

降温过程中孔隙的结晶变形

应 赛^{1,2}, 周凤玺¹, 文 桃², 曹亚鹏³

(1. 兰州理工大学 土木工程学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 长江师范学院 建筑物全生命周期健康检测与灾害防治工程研究中心, 重庆 408100; 3. 中科院西北生态环境资源研究院 冻土工程国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 盐风化过程中盐结晶在孔壁产生的结晶压力是导致多孔介质材料变形与破坏的主要原因。基于结晶动力学理论, 考虑了晶体与孔壁的相互作用, 建立了降温过程中孔隙晶体生长模型, 对降温过程中不同含盐量、含水量和荷载条件下的孔隙盐胀变形行为进行了模拟和试验分析。结果表明, 孔隙的结晶变形受盐结晶体积、起始孔隙直径和盐结晶形状(盐结晶长宽比)的影响, 在相同降温条件下, 水盐含量影响了降温过程中盐结晶体积, 而荷载的增大迫使盐结晶产生更多的横向生长(长宽比增大)。本模型为揭示降温结晶过程中多孔介质盐胀变形机制和计算盐胀变形提供了新的途径。

关键词: 土力学; 降温结晶; 晶体生长; 孔隙变形; 结晶压力; 结晶动力学

中图分类号: TU 43

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 6915(2020)增 1 - 2954 - 10

Deformation of a pore induced by crystallization during cooling process

YING Sai^{1, 2}, ZHOU Fengxi¹, WEN Tao², CAO Yapeng³

(1. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. Engineering Research Center for Health Monitoring in Building Life Cycle and Disaster Prevention, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China; 3. State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China)

Abstract: The pressure exerted on pore walls by growing salt crystals in salt weathering is a major cause of deformation and damage in porous materials. Crystal growth model in a pore during cooling process was provided. The treatment considered the interaction between crystals and pore walls which is based on kinetics of crystallization. Simulations and tests are carried out to analyze the deformation behaviors of a pore induced by salt heave under conditions of different salt contents, water contents and loads during cooling process. The results show that the deformation behaviors are subjected to volume of salt crystals, initial pore diameter and length-width ratio of salt crystals, and the volume of salt crystals is influenced by water and salt contents, and the loads induced an enhancement of length-width ratio of salt crystals. This model provides a new method for revealing the mechanism and calculating the deformation of salt heave in porous materials during cooling process.

Key words: soil mechanics; cooling crystallization; crystal growth; pore deformation; crystallization pressure; kinetics of crystallization

收稿日期: 2019 - 10 - 28; **修回日期:** 2019 - 11 - 29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11962016); 教育部春晖计划项目(Z2016178); 长江师范学院校级科研项目(2017XJQN16)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 11962016), Chunhui Planning Project Fund of Chinese Ministry of Education(Grant No. Z2016178) and Scientific Project of Yangtze Normal University(Grant No. 2017XJQN16)

作者简介: 应 赛(1989 -), 男, 2011年毕业于兰州理工大学水利水电工程专业, 现为博士研究生, 主要从事盐渍土盐冻胀变形机制方面的研究工作。E-mail: yingsai35910@163.com。通讯作者: 周凤玺(1979 -), 男, 2007年于兰州理工大学结构工程专业获博士学位, 现任教授, 主要从事岩土工程方面的教学与研究。E-mail: geolut@163.com

DOI: 10.13722/j.cnki.jrme.2019.0991

1 引 言

由于温度、水分变化而产生的盐风化会导致多孔材料的变形与破坏, 如土体的盐胀变形, 混凝土、岩石、壁画等的酥松、开裂等^[1-4], 引发严重的工程病害, 并造成巨大的经济损失。对于盐风化现象产生的机制, R. M. Espinosa 等^[5-8]进行了研究, 认为盐风化过程中盐结晶在孔壁产生的结晶压力是导致多孔介质材料变形与破坏的主要原因。

多孔介质孔隙中的盐溶液过饱和时, 盐会结晶析出并不断生长, 当晶体生长与孔壁接触后, 在接触位置会产生结晶压力, 而且结晶压力越大晶体生长所需的过饱和度越大^[9-11]。C. W. Correns^[12]提出结晶压力是溶液过饱和度 U 的函数:

$$\Delta p = \frac{RT}{V_m} \ln U \quad (1)$$

式中: Δp 为结晶压力, $\Delta p = p_c - p_l$, p_c 为晶体受约束面上的压力, p_l 为非约束面上溶液产生的流体压力, 如图 1 所示; R 为理想气体常数, $R = 8.3145 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度; V_m 为晶体的摩尔体积。D. H. Eneretti^[13]在结晶压力计算时考虑了晶体与溶液交界面曲率, 即晶体尺寸的影响:

$$\Delta p = \gamma_{cl} \frac{dA}{dV} \quad (2)$$

式中: V , A 和 γ_{cl} 分别为晶体的体积、表面积和界面自由能。在考虑了盐的电离即溶液活度对饱和度的影响的同时, M. Steiger^[14-15]的结晶压力公式指出在晶体尺寸小于 $0.1 \mu\text{m}$ 时应考虑晶体尺寸的影响。

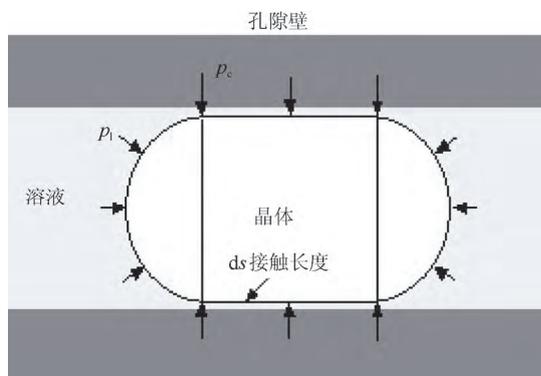


图 1 圆柱形孔隙中的结晶体示意图

Fig.1 Representation of a crystal in a cylindrical pore

盐风化过程中盐结晶产生的结晶压力, 是如何与孔壁发生相互作用的, 将在材料内部产生多大的

膨胀力和膨胀变形, 这是学者们关注的焦点问题。X. Wan 等^[16]采用孔隙中生成的晶体摩尔量与微观结晶压力的乘积表示膨胀力。M. Koniorczyk 和 D. Gawin^[17]用盐结晶在孔隙中的体积分数乘以微观盐结晶压力得到膨胀力, 并认为土体体积变化受温度、有效应力和孔隙中结晶力的控制。以上 2 种膨胀力计算方法的本质是对盐结晶与孔壁接触问题的一种简化处理, 要得到更加精确的膨胀力计算方法, 就必须对盐结晶与孔壁的接触面积进行更加准确的计算。R. M. Espinosa 等^[18]给出了盐结晶生长过程中晶体与孔壁的接触面积计算方法, 继而建立了结晶压力和膨胀力的关系式, 并采用公式 $\Delta \sigma_{\text{cryst}} = E \times \Delta \varepsilon$ 计算了砖石中盐结晶引起的膨胀变形(式中 $\Delta \sigma_{\text{cryst}}$ 为结晶压力, E 为试样弹性模量, $\Delta \varepsilon$ 为试样应变), 但该方法, 在分析盐结晶与孔壁的相互作用时, 并未考虑盐结晶的纵向生长过程。可见, 解决多孔介质的盐结晶导致的变形与破坏问题的关键是厘清盐结晶与孔壁的相互作用的过程, 而要考虑盐结晶与孔壁的相互作用, 就必须从单个孔隙入手进行分析, 继而再向多孔介质中推广。

本文基于结晶动力学理论, 考虑了晶体与孔壁的相互作用, 建立了降温过程中孔隙晶体生长模型, 实现对该过程中孔隙变形的计算, 为解决多孔介质的盐风化变形与破坏问题提供了新的思路。

2 晶体生长模型

2.1 晶体生长与孔壁的相互作用过程

当多孔介质中的孔隙溶液过饱和度大于某一值时, 开始有溶质结晶析出, 析出的晶体不断生长, 当晶体与孔壁接触后, 在孔壁接触位置产生结晶压力且不断增大, 当结晶力大于孔隙压力时, 导致孔隙产生变形, 基于该过程, 本文将晶体生长过程划分为如下几个阶段:

(1) 成核阶段: 温度降低, 溶液溶解度下降, 溶液逐渐从非饱和达到过饱和, 当溶液过饱和度达到起始过饱和度之后, 开始有稳定晶核产生;

(2) 球形生长阶段(见图 2(a)): 温度持续降低, 溶液过饱和度继续增大, 晶体不断生长, 晶体为球形;

(3) 横向生长阶段(见图 2(b)): 当晶体与孔壁接触后, 孔壁开始有结晶力作用, 由于孔壁压力的约束作用, 晶体只有横向生长, 无纵向生长;

(4) 横、纵向生长阶段(见图 2(c)): 当结晶力大

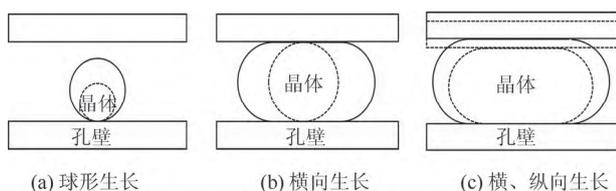


图2 晶体生长示意图

Fig.2 Schematic diagram of crystal growth between pore walls

于孔壁压力时，晶体开始出现纵向生长，此时晶体同时进行横向与纵向生长，当溶液中的盐分不断消耗至过饱和度 <1 时，晶体停止生长。

2.2 过饱和度的计算

吉布斯表面活性物质定理指出溶液过饱和是晶核形成的必要条件^[19]，结晶驱动力来自于溶液与晶体表面化学势的差值 $\Delta\mu$ ：

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \nu \ln \left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} \right) = \ln U \quad (3)$$

$$U = \left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} \right)^{\nu} \quad (4)$$

式中： U 为溶液中的过饱和度； a_{\pm}^* 为饱和溶液的平均离子活度； a_{\pm} 为给定溶液的平均离子活度； ν 为每摩尔溶液总的离子摩尔量， $\nu = \nu^+ + \nu^-$ 。

当盐结晶中有结晶水时，过饱和度的计算公式为

$$U = \left(\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} \right)^{\nu} \left(\frac{a_w}{a_w^*} \right)^{\nu_0} \quad (5)$$

式中： a_w 为水的活度， a_w^* 为平衡时水的活度， ν_0 为盐结晶中的水的摩尔数。其中 ν 与 ν_0 与盐的种类相关，其余4个活度值受溶液浓度和温度影响，本文选取硫酸钠溶液进行分析，其过饱和度可由温度和溶液浓度计算得到。由式(5)可得降温过程中溶液过饱和度的变化曲线，如图3所示，可见当温度降低，溶液过饱和度不断增大，当过饱和度大于起始过饱和度时，孔隙中晶体的成核与生长便会相继发生。

2.3 过饱和：成核及晶体球形生长

在相界表面上，诸如在外来质点、容器壁以及原有晶体表面上形成晶核，称为非均匀成核，由于基底的存在，降低了成核所需的化学能，对成核起到了催化作用，在基底表面更容易成核^[20]。

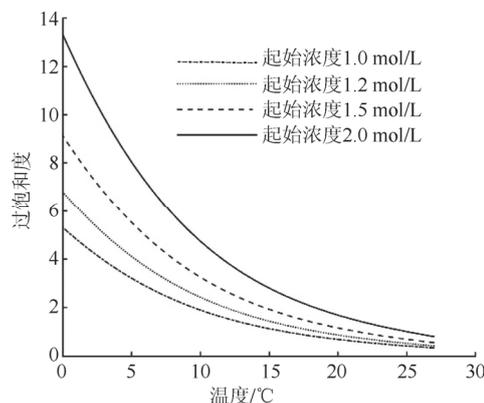


图3 硫酸钠溶液过饱和度随温度变化曲线

Fig.3 Temperature-dependent courses of the supersaturation ratio of Na_2SO_4 solution

多孔介质中，孔壁作为基底与溶液接触，将产生非均匀成核，成核过程受孔壁矿物种类及孔壁面积的影响^[21-22]。

当过饱和溶液中析出的晶核半径小于临界半径时晶核处于亚稳相，晶核生成后又很快溶解，当晶核半径大于等于临界半径时，晶核才能稳定存在，不断生长。

多孔介质中盐的相变过程可以用结晶动力学理论来描述^[22-23]，其中在单位体积 $V(\text{m}^3)$ 中的平均结晶率 $\text{mass}_{\text{cr}}(\text{kg/s})$ 计算公式由下式给出：

$$\frac{1}{V} \frac{d\text{mass}_{\text{cr}}}{dt} = \zeta K_{\text{m, cr}} (U - 1)^{g^{\text{cr}}} \quad (6)$$

式中： $K_{\text{m, cr}}$ 为生结晶长率参数 $(\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}))$ ， ζ 为含盐溶液的毛细活性孔体积分分数， g^{cr} 为结晶速率指数。当溶液过饱和度大于起始过饱和度 $U_{\text{a, star}}(U_{\text{a, star}} \geq 1)$ 才会有稳定晶体产生，式(6)使用时需满足 $U > U_{\text{a, star}} \geq 1$ 的条件； $K_{\text{m, cr}}$ 、 g^{cr} 和 $U_{\text{a, star}}$ 为结晶动力学参数，取值由盐、基底矿物种类，孔隙结构、温度等因素所决定。

在晶体与孔壁接触之前，晶体的生长为球形生长阶段，该过程中新的晶体半径可由新增结晶质量 Δm_s 计算得到：

$$r_s^{t_{i+1}} = \sqrt[3]{\frac{3\Delta m_s^{t_{i+1}}}{4\pi\rho_c} + (r_s^{t_i})^3} \quad (7)$$

式中： $\Delta m_s^{t_{i+1}} = m_s^{t_{i+1}} - m_s^{t_i}$ ， $m_s^{t_i}$ 为 t_i 时刻晶体质量； ρ_c 为晶体密度； $r_s^{t_i}$ 为 t_i 时刻晶体半径。

2.4 晶体横向生长及结晶力计算

当晶体与孔壁接触时，进入横向生长阶段，该阶段开始有结晶力产生 F_s 。本文采用式(1)和(5)计算

结晶压力 ΔP ，晶体与孔壁的接触面积 A_s 与孔壁所受结晶力 F_s 的计算公式为

$$F_s = \Delta P A_s \tag{8}$$

$$A_s^i = 2\pi r_p^i d_s^i \tag{9}$$

$$d_s^i = \frac{\Delta m_s^i / \rho_c - 4 / 3\pi(r_p^i)^3}{\pi(r_p^i)^2} \tag{10}$$

式中： d_s^i 为晶体与孔壁接触长度，如图 1 所示； r_p^i 为孔隙半径。

2.5 晶体横、纵向生长和孔隙变形

在横、纵向生长阶段孔隙半径 r_p 发生变化，开始出现孔隙变形，该阶段孔隙半径 r_p 等于晶体半径 r_s [3, 5, 7-8, 14-15]，可由下式进行计算：

$$\Delta m_s^{i+1} / \rho_c = \pi d_s^{i+1} [(r_s^{i+1})^2 - (r_s^i)^2] + 4 / 3\pi [(r_s^{i+1})^3 - (r_s^i)^3] \tag{11}$$

2.6 孔隙变形数值模拟

2.6.1 模型设定

本文对单个孔隙中的晶体生长过程进行模拟计算，对模型做如下设定：

(1) 本模型模拟盐渍土的降温过程，模拟温度与溶液浓度的设定对应于验证试验，详见下文。

(2) 认为土体内部水分、盐分、晶核等均均匀分布。晶核为球形，晶核半径等于临界半径为 1 nm，晶核产生的数量正比于孔隙表面积，且平均分布于孔隙中 [5, 16]。

(3) 孔尺寸设定：孔隙为圆柱形，截取孔隙中只有一个晶核时的孔隙长度为一个孔单元，不同孔径孔隙的孔单元表面积相等。可以看到孔单元的面积设计直接影响到晶体生长大小的计算结果，但由于目前还没有直接的试验手段对结晶率和晶核密度进行研究，该参数设定只能根据模拟的结果进行调整。取孔单元的孔隙直径为 1 μm ，孔隙长度为 6 μm 。

(4) 结晶动力学参数取值为 [24]： $K_{m, cr} = 0.002 2 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ ， $g^{cr} = 1.93$ ， $U_{a, star} = 1.75$ 。

(5) 晶体横向时，晶体半径保持不变，晶体与孔壁接触面积增大。

(6) 晶体的纵向生长只有在结晶力大于孔壁荷载的情况下产生，晶体纵向生长过程中，晶体与孔壁接触面积保持不变，孔隙半径增大。

(7) 晶体的横、纵向生长阶段设定为晶体横向

生长与纵向生长交替进行，进行纵向生长前需进行条件判断，如图 3 所示。

(8) 土粒相对密度为 2.71，土体孔隙比为 0.34，土体干密度为 1.75 g/cm^3 。

2.6.2 模拟计算流程

计算模拟程序采用 MATLAB 编写，程序流程如图 4 所示。

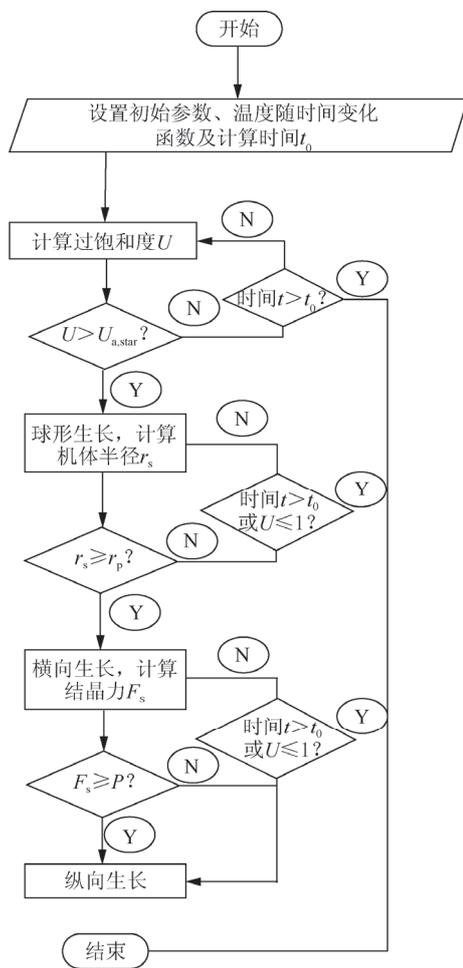


图 4 模拟程序流程图
Fig.4 Flow chart of simulation program

3 验证试验

3.1 验证试验的选取

在降温结晶过程中单个微小孔隙的变形以现有的试验手段难以实现直接的准确测量，必须找到一种可行的方法对本文中的模型进行验证，本文认为采用盐渍土的盐胀试验来验证是可行的，这里对其可行性进行如下分析。

多孔介质中分布有大量不同孔径的孔，当其发生结晶变形时，每个孔内产生的晶体体积及每个孔的变形都不同 [5]，但当孔溶液的体积或浓度发

生变化而导致孔内结晶体积发生变化时，虽然每个孔内结晶体积变化的大小不同，但其变化的规律一定是相同的，如随着孔溶液浓度的增加，每个孔内的结晶体积一定都是增加的，虽然每个孔内结晶体积的变化值不同。类似的，对于多孔介质中已发生盐胀变形的孔，当每个孔中结晶体积都增大时，每个孔的盐胀变形一定是增大的，虽然每个孔的变形大小不同，而此时，多孔介质的整体盐胀变形也必然是增大的，这说明单个孔隙的结晶变形与多孔介质的整体结晶变形虽然在数值上存在差异，但当环境参数发生变化时，二者的变化规律是相同的所以多孔介质的结晶变形结果可以对单孔的变形模型进行验证，利用盐渍土的盐胀试验作为验证试验是可行的。

3.2 试验材料

试验用土为兰州地区粉土，土的物理性质指标和易溶盐含量分别见表 1 和 2。试验用硫酸钠为有效成分含量≥99%的无水硫酸钠。

表 1 土的物理性质指标
Table 1 Physical properties of soil

土粒相对密度	液限 $W_L/\%$	塑限 $W_p/\%$	塑性指数 I_p	不均匀系数 $C_u = d_{60}/d_{10}$
2.71	26.8	17.6	9	6.87

表 2 土中的易溶盐含量
Table 2 Contents of soluble salts in soil

阴离子含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				阳离子含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			易溶盐总量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	
16	232	237	36	106	26	111	766

3.3 试验仪器

试验采用自制的盐冻胀试验仪，仪器结构如图 5 所示，其中土样直径 8 cm，高度 2 cm。盐胀变形由 YWD - 50 型位移传感器测定，灵敏度为 $200 \mu\text{ε}/\text{mm}$ ，加载装置为 WG 型单杠杆中压固结仪，控温采用 DL2010 型高精度低温槽，温控范围 $-20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ，精度 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.4 试验与模拟条件

(1) 温度控制

试验中低温槽温度设定为：经 150 min 温度由 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 均匀降至 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ，土样温度由埋设在平行试样中心的 PT100 温度传感器测定，试验中土样实际温度变化，与模拟计算时设定的温度变化如图 6 所示。

(2) 变量控制

试验和模拟中控制的变量为荷载、含盐量、含水量，变量控制如表 3~5 所示(干密度均为 $1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$)。其中在条件 3 中对试样施加了荷载，为保证试验过程中试验的变形全部为降温所导致，而不是来自于压缩变形，条件 3 的试样在加载后，进行变形监测，当其压缩稳定之后再开始降温试验。

4 分析与讨论

4.1 晶体生长与孔隙变形

孔隙盐胀变形过程决定于孔隙中盐结晶的短轴方向的生长过程，当盐结晶的短轴长度大于孔隙直径时，孔隙开始发生变形，直到盐结晶短轴方向生长结束，孔隙变形随之停止。孔隙变形量 s 可由孔

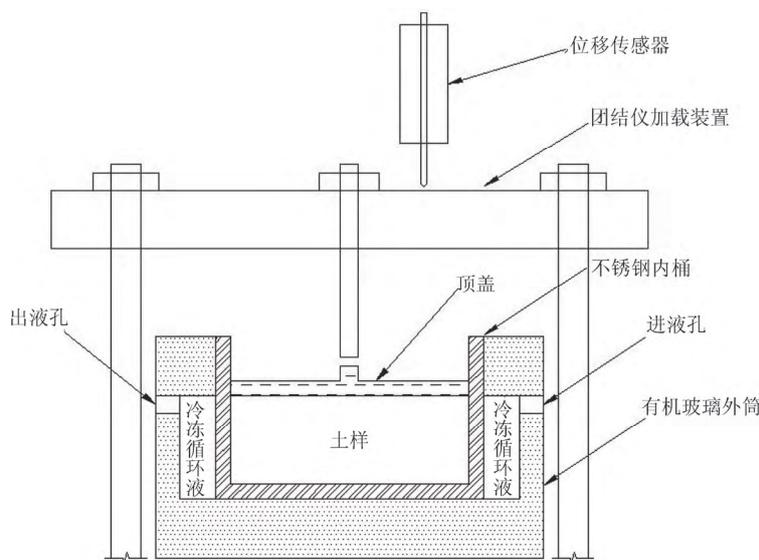


图 5 盐冻胀试验仪示意图
Fig.5 Schematic diagram of salt-frost heave apparatus

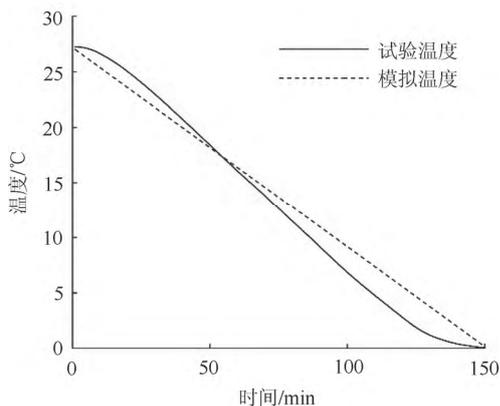


图 6 温度变化曲线

Fig.6 Curves of temperature variation

表 3 条件 1 变量控制表

Table 3 Sheet of variance control of case 1

条件	含水量/%	荷载/MPa	含盐量/%
试验	16	0	1.6, 2, 3, 4, 5
模拟	16	0	5, 5.5, 6, 6.5, 7

注：含盐量为盐质量与干土的比值。

表 4 条件 2 变量控制表

Table 4 Sheet of variance control of case 2

条件	含盐量/%	荷载/MPa	含水量/%
试验	3	0	6, 8, 10, 12, 14, 16 5.4, 5.8, 6.2, 6.6, 7, 7.4,
模拟	5	0	8, 8.4, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20

表 5 条件 3 变量控制表

Table 5 Sheet of variance control of case 3

条件	含水量/%	含盐量/%	荷载/MPa
试验	16	3	0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2
模拟	16	5	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5

隙中盐结晶短轴长度 l_s ，和起始孔隙直径 d_0 计算得到(见图 7):

$$s = l_s - d_0 \tag{12}$$

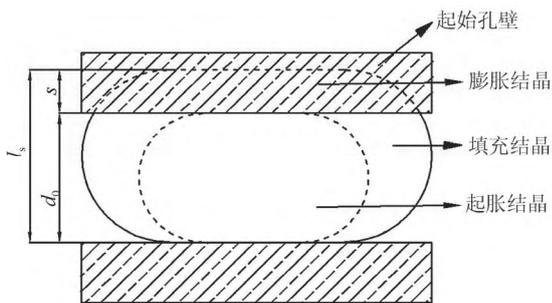


图 7 结晶划分示意图

Fig.7 Schematic diagram of crystal division

根据几何关系，盐结晶体积 V_s 与短轴长度 l_s 和长、短轴长度比(长宽比) λ 之间有如下关系:

$$V_s = \pi \left(\frac{l_s}{2} \right)^3 \left(\lambda - \frac{2}{3} \right) \tag{13}$$

将式(12)代入式(13)可得

$$s = 2 \sqrt[3]{\frac{V_s}{\pi \left(\lambda - \frac{2}{3} \right)}} - d_0 \tag{14}$$

式(14)可以看到，孔隙的盐胀变形 s 同时受盐结晶体积 V_s 、起始孔隙直径 d_0 和长宽比 λ 的影响，其中与盐结晶体积 V_s 呈正相关关系，与起始孔隙直径 d_0 和长宽比 λ 呈负相关关系。从宏观上说，盐胀变形的大小与盐结晶体积、孔隙大小和盐结晶形状有关。

根据盐结晶体积与起始孔隙直径的关系，将盐结晶体积分成两部分，第一部分为填充结晶体积 V_f ，即只填充于孔隙中的晶体体积，不产生孔隙变形；第二部分为膨胀结晶 V_p ，这部分结晶为短轴长度超过原孔隙直径部分的晶体，该部分晶体的产生直接导致孔隙变形。定义在孔隙开始发生变形时刻，孔隙的盐结晶体积为起胀结晶 V_q ，只有当盐晶体体积大于起胀晶体体积时，盐胀才会发生，起胀结晶、填充结晶与膨胀结晶的关系如图 7 所示。

显然，当结晶体积 V_s 一定时，膨胀结晶 V_p 所占比例越大，孔隙变形越大，反之，孔隙变形越小。起始孔隙直径 d_0 和长宽比 λ 对孔隙变形影响的机理，由图 8 可见，随着起始孔隙直径 d_0 和长宽比 λ 的增大，膨胀结晶 V_p 所占比例不断减小，从而导致孔隙变形减小。

由几何关系可得到起胀结晶 V_q 的计算公式为

$$V_q = \pi \left(\frac{d_0}{2} \right)^3 \left(\lambda - \frac{2}{3} \right) \tag{15}$$

由式(15)可以看到，起胀结晶体积 V_q 与起始孔隙直径 d_0 和盐结晶长宽比 λ 呈正相关关系，在起始孔隙直径 d_0 一定，盐结晶长宽比 λ 一定的情况下，起胀结晶体积 V_q 为定值。

由上述分析可知，盐胀变形的大小受盐结晶体积、孔隙大小和盐结晶形状的影响，当盐结晶体积大于起胀结晶 V_q 时，孔隙开始膨胀，之后孔隙变形随着盐结晶体积的增大而增大。而孔隙大小和盐结

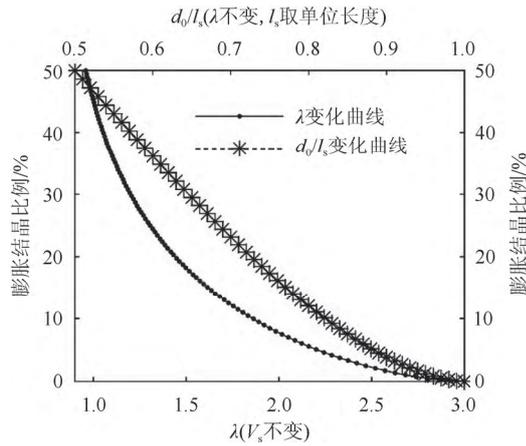


图8 膨胀结晶比例与起始孔隙直径 d_0 和长宽比 λ 的关系曲线
 Fig.8 Relationship between heaving crystals ratio and initial pore diameter d_0 and length-width ratio λ

晶形状影响了盐结晶中膨胀结晶所占的比例，当孔隙直径越大，晶体长宽比越大时，膨胀结晶 V_p 所占比例越小，孔隙变形减小。

4.2 含盐量对孔隙变形的影响

由条件一数值模拟和试验得到的不同含盐量下的变形率数据如图 9 所示。

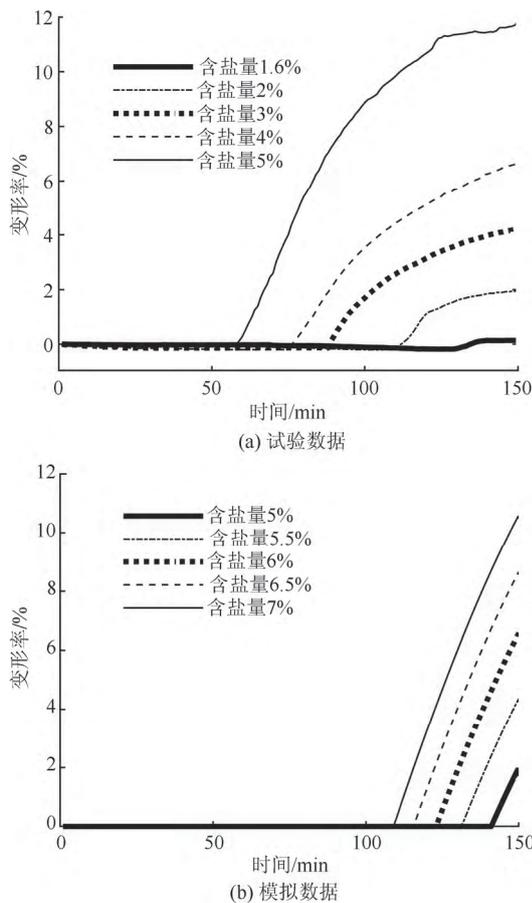


图9 不同含盐量条件下的变形曲线
 Fig.9 Deformation curves under different salt contents

试验数据表明，降温过程中，土样有一定的冷缩现象，由于冷缩变形较小，在模拟程序中，未考虑土体的冷缩变形。

为了更清楚的说明变化规律，选取由试验可得到的盐胀率和起胀温度两个数据，分别绘制二者与含盐量的关系曲线，如图 10 和 11 所示。可以看到含盐量越大，盐胀变形越大，起胀温度越高。

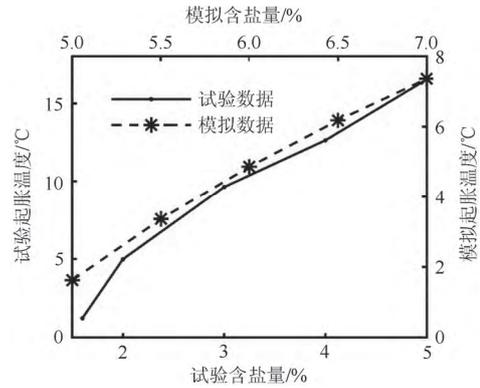


图 10 含盐量与起胀温度关系曲线
 Fig.10 Relationship between salt content and starting temperature of salt heave

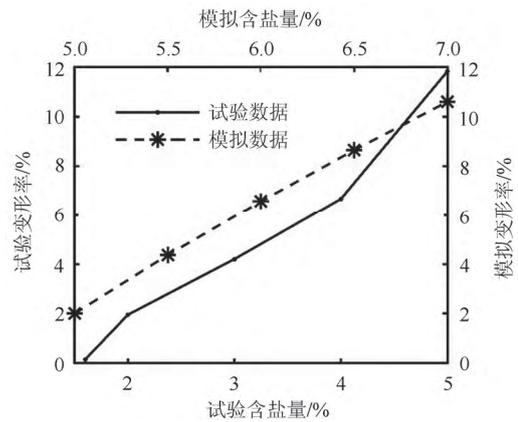


图 11 含盐量与变形率关系曲线
 Fig.11 Relationship between salt content and salt heave rate

根据模拟结果计算，当只有含盐量变化时，盐结晶的长宽比 λ 为定值，这就说明，含盐量不同，盐结晶体大小不同，但在形状上满足几何相似，由于起始孔隙直径 d_0 相同，由式(14)和(15)可知，此时起胀结晶体积相同，孔隙变形只受盐结晶体积的影响。

由于在相同的时段内，盐结晶体积 V_s 的大小与平均结晶速率直接相关，从结晶速率式(6)中可以看到，影响结晶速率的主要因素为盐溶液的过饱和度和体积，含盐量越高硫酸钠溶液的过饱和度越大，从而平均结晶速率越快(见图 12)，整个降温过程中的盐结晶体积越大。

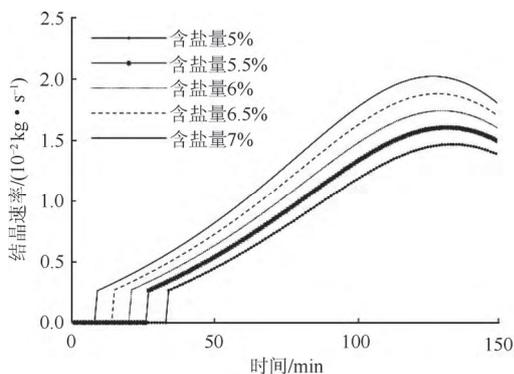


图 12 不同含盐量条件下的结晶速率曲线

Fig.12 Crystallization rate curves under different salt contents

根据以上分析可知，由于起胀结晶体积相同，含盐量越高，盐结晶平均速率越快，盐结晶体积越早地达到起胀结晶体积，且最终的盐结晶体积也越大。在降温过程中，起胀时间越早，起胀温度就越高，而最终的盐结晶体积越大，导致的盐胀变形也越大。所以在满足孔隙大小(起始孔隙直径 d_0)相同，盐结晶几何形状相似(长宽比 λ 相等)的条件下，盐结晶体积决定了盐胀变形何时发生和盐胀变形的大小。

4.3 含水量对孔隙变形的影响

赵天宇等^[25-27]研究表明，盐胀变形量随含水量的增大呈先增大后减小的规律，取条件 2 下的试验与模拟数据中的盐胀率和起胀温度数据绘于图 13 和 14，其中为了更好地反映规律变化，模拟结果中选取了 15 个数据点绘图，可以看到，试验和模拟数据满足上述规律。

模拟结果表明，不同含水量条件下，盐结晶形状仍满足几何相似，则该条件下的盐胀变形受盐结晶体积控制。含水量的变化同时影响了盐溶液的过饱和度和体积 2 个参量，随着含水量的增大，盐溶液过饱和度减小，盐溶液体积增大。

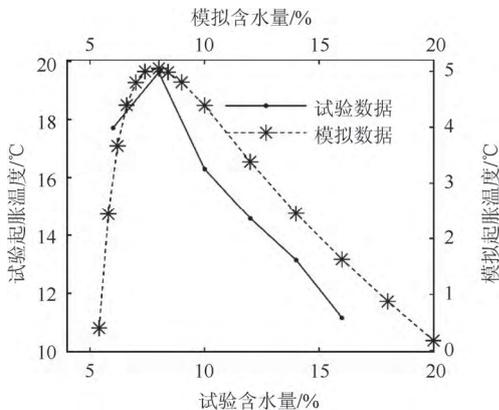


图 13 含水量与起胀温度关系曲线

Fig.13 Relationships between water content and starting temperature of salt heave

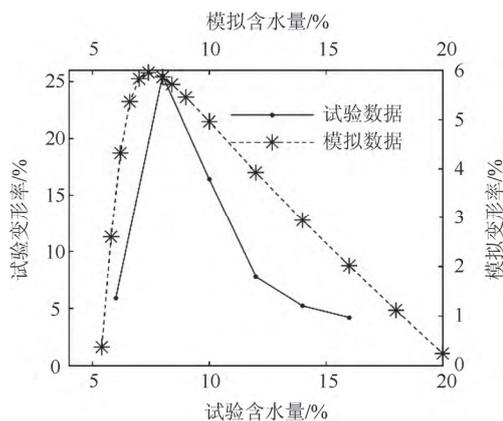


图 14 含水量与变形率关系曲线

Fig.14 Relationships between water content and salt heave rate

从式(6)可以看到，结晶速率与盐溶液的过饱和度和体积同时满足正相关关系，由于盐结晶的不断析出，溶液过饱和度和溶液体积随时间是动态变化的，所以结晶速率也是随时间变化的，如图 15 所示，所以最终的晶体体积随着含水量是变化的，图 16 中绘制晶体体积与含水量的关系曲线，可以看到，晶体体积随着含水量的增大，先增大后减小，在含水量 8% 左右达到峰值，与盐胀变形和起胀温度的变化规律一致。也有试验结果表明不同含水量条件下盐胀变形的峰值点出现在最优含水量左右^[28]，这是由于该峰值点的大小与含盐量有关。

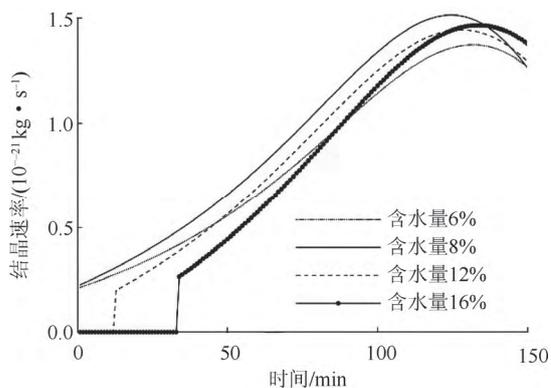


图 15 不同含水量条件下的结晶速率曲线

Fig.15 Crystallization rate curves under different water contents

4.4 孔壁荷载对孔隙变形的影响

在条件 3 数值模拟和试验得到的不同荷载下的盐胀变形数据中，选取盐胀率和起胀温度两个数据，绘制其与荷载的关系曲线，如图 17 和 18 所示。

从图 17 和 18 可以看到，试验结果与模拟结果的起胀温度和盐胀率随荷载的变化规律是一致的，即荷载越大，土样发生盐胀的起始时间越晚，起胀温度越小，盐胀率越小，该规律体现了荷载对盐胀

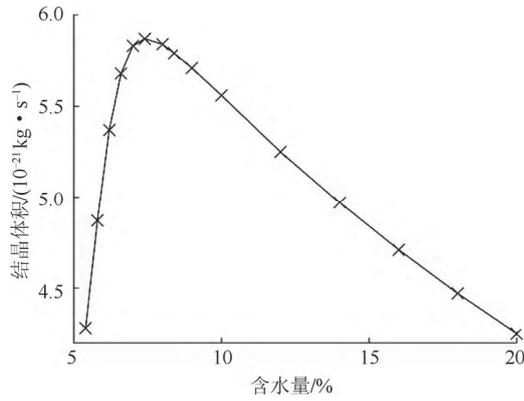


图 16 不同含水量条件下的结晶体积
Fig.16 Crystallization volume curve under different water contents

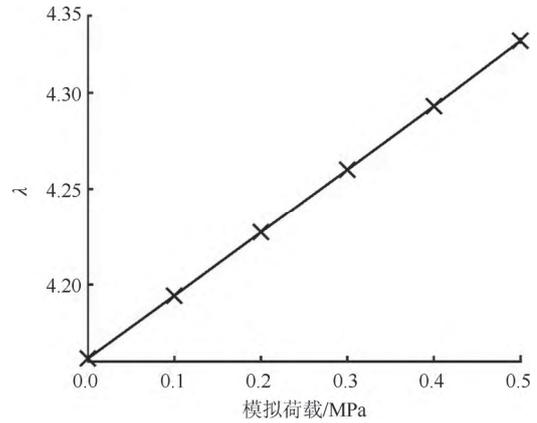


图 19 长宽比 λ 与荷载关系曲线
Fig.19 Relationship between length-width ratio λ and load

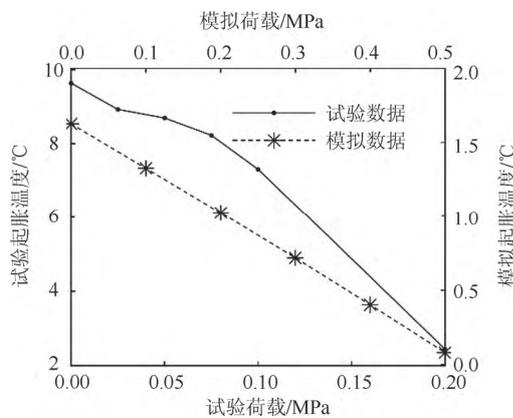


图 17 荷载与起胀温度关系曲线
Fig.17 Relationship between load and starting temperature of salt heave

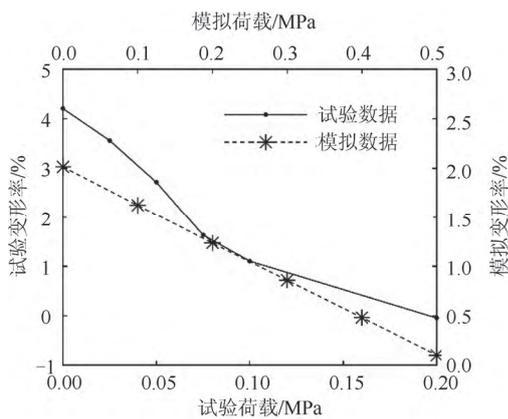


图 18 荷载与变形率关系曲线
Fig.18 Relationship between load and salt heave rate

由于盐结晶长宽比的增大，孔隙变形减小，起胀结晶体积增大，在平均结晶速率相同的条件下，起胀时间推迟，起胀温度减小。

5 结论

(1) 孔隙的盐胀变形受盐结晶体积、起始孔隙直径和盐结晶形状(盐结晶长宽比)的影响，其中与盐结晶体积呈正相关关系，与起始孔隙直径和盐结晶长宽比呈负相关关系，起始孔隙直径为孔隙发生变形前的直径，结晶长宽比为盐结晶的长轴长度与短轴长度的比值。

(2) 起始孔隙直径和长宽比的增大对盐胀变形抑制作用的机制在于减少了盐结晶体积中膨胀结晶的比例。

(3) 水盐含量影响了降温过程中的平均结晶速率(盐结晶体积)，在单一控制变量条件下，平均结晶速率(盐结晶体积)随含水量的增大而增大，随着含水量的增大而先增大后减小。

(4) 荷载对孔隙变形的抑制的机制在于，荷载的增大迫使盐结晶更多的横向生长(长宽比增大)，导致膨胀结晶所占比例减小。

(5) 模型计算结果所反映的规律与试验所得到的规律相吻合，验证了本模型的正确性，说明从晶体生长与孔壁的相互作用这一思路入手，研究结晶变形问题是可行的。

过程的抑制作用。从模拟结果中可以看到，盐结晶长宽比 λ 不再为定值，随着荷载的增大，盐结晶长宽比增大(见图 19)，说明随着荷载的增大，盐结晶形状不再满足几何相似，虽然盐结晶的体积相同，但盐结晶产生更多的横向生长。由式(14)和(15)可知，

参考文献(References):

[1] 文桃, 曹亚鹏, 应赛. 多次冻融循环下硫酸盐渍土盐-冻胀特性试验研究[J]. 中外公路, 2018, 38(2): 57-62. (WEN Tao, CAO Yapeng, YING Sai. Experiment study on the salt-frost heave of sulfate saline soil under freezing and thawing cycles[J]. Journal of

- China and Foreign Highway, 2018, 38 (2): 57 - 62.(in Chinese)
- [2] 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): 1 758 - 1 773.
- [3] DERLUYN H, MOONEN P, CARMELIET J. Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2014, 63: 242 - 255.
- [4] 王菊琳, 张屹东, 吴玉清, 等. 盐对比对壁画酥碱病害产生和发展速率的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 1 - 7.(WANG Julin, ZHANG Yidong, WU Yuqing, et al. Influence of salt/water ratio on emergence and developing rate of mural disruption[J]. Surface Technology, 2017, 46(2): 1 - 7.(in Chinese))
- [5] ESPINOSA R M, FRANKE L, DECKELMANN G. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1 350 - 1 367.
- [6] DESARNAUD J, FRANÇOIS B, SHAHIDZADEH-BONN N. Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling[J]. Journal of Applied Mechanics, 2013, 80(2): 911.
- [7] SCHERER G W. Crystallization in pores[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(8): 1 347 - 1 358.
- [8] SCHERER G W. Stress from crystallization of salt[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9): 1 613 - 1 624.
- [9] BECKER G F, DAY A L. Note on the linear force of growing crystals[J]. The Journal of Geology, 1916, 24(4): 313 - 333.
- [10] TABER S. The growth of crystals under external pressure[J]. American Journal of Science, 1916, 41(246): 532 - 556.
- [11] LAI Y, WU D, ZHANG M. Crystallization deformation of a saline soil during freezing and thawing processes[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 120: 463 - 473.
- [12] CORRENS C W. Growth and dissolution of crystals under linear pressure[J]. Discussions of the Faraday Society, 1949, 5: 267 - 271.
- [13] EVERETT D H. The thermodynamics of frost damage to porous solids[J]. Transactions of Faraday Society, 1961, 57(5): 1 541 - 1 551.
- [14] 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.
- [15] STEIGER M. Crystal growth in porous materials—II: Influence of crystal size on the crystallization pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(3 - 4): 470 - 481.
- [16] WAN X, HU Q, LIAO M. Salt crystallization in cold sulfate saline soil[J]. Cold Regions Science and Technology, 2017, 137: 36 - 47.
- [17] KONIORCZYK M, GAWIN D. Modelling of salt crystallization in building materials with microstructure-Poromechanical approach[J]. Construction and Building Materials, 2012, 36: 860 - 873.
- [18] ESPINOSA R M, FRANKE L, DECKELMANN G. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(7): 1 350 - 1 367.
- [19] MULLIN J W. Crystallization[M]. London: Butterworth/Heinemann, 1993: 1 - 600.
- [20] MUTAFTSHIEV B. Nucleation theory[M]. Amsterdam: Elsevier, 1993: 189 - 247.
- [21] GEORGE W S. Stress from crystallization of salt[J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(9): 1 613 - 1 624.
- [22] 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): 1 758 - 1 773.
- [23] KONIORCZYK M. Modelling the phase change of salt dissolved in pore water — Equilibrium and non-equilibrium approach[J]. Construction and Building Materials, 2010, 24(7): 1 119 - 1 128.
- [24] DERLUYN H. Salt transport and crystallization in porous limestone: Neutron-X-ray imaging and poromechanical modeling[Ph. D. Thesis][D]. Brussels: Katholieke Universiteit Leuven, 2012.
- [25] 赵天宇. 内陆寒旱区硫酸盐渍土盐胀特性试验研究[博士学位论文][D]. 兰州: 兰州大学, 2012.(ZHAO Tianyu. Experimental study on salt heaving properties of inland sulphate saline soil in cold and arid regions[Ph. D. Thesis][D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012.(in Chinese))
- [26] 高江平, 吴家惠. 硫酸盐渍土盐胀特性的单因素影响规律研究[J]. 岩土工程学报, 1997, 19(1): 39 - 44.(GAO Jiangping, WU Jiahui. Study on laws of the single factor effect upon heaving properties of the sulphated salty soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 1997, 19(1): 39 - 44.(in Chinese))
- [27] 杨保存. 南疆盐渍土路基盐冻胀变形特性研究[硕士学位论文][D]. 重庆: 重庆大学, 2008.(YANG Baocun. Study on salt-frost heave deformation characteristics of saline soil subgrade in southern Xinjiang[M. S. Thesis][D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.(in Chinese))
- [28] WU Q, ZHU Y. Experimental studies on salt expansion for coarse grain soil under constant temperature[J]. Cold Regions Science and Technology, 2002, 34(2): 59 - 65.