

## 离子侵蚀下注浆结石体劣化机理分析

易 富, 姜旭桐, 李 军, 金洪松

### An analysis of the deterioration mechanism of a grouting stone under the ion erosion

YI Fu, JIANG Xutong, LI Jun, and JIN Hongsong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202109005>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 尺寸和加载速率对冻结水泥土单轴压缩影响

Effect of size and loading rate on the uniaxial compression characteristics of frozen cement soil

陈鑫, 张泽, 李东庆 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 74-82

#### 云母影响水泥软黏土强度的试验研究

Experimental research on the influence of mica on strength of cement-reinforced soft clay

张亚玲, 赵晓彦, 严群 水文地质工程地质. 2021, 48(4): 101-108

#### 三峡库区巫峡段典型岩体劣化特征研究

A study of the deterioration effect of limestone bank slope rock mass at the Wuxia section of the Three Gorges Reservoir area

闫国强, 黄波林, 代贞伟, 秦臻 水文地质工程地质. 2020, 47(4): 62-72

#### 新疆塔县地区片麻岩冻融劣化机理与规律试验研究

Research on mechanism of freezing-thawing deterioration of gneisses in the Taxian area of Xinjiang

吕文韬, 杨龙, 魏云杰, 张明 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 95-95

#### 典型地貌区原状黄土孔隙细观特征研究

Research on pore microscopic characteristics of undisturbed loess in typical geomorphologies

刘钊钊, 钟秀梅, 张洪伟, 高中南, 梁收运, 王谦 水文地质工程地质. 2019, 46(2): 148-148

#### 侵蚀环境中碱渣-矿渣固化淤泥的力学性质

Mechanical properties of the soft soil stabilized with soda residue and ground granulated blast furnace slag under the erosion environment

何俊, 栗志翔, 石小康, 王小琦 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 83-89



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202109005

易富, 姜旭桐, 李军, 等. 离子侵蚀下注浆结石体劣化机理分析 [J]. 水文地质工程地质, 2022, 49(6): 200-208.  
YI Fu, JIANG Xutong, LI Jun, *et al.* An analysis of the deterioration mechanism of a grouting stone under the ion erosion[J].  
Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(6): 200-208.

## 离子侵蚀下注浆结石体劣化机理分析

易富<sup>1</sup>, 姜旭桐<sup>2</sup>, 李军<sup>2</sup>, 金洪松<sup>3</sup>

(1. 辽宁工程技术大学建筑与交通学院, 辽宁阜新 123000; 2. 辽宁工程技术大学土木工程学院, 辽宁阜新 123000; 3. 吉林省吉岩能源科学技术研究有限公司, 吉林长春 130000)

**摘要:** 针对水泥-水玻璃注浆结石体(C-S 结石体)在离子侵蚀环境下劣化机理研究较少之问题, 通过无侧限抗压强度试验, 分析了 C-S 结石体在 3 种不同浓度的硫酸盐、氯盐及二者混合液侵蚀后, 不同龄期条件下的宏观力学性能变化规律; 采用 SEM、EDS 和 XRD 相结合的方法观察 C-S 结石体微观结构及化学成分变化, 揭示 C-S 结石体离子侵蚀损伤机理。研究结果表明: (1) 侵蚀时间少于 28 d 时, 离子溶液对 C-S 结石体强度增长并未产生明显影响; (2) 侵蚀时间 28 d 到 90 d 时, 高浓度离子溶液中 C-S 结石体劣化显著,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子溶液浓度 20 g/L 时, C-S 结石体 90 d 强度值仅为 28 d 强度值的 2.43%; (3) C-S 结石体受离子侵蚀后,  $\text{Ca}^{2+}$  离子析出, 破坏了内部的溶解动态平衡, 导致其内部发生改变, 无侧限抗压强度大幅度折减; (4) C-S 结石体受离子侵蚀影响主要以  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀为主, 相同离子浓度侵蚀损伤程度为:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} & \text{Cl}^-$  混合液  $> \text{Cl}^- > \text{清水}$ 。研究结果可为海水倒灌、地下水污染等具有离子侵蚀环境条件下的注浆结石体劣化防治提供参考依据。

**关键词:** C-S 结石体; 抗压强度; 离子侵蚀; 微观结构; 劣化机理

中图分类号: TU578

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2022)06-0200-09

## An analysis of the deterioration mechanism of a grouting stone under the ion erosion

YI Fu<sup>1</sup>, JIANG Xutong<sup>2</sup>, LI Jun<sup>2</sup>, JIN Hongsong<sup>3</sup>

(1. School of Architecture and Transportation, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China;  
2. School of Civil Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin, Liaoning 123000, China; 3. Jilin Geotechnical Energy Science and Technology Research Co. Ltd., Changchun, Jilin 130000, China)

**Abstract:** Research on the degradation mechanism of cement-water glass grouting stones (C-S stones) in an environment of ion erosion is lacking. The unconfined compressive strength test is conducted to analyze the change law of macro-mechanical properties of the C-S calculus body under different age conditions after the erosion of three different concentrations of sulfate. A combination of SEM, EDS and XRD is used to observe the mesostructure and chemical composition changes of the stone body, and reveal the mechanism of ion erosion damage of the grouting stone body. The results show that within 28 days of erosion, different concentrations of ionic solutions has no significant effect on the growth of stone strength. From 28 to 90 days of erosion, the growth of stone strength in high concentration solution is significantly degraded, and when the concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$

收稿日期: 2021-09-03; 修订日期: 2021-10-24

投稿网址: [www.swdzgcdz.com](http://www.swdzgcdz.com)

基金项目: 国家自然科学基金项目(51774163); 辽宁工程技术大学“双一流”学科建设创新团队项目(LNTU20TD-26)

第一作者: 易富(1978-), 男, 博士, 教授, 主要从事固废资源化研究。E-mail: [yifu9716@163.com](mailto:yifu9716@163.com)

通讯作者: 姜旭桐(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿山边坡稳定性研究。E-mail: [lyjxt112526@163.com](mailto:lyjxt112526@163.com)

solution is 20 g/L, the 90 d intensity value of the stone body is only 2.43% of the 28 d intensity value. The chemical composition of the stone body changes under the influence of ion erosion, which destroys the stability of the internal structure and greatly reduces the compressive strength. For the C-S stone body, the main damage of ion erosion is  $\text{SO}_4^{2-}$  erosion, and the degree of erosion damage is  $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \& \text{Cl}^-$  mixed solution  $> \text{Cl}^- >$  clear water under the same ion concentration solution. The research results may provide a reference for the prevention and control of the grouting stone body deterioration under the ion-eroded environmental conditions such as seawater inversion and groundwater pollution.

**Keywords:** C-S stone; compressive strength; ion erosion; mesostructure; deterioration mechanism

水泥-水玻璃类浆液由于具有凝固时间短、胶凝时间可控、结石率高、结石体早期强度高特性<sup>[1-2]</sup>,在某些需要快速堵漏补强的工程应用中有着其他浆材所不能替代的作用。但在海水倒灌的沿海地区、地下水污染严重地区,水泥-水玻璃注浆结石体(C-S 结石体)会受到地下水中氯盐、硫酸盐的侵蚀,导致注浆结石体膨胀开裂,力学性能劣化。因此研究盐类对注浆结石体宏观力学性能影响具有重要意义。

目前,国内外许多学者对混凝土受到离子侵蚀后的性能变化做了大量研究<sup>[3-5]</sup>。王洪波<sup>[6]</sup>基于海水侵蚀与渗流双重作用下的注浆加固体性能劣化机制,建立注浆加固体性能劣化模型;刘赞群等<sup>[7]</sup>的研究结果表明硫酸盐化学侵蚀是引起净浆试件破坏的主要原因;段德峰等<sup>[8]</sup>的研究结果表明,硫酸盐腐蚀混凝土的孔隙率先减小后增大,元素含量变化显著,微观结构完整性遭到破坏;马向楠<sup>[9]</sup>的研究结果表明,相比氯盐溶液,15%的硫酸盐溶液对防护混凝土的侵蚀破坏能力更强;陈旭鹏等<sup>[10]</sup>的研究表明,复合盐侵蚀下偏高岭土掺量为5%时混凝土抗侵蚀能力最强;贺洪坤等<sup>[11]</sup>研究氯盐和硫酸盐对充填体稳定性的影响时发现,氯盐的存在可以减轻充填体受硫酸盐侵蚀的影响。

同时有学者对混凝土受硫酸盐、氯盐侵蚀影响做了大量研究<sup>[12-14]</sup>,且都是从注浆结石体受侵蚀后的宏观力学性能角度来分析结石体损伤劣化规律。为了更深入探究注浆结石体损伤机理,本次研究采用宏观结合手段<sup>[15-16]</sup>,利用细观试验结果更加细致地解释宏观力学特性,探究不同离子侵蚀注浆结石体的内部劣化过程。通过对不同浓度盐溶液及不同侵蚀时间条件下的注浆结石体进行研究,及对结石体宏观力学性质变化和细观结构演变过程的分析,得出离子侵蚀下注浆结石体的劣化规律,为防治极端条件下注浆结石体性能劣化提供了科学依据。

## 1 研究方法

### 1.1 试验材料

#### (1) 胶凝材料

试验选择由辽宁大鹰水泥厂生产的强度等级为P·O 42.5的硅酸盐水泥。经检测,其技术指标符合相关规范要求。水玻璃选择嘉善县优瑞耐火材料有限公司生产的波美度35Be'、模数为2.8的工业水玻璃。

#### (2) 其他材料

选择 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 作为浆体缓凝剂,由于水泥-水玻璃双液浆体凝结速率较快,加入缓凝剂减缓浆体胶凝时间便于浆体的流动。清水选用自来水。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试样制备

通过实验室预试验确定注浆结石体配比:水泥、清水、缓凝剂质量配合比为1:1:0.02,水泥浆、水玻璃体积比为1:0.3。先将水泥倒入搅拌机中再加清水进行搅拌,待水泥浆搅拌充分后加入配好的水玻璃和缓凝剂,搅拌1 min。将搅拌机中的拌合物浇筑到70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm的模具中,用杆锥不停地对拌合物进行插捣约20次,直至试件表面无气泡产生,并出现净浆现象即振捣完成,最后用灰刀对试件进行整平处理,每组试验重复6次。

将试块在20℃下室内养护24 h,然后进行拆模;拆模后将试块放入清水中养护7 d,7 d后将试块分别放在配制好的离子侵蚀溶液箱中,用保鲜膜密封,放置在(20±2)℃和相对湿度≥95%的条件下进行养护。

#### 1.2.2 离子侵蚀试验

试验设置了三个浓度水平(1, 10, 20 g/L)侵蚀溶液<sup>[17]</sup>,C-S 结石体试块分别放在三种浓度NaCl溶液、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液、NaCl& $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液和清水中进行侵蚀试验。试件与侵蚀溶液的体积比为1:2,侵蚀在密

封的条件下进行(图 1)。由于侵蚀环境的地下水是流动的,而模拟侵蚀环境是密闭的,因此,清水每隔 5 天换一次,防止结石体自身反应污染清水环境;离子溶液每隔一个月换一次,保证侵蚀溶液中的离子浓度维持试验设计浓度;试块侵蚀时间为 7, 28, 60, 90 d。



图 1 C-S 结石体侵蚀试验  
Fig. 1 Stone body erosion test

### 1.2.3 无侧限压缩试验与细观试验

采用 TAW-2000 型电液伺服试验机测试试件经清水和三种离子溶液侵蚀 7, 28, 60, 90 d 的无侧限抗压强度(UCS)。将无侧限压缩试验的碎块加工成约 10 mm×10 mm×10 mm 的观测样品,采用 ZEISS Gemini 300 电子显微镜对离子侵蚀的 C-S 结石体样品进行扫描电子显微镜(SEM)/X 射线能谱(EDS)分析,采用日本理学 Rigaku Ultima IV 对侵蚀后 C-S 结石体进行 X 射线衍射(XRD)分析。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 无侧限抗压强度分析

对于清水及不同浓度离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ & $\text{Cl}^-$ 混合)溶液侵蚀条件下,C-S 注浆结石体试样的 UCS 随离子侵蚀时间的变化规律如图 2 所示。

C-S 结石体试样在清水条件下,UCS 随时间逐渐增加,在一定时间内 C-S 结石体的 UCS 是一个随养护时间逐渐增长的过程,前期水泥中 $\text{Ca}^{2+}$ 和水玻璃中 $\text{SiO}_3^{2-}$ 结合生成大量水化硅酸钙(C-S-H)凝胶体,水泥水化产物形成了结石体早期强度,后期结石体强度主要由水泥水化反应产物提供。

由图 2(a)可知,在浓度 1 g/L 的 3 种不同离子侵蚀下,C-S 结石体的强度是随时间增加而增强的,

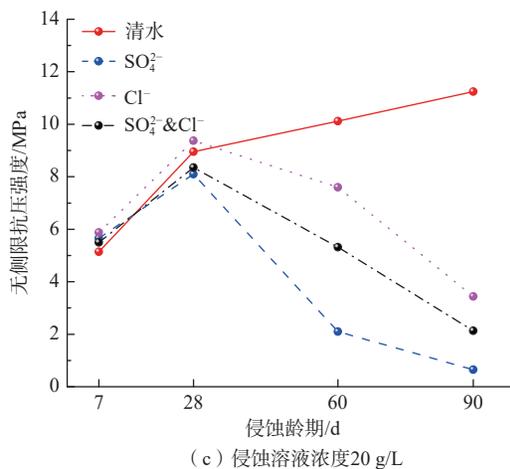
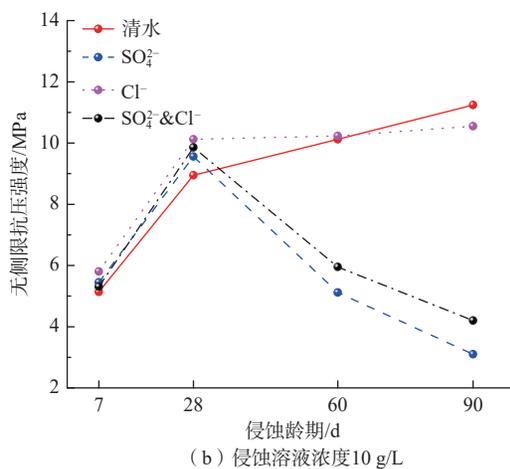
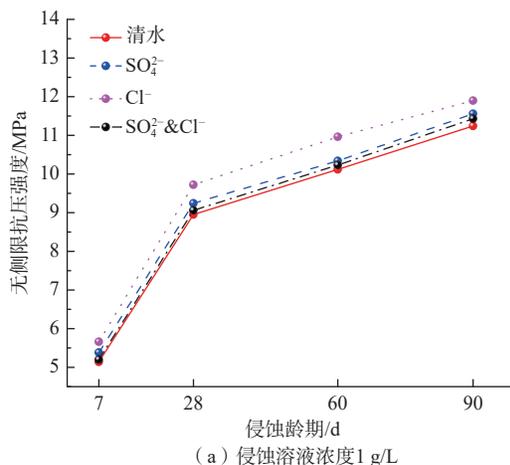


图 2 不同离子浓度侵蚀下 C-S 结石体强度变化规律  
Fig. 2 Changes of strength of the C-S nodules under different ion concentrations erosion

而 $\text{Cl}^-$ 溶液条件下结石体强度增加更为明显,这是因为离子侵蚀后生成 $\text{CaCl}_2$ ,之后与水泥内部 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成了 $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 水解重新生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,从而加快了 C-S 结石体内部水解水化反应,从而造成强度增长更为明显。由图 2(b)可知,

在 10 g/L 离子浓度不变的条件下,  $\text{SO}_4^{2-}$  的侵蚀导致 C-S 结石体的强度随时间发展呈先增大后减小的趋势;  $\text{Cl}^-$  侵蚀使 C-S 结石体强度随时间发展缓慢增加;  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  的侵蚀下, 结石体力学性能在侵蚀 28 d 后出现劣化现象。20 g/L 离子浓度对结石体强度的影响如图 2(c) 所示, C-S 结石体强度在  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀 28 d 后折减十分明显, 90 d UCS 仅为 28 d UCS 的 2.43%; 结石体强度在  $\text{Cl}^-$  溶液侵蚀 60 d 后出现折减, 侵蚀 90 d 时的 UCS 为 28 d UCS 的 62.1%; 在  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合离子侵蚀条件下, C-S 结石体强度随时间发展明显下降, 侵蚀 90 d 时的 UCS 仅为 28 d UCS 的 38.9%。

根据以上数据分析, 侵蚀时间少于 28 d 时, 各浓度离子溶液对结石体强度并未产生明显影响, 原因在于, 前期主要通过水泥水化反应及水泥-水玻璃的凝胶反应提高 C-S 结石体强度, 离子侵蚀影响较小; 侵蚀 28 d 到 90 d 时, 高浓度离子溶液中 C-S 结石体 UCS 显著减小, 说明侵蚀时间超过 28 d 后, 离子侵蚀反应速率快于水泥水化反应速率, 杜兆文等<sup>[18]</sup> 在研究氯盐侵蚀膏体充填体时也得到相似结论。对比  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  侵蚀对 C-S 结石体强度影响, 可以发现侵蚀 28 d 后  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀对 C-S 结石体力学性能有很大的破坏性, 而  $\text{Cl}^-$  则相对较弱。

综上所述, 对于 C-S 结石体离子侵蚀危害主要以  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀为主, 离子侵蚀损伤程度  $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合液  $> \text{Cl}^- > \text{清水}$ 。

## 2.2 结石体表面形态分析

清水、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合液侵蚀作用下 28 d C-S 结石体表面形态如图 3 所示。清水侵蚀的 C-S 结石体表面形态并未发生改变;  $\text{Cl}^-$  侵蚀的 C-S 结石体表面几乎没有损伤;  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀下的 C-S 结石体表面出现轻微裂隙;  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合液侵蚀下 C-S 结石体表面未出现明显损伤, 只有细小条状裂隙产生。故高浓度离子溶液侵蚀 28 d 时, C-S 结石体主要以水泥水解水化反应为主, 离子侵蚀反应并未占据主导地位。

图 4 为侵蚀 90 d 后的 C-S 结石体表面形态。清水侵蚀 C-S 结石体后表面形态并未发生明显变化。 $\text{Cl}^-$  侵蚀下 C-S 结石体表面受损较为严重, 主要以四周棱角部分掉落为主, 表面出现较大裂隙, 宏观力学性能下降, 说明  $\text{Cl}^-$  损伤主要从外部进入内部发生破坏, 而且  $\text{Cl}^-$  侵蚀 90 d 下, C-S 结石体离子侵蚀

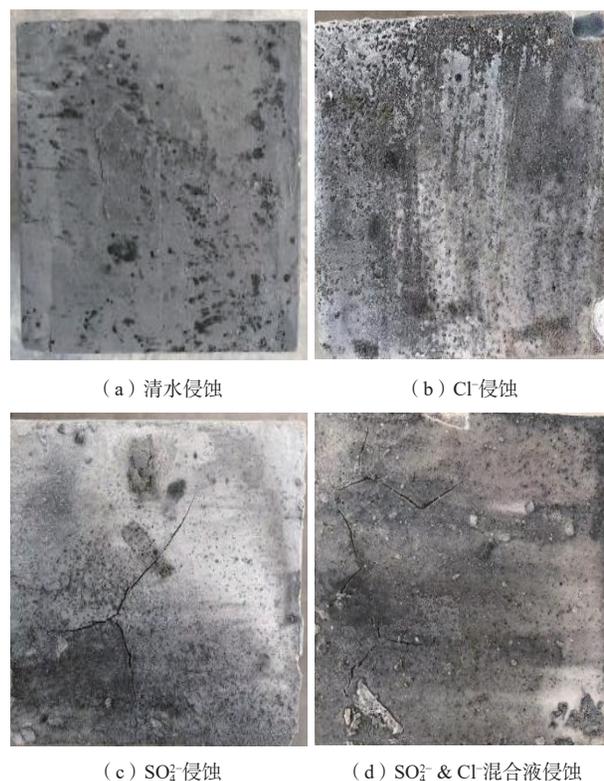


图 3 离子浓度 20 g/L 时侵蚀 28 d C-S 结石体表现形态

Fig. 3 C-S stone apparent morphology with 20 g/L erosion for 28 days

反应要强于水泥水解水化反应;  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀下 C-S 结石体表面严重开裂, 开裂方向由试块中央向四周扩展, 原因是结石体内部产生膨胀应力使得试块膨胀开裂, C-S 结石体的损伤是从从内到外且离子侵蚀反应远远强于结石体内部水泥水解水化反应;  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合液侵蚀下 C-S 结石体损伤较为严重, 但相比单一  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀损伤相对较弱, 说明  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀程度大于  $\text{Cl}^-$  侵蚀程度。

## 2.3 离子侵蚀损伤细观分析

### 2.3.1 SEM/EDS 分析

可用清水中 C-S 结石体细观形态(图 6)和离子侵蚀后结石体细观形态差异来解释两者力学性能差异。由于 C-S 结石体中胶结物质主要以 C-S-H 和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  形式存在, 主要考虑这几种化合物在离子侵蚀环境下发生化学变化导致的强度衰减。

如图 6(a) 所示, 清水浸泡条件下 C-S 结石体表面主要以 C-S-H 存在为主, 说明在侵蚀 28 d 内 C-S 结石体组成主要以水泥水解水化反应生成物为主; 如图 7(a) 所示,  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀 28 d 时, 结石体表面出现部分条状和块状结晶, 主要物质还是以 C-S-H 为主, 高浓度离

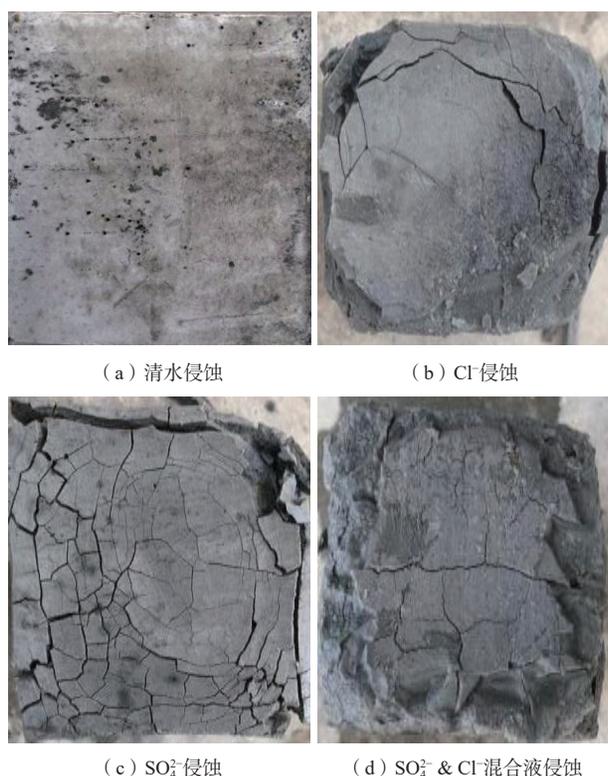


图 4 离子浓度 20 g/L 时侵蚀 90 d C-S 结石体表现形态

Fig. 4 C-S stone apparent morphology with 20 g/L erosion for 90 days

子溶液侵蚀反应速率在侵蚀 28 d 内依旧小于水泥水化反应速率; 如图 8(a)所示, Cl<sup>-</sup>侵蚀 28 d 时, C-S 结石体表面出现最多的还是水泥水化反应产物, Cl<sup>-</sup>侵蚀反应对结石体影响并未占据主导地位。Cl<sup>-</sup>侵蚀 28 d 时, 结石体表面主要以 C-S-H 存在, 还存在少量 Ca(OH)<sub>2</sub> 晶体, 析出晶体将部分水泥水化过程中产生的孔隙填满使得表面更加密实, 因此结石体强度有所增强。如图 9(a)所示, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> & Cl<sup>-</sup> 混合液侵蚀 28 d 时结石体表面未出现明显孔隙, 说明离子侵蚀反应并未大量进行。

如图 7(b)所示, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 侵蚀 90 d 的结石体表面出现少量钙矾石 (AFt) 晶体、Ca(OH)<sub>2</sub> 晶体和大量石膏 (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 晶体, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 进行了大量侵蚀反应, 破坏了水泥水化反应从而破坏了结石体内部结构, 导致结石体表面出现了疏松多孔的结构, 在颗粒间形成了明显的裂隙, 结石体宏观力学性能劣化显著。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 侵蚀 90 d 时, 结石体表面出现较多细状 Ca(SO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O 晶体, 说明离子侵蚀反应速率已经远远大于水泥水化反应速率。如图 8(b)所示, Cl<sup>-</sup> 侵蚀 90 d 时, 结石体表面出现更多晶体, 晶体数量的增加主要是因为游离在侵蚀溶液中的 Cl<sup>-</sup> 对结石体开始进行侵蚀反应, 结石体中 Ca(OH)<sub>2</sub> 与活性 SiO<sub>2</sub> 发生化学反应, 生成托贝莫来石, 侵蚀反应使得结石体表面孔隙增多, 结石体不再密实, 从而降低了其宏观力学强度。如图 9(b)所示 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> & Cl<sup>-</sup> 混合液侵蚀 90 d 时结石体表面出现侵蚀反应产物, 各种化合物的出现导致结石体出现明显孔隙, 宏观力学性能有所下降。

从图 5 可以观察到清水和 3 种浓度为 20 g/L 的离子溶液侵蚀后结石体表面 Ca<sup>2+</sup> 的数量情况, 明显可以看出 3 种离子侵蚀后的 Ca<sup>2+</sup> 数量多于清水侵蚀后的数量, 但 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 侵蚀后结石体的 Ca<sup>2+</sup> 数量增加尤为明显, 说明 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的侵蚀能力强和 Ca<sup>2+</sup> 的析出有密切联系。对比图 6(c) 和图 7(c), Ca<sup>2+</sup> 质量分数相对增加 58.9%。由此推断, 在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 侵蚀下, Ca(OH)<sub>2</sub> 与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 结合生成 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的过程中, C-S 结石体内部出现膨胀应力, 导致结石体发生结构性破坏。对比图 6(c) 和图 8(c), Cl<sup>-</sup> 侵蚀 90 d 后, Ca<sup>2+</sup> 质量分数相对增加 15.9%, Si 元素质量分数相对增加 16.2%。

综上所述, 离子侵蚀反应一直存在, 侵蚀 28 d 内, 离子侵蚀反应小于 C-S 结石体内部水泥水化反应, 侵蚀 28 d 后离子侵蚀反应占据主导地位。硫酸盐侵

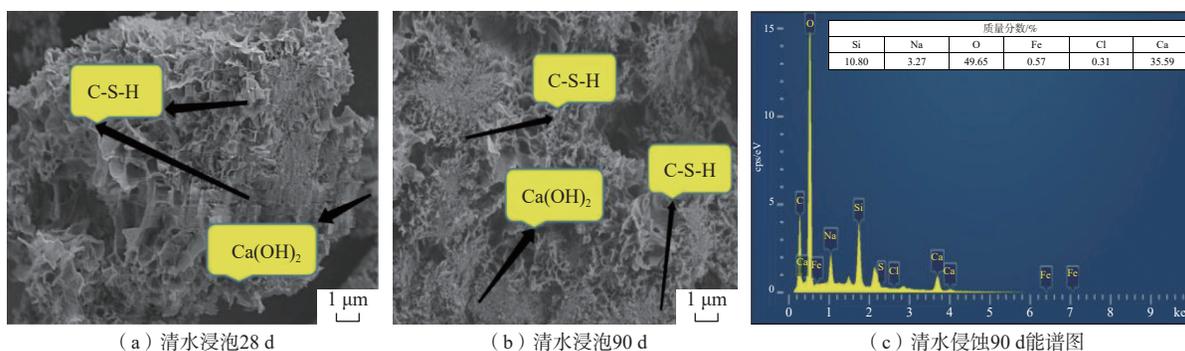


图 5 清水浸泡条件下 C-S 结石体细观图像

Fig. 5 Microscopic image of the stone body in water immersion

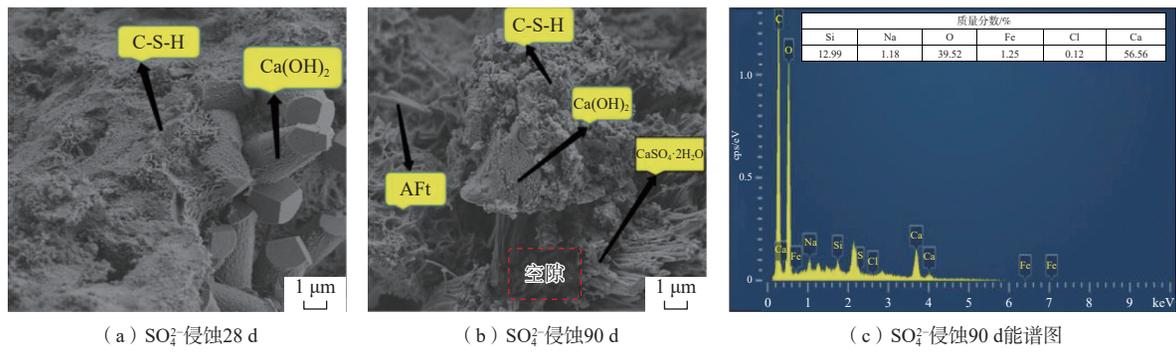


图 6 浓度 20 g/L 时  $\text{SO}_4^{2-}$  离子侵蚀条件下 C-S 结石体细观图像  
 Fig. 6 Microscopic image of the stone body under  $\text{SO}_4^{2-}$  erosion of 20 g/L

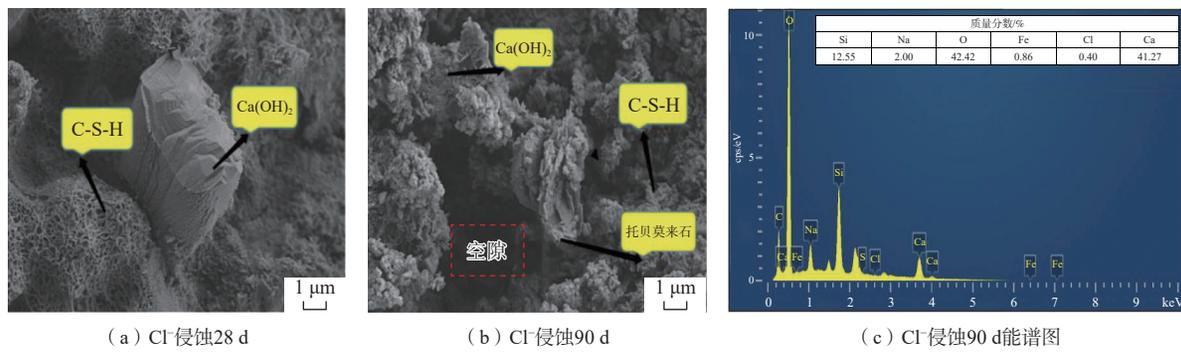


图 7 浓度 20 g/L 时  $\text{Cl}^-$  离子侵蚀条件下 C-S 结石体细观图像  
 Fig. 7 Microscopic image of the stone body under  $\text{Cl}^-$  erosion of 20 g/L

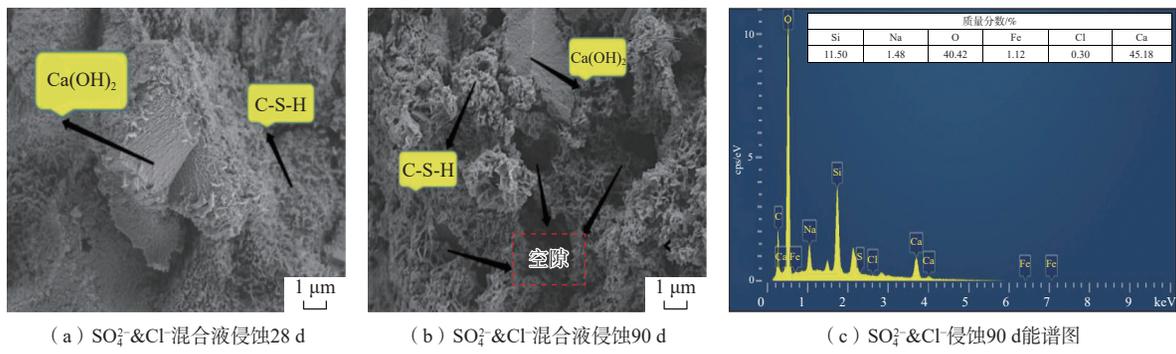


图 8 浓度 20 g/L 时  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  混合液侵蚀条件下 C-S 结石体细观图像  
 Fig. 8 Microscopic image of the stone body under  $\text{SO}_4^{2-}$  &  $\text{Cl}^-$  miscible liquids of 20 g/L

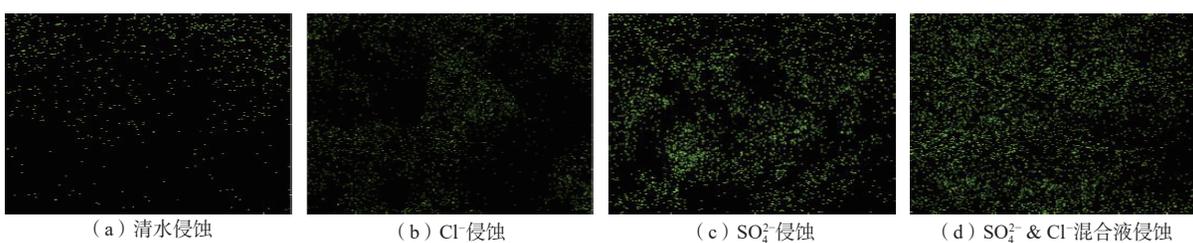


图 9 20 g/L 不同离子溶液侵蚀 90 d EDS 面扫  $\text{Ca}^{2+}$  离子数量分布  
 Fig. 9  $\text{Ca}^{2+}$  number distribution of the EDS face eroded for 90 d by different ion solutions of 20 g/L

蚀下：侵蚀溶液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 渗入结石体内部与其析出的 $\text{Ca}^{2+}$ 发生反应生成新的化学物质，导致结石体内部膨胀、外部破裂、强度大大折减；氯盐侵蚀下，由于 $\text{Cl}^-$ 与结石体表面阳离子发生反应导致结石体表面开裂，强度折减。综合侵蚀后结石体宏观力学性能及细观结

构演变，可以得到 $\text{SO}_4^{2-}$ 对结石体的侵蚀能力远大于 $\text{Cl}^-$ 对结石体的侵蚀能力。

### 2.3.2 X 射线衍射分析(XRD)

通过 X 射线衍射仪对采集的样品进行测试并获得衍射峰等数据，析出物质的 XRD 图谱如图 10 所示。

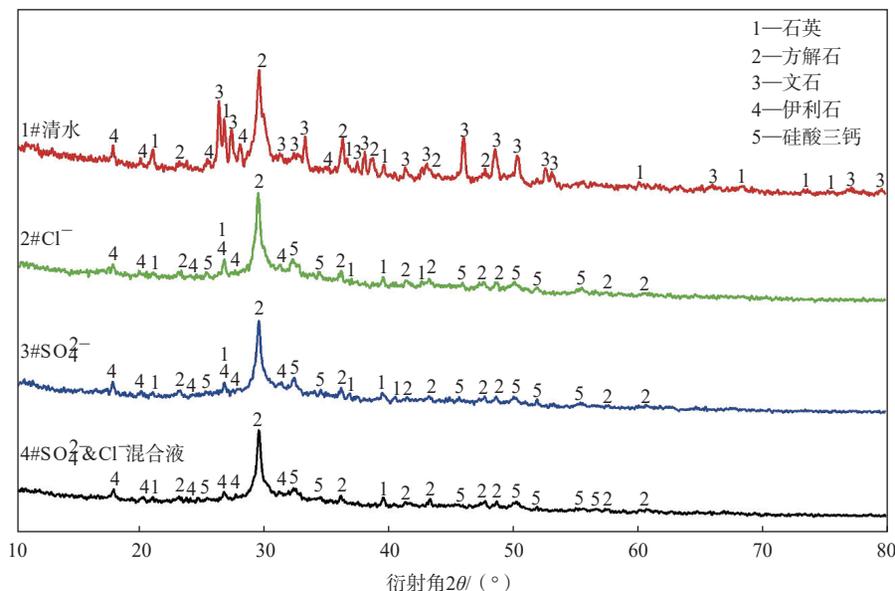


图 10 浓度 20 g/L 时不同盐溶液侵蚀 90 d 后的 XRD 能谱图

Fig. 10 XRD Energy spectrum of different salt solutions of 20 g/L after 90 days of erosion

从图 10 可以看出，样品的主要成分是方解石、石英、文石和伊利石等。对比观察清水与离子侵蚀后样品能谱图，离子侵蚀后的样品有较多方解石和伊利石，而清水中的样品主要还是以水泥水化产物为主。

由上述结果可以推断，C-S 结石体内部固相与液相  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  之间存在溶解平衡，侵蚀离子破坏了 C-S 结石体内部的  $\text{Ca}^{2+}$  平衡，固相  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的浓度随着  $\text{Ca}^{2+}$  的析出而逐渐减小，随着固相  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解，溶解平衡被破坏， $\text{Ca}^{2+}$  受到膨胀应力影响，透过结石体表面空隙与空气中的  $\text{CO}_2$  反应生成方解石等晶体附着在 C-S 结石体表面，而导致结石体内部结构不再稳定，宏观力学性能下降。

综上所述，结合侵蚀后结石体细观图像，可以得到：受到离子侵蚀后，C-S 结石体化学成分发生变化，内部结构不再稳定，从而导致 C-S 结石体表面出现明显裂隙，强度大幅度折减。

### 2.3.3 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 侵蚀过程

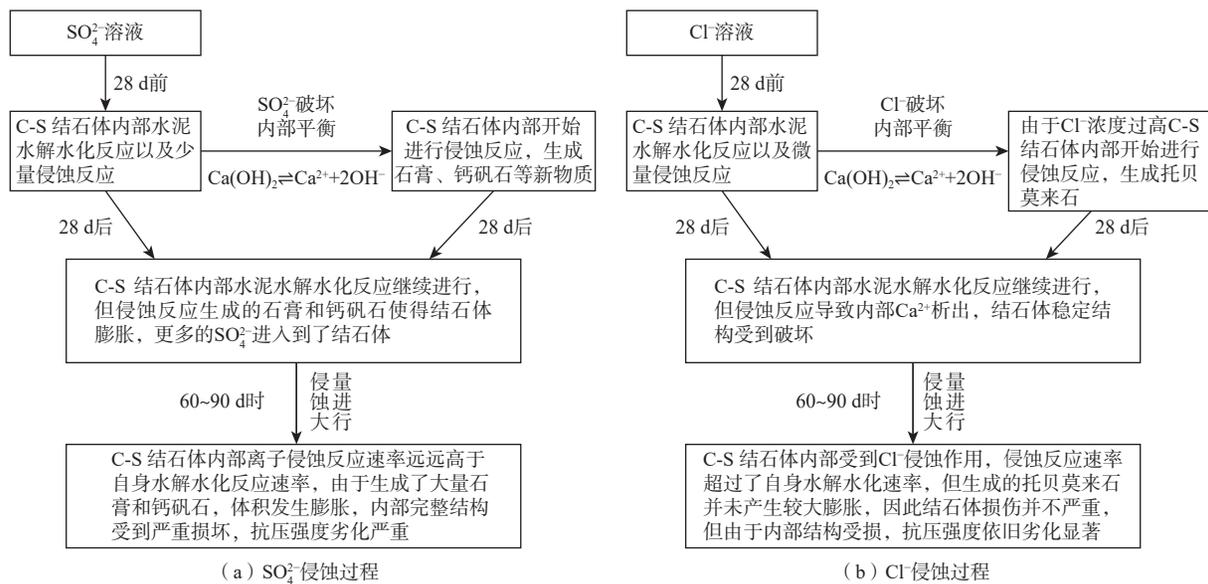
通过宏、细观试验得到的试验结果，推断出两种离子劣化 C-S 结石体过程，其示意图如图 11 所示。

## 3 结论

(1) 侵蚀龄期在 28 d 内，各浓度离子溶液对 C-S 结石体强度增长并未产生明显影响，侵蚀龄期在 28 d 到 90 d 时，高浓度离子溶液侵蚀下的 C-S 结石体强度增长受到明显劣化， $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀下 C-S 结石体 90 d UCS 仅为 28 d 时的 2.43%。C-S 结石体在侵蚀 28 d 内，其内部以水泥水解水化反应为主，在 28 d 后离子侵蚀反应优先于水泥水解水化反应。对于 C-S 结石体受离子侵蚀危害主要以  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀为主，离子侵蚀损伤程度  $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \& \text{Cl}^- > \text{Cl}^- > \text{清水}$ 。

(2)  $\text{SO}_4^{2-}$  侵蚀 C-S 结石体的损伤是从内部发展到外部， $\text{Cl}^-$  侵蚀 C-S 结石体的损伤是由外部发展到内部。

(3) 浓度 20 g/L 离子溶液侵蚀后的试件强度后期出现大幅度折减，其根本原因是 C-S 结石体内部  $\text{Ca}^{2+}$  的析出，一部分  $\text{Ca}^{2+}$  与侵蚀环境中离子发生化学反应，还有一部分与空气中的  $\text{CO}_2$  反应生成方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )，结石体内部结构不再稳定，导致结石体孔隙和裂隙增多，使注浆结实体力学性能劣化。

图 11  $\text{SO}_4^{2-}$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子侵蚀 C-S 结石体过程示意图Fig. 11 Process diagram of the C-S stone body eroded by  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$ 

## 参考文献 (References) :

- [ 1 ] 巫茂寅, 王起才, 张戎令, 等. 复合水泥基-水玻璃双液注浆材料胶凝性能及抗压强度试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2741 - 2746. [ WU Maoyin, WANG Qicai, ZHANG Rongling, et al. Cementing performance and compressive strength of complex cementitious-sodium silicate two-shot grouting materials[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(9): 2741 - 2746. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 2 ] 杨建康, 陆海军, 李继祥, 等. 水泥-水玻璃双液注浆材料工程性能及孔隙结构[J]. 大连理工大学学报, 2016, 56(3): 252 - 256. [ YANG Jiankang, LU Haijun, LI Jixiang, et al. Engineering properties and pore structure of cement-sodium silicate double solution grouting material[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2016, 56(3): 252 - 256. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 3 ] ELAHI M M A, SHEARER C R, NASER RASHID REZA A, et al. Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): A review[J]. Construction and Building Materials, 2021, 281: 122628.
- [ 4 ] CHANG H L, JIN Z Q, WANG Penggang, et al. Comprehensive resistance of fair-faced concrete suffering from sulfate attack under marine environments[J]. Construction and Building Materials, 2021, 277: 122312.
- [ 5 ] KAUFMANN J, LOSER R, WINNEFELD F, et al. Sulfate resistance and phase composition of shotcrete[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2021, 109: 103760.
- [ 6 ] 王洪波. 海水侵蚀一渗流作用下砂层注浆扩散加固与劣化机理及应用[D]. 济南: 山东大学, 2019. [ WANG Hongbo. Study on penetration, reinforcement and deterioration mechanism of grouting in sand layer under seawater erosion-seepage and its application[D]. Jinan: Shandong University, 2019. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 7 ] 刘赞群, 裴敏, 张丰燕, 等. 半浸泡在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中水泥净浆不同部位化学侵蚀产物对比[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(3): 485 - 492. [ LIU Zanqun, PEI Min, ZHANG Fengyan, et al. Comparison of chemical attack products in different zones of cement paste partially immersed in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution[J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(3): 485 - 492. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 8 ] 段德峰, 黄显冲, 王晓川. 受硫酸盐腐蚀混凝土微观结构分析[J]. 四川建筑科学研究, 2015, 41(2): 202 - 207. [ DUAN Defeng, HUANG Xianchong, WANG Xiaochuan. Microstructure analysis of concrete under sulfate corrosion[J]. Sichuan Building Science, 2015, 41(2): 202 - 207. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 9 ] 马向楠. 盐溶液侵蚀作用下涂层防护混凝土耐久性研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2019. [ MA Xiangnan. Study on durability of coated protective concrete under salt solution erosion[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2019. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 10 ] 陈旭鹏, 庞建勇. 偏高岭土对混凝土抗复合盐侵蚀性

- 能的研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(1): 78 – 80. [ CHEN Xupeng, PANG Jianyong. Study on resistance of metakaolin to composite salt erosion of concrete[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(1): 78 – 80. (in Chinese with English abstract) ]
- [11] 贺洪坤, 王超. 硫酸盐-氯盐侵蚀对充填体稳定性的影响试验研究[J]. 煤矿安全, 2021, 52(5): 54 – 58. [ HE Hongkun, WANG Chao. Experimental study on stability of backfill by sulfate and chloride erosion[J]. Safety in Coal Mines, 2021, 52(5): 54 – 58. (in Chinese with English abstract) ]
- [12] 张广泰, 陈勇, 鲁海波, 等. 硫酸盐侵蚀作用下纤维锂渣混凝土裂缝的分形特征[J]. 工程科学学报, 2022, 44(2): 208 – 216. [ ZHANG Guangtai, CHEN Yong, LU Haibo, et al. Fractal characteristics of fiber lithium slag concrete cracks under sulfate attack[J]. Chinese Journal of Engineering, 2022, 44(2): 208 – 216. (in Chinese with English abstract) ]
- [13] 李寒暝. ASR-氯盐-硫酸盐腐蚀协同作用下混凝土损伤过程数值模拟分析[J]. 水电站机电技术, 2022, 45(1): 85 – 87. [ LI Hanming. Numerical simulation analysis of concrete damage process under the synergistic action of ASR-chloride and sulfate corrosion[J]. Mechanical & Electrical Technique of Hydropower Station, 2022, 45(1): 85 – 87. (in Chinese) ]
- [14] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(1): 69 – 77. [ ZHANG Chenglin, LIU Qingfeng. Coupling erosion of chlorides and sulfates in reinforced concrete: A review[J]. Materials Reports, 2022, 36(1): 69 – 77. (in Chinese with English abstract) ]
- [15] 王盼, 黄英, 刘鹏, 等. 硫酸亚铁侵蚀红土的受力特性[J]. 水文地质工程地质, 2013, 40(4): 112 – 116. [ WANG Pan, HUANG Ying, LIU Peng, et al. Mechanical properties of ferrous sulfate erosion of laterite[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2013, 40(4): 112 – 116. (in Chinese with English abstract) ]
- [16] 何俊, 栗志翔, 石小康, 等. 侵蚀环境中碱渣-矿渣固化淤泥的力学性质[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 83 – 89. [ HE Jun, LI Zhixiang, SHI Xiaokang, et al. Mechanical properties of the soft soil stabilized with soda residue and ground granulated blast furnace slag under the erosion environment[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2019, 46(6): 83 – 89. (in Chinese with English abstract) ]
- [17] 潘自林, 朱洁, 王福升, 等. 混凝土硫酸盐侵蚀破坏分析与研究[J]. 宁夏工程技术, 2022, 21(1): 34 – 39. [ PAN Zilin, ZHU Jie, WANG Fusheng, et al. Analysis and research on sulfate corrosion resistance of concrete with different mix proportions[J]. Ningxia Engineering Technology, 2022, 21(1): 34 – 39. (in Chinese with English abstract) ]
- [18] 杜兆文, 陈绍杰, 尹大伟, 等. 氯盐侵蚀环境下膏体充填体稳定性试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(3): 532 – 538. [ DU Zhaowen, CHEN Shaojie, YIN Dawei, et al. Experimental study of stability of paste backfill under chloride erosion environment[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(3): 532 – 538. (in Chinese with English abstract) ]

编辑: 宗 爽