 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 砂浆孔隙溶液先发生冰水相变再发生盐晶相变, 形成双热流峰。混合盐溶液浓度大于 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 热流曲线呈现不同大小三个热流峰。最大峰值代表冰水相变热, 较小峰值代表盐晶相变热, 最小峰值代表维持孔溶液酸碱和电荷平衡水化反应产生的热量。混合盐溶液浓度由 $0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $1.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 冰水相变时间从 28.86 min 延后至 41.5 min, 冰

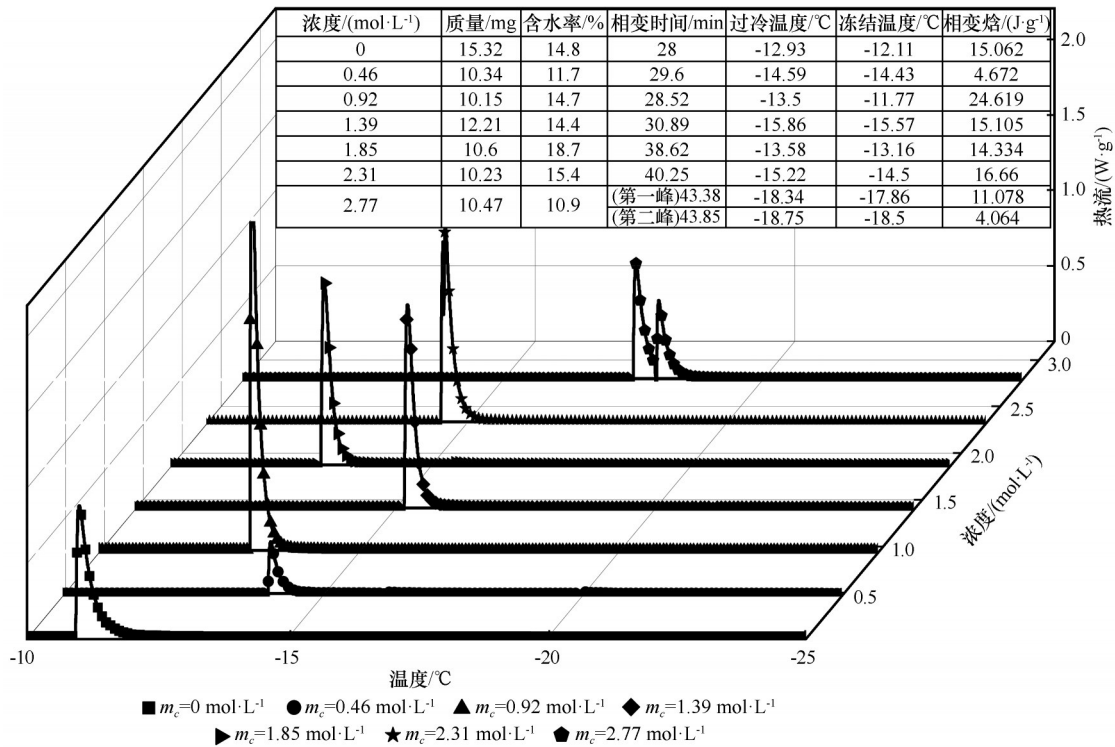


图1 不同氯化钠含量浸泡砂浆热流曲线
Fig. 1 Heat flow curve of sodium chloride mortar

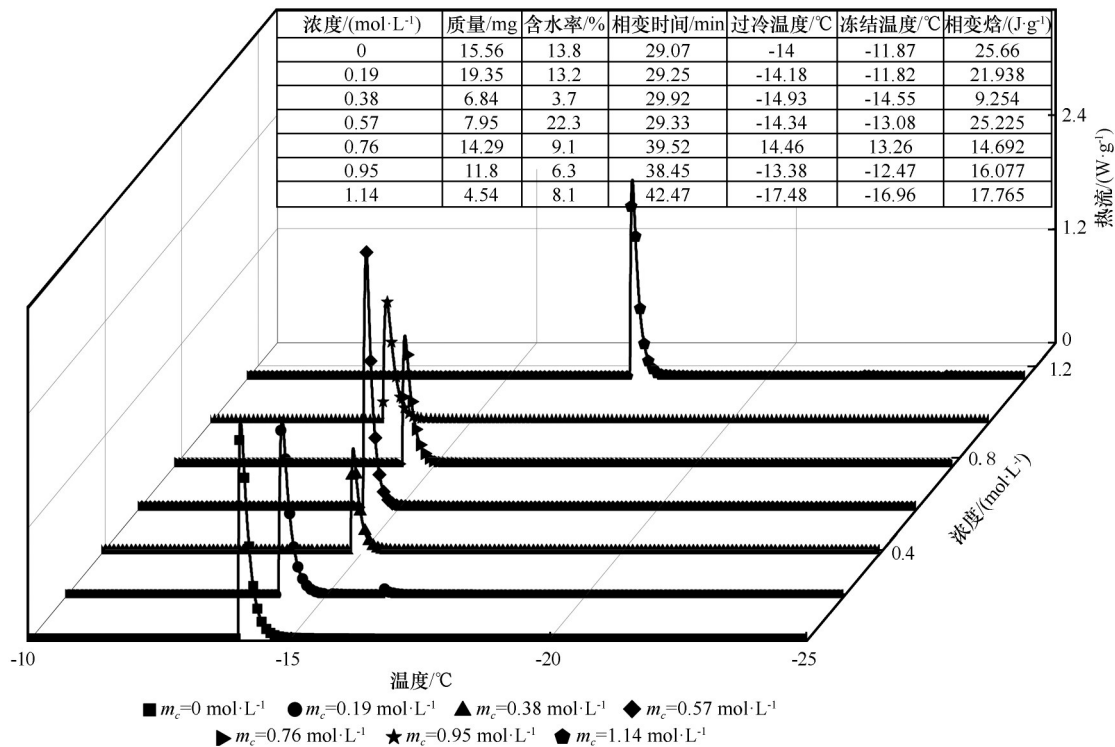


图2 不同硫酸钠含量浸泡砂浆热流曲线
Fig. 2 Heat flow curve of sodium sulfate mortar

水相变温度从-13.82℃下降到-16.86℃,盐晶析出温度从-11.67℃下降到-16.49℃;1.34 mol·L⁻¹和1.61 mol·L⁻¹混合盐溶液浸泡砂浆中水盐相变双峰

时间间隔由0.92 min缩短至0.48 min,同时水盐双峰顺序颠倒;表明随着含盐量的增加,盐溶液浸泡砂浆冻结温度和成核温度均降低。

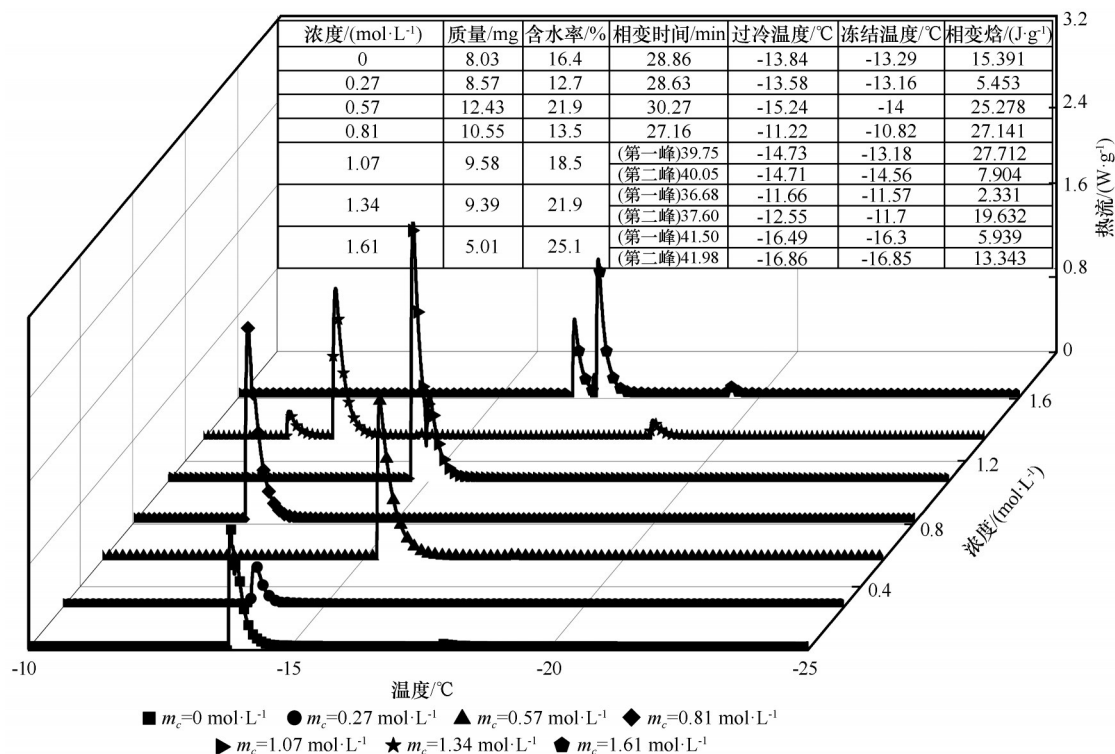


图3 不同混合盐含量浸泡砂浆热流曲线

Fig. 3 Heat flow curve of mixed mortar

2.2 过冷度

过冷度可依据式(6)计算,结果如图4所示。随着盐浓度的增加,硫酸钠溶液与对应浸泡砂浆过冷度均呈下降趋势,硫酸钠溶液浸泡砂浆过冷度在0~2 °C之间;当体积减小至 $30 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ 时,硫酸钠溶液过冷度在7~12 °C之间。数据表明小体积样品中,孔隙溶液过冷度小于对应盐溶液,砂浆表面粗糙类似结冰成核剂,会加快水、盐结晶速率^[22]。氯化钠溶液浸泡砂浆过冷度随着盐浓度的增大趋于稳定;混

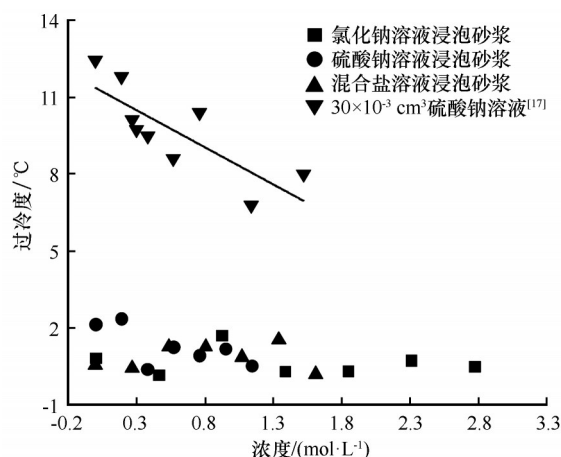


图4 盐溶液浸泡砂浆及盐溶液的过冷度

Fig. 4 Subcooling degree of salt solution and soaking mortar

合盐溶液浸泡砂浆过冷度变化趋势与水盐相变顺序相关,当无盐晶析出或先析出冰晶后析出盐晶时,过冷度随着盐浓度的增加呈现稳定性;当水盐顺序发生颠倒即先析出盐晶后析出冰晶时,过冷度随盐浓度的增加呈现递减趋势。

2.3 晶体含量

降温过程中,温度对应热流峰面积可表征砂浆孔溶液内结晶量^[4]。利用公式(1)、(2)和(3)计算出砂浆孔隙溶液冻结过程中晶体和未冻水占比,绘制成图5、图6。由图5可知,当达到冻结温度时,砂浆孔隙溶液中水、盐迅速结晶并趋于稳定状态。盐离子种类固定时,冰、盐结晶量随浓度的增加而呈现离散性,冰结晶量占比范围为 $0.04 \sim 0.09 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$,盐结晶占比范围为 $0.02 \sim 0.05 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。原因是砂浆作为多孔介质,内部孔隙大小及数量具有随机性,盐溶液浸泡后,砂浆水化程度和含水率存在差异,使结晶量随浓度变化无线性规律。氯化钠溶液浸泡砂浆在 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时析出盐晶,混合盐溶液浸泡砂浆在 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时析出盐晶。同浓度下,混合盐溶液浸泡砂浆先于单盐溶液浸泡砂浆析出盐晶。因为混合盐溶液中氯化钠的加入会导致硫酸钠饱和浓度降低,使硫酸钠晶体析出提前。由图6可知,降温冻结过程中,氯化钠溶液浸泡砂浆未冻

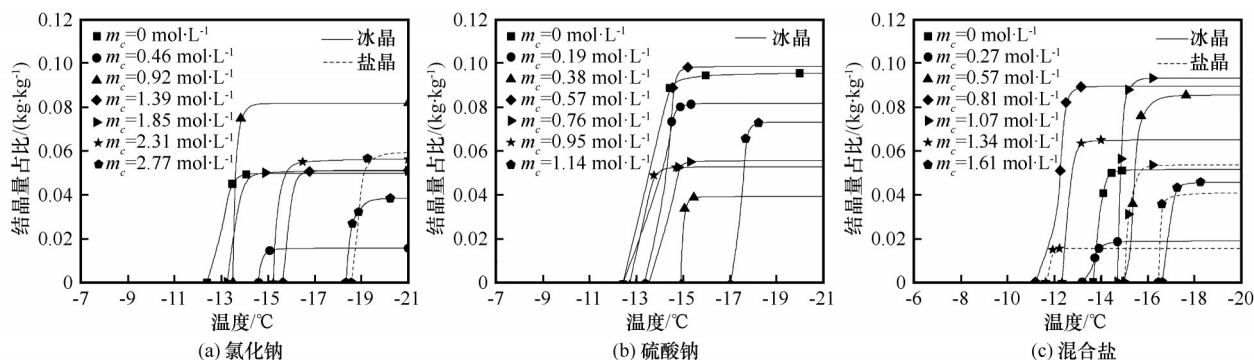


图5 砂浆孔隙溶液中冰、盐含量随温度的变化

Fig. 5 The change of ice and salt content in mortar pore solution with temperature

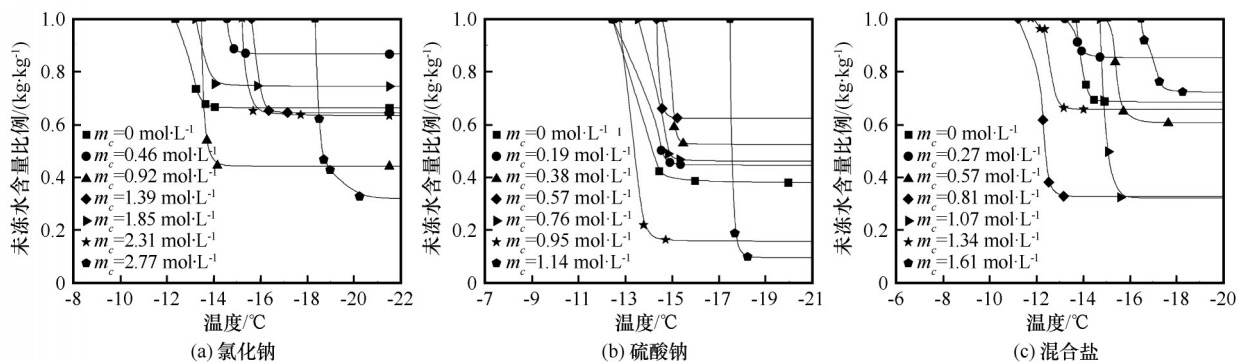


图6 砂浆孔隙溶液中未冻水含量占比随温度变化

Fig. 6 The proportion of unfrozen water in mortar pore solution varies with temperature

水占比范围为 $0.3 \sim 0.8 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 硫酸钠溶液浸泡砂浆未冻水占比范围为 $0 \sim 0.6 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 混合盐溶液浸泡砂浆未冻水占比范围为 $0.3 \sim 0.8 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。离子种类固定时, 未冻水占比曲线呈现向右移动趋势, 盐浓度越高, 移动幅度越大。

2.4 劣化机制分析

盐离子的存在会降低砂浆孔隙溶液冻结温度和结冰率, 减轻内部损伤; 同时也会增加砂浆孔隙溶液饱和度, 产生盐结晶压力, 加强内部损伤^[23]。通过差示扫描分析试验将水、盐相变过程进行分离, 利用公式(4)和(5)分别计算出冰结晶压力 P 和盐结晶压力 P_0 , 如图7所示。由图7(a)~7(c)可知, 当盐种类恒定时, P 随温度的降低呈线性增加, 最大为 0.5 MPa , 相变温度点随着盐浓度升高向低温方向移动; 当盐浓度恒定时, 混合盐冰结晶压力小于硫酸钠冰结晶压力, 盐离子浓度和盐离子种类对砂浆孔隙溶液冻结温度起决定性作用, 对冰结晶压力大小变化幅度无较大影响。由图7(d)可知, 当混合盐溶液浓度由 $1.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $1.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 盐晶析出量增加, P_0 随着溶液过饱和比的增加从 17 MPa 增加到 22 MPa 。同时盐结晶压力 17 MPa 远

大于冰结晶压力 0.5 MPa , 表明砂浆内部损伤的实际机制是盐结晶生长产生的结晶压力^[19]。

同时, 砂浆实际服役过程伴随着物理、化学耦合作用, 化学作用产生的钙矾石和石膏等水化产物填充于孔隙可临时加固砂浆, 而侵蚀产物的积累和物理作用过程盐结晶压力会加剧砂浆质量损失和结构破坏^[3]。盐离子种类不同, 砂浆内部物理、化学耦合劣化结果也存在差异。对常温未浸泡砂浆、蒸馏水浸泡冻结砂浆、 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液浸泡冻结砂浆、 $1.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液浸泡冻结砂浆和 $1.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合盐溶液浸泡冻结砂浆进行电子显微镜(SEM)扫描和X射线能谱(EDS)分析, 结果如图8(a)~8(i)所示。

常温未浸泡砂浆内部结构密实, 存在少量初始裂缝, 含有大量颗粒状C-S-H凝胶[图8(a)]。蒸馏水浸泡冻结后, 砂浆存在孔隙和少量窄裂缝, 伴有累积成叠片状的六方板状晶体析出[图8(b)], 结合A点EDS图, Ca^{2+} 和 O^{2-} 元素占比率和形状, 推断为水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体[图8(f)]。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 填充在裂缝及孔隙处, 加固砂浆整体结构。 $2.77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液浸泡冻结后, 砂浆内部有长方体状晶体

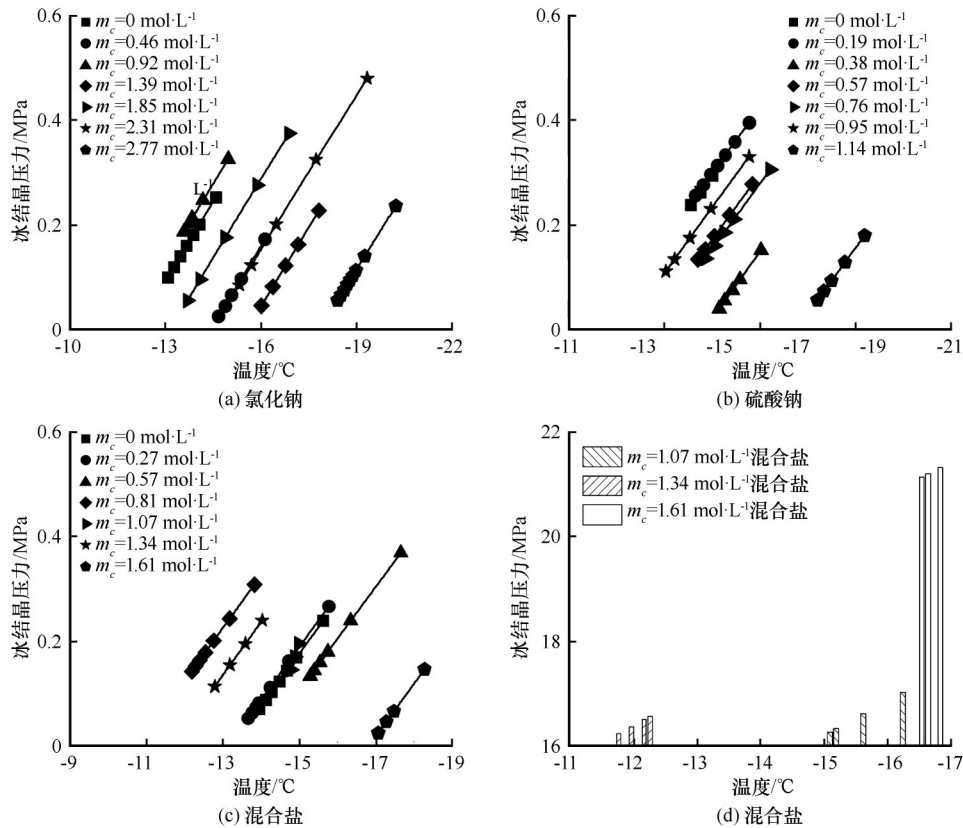


图7 不同盐溶液浸泡砂浆冰、盐结晶压力

Fig. 7 Different salt solution soaking mortar ice and salt crystallization pressure

生成[图8(c)],结合EDS测试, Na^+ 和 Cl^- 比例接近1:1[图8(g)],推断该晶体为氯化钠,与差示扫描存在氯化钠晶体析出相吻合。在冰、盐结晶压力和氯化钠盐蚀作用下,砂浆结构变得疏松易发生破坏;但物理作用产生的氯化钠晶体填充在孔隙内部,临时增强了砂浆结构整体性。 $1.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠溶液浸泡冻结后,砂浆内部无盐结晶析出,存在大量短柱状晶体聚集[图8(d)],由C点EDS结果 Ca^{2+} 、 S^{4+} 和 O^{2-} 比例接近1:1:4和酸腐蚀会导致石膏从针状转化为柱状,推断该物质为石膏[图8(h)],与差示扫描只存在冰结晶生成相吻合。硫酸钠溶液浸泡冻结时,大量钙矾石和石膏生成并填充于孔隙,加固整体结构,降低盐侵蚀速率,使孔隙溶液浓度不易达到过饱和比;但钙矾石晶体吸水后易发生体积膨胀,导致砂浆开裂增大孔隙数量。硫酸钠溶液浸泡冻结砂浆劣化主要以钙矾石和石膏产生膨胀应力的化学反应为主,物理结晶作用只存在冰结晶压力对砂浆的破坏较小。 $1.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合盐溶液浸泡冻结砂浆内部存在大量孔隙、裂缝和不规则块状晶体[图8(e)]。经EDS鉴定该晶体 S^{4+} 和 O^{2-} 离子比例为1:4, Na^+ 和 S^{4+} 离子比例为1:1,符合硫酸钠晶

体元素比例[图8(i)]。混合盐溶液浸泡冻结砂浆因 Cl^- 的加入导致硫酸钠的饱和浓度降低,使冻结过程中孔隙溶液物理结晶作用提前,结合差示扫描结果,盐结晶压力为22 MPa。故混合盐溶液浸泡冻结砂浆劣化原因是腐蚀产生的膨胀应力和盐结晶压力相结合。

已有研究表明在同一降温条件下,特定体积的饱和硬化水泥石测得的冻结温度均在 -15°C 左右,冻融循环后孔隙溶液的过冷现象具有普遍性^[24-25]。本研究中3次蒸馏水浸泡砂浆结冰温度均在 -14°C 左右,说明差示扫描试验具有再现性和可行性,同样也可解释水泥基材料在 -5°C 冻融循环作用下不会发生破坏^[26]。

多孔介质孔隙溶液过饱和比增加会导致盐晶析出,与盐离子浓度、体积和比表面积等密切相关。盐分的加入会降低孔隙溶液的水分活度,减小孔隙溶液冻结温度^[27]。对混合盐溶液而言, Cl^- 的加入也会对硫酸钠的水分活度产生影响,硫酸钠盐渍土中盐结晶温度随着氯化钠浓度增加由 32.4°C 降为 17.9°C ^[28]。由非均匀成核理论可知,水的相变温度主要由孔隙溶液的接触角决定,多孔介质孔隙溶液

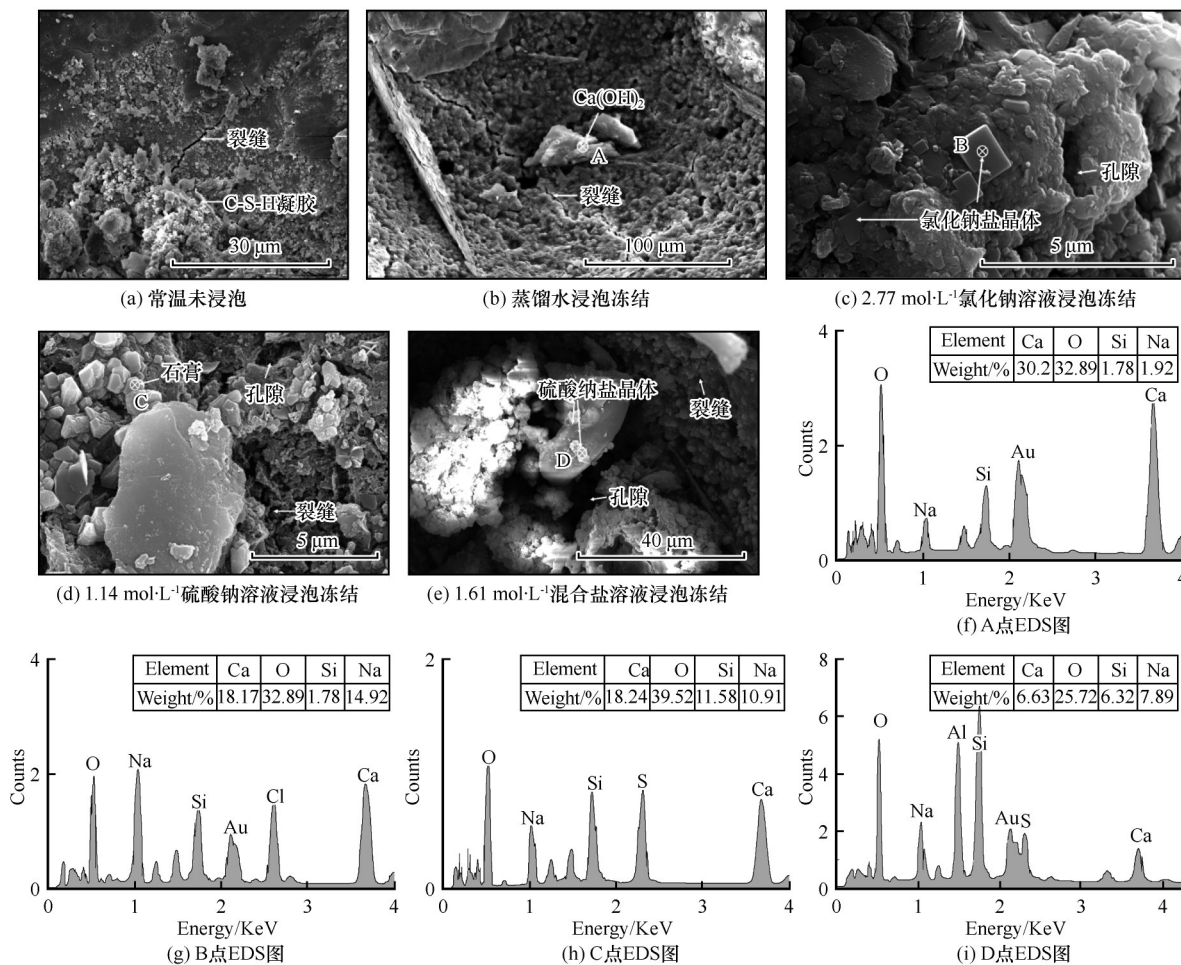


图8 砂浆微观形貌

Fig. 8 The microstructure of mortar

中存在大量杂质,介质体积越小,溶液与孔隙壁接触角越大,晶体非均匀成核速率降低,导致相变温度下降^[17]。故当样品体积增大时,冰水相变温度会升高。同样,冰水相变会加速盐晶体的生长,温度降低时,冰晶先在大孔隙中形成,使得附近盐溶液浓度急剧增加,生成盐晶体^[29]。此外,孔隙比表面积会影响水分冻结,当比表面积增大时,冰水相变难度增大^[30]。

差示扫描量热法分析会受样品质量、温度变化速率和荷载条件等因素影响^[31]。不论质量、降温速率和荷载等何种因素发生变化,整体热流曲线的变化趋势是相同的。当固定质量时,升、降温速率越缓慢,分辨率越好。结合经济性和精确性,当测试速率为 $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 测试结果最为合理^[14]。但本试验中浸泡溶液为盐溶液,砂浆本身水化反应不同,同时要保证取样平整与传感器接触良好,会导致样品质量在一定范围内浮动。此外,在实际工程建设中,砂浆受荷载作用,当承受 15 MPa 荷载时,混凝土

的热变形发生明显下降^[32],而本研究中未考虑荷载对水、盐相变影响。本试验中砂浆孔隙分布、浸泡后砂浆含水率和体积不均匀性,导致试验结果呈现较大离散性,故砂浆体积、孔隙结构等对水盐相变特性的影响将作为后期研究重点。

3 结论

本文基于热量守恒和水分质量守恒定律,通过差示扫描量热法和微观扫描等方法,探究了砂浆水盐相变特性和砂浆内部劣化机制,具体结论如下:

(1) 盐离子的存在可降低砂浆孔隙溶液冻结温度和变换水、盐相变顺序。相同盐浓度下,氯化钠对砂浆孔隙溶液冻结温度的降幅最大,混合盐次之,硫酸钠最小;随着浓度的增加,氯化钠溶液浸泡砂浆内部先发生冰结晶后发生盐结晶,而混合盐中水、盐相变顺序发生颠倒,先析出盐晶,再析出冰晶。

(2) 砂浆孔隙溶液结冰率和盐晶生成量受盐离

子类型影响。硫酸钠对冰结晶量影响最大,冰结晶占比在 0.03~0.10 之间;混合盐对冰结晶量影响次之,冰结晶占比在 0.01~0.09 之间;氯化钠生成冰晶最少,冰结晶占比在 0.10~0.08 之间。水、盐结晶析出过程较为迅速,在短温度范围内趋于稳定;随着含盐量的增加,未冻水含量向低温方向移动,溶液含量剧烈变化的温度区间越来越短。

(3) 砂浆劣化受盐离子类型和盐离子浓度影响。盐离子浓度越高,砂浆劣化越明显;盐离子浓度相同时,氯化钠溶液浸泡砂浆破坏性最大,整体疏松,析出长方体氯化钠晶体;混合盐溶液浸泡后砂浆次之,孔隙变多且孔径变大,有块状硫酸钠晶体析出;硫酸钠浸泡砂浆劣化较慢,无盐晶体析出。

参考文献(References):

- [1] Flatt R J, Mohamed N A, Caruso F, et al. Predicting salt damage in practice: a theoretical insight into laboratory tests [J]. RILEM Technical Letters, 2017, 2: 108-118.
- [2] Duan Pinjia, Yang Haitao, Liu Juanhong, et al. Characterization techniques and test methods of concrete at cryogenic temperatures: a review [J]. Materials Reports, 2021, 35 (11): 11092-11099. [段品佳, 杨海涛, 刘娟红, 等. 混凝土低温性能表征技术和研究方法综述[J]. 材料导报, 2021, 35(11): 11092-11099.]
- [3] Yang Y G, Zhang Y S, She W. Characterization of surface hardness and microstructure of high performance concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2018, 33(1): 124-132.
- [4] Stepień P, Rusin Z, Skowera K. Cement mortar porosity by modified analysis of differential scanning calorimetry records [J]. Materials, 2020, 13(5): 1080.
- [5] Kurumisawa K, Jensen O M. Thermoporometry and proton NMR measurement on cement paste equilibrated at different relative humidities [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2020, 18(8): 456-462.
- [6] Wu M, Johannesson B. Impact of sample saturation on the detected porosity of hardened concrete using low temperature calorimetry [J]. Thermochimica Acta, 2014, 580: 66-78.
- [7] Snyder K A, Bentz D P. Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34 (11): 2045-2056.
- [8] Brun M, Lallemand A, Quinson J F, et al. A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores [J]. Thermochimica Acta, 1977, 21(1): 59-88.
- [9] Kjeldsen A M, Geiker M R. On the interpretation of low temperature calorimetry data [J]. Materials and Structures, 2008, 41(1): 213-224.
- [10] Sun Z H, Scherer G W. Pore size and shape in mortar by thermoporometry [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40 (5): 740-751.
- [11] Li Q F, Yang W, Chen H, et al. Effect of calcium chloride on hydration kinetics and pore structure of hydrated tricalcium silicate [J]. Materials Science Forum, 2020, 984: 224-229.
- [12] Rusin Z, Stepień P, Skowera K. Influence of fly ash on the pore structure of mortar using a differential scanning calorimetry analysis [J]. MATEC Web of Conferences, 2020, 322(3): 01027.
- [13] Yan Peiyu, Zheng Feng. Kinetics model for the hydration mechanism of cementitious materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006(5): 555-559. [阎培渝, 郑峰. 水泥基材料的水化动力学模型[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(5): 555-559.]
- [14] Jiang Zhengwu, Yang Zhenghong, Zhang Nan. Thermodynamic calculational model for pore structure characterization of cement-based material by thermoporometry [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(8): 1081-1087. [蒋正武, 邓子龙, 张楠. 热孔计法表征水泥基材料孔结构[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(8): 1081-1087.]
- [15] Chen Xiaobai, Liu Jiankun, Liu Hongxu, et al. Frost action of soil and foundation engineering [M]. Beijing: Science Press, 2006. [陈肖柏, 刘建坤, 刘鸿绪, 等. 土的冻结作用与地基[M]. 北京: 科学出版社, 2006.]
- [16] Kozłowski T. Some factors affecting supercooling and the equilibrium freezing point in soil - water systems [J]. Cold Regions Science and Technology, 2009, 59(1): 25-33.
- [17] Wan X S, Zhong C M, Yang Z H, et al. Water and salt phase change in sodium sulfate soil based on differential scanning calorimetry [J]. Soils and Foundations, 2021, 61(2): 401-415.
- [18] Wan Xusheng, Lai Yuanming. Experimental study on the influence of cooling rate on salt crystallizing in sodium sulfate solution [J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2016, 38 (2): 431-437. [万旭升, 赖远明. 降温速率对硫酸钠溶液晶体析出影响的试验研究[J]. 冰川冻土, 2016, 38(2): 431-437.]
- [19] Zhou Fengxi, Ying Sai, Cai Yuanqiang. Crystallization pressure of crystals in porous media [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2019, 41(6): 1158-1163. [周凤玺, 应赛, 蔡袁强. 多孔介质中晶体的结晶压力分析[J]. 岩土工程学报, 2019, 41(6): 1158-1163.]
- [20] Espinosa R M, Franke L, Deckelmann G. Phase changes of salts in porous materials: Crystallization, hydration and deliquescence [J]. Construction and Building Materials, 2008, 22 (8): 1758-1773.
- [21] Johari G P, Fleissner G, Hallbrucker A, et al. Thermodynamic continuity between glassy and normal water [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(17): 4719-4725.
- [22] Xu Xiaozu, Wang Jiacheng, Zhang Lixin, et al. Mechanism of frost heaving and salt expansion of soil [M]. Beijing: Science Press, 1995. [徐教祖, 王家澄, 张立新, 等. 土体的冻胀和盐胀机理[M]. 北京: 科学出版社, 1995.]
- [23] Zeng Qiang. Poromechanics of freezing behavior of cement-based porous materials saturated with salt solution [D]. Beijing: Tsinghua University, 2012. [曾强. 水泥基材料低温结晶过程孔隙力学研究[D]. 北京: 清华大学, 2012.]
- [24] Jacobsen S, Sellevold E J, Matala S. Frost durability of high strength concrete: Effect of internal cracking on ice formation [J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(6): 919-931.
- [25] Hou Yunfen, Wang Ling, Wu Yuekai, et al. The concrete surfusion and its cause in freezing and thawing cycle [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2014(6): 15-17. [侯云芬, 王玲, 吴越恺, 等. 冻融循环过程中混凝土的过冷现象及其原因分析[J]. 粉煤灰综合利用, 2014(6): 15-17.]
- [26] Cai H, Liu X. Freeze-thaw durability of concrete: Ice formation process in pores [J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(9): 1281-1287.

- [27] Wan Xusheng, Lai Yuanming, Zhang Mingyi, et al. Research on relationship between unfrozen water content in soil and temperature[J]. Journal of the China Railway Society, 2018, 40(1): 123-129. [万旭升, 赖远明, 张明义, 等. 土中未冻含水量与温度关系研究[J]. 铁道学报, 2018, 40(1): 123-129.]
- [28] Wan X S, You Z, Wen H Y, et al. An experimental study of salt expansion in sodium saline soils under transient conditions [J]. Journal of Arid Land, 2017, 9(6): 865-878.
- [29] Steiger M. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(3/4): 455-469.
- [30] Kozłowski T, Nartowska E. Unfrozen water content in representative bentonites of different origin subjected to cyclic freezing and thawing[J]. Vadose Zone Journal, 2013, 12(1): 1196.
- [31] Zhang Nan, Zhang Tao, Liao Juan, et al. Effect of pore solution freezing on thermal strain of water-saturated cement based material at low temperature by differential scanning calorimetry [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(5): 599-603. [张楠, 张涛, 廖娟, 等. 利用差示扫描量热法研究孔溶液结冰对水饱和水泥基材料低温热形变的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 599-603.]
- [32] Planas J, Corres H, Elices M, et al. Thermal deformation of loaded concrete during thermal cycles from 20 °C to 165 °C [J]. Cement and Concrete Research, 1984, 14(5): 639-64.

Phase transformation characteristic of pore solution in mortar at low temperature salt erosion environment

WAN Xusheng¹, TAN Dongxue¹, LU Jianguo¹, YAN Zhongrui¹,
HE Youbiao¹, ZHONG Wenhua²

(1. School of Civil Engineering and Geomatics, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Qinghai Transportation Holding Group Co., Ltd., Xining 810008, China)

Abstract: The water-salt phase transformation characteristic of pore solution in mortar is the key theoretical basis for studying the water-thermal-salt coupling model and the damage mechanism of cementitious materials. In order to study the variation of the pore solution in saline soil area of Hexi Corridor, the thermal parameters such as heat flow and phase transition temperature were measured by Differential Scanning Calorimetry. According to the conservation principle of mass and heat, the separation of water and salt was preliminarily realized. Ice, salt crystal, and unfrozen water contents at different temperatures were calculated to reveal the mechanism of water and salt phase transformation of the pore solution at low temperature. Moreover, the internal degradation mechanism of mortar was clarified by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. The results show that the freezing point of the pore solution decreases and phase transition time delays, as salt concentration increases. Meanwhile, the sequence of water-salt phase transformation reverses and the content of unfrozen water moves towards low temperature as the concentration increases. At the same salt concentration, the effect of sodium chloride, mixed salt and sodium sulfate on the freezing temperature of the pore solution decreases in turn. Mortar suffers physical-chemical coupling action under low temperature and salt erosion environment. Sodium chloride is the most destructive to mortar, and the effects of mixed salt and sodium sulfate on failure of mortar are in decreasing order.

Key words: mortar; different thermal analysis; phase transformation; freezing point; microstructure

(责任编辑: 裴万胜)