

文章编号:1007-9629(2024)05-0408-10

## 碳酸水环境下隧道水泥基材料的抗侵蚀特性

李康<sup>1,2,3</sup>, 邹敏<sup>4</sup>, 王希<sup>2,3</sup>, 谢永江<sup>2,3</sup>, 刘娟红<sup>4,\*</sup>

(1. 中国铁道科学研究院 研究生部, 北京 100081; 2. 中国铁道科学研究院集团有限公司 高速铁路轨道系统全国重点实验室, 北京 100081; 3. 中国铁道科学研究院集团有限公司 铁道建筑研究所, 北京 100081; 4. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

**摘要:**对比了多种水泥基材料在碳酸水加速侵蚀前后的抗压强度、材料内部的物相迁移和孔结构特征。结果表明:碳酸水侵蚀后水泥基材料强度的发展受到限制,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  含量同时降低, 孔径粗化且有害孔的比例增大; 以水化硅酸钙凝胶和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为主要水化产物的胶凝体系最容易受到碳酸水的侵蚀, 且  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  含量越高, 水泥基材料抗碳酸水侵蚀的能力越弱; 以钙矾石为主要水化产物的胶凝体系抗碳酸水侵蚀的能力明显增强。

**关键词:**隧道水泥基材料; 碳酸水侵蚀; 物相分析; 孔结构; Rietveld 法

中图分类号: TU528.041

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.05.004

## Erosion Characteristics of Tunnel Cement-Based Materials in Carbonated Water

LI Kang<sup>1,2,3</sup>, ZOU Min<sup>4</sup>, WANG Xi<sup>2,3</sup>, XIE Yongjiang<sup>2,3</sup>, LIU Juanhong<sup>4,\*</sup>

(1. Postgraduate Department, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China; 2. State Key Laboratory for Track System of High-Speed Railway, China Academy of Railway Science Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. Railway Engineering Research Institute, China Academy of Railway Sciences Co., Ltd., Beijing 100081, China; 4. College of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Compressive strength, internal phase migration and pore structure characteristics of various cementitious materials before and after accelerated erosion by carbonated water were compared. The results show that the strength development is limited after carbonated water erosion, the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{CaCO}_3$  contents are reduced at the same time, the pore size becomes larger and the proportion of harmful pores increases. The cementitious system with hydrate calcium silicate gel and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  as the main hydration products is most vulnerable to carbonated water erosion, and the cement-based material with higher content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  has weaker resistance to carbonated water. The resistance of carbonated water erosion of the cementitious system with ettringite as the main hydration product is significantly enhanced.

**Key words:** tunnel cement-based material; carbonated water erosion; phase analysis; pore structure; Rietveld method

近年来,中国新建铁路、公路中隧道占比逐年攀高,部分隧道工程需要穿越岩溶区。岩溶发育的动力来源于富含  $\text{CO}_2$  和其他酸性物质的运动水<sup>[1]</sup>,可与水

泥基材料的水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶反应,生成可溶性物质。环境水中的碳酸含量决定了其溶蚀力<sup>[2]</sup>,水中超过平衡浓度并能与

收稿日期:2023-06-01; 修订日期:2023-07-01

基金项目:中国铁道科学研究院集团有限公司科研项目(2021YJ059);国家自然科学基金资助项目(52293430)

第一作者:李康(1994—),男,山西原平人,中国铁道科学研究院博士生.E-mail:likangbkd1994@163.com

通讯作者:刘娟红(1966—),女,江苏苏州人,北京科技大学教授,博士生导师,博士.E-mail:juanhong1966@hotmail.com

CaCO<sub>3</sub>反应的CO<sub>2</sub>被称作侵蚀性CO<sub>2</sub>.TB 10005—2010《铁路混凝土结构耐久性设计规范》将侵蚀性CO<sub>2</sub>视为化学侵蚀环境之一.GB 50021—2001(2009)《岩土工程勘察规范》认定,侵蚀性CO<sub>2</sub>质量浓度大于60 mg/L的地下水对混凝土有强腐蚀作用.在侵蚀性CO<sub>2</sub>质量浓度81 mg/L的地下水中原位浸泡6个月后,混凝土浆体变得疏松多孔,以絮状物为主,无片状Ca(OH)<sub>2</sub>存在<sup>[3-4]</sup>.刘娟红等<sup>[5]</sup>发现,某矿井井壁同时遭受溶解性化学腐蚀和碳化腐蚀,C-S-H凝胶转变为硅胶和结晶度差的CaCO<sub>3</sub>.自然碳酸水环境下水泥基材料的破坏周期长,且侵蚀规律易受干扰.通过实验室模拟可以得出较为明确的碳酸水侵蚀过程<sup>[6-8]</sup>:水化产物Ca(OH)<sub>2</sub>首先在碳酸水中转变为CaCO<sub>3</sub>;当CO<sub>2</sub>超过平衡浓度时,CaCO<sub>3</sub>将不断生成易溶于水的碳酸氢钙(Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).随着Ca(OH)<sub>2</sub>被消耗,碳酸水转向分解其他含钙物质,水化硅(铝)酸钙(C-S(A)-H)和钙矾石(AFt)等不断分解脱钙.此外,碳酸介质侵入后孔隙溶液的pH值降低<sup>[9]</sup>,C-S-H凝胶易失稳分解,钢筋在孔隙液pH值为9.4~10.0时易脱钝锈蚀<sup>[10]</sup>,锈蚀物呈疏松多孔棒状<sup>[11]</sup>.若长期处于碳酸介质供应充足的侵蚀环境中,凝胶物质将被不断浸出,孔隙度和渗透率增加,最终对混凝土耐久性及工程结构造成破坏.

目前,有关碳酸水侵蚀的试验仍比较有限,隧道水泥基材料受侵蚀的过程与机理并不明确.隧道工程中常使用以C-S-H凝胶与Ca(OH)<sub>2</sub>贯穿形成结晶网状结构的模筑混凝土,以及在掌子面迅速凝结硬

化的喷射混凝土.近年来,湿喷施工中大多采用硫酸铝型无碱速凝剂<sup>[12]</sup>,Al<sup>3+</sup>和SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>引入后极大地提高了AFt的生成量,在喷射混凝土中生成AFt和C-S-H凝胶等水化产物<sup>[13-14]</sup>.

鉴于目前的相关化学侵蚀研究多集中在侵蚀外观、深度和物相的定性演变上<sup>[6-8,15]</sup>,对侵蚀中物相演变的定量分析较少.本文研究了以C-S-H凝胶、Ca(OH)<sub>2</sub>为主要水化产物和以AFt为主要水化产物的2种胶凝体系在碳酸水环境中的侵蚀特性,同时选用AFt和氢氧化铝(Al(OH)<sub>3</sub>)为主要水化产物的硫铝酸盐水泥体系来加强对比,比较了多种水泥基材料在碳酸水加速侵蚀前后的抗压强度,从内部物相迁移和孔结构特征变化方面,多角度揭示了碳酸水环境下隧道水泥基材料的侵蚀特性.

## 1 试验

### 1.1 原材料

水泥选用武安市新峰水泥有限责任公司生产的P·O 42.5普通硅酸盐水泥和曲阜中联水泥有限公司生产的R·SAC 42.5快硬硫铝酸盐水泥,其物理性能见表1.矿物掺合料选用济南鲁新新型建材股份有限公司生产的Ⅱ级粉煤灰和S95级矿渣粉.胶凝材料的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、水胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比)见表2.水为实验室自来水.外加剂为固含量20%的聚羧酸系减水剂和硫酸铝型无碱液体速凝剂.

表1 普通硅酸盐水泥和硫铝酸盐水泥的物理性能

Table 1 Physical properties of ordinary Portland cement and sulfoaluminate cement

Cement	Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	Setting time/min		Flexural strength/MPa		Compressive strength/MPa	
		Initial	Final	3 d	28 d	3 d	28 d
P·O 42.5	360	180	240	6.7	9.8	27.9	48.6
R·SAC 42.5	503	25	110	6.8	≥10.0	30.6	42.1

表2 胶凝材料化学组成

Table 2 Chemical compositions (by mass) of cementitious materials

Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Other
P·O 42.5	64.19	18.83	5.14	3.34	3.23	3.18	0.80	0.36	0.93
R·SAC 42.5	49.83	10.58	20.20	2.29	2.96	12.10	0.42	1.10	0.52
Slag powder	39.73	29.34	16.27	9.74	0.69	1.91	0.33	0.86	1.13
Fly ash	1.95	53.91	31.32	1.43	4.28	1.46	0	0	5.65

Unit: %

### 1.2 试验装置与步骤

表3为净浆试块的配合比.其中, $m_w/m_b$ 为水胶比.首先,按照配合比将各类胶凝材料倒入搅拌机中,加水搅拌2 min后装入试模并振捣密实,A3组在装模前加入速凝剂并搅拌15 s后迅速装模;然后,将

净浆试块标准养护28 d后取芯,制作直径1英寸、高1英寸的圆柱状试件.碳酸水加速侵蚀试验的原理与仪器如图1所示.

试验使用的碳酸水加速试验装置由成都岩心科技有限公司加工组装,使用温度范围为室温至

表3 净浆试块的配合比  
Table 3 Mix proportions of cement paste specimens

Specimen	Binding material	$m_w/m_B$	Admixture
A1	P·O 42.5	0.4	0
A2	P·O 42.5	0.5	0
A3	P·O 42.5	0.5	Add liquid alkali-free accelerator, and the addition mass is 8% of binding material
B1	70%P·O 42.5+15%slag powder+15%fly ash	0.4	0
C1	R·SAC 42.5	0.5	0

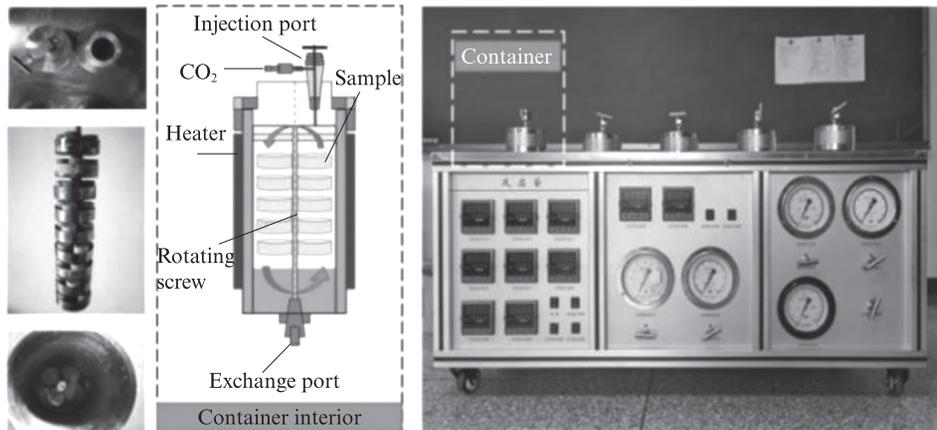


图1 碳酸水加速侵蚀试验的原理与仪器

Fig. 1 Schematic diagram and instrument for carbonated water accelerated erosion test

200 °C, 压力范围为 0~60 MPa. 反应釜内部容量 1.2 L, 中心转轴转速 20 r/min. 具体试验步骤如下: (1)将试件放置在中试样架上, 向釜内注入去离子水直至没过样品. (2)向真空反应釜中通入 99.99% (体积分数) CO<sub>2</sub> 气体直至饱和, 保持釜内压力恒定在 5 MPa, 温度恒定在 50 °C. (3)釜中试样架绕旋转螺杆转动, 实现碳酸水与试件间的相对流动; 定期检查压力值以及温度, 并且每 2 d 更换 1 次釜中溶液, 以实现碳酸水的动态迁移.

在常温、常压下难以获取高浓度且具有流动性的碳酸水溶液, 侵蚀效果不明显. 为加速侵蚀进程, 设定试验温度为 50 °C, 反应釜内压力为 5 MPa. C-S-H 凝胶的脱水开始于 105 °C 左右, Ca(OH)<sub>2</sub> 的脱水发生在 420 °C 左右, 因此试验设定 50 °C 对水泥水化产物的分解无影响, 且高温可以增大离子的有效扩散系数, 加速水化产物的溶解. 增大压力可以大幅度提高 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解度. 在该温度与压力条件下, CO<sub>2</sub> 溶解度为 17.25 dm<sup>3</sup>/kg, 溶液 pH 值维持在 5.1±0.2. 此时水泥浆体内、外部分间将形成较大的 pH 值梯度差, 驱动碳酸水溶液侵入水泥石内部.

### 1.3 测试方法

采用 BC-300D 型电脑恒应力抗折抗压试验机测试圆柱体试件的抗压强度. 取压碎试件经 60 °C 烘干

后研磨成粉末, 过 45 μm 筛网后与磨细的 ZnO 粉末按 4:1 的质量比充分混合, 采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行步进扫描, 扫描角度  $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率 2 (°)/min, 并用 GSAS 软件进行 Rietveld 定量分析. 通过 45 μm 筛网后的试样粉末在 N<sub>2</sub> 的保护下, 以 10 °C/min 的恒定速率加热到 900 °C, 获取热分析 (TG-DTG) 数据. 采用全自动压汞仪 (MIP) 测定侵蚀前后试样的孔径分布.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同侵蚀龄期下净浆的抗压强度

一部分净浆试件在标准养护 28 d 后测试其抗压强度, 另一部分净浆试件在标准养护 28 d 后置于碳酸水反应釜中, 侵蚀 3、7、28 d 后再测试其抗压强度. 为消除侵蚀期间水化作用的影响, 设置清水浸泡组为对照组, 即标准养护 28 d 后再放入清水中浸泡 28 d, 且每 2 d 更换 1 次浸泡溶液. 图 2 为净浆试件在碳酸水侵蚀前后的抗压强度. 由图 2 可见: 各组试件在碳酸水侵蚀 7 d 后的抗压强度基本呈现增长或保持不变, 这表明在短期内水化反应对强度增长的正面效应大于碳酸水侵蚀引起的负面效应; 侵蚀 28 d 后, A1、A3 和 B1 组净浆试件的抗压强度较侵蚀 7 d 时有所下降, 表明随着侵蚀时间的延长, 碳酸水侵蚀

对强度的负面作用逐渐占据主导地位;此时净浆试块的抗压强度仍高于未侵蚀前的抗压强度,说明水化反应对强度增长的正向作用一直存在,但随着侵蚀时间的延长逐渐减弱。

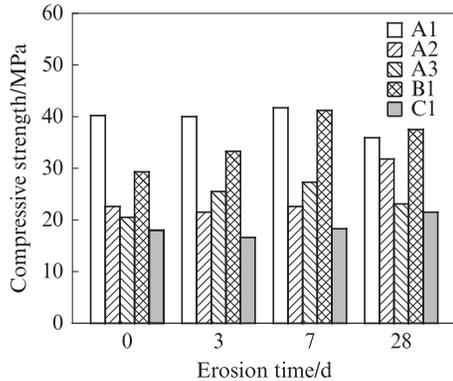


图2 净浆试件在碳酸水侵蚀前后的抗压强度

Fig. 2 Compressive strength of cement paste specimens before and after carbonated water erosion

图3为净浆试件碳酸水侵蚀28 d与清水浸泡28 d后的抗压强度。由图3可见:与清水中浸泡28 d的同龄期试件相比,除了B1组外,其余各组试件在碳酸水侵蚀28 d后的抗压强度更低,进一步证明了碳酸水环境下净浆强度的发展受到限制;B1组试件水胶比为0.4且复掺粉煤灰和矿粉,其未侵蚀前的抗压强度与同水胶比下纯水泥A1组试件相比偏低,但在侵蚀7 d后基本与A1组持平;B1组试件侵蚀28 d后与在清水中浸泡28 d相比,其抗压强度基本保持不变,这表明在较低的水胶比下掺入粉煤灰和矿粉,可以抑制碳酸水对水泥基材料强度的不利影响。

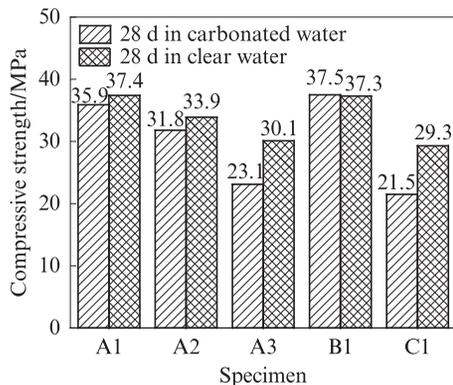


图3 净浆试件碳酸水侵蚀28 d与清水浸泡28 d后的抗压强度

Fig. 3 Compressive strength of cement paste specimens after 28 d in carbonated water and in clear water

## 2.2 Rietveld定量分析

取侵蚀前、碳酸水侵蚀28 d与清水浸泡28 d的试件表层部位,制样,进行Rietveld定量分析。

Rietveld法基于非线性最小二乘法,由XRD图谱拟合出计算图谱<sup>[16-17]</sup>。本文选用GSAS软件进行Rietveld计算,并引入ZnO进行标定,通过标定物掺量及经Rietveld法所测得含量的差异性,换算其他物相的含量。非晶相含量( $w_{\text{amorphous}}$ )的计算如式(1)。其中,标定物与测定物的质量比为 $x:y$ ,GSAS计算结果中晶相与标定物的质量比为 $m:n$ 。

$$w_{\text{amorphous}} = \left( 1 - \frac{x}{x+y} - \frac{x}{x+y} \times \frac{n}{m} \right) \times 100\% \quad (1)$$

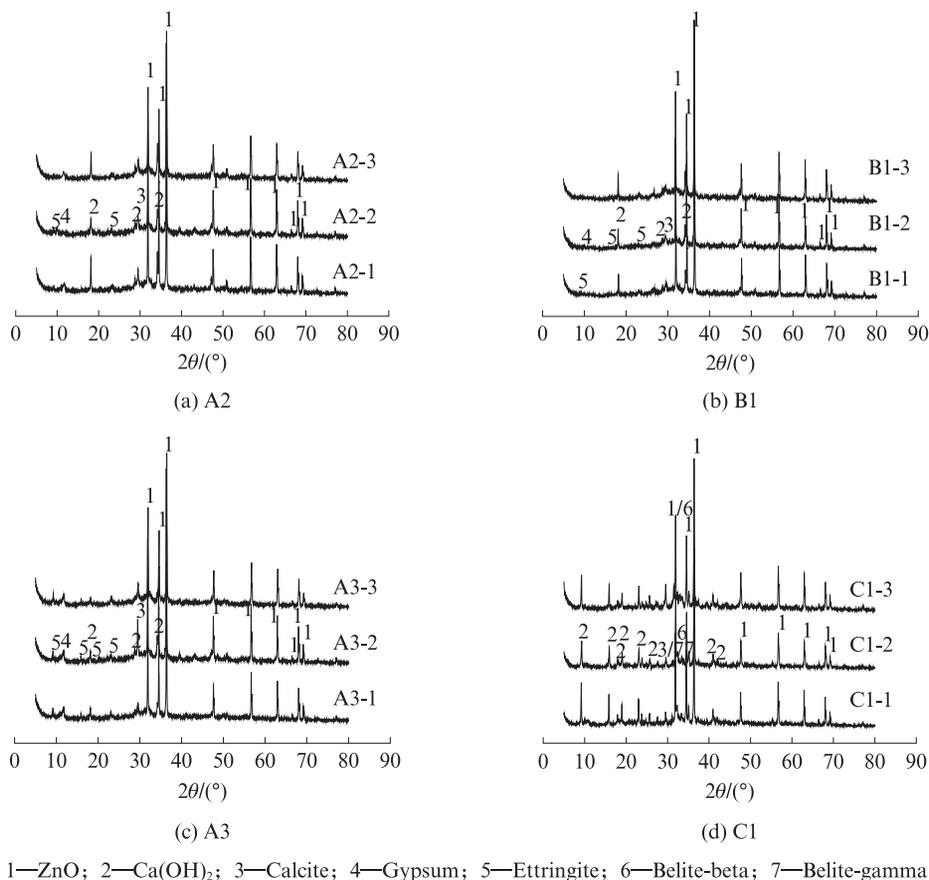
碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆的XRD图谱与物相组成如图4和表4所示。其中,编号-1、编号-2和编号-3分别代表各组侵蚀前试样、碳酸水侵蚀28 d试样和清水浸泡28 d试样,后文图表中也沿用同样编号方式。由图4可见:

(1)用普通硅酸盐水泥和复合掺料制备的A2、B1组净浆,其主要水化产物为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,衍射峰最强。 $25^\circ \sim 40^\circ$ 间出现弥散馒头峰,代表存在无定形的水化硅铝酸钙(C-S(A)-H)凝胶。同时在 $9.20^\circ$ 、 $11.72^\circ$ 和 $29.50^\circ$ 处存在较微弱的特征峰,表明还存在少量的钙矾石、石膏和方解石型的碳酸钙。经过碳酸水侵蚀和清水浸泡,A2组净浆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的衍射峰降低。

(2)掺入硫酸铝型速凝剂的A3组净浆中钙矾石的衍射峰相较于A2和B1组净浆显著增强,但由于生成钙矾石的过程中 $\text{Ca}^{2+}$ 被消耗,其 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰低于A2和B1组净浆。

(3)C1组净浆中钙矾石的衍射峰较前3组净浆进一步增强,这是由于硫铝酸盐水泥中高水化活性的硫铝酸钙矿物在水化早期生成大量的钙矾石和铝胶。钙矾石迅速结晶,形成坚硬的骨架结构,同时铝胶不断填充空隙,最终使水泥获得较高的早期强度<sup>[18-19]</sup>。硫铝酸盐水泥熟料中的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 水化生成C-S-H凝胶和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,但铝胶和石膏能够二次反应消耗 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,因此水化产物中基本上不存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>[20]</sup>。由于硫铝酸盐水泥是由熟料和适量石灰石、石膏共同磨细制成<sup>[21]</sup>,因此图4(d)中出现的方解石特征峰来源于水泥原料中的石灰岩,并不是碳化产物。从各组净浆侵蚀前后的XRD图谱中可以看出,物相变化主要集中在水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰峰值的变化,并无新的侵蚀产物衍射峰出现。

XRD图谱可以直观看出侵蚀前后并无新的侵蚀产物衍射峰出现,结合Rietveld计算可进一步明确物相含量的演变。由表4可见:侵蚀前后物相组成差距较大的是A2组净浆,侵蚀后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量由



1—ZnO; 2—Ca(OH)<sub>2</sub>; 3—Calcite; 4—Gypsum; 5—Ettringite; 6—Belite-beta; 7—Belite-gamma

图4 碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆的XRD图谱

Fig. 4 XRD patterns of cement paste specimens in carbonated water and in clear water

19.62% 降低至 14.37%，方解石含量由 9.53% 降低至 8.79%；当不考虑侵蚀期间的水化作用时，与同期清水浸泡的试样相比较，A2 组净浆侵蚀后 Ca(OH)<sub>2</sub> 和方解石的含量同时降低，这与大气碳化研究<sup>[22]</sup>中得出的 Ca(OH)<sub>2</sub> 含量减少且 CaCO<sub>3</sub> 含量增加的趋势有较大差异；当水胶比降低且复掺粉煤灰、矿粉或掺入速凝剂后，Ca(OH)<sub>2</sub> 含量降低，且侵蚀前

后物相含量的变化程度降低。当完全使用硫铝酸盐水泥时，Ca(OH)<sub>2</sub> 几乎不存在，侵蚀前后物相的含量基本无变化。因此，从物相含量变化的角度来看，碳酸水侵蚀易发生在水胶比较高且 Ca(OH)<sub>2</sub> 含量较多的水泥基材料中。为验证 GSAS 软件计算的可靠性，对各组净浆进行热重分析，进一步探明碳酸水侵蚀下的物相演变规律。

表4 净浆中晶相和非晶相的含量

Table 4 Mass fractions of crystalline and amorphous phase in cement pastes

Phase	A2-1	A2-2	A2-3	B1-1	B1-2	B1-3	A3-1	A3-2	A3-3	C1-1	C1-2	C1-3
Ca(OH) <sub>2</sub>	19.62	14.37	17.55	12.55	11.37	11.68	10.36	8.56	9.01	0	0	0
Calcite	9.53	8.79	9.00	4.71	3.93	3.88	5.87	8.21	6.67	6.02	6.78	8.13
Gypsum	4.25	4.75	3.96	3.56	3.93	3.41	5.51	5.84	5.33	0	0	0
Ettringite	6.16	6.22	6.35	6.01	6.88	7.56	16.96	16.11	18.03	23.58	24.80	22.11
C <sub>2</sub> S	4.23	3.66	2.98	4.68	2.33	2.56	2.55	1.98	1.87	4.70	3.82	5.86
C <sub>3</sub> S	6.22	4.25	5.63	5.02	4.59	6.02	2.32	1.75	2.02	0	0	0
Amorphous phase	49.99	57.96	54.53	63.47	66.97	64.89	56.43	57.55	57.07	65.70	64.60	63.90

### 2.3 TG-DTG 分析

碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆的 TG-DTG 曲线如图 5 所示，包含钙矾石(80~150℃)脱水、石膏(100~150℃)脱水、Ca(OH)<sub>2</sub>(380~480℃)脱水、

CaCO<sub>3</sub>(550~700℃)分解和 C-S-H 凝胶因层间水移动和脱羟作用在较大的温度范围内(50~600℃)失水。

从图 5(a)、(b)可以看出：

(1) A2 和 B1 组净浆的失重过程包括 30~350℃

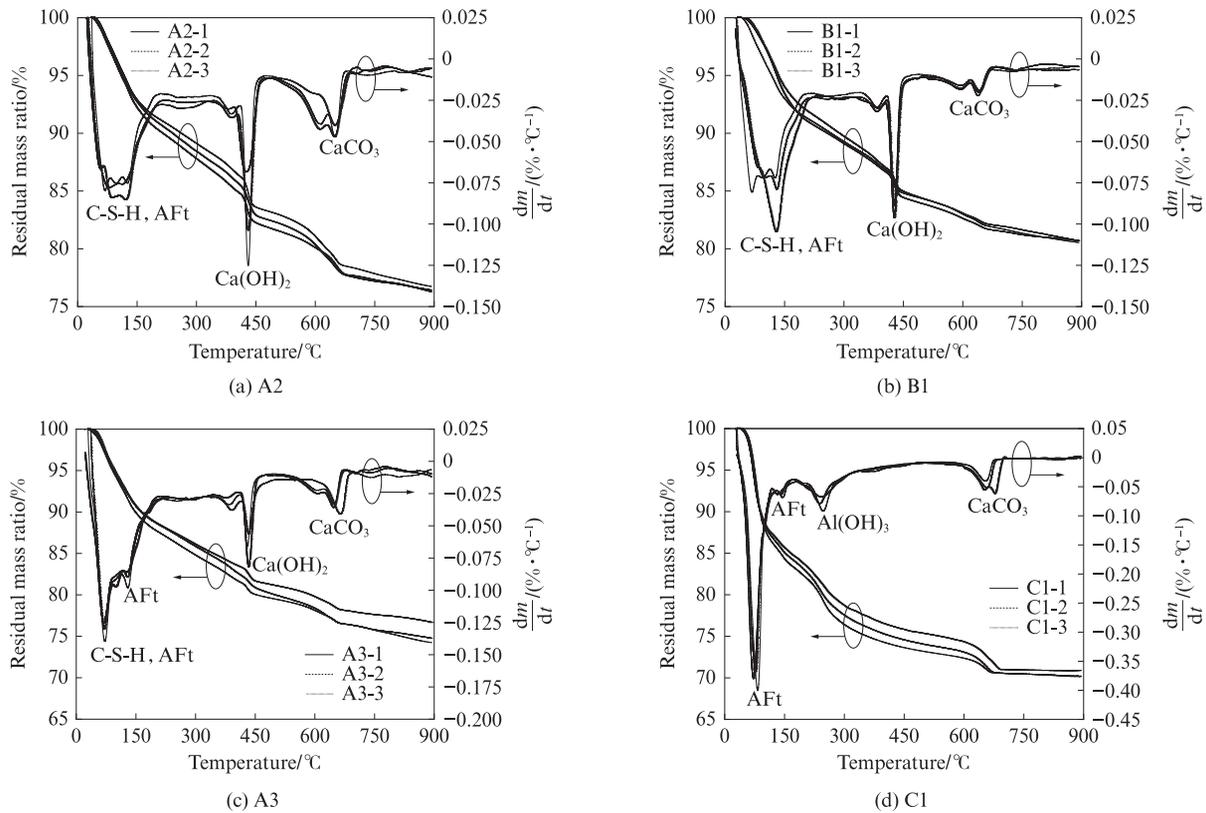


图5 碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆的TG-DTG曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of cement pastes in carbonated water and in clear water

的急速下降段(DTG曲线在60~200℃出现重叠峰,C-S-H凝胶中游离水与结合水逐渐脱去,钙矾石中与 $\text{Ca}^{2+}$ 相连的副顶点水与主顶点水脱落<sup>[23]</sup>,石膏先在100~140℃变成半水合物,后在140~150℃脱水为硬石膏<sup>[24]</sup>、350~480℃的陡坡式下降段( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在400℃左右时脱羟基分解)、480~700℃的平缓下降段( $\text{CaCO}_3$ 失碳分解)以及700~900℃的平稳阶段。

(2) 纯普通硅酸盐水泥净浆经碳酸水侵蚀与清水浸泡后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰的峰值均减小,即 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量均降低。当水泥浆体与水溶液接触时,可通过扩散以及溶解和沉淀的化学反应进行质量传递,水化产物中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 最先溶蚀浸出<sup>[25]</sup>。但碳酸水侵蚀后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰强度更低,说明在碳酸水中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅发生了溶蚀,还与碳酸水中 $\text{CO}_2$ 反应,转化为 $\text{CaCO}_3$ 而被消耗。侵蚀前的碳失重峰集中在610、650℃处,在600~650℃出现的分解峰可能是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或C-S-H碳化所导致<sup>[24]</sup>。侵蚀后610℃处峰值降低并偏移到650℃处。根据结晶越好的 $\text{CaCO}_3$ 分解温度越高,判断在饱和碳酸水的作用下,结晶度差的 $\text{CaCO}_3$ 先与水中 $\text{CO}_2$ 反应生成易溶于水的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,并在更换溶液时随流水带出。

(3) 复掺粉煤灰和矿粉并降低水胶比时,净浆侵

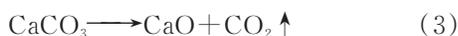
蚀前后的曲线几乎重合,说明碳酸水侵蚀前后物相的含量几乎无变化,B1组净浆的抗碳酸水侵蚀能力强于A2组。

从图5(c)可以看出:相较于A2组,A3组净浆的TG曲线中350~450℃阶段下降趋势较为平缓,DTG曲线中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰的强度也远低于A2组,说明掺入速凝剂后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含量降低;碳酸水侵蚀后 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解峰的强度轻微降低,DTG曲线605℃处的肩峰消失,650℃处的吸热峰偏移到665℃处且峰值增大,这与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 碳化形成结晶度较好的 $\text{CaCO}_3$ ,同时结晶度差的 $\text{CaCO}_3$ 转为碳酸氢盐流失有关;掺入速凝剂后钙矾石的含量增加,80℃处钙矾石的脱水吸热峰相较于A2、B1组净浆明显增大。

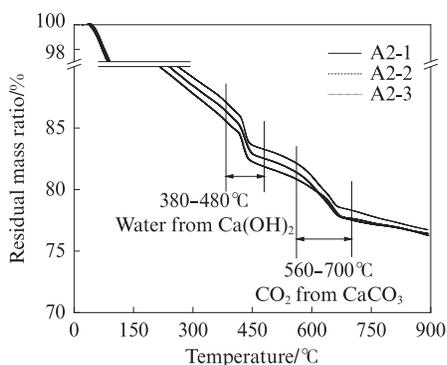
从图5(d)可以看出,钙矾石作为最主要的水化产物,在80、140℃处出现2个明显的脱水吸热峰,峰值远大于其他各组净浆。钙矾石结构由铝氧八面体 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 、钙多面体组成的 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}^{6+}$ 和沟槽中的 $[(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{6-}$ 共同构成<sup>[23]</sup>,与 $\text{Ca}^{2+}$ 相连的全部主副顶点水以及沟槽中2个弱结合水在100℃左右流失。八面体中的去羟基化过程发生在260℃左右<sup>[24]</sup>,在图5(a)~(c)的DTG曲线中均可观察到260℃左右出现极微弱的肩峰。硫酸铝水泥水化产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的失重峰也出现在260℃左右。

根据XRD分析,C1组净浆中的CaCO<sub>3</sub>来自硫铝酸盐水泥原料中的石灰石,脱碳峰出现在650~660℃处.侵蚀前后均未出现Ca(OH)<sub>2</sub>的分解峰.

综上所述,以C-S-H和Ca(OH)<sub>2</sub>为主要水化产物的A2组净浆侵蚀前后物相含量的变化最大,降低水胶比且掺入复合掺合料后,或在以钙矾石为主要水化产物的水泥基材料中,物相含量的变化不明显.因此,选取A2组净浆为代表,进一步分析碳酸水侵蚀过程中易受侵蚀相的含量变化,结果如图6所示.在升温过程中,水化产物Ca(OH)<sub>2</sub>和腐蚀产物CaCO<sub>3</sub>受热发生如式(2)、(3)所示的热分解反应.根据图6曲线上的突变点确定Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>的热分解温度区间分别为380~480℃和560~700℃,根据式(4)、(5)计算Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>的含量( $w_{Ca(OH)_2}$ 和 $w_{CaCO_3}$ ).



$$w_{Ca(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} \times (m_{380} - m_{480}) \quad (4)$$

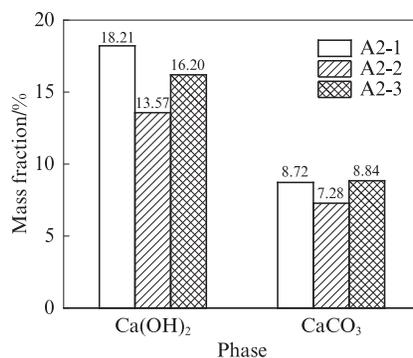


(a) TG curve

$$w_{CaCO_3} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \times (m_{560} - m_{700}) \quad (5)$$

式中: $M_{Ca(OH)_2}$ 、 $M_{H_2O}$ 、 $M_{CaCO_3}$ 和 $M_{CO_2}$ 分别为Ca(OH)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CaCO<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>的相对分子质量; $m_{386}$ 、 $m_{480}$ 、 $m_{560}$ 和 $m_{700}$ 分别为样品在380、480、560、700℃的质量,g.

由图6可见,A2组净浆在碳酸水侵蚀后的Ca(OH)<sub>2</sub>含量由侵蚀前的18.21%降低至13.57%,在自然浸泡28d后降低至16.20%.这与Ca(OH)<sub>2</sub>对应分解峰峰值的变化规律一致,与GSAS软件计算结果吻合,再次验证了碳酸水溶液中Ca(OH)<sub>2</sub>的消耗是溶蚀和与碳酸水中CO<sub>2</sub>反应共同造成的.Ca(OH)<sub>2</sub>与CO<sub>2</sub>反应生成碳酸钙,但在图6中侵蚀后CaCO<sub>3</sub>的含量由8.72%降低至7.28%,说明CaCO<sub>3</sub>进一步反应分解.根据XRD结果可知,侵蚀后并未生成除方解石外的碳酸盐产物.因此Ca(OH)<sub>2</sub>碳化生成的CaCO<sub>3</sub>在CO<sub>2</sub>持续通入下进一步反应,不断向Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>转变,易溶于水的Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>则随着定期更换的溶液流失.在高浓度CO<sub>2</sub>及迁移水的作用下,Ca(OH)<sub>2</sub>碳化、CaCO<sub>3</sub>转变和Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>流失的过程将不断进行,直至Ca(OH)<sub>2</sub>被消耗完全.



(b) Mass fraction

图6 A2组净浆的热重曲线与Ca(OH)<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>含量Fig. 6 TG curves and mass fractions of Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> in A2

## 2.4 MIP法孔结构分析

图7为碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆的总孔隙率.由图7可见:在相同水胶比条件下,纯普通硅酸盐水泥组净浆的孔隙率低于掺入速凝剂组和硫铝酸盐水泥组;降低水胶比且掺入具有微填充作用的矿物掺合料后,净浆的孔隙率降低;除A2组外,其余各组净浆侵蚀后与清水浸泡后的孔隙率均低于侵蚀前的孔隙率,这是由侵蚀与清水浸泡阶段中水化的正向作用造成的.

使用压汞法测定硬化浆体的孔径分布曲线及孔隙特征参数,按照孔径( $d$ )可将浆体内部的孔分为:凝胶孔( $d < 10$  nm)、毛细孔( $10$  nm  $< d \leq 1$  μm)和气

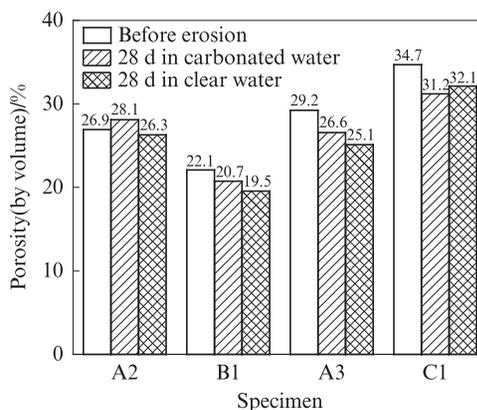


图7 碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆总孔隙率

Fig. 7 Total porosity of cement paste specimens in carbonated water and in clear water

孔( $d > 1 \mu\text{m}$ ).图8为碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆累积孔体积分布曲线.从图8中可以看出:水化产物填充密实净浆中的凝胶孔与毛细孔,导致净浆整体的孔隙率降低;A2组净浆在侵蚀28 d后的孔隙率大于侵蚀前,说明对于A2组净浆而言,碳酸水侵蚀造成的破坏作用强于水化的正向作用,也说明A2组净浆抵抗碳酸水侵蚀的能力最弱.

在A2、A3和B1这3组以普通硅酸盐水泥为主要胶凝材料的净浆中,同龄期下,碳酸水侵蚀后的净浆相较于清水浸泡的净浆孔隙率有所增大.图9为

碳酸水侵蚀前后净浆的微分孔径曲线.从图9中可以看出,相较于清水浸泡的净浆,碳酸水侵蚀后的净浆整体出现孔径粗化,微分曲线峰值右移,即最可几孔径值增大.根据XRD与TG分析可知,在流动迁移的碳酸水作用下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和C-S-H凝胶等水化产物中的 $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{CO}_2$ 反应且溶出,材料密实度大幅度降低.在C1组净浆中硫铝酸盐水泥生成的水化产物以AFt和铝胶为主,与碳酸水几乎不反应,因此C1组净浆在碳酸水侵蚀后的孔隙率还略低于清水浸泡后的孔隙率.

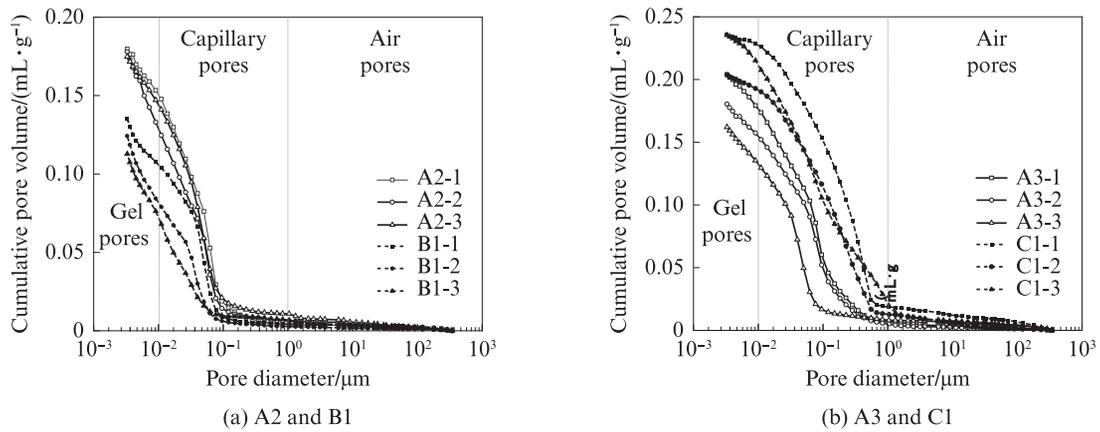


图8 碳酸水侵蚀前后及清水浸泡组净浆累积孔体积分布曲线

Fig. 8 Cumulative pore volume curves of cement paste specimens in carbonated water and in clear water

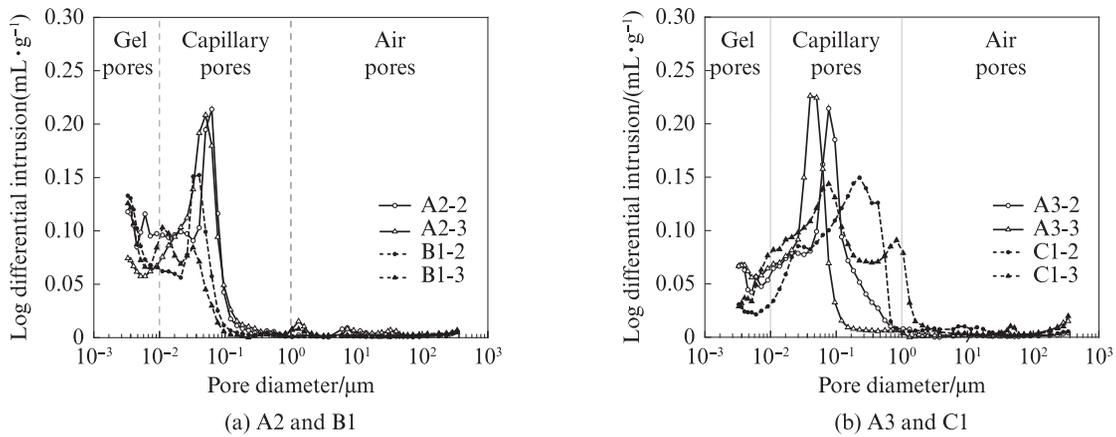


图9 碳酸水侵蚀前后净浆的微分孔径曲线

Fig. 9 Differential pore size curves of cement paste specimens in carbonated water and in clear water

选取侵蚀较明显的A2组净浆,分析不同孔径范围的孔隙变化,结果如图10所示.Zhang等<sup>[26]</sup>和Mehta等<sup>[27]</sup>将水泥基材料中的孔隙按孔径( $D$ )划分为:大毛细孔( $D > 100.0 \text{ nm}$ )、中毛细孔( $50.0 \text{ nm} < D \leq 100.0 \text{ nm}$ )、中孔( $4.5 \text{ nm} < D \leq 50.0 \text{ nm}$ )和微孔( $D < 4.5 \text{ nm}$ ),并定义超过 $100.0 \text{ nm}$ 的孔为有害孔.由图10可见,A2组净浆经过碳酸水侵蚀后的孔隙以 $4.5 \text{ nm} < D \leq 50.0 \text{ nm}$ 的中孔为主,相较于清水浸泡组,侵蚀后超过 $100.0 \text{ nm}$ 的大毛细孔比例增大,即有

害孔增加.这与大气完全碳化区 $50.0 \text{ nm} < D \leq 1000.0 \text{ nm}$ 毛细孔进汞量降低的细化现象不同<sup>[28]</sup>.由于 $\text{CO}_2$ 持续不断地向溶液中通入,A2组净浆中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在碳化后可进一步生成具有溶解性的碳酸氢盐,并随着迁移的溶液流出, $\text{Ca}^{2+}$ 的溶蚀作用抵消了碳化产物对孔隙的填充作用,最终造成孔径粗化和有害孔的比例增大.

结合孔结构与物相含量的演变可以看出,碳酸水侵蚀是综合了碳化、酸腐蚀和溶蚀的复杂劣化,易

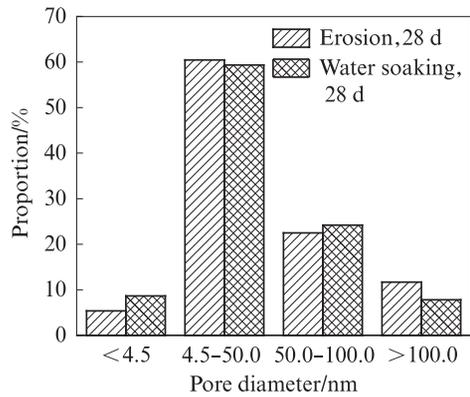


图10 碳酸水侵蚀前后A2组净浆的孔隙结构

Fig. 10 Pore structure of A2 cement paste in carbonated water and in clear water

发生在密实度低且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量多的水泥基材料中。 $\text{Ca}^{2+}$ 在孔隙液中先与 $\text{CO}_2$ 生成难溶碳酸盐,随着侵蚀溶液接触面pH值的降低,碳酸盐通过酸腐蚀反应转化为可溶性碳酸氢盐。根据相关研究<sup>[6,29]</sup>,碳酸水侵蚀将逐步向内推进,最终由于表层凝胶层收缩开裂导致材料劣化加速;钙质流失造成水泥浆体骨架松散,孔隙、裂纹和渗透率增加,材料的整体性能下降。

### 3 结论

(1)水胶比为0.5的普通硅酸盐水泥净浆在碳酸水环境下的强度发展受到限制;降低水胶比并掺入粉煤灰和矿粉后,可以抑制碳酸水对水泥基材料强度的不利影响。

(2)在水泥基材料与碳酸水的反应过程中, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 的含量同时降低,且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量越高的水泥基材料侵蚀前后物相的变化越明显。

(3)以普通硅酸盐水泥为主制备的净浆在碳酸水侵蚀后的最可几孔径值增大,钙离子的溶蚀作用抵消了碳化产物对孔隙的填充作用,最终造成孔径粗化和有害孔的比例增大。

(4)碳酸水侵蚀攻击的首要对象是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,以水化硅酸钙凝胶与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为主要水化产物的胶凝体系最容易遭受到碳酸水的侵蚀破坏,且 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量越高的水泥基材料,抗碳酸水侵蚀的能力越弱。以钙矾石为主要水化产物的胶凝体系抗碳酸水侵蚀的能力明显高于前者。

#### 参考文献:

[1] 宋林华. 喀斯特地貌研究进展与趋势[J]. 地理科学进展, 2000, 19(3): 193-202.  
SONG Linhua. Progress and trend of Karst geomorphology study

[J]. Progress in Geography, 2000, 19(3): 193-202. (in Chinese)

[2] 任美镠, 刘振中. 岩溶学概论[M]. 北京: 商务印书馆, 1983.  
REN Meie, LIU Zhenzhong. Introduction to Karst science [M]. Beijing: The Commercial Press, 1983. (in Chinese)

[3] 王健. 侵蚀性二氧化碳作用下的混凝土耐久性试验研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.  
WANG Jian. Experiment research on concrete durability affected by aggressive carbon dioxide in groundwater environment [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012. (in Chinese)

[4] 赵卓, 邢锋, 曾力, 等. 地下水中侵蚀性二氧化碳作用下的混凝土耐久性试验[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(2): 224-229.  
ZHAO Zhuo, XING Feng, ZENG Li, et al. Concrete durability affected by aggressive carbon dioxide in groundwater [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(2): 224-229. (in Chinese)

[5] 刘娟红, 卞立波, 何伟, 等. 煤矿矿井混凝土井壁腐蚀的调查与破坏机理[J]. 煤炭学报, 2015, 40(3): 528-533.  
LIU Juanhong, BIAN Libo, HE Wei, et al. Investigation and destruction mechanism on corrosion of concrete shaft in coal mine [J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(3): 528-533. (in Chinese)

[6] 郭高峰. 侵蚀性 $\text{CO}_2$ 对水泥基材料的腐蚀特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.  
GUO Gaofeng. Study on corrosion characters of cement-based materials in aggressive  $\text{CO}_2$  environment [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012. (in Chinese)

[7] 董芸, 杨华全, 王磊. 碳酸侵蚀条件下水泥基材料性能劣化试验研究[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(5): 868-874.  
DONG Yun, YANG Huaquan, WANG Lei. Experimental study on property deterioration of cement-based materials under carbonic acid erosion [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(5): 868-874. (in Chinese)

[8] YIN S H, YANG Y F, ZHANG T S, et al. Effect of carbonic acid water on the degradation of Portland cement paste: Corrosion process and kinetics [J]. Construction and Building Material, 2015, 91: 39-46.

[9] PU Q, JIANG L H, XU J X, et al. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete [J]. Construction and Building Material, 2012, 28(1): 519-524.

[10] GHANTOUS R M, POYET S, L'HOSTIS V, et al. Effect of crack openings on carbonation-induced corrosion [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 95: 257-269.

[11] 李晓珍, 柳俊哲, 闫加利, 等. 碳化与氯盐对混凝土孔溶液中钢筋钝化的影响[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 224-229.  
LI Xiaozhen, LIU Junzhe, YAN Jiali, et al. Influence of carbonization and chloride salt on passivation of steel bars in concrete pore solution [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 224-229. (in Chinese)

[12] 王家赫, 谢永江, 仲新华, 等. 铁路隧道用高性能液体无碱速凝剂的研制及应用[J]. 铁道建筑, 2021, 61(1): 130-134.  
WANG Jiahe, XIE Yongjiang, ZHONG Xinhua, et al. Development and application of high performance liquid alkali-free accelerator for railway tunnel [J]. Railway Engineering, 2021, 61

- (1):130-134. (in Chinese)
- [13] 张江波. 硫酸铝系无碱液体速凝剂的制备及其作用机理研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2020.  
ZAHNG Jiangbo. The mechanism of aluminium sulfate-based alkali-free liquid accelerator on the hydration of cement pastes[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2020. (in Chinese)
- [14] 高玉军, 邓翀, 秦明强, 等. 铁路隧道C30早高强喷射混凝土试验研究与应用[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(9):1011-1022.  
GAO Yunjun, DENG Chong, QIN Mingqiang, et al. Experimental research and application of C30 early and high-strength shotcrete in railway tunnel[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(9):1011-1022. (in Chinese)
- [15] 金惠玲, 孙振平, 杨海静, 等. 两种酸溶液对水泥浆体的腐蚀及机理[J]. 建筑材料学报, 2024, 27(1):60-68.  
JIN Huiling, SUN Zhenping, YANG Haijing, et al. Corrosion and mechanisms of sulfuric acid and citric acid solution on cement hardened paste[J]. Journal of Building Materials, 2024, 27(1):60-68. (in Chinese)
- [16] 史才军, 元强. 水泥基材料测试分析方法[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2018.  
SHI Caijun, YUAN Qiang. Test and analysis method of cement-based materials [M]. Beijing: China Building and Construction Press, 2018. (in Chinese)
- [17] 王培铭, 赵丕琪, 刘贤萍. 基于Rietveld精修法的水泥熟料物相定量分析[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(4):692-698.  
WANG Peiming, ZHAO Piqi, LIU Xianping. Quantitative analysis of cement clinker by Rietveld refinement method [J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(4):692-698. (in Chinese)
- [18] 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. Formation and function of ettringite in cement hydrates[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(11):1569-1581. (in Chinese)
- [19] YAN Z X, ZHANG H B, ZHU Y. Hydration kinetics of sulfoaluminate cement with different water/cement ratios as grouting material used for coal mines[J]. Magazine of Concrete Research, 2022, 74(20):1056-1064.
- [20] WINNEFELD F, LOTHENBACH B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements—Experimental findings and thermodynamic modelling[J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(8):1239-1247.
- [21] 王燕谋, 苏慕珍, 张量. 硫铝酸盐水泥[M]. 第一版. 北京:北京工业大学出版社, 1999.  
WANG Yanmou, SU Muzhen, ZHANG Liang. Sulfoaluminate cement[M]. 1st ed. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1999. (in Chinese)
- [22] SHAH V, SCRIVENER K, BHATTACHARJEE B, et al. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation[J]. Cement and Concrete Research, 2018, 109:184-197.
- [23] 王善拔. 钙矾石热稳定性的研究[J]. 硅酸盐通报, 1987(2):19-24.  
WANG Shanba. Study on thermal stability of ettringite [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1987(2):19-24. (in Chinese)
- [24] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials [M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [25] ALONSO C, CASTELLOTE M, LLORENTE I, et al. Ground water leaching resistance of high and ultra high performance concretes in relation to the testing convection regime[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36(9):1583-1594.
- [26] ZHANG Z Q, ZHANG B, YAN P Y. Hydration and microstructures of concrete containing raw or densified silica fume at different curing temperatures[J]. Construction and Building Material, 2016, 121:483-490.
- [27] MEHTA P K, MONTEIRO P J M. Concrete: Microstructure, properties, and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [28] 吴萌. 石灰基低碳胶凝材料的设计制备与水化机理研究[D]. 南京:东南大学, 2021.  
WU Meng. Study on design method and hydration mechanism of lime-based low carbon cementitious materials [D]. Nanjing: Southeast University, 2021. (in Chinese)
- [29] 辜涛. 二氧化碳地质封存条件下固井水泥石腐蚀损伤与防护研究[D]. 成都:西南石油大学, 2017.  
GU Tao. Study on degradation of oilwell cement and anticorrosion technology under CO<sub>2</sub> geological storage conditions[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017. (in Chinese)