

受限钠盐水溶液孔外结晶现象*

于同旭¹⁾ 张文彬²⁾ 纪爱玲¹⁾ 王强^{1)†}

1)(中国科学院物理研究所, 凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院力学研究所, 高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190)

(2015年12月8日收到; 2016年1月6日收到修改稿)

多孔材料内含盐水溶液中离子的析出结晶是造成多孔结构破坏的重要因素, 因此在建筑保护和地貌学研究中受到了极大关注. 现有研究主要集中于微孔介质中盐的孔内结晶行为. 本文对比研究了限制于纳孔硅胶颗粒孔隙内的 NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ 三种盐溶液在蒸发过程中盐的孔外结晶行为. 利用扫描电子显微镜对所形成晶体的形貌进行了表征. 实验结果表明: 1) 随孔径从 2 nm 增加至 15 nm, NaCl 和 NaNO₃ 在硅胶颗粒表面的结晶由晶粒转变为晶须形态, 而 Na₂SO₄ 则由晶须转变为晶粒形态; 2) NaCl 和 NaNO₃ 晶须的生长主要沿垂直于颗粒表面的方向, 而 Na₂SO₄ 晶须则在硅胶颗粒表面斜向生长, 后一种生长方式对硅胶颗粒产生横向的应力, 从而对孔结构具有更强的破坏作用; 3) NaNO₃ 的细长晶须所具有的分支和珠链结构表明其在结晶过程中发生了 Plateau-Rayleigh 失稳.

关键词: 孔外结晶, 钠盐, 受限水溶液, 盐风化**PACS:** 92.70.Iv, 81.10.Dn, 87.15.nt**DOI:** 10.7498/aps.65.089201

1 引言

多孔结构在自然界以及人类环境中普遍存在, 如岩石、土壤以及各类建筑用材料等, 其中发生的各种气相、液相流质的交换和输运会表现出非同寻常的特性, 因而受到了人们广泛的关注. 在降雨、渗流等外部环境条件下, 一些盐溶液会通过毛细作用进入到这些多孔材料的孔隙中, 当经历温度、湿度等条件的变化时, 溶液中的离子可能达到饱和析出结晶, 而结晶会使得多孔结构做出一定的力学响应. 当结晶对多孔材料产生的应力作用超出材料的屈服强度时, 材料会发生变形甚至断裂, 这类现象在各种地质构成和建筑用料中出现得较为普遍, 地貌学和建筑学上将其称之为盐风化 (salt weathering)^[1,2]. 一方面, 盐风化是构成某些地貌成因的重要组成部分; 另一方面, 它也会对人类居

住生存环境 (如各类建筑物、工程结构) 造成一定的破坏作用, 这种作用往往要经过长时间的缓慢积累, 可能不易察觉. 特别是对于一些历史文化遗产, 盐风化造成的损失往往是不可逆且无法弥补的. 盐风化本身是一种正常的环境现象, 但是随着城市化进程的加快, 环境污染的程度也日趋严重, 环境中污染物浓度不断增加, 污染物 (主要包括硫氧化物和氮氧化物) 直接或者通过化学反应形成盐类在固体结构中沉积, 这使得盐风化现象出现得更为频繁和显著. 基于以上原因, 过去一直是地貌学家研究对象的盐风化现象, 如今也逐渐为考古学家、建筑学家和环境学家等更广泛的研究群体所关注.

在盐风化现象中, 根据盐溶液析出结晶的位置不同, 结晶行为分为孔外结晶 (efflorescence) 和孔内结晶 (subflorescence)^[2]. 盐溶液在孔内析出结晶过程中, 会对多孔结构的孔壁造成径向的应力, 造

* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: 1731300500030)、国家自然科学基金 (批准号: 11290161, 51172272, 10904165) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qwang@aphy.iphy.ac.cn

成多孔材料的破坏. 文献[3—7]对于盐溶液的析出结晶及其对多孔结构的破坏作用的理论工作主要是围绕结晶在孔内发生这一前提展开, 并给出了孔内结晶的完整的热力学描述. 就本文作者所知, 孔外结晶并未得到相应的重视. 当然这与孔内结晶对多孔结构的破坏作用更大有关, 然而就对建筑物外观的影响以及对于诸如壁画类的文化遗产的破坏而论, 孔外结晶带来的负面影响可能更为突出. 此外, 孔外结晶的发生需要溶液中的离子从孔隙内部向外部输运, 并在外部达到饱和析出. 这一过程涉及的离子输运的动力学条件和结晶机理的研究较孔内结晶也更为困难[7]. 因此孔外结晶现象理应受到重视.

环境中的无机盐类以各种钠盐为主, 其在盐风化现象中扮演了重要的角色. 例如NaCl^[1], 是海水中盐分的主要构成, 濒海区域的盐雾 (salt spray) 沉积是造成岩石以及土壤风化的主要原因; 另外, 利用盐溶液可以降低水的凝固点的性质, NaCl也被广泛地用作除冰剂或除雪剂, 在寒冻天气情况下用作道路或桥梁的除冰除雪作业, 由此带来的一个隐患是大量的NaCl的施用, 使得盐分在道路或桥梁结构中积累, 长期的风化作用造成道路和桥梁的损坏, 影响其使用寿命. 以往的研究工作^[2]主要集中在NaCl和Na₂SO₄两种环境中常见的钠盐, 实验结果表明Na₂SO₄更倾向于发生孔内结晶, 因而对于多孔结构的破坏作用较强, 而NaCl则因其主要是在孔外结晶而对多孔结构的破坏作用相对较弱. 但这并非意味着两种盐与孔内结晶和孔外结晶存在简单的对应关系, Rodriguez-Navarro和Doehne的工作^[2]显示在较高的湿度条件 (RH = 60%) 下Na₂SO₄也存在孔外结晶的行为.

从以上提及的理论工作^[3-7]可以知道, 孔径是影响盐溶液孔内结晶行为及其对多孔结构破坏的重要参数, 而其对孔外结晶有何直接影响则尚未有完整的理论分析. 由于考虑到地质构成和建筑用料中的多孔结构其孔隙尺寸多在微米及以上量级, 在以往的实验工作^[2,8]中所选用的多孔材料样品的孔隙尺寸也处于这一量级. 但是近年来伴随着微孔、纳孔材料的蓬勃发展, 受限于亚微米尺度孔隙中的物质的热力学转变和动力学行为特征也受到了人们的普遍关注^[9]. 纳米尺度下物质往往表现出不同于体状态的物相变化和输运特征. 然而对受限于介孔或纳孔材料中的盐溶液的析出结晶行为是否表

现出与微米尺度孔隙中的溶液迥然不同的行为这一点尚未可知, 也未见有所报道, 因此开展这方面的研究工作就显得十分必要.

结晶形貌是晶体生长的首要特征, 也是考察不同盐对于多孔结构破坏作用大小的一个重要指标. 以往的研究^[2,10]主要关注湿度条件对于盐溶液的蒸发速率和过饱和度产生的直接影响而造成的不同盐所形成的不同结晶形态, 以及这些不同形貌特征的结晶对于多孔材料的破坏作用所存在的差异. 在孔外结晶情形, 外部晶体的生长需要来自孔内的盐溶液提供物质补充, 溶液的浓度和孔径的大小势必影响可以向孔外补充离子的量及其速率, 进而影响外部结晶的形态特征.

基于上述认识, 本文研究了在较高湿度条件下限制在多孔硅胶颗粒孔隙中的不同浓度的NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄三种溶液在蒸发过程中的盐析出结晶行为, 考察结晶形态与孔径和盐浓度之间的依赖关系, 对三种钠盐的孔外结晶行为的差异进行了比较和分析.

2 实验方法

多孔二氧化硅基硅胶颗粒的平均孔径分别为2, 4, 9, 15 nm (Sigma-Aldrich, 颗粒平均直径约为1 mm). 钠盐为高纯NaCl (99.97%, 中国计量科学研究院), NaNO₃ (99.0%, Sigma-Aldrich), Na₂SO₄ (99.99%, 天津市津科精细化工研究所). 实验过程中, 为去除孔内的吸附水, 多孔颗粒被置于流动的高纯氮气环境下, 直至硅胶颗粒的质量不再发生改变. 然后, 将干燥过的硅胶颗粒分别浸泡在不同浓度的NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄盐溶液中, 静置24 h. 溶液在毛细作用条件下进入纳米孔内. 通过调节样品周围环境湿度以控制溶液的蒸发. 利用扫描电子显微镜 (FEI, XL30) 对盐在颗粒表面的结晶形态进行表征.

3 结果与讨论

3.1 不同孔径条件下钠盐的孔外结晶形貌特征

图1中给出了NaCl (1 mol/kg), NaNO₃ (3 mol/kg), Na₂SO₄ (1 mol/kg) 在不同孔径硅胶颗粒表面的结晶形态. 对比分析结果表明:

NaCl, NaNO₃ 在孔径为2 nm 的硅胶颗粒表面的结晶形态主要为弥散的晶粒 (NaNO₃) 或者小的突起 (hillock)(NaCl); 在4和9 nm 的孔外则分别出现短的晶须; 随着孔径的进一步增加, 晶须的长度逐

渐增长. 而Na₂SO₄ 的结晶形态随孔径的变化则明显与此不同. 如图1(c) 所示, Na₂SO₄ 在孔径为2 nm 的孔外便形成晶须; 随着孔径的增大, 颗粒表面的结晶则以小的突起或晶粒的形式存在.

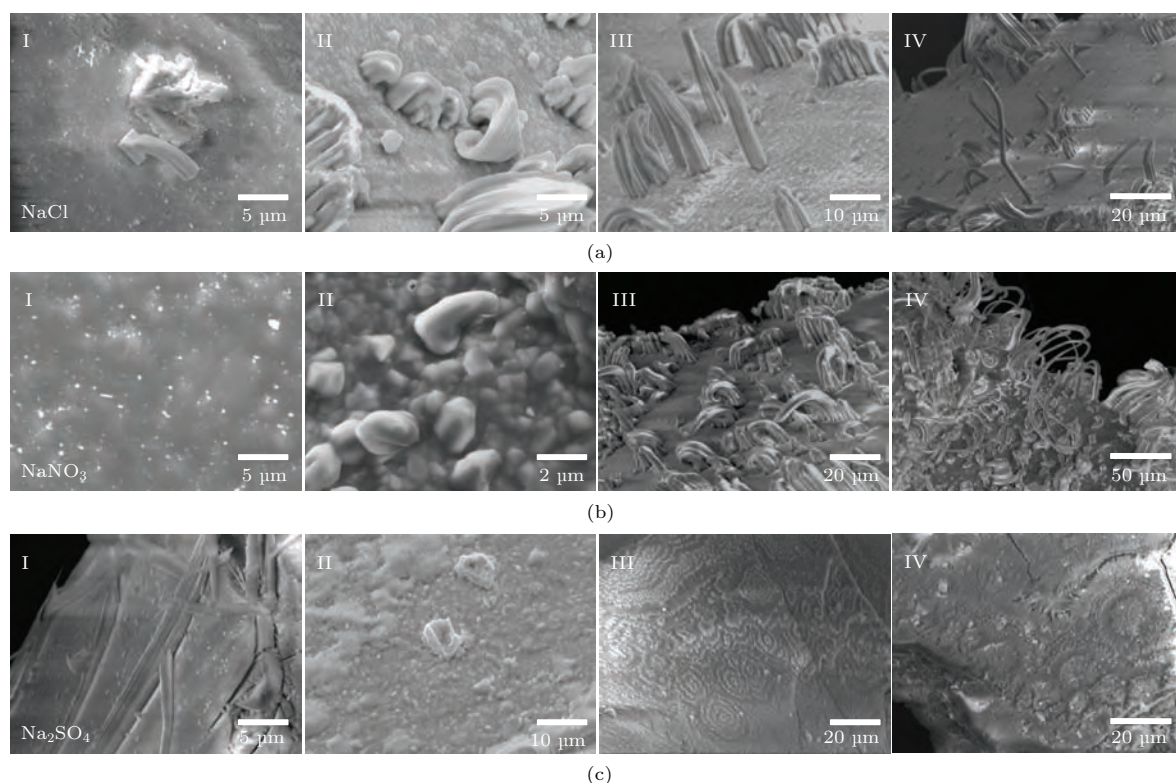


图1 NaCl (a), NaNO₃ (b), Na₂SO₄ (c) 水溶液在不同孔径多孔硅胶颗粒表面上形成的结晶形态; 多孔硅胶颗粒的平均孔径分别为 (I) 2 nm, (II) 4 nm, (III) 9 nm, (IV) 15 nm; 三种盐溶液的浓度分别为 NaCl, 1 mol/kg; NaNO₃, 3 mol/kg; Na₂SO₄, 1 mol/kg

Fig. 1. Crystal morphology on the surface of porous silica gel particles owing to the growth from aqueous solutions of NaCl (a), NaNO₃ (b), and Na₂SO₄ (c). Average pore radii of the silica gel particles are (I) 2 nm, (II) 4 nm, (III) 9 nm, (IV) 15 nm, respectively. Concentrations of the three aqueous solutions are: NaCl, 1 mol/kg; NaNO₃, 3 mol/kg; Na₂SO₄, 1 mol/kg, respectively.

另外, NaCl, NaNO₃ 的结晶晶须多有弯折, 其中NaNO₃ 尤为显著, 但其基部基本与硅胶颗粒表面垂直, 且晶须表面存在纵向的条痕 (striation). 这两个形貌特征同文献中报道^[11,12] 的锡合金表面自发生长的Sn 晶须的形貌类似. 条痕的出现是由于晶须基部附近的样品表面上覆有大量的晶粒, 晶须的生长受到晶粒间界的约束, 晶粒间界的几何轮廓沿法向的延伸即为条痕的走向. 而Na₂SO₄ 则不然, 其晶须沿样品表面斜向生长, 并且单根晶须的直径均一 (见图1(c)). 图1 明确显示三种钠盐在纳米孔外结晶所得晶须具有不同的生长方向. 由于NaCl和NaNO₃ 的结晶晶须都是沿垂直于硅胶颗粒表面的方向生长, 因而对颗粒产生的横向应力作用较小, 使得对于多孔结构的破坏作用也较

小. 而Na₂SO₄ 晶须的斜向生长会对硅胶颗粒产生一定的横向应力, 从而对样品材料产生较强破坏性. 图1(c) 中所示的Na₂SO₄ 晶须生长位置附近出现的明显的裂纹能说明这一点.

3.2 固定孔径条件下钠盐的孔外结晶形态与溶液浓度的关系

在3.1节中给出了三种钠盐的孔外结晶形态随孔径的变化: NaCl(1 mol/kg), 晶体突起-短晶须-长晶须; NaNO₃(3 mol/kg), 晶粒-晶体突起-短晶须-长晶须; Na₂SO₄(1 mol/kg), 晶须-晶体突起-晶粒. 不过在更低浓度下 (0.5 mol/kg), NaCl 在孔径为2 nm 的硅胶颗粒表面的结晶也会以晶粒的形式存在. 图2 (a) 给出了固定孔径 (9 nm) 条件

下NaCl的孔外结晶随浓度的变化规律. 随着浓度的增大, NaCl的结晶形态经历了“晶体突起-晶须-规则晶体”的演变. 尤其是当孔内溶液浓度升至4 mol/kg时, 硅胶颗粒表面会出现长达数百微米乃至数毫米的具有规则几何外形的片状/柱状晶体, 规则的几何外形反映了NaCl典型的面心立方结构

特征. 这些柱状结晶可以将硅胶颗粒向不同方向顶起, 从而使得本来由于湿颗粒之间存在液桥而粘附在一起形成的聚集体更易分散开来. 这一现象在浸泡过NaCl的样品中最为显著. 随着浓度的降低, 该现象逐渐减弱. 这也说明随着浓度的改变, NaCl的孔外结晶形态存在一个渐变的过程.

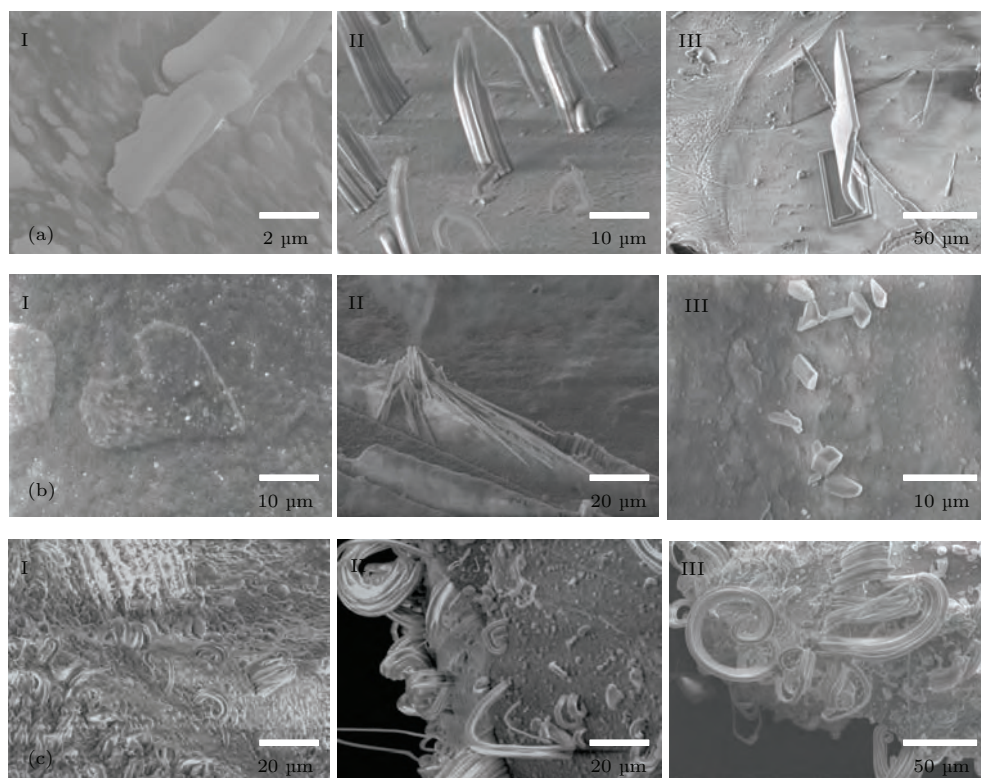


图2 不同浓度的钠盐溶液在多孔硅胶颗粒表面的结晶形态 (a) NaCl 溶液浓度分别为(I) 0.5 mol/kg, (II) 1 mol/kg, (III) 4 mol/kg, 多孔硅胶颗粒的平均孔径为9 nm; (b) Na₂SO₄ 溶液浓度分别为(I) 1 mol/kg, (II) 1.5 mol/kg, (III) 2 mol/kg, 多孔硅胶颗粒的平均孔径为4 nm; (c) NaNO₃ 溶液浓度分别为(I) 1 mol/kg, (II) 3 mol/kg, (III) 5 mol/kg, 多孔硅胶颗粒的平均孔径为15 nm

Fig. 2. Crystal morphology on the surface of porous silica gel particles owing to the growth from aqueous solutions of NaCl, Na₂SO₄, and NaNO₃ with different concentrations: (a) Concentrations of the aqueous NaCl solutions are (I) 0.5 mol/kg, (II) 1 mol/kg, and (III) 4 mol/kg, respectively, average pore radius of the silica gel particles is 9 nm; (b) concentrations of the aqueous Na₂SO₄ solutions are (I) 1 mol/kg, (II) 1.5 mol/kg, and (III) 2 mol/kg, respectively, average pore radius of the silica gel particles is 4 nm; (c) concentrations of the aqueous NaNO₃ solutions are (I) 1 mol/kg, (II) 3 mol/kg, and (III) 5 mol/kg, respectively, average pore radius of the silica gel particles is 15 nm.

与NaCl类似, Na₂SO₄在溶液浓度为1 mol/kg时, 其结晶表面存在浮雕样的突起; 随着浓度的增加, 硅胶颗粒表面会出现斜向生长的细长晶须; 当浓度达到2 mol/kg时, 结晶以尺寸为微米量级、具有规则几何面的晶体形式存在(图2(b)). 另外, 在较高的浓度条件下, 浸泡过Na₂SO₄溶液的样品表面也会出现肉眼可见的柱状晶体将硅胶颗粒顶起. 已有文献报道^[2], 在较高的湿度条件下(RH > 50%), 硫酸钠主要是以水合物的形式

(Na₂SO₄·10H₂O, mirabilite)存在, 而当湿度较低时(RH < 50%), 则以无水Na₂SO₄ (thenardite)的形式存在. 在本文的工作中, 样品所处的相对湿度都高于50%, 由此可知, 无论是细长的晶须还是规则的晶体都为Na₂SO₄·10H₂O. 并且, 斜向生长的晶须和规则晶体也反映了Na₂SO₄·10H₂O所属的单斜晶系的结构特征.

相比于NaCl和Na₂SO₄样品, 即便是在较高的浓度条件下, NaNO₃样品中也没有观察到多孔

硅胶颗粒被结晶顶起的现象. 这主要是由于在实验浓度范围内(高至 5 mol/kg)大部分 NaNO_3 以细长的卷曲晶须形式存在(图 2(c)), 不足以支撑硅胶颗粒的重量. NaNO_3 的结晶未出现规则晶体, 这可能与 NaNO_3 所从属的三斜晶系菱方结构的对称性较低有关. 但是由于我们得到的钠盐的孔外结晶尺寸一般都在微米量级以上, 因此很难将其结晶形态与对应的微观结构作明确的一一对应. 除了未出现规则晶体这一点之外, NaNO_3 的孔外结晶行为随浓

度的依赖关系与 NaCl 和 Na_2SO_4 类似.

在较高浓度条件下, NaCl 形成的规则晶体的基部附近往往会出现如图 2(a) 和图 3(a) 所示的方形框. 本文认为这是由于 NaCl 的结晶生长主要以顶端生长模式为主. 结晶生长过程中需要从基部得到物质补充, 蒸发构成了液体抽运的驱动力, 液体的运输带动其中的离子运动到结晶生长的前端. 这就导致在晶体的基部附近产生一个物质耗尽区域, 从而形成围绕基部的方形框.

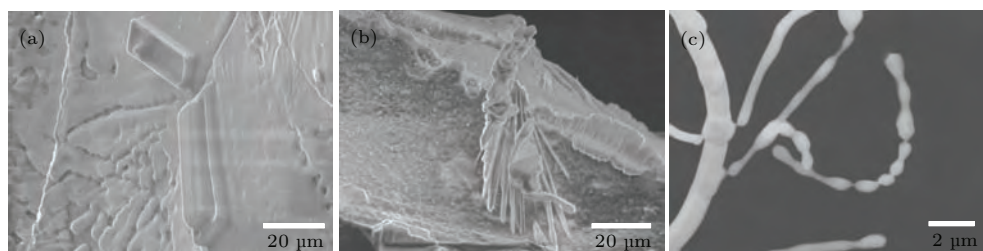


图 3 高浓度钠盐溶液在多孔硅胶颗粒表面的结晶形态 (a) NaCl 溶液浓度为 4 mol/kg, 多孔硅胶颗粒平均孔径为 9 nm; (b) Na_2SO_4 溶液浓度为 1.5 mol/kg, 多孔硅胶颗粒平均孔径为 4 nm; (c) NaNO_3 溶液浓度为 5 mol/kg, 多孔硅胶颗粒平均孔径为 9 nm

Fig. 3. Crystal morphology on the surface of porous silica gel particles owing to the growth from high-concentration aqueous solutions of NaCl , Na_2SO_4 , and NaNO_3 : (a) Concentration of the aqueous NaCl solution is 4 mol/kg, average pore radius of the silica gel particles is 9 nm; (b) concentration of the aqueous Na_2SO_4 solution is 1.5 mol/kg, average pore radius of the silica gel particles is 4 nm; (c) concentration of the aqueous NaNO_3 solution is 5 mol/kg, average pore radius of the silica gel particles is 9 nm.

图 3(b) 显示了 Na_2SO_4 在多孔硅胶样品表面斜向生长的结晶晶须所具有的另一方面特征: 多根 Na_2SO_4 的结晶晶须往往聚拢成簇, 并且有些簇的顶端有块状晶体. 这可能是由于 Na_2SO_4 在生长过程中, 将位于样品表面的块状晶体顶起所造成的. 这也构成 Na_2SO_4 为基部生长模式的一个旁证.

图 3(c) 显示 NaNO_3 的结晶晶须具有不同于 NaCl 和 Na_2SO_4 的结构特征. 图中所示为 5 mol/kg 的 NaNO_3 溶液在孔径为 9 nm 的多孔硅胶颗粒表面长出的细长晶须. 晶须的主干上存在分支结构, 分支的横向尺寸为亚微米量级. 晶须主干分支的地方有凸出的节点 (node), 分支上有一些明显的珠链结构. 这一结构特征说明 NaNO_3 晶须的生长服从 Sears^[13,14] 提出的顶端生长机理, 并且在生长过程中 Plateau-Rayleigh 失稳^[15,16] 发挥了重要的作用. 由于含 NaNO_3 溶液的硅胶颗粒是置于较高的湿度条件 ($\text{RH} = 70.8\%$) 下, 并且 NaNO_3 相比于 NaCl 和 Na_2SO_4 具有更好的吸湿性, 使得在 NaNO_3 晶须的生长过程中其表面附着有薄的液层, 液层内存在盐的浓度梯度, 这会导致液体薄层中存在表面张力梯度. 在表面张力梯度的驱动作用

下溶液向晶须顶端运动. 当液层厚度超过一定尺寸时, 毛细不稳定性造成液珠的形成, 在晶须主干上就表现为凸出的节点. 液珠在蒸发变干过程中可以形成新的晶体生长方向, 并且由于离子溶液的表面张力相对较小, 因此晶体沿新的方向生长所需克服的表面能较低, 从而能够在主干晶须上延生出分支结构. 分支继续生长需要从节点处抽运物质, 另外由于其直径更为细小(几百纳米), 所以在外界湿度条件下分支晶须更易发生 Plateau-Rayleigh 失稳而形成明显的珠链结构.

4 结 论

本文研究比较了受限于不同孔径多孔硅胶颗粒中的不同浓度的 NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 溶液的孔外结晶行为, 根据实验结果可得出以下结论.

1) 在低浓度情形 NaCl 和 NaNO_3 率先在较大孔径的多孔硅胶颗粒表面形成晶须, 这是由于二者为典型的孔外结晶物质, 受限于大孔隙中的液体能够为结晶生长提供更多的离子补充; 与此形成对比的是, 在低浓度情形 Na_2SO_4 率先在较小孔径的多

孔硅胶颗粒表面形成结晶晶须,这是由于 Na_2SO_4 倾向于在孔内结晶,在蒸发量相同的情况下小孔隙中的溶液更易达到饱和使得溶质析出结晶.

2) Na_2SO_4 的孔外结晶可以以细长的晶须形式存在,就作者所知,这一点尚未见有报道.结晶晶须的斜向生长方式是除孔内结晶以外 Na_2SO_4 对多孔结构具有较强破坏作用的另一重要因素.

3)在 NaNO_3 的直径为亚微米尺度的结晶晶须上会出现分支和珠链结构,这是由于 NaNO_3 具有较强吸湿性,晶须表面存在薄的液层,液层发生Plateau-Rayleigh失稳造成的.

除此之外,湿度条件也是影响盐风化的重要因素.在本文的工作中,为了使得三种盐的孔外结晶生长能够进行得比较充分,采用了高的湿度条件.实际上,实验也发现在低的湿度条件下即使是高浓度的 NaCl 溶液的孔外结晶也不显著,结晶可能更倾向于在孔内发生,这与盐风化现象在干旱或半干旱地区较为突出的特征相一致.后续我们将开展孔外结晶对于湿度条件的依赖关系的细致研究.目前大量的理论工作集中在孔内结晶,模型假设在此情形晶体与孔壁间存在一薄的液层作为物质扩散运输的通道.而在孔外结晶过程中孔内物质向孔外的运输如何进行,是否会在孔壁上留下证据,我们希

望未来能够利用X-射线CT或透射电镜等成像手段对这一问题进行研究,以期为孔外结晶理论模型的建立提供详细可靠的实验基础.

参考文献

- [1] Goudie A, Viles H 1997 *Salt Weathering Hazards* (New York: John Wiley & Sons, Ltd.) pp1-3
- [2] Rodriguez-Navarro C, Doehne E 1999 *Earth Surf. Process. Landforms* **24** 191
- [3] Scherer G W 1999 *Cem. Concr. Res.* **29** 1347
- [4] Flatt R J 2002 *J. Cryst. Growth* **242** 435
- [5] Steiger M 2005 *J. Cryst. Growth* **282** 455
- [6] Steiger M 2005 *J. Cryst. Growth* **282** 470
- [7] Coussy O 2006 *J. Mech. Phys. Solids* **54** 1517
- [8] Ruedrich J, Siegesmund S 2007 *Environ. Geol.* **52** 225
- [9] Liu X X, Wang Q, Huang X F, Yang S H, Li C X, Niu X J, Shi Q F, Sun G, Lu K Q 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 4145
- [10] Zehnder K, Arnold A 1989 *J. Cryst. Growth* **97** 513
- [11] LeBret J B, Norton M G 2003 *J. Mater. Res.* **18** 585
- [12] Hu C C, Tsai Y D, Lin C C, Lee G L, Chen S W, Lee T C, Wen T C 2009 *J. Alloy. Compd.* **472** 121
- [13] Sears G W 1955 *Acta Metall.* **3** 367
- [14] Sears G W 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 1549
- [15] Plateau J 1873 *Transl. Annual Reports of the Smithsonian Institution* 1863
- [16] Rayleigh L 1878 *Proc. London Math. Soc.* **10** 4

Efflorescences of confined aqueous sodium salt solutions*

Yu Tong-Xu¹⁾ Zhang Wen-Bin²⁾ Ji Ai-Ling¹⁾ Wang Qiang^{1)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 8 December 2015; revised manuscript received 6 January 2016)

Abstract

Owing to its destructive power to porous structures such as buildings and rocks, salt weathering has attracted considerable attention in the community of civil engineers and geomorphologists, who devote their efforts to conservations of architecture and engineering structures afflicted by salt attack, and to the investigation of natural landscape caused by the same group of processes, respectively. Precipitation of dissolved salts is a direct cause of salt weathering effect. Crystallization phenomena in salt weathering can be crudely categorized under efflorescence and subflorescence with respect to the distinct precipitation sites, and the latter is believed to be able to cause more destructions to porous structure. In contrast to subflorescence for which even models of statistical dynamics have been well-established, efflorescence has drawn less attention, partly because of the complexity of constructing a sound theoretical model to describe the mass transport process there involved. As a series of sodium salts is the main culprit of salt weathering, the current work deals with experimental study of efflorescences of the aqueous NaCl, NaNO₃ and Na₂SO₄ solutions on the surface of porous silica gel particles. We investigate the influences of salt concentration and pore size on the crystal morphology arising in efflorescence by using scanning electron microscopy. It is found that though Na₂SO₄ effloresces on the specimen surface, its inclination towards subflorescence makes the whiskers appear on specimen with smaller pore radii at low concentrations, which differs obviously from the cases of NaCl and NaNO₃. Moreover, unlike the upright growths of NaCl and NaNO₃ crystals, the whiskers of Na₂SO₄ are always oblique to the specimen surface, and the large lateral stress to the specimen thus induced may become another factor of its destructive power apart from the subflorescing trend. The crystallization behaviors of Na₂SO₄, i.e., both the oblique whiskers and regular crystallites, indicate that mirabilite (Na₂SO₄·10H₂O) is the main precipitation, which is consistent with the high relative humidity employed in this article. Remarkably, the thinnest whiskers of NaNO₃ exhibit the branching and ball-chain structures, indicating that plateau-Rayleigh instability occurs in the growth process. Our results are expected to inspire more deliberate studies for the full understanding of detailed processes and mechanism involved in efflorescence of aqueous salt solutions.

Keywords: efflorescence, sodium salt, aqueous solution, salt weathering

PACS: 92.70.Iv, 81.10.Dn, 87.15.nt

DOI: 10.7498/aps.65.089201

* Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 1731300500030), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11290161, 51172272, 10904165), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB933002).

† Corresponding author. E-mail: qwang@aphy.iphy.ac.cn