

均质砂岩酸腐蚀的力学性质分析^{*}

霍润科^{1,2}, 李 宁¹, 刘汉东³

(1 西安理工大学 岩土工程研究所, 陕西 西安 710048; 2 西安建筑科技大学 土木工程学院, 陕西 西安 710055;

3 华北水利水电学院 岩工系, 河南 郑州 450008)

[摘 要] 借助于无扰动细观动态监测 CT 技术和化学动力学分析方法, 研究了钙质胶结砂岩受酸腐蚀的渗透力学特性, 建立了岩样渗透破坏深度、单轴抗压强度、CT 数与岩石密度之间的关系式, 推算了不同时段溶液的浓度, 并对计算结果进行了初步验证。

[关键词] 均质砂岩; 酸腐蚀; 渗透力学特性; CT 扫描

[中图分类号] TU 458⁺. 3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)08-0149-04

作为坝基、边坡、洞室等众多工程中广泛使用的天然材料——岩石, 在服役过程中不仅受到外力作用, 还受到自然环境中酸雨等化学腐蚀的破坏作用, 这种缓慢腐蚀作用的累积效应使岩体矿物成分、结构构造及力学性质发生变化, 造成不良的工程效应。因此, 评价环境影响下岩体的长期稳定性、长期强度已成为岩体工程开发领域中一个重要的研究课题^[1]。

考虑化学环境岩体力学性质的研究起步于 20 世纪 70 年代地球化学和地球物理学领域, 并采用断裂力学方法研究了化学介质作用下裂纹附近应力强度因子和裂纹扩展速度的关系, 成果主要用于地震的预测和预报^[1~5]。在国内汤连生等^[6]采用不同离子浓度溶液, 分别在静水和动水力条件下, 对花岗岩、灰岩、大理岩进行了实验, 借助于断裂力学和损伤力学得到了初步的研究成果。冯夏庭等^[7]采用岩石细观加载仪和视频系统, 得到受蒸馏水和 CaCl₂ (pH=9) 溶液侵蚀后花岗岩荷载-位移曲线的显微图像, 进而对试件表面裂纹的扩展过程进行了初步探讨。李宁等^[8]用化学反应速率表示岩石腐蚀过程的损伤程度, 对不同时段受酸腐蚀岩石的强度和弹性模量进行了预报。然而, 国内外对岩石化学渗透过程中产生力学效应的化学机理研究尚未见报道。本研究尝试建立砂岩浸泡不同时段后溶液浓度与力学性质之间的联系, 以期对酸雨地区岩体工程的长期强度和稳定性研究提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 岩石试件

试验岩样选用陕西耀县正在施工隧洞的二迭系石千峰组细粒长石砂岩, 试件在同一岩块上钻芯切割, 按岩石试验规范加工成 $\Phi 50\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的标准试件。岩样的天然密度为 2.47 g/cm^3 , 孔隙率 4.43%, 试件经切片鉴定, 其主要矿物成分为石英 (450 g/kg)、长石 (350 g/kg)、岩屑 ($< 100\text{ g/kg}$)、钙质 ($< 40\text{ g/kg}$) 和泥质胶结率 ($< 20\text{ g/kg}$) 及微量的云母 ($< 20\text{ g/kg}$), 碎屑物颗粒尺寸 $0.35 \sim 0.1\text{ mm}$, 填充物呈孔隙—接触式胶结。试验前为了保证岩样的均匀性, 对 37 个岩样进行了波速测量, 剔除声波与其他岩样差别较大的试件, 使其波速为 $2800 \sim 3100\text{ m/s}$ 。

1.2 化学溶液配制

本研究的目的是模拟酸性环境条件, 为了在较短的时间内观察到化学腐蚀的各个阶段, 选用纯度 36%~38% 盐酸(分析纯试剂), 用蒸馏水配制成 $2\text{ L } 0.1\text{ mol/L}$ 高酸度的盐酸溶液, 在实验室进行加速腐蚀试验。

1.3 试验方法

将试样抽真空, 然后置于 105°C 烘箱中烘干 24 h 后, 在 0.1 mol/L 盐酸溶液中分别浸泡 5、9 和 14 d, 试验过程中温度、湿度以室内为准 ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, 相对湿度 10%~30%)。单轴压缩和 CT 扫描试验在中科院兰州冻土国家重点实验室进行, 采用

^{*} [收稿日期] 2004-12-07

[基金项目] 陕西省自然科学基金项目(2003E216); 陕西省教育厅专项科研计划项目(04JK219)

[作者简介] 霍润科(1963-), 男, 陕西岐山人, 副教授, 博士, 主要从事岩土力学研究。

MTS-810 三轴伺服试验机, 应变速率为 0.2 mm/min 。

2 结果与分析

2.1 试验结果

2.1.1 单轴抗压强度 砂岩岩样在 0.1 mol/L 盐酸溶液中分别浸泡 5, 9, 14 d 后的单轴抗压强度 α 如表 1 所示。由表 1 可以看出: 在初始条件下, 由于盐酸溶液浓度高, 渗径短, 形成的可溶性盐很容易进入溶液, 使岩样孔隙显著增大, 抗压强度随时间的延长降低幅度较大; 但随着时间延续和渗径的加长, 化学反应速率逐渐减慢, 其单轴抗压强度降幅也趋于减缓。

表 1 在 0.1 mol/L 盐酸溶液中浸泡不同时段后砂岩的单轴抗压强度 α 和 CT 数

Table 1 Compressive strength, CT numbers of sandstone samples in 0.1 mol/L HCl for different stages

浸泡时间/d Immersion time	抗压强度/MPa Compressive strength	CT 数/Hu CT numbers
0	63.25	1970.9
5	42.11	1946.6
9	33.44	1927.4
14	19.73	1919.6

2.1.2 岩样 CT 为了解浸入酸液不同时段后砂岩的细观损伤, 无扰动 CT 扫描技术被用于岩样的细观动态监测。对于钙质胶结砂岩来说, 岩石内 CaCO_3 溶解造成的力学效应更显著, 此外, 铝硅酸盐(如长石、云母)也与盐酸发生反应, 两者作用的效果均引起岩石密度减小, 为了简化计算, 文中化学方程式只写出 CaCO_3 与盐酸的反应式。对在盐酸溶液中浸泡 5, 9, 14 d 的岩样进行了 3 个层面的 CT 扫描, 为了减小两端面渗透不均匀产生的误差, 选用相对稳定的中层面 CT 数作为原始数据, 结果见表 1。由表 1 可知, 随着时间的延长, 岩石的 CT 数呈减小趋势。

2.2 试验结果分析

2.2.1 酸性环境下砂岩腐蚀过程与机理分析 盐酸溶液与砂岩的相互作用可视为多向的物理化学过程, 其过程由外向内可分为以下几个阶段: 酸性介质扩散至砂岩的孔隙或毛细管内; 介质与组成砂岩各矿物成分之间的化学反应(主要考虑 CaCO_3 的反应); 反应生成物的沉淀或溶解(扩散)。在一般情况下, 因为与扩散速度相比, 盐酸与砂岩的反应速度是足够大的, 因此, 可近似的认为酸性介质的腐蚀是受扩散作用控制的。

2.2.2 酸对砂岩腐蚀的扩散力学模型 通过对腐蚀试验及过程分析可知, 单轴抗压强度的减少是由于酸性溶液在砂岩中的扩散所致, 为了量化抗压强度减少与时间、浓度的关系, 扩散理论被用于力学模型分析。

(1) 砂岩样的渗透破坏深度计算。为了简化分析模型, 假定扩散沿径向发展, 忽略上下端面对扩散的影响; 砂岩样本被分成两个区, 扩散影响区(腐蚀区+反应区)与未影响区, 如图 1 所示; 扩散影响区的强度为零(有一定的安全储备)。岩样在酸液中浸泡时间 t 后所承受的荷载为

$$P_c(t) = \frac{\pi}{4} \alpha_c(t) d^2(0) = \frac{\pi}{4} \alpha_c(0) d^2(t), \quad (1)$$

式中, $\alpha_c(0)$ 为未腐蚀区岩样的单轴抗压强度; $d(0)$ 为未浸泡前岩样的直径; $d(t)$ 为浸泡时间 t 后未腐蚀区岩样的直径; $\alpha_c(t)$ 为浸泡时间 t 后岩样的等效单轴抗压强度。

由(1)式可以得到

$$d(t) = \sqrt{\frac{\alpha_c(t)}{\alpha_c(0)}} d(0). \quad (2)$$

推算岩石样渗透破坏深度的计算公式为

$$x(r, t) = d(0) - d(t) = \left[1 - \sqrt{\frac{\alpha_c(t)}{\alpha_c(0)}} \right] d(0). \quad (3)$$

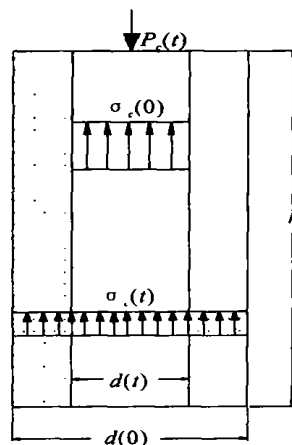


图 1 岩样的渗透模型

Fig 1 Impregnated model of sample

(2) 渗透岩样细观 CT 数与密度的关系。杨更社等^[9]推导出了 CT 数与岩石密度的定量关系。现根据文献[9]的研究思路, 推导受酸腐蚀砂岩 CT 数与密度的关系。根据本次试验的特点, 重点研究酸液所引起岩石密度的变化, 推导公式时作了两个基本

假定: 基体以外的缺陷仅为钙质胶结 CaCO_3 溶解和长石反应所引起的孔隙增大, 孔隙可被酸液和空气所充填; 取溶液的密度近似等于水的密度。

首先定义体积影响系数 β : β 为酸液渗透体积占整个岩样体积的百分数, 可以表达孔隙被酸液和空气充填的比例, 即

$$\beta = \frac{\frac{\pi}{4} [d^2(0) - d^2(t)] h}{\frac{\pi}{4} d^2(0) h}, \tag{4}$$

式中, h 为岩石试样的高度。

由 CT 识别原理可知, 岩石的 CT 数 H 与对 X 射线的吸收系数成正比, H 的分布规律本质上反映了岩石密度的变化规律, 即

$$\mu = \mu^m \rho, \tag{5}$$

$$H = a\mu + b, \tag{6}$$

式中, μ, μ^m 分别为岩石对 X 射线的吸收系数和质量吸收系数; ρ 为岩石密度; a, b 为常数。

于是有

$$\mu = \mu^m \rho = (1 - \alpha) \rho_r \mu_r^m + \alpha(\beta \rho_w \mu_w^m + (1 - \beta) \rho_a \mu_a^m), \tag{7}$$

式中, ρ_r, ρ_w, ρ_a 分别为岩石基质、水溶液和空气的密度; α 为孔隙率; $\mu_r^m, \mu_w^m, \mu_a^m$ 分别为岩石基质、水溶液和空气的质量吸收系数。

表 2 在 0.1 mol/L 盐酸溶液中浸泡不同时段后砂岩岩样物理量的变化

Table 2 Physical variables of sandstone samples in 0.1 mol/L HCl for different stages

浸泡时间/d Immersion time	体积影响系数 Volume influenced coefficient	密度变化量/(g · cm ⁻³) Increment of density	质量变化量/g Increment of mass	H ⁺ 浓度/(mol · L ⁻¹) Concentration
5	0.334	- 0.017 4	- 1.14	0.089
9	0.470	- 0.031 2	- 2.88	0.071
14	0.690	- 0.034 0	- 4.60	0.054

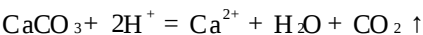
(3) 砂岩溶蚀后所引起盐酸溶液浓度的变化。由(12)式很容易推算岩样经溶蚀后的质量变化量

$$\Delta m_i = \Delta \rho_i V = \Delta \rho_i \frac{\pi [d^2(0) - d^2(t)]}{4} h, \tag{13}$$

式中, $\Delta \rho_i$ 为岩石密度变化量; Δm_i 为质量变化量; V 为岩样体积。

由(13)式得到的计算结果见表 2, 其中负号表示质量减小。

假定砂岩质量减小可以用 CaCO_3 溶蚀量来表示, 相应的反应方程式为



$$\begin{matrix} 1 & 2 \\ \Delta m_i/100 & x_i \end{matrix}$$

据此可推求 CaCO_3 溶解所消耗盐酸的摩尔数

因为 $H_w = 0$, 由(5)、(6)、(7)可得

$$\alpha = \frac{H - H_r}{(1 - \beta)H_a - H_r}, \tag{8}$$

式中, H_r, H 为初始和经不同时段渗透后岩样的 CT 数; $H_a = -1\,000$, 为空气的 CT 数。

考虑到分辨单元的密度可写为

$$\rho = (1 - \alpha) \rho_r + \alpha(\beta \rho_w + (1 - \beta) \rho_a), \tag{9}$$

$$\text{又因为 } \rho_a = 0, \text{ 则 } \rho = (1 - \alpha) \rho_r + \alpha \beta \rho_w. \tag{10}$$

将(8)式代入(10)式即得

$$\rho = \rho_r + \frac{H - H_r}{(1 - \beta)H_a - H_r} (\beta \rho_w - \rho_r). \tag{11}$$

由于试验主要侧重岩样经酸液浸泡后所引起细观力学性质的变化, 设未浸泡之前岩石由孔隙和基质两相组成, 可以得到

$$\rho_r = \frac{\rho_0}{1 - \alpha_0}; H_r = \frac{H - \alpha_0 H_a}{1 - \alpha_0};$$

式中, ρ_0 为岩石的密度, α_0 为岩石的初始孔隙比。于是有

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \rho - \rho_0 = \rho_r - \rho_0 + \\ &\frac{H - H_r}{(1 - \beta)H_a - H_r} (\beta \rho_w - \rho_r). \end{aligned} \tag{12}$$

将不同时段层面 CT 数代入(12)式, 得到相应的密度变化量见表 2, 其中负号表示密度减小。

x_i , 进而求得浸泡 5, 9, 14 d 后溶液中 H^+ 浓度分别为 0.089, 0.071, 0.054 mol/L。同理, 可计算 Ca^{2+} 浓度为 0.005 7, 0.014 4, 0.023 0 mol/L。

2.3 分析结果的初步验证

验证试验在西安理工大学岩土实验室完成, 测试仪器为江苏分析仪器厂生产的 WL-15A 型微处理机离子计, 对溶液中 $\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$ 浓度进行监测。监测结果表明, 浸泡 5, 9, 14 d 后 H^+ 浓度分别为 0.073, 0.060, 0.045 mol/L, Ca^{2+} 浓度分别为 0.004 5, 0.010 6, 0.019 2 mol/L。

通过比较可以看出, 计算得到的 $\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$ 浓度偏高。这可能是因为: 除 CaCO_3 和长石外, 还有其他矿物参与反应; 此外, 岩样上下端面酸液的浸入消耗了更多的盐酸; 监测到的 Ca^{2+} 浓度偏小, 是因为长

石等矿物与盐酸反应后生成其他阳离子;此外,随着反应时间的延续和渗径的加长,盐酸溶液与砂岩的其他矿物反应生成了胶体物^[10],构成了扩散的障碍层,使得溶蚀后 Ca^{2+} 进入溶液更加困难。这些原因会在不同程度上对计算精度造成一定影响。

3 结 语

通过模拟强酸性环境,研究了钙质胶结砂岩浸泡后的力学性质,得到以下结论:

(1) 借助无扰动 CT 扫描技术、化学动力学分

析,对受酸腐蚀细观损伤主要为 CaCO_3 溶解砂岩的破坏机理进行了分析和量化,建立了单轴抗压强度、渗透破坏深度、岩石密度及盐酸溶液浓度之间的联系,为受腐蚀岩石的细观定量分析提供了新的思路。

(2) 对计算结果进行了初步验证,发现 H^+ 浓度误差较小 Ca^{2+} 浓度计算与监测结果存在较大误差,并对可能产生误差的原因进行了分析。由于受酸腐蚀岩石的影响因素众多且相互交错,加之试验时间和条件的限制,计算结果尚需大量试样的进一步分析和验证,以便对模型进行修正和完善。

[参考文献]

- [1] 冯夏庭. 智能岩石力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- [2] Wiederhorn S M. A chemical interpretation of static fatigue[J]. Am Ceram Soc, 1972, 55: 81- 85
- [3] Anderson O L. Stress corrosion theory of crack propagation with application to geophysics[J]. Reviews of Geophysics and Space Physics, 1977, 15(1): 77- 94
- [4] Atkinson B K. Stress corrosion cracking of quartz: a note on the influence of chemical environment[J]. Tectonophysics, 1981, 77: 1- 11
- [5] Fenchel L J. Effect of chemically active solution on shearing behavior of sandstone[J]. Tectonophysics, 1990, 175: 159- 176
- [6] 汤连生, 王思敬. 水岩化学作用对岩体变形破坏的力学效应研究进展[J]. 地球科学与进展, 1999, 14(5): 433- 439
- [7] 冯夏庭, 王川婴, 陈四利. 受环境侵蚀的岩石细观破裂过程试验与实时观测[J]. 岩石力学与工程学报, 2002, 21(7): 935- 939
- [8] Li Ning, Zhu Yunming, Su Bo. A chemical damage model of sandstone in acid solution[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2003, 40: 243- 249
- [9] 杨更社, 张长庆. 岩体损伤及检测[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1998
- [10] Satish C. Hydrochloric acid attack on cement mortar an analytical study[J]. Cement and Concrete Research, 1988, 18(2): 193- 203

Mechanical properties of homogenous sandstone subjected to hydrochloric acid attack

HUO Run-ke^{1,2}, LI Ning¹, LIU Han-dong³

(1 Institute of Geotechnical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an, Shaanxi 710048, China;

2 College of Civil Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China;

3 North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: The mechanical properties of calcareous cementitious feldspathic sandstone specimens impregnated in 0.1 mol/L hydrochloric acid solution was studied by means of X-ray CT scanning of nondestructive detecting and chemical reaction equation. The mechanical model was proposed and the functional relationship with the depth of corrosion, uniaxial compressive strength, CT numbers and density of rock specimens was established. The solution concentration of different stages were calculated and the results were tested preliminarily.

Key words: homogenous sandstone; hydrochloric acid attack; impregnated mechanical properties; X-ray CT scanning