

温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用混凝土孔结构分形特征演化规律

张少辉^{1,2}, 王 艳^{1,3}, 郭冰冰^{2,3}, 吕 瑶², 牛荻涛^{2,3}(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学土木工程学院, 西安 710055;
3. 绿色建筑全国重点实验室, 西安 710055)

摘 要:高地热环境隧道衬砌混凝土耐久性劣化是混凝土内部温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用的结果。设计了耦合作用室内模拟制度与装置, 采用分区分形维数研究了耦合作用孔表面粗糙度、孔结构复杂性及孔曲折度, 分析了分形维数对混凝土整体强度与损伤层平均抗压强度的影响权重与关系。结果表明: 耦合作用混凝土整体抗压强度比单因素作用下下降 22.5%~30.0%。随温度场从 40 °C 升高到 80 °C, 耦合作用混凝土中凝胶孔(<10 nm)占比下降 43.17%, 毛细孔(100~1 000 nm)占比增加 573.10%。过渡孔(10~100 nm)表面变得更为粗糙, 凝胶孔与过渡孔空间结构比毛细孔和大孔(≥1 000 nm)更加复杂, 凝胶孔、过渡孔、毛细孔曲折度增加但大孔曲折度下降。过渡孔与大孔表面粗糙度、凝胶孔结构复杂性对损伤层混凝土平均抗压强度影响最为显著。大孔、毛细孔与过渡孔的孔体积分形维数与整体混凝土抗压强度呈负线性相关, 毛细孔、过渡孔与凝胶孔的 D_s 对整体混凝土抗压强度影响存在极值。

关键词:高地热环境; 衬砌混凝土; 温度场作用; 硫酸盐侵蚀; 耦合作用; 分形

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0474-11

网络出版时间: 2023-12-04



随着中国“一带一路”战略的推进, 西南、西北地区超长大埋深隧道逐年增多。这些地区处于亚欧板块与印度板块交界处, 地层断裂带分布较集中, 易将地壳深部热量传递至地表浅层, 使地下水温升高^[1], 隧道穿越这种不良地质时会遭遇高地热危害。如川藏铁路桑珠岭隧道岩壁最高温度为 69.2 °C^[2], 大瑞铁路高黎贡山隧道在修建过程中也遇到高地热危害^[3]。此外高温地下水中还含有多种盐, 其中对衬砌混凝土耐久性影响较大的 SO_4^{2-} 含量高达 25 772 mg/L^[4]。衬砌混凝土在这种特殊环境长期服役过程中, 会遭受高温地下水与硫酸盐侵蚀的耦合作用, 性能急剧下降, 威胁隧道行车安全。

高地热环境中隧道衬砌结构一侧与高温岩壁接触, 一侧是隧道常温通车区, 衬砌混凝土内部会形成温度场。常温环境下硫酸盐侵蚀混凝土是 SO_4^{2-} “浓度梯度”作用引起的。但高地热环境衬砌混凝土会受到高温含盐地下水的“浓度梯度”与“温度场梯度”双重作

用, 耐久性劣化是温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用的结果。耦合作用下温度场的存在加速了外界 SO_4^{2-} 向混凝土内部扩散, 加快了侵蚀化学反应与损伤程度, 使得高地热环境硫酸盐侵蚀劣化机理不同于常温环境。

因高地热环境是近些年在修建拉日、川藏、大瑞铁路等遇到的一种特殊地质条件, 所以关于高地热环境下硫酸盐侵蚀衬砌混凝土的研究还处于起步阶段。何苗苗^[5]借鉴常温环境硫酸盐侵蚀混凝土浸泡试验制度, 提出了采用 50 °C 与 80 °C 的热 SO_4^{2-} 溶液半浸泡、交替浸泡、全浸泡室内加速试验方法, 研究了高热硫酸盐溶液侵蚀混凝土的外观形貌、力学性能、侵蚀产物含量变化规律。高尚^[6]采用了与何苗苗相同的试验方法, 研究了高热硫酸盐溶液侵蚀混凝土的电通量变化, 结果表明, 温度是影响混凝土电通量的主要因素。Xia 等^[7]也采用热硫酸盐溶液浸泡方式研究了 40 °C 作用下硫酸盐侵蚀水泥基材料外观形貌、质量、抗压强度和孔结构变化。

收稿日期: 2023-06-10。 修订日期: 2023-07-16。

基金项目: 国家优秀青年科学基金(52222806); 陕西省杰出青年科学基金(2022JC-20); 国家自然科学基金(52078413); 西安建筑科技大学优秀博士学位论文培育基金((2021XYBPY004)。

第一作者: 张少辉(1994—), 男, 博士, 准聘副教授。

通信作者: 王 艳(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-10. Revised date: 2023-07-16.

First author: ZHANG Shaohui (1994—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhangshaohui@xauat.edu.cn

Correspondent author: WANG Yan (1982—), female, Ph. D., Professor.

E-mail: wangyanwjx@126.com

采用热硫酸盐溶液浸泡方法模拟高地热环境硫酸盐侵蚀, 虽然可以实现高温的加速作用, 但该方法无法模拟出温度场作用。且热硫酸盐溶液浸泡方法下混凝土角部会受到双向高温作用, 造成角部劣化更为严重。何苗苗^[5]研究发现 80 ℃硫酸盐溶液浸泡下混凝土角部混凝土损伤情况更为严重。因此, 采用热硫酸盐溶液浸泡方法的科学性与合理性还值得商榷。此外, 混凝土孔结构特征是影响硫酸盐侵蚀的关键^[8]。现有硫酸盐侵蚀混凝土孔结构研究更多是采用孔径分布与其对应的孔含量这一指标^[9], 不能完全反映硫酸盐侵蚀机理。分形理论已被证明可以定量表征水泥基材料孔结构的复杂性和不规则性, 还可以将水泥基材料的孔结构特征与宏观性能联系起来^[10]。

针对隧道修建过程遇到的高地热环境, 提出了一维温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用的耐久性模拟制度, 采用分区分形维数方法, 研究了 40、60、80 ℃温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用下衬砌混凝土孔径分布与占比、孔表面粗糙度、孔结构复杂程度、孔迂曲度变化规律。基于分层损伤理论分析了耦合作用下孔结构特征与损伤层平均抗压强度和整体混凝土强度的影响权重与关系。

1 实验

1.1 试验概况

针对高地热环境隧道特征, 设计了能实现温度场与 SO_4^{2-} 侵蚀耦合作用的耐久性模拟制度与装置, 如图 1 所示。采用含有 SO_4^{2-} 溶液的湿砂来模拟侵蚀环境, 将湿砂和加热系统同时置于试块顶部, 实现从上往下的单面侵蚀与一维温度场耦合作用。每隔 12 h 添加水保持湿砂的湿度恒定, 每 7 d 换 1 次湿砂保持盐浓度恒定, 并且湿砂上部用塑料薄膜密封覆盖以防止水分蒸发。试件高度为 100 mm, 湿砂厚度为 60 mm。温度传感器用来控制加热温度, 模拟高地热环境中的高温岩壁温度^[11-12], 模拟了岩壁温度分别为 40、60、80 ℃温度场的 3 种工况, 20 ℃作为对照组, SO_4^{2-} 溶液浓度设置为 25 000 mg/L, 砂的湿度控制在 60%^[13]。侵蚀 150 d 时 20~80 ℃温度场作用下混凝土试件内部竖向 20 mm 深度处 SO_4^{2-} 浓度与混凝土表面 SO_4^{2-} 浓度差分别为 1%、1.6%、2.4%和 2.3%。侵蚀 60、90、120、90 d 时, 40、60、80 ℃温度场作用下混凝土试件 20 mm 处温度与表面温度差分别为 1.69~2.75、1.92~3.84、2.83~5.31 ℃。侵蚀 30 d 时 40~80 ℃温度场作用下

20 mm 深度处混凝土中湿度已达 60%。

水泥为 P.O 42.5 海螺水泥, 粉煤灰为 II 级, 物理性能和化学成分见文献[11]。河砂细度模数为 2.7, 粗骨料为级配 5~25 mm 的碎石。减水剂为聚羧酸高效减水剂, 减水率为 25%, 掺量为胶凝材料质量的 0.7%。根据实际工程试验配合比为: 水泥为 320 kg/m³、粉煤灰为 80 kg/m³、水胶比为 0.38、砂石分别为 740 kg/m³ 和 1 108 kg/m³。脱模后将试件放置于养护箱内, 在对应养护温度下(养护温度分别为 40、60、80 ℃)养护至 28 d。到达养护龄期后, 将试件放置于图 1 中的侵蚀试验装置中进行耐久性试验, 侵蚀试验龄期为 60、90、120、150 d。到达侵蚀龄期后测试抗压强度与孔结构。孔结构试验使用 AutoPore 9620 高性能自动压汞孔压仪。

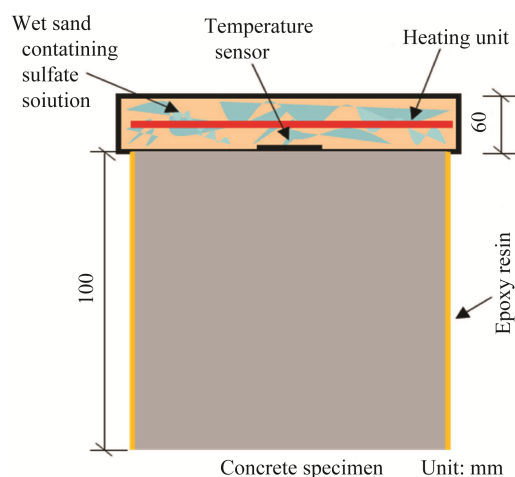


图 1 一维温度场与 SO_4^{2-} 单面侵蚀耦合作用高地热环境耐久性模拟试验装置

Fig. 1 Simulation test device for durability of high geothermal environment with coupling of one-dimensional temperature field and SO_4^{2-} unilateral attack

1.2 孔结构分形维数计算方法

孔表面分形维数(D_s)是表征孔表面粗糙度和不规则性的指标^[14], Zhang 和 Li 模型是广泛应用的一种计算方法^[15], 该方法是基于压汞过程中的能量守恒, 如式(1)。

$$dW = -PdV_i = \gamma \cos \theta dS \quad (1)$$

式中: W 为外界做功; P 为外部压力所做的功; V_i 为压入汞体积; γ 为汞的表面张力; θ 为固相和汞之间的接触角; S 为孔隙表面积。

通过上述关系可得第 n 阶段压汞压力(P)与孔隙表面积(S)之间关系为:

$$- \int_0^{(S_E)_n} \gamma \cos \theta dS_E = \int_0^{V_p} PdV \approx \sum_{i=1}^n P_i \Delta V_i \quad (2)$$

式中: S_E 为孔表面积; P_i 和 ΔV_i 分别是第 i 阶段汞压入时施加的压力和体积。

S 及对应孔体积(V)满足下式:

$$S^{1/D_s} \sim V^{1/3} \quad (3)$$

同时上式可写为:

$$(S_E)_n = k^{D_s} \delta_n^{2-D_s} V_n^{D_s} \quad (4)$$

式中: k 是与 S 和 V 相关的系数; V_n 和 r_n 是第 n 阶段汞压入时的累积孔体积和孔半径; δ_n 为测量半径等于或小于 r_n 的孔隙周长的标尺尺寸, $\delta_n = k_r \sqrt{(\pi r_n) \varepsilon}$, k_r 和 ε 为常数。

将式(4)代入式(1)可得到如下对数关系:

$$\ln \left(\left(\sum_{i=1}^n P_i \Delta V_i \right) / r_n^2 \right) = D_s \ln(V_n^{1/3} / r_n) + C \quad (5)$$

将 MIP 测试数据代入式(5)绘制双对数图^[16], 曲线的斜率即为 D_s ^[17]。

孔体积分形维数(D_v)是用来描述孔体积分布或孔结构复杂性的指标, Menger 海绵模型是应用较广泛的一种计算方法。其建模过程为: 以边长为 L 的正六面体为初始单元, 通过将每一面分成 m 个相等部分, 划分为 m 个小立方体单元。然后, 随机剔除边长为 L/m 的 n 个小立方体单元, 则剩下 $N_1 = m^3 - n$ 个小立方体。重复这一步骤则剩余的小立方体尺寸逐渐减小, 数量逐渐增多, 如图 2 所示^[8]。

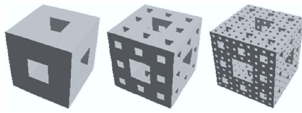


图 2 Menger 海绵迭代示意图^[8]

Fig. 2 Menger's sponge iteration diagram^[8]

在 k 次迭代之后, 剩余立方体的边长(l_k)和数量(N_k)为:

$$l_k = L/m^k \quad (6)$$

$$N_k = (m^3 - n)^k = N_1^k \quad (7)$$

m 和 N_1 是常量, 即 $\lg N_1 / \lg m$ 也是常量。假设 $D_v = \lg N_1 / \lg m$, 根据分形理论 D_v 为模型的分形维数。因此, 式(6)和式(7)可修改为:

$$N_k = (l_k/L)^{-D} \quad (8)$$

剩余立方体的体积(V_k)为:

$$V_k = l_k^3 \times N_k = l_k^{3-D} / L^{-D} \quad (9)$$

因为 L^{-D} 是一个常量, 所以公式(9)可以修改为:

$$V_k \propto l_k^{3-D} \quad (10)$$

则剩余立方体的孔体积(V_p)为:

$$V_p = L^3 - V_k \quad (11)$$

将式(11)代入式(10)并对公式 2 遍求导, 可得:

$$\lg(-dV_p/dl_k) \propto (2-D_v) \lg l_k \quad (12)$$

将 MIP 数据代入式(12)绘制 $\lg(-dV_p/dl_k)$ 和 $\lg l_k$ 的散点图, 二减曲线斜率即为 D_v ^[8]。

孔曲折分形维数(D_t)是用来描述孔隙结构迂曲程度的指标, 可以用 Yu 等^[18]提出的公式计算。

$$D_t = 1 + \frac{\ln \tau_{av}}{\ln(L_0 / \lambda_{av})} \quad (13)$$

式中: τ_{av} 为平均孔曲折度; λ_{av} 为平均孔直径。 τ_{av} 和 L_0/λ_{av} 按式(14)、式(15)^[18-19]和式(16)^[20]计算。

$$\tau_{av} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{1-\phi} + \sqrt{1-\phi} \frac{\sqrt{(\sqrt{1-\phi}-1)^2 + (1-\phi)/4}}{1-\sqrt{1-\phi}} \right] \quad (14)$$

$$\frac{L_0}{\lambda_{av}} = \frac{D_f - 1}{2\beta} \sqrt{\left(\frac{1-\phi}{\phi} \right) \left(\frac{\pi}{D_f(d-D_f)} \right)} \quad (15)$$

$$D_f = d - \frac{\ln \phi}{\ln \beta} \quad (16)$$

式中: ϕ 为孔隙率; β 为最小孔径与最大孔径的比值, $\beta = \lambda_{\min}/\lambda_{\max}$; d 是欧几里得维数, $d=3$ 。

传统 D_s 与 D_v 是采用 MIP 测得的整个孔径范围内的孔隙数据计算。但不同孔径范围内孔隙形状和空间分布不同, 其分形维数特征必然不同, 因此 D_s 和 D_v 是随孔径范围变化的参数^[16]。本研究采用课题组提出的修正分形维数计算方法^[16], 即根据不同孔径范围内孔隙的几何特征, 分别讨论不同孔径范围内的分形维数演变特征。

2 结果与讨论

2.1 耦合作用混凝土抗压强度演变规律

耦合作用下混凝土抗压强度及其变化率见图 3。40 °C 与 60 °C 温度场影响下硫酸盐侵蚀混凝土强度变化经历了 2 个阶段, 侵蚀早期增长与侵蚀后期下降。在早期增长期(60 d), 混凝土强度分别增加了 2.18% 和 6.98%, 均高于常温侵蚀。在下降期它们的强度下降幅度也超过常温侵蚀, 分别下降了 30.0% 和 23.6%。但在 80 °C 温度场影响下耦合作用混凝土强度随侵蚀龄期的增长而不断下降, 最高下降 22.5%。在侵蚀前期 SO_4^{2-} 侵蚀产物会填充混凝土中的孔隙, 40 °C 与 60 °C 温度场作用下侵蚀化学反应更加快速, 其早期强度增长率较常温较高。但 80 °C 温度场作用下混凝土表面温度更高, 其内部的初始损伤较大(对应于其未侵蚀的强度最低)^[11], 侵蚀产物的填充作用并不能抵消

内部的初始损伤, 因此 80 °C 混凝土早期强度未出现增长。随着侵蚀不断进行, 在温度场作用下 SO_4^{2-} 的传输速度及侵蚀化学反应较常温更为快速与剧烈, 因此 40~80 °C 温度场作用下混凝土后

期强度下降幅度较大。但温度过高也会导致混凝土内部水分蒸发速度较快, 硫酸盐侵蚀所需水分供给不足^[21], 所以 40 °C 温度场作用下 150 d 强度下降幅度最大。

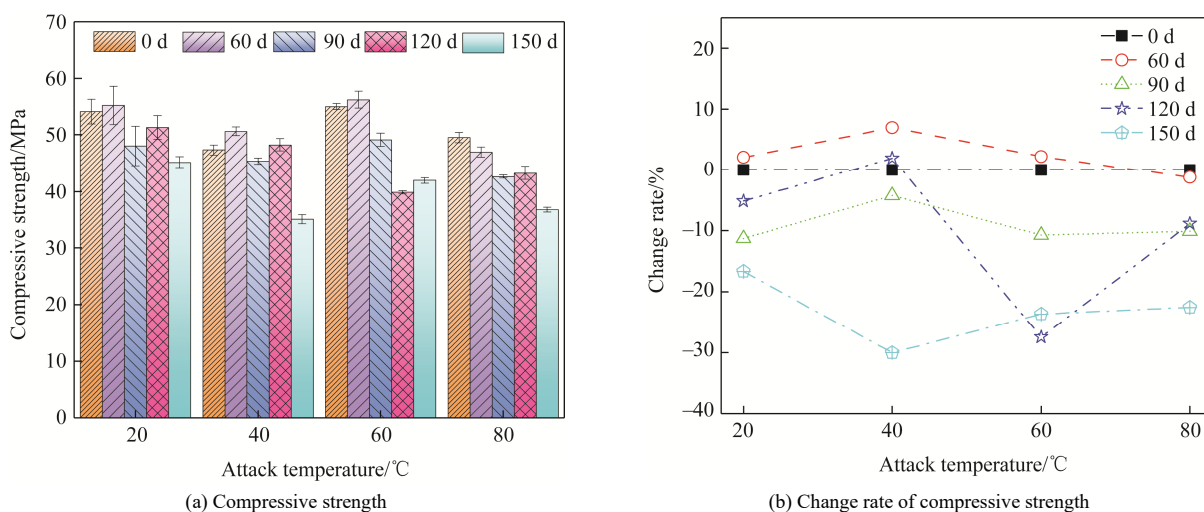


图 3 侵蚀温度场对抗压强度及其变化率影响规律

Fig. 3 Influence of attack temperature field on compressive strength and its changing rate

2.2 耦合作用混凝土孔径分布与占比

根据孔隙直径将混凝土中的孔结构分为大孔 ($\geq 1\ 000\ \text{nm}$)、毛细孔 ($100\sim 1\ 000\ \text{nm}$)、过渡孔 ($10\sim 100\ \text{nm}$) 和凝胶孔 ($< 10\ \text{nm}$)^[22]。耦合作用混凝土累积孔体积与孔径分布见图 4。相比于常温作用, 40~80 °C 温度场与 SO_4^{2-} 侵蚀耦合作用混凝土孔径分布曲线整体右移, 最可几孔径从 40 nm 增大到 183 nm。耦合作用下混凝土中大孔及过渡孔占主导, 分别占比 40.38%~46.72%和 31.09%~38.51%。

随温度场升高, SO_4^{2-} 侵蚀混凝土中凝胶孔与过渡孔占比下降了 0.087%~43.170%, 但同时毛细孔占比增大了 57.6%~573.1%。硫酸盐侵蚀产物钙矾石会填充混凝土孔隙, 在 $< 100\ \text{nm}$ 孔隙中形成的钙矾石会造成混凝土膨胀^[9,23], 较大孔隙中的大钙矾石晶体无法产生明显的膨胀。此外温度升高更会加剧侵蚀反应程度与影响钙矾石的形貌^[24], 因此耦合作用下混凝土中凝胶孔与过渡孔被填充占比下降的同时毛细孔占比显著增大。

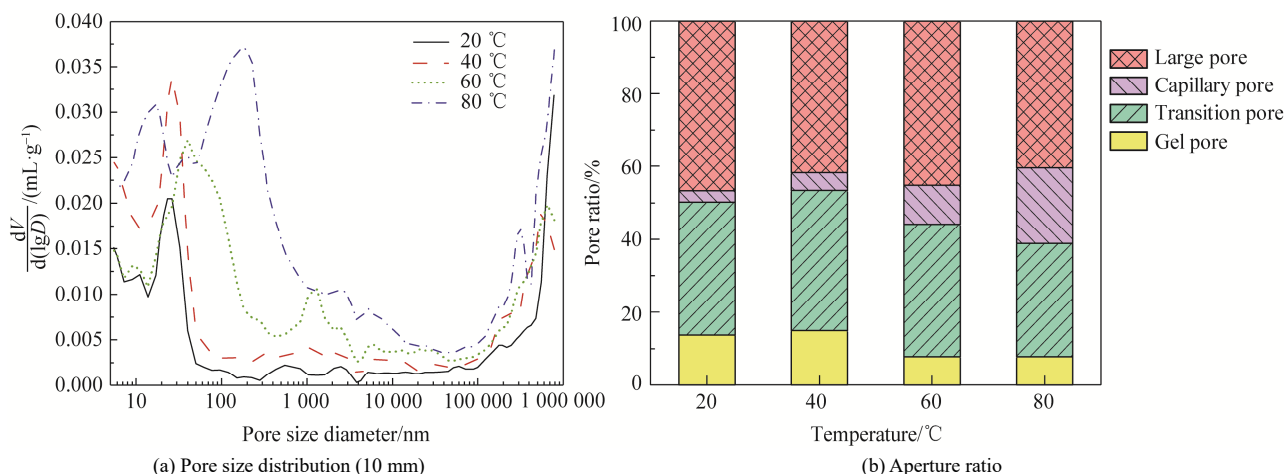


图 4 耦合作用温度场对混凝土孔径分布与占比影响

Fig. 4 Influence of temperature field on pore size distribution and proportion of concrete under coupling effect

分析了耦合作用下随侵蚀深度增加的孔径分布与占比变化规律, 见图 5。随侵蚀深度增加耦合作用下混凝土中最可几孔径变化不显著, 且依旧是过

渡孔与大孔占主导。6~20 mm 处凝胶孔与毛细孔含量比 2 mm 处降低了 22.08%~39.95%与 17.2%~33.0%, 过渡孔与大孔比 2 mm 处却增加了 1.22%~49.50%和

0.44%~29.60%。硫酸盐侵蚀作用下部分小孔会被侵蚀产物填充^[25]，当填充到一定程度后孔隙会破裂，

因此随侵蚀深度增加凝胶孔和毛细孔含量有所下降，大孔含量有所增加^[9]。

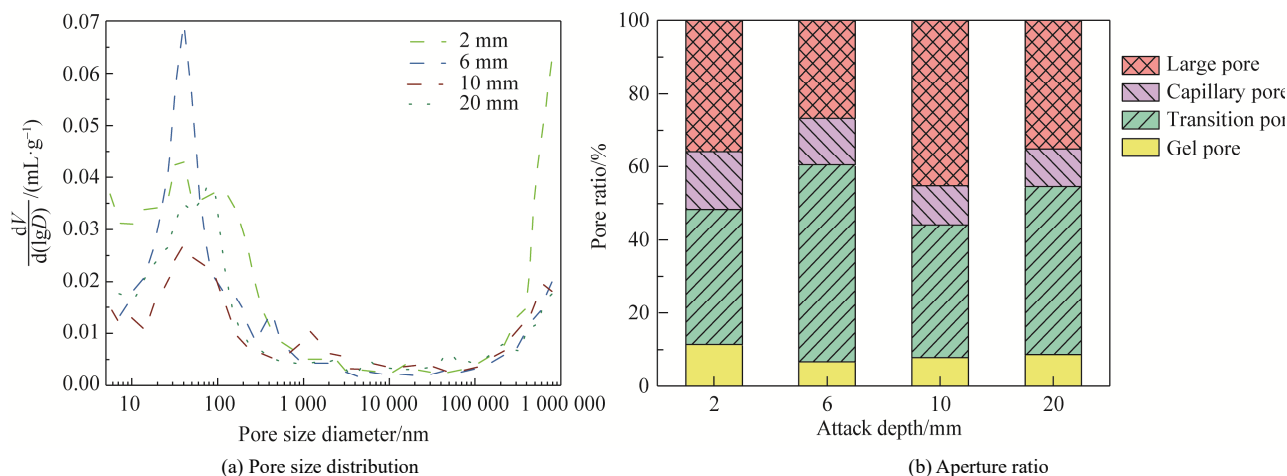


图5 耦合作用混凝土孔径分布与占比随侵蚀深度演变(60 °C 温度场)

Fig. 5 Evolution of pore size distribution and proportion of concrete with attack depth under coupling effect (60 °C temperature field)

2.3 耦合作用混凝土孔表面粗糙度

通过对比分形区域与划分的孔径分布，可以看出分形 A~D 区域对应混凝土中的凝胶孔、过渡孔、毛细孔和大孔，分区分形维数计算结果见表 1。混凝土 D_s 为 2~3 之间非整数，该值越大孔隙表面越粗糙，如图 7

所示。由表 1 可观察到，温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用下混凝土中过渡孔与毛细孔表面具有明显分形特征，而凝胶孔和大孔不具有分形特征。40~80 °C 温度场作用下混凝土过渡孔(10~100 nm)的 D_s 高于常温，且 60、80 °C 温度场作用更是大于 80 °C 温度场作用，这

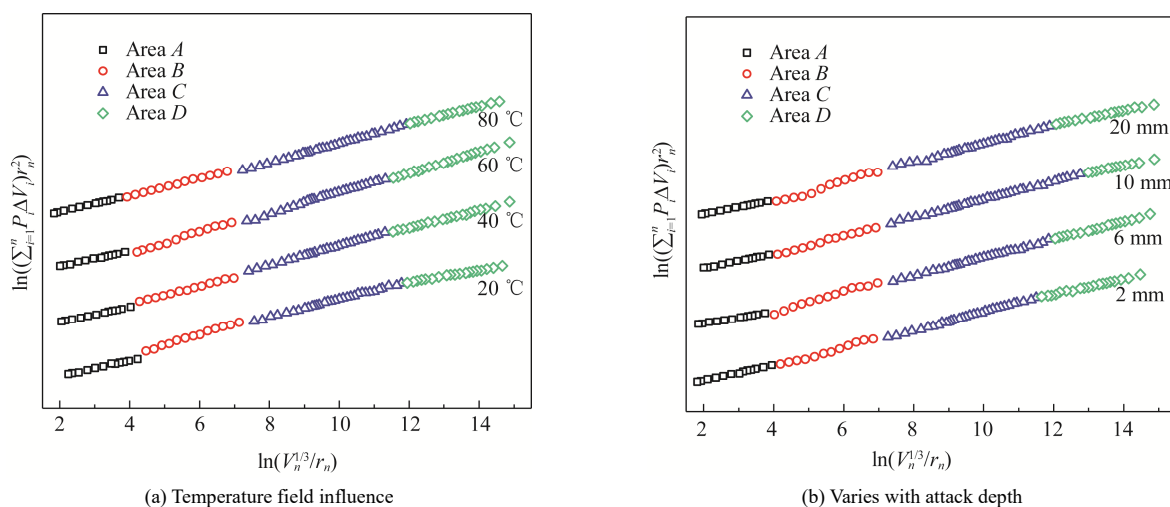


图6 耦合作用下温度场影响与随侵蚀深度混凝土的孔表面分形维数(D_s)

Fig. 6 Influence of temperature field and depth of concrete fractal dimension of pore surface (D_s) under coupling effect

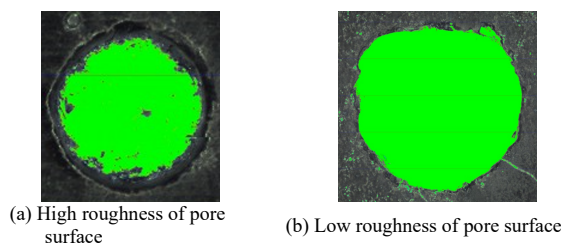


图7 混凝土中孔表面粗糙度对比^[8]

Fig. 7 Surface roughness comparison of pore in concrete^[8]

可能是因为高温加快了侵蚀产物钙矾石的形成^[26]，钙矾石附着在孔结构内壁，孔表面变得更加粗糙，如图 7a 所示。并且温度场越多，混凝土内温度越高、 SO_4^{2-} 含量越多，此外硫酸盐侵蚀在几十至 100 nm 的孔隙中产生膨胀^[23]，因此过渡孔表面变得更为复杂。随侵蚀深度增加，过渡孔 D_s 出现了先增大后降低的趋势，在 10 mm 处达到了最大。高地热环境硫酸盐是一维侵蚀，20 mm 处还未发生侵蚀，因此其 D_s 最小。

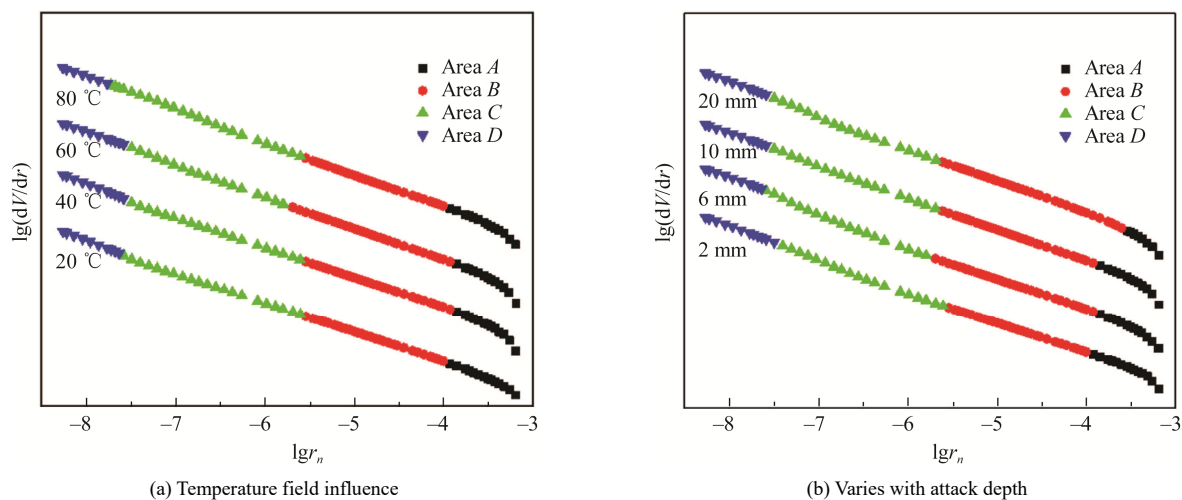
表 1 耦合作用 D_v 随温度场与深度变化规律Table 1 Variation of D_v with temperature field and depth under coupling effect

Influencing factor	Area A	R^2	Area B	R^2	Area C	R^2	Area D	R^2
20 °C (10 mm)	1.766 0	0.993 4	2.084 4	0.997 2	2.069 6	0.997 5	1.349 2	0.995 0
40 °C (10 mm)	1.687 3	0.997 5	2.137 4	0.996 7	2.253 5	0.999 3	1.995 8	0.996 5
60 °C (10 mm)	1.716 2	0.996 1	2.561 0	0.994 2	2.482 3	0.994 9	2.466 2	0.998 6
80 °C (10 mm)	1.884 2	0.999 1	2.239 8	0.998 2	2.248 3	0.999 3	1.933 0	0.999 4
2 mm (60 °C)	1.767 0	0.995 7	2.317 2	0.986 0	2.200 7	0.997 9	1.759 0	0.993 5
6 mm (60 °C)	1.299 3	0.995 3	2.435 1	0.990 8	2.076 6	0.996 9	1.981 5	0.994 8
10 mm (60 °C)	1.644 6	0.994 5	2.575 2	0.984 4	2.078 5	0.998 4	1.574 8	0.995 1
20 mm (60 °C)	1.596 9	0.999 3	2.227 2	0.995 1	2.121 2	0.995 3	1.591 2	0.995 7

2.4 耦合作用混凝土孔结构复杂性

将 MIP 数据代入式(12)并绘制双对数图,如图 8 所示。从图 8 可以看出, $\lg y \sim \lg x$ 曲线明显地分为 4 个分形区域。通过对比孔隙分类与孔体积分形区域,可以发现 A~D 区域对应凝胶孔、过渡孔、毛细孔和大孔, D_v 计算结果见表 2。温度场影响与随深度变化的 D_v 基本在 3.1~4.3 之间,表明凝胶孔、过渡孔、毛细孔以及大孔的孔体积具

有明显的分形特征,符合 Menger 海绵模型。耦合作用混凝土凝胶孔 D_v (区域 A)在 40、60、80 °C 温度场作用下高于 20 °C,且随深度增加凝胶孔 D_v 不断增大。过渡孔 D_v (区域 B)和毛细孔 D_v (区域 C)均随温度场升高逐渐上升,随深度增加先增大后降低,且 6~20 mm 深度处的 D_v 大于 2 mm。但对于大孔 D_v (区域 D),随温度场升高而不断下降,随深度增加大孔 D_v 变化不显著。

图 8 耦合作用温度场影响与随侵蚀深度衬砌混凝土孔体积分形维数(D_v)Fig. 8 Influence of temperature field and depth of concrete fractal dimension of pore volume (D_v) under coupling effect表 2 耦合作用下 D_v 随温度场与深度变化规律Table 2 Variation of D_v with temperature field and depth under coupling effect

Influencing factor	Area A	R^2	Area B	R^2	Area C	R^2	Area D	R^2
20 °C (10 mm)	3.500 7	0.984 1	3.275 4	0.999 9	3.073 4	0.999 4	3.260 1	0.999 4
40 °C (10 mm)	3.692 5	0.991 6	3.295 5	0.999 9	3.101 6	0.999 8	3.2743	0.9992
60 °C (10 mm)	3.817 1	0.986 9	3.332 7	0.999 9	3.204 8	0.998 8	3.126 9	0.999 8
80 °C (10 mm)	3.731 9	0.998 4	3.335 4	0.999 8	3.251 0	0.999 5	3.142 3	0.999 8
2 mm (60 °C)	3.336 5	0.996 1	3.165 8	0.999 9	3.242 7	0.997 4	3.190 0	0.999 8
6 mm (60 °C)	3.779 6	0.996 1	3.404 7	0.999 9	3.334 8	0.996 7	3.142 0	0.999 5
10 mm (60 °C)	3.827 5	0.985 1	3.332 5	0.9999	3.202 3	0.998 9	3.126 9	0.999 8
20 mm (60 °C)	3.445 7	0.983 9	3.183 3	0.998 6	3.249 6	0.995 4	3.162 7	0.999 7

2.5 耦合作用混凝土孔曲折度

与 D_s 和 D_v 在不同孔径范围内具有不同特性类似, D_t 在不同孔径范围内也具有不同特性。耦合作用混凝土凝胶孔、过渡孔、毛细孔和大孔的 D_t 见表 3。在区域 A [凝胶孔(<10 nm)], 耦合作用下凝胶孔 D_t 随温度场升高、深度增加而不断增大。对于区域 B [过渡孔(10~100 nm)], 温度场作用下过渡孔 D_t 低于 20 °C 作用, 但随深度增加变化不显著。在区域 C [毛细孔(100~1 000 nm)], 温度场升高、深度增加对毛细孔 D_t 影响不显著。对于区域 D [大孔(≥ 1 000 nm)], 随温度场升高大孔 D_t 不断下降, 但随深度增加大孔的 D_t 变化不显著。硫酸盐侵蚀产物钙矾石填充孔隙后, 孔隙形状会由圆形变为不规则形^[8], 造成孔隙曲折度增加, 如图 9 所示。

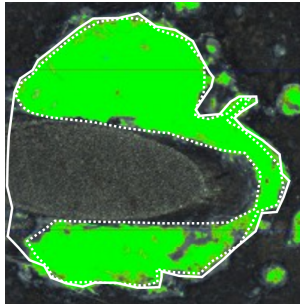


图9 孔隙被填充前后形状变化示意图^[8](白色实线框为孔隙未被填充时形状, 白色虚线框为孔隙被填充后形状)

Fig. 9 Schematic diagram of the shape change before and after the pore is filled^[8] (the white solid frame is the shape when the pore is not filled, and the white dotted frame is the pore filled)

表3 耦合作用 D_t 随温度场与深度变化规律

Table 3 Variation of D_t with temperature field and depth under coupling effect

Influencing factor	Area A	Area B	Area C	Area D
20 °C (10 mm)	1.832 5	1.799 3	1.977 8	1.349 7
40 °C (10 mm)	1.965 1	1.667 8	2.036 4	1.294 9
60 °C (10 mm)	1.819 0	1.721 4	2.057 4	1.203 4
80 °C (10 mm)	2.005 1	1.785 4	2.096 7	1.321 5
2 mm (60 °C)	1.982 5	1.695 1	2.115 8	1.298 4
6 mm (60 °C)	1.911 7	1.713 4	2.083 7	1.312 6
10 mm (60 °C)	2.014 9	1.752 4	2.075 9	1.295 4
20 mm (60 °C)	2.021 1	1.705 4	2.073 1	1.343 1

D_t is fractal dimension of pore bending.

2.6 温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用混凝土强度与孔隙分形维数关系

孔结构是影响混凝土力学性能的关键之一, 分形维数能反映孔结构优劣, 所以其也与混凝土强度

有一定关系^[27]。高地热环境温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用衬砌混凝土损伤是由表及里的一维损伤, 外层损伤最严重, 越往试块内部损伤越轻, 直至未损伤层。当耐久性损伤层厚度超过混凝土保护层厚度, 钢筋锈蚀速率会大幅增加, 衬砌结构承载性能劣化加快, 严重威胁隧道结构的安全性能。

为了分析混凝土损伤层孔隙结构与强度关系, 计算了耦合作用下混凝土损伤层平均抗压强度。将整体混凝土(f_{ct})考虑为损伤层(f_{cd})和未损伤(f_c), 且考虑两层间应变满足变形协调条件, 如图 10 所示。混凝土损伤层厚度(h_{dt})采用超声波平测法测试^[28], 无温度场(20 °C)、40、60 °C 与 80 °C 温度场耦合作用下损伤层厚度为 11.13、17.04、16.35 mm 与 16.94 mm。为了分析损伤层混凝土平均抗压强度与孔结构关系, 选取了损伤层附近的孔结构数据, 即 10 mm 处的孔隙分形维数。

根据上述考虑混凝土达到破坏荷载时满足:

$$f_{ct}A_t = f_cA_c + f_{cd}A_d \quad (17)$$

式中: A_t 、 A_c 、 A_d 分别为整体混凝土、未损伤层混凝土和损伤层混凝土的截面积。

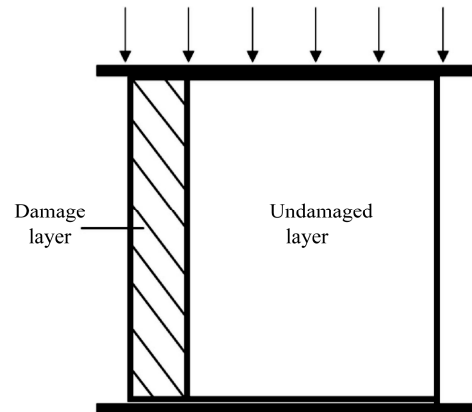


图10 高地热环境损伤混凝土截面分布示意图

Fig. 10 Schematic diagram of cross-section distribution of damaged concrete in high geothermal environment

根据式(17)可得到 f_{cd} 的计算公式为:

$$f_{cd} = (f_{ct}A_t - f_cA_c) / A_d \quad (18)$$

式中: A_t 为 10^4 mm²; $A_c = (100 * (100 - h_{dt}))^2$ mm²; $A_d = (100 * h_{dt} - 10^4 - A_c)$ mm²; f_{ct} 取侵蚀后测得的强度; f_c 取未侵蚀混凝土强度。

根据式(18)可计算出无温度场、40、60 °C 与 80 °C 温度场耦合作用下, 损伤层混凝土平均强度 f_{cd} , 分别为 21.3、14.9、21.5、15.6 MPa。采用灰色关联度分析法, 计算了大孔、毛细孔、过渡孔和凝胶孔的 D_s 、 D_v 与损伤层平均抗压强度之间的关联度与权重, 结果见表 4。

表 4 损伤层混凝土平均抗压强度与分形维数关联度与权重

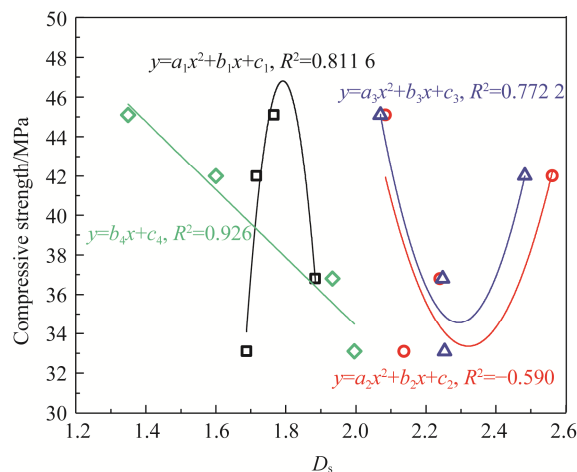
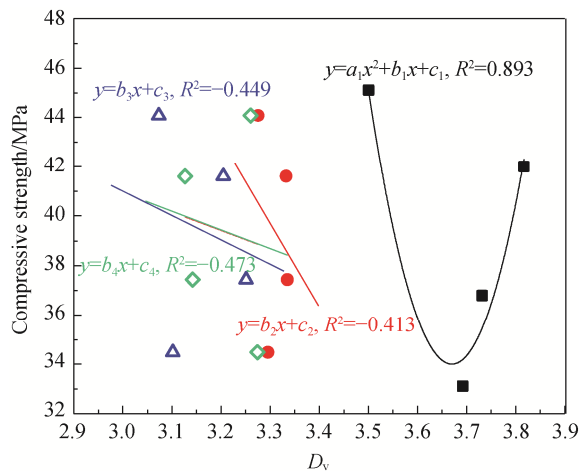
Temperature	Index	Pore surface fractal dimension D_s				Pore volume fractal dimension D_v			
		Gel pore	Transitional pore	Capillary pore	Large pore	Gel pore	Transitional pore	Capillary pore	Large pore
20 °C	Correlation degree	0.413	0.502	0.487	0.628	1.000	0.689	0.613	0.301
	Mass	0.203	0.247	0.240	0.309	0.384	0.265	0.235	0.116
40 °C	Correlation degree	0.341	0.662	0.46	0.685	1.000	0.762	0.649	0.333
	Mass	0.159	0.308	0.214	0.319	0.364	0.278	0.237	0.121
60 °C	Correlation degree	0.508	0.699	0.536	0.696	1.000	0.591	0.633	0.380
	Mass	0.208	0.287	0.220	0.285	0.384	0.227	0.243	0.146
80 °C	Correlation degree	0.514	0.945	0.777	1.000	1.000	0.724	0.472	0.729
	Mass	0.159	0.292	0.240	0.309	0.342	0.248	0.161	0.249

无温度场(20 °C)作用下大孔表面粗糙度对损伤层混凝土平均抗压强度影响最显著,过渡孔与毛细孔表面粗糙度对损伤层混凝土平均抗压强度影响接近,凝胶孔表面粗糙度影响最小。而对于 40~80 °C 温度场耦合作用,过渡孔表面粗糙度对损伤层混凝土平均抗压强度的影响与大孔表面粗糙度影响接近且最为显著,毛细孔表面粗糙度影响次之,凝胶孔表面粗糙度影响依旧为最小。而对于孔结构复杂性来说,40~80 °C 温度场耦合作用凝胶孔结构复杂性对强度影响最显著,过渡孔与毛细孔影响次之,大孔影响最小。

在明确 D_s 与 D_v 对损伤层混凝土平均抗压强度影响权重上,进一步分析了耦合作用大孔、毛细孔、过渡孔和凝胶孔的 D_s 与 D_v 与整体混凝土抗压强度的关系,如图 11 与图 12 所示。孔结构分区分形维数对整体混凝土强度的影响规律并不一致。大孔 D_s 与混凝土整体抗压强度相关性最高,两者之间呈负线性相关。大孔径孔隙对整体混凝土强度的影响显著高于小孔径孔隙^[29],大孔表面粗糙度增大,混凝土在受压力破坏过程中极易在大孔中产生应力集中,因此两者之间呈负线性相关。毛细孔、过渡孔与凝胶孔的 D_s 对整体混凝土抗压强度的影响均存在极值,不同的是整体混凝土抗压强度随凝胶孔的 D_s 增大先上升后下降,而随毛细孔、过渡孔的 D_s 增大先下降后上升,且凝胶孔的 D_s 相关性系数大于毛细孔与过渡孔。以往研究表明,采用 MIP 整个孔隙数据计算的整体 D_s 与混凝土力学性能之间存在正相关或负相关关系^[10],并没有发现两者之间存在极值情况。

但对于 D_v 来说,大孔、毛细孔、过渡孔 D_v 均与整体混凝土抗压强度呈负线性相关,三者的相关性系数处于 0.413~0.473 之间。高地热环境硫酸盐侵

蚀产生的膨胀损伤,会导致衬砌混凝土孔结构变粗和复杂化。但凝胶孔的 D_v 对整体抗压强度的影响与 D_s 对抗压强度的影响正好相反,即整体混凝土抗压强度随凝胶孔的 D_v 增大先下降后上升。

图 11 D_s 与整体抗压强度关系Fig. 11 Relationship between D_s and overall compressive strength after sulfate attack图 12 D_v 与整体抗压强度关系Fig. 12 Relationship between D_v and overall compressive strength after sulfate attack

3 结论

1) 40 °C 与 60 °C 温度场与硫酸盐侵蚀耦合作用下混凝土抗压强度变化分为早期增长与随后下降,耦合作用比单因素作用抗压强度下降了 30.0% 和 23.6%。80 °C 温度场耦合作用抗压强度不断下降,最高下降 22.5%。因为 40~80 °C 温度场加速了侵蚀化学反应,80 °C 温度场下混凝土初始损伤较大。

2) 温度场升高耦合作用混凝土最可几孔径与孔径分布随之增大,混凝土中大孔与过渡孔占主导,为 40.38%~46.72% 和 31.09%~38.51%。60 °C 温度场耦合作用下随侵蚀深度增加,凝胶孔、毛细孔含量有所下降,大孔含量却有所增加。

3) 耦合作用混凝土过渡孔与毛细孔表面具有明显分形特征,而凝胶孔和大孔的孔表面不具有分形特征。混凝土凝胶孔、过渡孔、毛细孔以及大孔的孔体积均具有明显分形特征,符合 Menger 海绵模型。耦合作用下凝胶孔、过渡孔和毛细孔的 D_v 均高于单因素作用。孔曲折度在不同孔径范围内也具有分形特性,凝胶孔的 D_t 随温度场升高而不断增大,大孔的 D_t 却随温度场升高不断下降,但过渡孔、毛细孔与大孔的 D_t 随深度变化不显著。

4) 耦合作用过渡孔与大孔表面粗糙度对损伤层混凝土平均抗压强度的影响接近且最为显著,凝胶孔表面粗糙度影响最小。相反凝胶孔结构复杂性对损伤层混凝土平均抗压强度影响却最显著。孔结构分形维数对整体混凝土强度影响规律并不一致,大孔的 D_s 与整体混凝土抗压强度之间呈负线性相关且相关性最高,但毛细孔、过渡孔与凝胶孔的 D_s 对整体混凝土抗压强度的影响均存在极值,这与以往的研究有所不同。对于 D_v 来说,大孔、毛细孔、过渡孔 D_v 均与整体混凝土抗压强度呈负线性相关。

参考文献:

- [1] ZHANG D L, SUN Z Y, FANG Q. Scientific problems and research proposals for Sichuan-Tibet railway tunnel construction[J]. Undergr Space, 2022, 7(3): 419–439.
- [2] 马辉, 高明忠. 基于系统工程方法论的川藏铁路隧道工程建设管理探讨[J]. 现代隧道技术, 2020, 57(3): 1–8.
MA Hui, GAO Mingzhong. Mod Tunn Technol, 2020, 57(3): 1–8.
- [3] 吴国斌, 刘伟, 舒鸿燚, 等. 滇西地区铁路工程主要工程地质问题[J]. 工程地质学报, 2019, 27(增刊 1): 513–518.
Wu G, Liu W, Shu H, et al. J Eng Geol, 2019, 27(S1): 513–518.
- [4] 孙恺. 西宁盆地地下水循环机制与资源评价[D]. 西安: 西北大学, 2015.
SUN Kai. Circulation mechanism and resource evaluation of underground hot water in Xining Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2015.
- [5] 何苗苗. 高热硫酸盐液对混凝土力学性能的影响[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
HE Miaomiao. Effect of high-temperature sulfate solution on mechanical properties of concrete[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [6] 高尚. 高热硫酸盐对混凝土耐久性的影响研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
GAO Shang. Study on the influence of high temperature sulfate on the durability of concrete[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [7] XIA J Y, ZHOU X J, ZHAO L L, et al. Accelerated sulfate corrosion of limestone powder cement-based materials in a high geothermal environment by electrical pulse[J]. Constr Build Mater, 2023, 369: 130561.
- [8] WANG Y, ZHANG S H, NIU D T, et al. Quantitative evaluation of the characteristics of air voids and their relationship with the permeability and salt freeze-thaw resistance of hybrid steel-polypropylene fiber-reinforced concrete composites[J]. Cem Concr Compos, 2022, 125: 104292.
- [9] MÜLLAUER W, BEDDOE R E, HEINZ D. Sulfate attack expansion mechanisms[J]. Cem Concr Res, 2013, 52: 208–215.
- [10] WANG L, ZENG X M, YANG H M, et al. Investigation and application of fractal theory in cement-based materials: a review[J]. Fractal Fract, 2021, 5(4): 247.
- [11] NIU D T, ZHANG S H, WANG Y, et al. Effect of temperature on the strength, hydration products and microstructure of shotcrete blended with supplementary cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2020, 264: 120234.
- [12] ZHANG S H, WANG Y, TONG Y P, et al. Flexural toughness characteristics of basalt fiber reinforced shotcrete composites in high geothermal environment[J]. Constr Build Mater, 2021, 298: 123893.
- [13] WANG M N, HU Y P, WANG Q L, et al. A study on strength characteristics of concrete under variable temperature curing conditions in ultra-high geothermal tunnels[J]. Constr Build Mater, 2019, 229: 116989.
- [14] WINSLOW D N. The fractal nature of the surface of cement paste[J]. Cem Concr Res, 1985, 15(5): 817–824.
- [15] ZHANG B Q, LI S F. Determination of the surface fractal dimension for porous media by mercury porosimetry[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(4): 1383–1386.
- [16] LI D, NIU D T, FU Q, et al. Fractal characteristics of pore structure of hybrid Basalt-Polypropylene fibre-reinforced concrete[J]. Cem Concr Compos, 2020, 109: 103555.
- [17] ZHANG B Q, LIU W, LIU X F. Scale-dependent nature of the surface fractal dimension for bi- and multi-disperse porous solids by mercury porosimetry[J]. Appl Surf Sci, 2006, 253(3): 1349–1355.
- [18] YU B M, LI J H. A geometry model for tortuosity of flow path in porous media[J]. Chin Phys Lett, 2004, 21(8): 1569–1571.
- [19] XU P, YU B M. Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry[J]. Adv Water Resour, 2008, 31(1): 74–81.
- [20] YU B M, LI J H. Some fractal characters of porous media[J]. Fractals, 2001, 9(3): 365–372.
- [21] 刘赞群, 李湘宁, 邓德华, 等. 硫酸铝盐水泥与硅酸盐水泥净浆水分蒸发区硫酸盐破坏对比[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1173–1177.
LIU Zhanqun, LI Xiangning, DENG Dehua, et al. J Chin Ceram Soc,

- 2016, 44(8): 1173–1177.
- [22] JIN S S, ZHANG J X, HAN S. Fractal analysis of relation between strength and pore structure of hardened mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 135: 1–7.
- [23] YU C, SUN W, SCRIVENER K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 43: 105–111.
- [24] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1569–1581.
QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(11): 1569–1581.
- [25] GOSPODINOV P N, KAZANDJIEV R F, PARTALIN T A, et al. Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(10): 1591–1596.
- [26] 张文生, 张金山, 叶家元, 等. 合成条件对钙矾石形貌的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(5): 631–638.
ZHANG Wensheng, ZHANG Jinshan, YE Jiayuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(5): 631–638.
- [27] CEFIS N, COMI C. Chemo-mechanical modelling of the external sulfate attack in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 93: 57–70.
- [28] 姜磊, 牛荻涛. 不同种类硫酸盐溶液侵蚀下混凝土损伤研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(1): 51–56.
JIANG Lei, NIU Ditao. *Bull Chin Ceram Soc*, 2017, 36(1): 51–56.
- [29] 朱洪波, 闫美珠, 李晨, 等. 图像分析宏观孔隙率对混凝土抗压强度的影响[J]. *建筑材料学报*, 2015, 18(2): 275–280.
ZHU Hongbo, YAN Meizhu, LI Chen, et al. *J Build Mater*, 2015, 18(2): 275–280.

Evolution of Fractal Characteristics of Concrete Pore Structure Under Coupling Effect of Temperature Field and Sulphate Attack

ZHANG Shaohui^{1,2}, WANG Yan^{1,3}, GUO Bingbing^{2,3}, LV Yao², NIU Ditao^{2,3}

(1. School of materials science and engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of civil engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

3. State Key Laboratory of Green Building, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction During the long-term service of the tunnel in high-geothermal environment, one side of the lining structure is in contact with the high-temperature rock wall, and another side is the normal temperature opening area of the tunnel. The temperature field is formed inside the lining concrete. The durability deterioration of lining concrete is the result of the coupling effect of temperature field and sulfate attack. The existence of temperature field under the coupling effect accelerates the diffusion of SO_4^{2-} from the outside to the inside of concrete as well as the chemical reaction and damage degree of attack. The deterioration mechanism of sulfate attack in high-geothermal environment is different from that in normal temperature environment. However, an indoor simulation test in high-geothermal environment adopts a hot sulfate solution soaking method. Although this method can achieve the acceleration of high temperature, it cannot simulate the effect of temperature field. The concrete corner is subjected to two-way high temperature under the method of hot sulfate solution immersion, resulting in more serious corner deterioration. Therefore, the scientific basis and rationality of the hot sulfate solution soaking method are still debatable. In addition, the pore structure characteristics of concrete are a key to affecting sulfate attack. The existing research on the pore structure of sulfate attack concrete mostly adopts the index of pore size distribution and its corresponding pore content, which cannot fully reflect the mechanism of sulfate attack. Fractal theory is proved to quantitatively characterize the complexity and irregularity of the pore structure of cement-based materials, and can also link the pore structure characteristics of cement-based materials with macroscopic properties. Therefore, this paper proposed a durability simulation system for the coupling of one-dimensional temperature field and sulfate attack. A fractal dimension method was used to investigate the pore structure characteristics of lining concrete under the coupling of temperature field and sulfate attack. Based on the layered damage theory, the relationship between the pore structure characteristics and the average compressive strength of the damaged layer, and the overall concrete strength under the coupling effect were analyzed.

Methods A Portland cement 42.5 (GB175—007 standard) and a fly ash with grade II (GB/T 1596—2017 standard) were used. The fineness modulus of the river sand was 2.7, and the coarse aggregate was gravel with a gradation of 5–25 mm. A water reducing agent was polycarboxylate as a superplasticizer, and the water reducing rate was 25%. According to the actual engineering test, a mix ratio is cement of 320 kg/m^3 , fly ash of 80 kg/m^3 , water-binder ratio of 0.38, as well as sand and gravel of 740 kg/m^3 and $1\,108 \text{ kg/m}^3$. After de-moulding, the specimens were placed and cured in a curing box for 28 d at different curing temperatures (*i.e.*, 40, 60 °C and 80 °C, respectively). After reaching the curing age, the durability test of specimens was carried out in a self-designed high geothermal environment attack test device. The wet sand containing SO_4^{2-} solution was used to simulate the attack environment. The wet sand and heating system were placed on the top of the test block. The coupling effect of single-sided attack and one-dimensional temperature field from top to bottom was realized. Water was added every 12 h to keep the humidity of the wet sand constant. The wet sand changed every 7 d to keep the salt concentration constant. The upper part of the wet sand was sealed with a plastic film to prevent water evaporation.

Results and discussion The change of compressive strength of concrete under the coupling effect of temperature field at 40 °C and 60 °C and sulfate attack are divided into the early growth and the subsequent decline. The coupling effect is 30.0% and 23.6% lower than that of single factor. However, the compressive strength of the coupling effect of temperature field at 80 °C decreases with a maximum decrease of 22.5%. The temperature field at 40–80 °C accelerates the attack chemical reaction, but a greater initial damage of concrete under the temperature field at 80 °C occurs. The most probable pore size and pore size distribution of concrete increase with the increase of temperature field. The large pores and transition pores in concrete are dominant, which are 40.38%–46.72 % and 31.09%–38.51%. Under the coupling effect of temperature field at 60 °C, the content of gel pores and capillary pores decreases, while the content of macropores increases with the increase of attack depth. The surface of transition pores and capillary pores of concrete under coupling action has fractal characteristics, while the surface of gel pores and macropores does not have fractal characteristics. The pore tortuosity also has fractal characteristics in different pore size ranges. The D_t of gel pores increases with the increase of temperature field. The D_t of macropores decreases with the increase of temperature field, but the D_t of transition pores, capillary pores and macropores does not change with the depth. The influence of the surface roughness of the transition pore and the large pore on the average compressive strength of the damaged layer concrete is dominant. The surface roughness of the gel pore has a less influence. On the contrary, the complexity of gel pore structure has a dominant effect on the average compressive strength of damaged layer concrete. The influence of fractal dimension of pore structure on the strength of integral concrete is not consistent. There is a negative linear correlation between D_s of macropores and the compressive strength of integral concrete. However, the influence of D_s of capillary pores, transition pores and gel pores on the compressive strength of integral concrete is dominant, which is different from the results of previous studies. However, the D_v of macropores, capillary pores and transition pores is negatively linearly correlated with the compressive strength of the whole concrete.

Conclusions The overall compressive strength of concrete under the coupling effect of temperature field at 40–80 °C was 22.5%–30.0% lower than that of single factor. The proportion of gel pores in concrete was decreased by 43.17%, and the capillary pores were increased by 573.10% as the temperature field was increased from 40 °C to 80 °C. The surface of transition pore became more rougher, and the spatial structure of gel pore and transition pore was more complex than that of capillary pore and macropore under the coupling action. The tortuosity of gel pore, transition pore, and capillary pore increased but the macropore decreased. The surface roughness of transition pores and macropores, and the structure complexity of gel pore had a dominant influence on the concrete damaged layer average compressive strength. There was a negative linear correlation between the fractal dimension of pore volume of macropores/capillary pores/transition pores and the overall concrete compressive strength.

Keywords high geothermal environment; lining concrete; temperature field effect; sulfate attack; coupling effect; fractal