

文章编号:1007-9629(2026)01-0018-10

## 基于 RTM 的水泥石服役性能劣化行为研究

李 凯<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 王谱淞<sup>1,2,3</sup>, 史才军<sup>1,2,3,4</sup>

(1. 湖南大学 土木工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学 绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410082; 3. 湖南大学 湖南省绿色先进土木工程材料国际科技创新合作基地, 湖南 长沙 410082; 4. 湖南大学 建筑安全与节能教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082)

**摘要:**在富含碳酸水的服役环境下,水泥石会发生钙溶蚀,严重影响其服役性能。为了再现 CO<sub>2</sub> 在水中的溶解-扩散过程及其与水泥矿物之间的相互作用,本文构建了反应传输模型(RTM)来研究地下水侵蚀过程中水泥矿物、溶质和孔结构的时空演变情况,评估了水泥石服役性能的劣化行为。结果表明:当水中溶解的 CO<sub>2</sub> 含量较低时,沉淀析出的方解石将堵塞孔洞,抑制 Ca<sup>2+</sup> 流失;一旦 CO<sub>2</sub> 溶解量超过了 14.00 mmol/L,方解石因溶液酸性增加而发生溶解,会加速水泥石的性能劣化进程。

**关键词:**水泥;钙溶蚀;服役性能;反应传输模型

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2026.01.002

## Deterioration Progress in Service Performance of Cement Paste by RTM

LI Kai<sup>1,2,3,4,\*</sup>, WANG Pusong<sup>1,2,3</sup>, SHI Caijun<sup>1,2,3,4</sup>

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. International Science and Technology Innovation Center for Green & Advanced Civil Engineering Materials of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China; 4. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency of Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** It is easy to induce calcium corrosion for cement paste in a carbonated water-rich environment, which becomes a severe threat to its service performance. In order to properly reflect the dissolution-diffusion process of CO<sub>2</sub> in water and its interaction with cement minerals, a reactive transport model(RTM) was therefore developed, which was then utilized to study the spatial and temporal distribution of cement minerals, solutes and pore structure during groundwater erosion. In this way, the deterioration behavior of hardened cement paste can be thus assessed. The results show that generated calcite precipitation will fill in available pore space when the content of dissolved CO<sub>2</sub> in water is low, which prevents further loss of calcium ions. Once its concentration is larger than 14.00 mmol/L, the calcite begins to decompose due to an increased acidity of pore solution, resulting in an accelerated deterioration progress of cement paste.

**Key words:** cement; calcium corrosion; service performance; reactive transport model

地铁、公路隧道等长期与地下水接触,导致 CO<sub>2</sub> 溶于水并通过表面孔隙进入材料内部,由此诱发的 CO<sub>2</sub> 与水泥矿物之间的物理化学反应会使混凝土

提前出现性能劣化<sup>[1-2]</sup>。在现有研究中,侵蚀深度、强度和孔隙率等宏观参数被广泛用来表征混凝土性能的劣化程度<sup>[3-5]</sup>,但已见报道的结果却存在明显差

收稿日期:2025-04-06;修订日期:2025-06-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52178205,51908207);中央高校基本科研业务费专项资金项目(531107051182);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40075);广西防灾减灾与工程安全重点实验室开放课题(2022ZDK014)

第一作者(通讯作者):李 凯(1988—),男,湖北洪湖人,湖南大学副教授,博士生导师,博士。E-mail:kaili@hnu.edu.cn

异<sup>[6]</sup>。除了实验方法,反应传输模型(RTM)能够真实再现溶质传输和化学反应过程,从而有效预测水泥矿物和孔溶液成分的空间分布情况,这在硫酸盐<sup>[7-8]</sup>、氯盐<sup>[9-10]</sup>以及多离子耦合侵蚀研究<sup>[11-12]</sup>中已得到了验证。不过,现有研究<sup>[8-13]</sup>通常将材料简化为一维结构,其孔隙结构仅通过宏观参数(如孔隙率、迂曲度等)进行体现<sup>[14]</sup>,并不能准确描述混凝土的真实结构特点。为了解决这一问题,需要在考虑毛细孔和水泥矿物真实空间分布的情况下,基于高效的溶质传输和化学反应计算方法构建新型RTM,确保其适用于水泥基材料的服役性能研究。

本研究将基于热力学模型和格子玻尔兹曼方法(LBM)构建RTM。首先,利用RTM再现CO<sub>2</sub>在水中的溶解-扩散过程及其与水泥矿物的化学反应,通过对比模拟结果与实验数据来完成模型验证;然后,探究水化龄期和CO<sub>2</sub>溶解量对水泥石服役性能的影响,最终揭示碳酸水环境下水泥石的性能劣化机制。

## 1 RTM构建

### 1.1 化学反应

本研究采用热力学模型作为RTM的化学计算模块。在该模型中,平衡常数( $K_{eq}$ )与反应物浓度( $c$ )之间的关系如式(1)所示。

$$K_{eq} = \prod_i (\gamma_i c_{i,eq})^{\nu_i} \quad (1)$$

式中: $\gamma_i$ 为化学物质*i*的活度系数,其取值根据Davies方程<sup>[15]</sup>进行确定; $c_{i,eq}$ 为物质*i*在平衡态时的浓度; $\nu_i$ 为物质*i*在反应方程式中的化学计量数。

联立式(1)和质量守恒方程,便可计算出稳态时不同矿物和溶质的含量。本研究考虑了6种矿物,包括羟钙石、水化硅酸钙(C-S-H)、硅酸三钙(C<sub>3</sub>S)、硅酸二钙(C<sub>2</sub>S)、无定形二氧化硅和方解石。表1为各矿物的溶解-沉淀反应方程式和摩尔体积,均来源于热力学数据库Cemdata18<sup>[19]</sup>。

表1 不同矿物的溶解-沉淀反应方程式与摩尔体积

Table 1 Dissolution-precipitation reaction equation and molar volume of different minerals<sup>[19]</sup>

Mineral	Reaction equation	Molar volume/(cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	33.06
JenD	$(\text{CaO})_{\frac{3}{2}}(\text{SiO}_2)_{\frac{2}{3}}(\text{H}_2\text{O})_{\frac{5}{2}} + 3\text{H}^+ = \frac{3}{2}\text{Ca}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3}\text{SiO}_2(\text{aq})$	81.00
JenH	$(\text{CaO})_{\frac{4}{3}}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{\frac{13}{6}} + \frac{8}{3}\text{H}^+ = \frac{4}{3}\text{Ca}^{2+} + \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2(\text{aq})$	76.00
C-S-H	TobD $(\text{CaO})_{\frac{5}{6}}(\text{SiO}_2)_{\frac{2}{3}}(\text{H}_2\text{O})_{\frac{11}{6}} + \frac{5}{3}\text{H}^+ = \frac{5}{6}\text{Ca}^{2+} + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} + \frac{2}{3}\text{SiO}_2(\text{aq})$	48.00
TobH	$(\text{CaO})_{\frac{2}{3}}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{\frac{3}{2}} + \frac{4}{3}\text{H}^+ = \frac{2}{3}\text{Ca}^{2+} + \frac{13}{6}\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2(\text{aq})$	55.00
C <sub>3</sub> S	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Ca}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2(\text{aq})$	73.18
C <sub>2</sub> S	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2(\text{aq})$	51.79
Amorphous silica	$\text{SiO}_2(\text{s}) = \text{SiO}_2(\text{aq})$	29.00
Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$	36.93

在表1所示的矿物中,由于C-S-H的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、占比等除特别说明外均为质量分数)并不固定,故选用固溶体模型CSHQ<sup>[16]</sup>对其进行表征,具体包括4种C-S-H相(分别称为JenD、JenH、TobD和TobH)。C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S占比远高于其他熟料矿物,所以本文仅考虑了这两者的反应。无定形二氧化硅和碳酸钙是碳化反应的主要产物,后者在常温条件下多以方解石形式存在<sup>[17-18]</sup>,因此用其代表生成的碳酸钙矿物。此外,参与上述矿物的溶解-沉淀反应的9种溶质(CO<sub>2</sub>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、CaSiO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sup>+</sup>和OH<sup>-</sup>)也被纳入考虑。

### 1.2 溶质传输

本研究选用LBM作为RTM的溶质传输计算模块。在LBM中,材料结构被视作由大量规则节点组成的网格,溶质传输通过微观粒子的碰撞和迁移来体现。其中,发生在节点内部的碰撞会改变溶质粒子的空间分布,而迁移表示粒子在相邻节点间的移动<sup>[20]</sup>。经过速度离散化处理,粒子迁移只能沿特定方向进行,这通常被标记为“D<sub>x</sub>Q<sub>y</sub>”。其中, $x$ 代表网格维数, $y$ 表示离散速度数量。Li等<sup>[21]</sup>的研究表明,相较于常见的D2Q9、D2Q5在求解溶质传输问题时体现出更高精度和效率。本文故而选用D2Q5来构建LBM传输计算模块,式(2)为D2Q5包含的离散速

度向量( $c_i$ )。溶质粒子的碰撞计算采用多弛豫时间算子,由此得到的LBM基本方程如式(3)所示。

$$c_i = \begin{cases} (0, 0), & i = 0 \\ \left( \cos\left[\frac{(i+1)\pi}{2}\right], \sin\left[\frac{(i+1)\pi}{2}\right] \right), & 1 \leq i \leq 4 \end{cases} \quad (2)$$

$$f_i(x + c_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x, t) = (M^{-1}SM)_{ij} [f_j^{eq}(x, t) - f_j(x, t)] \quad (3)$$

式中: $f_i(x, t)$ 为处于位置 $x$ 、时间 $t$ 、方向 $i$ 时溶质粒子的浓度分布函数; $f_j^{eq}(x, t)$ 是对应粒子的稳态浓度分布,其取值参见式(4); $\Delta t$ 为时间步长; $M$ 为由常数构成的转换矩阵,其取值如式(5)所示; $S$ 为对角矩阵,具体构成参见式(6)。

$$f_j^{eq}(x, t) = \sum_i f_i(x, t) w_i \quad (4)$$

式中: $w_i$ 为稳态时方向 $i$ 的粒子所占权重系数。当 $i = 0$ 时, $w_i = 1/3$ ;当 $1 \leq i \leq 4$ 时, $w_i = 1/6$ 。

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ -4 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$S = \text{diag}(\omega_0, \omega_D, \omega_D, \omega_1, \omega_1) \quad (6)$$

式中:弛豫参数( $\omega_D$ )根据溶质的扩散系数( $D$ )进行确定,详见式(7); $\omega_0$ 和 $\omega_1$ 均无明确物理含义,但仍需对其进行调整从而提升计算稳定性和精度。参考Qiu<sup>[22]</sup>的参数设置,本研究进行如下设定: $\omega_0 = 0$ ,  $\omega_1 = 2 - \omega_D$ 。

$$D = c_s^2 \left( \frac{1}{\omega_D} - \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (7)$$

式中: $c_s$ 为网格声速,取值为 $1/\sqrt{3}$ 。

基于前述的热力学模型和LBM,本文建立的RTM运行流程如图1所示。材料结构首先被离散化为由规则节点组成的网格,包括孔隙和各类水泥矿物,其中孔隙节点处于饱水状态。一旦明确了不同溶质在孔隙中的初始空间分布,运行LBM模型对溶质传输过程进行计算。矿物节点被视作不可渗透相<sup>[23]</sup>,溶质传输仅能在连通的孔隙节点间进行。随后,LBM模型输出的溶质空间分布将与矿物分布一同输入热力学模型中,单独计算每个节点内的化学反应。与矿物节点相邻的孔隙节点被视作固-液界面,可以在其中模拟矿物沉淀-溶解过程和溶质间反应,而其他孔隙节点中仅能计算溶质间反应。根据计算结果更新各节点中溶质和矿物含量,并据此判断节点对溶质的可渗透性:当界面节点的矿物含量超出其容积时,它被转化为不可渗透的矿物节点,超出部分的矿物转移至相邻孔隙节点中;如果界面节点中矿物被完全消耗,与它相邻的矿物节点将与孔溶液直接接触,成为新的界面并允许溶质进入。在下一轮迭代中,将更新后的矿物结构和溶质空间分布再次输入LBM模型,以此体现孔结构变化对溶质传输过程的影响。达到预设时间后停止迭代,由此得到的材料结构、矿物和溶质空间分布等信息将用作后续分析。

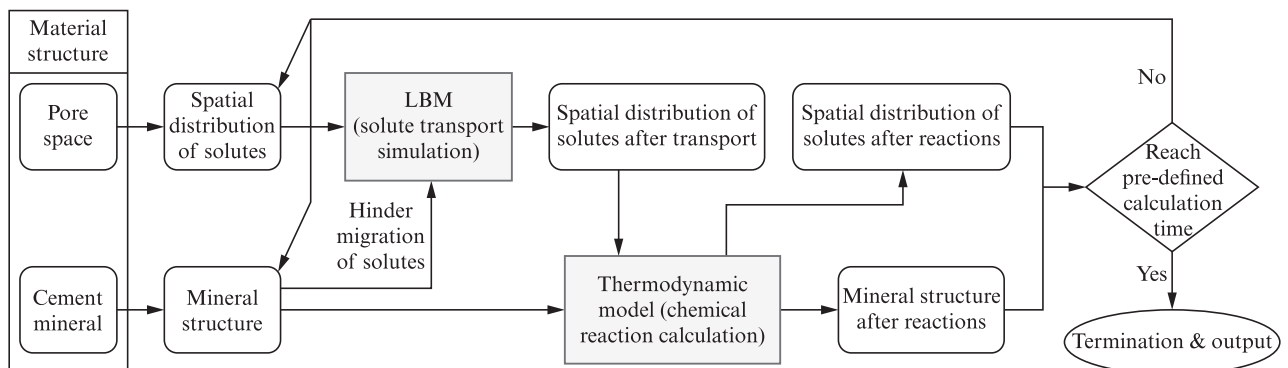


图1 RTM的运行流程  
Fig. 1 Workflow of RTM

## 2 模型验证

### 2.1 参数设置

在Yin等<sup>[4]</sup>的研究中,水灰比为0.5的水泥浆体

(化学组成(质量分数)见表2)在标准条件((20±2)℃,相对湿度RH>90%)下养护7d后浸入碳酸水中。为了还原真实的地下水侵蚀条件,试验温度设为16℃,碳酸水的pH=6.08,其中CO<sub>2</sub>的溶解量为

40 mg/L,每日更换以保证其成分稳定。经过一段时间的浸泡处理后,取出试件并将其切开,在所得截面上喷涂酚酞溶液。截面的内部区域因pH值较高而变为红色。与之相比,靠近表面的区域因遭受碳酸水侵蚀而导致劣化程度加深,pH值降至酚酞变色阈值以下,因此未发生显色反应。在截面上测量未显色区域的厚度,得到10组数据并且计算其平均值,以此作为试件的侵蚀深度。图2为试件在经过不同时间的浸泡处理后测得的侵蚀深度,对这些数据进行拟合便可得到图中的回归曲线。由图2可见,随着浸泡处理时间的延长,侵蚀深度逐渐增大,但回归曲线的斜率减小,说明硬化水泥浆体的劣化速率呈下降趋势。

表2 硬化水泥浆体的化学组成

Table 2 Chemical composition (by mass) of hardened cement paste<sup>[4]</sup>

Unit: %							
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	IL
63.81	21.60	4.35	2.95	1.76	1.06	0.51	1.19

为了参照上述试验条件开展模拟研究,本文利用水化模型XIPKM<sup>[24]</sup>获得水泥浆体的微观结构,具体过程如下:(1)根据表2给出的化学组成生成水泥熟料颗粒,颗粒粒径分布符合Rosin-Rammler函数要求,粒径范围为1~30 μm;(2)将生成的水泥颗粒置于代表性体积单元(边长为100 μm的立方体)之中,利用离散元法模拟颗粒的动态堆积过程并得到紧密堆积的初始结构;(3)水泥颗粒的反应速率取决于颗粒表面积、矿物成分等因素,随着水化反应过程不断进行,水化产物C-S-H在熟料表面沉淀,而其他水化

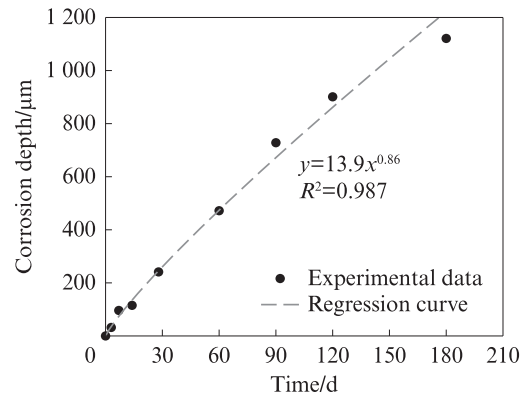
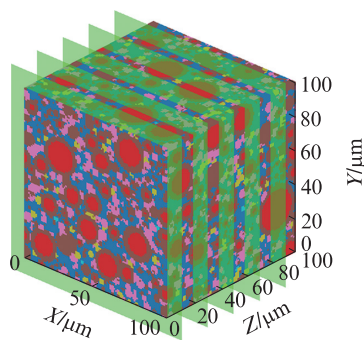


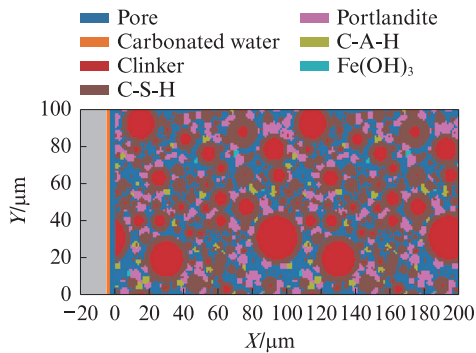
图2 水泥浆体经过不同时间的浸泡处理后的侵蚀深度  
Fig. 2 Corrosion depth of cement paste after different time of immersion<sup>[4]</sup>

产物(如羟钙石、水化铝酸钙(C-A-H)和氢氧化铁(Fe(OH)<sub>3</sub>))则在孔隙内随机成核并生长,详见文献[24]。

为了与试验条件<sup>[4]</sup>保持一致,本文选择水化龄期为7 d的水泥浆体微观结构并进行后续性能劣化研究。三维模拟对计算资源要求较高且非常耗时,为了提高计算效率,本研究参照Fazeli等<sup>[25]</sup>使用RTM模拟地下水侵蚀岩石时提出的简化方法,从三维材料结构中提取5个二维切片(对应的Z坐标分别为0、20、40、60、80,见图3(a))进行后续分析。所提取的二维切片长度仅有100 μm,这不足以模拟持续7 d的试件早期劣化过程。因此,本文将这5个切片沿X轴复制1次,得到长度为200 μm的新结构(见图3(b),以Z=80 μm处的切片为例),将它们作为RTM的输入并以此进行模型验证。



(a) 3D structure



(b) Extended 2D slice

图3 7 d龄期水泥浆体的微观结构

Fig. 3 Microstructure of cement paste at 7 d

表3为不同二维切片的孔隙率和矿物体积分数。

在图3(b)所示的二维切片中,熟料被假定为由C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S组成的混合物,利用Shim等<sup>[26]</sup>改进的

Bogue公式对表2给出的化学组成进行转换,得到两者的体积比为86:14。C-S-H节点中含有JenD、JenH、TobD和TobH,通过热力学模型计算得到了熟料水化后这4种矿物相的摩尔分数,分别为0.33、

表3 不同二维切片的孔隙率和矿物体积分数  
Table 3 Porosity and minerals' volume fractions of different 2D slices

Z/ $\mu\text{m}$	Porosity(by volume)/%	$\varphi(\text{clinker})/\%$	$\varphi(\text{C-S-H})/\%$	$\varphi(\text{Portlandite})/\%$	$\varphi(\text{C-A-H})/\%$	$\varphi(\text{Fe}(\text{OH})_3)/\%$
0	28.06	13.98	38.52	16.29	2.88	0.27
20	28.07	17.24	40.25	10.96	2.95	0.53
40	29.14	14.50	39.87	13.15	2.96	0.38
60	26.92	18.38	38.52	12.43	3.52	0.23
80	26.14	15.97	42.63	12.86	2.15	0.25

0.26、0.41和0。C-A-H和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的占比不高,因此它们被假定为惰性矿物,既不参与化学反应,在LBM计算中也不允许溶质进入对应节点。初始孔溶液设为C-S-H和羟钙石的饱和溶液,保证这2种矿物在初始状态下不会自发溶解。此外,切片左侧附加了一段缓冲区( $X=-5\sim 0\ \mu\text{m}$ ),并且在它的左边界上设置了Dirichlet条件,参考文献[4]给出的碳酸水成分来确定该边界上的溶质浓度并保持恒定,以此模拟碳酸水的持续通入过程。孔溶液和碳酸水中不同溶质的浓度见表4。

溶质的 $D$ 值大多在20、25 $^\circ\text{C}$ 下测得,而参考试

验<sup>[4]</sup>则在16 $^\circ\text{C}$ 下进行。为了基于已有数据换算出目标温度下 $D$ 值,根据Stokes-Einstein方程推导出如式(8)所示的转换公式。

$$D_{T_1} = D_{T_0} \frac{T_1 \eta_{T_0}}{T_0 \eta_{T_1}} \quad (8)$$

式中: $T_1$ 为目标温度; $T_0$ 为测量原始数据时的温度; $D_{T_1}$ 、 $D_{T_0}$ 分别表示温度为 $T_1$ 和 $T_0$ 时的扩散系数; $\eta_{T_1}$ 、 $\eta_{T_0}$ 为对应温度下的溶剂黏度。基于文献[27-30]中的数据并利用式(8)算得16 $^\circ\text{C}$ 下不同溶质的扩散系数(见表4),模型验证与后续的模拟研究将在这一温度下进行。

表4 不同溶质在孔溶液和碳酸水中的浓度和扩散系数  
Table 4 Concentrations and diffusion coefficients of solutes in pore solution and  $\text{CO}_2$ -rich water

Solute	Concentration in pore solution/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Concentration in $\text{CO}_2$ -rich water/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$D$ at 16 $^\circ\text{C}/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$
$\text{H}^+$	$2.25 \times 10^{-13}$	$7.96 \times 10^{-7}$	$7.25 \times 10^{-9}$ <sup>[27]</sup>
$\text{OH}^-$	$2.17 \times 10^{-2}$	$6.16 \times 10^{-9}$	$4.10 \times 10^{-9}$ <sup>[27]</sup>
$\text{CO}_2$	0	$6.12 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-9}$ <sup>[28]</sup>
$\text{HCO}_3^-$	0	$2.97 \times 10^{-4}$	$8.62 \times 10^{-10}$ <sup>[28]</sup>
$\text{CO}_3^{2-}$	0	$1.43 \times 10^{-8}$	$6.32 \times 10^{-10}$ <sup>[28]</sup>
$\text{Ca}^{2+}$	$1.09 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-4}$	$5.78 \times 10^{-10}$ <sup>[27]</sup>
$\text{CaSiO}_3$	$1.09 \times 10^{-5}$	0	$1.36 \times 10^{-9}$ <sup>[29]</sup>
$\text{SiO}_2$	$3.28 \times 10^{-10}$	$3.33 \times 10^{-4}$	$1.71 \times 10^{-9}$ <sup>[30]</sup>
$\text{HSiO}_3^-$	$1.54 \times 10^{-7}$	$4.45 \times 10^{-8}$	$1.01 \times 10^{-9}$ <sup>[29]</sup>

## 2.2 结果验证

在完成上述输入参数的准备后,使用RTM还原了文献[4]中硬化水泥浆体的碳酸水侵蚀试验。图4为RTM输出的不同侵蚀时间下试件中孔溶液pH值的分布情况,图中空白区域代表被矿物占据的空间。由图4可见:在初始状态下,孔溶液的pH值为12.64,而左边界处(代表碳酸水入口)的pH值则为6.08;当侵蚀时间增至7d,左边界处的孔溶液pH值出现了明显下降,这表明碳酸水的侵入范围变大;此外,入口处空白区域的面积逐渐缩小,原本分散的孔隙结构变得连通,这说明水泥矿物与碳酸水接触后发生溶解,进而改变了材料的孔隙结构。

参照酚酞显色法,根据图4展示的孔溶液pH值分布来确定试件的侵蚀深度,具体过程如下:以酚酞

变色范围的中值 $\text{pH}=9$ 作为标准,将试件内部( $X=0\sim 200\ \mu\text{m}$ )低于该阈值的区域界定为已劣化区域。算出该区域的面积后,将所得结果除以试件沿 $Y$ 轴的长度( $100\ \mu\text{m}$ ),由此得到该区域沿 $X$ 轴(碳酸水侵入方向)的平均厚度,即为试件的侵蚀深度。图5(a)为不同二维切片的侵蚀深度随时间的变化情况。与图2相同,5组切片的侵蚀深度均会随着时间的延长逐渐上升。对上述结果进行平均化处理,便能得到RTM预测的水泥浆体中侵蚀深度与时间的关系(见图5(b)中带点实线)。将本文模拟结果与文献[4]中试验数据的回归曲线(见图5(b)中灰色虚线)进行对比,两者呈现出相同趋势并且十分吻合,这说明本研究开发的RTM能够对碳酸水环境下水泥浆体劣化程度进行有效预测。

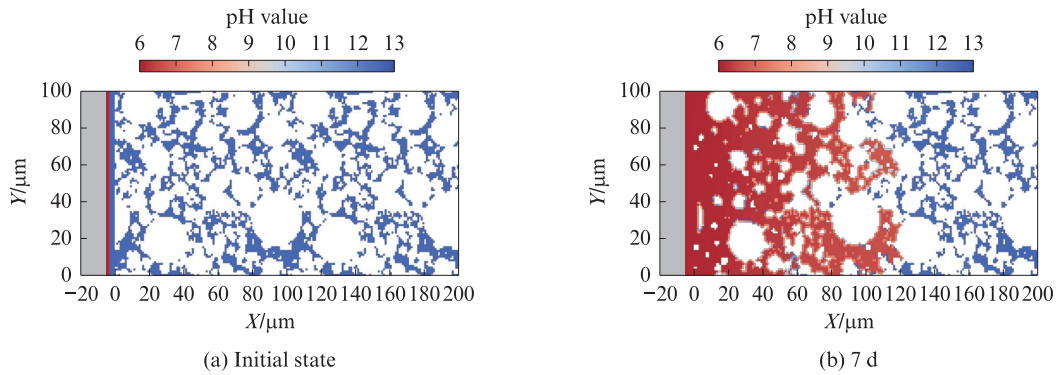


图4 不同侵蚀时间下试件中孔溶液pH值的空间分布  
Fig. 4 Distribution of pH value in the specimen's pore solution at different corrosion time

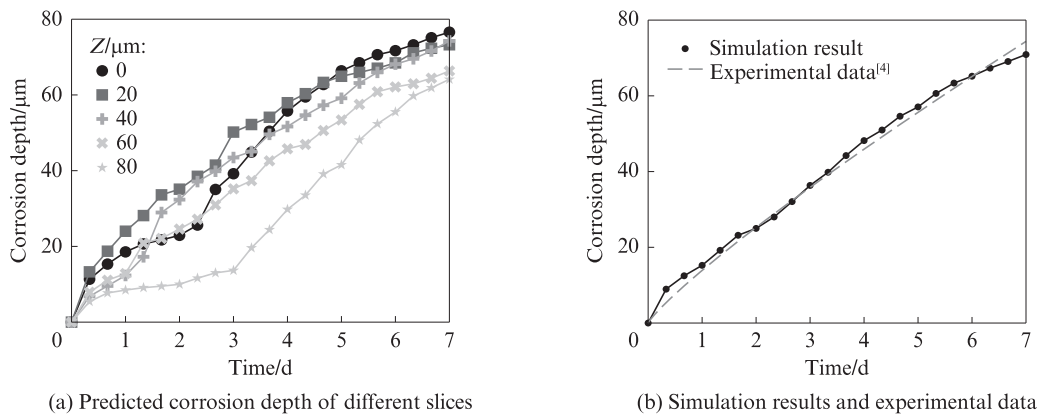


图5 RTM预测的时间-侵蚀深度关系与试验数据的对比  
Fig. 5 Comparison between time and corrosion depth predicted by RTM and its comparison with experimental data

### 3 结果与分析

#### 3.1 水化龄期对水泥石性能劣化的影响

基于表2给出的水泥组成,本文利用XIPKM得到了不同龄期(3、7、38、91 d)下水泥石的微观结构。

选取 $Z=80\ \mu\text{m}$ 处的切片并沿 $X$ 轴方向进行扩展(与模型验证部分的操作相同),将所得结构作为RTM的输入并进行后续计算。表5为不同水化时间下试件的孔隙率与矿物体积分数,而孔溶液和碳酸水的成分则依据表4进行设定。

表5 不同水化龄期试件的孔隙率与矿物体积分数  
Table 5 Porosity and minerals' volume fractions of specimen at different hydration ages

Hydration age/d	Porosity(by volume)/%	$\varphi(\text{clinker})/\%$	$\varphi(\text{C-S-H})/\%$	$\varphi(\text{Portlandite})/\%$	$\varphi(\text{inertial minerals})/\%$
3	29.71	18.89	37.95	11.87	1.58
7	26.14	15.97	42.63	12.86	2.40
28	21.13	12.07	48.68	14.09	4.03
91	18.02	9.56	52.72	14.99	4.71

图6(a)为侵蚀时间为0~7 d时水泥石中非游离钙(即所有水泥矿物中固定的钙)的总含量。由图6(a)可见:对于水化龄期为3 d的试样,钙的流失速度最快;随着龄期不断增长, $\text{Ca}^{2+}$ 的浸出速度逐渐放缓,这表明水泥石的抗侵蚀能力有所提升;当龄期由3 d增至7 d后,碳酸水侵蚀7 d后试件中残余钙含量由0.24 nmol上升至0.28 nmol,增幅为0.04 nmol,而后续水化时间虽然更长(7~28 d和28~91 d),但相应的增幅却没有扩大,分别仅有0.03、0.01 nmol,这与

Sanjuán等<sup>[31]</sup>观测到的结果一致。

由于不同龄期的水泥浆体中熟料、C-S-H和羟钙石的初始含量并不相同,为了方便对比,对相关数据进行了归一化处理,所得结果如图6(b)~(d)所示。由图6(b)~(d)可知:3种矿物均呈现出消耗速率随龄期增长而逐渐下降的趋势;水化龄期7 d的水泥石在经过7 d的碳酸水侵蚀之后,水泥熟料、C-S-H和羟钙石的相对剩余量分别为0.95、0.67和0.54。这表明上述3类矿物中,羟钙石对碳酸水侵蚀的抵抗能力最

弱,而水泥熟料的抗侵蚀效果最佳。

图7(a)、(b)为水化龄期为3、91 d时水泥浆体中不同矿物的初始分布情况。由图7(a)、(b)可知:随着龄期的增长,水泥熟料颗粒逐渐溶解,反应生成的C-S-H沉淀在颗粒表面,并且不断填充孔隙;与此同时,水化生成的羟钙石亦会在孔隙内沉淀,这会导致试件孔隙率的进一步下降。

经过碳酸水侵蚀7 d后,水泥石中的矿物分布状况详见图7(c)、(d)。其中,橙色部分为已劣化区域,表

示该区域内孔溶液pH值小于9,矿物已受到明显侵蚀。由于水化龄期为3 d的试样(见图7(c))具有更高的孔隙率和孔连通度,利于碳酸水的侵入,因此该结构内已劣化区域所占的面积明显更大。在该区域中,羟钙石几乎消耗殆尽,但仍残存了少量C-S-H。这表明羟钙石比C-S-H更容易遭受碳酸水侵蚀,李康等<sup>[32]</sup>在研究中也有观察到这一现象。此外,熟料表面被水化产物包裹,使它在早期劣化过程中并未与碳酸水直接接触,因此它的消耗速度明显低于其他矿物。

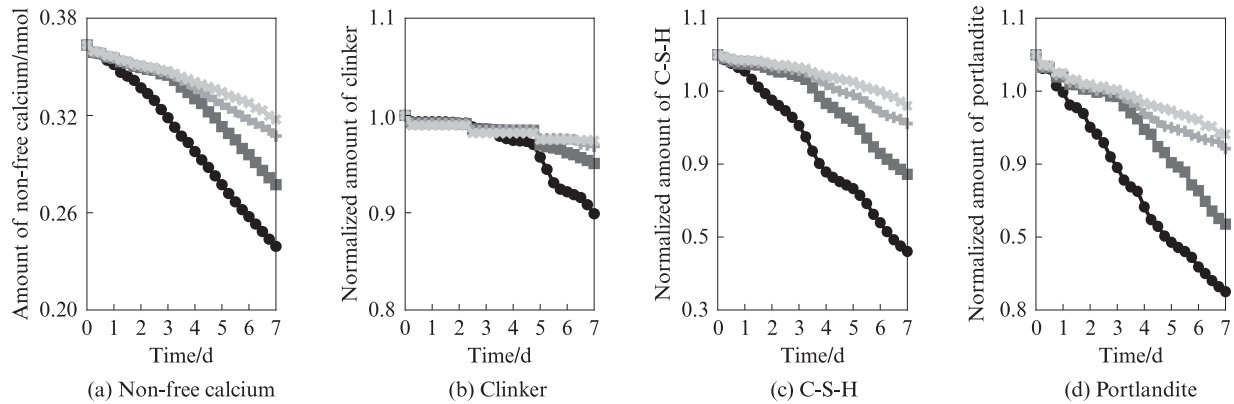


图6 不同水化龄期的试样中矿物含量与侵蚀时间的关系

Fig. 6 Relationship between corrosion time and mineral content in the specimens at different hydration ages

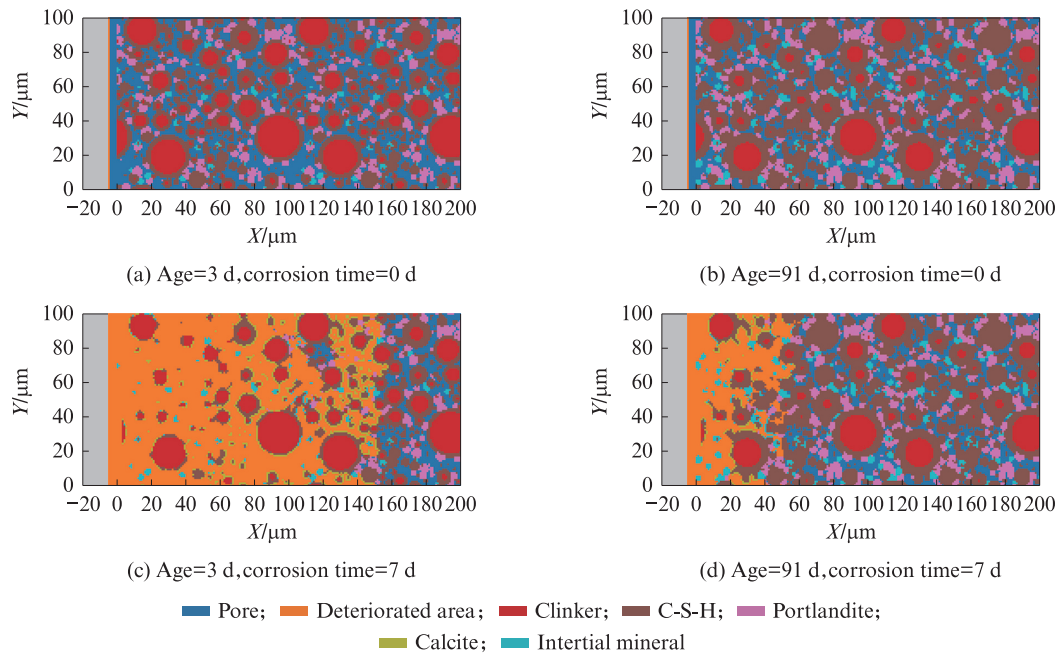


图7 水泥石中不同矿物和已劣化区域的分布情况

Fig. 7 Distribution of different minerals and deteriorated area in cement pastes

### 3.2 CO<sub>2</sub>溶解量对水泥石性能劣化的影响

为了探究CO<sub>2</sub>溶解量对水泥石性能劣化过程的影响,本文将以图3(b)所示二维切片作为输入结构,针对表6给出的5组边界条件开展反应传输模拟。溶液A中仅含有Ca<sup>2+</sup>,其浓度根据Wu等<sup>[33]</sup>测得的岩

溶环境地下水成分进行确定。向溶液A通入CO<sub>2</sub>,可以依次得到溶液B-E。

图8为在不同边界溶液下经过7 d侵蚀后水泥石的孔隙率,其中黑色虚线表示初始孔隙率(26.14%)。由图8可见:溶液A中试件的孔隙率最终上升至

表6 边界溶液成分和pH值

Table 6 Composition and pH values of boundary solutions

Boundary solution	$c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	Amount of dissolved $\text{CO}_2/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	pH value
A	1.85	0	11.84
B	1.85	4.60	6.99
C	1.85	7.00	6.43
D	1.85	14.00	5.93
E	1.85	28.00	5.56

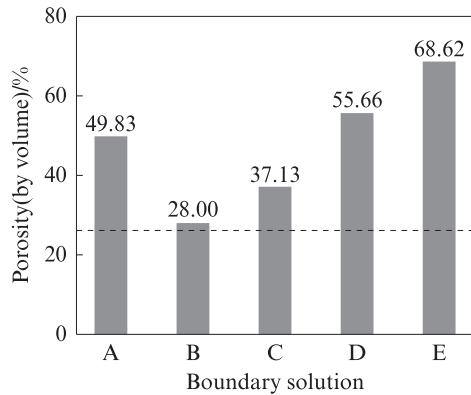


图8 经过7 d 侵蚀后水泥浆体的孔隙率

Fig. 8 Porosity of cement paste deteriorated for 7 d

49.83%,这是因为水泥石中孔溶液的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度 (10.9 mmol/L, 见表4) 高于边界溶液, 这会使  $\text{Ca}^{2+}$  在浓度梯度作用下向外进行迁移, 从而造成水泥矿物溶解; 在边界溶液B、C条件下, 除钙浸出之外, 水泥浆体还会发生碳化反应; 两者在侵蚀7 d后的孔隙率均小于溶液A的结果, 而且溶液B的最终孔隙率 (28.00%) 十分接近初始孔隙率; 随着  $\text{CO}_2$  溶解量进一步增加 (见边界溶液D、E), 试样的孔隙率分别上升至55.66%和68.62%, 这说明它们的劣化程度超过了溶液A中仅受到钙浸出影响的试件。

图9为水泥石中孔溶液pH值与方解石的分布状况。由于侵蚀现象主要发生在试样的左半部分 ( $X=0\sim 100\ \mu\text{m}$ ), 所以仅聚焦于这一区域的结果。图中白色部分代表被矿物占据的节点, 黑色标记则表明该节点内方解石沉淀的体积超过其他矿物的总和。由图9可见:

(1) 侵蚀时间为1 d时, 虽然不同的边界溶液会使入口处的pH值出现明显区别, 但此时外部溶液的侵入范围仍然局限于试件入口附近 ( $X=0\sim 20\ \mu\text{m}$ )。此外, 边界溶液B的结果中, 在侵入范围的前沿处可

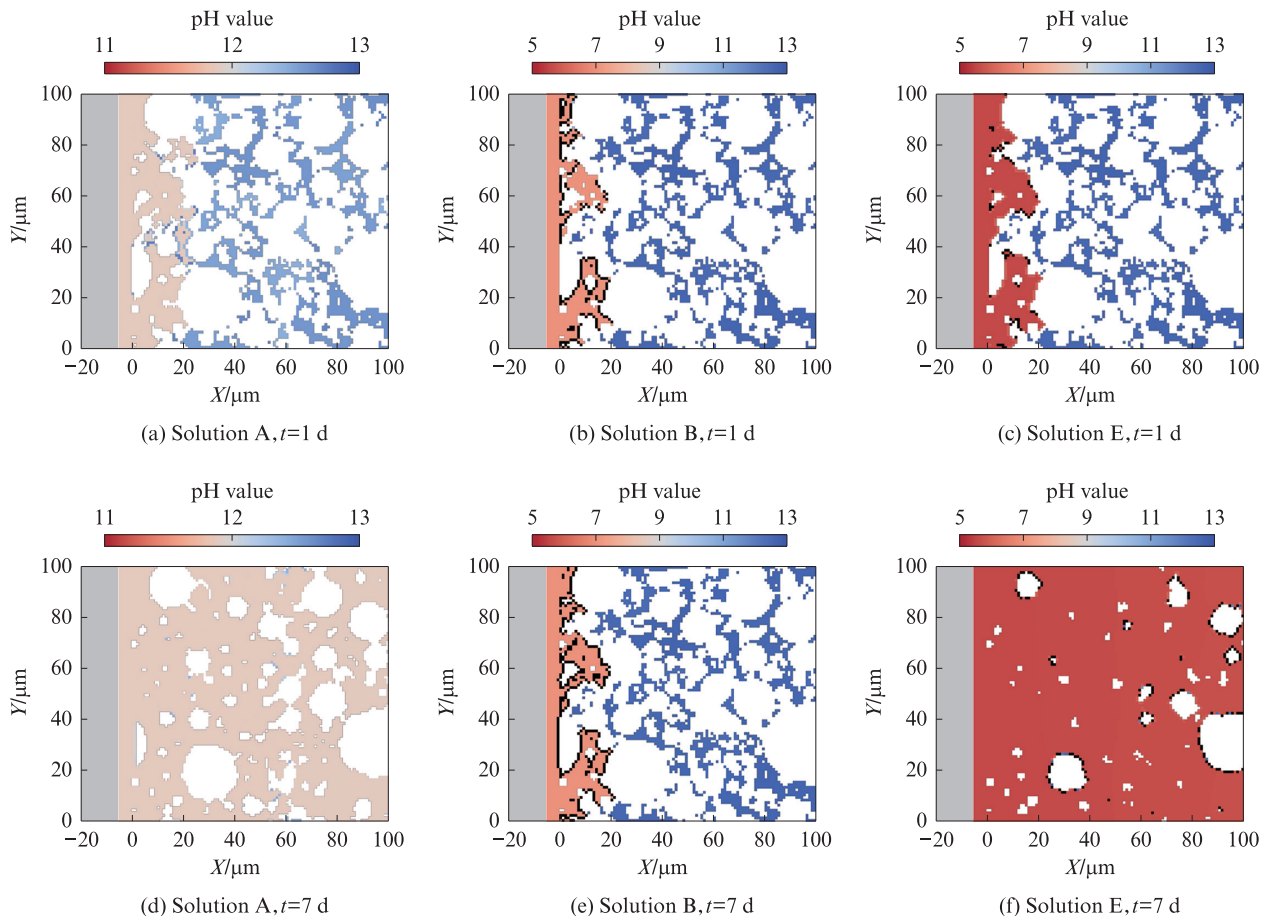


图9 水泥石中孔溶液pH值与方解石的分布状况

Fig. 9 Distribution of pore solution's pH values and generated calcite in cement pastes

以观察到明显的方解石沉淀(见图9(b)中的黑色标记)。与之相比,虽然边界溶液E含有更多的CO<sub>2</sub>,但方解石的沉淀量较少(见图9(c)),而且矿物占据的面积也有所下降。这表明CO<sub>2</sub>溶解量增大会使溶液酸性增强,从而促进了所有矿物(包括新生成的方解石)的分解。

(2)当侵蚀时间增至7d,边界溶液A和E的侵入范围进一步向材料内部移动,在部分区域的深度甚至超过了100 μm,而边界溶液B的结果却与之前差别不大。一方面,相较于边界溶液A,溶液B中含有一定量的CO<sub>2</sub>,这会促进方解石生成并填补因水化产物溶解而产生的孔隙;另一方面,边界溶液B的酸性较弱,所以新生成方解石的溶解过程非常缓慢,它会长期堵塞内部孔隙与外界环境之间的通道,使碳酸水无法进入材料内部,Ca<sup>2+</sup>也无法向外迁移。因此,在边界溶液B条件下硬化水泥浆体受侵蚀的程度相对较低。对于边界溶液E而言,随着CO<sub>2</sub>溶解量的增大,方解石沉淀的分解速率提高,原先被方解石沉淀堵塞的孔隙通道变为连通,从而促进了碳酸水对水泥石的侵蚀进程。

## 4 结论

(1)基于格子玻尔兹曼方法(LBM)溶质传输模型与热力学模型,本研究成功构建了反应传输模型(RTM)并将其用于研究硬化水泥浆体在碳酸水侵蚀条件下的劣化行为。计算得到的试件侵蚀深度与实验数据吻合良好,这说明所开发的RTM能够对碳酸水侵蚀环境下水泥浆体的劣化程度进行有效预测。

(2)随着水化时间由3d增至91d,水泥浆体的孔隙率从29.71%降为18.02%,而且孔隙连通度亦会出现下降,这会使水泥石的劣化速率减慢。此外,在水泥浆体的主要矿物中,羟钙石最容易受到碳酸水侵蚀,水化硅酸钙(C-S-H)次之,而水泥熟料因为受到表层水化产物的保护,所以消耗速率最慢。

(3)当水中溶解CO<sub>2</sub>的含量为4.60 mmol/L时,反应生成的方解石沉淀可以填充水泥浆体的内部孔隙并阻碍钙离子的向外迁移,这会降低材料的劣化程度。然而,当CO<sub>2</sub>溶解量升至14.00 mmol/L后,溶液酸性增强反而会使方解石沉淀发生溶解,这不仅会导致孔隙连通度上升,而且将促进碳酸水的侵入和钙的流失进程,最终可使水泥浆体提前出现性能劣化。

### 参考文献:

[1] 黄文新. 广州地铁混凝土结构在环境多因素作用下抗侵蚀耐久

性的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2011.

HUANG Wenxin. Research on the anti-corrosion durability of concrete structure of GZ Metro under multiple environmental factors[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011. (in Chinese)

- [2] 李云安, 朱敦铭, 田然, 等. 广东某高速公路隧道衬砌混凝土腐蚀成因与规律研究[J]. 安全与环境工程, 2024, 31(5):38-50. LI Yun'an, ZHU Dunming, TIAN Ran, et al. Study on the origins and laws of the concrete corrosion in a highway tunnel lining in Guangdong[J]. Safety and Environmental Engineering, 2024, 31(5):38-50. (in Chinese)
- [3] 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)
- [4] YIN S H, CHEN Y, YANG Y F, et al. Effect of supplementary cementitious materials on the resistance of cement paste to carbonic acid water[J]. Structural Concrete, 2018, 19(5):1399-1408.
- [5] XUE Q, ZHANG L W, MEI K Y, et al. Evolution of structural and mechanical properties of concrete exposed to high concentration CO<sub>2</sub>[J]. Construction and Building Materials, 2022, 343:128077.
- [6] 苏滔, 陈彝, 农喻媚, 等. 含侵蚀性CO<sub>2</sub>地下水环境下混凝土的碳化试验方法对比分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(10):3090-3100. SU Tao, CHEN Ben, NONG Yumei, et al. Comparison of concrete carbonization experiment methods in corrosive CO<sub>2</sub> groundwater environment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(10):3090-3100. (in Chinese)
- [7] 蒋金洋, 郑皓睿, 孙国文, 等. 硫酸盐侵蚀混凝土的数值模拟[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(10):1047-1053. JIANG Jinyang, ZHENG Haorui, SUN Guowen, et al. Numerical simulation of sulfate attack in concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(10):1047-1053. (in Chinese)
- [8] 李兆光, 王艳, 郭冰冰, 等. 温度影响下混凝土硫酸盐侵蚀行为数值模拟[J]. 建筑材料学报, 2025, 28(4):315-322. LI Zhaoguang, WANG Yan, GUO Bingbing, et al. Numerical simulation of concrete sulfate attack behavior under temperature influence [J]. Journal of Building Materials, 2025, 28(4):315-322. (in Chinese)
- [9] 张林松, 左晓宝, 汤玉娟, 等. 水泥净浆中氯离子和钙离子耦合传输模型及数值模拟[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(2):184-191. ZHANG Linsong, ZUO Xiaobao, TANG Yujuan, et al. A coupling diffusion model of chloride and calcium ions in hardened cement paste and its numerical simulation [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(2):184-191. (in Chinese)
- [10] GEORGET F, WILSON W, MATSCHEI T. Long-term extrapolation of chloride ingress: An illustration of the feasibility and pitfalls of the square root law [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 170:107187.

- [11] SHARMILAN S, STANG H, MICHEL A. A multi-species reactive transport model based on ion-solid phase interaction for saturated cement-based materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 159:106861.
- [12] 计浏, 刘清风. 硫-氯耦合侵蚀和钙溶蚀作用下混凝土中物质传输与反应机理的数值研究[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(5): 1486-1498.  
JI Lie, LIU Qingfeng. Mass transfer and chemical reaction in concrete subjected to chloride-sulfate attack and calcium leaching: A numerical study[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(5):1486-1498. (in Chinese)
- [13] LI X S, SHUI Z H, GAO X, et al. Hydration implanted reactive transport modelling in saturated cement-based materials [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 275:122185.
- [14] RAOOF A, NICK H M, WOLTERBEEK T K T, et al. Pore-scale modeling of reactive transport in wellbore cement under CO<sub>2</sub> storage conditions [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, 11:67-77.
- [15] SZYSZKIEWICZ-WARZECHA K, WILCZEK-VERA G, LEWENSTAM A, et al. The influence of chemical activity models on the description of ion transport through micro-structured cementitious materials[J]. *Materials*, 2023, 16(3):1116.
- [16] KULIK D A. Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(5):477-495.
- [17] SEKKAL W, ZAOUÏ A. Nanoscale analysis of the morphology and surface stability of calcium carbonate polymorphs [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1):1587.
- [18] 张琪, 冯攀, 沈叙言, 等. 多种富钙材料的碳化性能及其关键影响因素[J]. *建筑材料学报*, 2025, 28(2):153-159, 167.  
ZHANG Qi, FENG Pan, SHEN Xuyan, et al. Carbonation properties and key influencing factors of calcium-rich materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2025, 28(2):153-159, 167. (in Chinese)
- [19] LOTHENBACH B, KULIK D A, MATSCHEI T, et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials[J]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115:472-506.
- [20] 李东遥, 单钰涵, 韩宇栋, 等. 基于Lattice-Boltzmann方法的水泥基材料溶液传输过程模拟[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(4): 716-725.  
LI Dongyao, SHAN Yuhan, HAN Yudong, et al. Numerical simulation of solution transportation in cementitious materials based on Lattice-Boltzmann method [J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(4):716-725. (in Chinese)
- [21] LI L K, MEI R W, KLAUSNER J F. Lattice Boltzmann models for the convection-diffusion equation: D2Q5 vs D2Q9 [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 108: 41-62.
- [22] QIU X. Multiscale simulation of alkali-silica reaction: From chemical reaction at microscale to cracking at mesoscale [D]. Ghent:Ghent University, 2022.
- [23] PATEL R A, PERKO J, JACQUES D, et al. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 165:833-845.
- [24] LE N L B, STROEVEN M, SLUYS L J, et al. A novel numerical multi-component model for simulating hydration of cement[J]. *Computational Materials Science*, 2013, 78:12-21.
- [25] FAZELI H, PATEL R A, ELLIS B R, et al. Three-dimensional pore-scale modeling of fracture evolution in heterogeneous carbonate caprock subjected to CO<sub>2</sub>-enriched brine [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(8):4630-4639.
- [26] SHIM S H, LEE T H, YANG S J, et al. Calculation of cement composition using a new model compared to the Bogue model[J]. *Materials*, 2021, 14(16):4663.
- [27] MILLS R, LOBO V M M. Self-diffusion in electrolyte solutions: A critical examination of data compiled from the literature[M]. Amsterdam:Elsevier Science Publishers B. V., 1989.
- [28] ZEEBE R E. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(9):2483-2498.
- [29] ARNOLD J, DUDDU R, BROWN K, et al. Influence of multi-species solute transport on modeling of hydrated Portland cement leaching in strong nitrate solutions [J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100:227-244.
- [30] APPLIN K R. The diffusion of dissolved silica in dilute aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(8): 2147-2151.
- [31] SANJUÁN M Á, ESTÉVEZ E, ARGIZ C, et al. Effect of curing time on granulated blast-furnace slag cement mortars carbonation[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 90: 257-265.
- [32] 李康, 邹敏, 王希, 等. 碳酸水环境下隧道水泥基材料的抗侵蚀特性[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(5):408-417.  
LI Kang, ZOU Min, WANG Xi, et al. Erosion characteristics of tunnel cement-based materials in carbonated water[J]. *Journal of Building Materials*, 2024, 27(5):408-417. (in Chinese)
- [33] WU P, TANG C Y, ZHU L J, et al. Hydrogeochemical characteristics of surface water and groundwater in the karst basin, southwest China[J]. *Hydrological Processes*, 2009, 23(14): 2012-2022.