

文章编号:1005-0930(2023)03-0690-013 中图分类号:TU431 文献标识码:A
doi:10.16058/j.issn.1005-0930.2023.03.013

不同 pH 值硫酸盐侵蚀下水泥砂浆 断裂韧度

甘磊^{1,2}, 沈振中^{1,2}, 徐力群², 刘得潭²

(1.河海大学,水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210098;2.河海大学水利水电学院,江苏 南京 210098)

摘要:为研究不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀作用下水泥砂浆断裂特性,开展了水泥砂浆材料力学试验、三点弯曲切口梁断裂试验和微观测试,结合侵蚀后试件物理力学性能、表观形态和微观结构特征,揭示不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆断裂韧度演化规律.结果表明,不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件物理力学性能、断裂性能和微观结构演变过程均有所差异;当侵蚀溶液 pH 值为 7 和 3 时,试件起裂韧度和失稳断裂韧度随侵蚀时间先增大后减小,侵蚀 180d 到达峰值,270d 后分别劣化了 58.4%和 41.2%;pH 值为 1 时,试件两断裂参数随侵蚀时间持续劣化,240d 后分别劣化了 92.1%和 79.9%.随溶液 pH 值减小,砂浆逐渐由发生溶出性侵蚀和硫酸盐侵蚀转化为酸性侵蚀主导的复合侵蚀,侵蚀劣化效应增强;相同侵蚀溶液下,试件断裂参数与抗拉强度线性相关,起裂韧度劣化幅度明显大于失稳断裂韧度.

关键词:水泥砂浆;硫酸钠溶液;pH 值;物理力学特性;断裂韧度;微观结构;劣化

水泥砂浆因粘结性强、性价比高等优点被广泛应用^[1].在水利工程领域,水泥砂浆常作为修补或灌浆材料应用于水工隧洞、防渗帷幕、输水渠道、防渗护面等,尤其是在盐湖、盐渍土地地区服役的水泥砂浆,受硫酸盐侵蚀显著^[2].Liu 等^[3]、Chen 等^[4]研究了硫酸盐侵蚀作用下水泥砂浆物理力学性能劣化规律,探讨了其侵蚀产物、微观特征与强度之间的关系.朱健健等^[5]揭示了硫酸盐和氯盐复合溶液侵蚀作用下砂浆物理力学性能演化机理.韩铁林等^[6]分析了不同 pH 值硫酸钠和碳酸氢钠溶液对水泥砂浆的侵蚀劣化规律.上述研究主要探讨了硫酸盐侵蚀下砂浆抗压强度劣化规律,然而水泥砂浆是一种抗拉强度低、韧性差,易开裂的脆性材料,其抗拉强度和断裂参数往往是决定其服役寿命的关键性能^[7].

目前,国内水泥基材料断裂参数测量普遍选用徐世烺等^[8-9]提出的双 K 断裂参数测定方法,基于三点弯曲切口梁断裂试验,依据双 K 断裂参数公式计算试件起裂韧度和失

收稿日期:2021-10-04;修订日期:2022-06-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51609073);江苏省自然科学基金项目(BK20201312)

作者简介:甘磊(1987—),男,教授.E-mail:ganlei2015@hhu.edu.cn

通信作者:徐力群(1983—),男,副教授.E-mail:xuliquan6.2@163.com

稳断裂韧度^[10-12]、曹鹏等^[13]、李庆华等^[14]、谢超鹏等^[15]、李欣和罗素蓉^[16]、张鹏等^[17]采用预制切口三点弯曲梁断裂试验,分别研究外掺聚丙烯纤维、碳纳米管、碳酸钙晶须混杂 PVA 纤维和钢纤维、氧化石墨烯、纳米二氧化硅和钢纤维混掺对水泥砂浆断裂韧度的增强效果,综合宏-细观测试方法,探讨不同外掺材料掺量下砂浆断裂性能演化规律。管俊峰等^[18]结合不同尺寸水泥砂浆试件三点弯曲断裂试验及抗压强度试验,研究了水泥砂浆断裂韧度与强度等材料参数的边界效应和尺寸效应。当水泥砂浆浸泡于酸性硫酸盐溶液中,与常规单一硫酸盐溶液侵蚀破坏模式不同,同时涉及化学侵蚀和物理结晶^[19-20]。定量研究不同酸碱性硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆断裂韧度劣化规律的成果鲜见,但是酸性硫酸钠溶液对水泥砂浆的抗拉强度和断裂参数的劣化效应显著。

中国南方及西南地区一些水电工程场地淤积大量腐殖质,且土层透气性差,土层有机质在厌氧菌生物化学作用下,分解出大量二氧化碳,当水中二氧化碳含量超过 60mg/L 时,表现为强酸性腐蚀,会对水泥基材料产生侵蚀破坏。研究不同 pH 值硫酸盐侵蚀下水泥砂浆断裂韧度演化规律对于酸性硫酸盐水环境服役的水泥砂浆结构安全运行和维修加固具有重要意义。

为此,配置不同 pH 值硫酸钠盐溶液,开展不同侵蚀浸泡历时条件下水泥砂浆强度试验、三点弯曲切口梁断裂试验和微观测试,研究砂浆试件质量、抗压强度、抗拉强度、起裂荷载、峰值荷载、起裂韧度和断裂韧度等参数的变化规律,结合水泥砂浆试件侵蚀及破坏后的表观形貌和细观结构特征,揭示不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆断裂性能演化机理。

1 试验概况

1.1 试验试件

试件原材料包括水、P.O 42.5 普通硅酸盐水泥,主要性能指标符合标准 GB175—2007 规定^[21]、细度模数 2.75 的中河砂。水采用的是蒸馏水。水泥砂浆配合比水泥:砂:水为 1:3:0.5。硫酸钠溶液由国药集团生产的无水硫酸钠粉剂拌合蒸馏水配置^[22],pH 值溶液环境通过滴定国药集团生产的硫酸试剂模拟。

分批浇筑水泥砂浆试件。强度试验采用边长为 70.7mm 的立方体试件,试件制备包含称量、搅拌、装样、振捣、脱模和养护等流程。断裂试验采用直切口梁水泥砂浆试件,试件尺寸为 100mm×100mm×515mm,切口裂缝尺寸为 2mm×40mm×100mm,如图 1 所示。断裂试

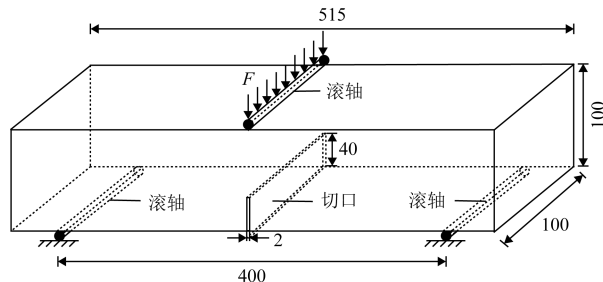


图 1 切口梁试件示意(单位:mm)

Fig.1 Schematic of notched beam specimen (unit:mm)

件制备过程:采用可拆卸工程试模制备,工程试模需预制贯穿直切口.试件浇筑前,将试验模具内侧和成缝钢片擦拭干净,并涂抹脱模剂以便于脱模.将搅拌好的拌合料注入试模,放置振动台振捣密实,振捣过程扶稳成缝钢片,振捣结束后平稳搬移,避免对试件断裂带产生初始损伤.试件成型 3h 后,松动试件成缝钢片,24h 后缓慢拔出钢片,形成初始预制直切口,放置 48h 后脱模.所有试件脱模后养护 28d.

1.2 试验方案和方法

参考已有砂浆侵蚀试验经验^[23],主要针对 SO_4^{2-} 和 H^+ 离子开展侵蚀试验研究,采用硫酸钠粉剂和蒸馏水配置 0.1mol/L 硫酸钠溶液,再滴定硫酸试剂,配置 pH 值为 3 硫酸钠溶液作为侵蚀溶液,同时配置 pH 值为 7 和 1 的硫酸钠溶液分别作为弱对照组和强对照组.试件养护 28d,风干后浸泡至配置好的化学溶液中,使其完全接触侵蚀溶液.分别取出侵蚀 0d、5d、10d、20d、30d、45d、60d、90d、120d、180d、240d 和 270d 的试件,擦拭试件表面水分;称量不同侵蚀历时试件的质量,观测试件表面损伤,基于 SEM 扫描电子显微镜(放大倍数 5~30 000,分辨率 3nm),分析各试件内部化学侵蚀产物和细观结构;采用上海三思纵横 WAW-1000 型电液伺服万能试验机(最大轴向力 1 000kN,轴向位移 0~30mm)测试各试件抗压强度、劈裂抗拉强度和断裂韧度等参数,设计的试验方案见表 1.

表 1 试验方案设计

Table 1 Design of test schemes

方案	项目	侵蚀溶液
C-0.1-7	三点弯曲梁断裂试验	0.1mol/L 硫酸钠溶液, pH=7
C-0.1-3		0.1mol/L 硫酸钠溶液, pH=3
C-0.1-1		0.1mol/L 硫酸钠溶液, pH=1

三点弯断裂试验在万能试验机上进行,加载采用位移控制,加载速率为 0.06mm/min,在初始裂缝尖端附近布置应变片和位移计,应变片及位移计数据通过 INV3060A 动态应变测试系统实时采集,通过应变-荷载曲线^[8-9]确定三点弯曲梁试件起裂荷载 F_{ini} 和峰值荷载 F_{max} ,采用双 K 断裂参数计算公式求解起裂韧度 K_{ini} 和失稳断裂韧度 K_{un} ,表达式如下

$$K_{\text{ini}} = \frac{3F_{\text{ini}}S}{2H^2B} \sqrt{a_0} F_1(\alpha_0) \quad (1)$$

$$K_{\text{un}} = \frac{3F_{\text{max}}S}{2H^2B} \sqrt{a} F_2(\alpha) \quad (2)$$

式中: S 为三点弯曲梁底部两支座间的跨度, $S=400\text{mm}$; H 为梁的高度, $H=100\text{mm}$; B 为梁的厚度, $B=100\text{mm}$; a_0 为切口裂缝的初始缝长, $a_0=40\text{mm}$; $\alpha_0=a_0/H$, 为初始缝高比, $\alpha_0=0.4$; a_c 为临界裂缝等效长度, mm; $\alpha=a_c/H$, 为缝高比.

其中

$$F_1(\alpha_0) = \frac{1.99 - \alpha_0(1 - \alpha_0) [2.15 - 3.93\alpha_0 + 2.7\alpha_0^2]}{(1 + 2\alpha_0)(1 - \alpha_0)^{3/2}} \quad (3)$$

$$F_2(\alpha) = \frac{1.99 - \alpha(1 - \alpha) [2.15 - 3.93\alpha + 2.7\alpha^2]}{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)^{3/2}} \quad (4)$$

$$\alpha_c = \frac{2}{\pi} (H + H_0) \arctan \sqrt{\frac{B \cdot E \cdot CMOD_c}{32.6 F_{\max}}} - 0.1135 - H_0 \quad (5)$$

式中: $CMOD_c$ 为峰值荷载对应的裂缝张开嘴位移, mm; E 为砂浆试件材料杨氏模量; H_0 为切口厚度, mm.

2 结果与讨论

2.1 物理力学特性

2.1.1 质量变化 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件质量变化规律如图 2 所示. 由图 2 可知, 侵蚀溶液 pH=7 时, 侵蚀初期砂浆试件质量快速增加; 随侵蚀历时增加, 试件质量增速减缓, 浸泡历时 120d 后趋于平稳. 侵蚀溶液 pH=3 时, 侵蚀初期, 试件表面出现砂化, 质量降低, 浸泡历时 10d 后, 试件质量总体呈现缓慢上升; 侵蚀 180d 时质量达到峰值, 侵蚀后期试件质量大幅降低. 侵蚀溶液 pH=1 时, 侵蚀初期受强酸作用, 高浓度 H^+ 离子迅速侵蚀砂浆试件, 侵蚀劣化过程一直占据主导地位, 致使试件质量大幅降低, 随后降速有所减缓, 质量持续下降.

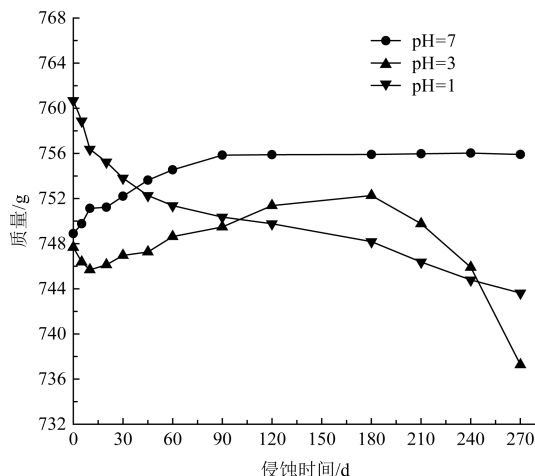


图 2 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件质量变化曲线

Fig.2 Mass variations of mortar specimens under sodium sulfate solution with different pH values

2.1.2 抗压强度 图 3 为不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件抗压强度变化曲线. 由图 3 可知, 侵蚀溶液 pH=7 时, 试件抗压强度随侵蚀历时先增后减, 侵蚀 180d 时达到峰值, 其值为 43.2MPa, 较初始时刻增大了 40.0%, 随后不断降低, 侵蚀 270d 后试件抗压强度较初始时刻劣化了 24.4%. 侵蚀溶液 pH=3 时, 侵蚀历时 0~10d 时, 砂浆试件较初始时刻抗压强度有所降低, 侵蚀 10d 后降低了 3.8%, 这与 pH=7 的硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件抗压强度变化规律有所差异. 随侵蚀历时增加, 砂浆抗压强度逐渐增大, 侵蚀 180d 时达到峰值, 其值较初始时刻增加了 41.0%. 随侵蚀历时延长, 试件抗压强度不断降低, 侵蚀 270d 后抗压强度较 180d 时劣化了 30.7%. 侵蚀溶液 pH=1 时, 砂浆抗压强度劣化程度最显著,

抗压强度随侵蚀历时增加持续减小,270d 后较初始时刻劣化了 48.6%.总体而言,强酸侵蚀对水泥砂浆抗压强度的劣化效应大于硫酸盐侵蚀.

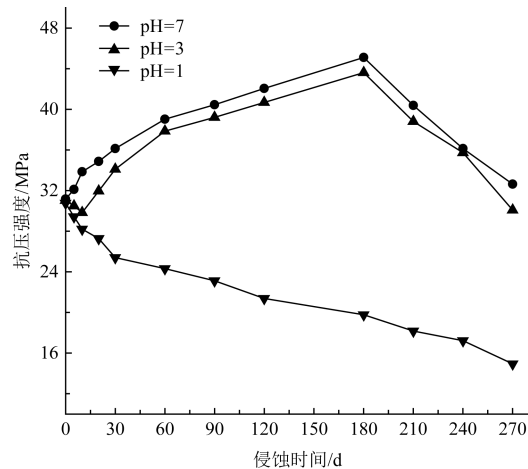


图3 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下试件抗压强度变化曲线

Fig.3 Compressive strength variations of mortar specimens under sodium sulfate solution with different pH values

2.1.3 抗拉强度 图4 为不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件抗拉强度变化曲线.由图4可知,侵蚀溶液 pH=7 和 3 时,试件抗拉强度先增后减;侵蚀 180d 时达到峰值,分别为 3.20MPa 和 3.01MPa,随后不断积聚的侵蚀产物对内部结构持续施压,致使更多细微裂纹产生和发展,侵蚀进程加速,试件抗拉强度显著降低;侵蚀 270d 的试件抗拉强度较 180d 时分别劣化了 52.4%和 53.2%.侵蚀溶液 pH=1 时,试件抗拉强度随侵蚀历时单调递

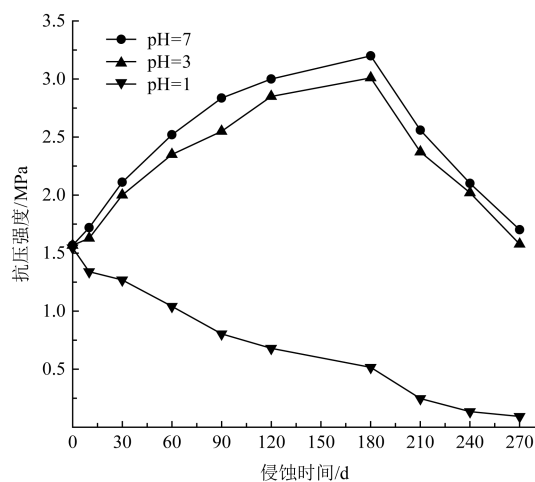


图4 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下试件抗拉强度变化曲线

Fig.4 Tensile strength variations of mortar specimens under sodium sulfate solution with different pH values

减,侵蚀 270d 后较初始时刻降低了 94.0%.将图 4 与图 3 对比可知,相同侵蚀溶液下,砂浆试件抗拉强度变化规律与抗压强度基本一致,但侵蚀 270d 后,试件抗拉强度的劣化程度明显大于抗压强度.

2.2 断裂试验

2.2.1 表面形貌 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆切口梁试件表面形貌演变如图 5 所示.由图 5 可知,侵蚀溶液 pH=7 时,侵蚀 30d 前,试件表面及预制切口表观形貌均未明显变化;侵蚀历时 90d 后,试件局部掉渣,切口颗粒脱落;侵蚀 180d 后,试件表面部分区域有白色粉状结晶物析出,棱角和切口边缘掉渣.侵蚀溶液 pH=3 时,侵蚀 30d 前,溶液中 H^+ 离子作用下试件棱角和切口边缘少量掉渣;侵蚀 90d 后,试件棱角剥落,局部掉渣;侵蚀 180d 后,试件表面部分区域出现白色粉状结晶物,棱角和切口掉渣明显.侵蚀溶液 pH=1 时,相比上述两种溶液,试件表观形貌损伤特征更显著,侵蚀 30d,试件表面和切口边缘局部掉渣,表面砂化;侵蚀 90d 后,试件表面和切口边缘砂化明显,剥落严重,局部区域出现褐色析出物;侵蚀 180d 后,试件表面软化,产生大量红褐色的泥质沉淀,表面出现较多宏观孔隙,切口破坏严重.

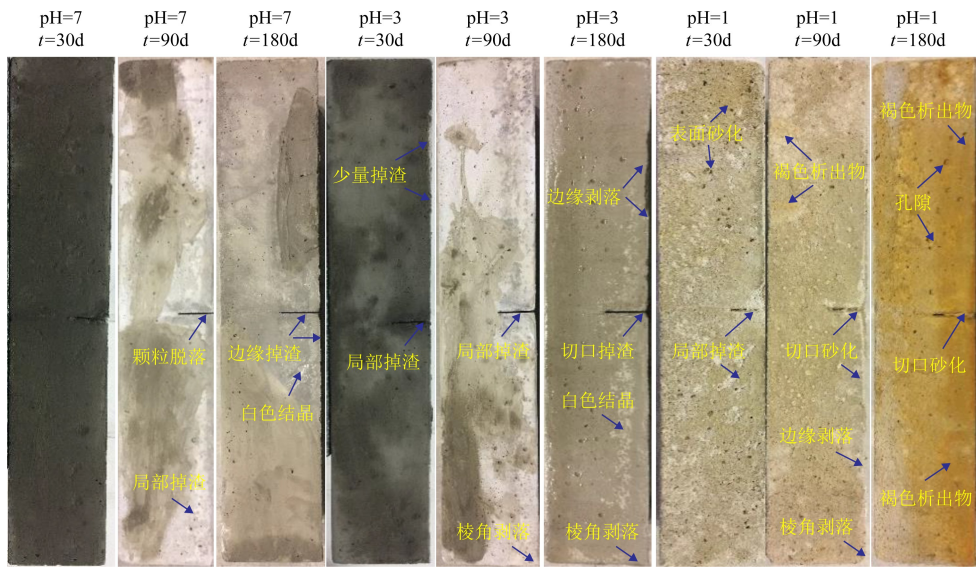


图 5 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆切口梁试件表观形貌
Fig. 5 Apparent morphologies of mortar notched beam specimens under sodium sulfate solution with different pH values

结合图 3~图 5 分析可知,侵蚀溶液 pH=7 和 3 时,侵蚀 90d 后,试件表面开始出现明显损伤特征,但试件抗压和抗拉强度仍处于增强阶段;侵蚀 180 后,梁试件表面出现显著损伤特征,但此时试件抗压和抗拉强度却处于峰值,说明硫酸盐对砂浆的侵蚀是由表及里的过程,砂浆试件强度劣化明显滞后于其表层损伤的发展.侵蚀溶液 pH=1 时,梁试件表面损伤特征发展进程较上述两溶液速度加快,且表层损伤程度也更显著.

2.2.2 特征荷载 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下梁试件起裂荷载和峰值荷载变化曲线

如图 6 所示.由图 6 可知,长期浸泡在不同 pH 值硫酸钠溶液中,切口梁试件起裂荷载和峰值荷载较自然状态均变化明显,但劣化程度存在差异.自然状态下切口梁试件起裂荷载和峰值荷载分别为 0.92kN 和 1.42kN,两者比值为 0.65.侵蚀溶液 pH=7 时,侵蚀初期,试件起裂荷载和峰值荷载不断增大;侵蚀 180d 到达峰值,起裂荷载为 2.55kN,峰值荷载为 2.85kN,两者比值约 0.90;随后试件起裂荷载和峰值荷载不断下降,侵蚀 270d 后,分别降至 1.06kN 和 1.73kN,劣化了 58.4%和 39.3%,此时两者比值为 0.58;整个侵蚀过程,起裂荷载和峰值荷载的比值为 0.58~0.90.侵蚀溶液 pH=3 时,砂浆试件受弱酸影响,侵蚀 0~20d,试件起裂荷载和峰值荷载较 pH=7 的硫酸钠溶液要小,侵蚀 20d 后溶液中 SO_4^{2-} 离子侵蚀和水化反应占主导作用,试件起裂荷载和峰值荷载开始增大,180d 时分别为 2.46kN 和 2.77kN,两者比值约 0.89;随后,受侵蚀产物膨胀内应力作用,试件劣化损伤,起裂荷载和峰值荷载不断下降,侵蚀 270d 相比于 180d,起裂荷载和峰值荷载分别降低 63.0%和 41.2%,两者比值 0.56;整个侵蚀过程,起裂荷载和峰值荷载的比值为 0.56~0.89.侵蚀溶液 pH=1 时,强酸作用加剧试件内部微细观结构劣化损伤,试件起裂荷载和峰值荷载随侵蚀历时不断劣化降低,侵蚀 240d 时,起裂荷载和峰值荷载分别降至 0.07kN 和 0.25kN;侵蚀 270d 后,试件切口侵蚀严重,荷载应变曲线捕捉不到起裂荷载,整个侵蚀过程,试件起裂荷载和峰值荷载的比值减小趋势明显,分布在 0~0.64 范围内.

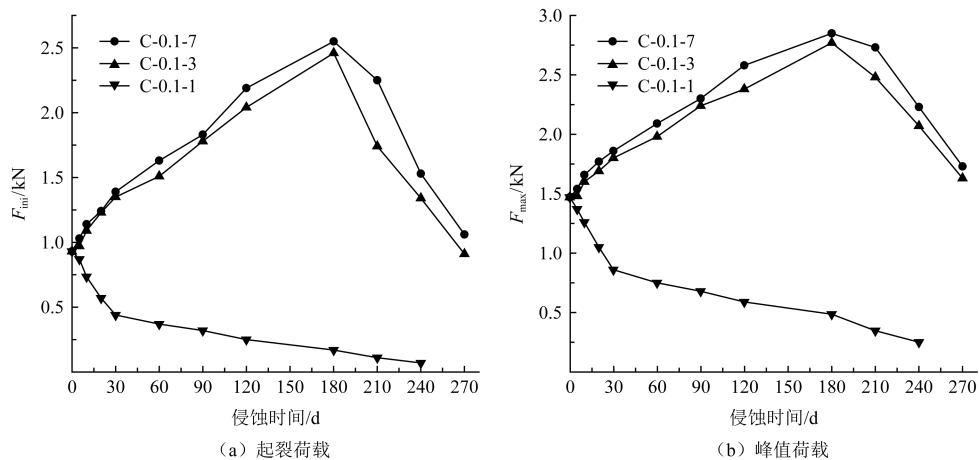


图 6 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件断裂试验特征荷载变化曲线

Fig.6 Variations of characteristic load of breaking tests of mortar specimens under sodium sulfate solution with different pH values

总体而言,相同侵蚀溶液下,砂浆试件起裂荷载与峰值荷载变化规律基本一致,但起裂荷载的劣化程度明显大于峰值荷载;随溶液 pH 值减小,试件起裂荷载与峰值荷载劣化程度越显著.

2.2.3 断裂韧度 结合公式(1)~公式(5),计算得到不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下试件起裂韧度和失稳断裂韧度,绘制砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度变化曲线(图 7).由图 7 可知:相同侵蚀溶液下,试件起裂韧度、失稳断裂韧度与起裂荷载、峰值荷载变化规律较一致.侵蚀溶液 pH=7 和 3 时,试件起裂韧度和失稳断裂韧度随侵蚀历时先增后减,侵

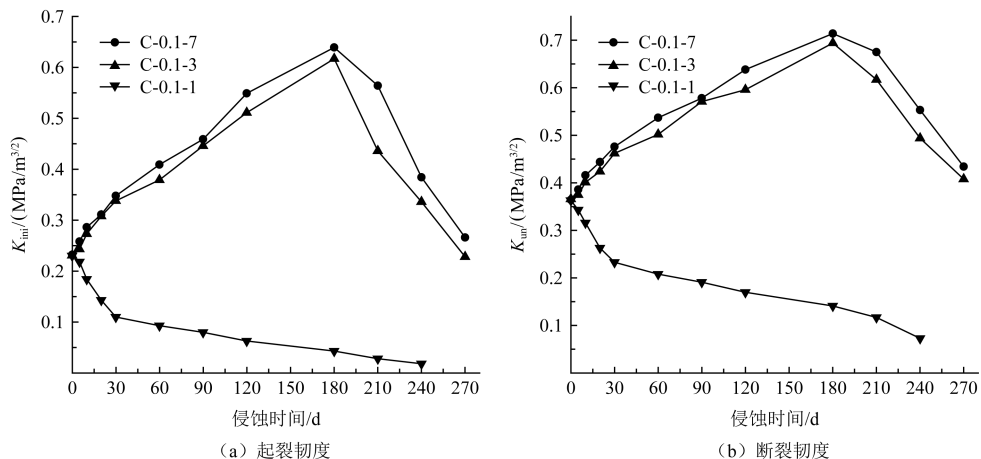


图7 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件断裂参数变化曲线

Fig.7 Variation of fracture parameters of mortar specimens under sodium sulfate solution with different pH values

蚀 180d 时达到峰值,起裂韧度分别为 $0.639\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$ 和 $0.617\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$,失稳断裂韧度分别为 $0.714\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$ 和 $0.694\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$;侵蚀 270d 后,起裂韧度分别劣化了 58.4% 和 63.1%,失稳断裂韧度分别劣化了 41.2% 和 42.0%,侵蚀后期起裂韧度受硫酸钠溶液侵蚀的影响较失稳断裂韧度更为敏感.侵蚀溶液 $\text{pH}=1$ 时,强酸作用促使砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度持续下降,侵蚀 240d 时较初始时刻分别劣化了 92.1% 和 79.9%.总体而言,硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆起裂韧度劣化幅度大于失稳断裂韧度,且随溶液 pH 减小,试件断裂韧度劣化越显著.

2.3 机理分析

2.3.1 细观结构 结合砂浆 SEM 细观结构演化过程(图 8),分析 3 种不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀后水泥砂浆断裂破坏机理.

(1) $\text{pH}=7$ 的硫酸钠溶液侵蚀下,水泥砂浆发生溶出性侵蚀和硫酸盐侵蚀.侵蚀前期, SO_4^{2-} 离子侵入砂浆试件发生反应,生成板状的石膏、钙矾石等产物,填充试件内部孔隙和缺陷,使得试件内部微观结构更密实,试件切口缝端强度增大,切口梁断裂韧度增大;侵蚀后期,切口缝端侵蚀产物堆积,缝尖四周出现较多微裂缝,裂缝表层脱落,缝端形态发生变化,致使试件断裂韧度降低.其侵蚀机理对应微观表现见图 8(a),侵蚀 60d 时,砂浆试件内部孔隙中可看到少量针状钙矾石和孔隙缺陷;侵蚀 180d 后,局部可见大量孔隙和贯通裂缝,C-S-H 凝胶变得疏松,在孔隙中可见大量絮状石膏卷层晶体.

(2) $\text{pH}=3$ 的硫酸钠溶液侵蚀下,砂浆主要发生硫酸盐侵蚀和酸性侵蚀.侵蚀前期,试件内部水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 易与 H^+ 离子发生化学反应,生成易溶于水的矿物,但切口裂缝受 H^+ 离子的影响程度小于硫酸盐侵蚀和水化作用,侵蚀产物填充试件内部孔隙,试件断裂韧度增大;侵蚀后期,硫酸盐侵蚀产物堆积膨胀产生大量微裂缝,切口裂缝表面砂化、剥落现象明显,切口缝尖处微裂缝汇聚形成次生裂缝.当轴向荷载不断增大,次生裂缝区进一步扩展贯通.当裂尖应力强度因子达到失稳断裂韧度时,试件整体失稳破坏.其

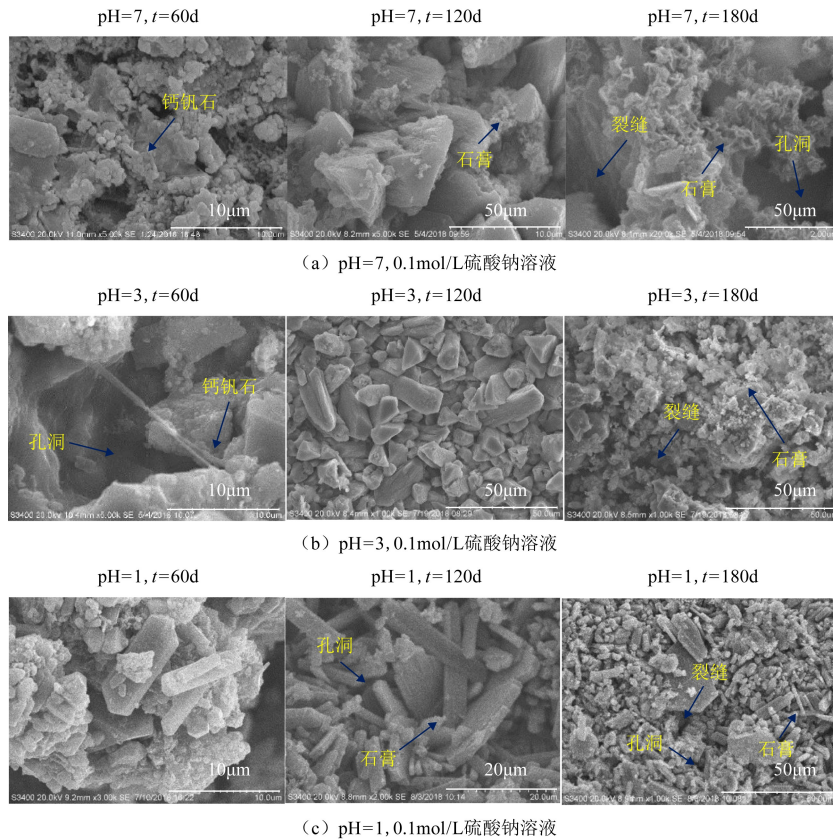


图8 不同pH值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆微观结构

Fig.8 Microstructure of cement mortar under sodium sulfate solution with different pH values

侵蚀机理对应微观表现见图8(b),侵蚀60d时,试件孔隙中能看到少量针状硫酸盐侵蚀产物;侵蚀120d时,砂浆微观结构变得致密,孔隙中填充了大量硫酸盐侵蚀产物;侵蚀180d时,砂浆内部石膏晶体堆积膨胀,微观形貌发生改变,出现了大量孔隙和贯通裂缝。

(3) pH=1的硫酸钠溶液侵蚀下,砂浆主要发生硫酸盐侵蚀和酸性侵蚀,且酸性侵蚀占主导地位,受溶液中高浓度 H^+ 离子影响,砂浆除了发生水化反应,还在强酸作用下生成大量可溶于水化学溶液的矿物,同时 SO_4^{2-} 离子侵入试件内部,产生板状或柱状的石膏,水泥砂浆微观结构骨架受到强酸侵蚀损伤显著,石膏等晶体物不能像在pH值为7和3的硫酸钠盐溶液一样填充试件内部孔隙和缺陷,而是加剧砂浆微观结构损伤,致使试件持续劣化。侵蚀后期, Fe^{3+} 离子析出表面,产生红褐色物质附着在试件表面及切口附近,切口裂缝表面砂化严重,缝尖形态发生改变,砂颗粒脱落,产生大量孔隙和裂隙,试件断裂韧度持续降低。当宏观裂缝裂尖应力强度因子达到失稳断裂韧度时,试件整体断裂破坏。其侵蚀机理对应微观表现见图8(c),侵蚀60d时,砂浆试件内部出现长条六角板状石膏晶体,微观结构致密性较差;侵蚀120d时,试件内部石膏晶体明显增多,堆积存于试件孔隙中;侵蚀180d时,试件内部石膏晶体堆积膨胀,出现较多裂隙,试件丧失整体性。

2.3.2 相关性分析 不同pH值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆抗压强度与起裂韧度、断裂韧

度的相关关系曲线如图 9 所示.由图 9 可知,不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件断裂参数和抗拉强度之间存在良好的相关性,通过回归分析得到了线性表达式,起裂韧度 $K_{\text{ini}}=0.1749f_t$,失稳断裂韧度 $K_{\text{un}}=0.2312f_t$,其平方根 R^2 分别为 0.9290 和 0.9562.与水泥基材料断裂特性相符,水泥砂浆破坏主要取决于材料内部微裂缝受拉应力,当裂缝尖端拉应力大于材料开裂强度时,裂缝会扩展,从而导致结构失稳.

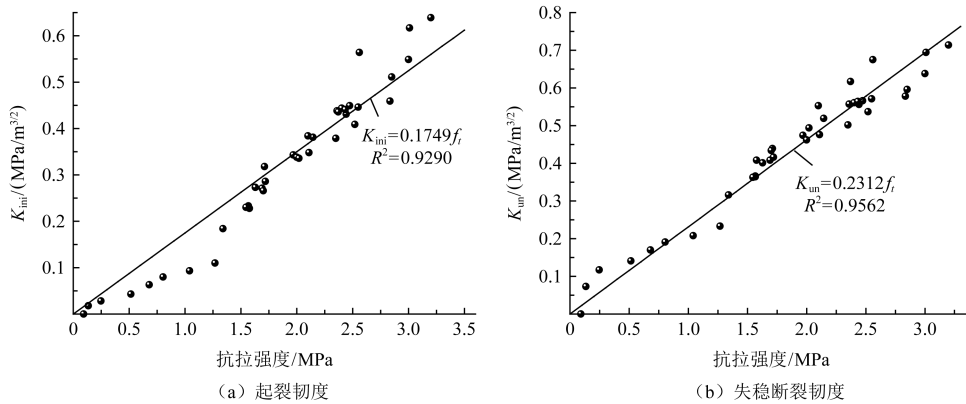


图 9 硫酸钠溶液侵蚀下试件断裂参数与抗拉强度关系曲线

Fig.9 Relationship curves between fracture parameters and tensile strength of specimens under sodium sulfate solution

2.4 断裂韧度演化模型

从图 7 中可看出,pH=7 和 3 时,硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度先增大后减小,呈较明显的二次多项式关系;pH=1,砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度单调递减,且劣化速率逐渐减小,呈指数下降趋势.以侵蚀历时 t 为自变量,起裂韧度 K_{ini} 和失稳断裂韧度 K_{un} 为因变量,构建 pH=7、3 和 1 的硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度演化模型,如图 10 所示,模型公式如下

$$K_{\text{ini}} = \begin{cases} -1.7363 \times 10^{-5} t^2 + 0.0050 t + 0.2164, & \text{pH} = 7 \\ -1.6568 \times 10^{-5} t^2 + 0.0046 t + 0.2144, & \text{pH} = 3 \\ 0.2097 e^{-0.0120 t}, & \text{pH} = 1 \end{cases} \quad (6)$$

$$K_{\text{un}} = \begin{cases} -1.4160 \times 10^{-5} t^2 + 0.0042 t + 0.3584, & \text{pH} = 7 \\ -1.3536 \times 10^{-5} t^2 + 0.0040 t + 0.3508, & \text{pH} = 3 \\ 0.3277 e^{-0.0058 t}, & \text{pH} = 1 \end{cases} \quad (7)$$

由图 10 可知,pH=7 和 3 时,砂浆试件起裂韧度和失稳断裂韧度演化模型的峰值出现在侵蚀 150d 左右,较试验规律提前了 30d,且峰值约为试验值的 90%.在 3 组试验条件下,试验值与模型拟合值的相关系数 R^2 最小值为 0.8786,相关性较好.

3 结论

结合室内宏观测试和微观分析,研究不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下水泥砂浆物理力学特性、断裂韧度和微观结构变化规律,得出主要结论如下:

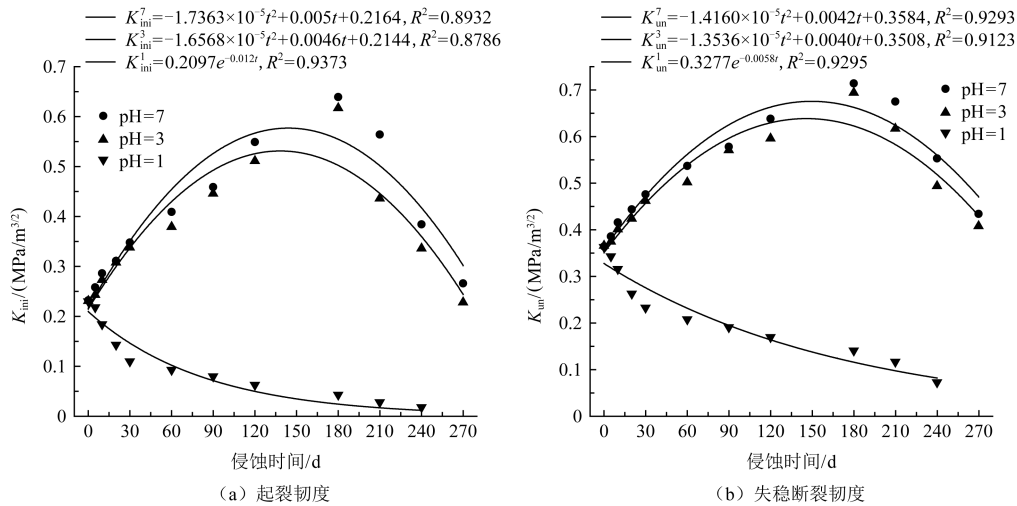


图 10 砂浆试件断裂参数与侵蚀时间关系曲线

Fig. 10 Relationship curves between fracture parameters and erosion time of mortar specimens

(1) 相同侵蚀溶液下,砂浆试件质量、强度、特征荷载和断裂韧度的变化规律较为一致,溶液 pH 为 7 和 3 时,各指标基本表现为先增强后劣化的趋势,而溶液 pH 为 1 时,各指标持续劣化,强酸的劣化效应强于硫酸钠盐;

(2) 相同溶液侵蚀 270d 后,砂浆试件抗拉强度、起裂荷载和起裂韧度的劣化幅度明显大于抗压强度、峰值荷载和失稳断裂韧度;溶液 pH 值越小,其劣化程度越显著;硫酸盐对砂浆的侵蚀由表及里,砂浆强度劣化明显滞后于其表层损伤的发展;

(3) 不同 pH 值硫酸钠溶液侵蚀下砂浆试件断裂韧度和抗拉强度线性相关;当硫酸钠溶液 pH 值不断降低,砂浆由主要发生溶出性和硫酸盐侵蚀转化为酸性侵蚀主导的复合侵蚀,侵蚀劣化效应不断增强;水泥砂浆断裂韧度演化模型拟合值与试验值相关系数 R^2 大于 0.8786,相关性较好。

参考文献

- [1] 李伟,冯春花,李东旭.水工混凝土结构裂纹修补加固材料的研究进展[J].材料导报,2012,26(7):136-140
Li Wei, Feng Chunhua, Li Dongxu. Research progress in patching and strengthening materials of hydraulic concrete structural crack[J]. Materials Reports, 2012, 26(7): 136-140
- [2] 马昆林,谢友均,龙广成,等.水泥基材料在硫酸盐结晶侵蚀下的劣化行为[J].中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 303-309
Ma Kunlin, Xie Youjun, Long Guangcheng, et al. Deterioration behaviors of sulfate crystallization attack on cement-based material[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(1): 303-309
- [3] Liu Kaiwei, Sun Daosheng, Wang Aiguo, et al. Long-term performance of blended cement paste containing fly ash against sodium sulfate attack[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30(12): 1-10
- [4] Chen Da, Yu Xiaotong, Guo Mengyuan, et al. Study on the mechanical properties of the mortars exposed to the sulfate attack of different concentrations under the triaxial compression with constant confining pressure[J]. Construction and Building Materials, 2017, 146: 445-454
- [5] 朱健健,高建明,陈菲,等.水泥砂浆半浸泡在 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中的侵蚀机理[J].东南大学学报(自然科学版), 2019, 49(5): 964-972

- Zhu Jianjian, Gao Jianming, Chen Fei, et al. Corrosion mechanism of cement mortars partially immersed in combined NaCl-Na₂SO₄ solution[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2019, 49(5): 964-972
- [6] 韩铁林, 师俊平, 陈蕴生, 等. 化学侵蚀后砂浆力学特性的劣化及其微观结构损伤定量化方法[J]. 材料研究学报, 2015, 29(12): 921-930
- Han Tielin, Shi Junping, Chen Yunsheng, et al. Salt Solution attack induced mechanical property degradation and quantitative analysis method for evolution of meso-structure damages of mortar[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(12): 921-930
- [7] Xu Shiliang, Reinhardt H W. A simplified method for determining double-K fracture parameters for three-point bending tests[J]. International Journal of Fracture, 2000, 104(2): 181-209
- [8] 徐世琅. 混凝土断裂试验与断裂韧度测定标准方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009
- Xu Shiliang. Standard method for fracture test and determination of fracture toughness of concrete[M]. Beijing: China Machine Press, 2009
- [9] 徐世琅, 王建敏. 水压作用下大坝混凝土裂缝扩展与双 K 断裂参数[J]. 土木工程学报, 2009, 42(2): 119-125
- Xu Shiliang, Wang Jianmin. Crack propagation in a concrete dam under water pressure and determination of the double-K fracture parameters[J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42(2): 119-125
- [10] 水工混凝土断裂试验规程: DL/T 5332—2005[S]. 北京: 中国电力出版社, 2006
- Norm for fracture test of hydraulic concrete: DL/T 5332—2005[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2006
- [11] Xu Shiliang, Zhu Yu. Experimental determination of fracture parameters for crack propagation in hardening cement paste and mortar[J]. International Journal of Fracture, 2009, 157(1): 33-43
- [12] 徐世琅, 朱 榆, 张秀芳. 水泥净浆和水泥砂浆材料的 I 型断裂韧度测定[J]. 水利学报, 2008, 39(1): 41-46
- Xu Shiliang, Zhu Yu, Zhang Xiufang. Determination of mode I fracture toughness of cement paste and mortar[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2008, 39(1): 41-46
- [13] 曹 鹏, 冯德成, 曹一翔, 等. 三点弯曲纤维增强混凝土缺口梁的断裂性能试验研究[J]. 工程力学, 2013, 30(增1): 221-225+231
- Cao Peng, Feng Decheng, Cao Yixiang, et al. Research on fracture characteristics of polypropylene fiber reinforced cement concrete using three-point-bending notch beam experiment[J]. Engineering Mechanics, 2013, 30(S1): 221-225+231
- [14] 李庆华, 徐松杰, 徐世琅, 等. 采用碳纳米管提高纤维砂浆的起裂断裂韧度[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(2): 186-190
- Li Qinghua, Xu Songjie, Xu Shiliang, et al. Improvement of the initial fracture toughness of fiber mortar by carbon nanotubes[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(2): 186-190
- [15] 谢超鹏, 曹明莉, 司 雯, 等. CaCO₃ 晶须对钢-PVA 纤维增强水泥砂浆断裂性能的影响[J]. 应用基础与工程科学学报, 2021, 29(4): 1032-1043
- Xie Chaopeng, Cao Mingli, Si Wen, et al. Influence of CaCO₃ whisker on fracture properties of steel-PVA fibers reinforced cement mortar[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2021, 29(4): 1032-1043
- [16] 李 欣, 罗素蓉. 氧化石墨烯增强水泥复合材料的断裂性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 612-621
- Li Xin, Luo Surong. Fracture properties of graphene oxide reinforced cement composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 612-621
- [17] 张 鹏, 李清富, 朱海堂, 等. 纳米 SiO₂ 和钢纤维增强混凝土的断裂韧度[J]. 建筑材料学报, 2017, 20(3): 366-372
- Zhang Peng, Li Qingfu, Zhu Haitang, et al. Fracture toughness of nano-SiO₂ and steel fiber reinforced concrete[J]. Journal of Building Materials, 2017, 20(3): 366-372
- [18] 管俊峰, 姚贤华, 白卫峰, 等. 水泥砂浆断裂韧度与强度的边界效应和尺寸效应[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(4): 556-560
- Guan Junfeng, Yao Xianhua, Bai Weifeng, et al. Boundary effect and size effect of fracture toughness and strength of mortar[J]. Journal of Building Materials, 2018, 21(4): 556-560
- [19] Yu Xiaotong, Zhu Yuwen, Liao Yingdi, et al. Study of the evolution of properties of mortar under sulfate attack at different concentrations[J]. Advance in Cement Research, 2016, 28(10): 617-629
- [20] Zhou Changlin, Zhu Zheming, Wang Zhihong, et al. Deterioration of concrete fracture toughness and elastic modulus under simulated acid-sulfate environment[J]. Construction and Building Materials, 2018, 176: 490-499

- [21] 通用硅酸盐水泥:GB175—2007[S].北京:中国标准出版社,2008
Common portland cement:GB175—2007[S].Beijing:Standards Press of China,2008
- [22] 工业无水硫酸钠:GB/T6009—2003[S].北京:中国标准出版社,2003
Anhydrous sodium sulfate for industrial use:GB/T6009—2003[S].Beijing:Standards Press of China,2003
- [23] 刘得潭,沈振中,徐力群,等.化学侵蚀下水泥砂浆水力劈裂临界水压及其强度参数的相关性研究[J].煤炭学报,2020,45(增1):263-271
Liu Detan, Shen Zhenzhong, Xu Liqun, et al. Study on critical water pressure of hydraulic fracturing and its correlation with strength parameters of cement mortar under chemical solution erosion[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45 (S1): 263-271

Fracture Toughness of Cement Mortar Under Sulfate Attack with Different pH Values

GAN Lei^{1,2}, SHEN Zhenzhong^{1,2}, XU Liqun², LIU Detan²

(1.State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing, 210098, China; 2.College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, Hohai University, Nanjing, 210098, China)

Abstract

In order to study the fracture characteristics of cement mortar under the attack of sodium sulfate solution with different pH values, the material mechanics tests, the fracture tests of three-point bending notched beam and microscopic tests of cement mortar were conducted. Combined with the physical and mechanical properties, apparent morphology and microstructure characteristics of the eroded specimens, the evolution mechanism of fracture toughness of cement mortar under sulfate attack with different pH values was revealed. The results show that the evolution process of physical and mechanical properties, fracture properties and microstructure of the mortar specimens under sulfate attack with different pH values are different. When the pH values of the erosion solution are 7 and 3, the initial fracture toughness and fracture toughness of the specimens increase first and then decrease with the erosion time. After 180 days of erosion, the two fracture parameters reach their peak values, and after 270 days, they deteriorate by 58.4% and 41.2%, respectively. When the pH value of the solution is 1, the two fracture parameters of the specimens continue to deteriorate with the erosion time, and after 240 days, they deteriorate by 92.1% and 79.9%, respectively. As the pH value of the solution decreases, the mortar gradually changes from dissolution erosion and sulfate erosion to composite erosion dominated by acid erosion, and the erosion deterioration effect is enhanced. Under the same erosion solution, the fracture parameters of the specimens are linearly correlated with their tensile strength. The deterioration of the initial fracture toughness of the specimen is significantly greater than that of the unstable fracture toughness.

Keywords: cement mortar; sodium sulfate solution; pH value; physical and mechanical properties; fracture toughness; microstructure; deterioration