

海水环境下硫酸盐侵蚀钙质砂注浆体试验研究

孙悦¹, 张文亮², 张建鹏^{3*}, 王蕾⁴, 李鹏¹, 杨飞宇¹, 何灵焱¹

(1. 中国海洋大学工程学院, 山东 青岛 266404; 2. 山东高速集团有限公司创新研究院, 山东 济南 250101; 3. 青岛绿城华川置业有限公司, 山东 青岛 266199; 4. 中铁十六局第三工程有限公司, 浙江 湖州 313002)

摘要:为研究硫酸根离子侵蚀效应对钙质砂吹填岛礁注浆加固钙质砂地基服役性能的影响,采用耦合温度和离子浓度的加速侵蚀方法,基于海水侵蚀试验装置开展不同水泥类型、侵蚀时间、水灰比条件下硫酸根离子对于注浆结石体性能的弱化试验。获得海水中硫酸根离子对注浆结石体力学性能及渗透性能的影响规律,并对侵蚀后的注浆结石体进行微观测试,揭示硫酸根离子对钙质砂注浆结石体的侵蚀弱化机理。试验结果表明,硫酸根离子渗透注浆结石体内部与水化反应产物发生反应生成石膏以及钙矾石等产物引发注浆结石体发生侵蚀破坏,而动水环境会加剧硫酸根离子对注浆结石体的侵蚀弱化效应,动水侵蚀组结石体在侵蚀时间为3.28 a时,抗压强度为5.41 MPa,较淡水对照组降低23.9%;渗透系数为 7.159×10^{-5} cm/s,较淡水对照组增大 6.691×10^{-5} cm/s。

关键词:钙质砂; 注浆加固; 硫酸根离子; 动水环境; 侵蚀弱化

中图分类号: TU52 **文献标志码:** A

引用格式: 孙悦, 张文亮, 张建鹏, 等. 海水环境下硫酸盐侵蚀钙质砂注浆体试验研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2024, 54(4): 122-130.

SUN Yue, ZHANG Wenliang, ZHANG Jianpeng, et al. Experimental study on sulfate erosion of calcareous sand grouting in seawater environment[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2024, 54(4): 122-130.

Experimental study on sulfate erosion of calcareous sand grouting in seawater environment

SUN Yue¹, ZHANG Wenliang², ZHANG Jianpeng^{3*}, WANG Lei⁴, LI Peng¹, YANG Feiyu¹, HE Lingyao¹

(1. College of Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266404, Shandong, China; 2. Shandong High-Speed Group Co., Ltd., Innovation Research Institute, Jinan 250101, Shandong, China; 3. Qingdao Greentown Huachuan Real Estate Co., Ltd., Qingdao 266199, Shandong, China; 4. Third Engineering Co., Ltd., China Railway 16th Bureau, Huzhou 313002, Zhejiang, China)

Abstract: In order to study the effect of sulfate ion erosion on the service performance of calcareous sand foundation reinforced by grouting on the islands and reefs, the accelerated erosion method of coupling temperature and ion concentration was adopted. Through the simulation of seawater flow characteristics test device, the weakening test of sulfate ions on grouting stone body under different cement types, erosion time and water-cement ratio was carried out. The influence of sulfate ions in seawater on the mechanical properties and permeability of grouting stone body was studied, and the microscopic test of grouting stone body after erosion was carried out, so as to obtain the erosion and weakening mechanism of sulfate ions in seawater on calcareous sand grouting stone body. The test results showed that sulfate ions penetrated into grouting stone bodies and reacted with hydration products to form gypsum and ettringite, which leads to erosion and destruction of grouting stone bodies. The dynamic water environment aggravated the erosion weakening of sulfate ions on grouting stone bodies. The compressive strength of the stone body in the hydrodynamic erosion group was 5.41 MPa and the permeability coefficient was 7.159×10^{-5} cm/s when the erosion time was 3.28 years, which was 23.9% lower and 6.691×10^{-5} cm/s higher than that in the fresh water erosion group.

Keywords: calcareous sand; grouting reinforcement; sulfate ion; hydrodynamic environment; erosion weakening

收稿日期: 2023-08-08

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(52279115)

第一作者简介: 孙悦(1999—), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要研究方向为钙质砂地基加固与侵蚀弱化机理。E-mail: 17861509115@163.com

* 通信作者简介: 张建鹏(1989—), 男, 山东济南人, 工程师, 硕士, 主要研究方向为地下建筑施工及材料研发。E-mail: 569031356@qq.com

0 引言

钙质砂与陆源砂性质不同,钙质砂的主要成分包括碳酸钙和其他难溶碳酸盐类物质,是一种海相沉积砂^[1-3],具有多孔隙、形状丰富、易破碎且易胶结的特点^[4-8],钙质砂地基常用加固处理方式有桩基础、冲振、夯实、挤密等扰动方式,桩基础施工复杂、成本高、工程量大,扰动加固对提高砂体的承载力和抗渗性能有限,两种方法均不适用已建工程的地基抢修加固。

注浆加固地基适用于建设、维护以及工程抢修时地基处理,可有效提高地基的力学性能及抗渗性能^[9-10],是一种较经济实用的方法^[11]。针对钙质砂注浆加固,国内一些学者进行了相应的研究。文献^[12]在渗透注浆模式下开展了钙质砂可注性试验,提出了可注性经验判定公式和判定标准;文献^[13]根据钙质砂特性,采用响应曲面法对试验结果进行模拟,探究各组分对各性能指标的影响,确定注浆材料最优配比;文献^[14]运用纳米 SiO₂ 和超细水泥替代普通硅酸盐水泥对钙质砂进行加固处理,获得了掺入纳米 SiO₂ 对于钙质砂-超细水泥固结体静力特性的影响。以上研究为我国吹填岛礁钙质砂地基加固处理提供了有益参考,但未考虑海水侵蚀环境的影响。在实际工程中,岛礁钙质砂地基长期暴露于海水环境,考虑海水环境对于钙质砂注浆加固体侵蚀弱化效应十分必要。文献^[15]采取海水养护和自然养护两种方式,开展了不同龄期结石体力学性能试验,获取了两种养护状态下结石体强度随养护时长的变化规律;文献^[16]探究了微生物诱导碳酸钙沉积在海水环境中胶结钙质砂的适用性

与胶结体的耐干湿循环性能;文献^[17]分析了不同养护时间与不同水泥质量比对海水环境下钙质砂水泥土强度的影响规律以及微观结构特征。以上研究多基于海水环境对于注浆体的综合侵蚀效应,促进了钙质砂注浆结石体海水侵蚀弱化机理方面的发展。但海水中离子种类较多,各离子间通过耦合作用对结石体进行侵蚀弱化,由于侵蚀过程复杂,存在不确定性,作用方式及过程还不明晰,所以应探究海水中主要侵蚀性离子的单一侵蚀作用,明确其侵蚀加固的方式、过程及生成产物,揭示离子侵蚀加固的劣化机理,才能为研究离子间侵蚀耦合作用提供依据。本研究基于海水侵蚀试验装置,开展海水环境硫酸根离子对于钙质砂注浆结石体性能的侵蚀弱化试验,研究不同水泥类型、水灰比和侵蚀时间下注浆结石体抗压强度和渗透系数的变化规律,获取了侵蚀后结石体微观结构和成分变化。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

本研究选取超细水泥、普通硅酸盐水泥和高抗硫酸盐硅酸盐水泥进行对比研究,其中超细水泥由青岛卓能达建筑材料有限公司生产,平均粒径小于等于5 μm;普通硅酸盐水泥由山东山水水泥集团有限公司生产,型号为 P.O42.5R;高抗硫酸盐硅酸盐水泥由诸城市九七建材有限公司生产,铝酸三钙(C₃A)质量分数为 2.24%。

钙质砂选自中国某岛礁,经水洗、破碎、去除杂质等步骤,筛分粒径为 0.5~1.0 mm,其物理性质如表 1 所示。

表 1 钙质砂基本物理性质
Table 1 Basic physical properties of calcareous sand

土粒相对密度 Gs	最大干密度/ (g·cm ⁻³)	最小干密度/ (g·cm ⁻³)	干密度/ (g·cm ⁻³)	最大孔隙比 e _{max}	最小孔隙比 e _{min}	实际孔隙比 e _o	相对密实度 Dr/%
2.82	1.601	1.201	1.386	1.348	0.761	1.035	53.4

海水中硫酸根离子质量浓度为 2 852.26 mg/L^[18],本研究采用加速试验方法,试验所用侵蚀溶液中硫酸根离子质量浓度取海水中硫酸根离子质量浓度的 10 倍^[19],配置硫酸盐溶液采用纯度为 99% 的无水硫酸钠化学试剂,质量浓度为 42.17 g/L。

1.2 试验设备

海水侵蚀试验装置可模拟多影响因素耦合海

水流动环境,通过水泵控制流速,控制试验装置中流量 $q=0.21$ L/h;加热装置与温度传感控制器配合控制温度,如图 1 所示。本试验温度选取 40 °C,该温度能加速注浆结石体侵蚀,且不会引起侵蚀产物分解^[20-21],此外,通过定期补水控制海水浓度的稳定性。

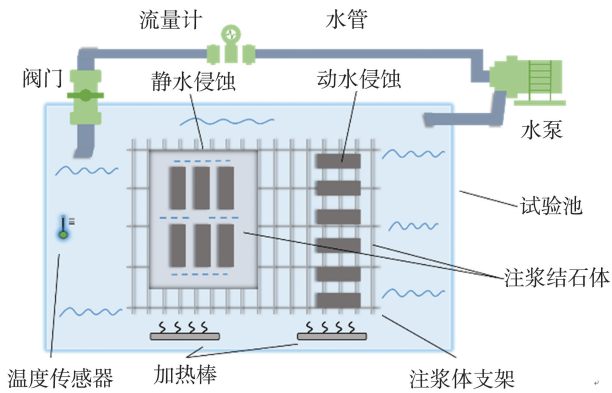


图1 侵蚀试验装置效果图
Fig.1 Erosion test device diagram

1.3 试验设计

(1) 试验方案

试验重点关注水泥类型、水灰比、侵蚀时间3个影响因素对硫酸根离子侵蚀弱化效应的影响。考虑钙质砂可注性,水泥类型主要选择超细水泥,并以普通硅酸盐水泥及高抗硫酸盐侵蚀水泥做对比。结合工程实际浆液制备情况,水灰比选取0.8~1.6五个水平;综合考虑装置性能及加速试验设计,侵蚀时间选定3、7、14、28、42 d五个水平;具体设计如表2所示。同时,为探究动水侵蚀和海水侵蚀对注浆体性能的影响,设置了淡水对照、静水侵蚀和动水侵蚀3个组别。3组间依次改变溶液环境及流动条件,其余参数如温度、水灰比、水泥类型与侵蚀时间均保持一致。

表2 试验设计
Table 2 Experimental design

试验编号	水泥类型	水灰比	侵蚀时间/d
1	超细水泥	1.2:1	28
2	普通水泥	1.2:1	28
3	抗侵蚀水泥	1.2:1	28
4	超细水泥	0.8:1	28
5	超细水泥	1.0:1	28
6	超细水泥	1.4:1	28
7	超细水泥	1.6:1	28
8	超细水泥	1.2:1	3
9	超细水泥	1.2:1	7
10	超细水泥	1.2:1	14
11	超细水泥	1.2:1	42

(2) 注浆量化方法

当被注对象为钙质砂颗粒时,注浆方式为渗透注浆(浆液在钙质砂颗粒中流动示意图如图2所示)与压密注浆。为了更好地量化注浆结石体中浆液、钙质砂、水的比例关系,使用理想的注浆模型(理想状态下渗透注浆示意图如图3所示),进而得到制作试件所需材料的比例。饱和钙质砂中,浆液

在注浆压力的驱动下于注浆口处向钙质砂层中逐渐挤压扩散,假设理想状态下浆液能充分并均匀地渗透于钙质砂层中。

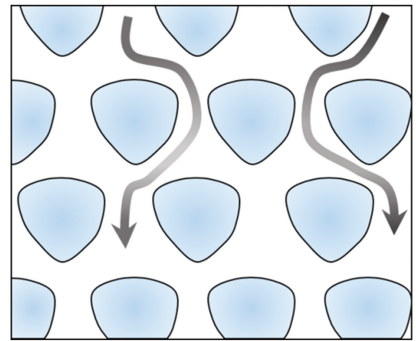


图2 浆液在钙质砂颗粒中流动示意图
Fig.2 Diagram of slurry flow in calcareous sand particles

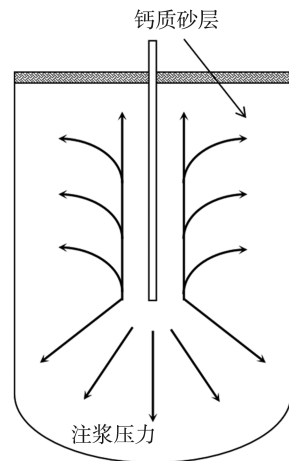


图3 理想状态下渗透注浆示意图
Fig.3 Schematic diagram of penetration grouting under ideal condition

注浆结石体中浆液、钙质砂、水的比例关系计算公式如下。

在原饱和钙质砂层中:

$$V_v = V_s \cdot e_0, \tag{1}$$

式中, V_v 为钙质砂颗粒间孔隙体积, V_s 为钙质砂颗粒体积, e_0 为钙质砂初始孔隙比。

在注浆结石体中:

$$V_g = V_{g1} + V_{g2}, \tag{2}$$

$$V_{g1} = e_1 \cdot V_s, \tag{3}$$

式中: V_g 为注浆结石体的体积; V_{g1} 为注浆结石体中浆液的体积,即压密后钙质砂颗粒间孔隙的体积; V_{g2} 为压密后注浆结石体中钙质砂颗粒体积,即 V_s ; e_1 为压密后钙质砂的孔隙比。

注浆结石体中砂、灰、水的质量计算公式分别为:

$$m_s = V_s \cdot \rho_s, \tag{4}$$

$$m_c = \frac{V_g \cdot \rho_g}{1+r}, \tag{5}$$

$$m_w = m_c \cdot r, \quad (6)$$

式中, ρ_s 为砂颗粒密度, m_s 为砂质量, m_c 为水泥质量, ρ_g 为浆液密度(见表3), r 为水灰比, m_w 为水的总质量。

最终,得到试验所需的水、水泥、钙质砂的配合比如表4所示。将制作的注浆结石体放入标准养护箱养护24 h后取出,脱模后放入侵蚀箱中进行侵蚀试验。

表4 注浆结石体中各组分用量
Table 4 Dosage of each component in grouting stone body

水泥类型	用量/g														
	水灰比 0.8:1			水灰比 1.0:1			水灰比 1.2:1			水灰比 1.4:1			水灰比 1.6:1		
	水	水泥	砂	水	水泥	砂	水	水泥	砂	水	水泥	砂	水	水泥	砂
超细水泥	58.3	72.8	178.5	62.3	62.3	178.5	66.0	55.0	178.5	68.8	49.1	178.5	67.8	42.4	178.5
普通水泥	60.9	76.1	178.5	64.7	64.7	178.5	66.1	55.0	178.5	58.2	41.6	178.5	58.0	36.2	178.5
抗侵蚀水泥	61.9	77.4	178.5	63.1	63.1	178.5	63.5	52.9	178.5	62.9	44.9	178.5	61.4	38.3	178.5

(3) 加速侵蚀设计

本试验通过控制温度与离子浓度加速注浆结石体的侵蚀速度。温度加速方面,通过提高温度增加离子的活化能以加快化学反应,根据 Arrhenius 方程,加速系数

$$K = \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right), \quad (7)$$

式中, E 为表观活化能, R 为摩尔气体常量, T_1 为原来的反应热力学温度, T_2 为试验反应的热力学温度。硫酸根环境中 E/R 的取值为7 000^[22-23]。试验海域年均表层海水温度为26 °C, T_1 为299 K;试验温度为恒温40 °C, T_2 为313 K。

浓度加速方面,加速试验化学反应级数

$$F_d = \frac{C_s^{\text{lab}}}{C_s}, \quad (8)$$

式中, C_s^{lab} 为室内试验中离子浓度, C_s 为海水离子浓度。试验中离子浓度取海水中的10倍。

试验中的总加速系数 $K_t = K \cdot F_d$, 硫酸根离子加速系数为28.47。本试验侵蚀时间3、7、14、28及42 d,分别与加速系数28.47相乘得到实际侵蚀时间,其对应关系如表5所示。

表5 试验侵蚀时间和实际侵蚀时间对应关系
Table 5 The corresponding relationship between the experimental erosion time and the actual erosion time

试验侵蚀时间/d	3	7	14	28	42
SO ₄ ²⁻ 实际侵蚀时间/a	0.23	0.55	1.09	2.18	3.28

(4) 渗透试验设计

试验选用 HYS-4 型岩石渗透分析仪,采购自济南矿岩试验仪器公司,渗透压力工作范围为0~3.5 MPa,精度为±1%。

表3 试验用水泥浆液在各水灰比下密度
Table 3 The density of cement slurry used in the test at various water-cement ratios

水泥类型	密度/(g·cm ⁻³)				
	水灰比 0.8:1	水灰比 1:1	水灰比 1.2:1	水灰比 1.4:1	水灰比 1.6:1
超细水泥	1.545	1.469	1.426	1.389	1.298
普通水泥	1.615	1.524	1.428	1.176	1.110
抗侵蚀水泥	1.642	1.488	1.371	1.270	1.175

使用渗透仪测试注浆结石体的渗透系数,将渗透仪压力室打开,放入直径50 mm、高50 mm的标准试件,盖上盖子并拧紧,主机出水口连接压力室,手动泵加载合适围压,开动水压泵加压,待量筒中液面稳定上升后开始计时,记录试验前后的渗流量,注浆结石体渗透系数

$$k = \frac{VL\rho g}{\pi r^2 \Delta_p t}. \quad (9)$$

式中: V 为水渗透体积, mL; L 为试件高度, cm; ρ 为水的密度, kg/m³; g 为重力加速度, m/s²; r 为试件横截面半径, cm; Δ_p 为试件两端压力差, MPa; t 为时间, s。

2 试验结果与分析

2.1 无侧限抗压强度

对侵蚀后注浆体试件开展抗压强度试验,获取了不同侵蚀时间、水灰比和水泥类型对于钙质砂注浆体抗压强度的影响规律,分别如图4、表6、表7所示。

由图4可知,当侵蚀时间较短时,随着侵蚀时间增加,3组注浆结石体抗压强度均增大,这主要是因为水泥水化产物中的氢氧化钙(Ca(OH)₂)与C₃A会与渗透入结石体中的硫酸根离子发生反应,反应所生成的钙矾石(Aft)会填充在注浆结石体的孔隙中,提高结石体致密性与抗压强度。随着侵蚀时间增加,侵蚀环境中注浆结石体的抗压强度呈现明显下降趋势,以侵蚀3.28 a时试件为例,淡水对照组结石体抗压强度为7.11 MPa,而静水侵蚀组结石体抗压强度降低22.2%,动水侵蚀组结石体抗压强度降低23.9%。这是因为结石体内部在晶体体积膨胀下

产生裂缝,使得裂隙贯通,致密性下降。

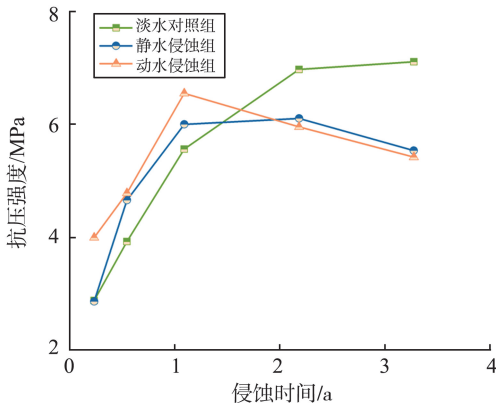


图4 硫酸根离子侵蚀环境下侵蚀时间对抗压强度的影响
Fig.4 The influence of erosion time on compressive strength under sulfate ion erosion environment

表6 硫酸根离子侵蚀环境下水灰比对抗压强度的影响
Table 6 The influence of water-cement ratio on compressive strength under sulfate ion erosion environment

组别	不同水灰比抗压强度/MPa				
	0.8:1	1:1	1.2:1	1.4:1	1.6:1
淡水对照组	9.25	8.21	6.97	6.24	5.28
静水侵蚀组	9.04	7.33	6.11	5.56	5.06
动水侵蚀组	8.76	6.69	5.95	4.83	4.46

表7 硫酸根离子侵蚀环境下水泥类型对抗压强度的影响
Table 7 The influence of cement type on compressive strength under sulfate ion erosion environment

组别	抗压强度/MPa		
	超细水泥	抗侵蚀水泥	普通水泥
淡水对照组	6.97	5.73	5.58
静水侵蚀组	6.11	5.75	4.92
动水侵蚀组	5.95	5.63	4.25

由表6可知,3种环境下注浆结石体的抗压强度均随水灰比增大而降低。当水灰比较小时,由于侵蚀后期结石体内部水分不足导致水化反应不再进行,侵蚀前期硫酸根与水泥水化反应产物反应生成的AFt填充在结石体孔隙中,阻断硫酸根继续侵蚀反应,所以后期3组结石体的强度差距不太明显;当水灰比较大时,3组强度差距明显,以水灰比1.4:1试件为例,淡水对照组结石体强度为6.24 MPa,静水侵蚀组与动水侵蚀组相较于淡水组结石体强度分别降低0.68 MPa和1.41 MPa,这是因为侵蚀后期硫酸根继续侵蚀致使孔隙中AFt增加,晶体体积膨胀致使孔隙增大强度降低;水灰比增大,3种环境下结石体的强度降低率减小,主要是因为水灰比的增加会提高结石体的孔隙率,侵蚀生成的AFt致使结石体内部贯通度增大程度减弱。

由表7可知,普通水泥注浆结石体和超细水泥

注浆结石体的抗压强度在3种环境下的变化规律具有相似特征,3组抗压强度均表现为淡水对照组>静水侵蚀组>动水侵蚀组。而抗侵蚀水泥注浆结石体在3种环境中抗压强度差距较小,3种环境中抗压强度分别为:淡水对照组5.73 MPa,静水侵蚀组5.75 MPa,动水侵蚀组5.63 MPa。水泥熟料中C₃A的质量分数影响其抵抗硫酸盐侵蚀程度,而本试验采用的高抗硫酸盐硅酸盐水泥中C₃A的质量分数为2.24%,由于水泥中C₃A的质量分数低,硫酸根离子与水化产物反应较弱,侵蚀后期就不会因为生成较多的AFt导致注浆结石体孔隙贯通度加大。此外,虽然抗侵蚀水泥结石体能在一定程度上抵抗硫酸盐侵蚀,但3种环境下抗压强度均低于超细水泥结石体,这说明前者的注浆效果没有后者好,而注浆效果通过结石体孔隙率会对强度产生影响。

2.2 渗透性能

对侵蚀后注浆体试件开展渗透试验,获取了不同侵蚀时间、水灰比和水泥类型对于钙质砂注浆体渗透系数的影响规律,分别如图5、表8、表9所示。

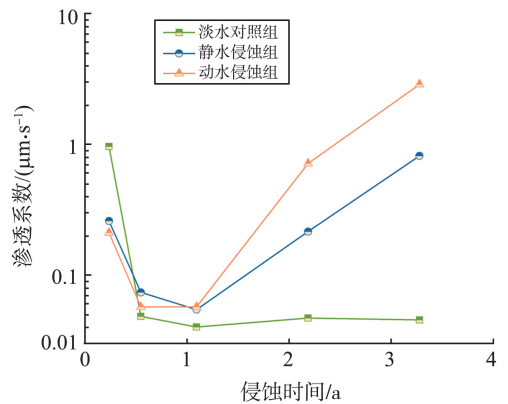


图5 硫酸根离子侵蚀环境下侵蚀时间对渗透系数的影响
Fig.5 The influence of erosion time on permeability coefficient under sulfate ion erosion environment

由图5可知,当侵蚀时间较短时,随着侵蚀时间增加,3组注浆结石体渗透系数均呈现减小的趋势,这主要是反应生成的AFt填充在注浆结石体试件的孔隙中,提高注浆结石体抗渗性能。进入侵蚀试验后期,随着侵蚀时间增加,侵蚀环境中注浆结石体的渗透系数呈现明显上升趋势,以静水侵蚀组试件为例,侵蚀时间1.09 a的结石体渗透系数为 0.400×10^{-5} cm/s,侵蚀时间2.08 a的结石体渗透系数为 0.544×10^{-5} cm/s,侵蚀时间3.28 a的结石体渗透系数为 0.571×10^{-5} cm/s。这是因为结石体内部生成的钙矾石晶体体积膨胀带来的内应力增加,导致孔隙贯通度增大,抗渗性能减弱。

表 8 硫酸根离子侵蚀环境下水灰比对渗透系数的影响
Table 8 The influence of water-cement ratio on permeability coefficient under sulfate ion erosion environment

组别	渗透系数/($10^{-5}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)				
	水灰比 0.8:1	水灰比 1:1	水灰比 1.2:1	水灰比 1.4:1	水灰比 1.6:1
淡水对照组	0.097	0.266	0.468	0.793	0.971
静水侵蚀组	1.660	1.892	2.154	2.451	2.783
动水侵蚀组	6.200	6.690	7.159	7.909	8.119

表 9 硫酸根离子侵蚀环境下水泥类型对渗透系数的影响

Table 9 The influence of cement type on permeability coefficient under sulfate ion erosion environment

组别	渗透系数/($10^{-5}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)		
	超细水泥	抗侵蚀水泥	普通水泥
淡水对照组	0.468	0.384	0.374
静水侵蚀组	2.154	0.397	1.723
动水侵蚀组	7.159	1.827	5.727

由表 8 可知,3 种环境下注浆结石体的渗透系数均随水灰比增大而增大,3 组结石体渗透系数表现为:动水侵蚀组>静水侵蚀组>淡水对照组。如水灰比为 1.2:1 时淡水对照组结石体渗透系数为 $0.468\times 10^{-5}\text{cm/s}$,静水侵蚀组结石体渗透系数为 $2.154\times 10^{-5}\text{cm/s}$,动水侵蚀组结石体渗透系数为 $7.159\times 10^{-5}\text{cm/s}$ 。这是因为水灰比的增加会提高结石体的孔隙率,孔隙率增加致使硫酸根更易渗透入结石体内部,从而生成更多的 Aft 填充在结石体孔隙中,致使结石体内部孔隙贯通度增大,抗渗性能减弱。

由表 9 可知,抗侵蚀水泥注浆结石体 3 组渗透系数均低于其他 2 组结石体同种环境中渗透系数,这是因为抗侵蚀水泥中 C_3A 的质量分数低于其他 2 组,硫酸根离子与水化产物反应较弱,侵蚀后期不会生成较多的 Aft,导致注浆结石体孔隙贯通度加大。普通水泥注浆结石体和超细水泥注浆结石体的渗透系数在 3 种环境下的变化规律具有相似特征。抗侵蚀水泥注浆结石体淡水对照组与静水侵蚀组渗透系数差异较小,但动水侵蚀组渗透系数明显高于前 2 组。淡水对照组渗透系数为 $0.384\times 10^{-5}\text{cm/s}$,静水侵蚀组为 $0.397\times 10^{-5}\text{cm/s}$,动水侵蚀组为 $1.827\times 10^{-5}\text{cm/s}$,这是因为静水侵蚀组结石体侵蚀后期生成的 Aft 较少,孔隙贯通度低,但动水侵蚀组结石体受到动态海水环境推动,硫酸根离子与结石体反应程度强于静水组,致使孔隙率增大抗渗性能减弱。

为更直观地展现硫酸根离子侵蚀对结石体侵

蚀弱化影响,以侵蚀时间 3.28 a 为例对比观察结石体试件受侵蚀程度,如图 6 所示。

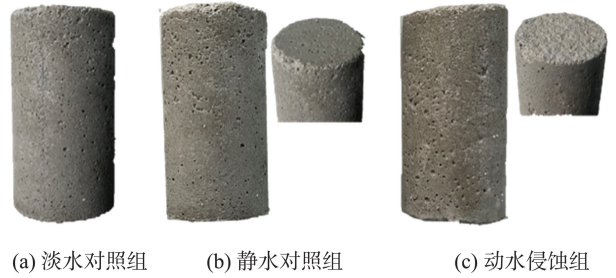


图 6 侵蚀时间为 3.28 a 时试样对比
Fig.6 Sample comparison when the erosion time is 3.28 a

通过图 6 可清晰看到:淡水对照组结石体表面光滑、致密、无明显孔隙;静水对照组结石体表面粗糙且出现明显孔隙,结石体边缘脱落严重,内部结构暴露;动水侵蚀组结石体侵蚀效果更为明显,表面粗糙程度加重,质量损失增大,结石体表面暴露出受硫酸根侵蚀的内部结构,这是因为动态海水环境中水流冲走结石体剥落掉的表面碎屑,致使内部结构暴露于侵蚀环境下,进而加速结石体侵蚀弱化。

3 侵蚀后注浆体微观测试

3.1 SEM 试验结果与分析

通过 SEM 扫描电镜对侵蚀后钙质砂注浆结石体微观形貌进行分析,放大系数为 5 000 倍。选取侵蚀时间 3.28 a 结石体试样进行分析,如图 7 所示。3 组环境下注浆结石体试样在微观结构上存在差异。淡水对照组注浆结石体侵蚀时间 3.28 a,填充在钙质砂颗粒间的主要为水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 C-S-H 凝胶;渗入的注浆液与钙质砂颗粒相互胶结,注浆结石体内部孔隙较少,结构致密有序。静水侵蚀组注浆结石体内孔隙结构增加,钙质砂颗粒孔隙间填充物包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和二水石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 等水化产物以及针棒状晶体(钙矾石),其中钙矾石致使注浆结石体孔隙结构扩展。相较于静水侵蚀组,动水侵蚀组结石体孔隙结构显著增加,破坏程度显著增大,表明动水环境对结石体的削弱作用更强;钙质砂颗粒孔隙间填充物主要为钙矾石以及低硫型硫铝酸钙 (AFm),且钙矾石晶体尺寸更大。因此,硫酸根离子侵蚀弱化结石体是通过与水化产物反应生成钙矾石,晶体膨胀致使孔隙结构扩展,以此影响力学性能和抗渗性能。

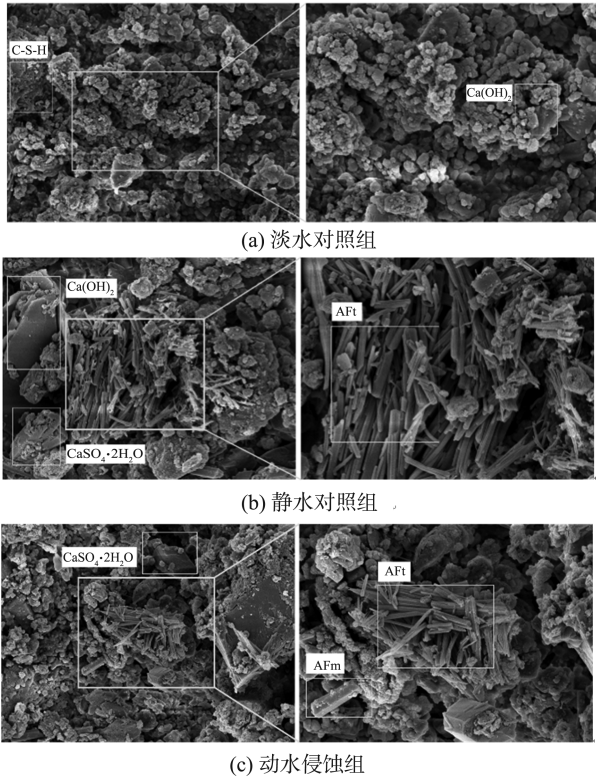


图7 侵蚀时间为3.28 a时试样SEM图像

Fig.7 The SEM image of the sample when the erosion time is 3.28 a

3.2 X射线衍射物相分析

通过XRD测试对侵蚀后钙质砂注浆结石体结构物相组成进行分析,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。选取侵蚀时间3.28 a的结石体试样进行分析,如图8所示。注浆结石体内存在 C_3S 、AFt、 SiO_2 、 $CaCO_3$ 等化合物,且 $CaCO_3$ 峰值明显高于其他化合物,这是因为结石体内钙质砂颗粒较多,钙质砂主要成分为 $CaCO_3$,致使样品 $CaCO_3$ 峰值高。静水侵蚀组以及动水侵蚀组结石

体AFt衍射峰高度最高, C_3S 相对较少,这说明两组结石体水化反应程度高,硫酸根离子对结石体内水化产物具有分解作用,反应生成的AFt填充在孔隙中增大贯通度,致使注浆结石体的强度及抗渗性能受到削弱。动水侵蚀组结石体AFt衍射峰高度明显高于静水侵蚀组,这说明动水环境促进硫酸根离子更快渗入结石体内部致使结石体加速弱化。

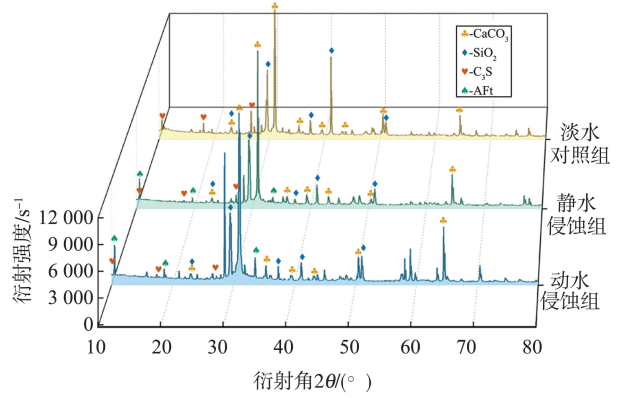


图8 侵蚀时间为3.28 a时试样XRD图谱
Fig.8 The XRD spectrum image of the sample when the erosion time is 3.28 a

4 钙质砂注浆结石体侵蚀机制

注浆结石体强度及渗透系数的变化规律、微观结构特征以及物相成分分析,都表明动态海水环境下钙质砂注浆结石体受硫酸根离子侵蚀效应影响发生破坏。通过上述试验结果分析可得到硫酸根离子侵蚀环境下钙质砂注浆结石体侵蚀变化过程,如图9所示。

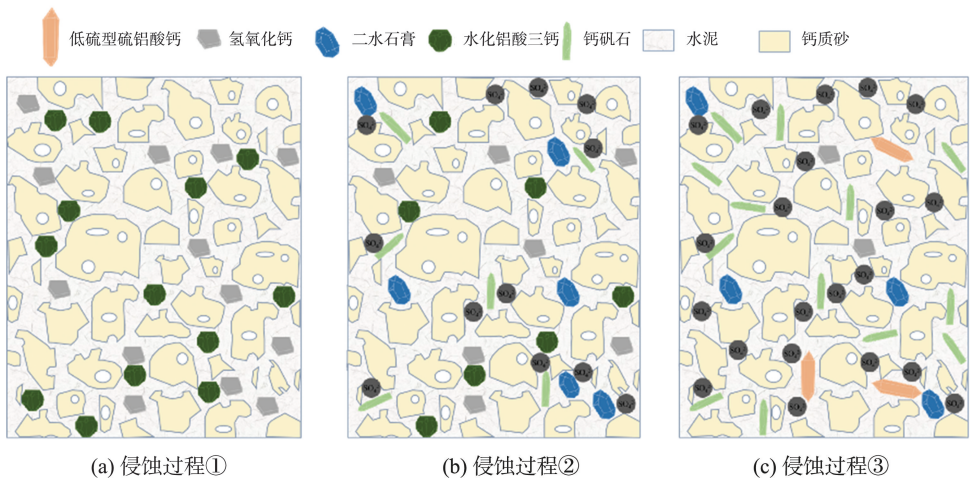


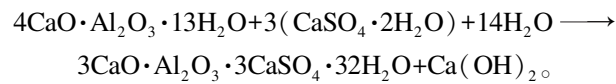
图9 硫酸根离子侵蚀环境下钙质砂注浆结石体侵蚀变化过程图

Fig.9 The erosion process diagram of calcareous sand grouting stone body under sulfate ion erosion environment

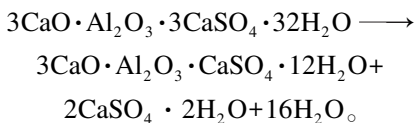
硫酸根离子侵蚀环境下钙质砂注浆结石体的强度变化受水泥浆液水化反应的影响以及硫酸根离子侵蚀反应的影响,水化反应对注浆体的强度起增强作用,侵蚀前期生成的钙矾石填充注浆体孔隙,增强结石体强度,侵蚀后期随着钙矾石不断生成,晶体体积膨胀带来的应力加大孔隙贯通度,削弱结石体强度。

首先,钙质砂注浆结石体内通过水泥的水化反应,钙质砂与水泥浆液水化物的作用生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、水化铝酸三钙($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)以及 C-S-H 凝胶等水化产物;接着硫酸根离子进入注浆结石体内与水泥水化反应生成的水化产物发生侵蚀反应,硫酸根离子与水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,反应方程式为:

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$,
生成的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 继续与水化产物水化铝酸三钙($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)发生反应,生成 AFt,反应方程式为:



随着硫酸根离子不断向注浆体内进行渗透以及扩散,侵蚀反应生成的 AFt 会转化为低硫型硫铝酸钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),反应方程式为:



硫酸根离子侵蚀反应生成的这些膨胀晶体填充在钙质砂颗粒之间,致使注浆结石体孔隙不断扩张,减弱注浆结石体强度以及抗渗性能增强,引发注浆结石体发生侵蚀破坏。

5 结论

(1)随着侵蚀时间的延长,硫酸根离子对注浆结石体的抗压强度和抗渗性能具有先增强后降低的作用。水灰比主要影响结石体的孔隙率,水灰比与注浆结石体抗压强度和抗渗性能呈反比关系。

(2)动水环境会加速硫酸根离子渗透及侵蚀反应。侵蚀 3.28 a 时,淡水对照组结石体强度为 7.11 MPa,静水侵蚀组结石体强度降低 22.2%,动水侵蚀组结石体强度降低 23.9%。在注浆结石体的强化和抗渗过程中,动水环境促进了 AFt 的快速形成。但在注浆结石体强度和抗渗性能减弱阶段,动水环境

的存在加速了 AFt 的损失和孔隙的扩张。

(3)高抗硫酸盐硅酸盐水泥能在一定程度上抵抗硫酸根离子侵蚀,由于水泥中 C_3A 的质量分数低,硫酸根离子与水化产物反应较弱,不会生成较多的 AFt。虽然抗侵蚀水泥能在一定程度上抵抗硫酸盐侵蚀,但其注浆效果没有超细水泥好。

(4)注浆结石体内水化反应生成的产物与硫酸根离子发生反应生成石膏以及钙矾石等。这些膨胀晶体填充在钙质砂颗粒之间,致使注浆结石体孔隙不断扩张,引发注浆结石体发生侵蚀破坏。

参考文献:

- [1] 万志辉,戴国亮,龚维明,等.钙质砂后压浆桩水平承载性状模型试验研究[J].岩土力学,2021,42(2):411-418.
WAN Zhihui, DAI Guoliang, GONG Weiming, et al. Model test study on horizontal bearing behavior of post-grouting pile in calcareous sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 2021, 42(2): 411-418.
- [2] 刘鑫.钙质砂动力特性试验研究[D].天津:天津大学,2018.
LIU Xin. Experimental study on dynamic characteristics of calcareous sand[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [3] 霍玉龙,王雪晴,姜开放,等.颗粒形状对钙质砂渗透性的影响试验研究[J].土工基础,2022,36(3):437-441.
HUO Yulong, WANG Xueqing, JIANG Kaifang, et al. Experimental study on the influence of particle shape on the permeability of calcareous sand[J]. Soil Engineering and Foundation, 2022, 36(3): 437-441.
- [4] 曾召田,梁珍,孙凌云,等.水泥胶结钙质砂导热系数的影响因素试验研究[J].岩土力学,2022,43(增刊1):88-96.
ZENG Zhaotian, LIANG Zhen, SUN Lingyun, et al. Experimental study on influencing factors of thermal conductivity of cement bonded calcareous sand[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(Suppl.1): 88-96.
- [5] 朱长岐,陈海洋,孟庆山,等.钙质砂颗粒内孔隙的结构特征分析[J].岩土力学,2014,35(7):1831-1836.
ZHU Changqi, CHEN Haiyang, MENG Qingshan, et al. Analysis of structural characteristics of pores in calcareous sand particles[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, 35(7): 1831-1836.
- [6] 张家铭,汪稔,石祥锋,等.侧限条件下钙质砂压缩和破碎特性试验研究[J].岩石力学与工程学报,2005(18):3327-3331.

- ZHANG Jiaming, WANG Ren, SHI Xiangfeng, et al. Experimental study on compression and crushing characteristics of calcareous sand under confined conditions[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2005(18): 3327-3331.
- [7] 朱长岐, 周斌, 刘海峰, 等. 天然胶结钙质土强度及微观结构研究[J]. 岩土力学, 2014, 35(6): 1655-1663.
- ZHU Changqi, ZHOU Bin, LIU Haifeng, et al. Study on strength and microstructure of natural cemented calcareous soil[J]. Rock and Soil Mechanics, 2014, 35(6): 1655-1663.
- [8] 刘家易. 珊瑚砂地基中 X 形桩竖向承载特性试验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- LIU Jiayi. Experimental study on vertical bearing characteristics of X-shaped pile in coral sand foundation[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [9] 张庆松, 张连震, 李鹏, 等. 地下工程富水软弱地层注浆加固理论研究新进展[J]. 隧道与地下工程灾害防治, 2019, 1(1): 47-57.
- ZHANG Qingsong, ZHANG Lianzhen, LI Peng, et al. New progress of theoretical research on grouting reinforcement of water-rich and weak strata in underground engineering[J]. Hazard Control in Tunnelling and Underground Engineering, 2019, 1(1): 47-57.
- [10] 王建圣, 蒋志斌, 李丽超. 隧道岩体贯通节理面注浆加固力学响应特征研究[J]. 隧道与地下工程灾害防治, 2023, 5(2): 80-88.
- WANG Jiansheng, JIANG Zhibin, LI Lichao. Study on mechanical response characteristics of tunnel rock mass through joint surface reinforced by grouting[J]. Hazard Control in Tunnelling and Underground Engineering, 2023, 5(2): 80-88.
- [11] 莫家权, 耿汉生, 许宏发, 等. 钙质砂地基注浆加固研究现状[J]. 中国水运(下半月), 2020, 20(11): 152-153.
- MO Jiaquan, GENG Hansheng, XU Hongfa, et al. Research status of grouting reinforcement of calcareous sand foundation[J]. China Water Transport, 2020, 20(11): 152-153.
- [12] 杨殷豪, 许宏发, 李可良, 等. 吹填钙质砂渗透注浆可注性试验研究[J]. 防护工程, 2020, 42(5): 10-17.
- YANG Yin hao, XU Hongfa, LI Keliang, et al. Experimental study on groutability of permeable grouting in dredger fill calcareous sand[J]. Protective Engineering, 2020, 42(5): 10-17.
- [13] 张涛麟, 耿汉生, 许宏发, 等. 钙质砂注浆加固材料制备及固结性能试验研究[J]. 岩土力学, 2022, 43(增刊2): 327-336.
- ZHANG Taolin, GENG Hansheng, XU Hongfa, et al. Preparation of calcium sand grouting reinforcement material and experimental study on consolidation performance[J]. Rock and Soil Mechanics, 2022, 43(Suppl.2): 327-336.
- [14] 矫慧慧, 陈昊, 赫庆坤, 等. 纳米 SiO₂-超细水泥固化钙质砂静力特性试验[J]. 岩土工程技术, 2022, 36(3): 252-258.
- JIAO Huihui, CHEN Hao, HE Qingkun, et al. Static characteristics test of nano-SiO₂-ultrafine cement solidified calcareous sand[J]. Geotechnical Engineering Technique, 2022, 36(3): 252-258.
- [15] 莫家权, 耿汉生, 马林建, 等. 海水养护钙质砂注浆结石体的力学性能试验[J]. 陆军工程大学学报, 2022, 1(4): 58-65.
- MO Jiaquan, GENG Hansheng, MA Linjian, et al. Mechanical performance test of calcareous sand grouting stone body cured by seawater[J]. Journal of Army Engineering University of PLA, 2022, 1(4): 58-65.
- [16] 李艺隆, 国振, 徐强, 等. 海水环境下 MICP 胶结钙质砂干湿循环试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2022, 56(9): 1740-1749.
- LI Yilong, GUO Zhen, XU Qiang, et al. Experimental study on dry-wet cycle of MICP cemented calcareous sand in seawater environment[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2022, 56(9): 1740-1749.
- [17] 万志辉, 戴国亮, 龚维明, 等. 海水侵蚀环境对钙质砂水泥石强度影响及微观结构研究[J]. 岩土工程学报, 2020, 42(增刊1): 65-69.
- WAN Zhihui, DAI Guoliang, GONG Weiming, et al. Study on the influence of seawater erosion environment on the strength and microstructure of calcareous sand cement soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2020, 42(Suppl.1): 65-69.
- [18] 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 Yanan. Deterioration of physical properties and durability of grouting reinforcement under seawater erosion conditions[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [19] CORDULA J, DANIEL J, JOACHIM D, et al. Controlling ettringite precipitation and rheological behavior in ordinary Portland cement paste by hydration control agent, temperature and mixing[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 166: 107095.