

DOI:10.13409/j.cnki.jdpme.20230331001

## 水泥基砂土注浆材料抗海水侵蚀性能研究\*

林久卿<sup>1,2</sup>, 牛昊<sup>3</sup>, 刘致延<sup>3</sup>, 李晓亮<sup>4</sup>, 王彦哲<sup>5</sup>, 李召峰<sup>3</sup>, 陈经棚<sup>3</sup>

(1. 华润水泥(南宁)有限公司, 广西南宁 530028; 2. 华润水泥控股有限公司, 广东深圳 518001; 3. 山东大学岩土与结构工程中心, 山东济南 250061; 4. 山东智行工程科技有限公司, 山东济南 250101; 5. 山东大学土建与水利学院, 山东济南 250061)

**摘要:** 为研究水泥基砂土注浆材料抗海水侵蚀性能, 根据对工程现场附近海域的海水水化学分析结果配制人工海水溶液, 以此对注浆结石体浸泡养护, 通过对不同龄期的结石体试件开展抗压强度、L-NMR、XRD、FT-IR 和 SEM 等测试揭示了其在不同侵蚀龄期下的抗侵蚀性能变化规律。研究表明: 随侵蚀龄期上升, 材料抗蚀能力先增大后减小, 侵蚀前期由于侵蚀产物“填充效应”和侵蚀离子的“盐激发”效应优化了结石体孔径分布, 7 d 时抗蚀系数 K 最大, 0.7、1.0 和 1.5 水灰比对应抗蚀系数分别为 1.26、1.23 和 1.18, 后逐渐下降; 60 d 后 AFt 和 Friedel 盐等侵蚀产物破坏了硬化浆体结构, 小孔转变为大孔, 导致抗蚀系数 K 小于 1.0, 水灰比 1.5 时, 180 d 对应 K 值仅为 0.45, 在相同的侵蚀条件下, 不同的水灰比表现出的抗蚀性有所差异, 水灰比越小, 抗蚀性越强, 因此在滨海区域使用 CIS 进行注浆时, 应在保证浆液可注性的同时尽量降低水灰比。

**关键词:** 注浆材料; 海水侵蚀; 龄期; 力学性能; 微观结构

**中图分类号:** TU44 **文献标识码:** **文章编号:** 1672-2132(2024)03-0551-09

## Study on Seawater Erosion Resistance of Cement-Based Silica Grouting Material

LIN Jiuqing<sup>1,2</sup>, NIU Hao<sup>3</sup>, LIU Zhiyan<sup>3</sup>, LI Xiaoliang<sup>4</sup>, WANG Yanzhe<sup>5</sup>,  
LI Zhaofeng<sup>3</sup>, CHEN Jingpeng<sup>3</sup>

(1. China Resources Cement (Nanning) Limited, Nanning 530028, China;

2. China Resources Cement Holdings Limited, Shenzhen 518001, China;

3. Geotechnical and Structural Engineering Research Center, Shandong University, Jinan 250061, China;

4. Shandong Zhixing Engineering Technology Limited, Jinan 250101, China;

5. School of Civil Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** To study the seawater erosion resistance of cement-based silica grouting material, an artificial seawater solution was prepared based on the hydrochemical analysis of seawater near the project site. The solution was used to immerse and cure the grouted stone samples. Tests on compressive strength, L-NMR, XRD, FT-IR, and FT-IR, and SEM, were conducted on specimens at different ages to reveal the changes in erosion resistance over time. The results indicate that the corrosion resis-

\* 收稿日期: 2023-03-31; 修回日期: 2023-04-12

基金项目: 山东省自然科学基金重点项目(ZR2020KE006); 山东省重点研发计划(重大科技创新工程)项目(2021CXGC010301); 云南省重点研发计划(202103AA080016)资助

作者简介: 林久卿(1984—), 男, 高级工程师, 硕士。主要从事地下工程灾害治理工作。E-mail: 182834904@qq.com

通信作者: 李召峰(1986—), 男, 教授, 博士。主要从事地下工程灾害治理及注浆材料的研发工作。E-mail: lizf@sdu.edu.cn

tance of the material initially increased and then decreased with prolonged exposure. In the early stages of erosion, the "filling effect" of erosion products and the "salt excitation" effect of erosion ions optimized the pore size distribution of the grouted stone, with the maximum erosion resistance  $K$  observed at 7 days. The  $K$  values for water-cement ratios of 0.7, 1.0 and 1.5 were 1.26, 1.23 and 1.18, respectively, before gradually decreasing. After 60 days, erosion products like Aft and Friedel's salt compromised the hardened grout structure, causing small pores to transform into larger ones, resulting in a  $K$  value less than 1.0. At a water-cement ratio of 1.5, the  $K$  value at 180 days was only 0.45. Under the same erosion conditions, the erosion resistance varied with different water-cement ratios, with lower ratios exhibiting stronger resistance. Therefore, when CIS is used for grouting in coastal regions, it is recommended to minimize the water-cement ratio while ensuring the injectability of the grout.

**Keywords:** grouting material; seawater erosion; aging; mechanical properties; micro-structure

## 0 引言

随着“一带一路”战略的实施与推进,拥有明显区位优势 and 宝贵资源的滨海城市已成为“21世纪海上丝绸之路”建设的主力军与排头兵。很多滨海城市处于岩溶发育区,极易发生岩溶涌水、地面塌陷等地质灾害,对区域内的城市建设、资源开发安全和生态环境造成了严重威胁<sup>[1]</sup>。注浆充填是一种被广泛应用于治理地质灾害的重要手段<sup>[2-4]</sup>。在岩溶发育区的地下工程建设当中,经常会出现具有一定流速和压力且规模大的岩溶涌水突泥等问题,而传统的水泥基注浆材料,由于其凝结时间长,抗动水冲刷能力低,并不适用于地下动水封堵<sup>[5]</sup>,因此有相关学者针对这种工程特性,对改性的水泥-水玻璃注浆材料进行了一些研究<sup>[6-10]</sup>,其中 Y.H.Qi 等<sup>[7]</sup>研究了4种黄原胶和硅酸钠对水泥浆在水化过程和抗压强度的影响,并分析了结石体内部孔结构参数变化,S.C.Li 等<sup>[8]</sup>制备了一种由基质材料普通硅酸盐水泥、促凝剂水玻璃和絮凝剂黄原胶组成具有抗动水冲刷特性的水泥基砂土注浆材料(CIS),李召峰等<sup>[10]</sup>研究发现水溶性植物胶能有效调控浆液凝结时间,提升水泥-水玻璃封堵材料的动水抗分散性能。这些研究都表明以水溶性植物凝胶改性的水泥基砂土注浆材料(CIS)能有效解决岩溶地区注浆封堵材料的力学性能、凝结时间、浆液留存率等关键科学问题。

目前,CIS 注浆材料已成功应用于华润水泥合浦矿山治水项目,矿区三面临海,注浆充填体面临海水侵蚀的问题,而关于 CIS 材料在岩溶海水侵蚀环境下的长期服役性能的研究尚有缺失。目前国内外学者针对水泥等材料抗侵蚀性能开展了相关

研究,韩鹏举<sup>[11]</sup>等通过室内试验研究了不同侵蚀环境下水泥土力学性质随龄期的变化规律;刘爱吉等<sup>[12]</sup>通过对混凝土试件进行海水侵蚀-烘干循环试验研究了混凝土在不同循环次数下的力学性能及重量变化;戈雪良<sup>[13]</sup>通过配置人工海水溶液研究了海水中不同种类离子对混凝土的相互促进和相互制约侵蚀效应;高萌等<sup>[14-15]</sup>研究了氯盐和碳酸钠溶液中环境下硫铝酸盐基富水充填材料的腐蚀及劣化机理;杜兆文等<sup>[16]</sup>研究了氯盐溶液对膏体充填加固体宏观性能和微观结构的劣化效应。姜旭桐<sup>[17]</sup>采用宏、细观分析相结合的手段,研究了水泥-水玻璃结石体在不同盐离子侵蚀后的细观结构演变和化学成分区别。CIS 作为一种新投入工程应用的注浆材料,其动水注浆封堵效果显著且各方面性能较为优异,研究 CIS 注浆材料的抗侵蚀性能,对于滨海岩溶区地质灾害注浆治理及确保安全生产具有重要意义。

## 1 试验设计

### 1.1 试验材料

试验所用水泥为润丰牌 PO 42.5 普通硅酸盐水泥;CIS 材料取自山东大学广西合浦矿山治水项目材料厂;配制人工海水所采用的材料均采购自麦克林试剂,分别为 99.5% NaCl、99% 无水  $MgCl_2$  粉末以及 99.5%  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。

### 1.2 测试方法

参照《水泥胶砂强度检验方法》<sup>[18]</sup>分别对淡水、海水养护条件下的结石体试件进行抗压强度测定,每组试件测试三块取平均值,测试仪器采用山东路

达 CDT 1305-2 型压力机。在力学测试后每隔 10 mm 取样,样品管内倒入无水乙醇以终止水化,储存后用作微观测试。

本研究孔径分布测试采用苏州纽迈分析仪器股份有限公司出产的 MesoMR 低场核磁共振成像分析仪;水化产物分析采用荷兰 PANalytical 公司的 EMPYREAN 型 X-射线衍射仪,将测试块取样干燥,研磨至 200~300 目,将研磨后的粉末压实成样品,扫描速度为  $10^\circ/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ ;化学组成分析采用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nicolet 710 型傅里叶红外光谱分析仪,测试前,取约 1 mg 样品粉和约 100 mg 溴化钾加入玛瑙研钵中搅拌均匀,碾磨压片制备样品;微观形貌分析采用美国 Thermo-fisher 有限公司生产的 Quattro S 型扫描电子显微镜 (SEM-EDS)。



图1 抗压强度测试

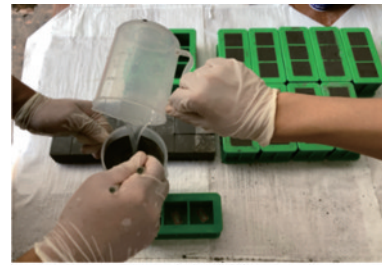
Fig.1 Compressive strength test

### 1.3 试件制备

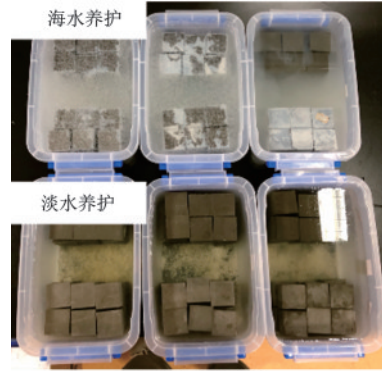
参照《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》<sup>[19]</sup>对双液注浆材料成型,尺寸为  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ ,分别将在淡水、海水中养护至 180 d。试验设置见表 1,根据工程现场实际情况,将水泥浆液与新型浆液体积比设置为 3:1,水泥浆液水灰比为 0.7、1.0 和 1.5,设置淡水对照组,每个月更换一次养护溶液。

### 1.4 人工海水配制

分析表 2 水化学分析结果可知,合浦海域侵蚀性离子主要包括:  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,结合离子侵蚀机理<sup>[20]</sup>,可认为对注浆区域造成侵蚀劣化的主要是这三种离子的作用,其中,3#取水点即矿坑内涌水汇集处,4#与 5#取水点位于注浆区域外侧海域,能够真实反映注浆区域所处的海水环境,故按照上述三个取水点中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量进行人工海水配置。取表 2 中 3#、4#与 5#滨海取水点结果计算各



(a) 样品成型



(b) 不同养护条件

图2 试验过程

Fig.2 Experimental procedure

表 1 CIS 注浆材料抗侵蚀试验设计

Table 1 Design of erosion resistance test for CIS grouting material

浆液类别	养护条件	W/C			$V_c : V_{cis}$
CIS	海水	0.7	1.0	1.5	3:1
	淡水	0.7	1.0	1.5	3:1

离子浓度平均值:  $\text{Cl}^-$  平均浓度 10.648 g/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  平均浓度 1.507 g/L,  $\text{Mg}^{2+}$  平均浓度 0.649 g/L, 见表 3, 采用  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  试剂配制人工海水。

各成分所需含量计算:

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  所需含量:

$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1.507}{(32 + 16 \times 4)} = 0.0157 \text{ mol/L} \quad (1)$$

$$C(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.0157 \times (24 + 32 + 16 \times 4 + 7 \times 18) = 3.86 \text{ g/L} \quad (2)$$

$\text{MgCl}_2$  所需含量:

$$C(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0.649}{24} - 0.0157 = 0.01134 \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$C(\text{MgCl}_2) = 0.01134 \times 35.5 \times 2 + 0.01134 \times 24 = 1.078 \text{ g/L} \quad (4)$$

$\text{NaCl}$  所需含量:

表2 合浦海域海水水化学分析结果

Table 2 Chemical analysis results of seawater in Hepu sea area

检测结果: $\rho(B)/(mg \cdot L^{-1})$									
编号	采样地点	Ca	K	Mg	Na	磷酸根	硫酸根	氯化物	碳酸氢根
1#	西北处	251	174	497	4 996	0.47	1 216	9 053	103
2#	排水管北	219	175	499	4 439	0.20	1 182	8 256	104
3#	排水管	257	220	635	5 954	0.19	1 510	10 448	95.9
4#	西部红树林处	264	218	623	5 856	0.36	1 470	10 534	92.6
5#	注浆站西北侧	269	223	645	6 024	0.25	1 500	10 648	92.6
6#	围堰西南角	275	233	677	6 115	0.26	1 556	10 989	85.8
7#	围堰南部海面	257	220	624	5 699	0.38	1 464	10 306	96.8
8#	-15 m 台段崖壁	273	211	581	5 604	0.18	1 386	10 306	104
9#	-30 m 台段1#涌水点	269	224	625	5 790	0.30	1 458	10 562	95.9
10#	-15 m 台段3#涌水点	239	226	630	5 724	0.14	1 448	10 306	99.3
11#	-30 m 台段崖壁	279	215	595	5 361	0.49	1 429	9 623	120
12#	-30 m 台段1#涌水点	258	218	605	5 792	0.23	1 380	10 562	95.9
13#	-30 m 台段2#涌水点	251	180	515	4 644	0.12	1 303	8 228	114

表3 人工海水配置

Table 3 Artificial seawater configuration

合浦海水 侵蚀离子	离子含量/ ( $g \cdot L^{-1}$ )	人工海水化 学成分	人工海水成分 含量/( $g \cdot L^{-1}$ )
$Cl^-$	10.648	NaCl	16.22
$Mg^{2+}$	0.649	$MgCl_2$	1.078
$SO_4^{2-}$	1.507	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.86

$$C(Cl^-) = \frac{10.648}{35.5} - 0.01134 \times 2 = 0.277 \text{ mol/L} \quad (5)$$

$$C(NaCl) = 0.277 \times (23 + 35.5) = 16.22 \text{ g/L} \quad (6)$$

## 2 试验结果与分析

### 2.1 力学性能弱化规律分析

不同水灰比 CIS 注浆材料海水侵蚀下力学强度弱化规律如图 3 所示。海水养护样品力学强度随龄期增长呈现先上升后下降的趋势, 养护龄期为 90 d 时, 海水养护样品强度最高, 水灰比 0.7、1.0 和 1.5 样品强度为 13.51、11.5、8.84 MPa, 后逐渐下降, 180 d 时力学强度分别为 8.62、7.41、4.9 MPa, 较 90 d 时降幅达到 32.16%、35.57% 和 44.55%。这是由于水化龄期达到 120 d 后, 结石体水化程度较高, 熟料矿物如  $C_3S$ 、 $C_2S$  和  $C_3A$  等基本水化完毕, 淡水养护样品强度维持不变, 此时海水养护样品因离子侵蚀程

度较高, 形成大量松软的 Friedel 盐与具有膨胀效应的 AFt, 降低了结石体的致密性, 致使海水养护样品强度下降。

在 60 d 前海水养护样品强度均高于淡水养护样品, 原因可以归结为海水中侵蚀性离子在水化早期的填充作用以及“盐激发”效应<sup>[21-22]</sup>: 一方面水化早期  $Cl^-$  与  $C_3A$  和  $Ca(OH)_2$  反应生成的 Friedel 盐充填了结石体内部孔隙,  $SO_4^{2-}$  与 C-S-H 凝胶反应生成具有微膨胀效应的  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  和 AFt 也发挥填充作用, 促进了结石体早期强度发展; 另一方面根据 D.L.Kantro 等<sup>[23]</sup> 的研究, 海水中  $Mg^{2+}$ 、 $Cl^-$  与  $Ca(OH)_2$  反应使其浓度下降, 进而提高  $C_3S$  水化速率, 使浆体更早进入水化加速期, 导致浆体水化程度较高。当养护龄期达到 60 d 后, 无胶结能力的 Friedel 盐和具有较大膨胀应力的 AFt 含量进一步提升, 影响了结石体的均一性, 宏观上海水养护组样品强度低于淡水养护组。

如图 4 所示, 依据前文 CIS 注浆材料海水养护下力学强度劣化特征分别选取 7、60、120 d 样品进行孔径分布特征分析。吴中伟等<sup>[24]</sup> 对水泥基材料孔隙进行了分级: 无害孔 ( $<0.02 \mu m$ )、少害孔 ( $0.02 \sim 0.05 \mu m$ )、有害孔 ( $0.05 \sim 0.2 \mu m$ ) 和多害孔 ( $>0.2 \mu m$ )。由图 4 可知, CIS 新型注浆材料海水侵蚀下孔隙主要分布在  $0.001 \sim 0.1 \mu m$  和  $0.1 \sim 1 \mu m$  两个区段, 侵蚀龄期达到 60 d 时, 曲线均表现出  $0.001 \sim 0.1 \mu m$  的峰值上升的趋势, 使孔径分布曲线整体左移, 这是因为 Friedel 盐和 AFt 等侵蚀性产物

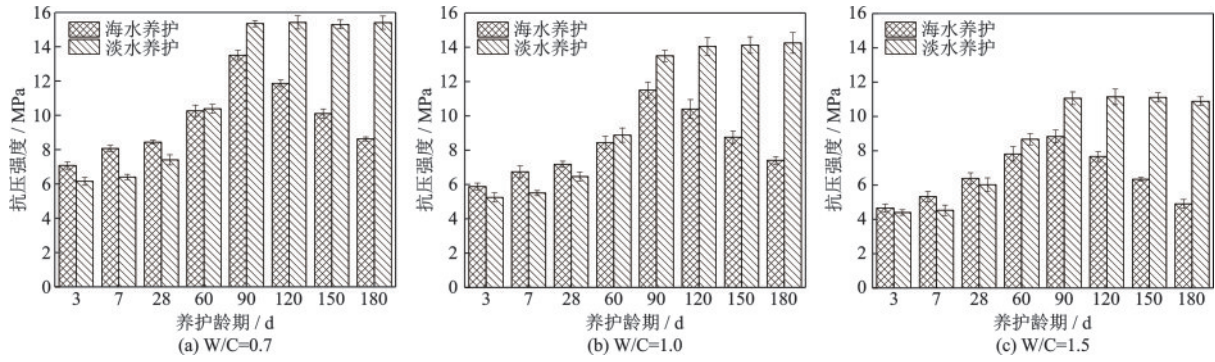


图3 海水侵蚀下 CIS 注浆材料力学性能

Fig.3 Mechanical properties of CIS grouting material under seawater erosion

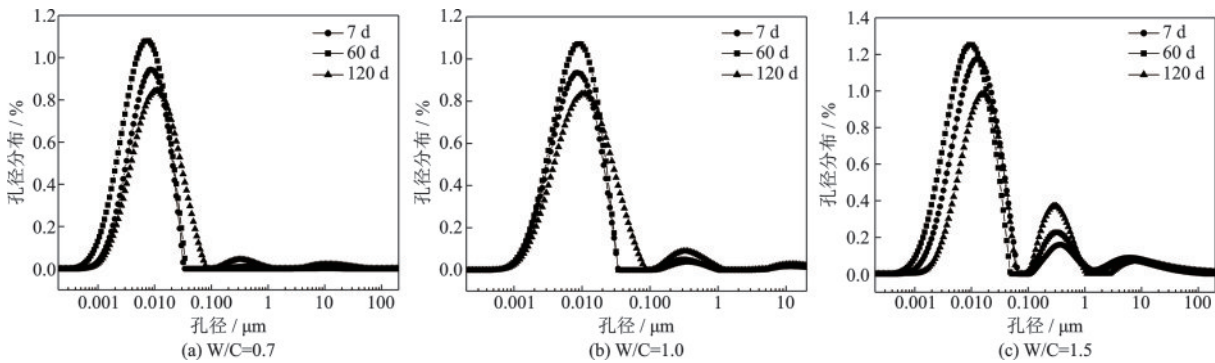


图4 海水侵蚀下 CIS 注浆材料孔径分布

Fig.4 Pore size distribution of CIS grouting material under seawater erosion

在前期生成量少,通过“填充作用”细化了孔径,优化了孔径分布,进而提升了结石体早期力学强度。侵蚀龄期达到 120 d 时,0.001~0.1 μm 峰值下降,曲线右移,说明养护后期侵蚀性产物大量堆积对无害和少害孔生成具有显著抑制作用,0.001~0.1 μm 范围内的部分小孔径侵蚀产物膨胀作用转化为大孔,对结石体力学性能产生不利影响。在 0.1~1 μm 孔段出现了 0.2 μm 以上的多害孔,占比随养护龄期上升而增大,水灰比愈大该趋势愈显著,这是由于在侵蚀后期 AFt 大量生长产生较大膨胀应力, Friedel 盐和 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 等产物充满结石体内部又无胶结能力,破坏了硬化浆体结构,提升了多害孔占比,结石体强度在侵蚀后期倒缩严重。

## 2.2 水化物相演化规律分析

不同水灰比 CIS 注浆材料海水养护 7、60、120 d 样品 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知, CIS 注浆材料水化产物类型与传统封堵材料 C-S 注浆材料相同,主要为 C-S-H(水化硅酸钙)、Ca(OH)<sub>2</sub> 和 AFt(钙矾石)等, CaCO<sub>3</sub> 可能是氢氧化钙碳化导致,还可

观察到侵蚀性产物 Friedel 盐(弗里德尔盐 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O)、Mg(OH)<sub>2</sub> 和 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(二水石膏)存在, AFt 衍射峰在 120 d 时强度仍较高,结合力学强度分析可知此时海水侵蚀效应占主导作用,因此该部分 AFt 除水泥自身水化产生外, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 离子与 Ca(OH)<sub>2</sub> 反应所生成也占据较大比例。侵蚀龄期达到 60 d, Friedel 盐、AFt 和 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 等侵蚀产物衍射峰仍较低,此时少量侵蚀产物因填充效应对结石体强度表现提升效果。随着海水侵蚀龄期上升,以 Friedel 盐和 AFt 为主的侵蚀性产物衍射峰随水化龄期上升逐渐增大,水灰比越大该现象愈显著,水化龄期达 120 d 时侵蚀性产物衍射峰较高,侵蚀性离子劣化效应大于填充效应,导致海水侵蚀后期结石体力学性能下降。

图 6 为不同水灰比 CIS 注浆材料海水养护 7、60、120 d 样品 FT-IR 测试结果。图中, 3 400 cm<sup>-1</sup> 为凝胶水化产物如 C-S-H 和 Ca(OH)<sub>2</sub> 中结晶水 O-H 键的伸缩振动<sup>[25]</sup>, 随着水化龄期上升愈显著; 1 620 cm<sup>-1</sup> 是水化产物中间层水的 H-O-H 面内弯曲振动的特征吸收峰, 如 Friedel 盐的层间水 H-O-H

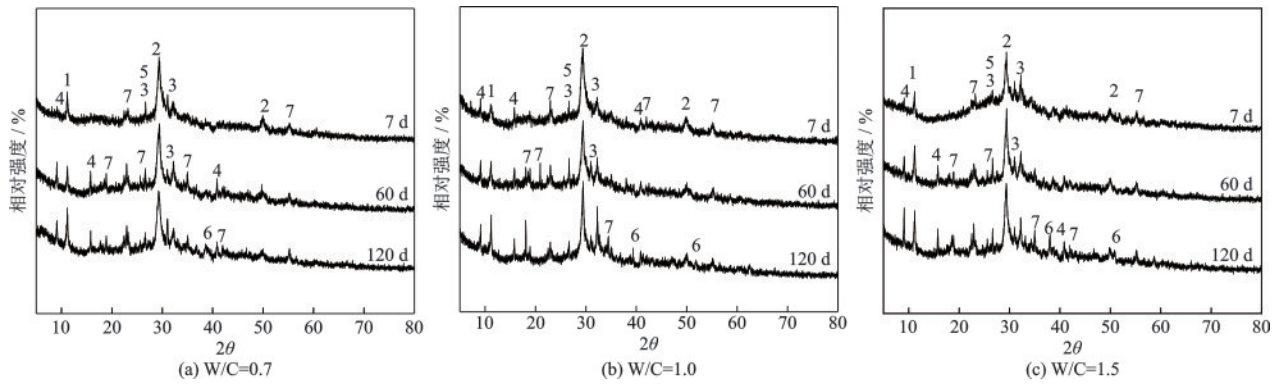


图5 海水侵蚀下 CIS 注浆材料水化产物 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of hydration products of CIS grouting material under seawater erosion

注:1-弗里德尔盐,2-水化硅酸钙,3-氢氧化钙,4-钙矾石,5-碳酸钙,6-氢氧化镁,7-二水石膏

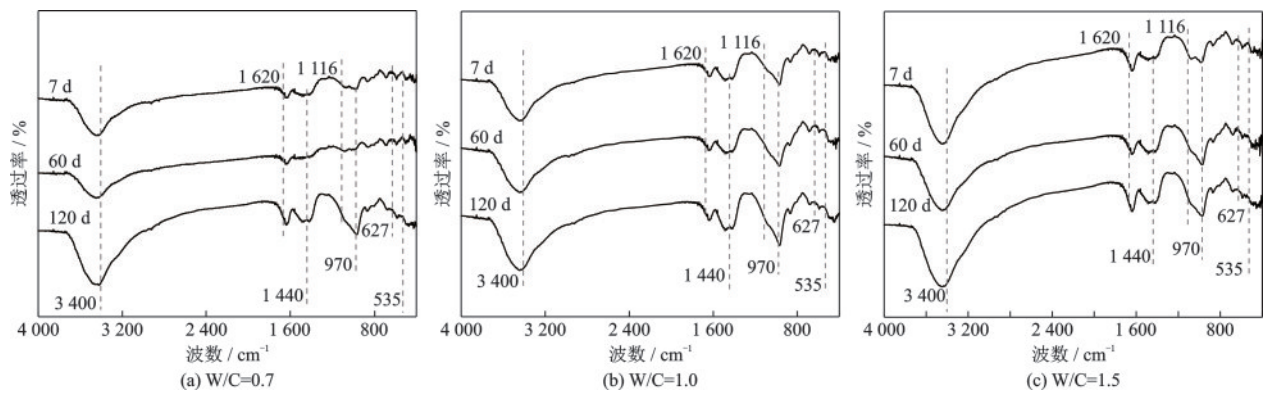


图6 海水侵蚀下 CIS 注浆材料化学组成 FT-IR 图谱

Fig.6 FT-IR spectrum of chemical composition of CIS grouting material under seawater erosion

的振动峰,此处也是 AFt 的吸收峰峰位<sup>[26]</sup>,该峰越强表征 AFt 的数量越多,结构规则性越强,因此该峰越显著,说明侵蚀产物 Friedel 盐和 AFt 生成量越多;1440 cm<sup>-1</sup>为 CO<sub>2</sub> 中 C=O 对应的吸收峰;1116 cm<sup>-1</sup>为 AFt 中非对称 Si-O-Si 伸缩振动和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 中 S-O 的不对称伸缩振动<sup>[27-28]</sup>,该处峰形升高归因于侵蚀后期生成的 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 AFt 含量高;970 cm<sup>-1</sup>对应 C-S-H 中 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 四面体结构非对称 Si-O 伸缩振动峰;627 cm<sup>-1</sup>为 Mg-O 振动峰,该峰的出现说明海水中 Mg<sup>2+</sup> 参与了化学反应<sup>[29]</sup>;535 cm<sup>-1</sup>处为 [Al(OH)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 中 Al-O 振动吸收峰<sup>[30]</sup>,在氯盐侵蚀环境下证实了 Friedel 盐的存在,并随侵蚀龄期的上升峰形愈发尖锐,浆液水灰比增大时该现象越发显著。综上所述,CIS 注浆材料随侵蚀龄期上升化学组成变化与水化产物分析一致:表现为 Friedel 盐、AFt 和 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 等含量上升从而在早期表现出填充效应,对结石体力学强度发展起促进作用,后期侵蚀产物含量上升且具有膨胀效应,破坏了结石体硬化浆体结构,造成强度下降。

### 2.3 海水侵蚀下 CIS 注浆材料抗侵蚀能力变化规律

参照《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》<sup>[19]</sup>,采用抗蚀系数  $K$  来表征 CIS 注浆材料的抗蚀性能,计算公式如下所示。

$$K = \frac{R_{液}}{R_{水}} \quad (7)$$

式中, $K$  为抗蚀系数, $R_{液}$  为样品在海水中养护的力学强度, $R_{水}$  为样品在相同条件纯水养护的力学强度,单位 MPa,当  $K \geq 1.0$  时,表明抗侵蚀性良好。

不同水灰比 CIS 新型注浆材料抗蚀性能变化规律如图 7 所示。由图 7 可知,抗蚀系数  $K$  随龄期上升呈现先增大后减小的趋势,7 d 时抗蚀系数最大,0.7、1.0 和 1.5 水灰比此时对应抗蚀系数分别为 1.26、1.23 和 1.18,后逐渐下降;在 60 d 前,CIS 注浆材料抗蚀系数  $K$  均大于 1.0,表现出良好的海水稳定性,这是由于 CIS 注浆材料在水化早期形成“核壳结构”<sup>[31]</sup> 能够较好的抵抗海水中离子的侵蚀作用,如图 8 所示。水灰比 1.0 时 3、7、28 d 抗蚀系数可达

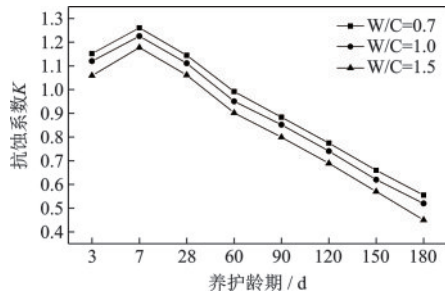


图7 CIS新型注浆材料抗蚀能力经时变化

Fig.7 Time-dependent change in erosion resistance of new CIS grouting material

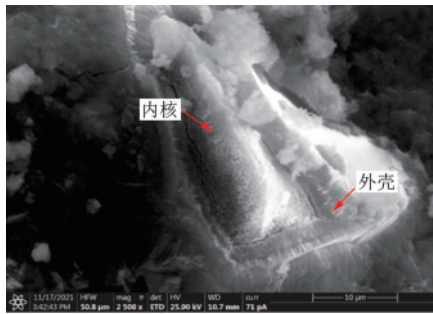


图8 CIS注浆材料“核壳结构”<sup>[31]</sup>

Fig.8 “Core-shell structure” of CIS grouting material<sup>[31]</sup>

1.12、1.23和1.11。上述现象一方面是由于侵蚀产物Friedel盐等在水化前期发挥了“填充效应”，另一方面也可能是由于CIS注浆材料在微观角度形成的“核壳结构”发挥了物理抗蚀作用，其内核为具有水

化胶凝能力的 $\text{SiO}_2^{3-}$ ，外壳为 $\text{Ca}^{2+}$ 与羟基、羧基形成的钝化层<sup>[30]</sup>，侵蚀性离子由外向内运移中被钝化层阻碍，内核中的 $\text{SiO}_2^{3-}$ 得以继续水化，提高了CIS浆液在海水中早期抗侵蚀能力。在侵蚀龄期达到60 d时，浆液抗蚀系数K小于1.0，且逐渐减小，水灰比越大降幅越大，水灰比1.5时，180 d对应K值仅为0.45，结石体强度倒缩严重。

图9为海水养护7、60、120 d时CIS注浆材料SEM图像。由图可知，海水侵蚀下CIS注浆材料水化产物主要有平面状C-S-H凝胶、针棒状的AFt晶体和六边形 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，图中未见明显Friedel盐，这可能是由于Friedel盐并无特定形貌，在硫酸盐存在下易向AFt转化<sup>[32]</sup>，其对体系的影响是与AFt形成混合物共同作用破坏硬化浆体结构。随着侵蚀龄期的上升，可见AFt尺寸逐渐上升，以水灰比1.0时为例，7 d时AFt尺寸较小，约为1~10  $\mu\text{m}$ ，60 d时大量生长形成网络状结构分布在结石体内部，在侵蚀龄期达到120 d时，AFt团簇状聚集，尺寸可达20~30  $\mu\text{m}$ ，引发结石体内部膨胀，出现较多裂缝。水灰比的提升进一步引发AFt尺寸变大，图9(c)中120 d时结石体内部AFt大量聚集、呈放射状，显著降低了结石体的整体性，为侵蚀离子向内部渗透提供便利，导致结石体在海水侵蚀后期力学强度快速下降，抗蚀系数逐渐减小。

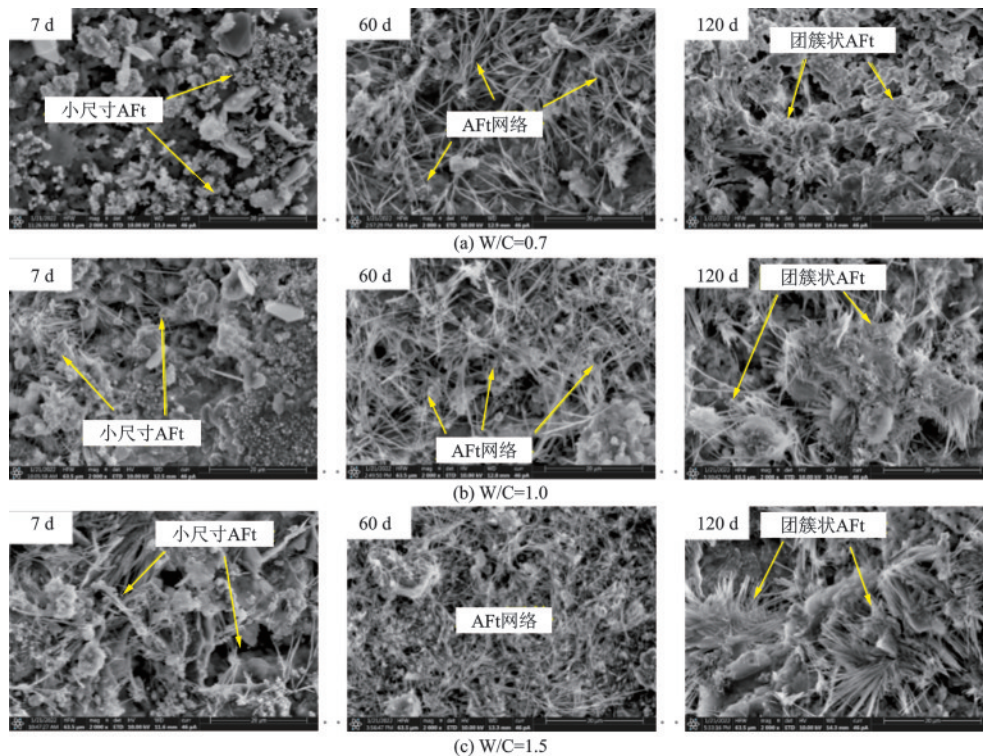


图9 海水侵蚀下CIS注浆材料微观形貌

Fig.9 Microscopic morphology of CIS grouting material under seawater erosion

### 3 结 论

(1) CIS 注浆材料在海水侵蚀早期由于侵蚀产物的“填充效应”和离子的“盐激发”效应表现出较好的抗侵蚀能力,无害孔与少害孔占比升高,7 d 时抗蚀系数  $K$  最大,水灰比 0.7、1.0 和 1.5 时  $K$  值分别为 1.26、1.23 和 1.18。

(2) 在侵蚀后期由于 Friedel 盐和  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等无胶凝能力的侵蚀产物含量上升,特别是 AFt 大量团簇状生长,尺寸达到 20~30  $\mu\text{m}$ ,破坏了硬化浆体结构,小孔转变为大孔,导致 CIS 注浆材料在海水侵蚀后期强度大幅下降,水灰比 1.5 时 180 d 抗蚀系数  $K$  仅为 0.45。

(3) 在相同的侵蚀条件下,不同的水灰比表现出的抗蚀性有所差异,水灰比越小,抗蚀性越强,因此在滨海区域使用 CIS 进行注浆时,应在保证浆液可注性的同时尽量降低水灰比。

#### 参考文献:

[1] 邹胜章,陈鸿汉,朱远峰,等. 滨海岩溶区过渡带碳酸盐岩溶蚀作用的试验研究[J]. 水文地质工程地质, 2001, 28(5): 17-20.  
Zou S Z, Chen H H, Zhu Y F, et al. Experimental study on carbonate Karst erosion in transitional zone of coastal karst area[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2001, 28(5): 17-20. (in Chinese)

[2] Li S C, Zhang J, Li Z F, et al. Investigation and practical application of a new cementitious anti-washout grouting material[J]. Construction and Building Materials, 2019, 22(4): 66-77.

[3] Li S C, Liu R T, Zhang Q S, et al. Protection against water or mud inrush in tunnels by grouting: A review [J]. Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, 2016, 8(5): 753-766.

[4] Hong K. Typical underwater tunnels in the mainland of China and related tunneling technologies [J]. Engineering, 2017, 3(6): 871-879.

[5] 李召峰,李术才,刘人太,等. 富水破碎岩体注浆加固材料试验研究与应用[J]. 岩土力学, 2016, 37(7): 1938-1946.  
Li Z F, Li S C, Liu R T, et al. Experimental study and application of grouting reinforcement materials for water-rich broken rock mass [J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(7): 1938-1946. (in Chinese)

[6] 刘人太,李术才,张庆松,等. 一种新型动水注浆材料

的试验与应用研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2011, 30(7): 1454-1459.  
Liu R T, Li S C, Zhang Q S, et al. Test and application of a new dynamic grouting material [J]. Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2011, 30 (7) : 1454-1459. (in Chinese)

[7] Qi Y H, Li S C, Li Z F, et al. Effect of Xanthan on pore structure of cement slurry doped with sodium silicate [J]. Materials Letters, 2019; 257: 1267-36.

[8] Li S C, Zhang J, Li Z F, et al. Investigation and practical application of a new cementitious anti-washout grouting material [J]. Construction and Building Materials, 2019, 224: 66-67.

[9] 夏冲,李传贵,冯啸,等. 水泥粉煤灰-改性水玻璃注浆材料试验研究与应用[J]. 山东大学学报(工学版), 2022, 52(1): 66-73.  
Xia C, Li C G, Feng X, et al. Experiment study and application of cement fly ash-modified sodium silicate grouting material test [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2022, 52 (1) : 66-73. (in Chinese)

[10] 李召峰,高益凡,张健,等. 水溶性植物胶改性水泥-水玻璃封堵材料试验研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(7): 1312-1321.  
Li Z F, Gao Y F, Zhang J, et al. Experimental study of water-soluble vegetable gum-modified cement-sodium silicate plugging materials [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42 (7) : 1312-1321. (in Chinese)

[11] 韩鹏举,白晓红,赵永强,等.  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  相互影响对水泥土强度影响的试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2009, 31(1): 72-76.  
Han P J, Bai X H, Zhao Y Q, et al. Experimental study on strength of cement soil under  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  interaction influence [J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2009, 31(1): 72-76. (in Chinese)

[12] 刘爱吉,王军. 普通硅酸盐水泥混凝土抗海水侵蚀性能试验研究 [J]. 中国科技信息, 2007, (12): 280-281.  
Liu A J, Wang J. Experimental study on seawater corrosion resistance of ordinary Portland cement concrete [J]. China Science and Technology Information, 2007, (12): 280-281. (in Chinese)

[13] 戈雪良. 混凝土抗海水侵蚀试验研究及其抗蚀性能预测 [D]. 武汉: 武汉大学, 2005.  
Ge X L. Experimental study on sea water corrosive action of concrete and forecast the corrode resisting property of concrete [D]. Wuhan: Wuhan University, 2005. (in Chinese)

[14] 高萌,刘娟红,吴爱祥,等. 典型氯盐环境中富水充填材料腐蚀及劣化机理 [J]. 中南大学学报(自然科学版),

- 2016, 47(8): 2776-2783.
- Gao M, Liu J H, Wu A X, et al. Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in typical chloride environment [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(8): 2776-2783. (in Chinese)
- [15] 高萌, 刘娟红, 吴爱祥. 碳酸盐溶液中富水充填材料的腐蚀及劣化机理[J]. 工程科学学报, 2015, 37(8): 976-983.
- Gao M, Liu J H, Wu A X. Corrosion and deterioration mechanism of water-rich filling materials in carbonate solution [J]. Chinese Journal of Engineering, 2015, 37(8): 976-983. (in Chinese)
- [16] 杜兆文, 陈绍杰, 尹大伟, 等. 氯盐侵蚀环境下膏体充填加固体稳定性试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2021, 50(3): 532-538, 547.
- Du Z W, Chen S J, Yin D W, et al. Experimental study on the stability of paste filling and solid under chlorine salt erosion [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2021, 50(3): 532-538, 547. (in Chinese)
- [17] 姜旭桐. 盐离子侵蚀下水泥-水玻璃注浆结石体劣化机制研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.
- Jiang X T. Research on deterioration Mechanism of cement-water glass grouting stone body under salt ion corrosion [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2021. (in Chinese)
- [18] 水泥胶砂强度检验方法: GB/T 17671—1999 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [19] 水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法: GB/T 749—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] 刘亚南. 海水侵蚀条件下注浆加固体力学性能劣化规律及耐久性[D]. 济南: 山东大学, 2019.
- Liu Y N. Deterioration law and durability of physical properties of grouting reinforcement under seawater erosion [D]. Jinan: Shandong University, 2019. (in Chinese)
- [21] Li L Y, Dave E, Xia J, et al. Numerical simulation of chloride penetration in concrete in rapid chloride migration tests [J]. Cement and Concrete Composites, 2015, 63: 113-121.
- [22] 寇佳亮, 于丹红, 张浩博. 氯离子侵蚀下水泥基灌浆料力学性能试验研究[J]. 建筑结构, 2019, 49(21): 108-113.
- Kou J L, Yu D H, Zhang H B. Experimental study on mechanical properties of cement-based grouting material under chloridion corrosion [J]. Building Structure, 2019, 49(21): 108-113. (in Chinese)
- [23] Kantro D L. Tricalcium silicate Hydration in the presence of various salts [J]. Journal of Testing and Evaluation, 1975, 3(4): 312-321.
- [24] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- Wu Z W, Lian H Z. High performance concrete [M]. Beijing: China Railway Publishing House, 1999. (in Chinese)
- [25] 梅军帅. 海砂海水对水泥砂浆性能的影响及微观机理分析 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2020.
- Mei J H. The influence of sea sand and seawater on the performance of cement mortar [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2020. (in Chinese)
- [26] Li D, Guo X Y, Tian Q H, et al. Synthesis and application of Friedel's salt in arsenic removal from caustic solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 304-311.
- [27] Jicarla P R, Jarbas J R R, Celio P. Near infrared emission spectroscopy for rapid compositional analysis of Portland cements [J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1024: 136-144.
- [28] 江虹. 红外分析在水泥化学中的应用 [J]. 贵州化工, 2001, 26(4): 30-31, 51.
- Jiang H. Application of Infrared spectroscopy analysis in cement chemistry [J]. Guizhou Chemical Industry, 2001, 26(4): 30-31, 51. (in Chinese)
- [29] 刘瑶. 海水中无机盐离子耦合作用下水泥水化机理研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- Liu Y. Coupling effects of inorganic ions in sea water on cement hydration [D]. Nanjing: Southeast University, 2019. (in Chinese)
- [30] 王珍珍. 石墨烯水泥基材料固化氯离子能力及机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- Wang Z Z. The chloride binding capability and mechanism of cement-based material modified by graphene sheets [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [31] Qi Y H, Li S C, Li Z F, et al. Hydration effect of sodium silicate on cement slurry doped with xanthan [J]. Construction and Building Materials, 2019, 223: 976-985.
- [32] 郭丽萍, 张健, 曹园章, 等. 超高性能水泥基材料复合盐侵蚀研究: 合成 Friedel 盐和钙矾石在硫酸盐和氯盐溶液中的稳定性 [J]. 材料导报, 2017, 31(23): 132-137.
- Guo L P, Zhang J, Cao Y Z, et al. A study for compound salts attack on ultra-high performance cement-based materials: the stabilities of chemically synthesized friedel salt and ettringite in solutions of sulfates and chloride salts [J]. Materials Reports, 2017, 31(23): 132-137. (in Chinese)

(本文编辑: 苏泽云)