不同侵蚀环境对改性注浆材料耐久性的影响研究*

韩庆[1]，韩晓勇[2]，周鹏成[3,4]

（1.商丘职业技术学院， 河南 商丘市 476100；
2.河南大学 濮阳工学院， 河南 濮阳市 457000；
3.同济大学 土木工程学院， 上海 200092；
4.中交第一公路勘察设计研究院有限公司， 陕西 西安 710075）

摘要：注浆材料在矿业工程中具有重要应用，但其在深部高侵蚀性环境下的耐久性不足严重制约矿山长效安全运营。采用稻壳灰和矿渣替代部分水泥制备改性注浆材料，以抗压强度、强度侵蚀系数和质量损失率为评价指标，定量评估了不同侵蚀环境对岩溶区改性注浆材料耐久性的影响，并结合扫描电镜与X射线衍射测试，从微观尺度揭示了改性注浆材料的抗侵蚀作用机理。结果表明：稻壳灰-矿渣-水泥注浆材料的抗氯盐-硫酸盐侵蚀性能、抗碳酸盐侵蚀性能和抗水溶蚀性能最高，强度损失率分别为13.61%、14.42%和4.79%，质量损失率分别为3.30%、2.38%和1.95%，比纯水泥注浆材料更能抵抗各种环境的侵蚀；从微观角度发现稻壳灰和矿渣通过水化反应生成了致密水化产物，可抑制各种侵蚀环境对原有水化产物的破坏；同时，稻壳灰中无定形SiO_2与$Ca(OH)_2$发生火山灰反应，矿渣二次水化生成更多的C-S-H凝胶，显著提升了改性注浆材料对氯盐-硫酸盐、碳酸盐及水的抗侵蚀能力；稻壳灰-矿渣-水泥注浆材料成本较纯水泥降低21%，可延长工程维护周期约51.41%。

关键词：改性注浆材料；侵蚀环境；耐久性；抗侵蚀机理

中图分类号：TU528 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2763(2026)04-0178-10

Study on the Effects of Different Erosion Environments on the Durability of Modified Grouting Materials

HAN Qing[1], *HAN Xiaoyong*[2], *ZHOU Pengcheng*[3,4]

(1.Shangqiu Polytechnic, Shangqiu, Henan 476100, China;
2.Puyang Institute of Technology, Henan University, Puyang, Henan 457000, China;
3.College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;
4.CCCC First Highway Consultants Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi 710075, China)

Abstract: Grouting materials have significant applications in mining engineering, but their poor durability in deep and highly erosive environments severely restricts the long-term safe operation of mines. Modified grouting materials were prepared by replacing a portion of the cement with rice husk ash and slag. Using compressive strength, the strength erosion coefficient, and the mass loss rate as evaluation criteria, quantified assessments were conducted to evaluate the impact of different erosion environments on the durability of modified grouting materials in karst regions. Combining scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis, it revealed the erosion-resistant mechanism of the modified grouting material at the microscopic level. The results show that the rice husk ash-slag-cement grouting material exhibited the highest resistance to chloride-sulfate erosion, carbonate erosion and water leaching corrosion, with strength loss rates of 13.61%, 14.42%, and 4.79%, respectively, and mass loss rates of 3.30%, 2.38%, and 1.95%, respectively. It is more resistant to environmental erosion than pure cement grouting materials. At the microscopic level, it is observed that rice husk ash and slag form dense hydration products through hydration reactions, which can inhibit the degradation of the original hydration products caused by various corrosive environments. At the same time, the amorphous SiO_2 in rice husk ash reacts with $Ca(OH)_2$ through a pozzolanic reaction, and the secondary hydration of the slag generates more C-S-H gel, significantly enhancing the erosion resistance of the modified grouting material to chloride-sulfate, carbonate and water. The cost of grouting materials made from rice husk ash-slag-cement is 21% lower than that of pure cement, and they can extend the maintenance cycle of the project by approximately 51.41%.

Key words: Modified grouting material, Erosion environment, Durability, Mechanism of erosion resistance

---

* **收稿日期**：2025-04-26
基金项目：国家自然科学基金项目(52208197)；商丘市社科规划课题(SKG2014092)
作者简介：韩庆(1982—)，男，河南商丘人，硕士，副教授，主要从事建筑材料力学性能研究。E-mail:15837075260@163.com

0 引言

注浆材料作为矿业工程中的关键支护与防渗介质,被广泛应用于矿山巷道加固、采空区充填、尾矿库防渗及岩溶区涌水封堵等复杂环境[1-3]。尤其在深部矿山开采中,高应力、高渗透压及富含侵蚀性离子(如 SO_4^{2-}、Cl^-、CO_3^{2-})的地下水环境,对注浆材料的耐久性提出了严峻挑战。例如,我国西南金属矿区地下水中硫酸盐浓度高达 5 000 mg/L,长期侵蚀导致传统水泥基注浆体膨胀开裂,严重威胁矿井结构的稳定性[4];在沿海盐渍土矿区,氯盐-硫酸盐复合侵蚀加速了注浆材料的性能劣化,增加了巷道塌方风险[5]。据统计,我国矿山工程中因注浆材料失效引发的安全事故中,约 60%与化学侵蚀及动水溶蚀直接相关[6-7]。因此,提升注浆材料在复杂矿业环境中的耐久性,是实现矿山安全高效开采的核心技术需求之一。

近年来,国内外学者针对注浆材料的耐久性改进开展了系列研究[8-10]。SHA 等[11]通过掺入矿渣与粉煤灰制备了抗腐蚀注浆材料(EMCG),其在海洋工程中表现出良好的耐氯盐侵蚀性能。朱先发等[6]发现降低水胶比可提升注浆体的抗水分散性,但单一改性策略难以适应矿山多因素耦合侵蚀环境。LUN 等[12]研究表明,掺入硅灰与矿渣可改善水泥基材料在酸性矿井水环境中的稳定性。DING 等[13]在水泥基材料中掺入高炉矿渣并对其进行了抗硫酸盐侵蚀试验,结果表明,硫酸盐侵蚀使水化硅铝酸钙脱钙和脱铝,而加入矿渣能有效缓解脱钙和脱铝。然而,现有研究多聚焦于单一侵蚀条件(如纯硫酸盐或静态水环境[14]),缺乏对矿山典型复合侵蚀(如氯盐-硫酸盐-动水协同作用)的系统评估。此外,矿业固废的资源化利用仍存在技术瓶颈,其作为注浆材料改性组分的潜力尚未充分挖掘。

基于此,本研究以矿业工程中高侵蚀性环境为背景,创新性地将稻壳灰(RHA)与矿渣(GGBS)双组分引入水泥-水玻璃注浆体系,旨在解决传统材料在矿山酸性地下水、盐渍土渗透及动水溶蚀等多重侵蚀下的性能退化问题。通过模拟矿区典型侵蚀环境(氯盐-硫酸盐复合侵蚀、碳酸盐侵蚀及动水溶蚀),系统评价改性注浆材料的耐久性,并结合微观机理揭示其抗侵蚀机制。研究成果可为矿山巷道长效支护、尾矿库生态防渗及采空区安全充填提供理论支持与技术储备,推动矿业固废资源化与绿色矿山建设的协同发展。

1 试验部分

1.1 试验原料

本研究选用 P·O42.5 普通硅酸盐水泥,其物理力学性质见表 1,主要化学成分见表 2。选用的稻壳灰首先经过 800 ℃高温处理后破碎研磨成细粉,粉体的中值粒径为 20 μm,主要化学成分见表 2,稻壳灰的主要成分为 SiO_2。采用 S95 级矿渣微粉,其化学成分见表 2,基本参数见表 3。

选用聚羧酸减水剂,减水率为 32%;选用钠水玻璃,模数为 2.5,波美度为 38.5;水取自实验室自来水。

表 1 水泥的物理力学性质

Table 1 Physical and mechanical properties of cement

密度/(kg/m³)	比表面积/(m²/kg)	凝结时间/min		抗折强度/MPa		抗压强度/MPa	
		初凝时间	终凝时间	3 d	28 d	3 d	28 d
3 125	352	209	291	5.5	57.2	26.6	57.2

表 2 原材料的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of raw materials %

原材料	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	SO_3
水泥	22.56	62.60	4.55	2.51	2.89	2.89
稻壳灰	91.60	1.13	0.36	0.60	0.08	—
矿渣	34.50	34.00	17.70	6.01	1.03	1.64

表 3 矿渣的基本参数

Table 3 Basic parameters of slag

比表面积/(m²/kg)	28 d 活性指数/%	烧失量/%	含水率/%	密度/(g/cm³)
429	98.5	0.84	0.45	3.10

1.2 试验配合比设计

试验以水玻璃为激发剂,减水剂为外加剂,按质量比 $m_{总材料}:m_{水}=1:1$ 的比例制备浆液,将浆液和水玻璃溶液按体积比 $V_{浆液}:V_{水玻璃}=100:35$ 的比例混合,并参照《建筑砂浆基本性能试验方法标准》(JGJ/T 70—2009)制成 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的试块,统一标准养护(温度(20±2) ℃、相对湿度 95%)28 d 后进行耐久性试验。

根据前期单组份试验确定稻壳灰和矿渣在水泥中的替代量,本研究以纯水泥组为对照组,分别以单独使用稻壳灰替代水泥与以稻壳灰和矿渣复合替代水泥为研究对象,并根据前期试验结果设计浆液的

比例参数,具体配合比见表 4。

表 4 浆液配合比设计

Table 4 Slurry mix design

试验组	水胶比	注浆材料占比/%			减水剂掺量/%	水玻璃掺量/%
		稻壳灰	矿渣	水泥		
水泥	1.0	0	0	100	1	35
稻壳灰-水泥	1.0	15	0	85	1	35
稻壳灰-矿渣-水泥	1.0	15	15	70	1	35

1.3 侵蚀试验设计

(1) 抗氯盐-硫酸盐侵蚀试验。

氯盐和硫酸盐在混凝土中的侵蚀过程存在复杂的竞争与协同作用,因此在不改变侵蚀机制的前提下,研究氯盐-硫酸盐共同作用对材料耐久性能的影响。试验将标准养护 28 d 后的试块分成 2 组,1 组放入质量分数均为 5%的 Na_2SO_4 和 NaCl 混合溶液(两种溶液的质量比=1∶1)中完全浸泡加盖密封,1 组浸于水容器中。两组容器均置于温度(20±2)℃、相对湿度 95%的养护箱中继续养护,14 d 为一个周期更换溶液,28 d、56 d、84 d 后取出,擦干表面的液体,分别测试 2 组试块的质量损失和抗压强度。

(2) 抗碳酸盐侵蚀试验。

与抗硫酸盐侵蚀试验类似,将标准养护 28 d 后的试块分成 2 组,1 组放入质量分数为 5%的 Na_2CO_3 溶液中完全浸泡加盖密封,1 组浸入水容器中。两组容器均置于温度(20±2)℃、相对湿度 95%的养护箱中继续养护,14 d 为一个周期更换溶液,28 d、56 d、84 d 后取出,擦干表面的液体,分别测试 2 组试块的质量损失和抗压强度。

(3) 抗水溶蚀试验。

通过小型水泵装置模拟岩溶水对注浆材料的溶蚀作用。将 1 组标准养护 28 d 后的试块放入装置中,根据相关文献,将流速设定为 0.5 m/s,在动水条件下分别进行 3 d、7 d、28 d 模拟试验后取出,另 1 组浸入水容器中作为对照组。两组容器均置于温度(20±2)℃、相对湿度 95%的养护箱中继续养护,分别测试 2 组试块的抗压强度及质量损失[15]。考虑到实际环境中注浆材料的部分物质会被地下水溶出带走,为提高试验结果的准确率,岩溶水前一周为每天一更换,后三周为一周一更换。

1.4 性能分析与检测

1.4.1 耐久性评价

选取试块的抗压强度、强度侵蚀系数和质量损失率作为侵蚀后的考核指标,通过 3 组平行试验对注浆材料进行耐久性评价,强度侵蚀系数的计算公式如式(1)所示,质量损失率的计算公式如式(2)所示。

$$\mu = f_s / f_e \tag{1}$$

式中:μ 为试块的强度侵蚀系数;f_s 为试块在不同侵蚀条件下养护至对应龄期的抗压强度,MPa;f_e 为试块在水中养护至对应龄期的抗压强度,MPa。

$$\Delta = m_s / m_0 \tag{2}$$

式中:Δ 为试块的质量损失率,%;m_s 为试块在不同侵蚀条件下养护至对应龄期的干质量,g;m_0 为试块在水中养护至对应龄期的干质量,g。

1.4.2 SEM 微观分析

采用型号为 ZEISS Gemini SEM 300 场发射扫描电子显微镜进行测试,将分别在化学侵蚀或水溶蚀环境作用下至指定龄期的 3 组试块停止水化,经破碎后进行微观形貌观察,从微观角度对 3 组注浆材料试块的耐久性进行研究分析。

2 结果与分析

2.1 抗氯盐-硫酸盐侵蚀

氯盐-硫酸盐侵蚀作用下,3 组注浆材料试块随着侵蚀时间的延长,其抗压强度的变化如图 1 所示。由图 1 可知,标准养护下改性后的试块抗压强度明显高于纯水泥的试块,这是由于稻壳灰中的 SiO_2,以及矿渣中的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 在水泥和水玻璃碱性环境的激发下能够快速水化,分别生成 C-S-H 凝胶和 AFt 等水化产物,最终使抗压强度得到提升[16-17]。

在氯盐-硫酸盐侵蚀环境下,相比未改性的注浆材料,改性后的注浆材料试块抗压强度下降幅度显著减小,其中稻壳灰-矿渣-水泥试验组的降幅最小。随着龄期的增加,各注浆材料试块的抗压强度在标准养护下呈缓慢增大的变化趋势,在氯盐-硫酸盐侵蚀作用下则逐渐降低;且在标准养护和氯盐-硫酸盐侵蚀两种养护环境下,各注浆材料试块的抗压强度差值随龄期的增加逐渐变大;水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组在 84 d 的强度损失率分别为 28.01%、19.30%和 13.61%。这可能是由于稻壳灰和矿渣在改性注浆材料体系中消耗了更多的 $Ca(OH)_2$,从而抑制了硫酸盐或氯盐的侵蚀。

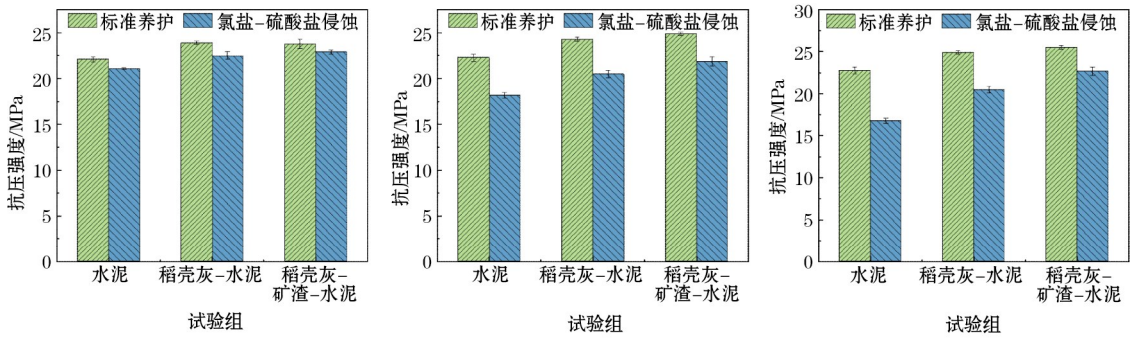


图 1 氯盐-硫酸盐侵蚀作用下不同龄期试块的抗压强度

Fig.1 Compressive strength of specimens at different ages under the erosion action of chloride-sulfate

氯盐-硫酸盐侵蚀作用下试块的强度侵蚀系数和质量损失率随侵蚀龄期变化的曲线如图 2 所示。由图 2(a)可知,在氯盐-硫酸盐协同侵蚀作用下,随着龄期的不断增加,各组试块的强度侵蚀系数均呈现出不同程度的递减趋势,其中纯水泥组的强度侵蚀系数下降幅度最为剧烈;当侵蚀龄期由 28 d 增加到 84 d 时,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组的强度侵蚀系数降低幅度分别为 22.50%、11.22%和 10.56%。由图 2(b)可以发现,在氯盐-硫酸盐侵蚀作用下,随着龄期的增加,各试块的质量损失率逐渐增大,当侵蚀龄期由 28 d 增加到 84 d 时,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组的质量损失率从 1.50%、0.97%、0.73%分别增大至 6.99%、3.89%、3.30%。改性后的注浆材料抵抗侵蚀能力有所提升,质量损失有所减少,主要是因为稻壳灰的二次水化,消耗了体系中多余的 $Ca(OH)_2$,这一过程不仅优化了材料内部的孔结构,还减少了可能促进钙矾石过量生成的 Ca^{2+} 来源,从而在一定程度上抑制了钙矾石膨胀对材料结构的破坏。矿渣的加入有效促进了注浆材料体系中更加稳定的 C-S-H 凝胶的生成,进一步提升了试块的稳定性和耐久性[18]。因此,相较于纯水泥注浆材料,稻壳灰-矿渣-水泥复合的注浆材料试块展现出了更优异的抗氯盐-硫酸盐侵蚀性能。

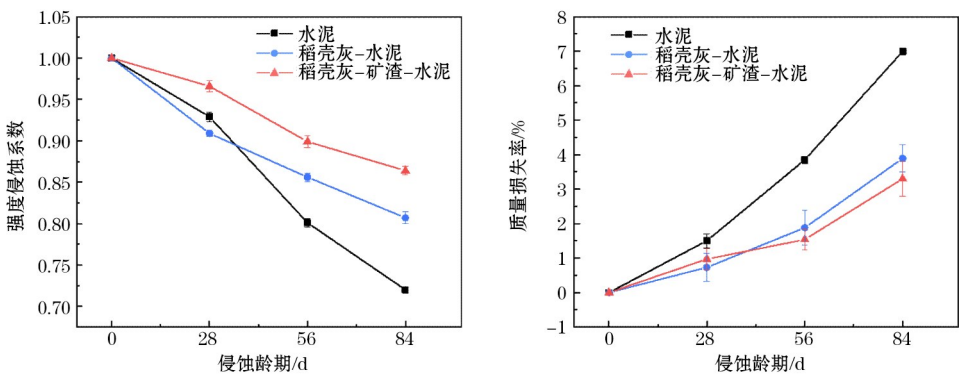


图 2 氯盐-硫酸盐侵蚀作用下试块的强度侵蚀系数和质量损失率

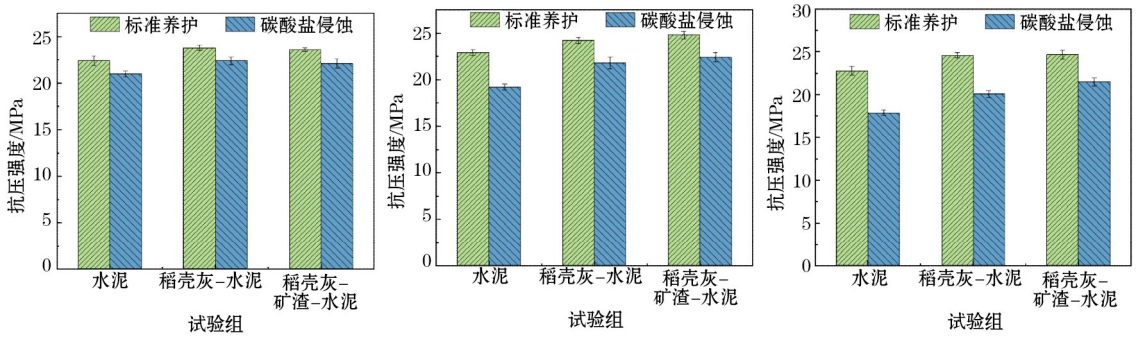
Fig.2 Strength erosion coefficient and mass loss rate of specimens under the erosion action of chloride-sulfate

2.2 抗碳酸盐侵蚀

标准养护和碳酸盐侵蚀条件养护下不同龄期试块的抗压强度如图 3 所示。通过图 3 可以发现,碳酸盐侵蚀作用下的抗压强度发展规律与氯盐-硫酸盐侵蚀作用下抗压强度发展规律相似,经过稻壳灰-矿渣-水泥改性的注浆材料试验组强度损失率明显降低,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组在 84 d 的强度损失率分别为 24.46%、17.47%和 14.42%。

不同注浆材料试块在碳酸盐侵蚀作用下的强度侵蚀系数和质量损失率随侵蚀龄期变化的曲线如图 4 所示。由图 4(a)可知,各注浆材料试块的强度侵

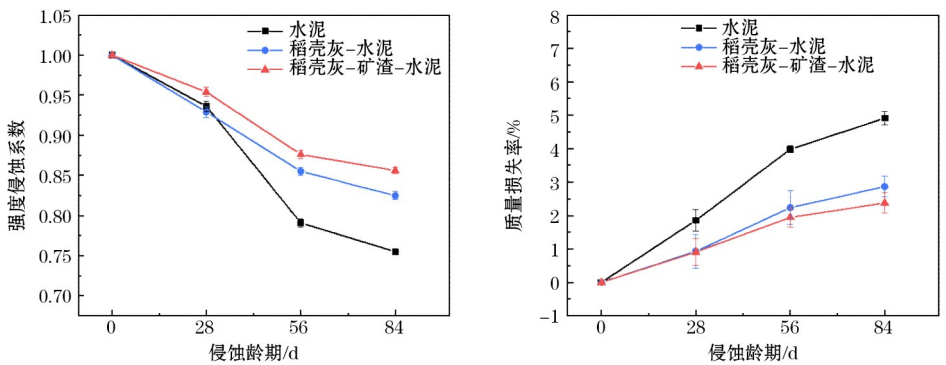
蚀系数与侵蚀龄期成反比,随着侵蚀龄期的增加,强度侵蚀系数降低;当碳酸盐侵蚀由 28 d 增加至 84 d 时,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组的强度侵蚀系数从 0.936,0.929,0.954 分别减小至 0.755,0.825,0.856,降幅分别为 19.34%、11.19%、10.27%。由图 4(b)可知,各注浆材料试块的质量损失率与侵蚀龄期成正比,随着侵蚀龄期的增加,质量损失率增大;在碳酸盐侵蚀下,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组在 84 d 的质量损失率分别为 4.91%、2.87%、2.38%。



(a) 28 d (b) 54 d (c) 84 d

图 3 碳酸盐侵蚀作用下不同龄期试块的抗压强度

Fig.3 Compressive strength of specimens at different ages under carbonate erosion



(a) 强度侵蚀系数 (b) 质量损失率

图 4 碳酸盐侵蚀作用下试块的强度侵蚀系数和质量损失率

Fig.4 Strength erosion coefficient and mass loss rate of specimens under carbonate erosion

根据碳酸盐侵蚀规律可知,稻壳灰能够利用其高活性的 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 反应,生成更加稳定的 C-S-H 凝胶,从而阻断了碳酸根离子与 $Ca(OH)_2$ 的反应。同样,矿渣中的活性 Al_2O_3 和 SiO_2 能够与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 C-S-H 凝胶和 AFt 等水化产物,增强了试块的耐久性[19]。

2.3 抗水溶蚀性能

各组注浆材料试块在水溶蚀条件下的抗压强度随侵蚀时间的变化如图 5 所示。由图 5 可知,在水溶蚀作用下,随溶蚀龄期的延长,各组注浆材料试块的抗压强度均出现了不同程度下降,水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组侵蚀 28 d 的强度损失率分别为 13.83%、7.98%、4.79%,可见稻壳灰-矿渣-水泥试验组的抗水溶蚀性能优于纯水泥组。

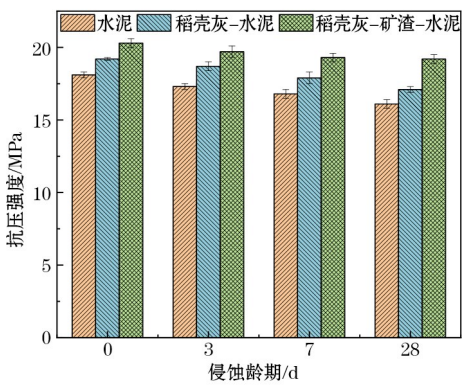
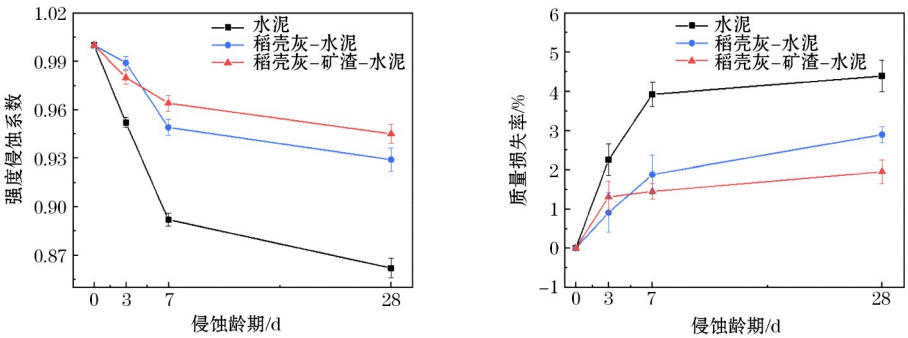


图 5 水溶蚀作用下不同龄期试块的抗压强度

Fig.5 Compressive strength of specimens at different ages under water leaching corrosion

各组注浆材料试块在水溶蚀条件下的强度侵蚀系数及质量损失率随侵蚀龄期的变化曲线如图6所示。由图6可知，随着水溶蚀龄期的增加，注浆材料试块的强度侵蚀系数均逐渐变小，质量损失率则呈逐渐增大的规律。当水溶蚀龄期由3 d增加到28 d时，水泥、稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组的强度侵蚀系数分别减小至0.862，0.929，0.945，质量损失率分别增大至4.39%、2.89%、1.95%。这是由于引入稻壳灰和矿渣后水泥中的$Ca(OH)_2$与硅灰的活性成分SiO_2发生火山灰反应，继续生成C-S-H和C-A-H来提高试块的强度[20]；同时，随着龄期的增加，矿渣的活性成分经过一系列复杂的反应后生成类沸石物质，类沸石物质强度较高且不易被水溶解。因此，相较于纯水泥材料，稻壳灰-矿渣-水泥材料表现出更优的抗水溶蚀性能。



(a) 强度侵蚀系数　(b) 质量损失率

图6　水溶蚀作用下试块的强度侵蚀系数和质量损失率

Fig.6　Strength erosion coefficient and mass loss rate of specimens under water leaching corrosion

2.4　改性注浆材料的耐久性提升机理

2.4.1　氯盐-硫酸盐侵蚀耐久性提升机理

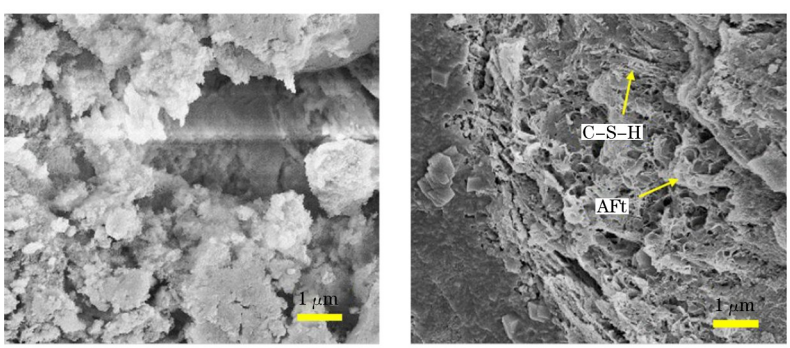
氯盐-硫酸盐侵蚀84 d后各组试块的SEM和XRD结果如图7所示。在氯盐-硫酸盐侵蚀作用下，氯离子与硫酸根离子会进入水泥基材料内部，与水泥水化产物发生化学反应，并且反应生成的新物质会造成一定的体积膨胀，最终导致材料内部结构的破坏。由图7(a)至图7(c)可知，在氯盐-硫酸盐协同作用的侵蚀环境下，84 d时各注浆材料的试块均出现了孔隙，但是相比纯水泥组，稻壳灰-水泥和稻壳灰-矿渣-水泥试验组的孔隙率明显降低，而结构密实度降低会导致抗压强度下降。

通过图7(d)XRD图谱可以发现，在氯盐-硫酸盐协同侵蚀84 d后，纯水泥组与稻壳灰-矿渣-水泥改性组的水化产物组成存在显著差异。纯水泥组中$Ca(OH)_2$峰强度较高，表明普通硅酸盐水泥水化生成了大量游离$Ca(OH)_2$。而改性组中$Ca(OH)_2$峰强度显著降低，这是由于稻壳灰中的无定形SiO_2与矿渣中的活性Al_2O_3通过火山灰反应消耗了$Ca(OH)_2$，反应方程式如下：

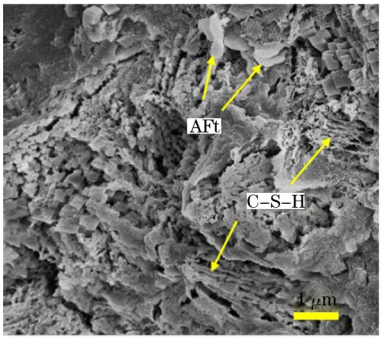
$$SiO_2+Ca(OH)_2+H_2O\rightarrow C-S-H \quad (3)$$

$$Al_2O_3+Ca(OH)_2+SO_4^{2-}+H_2O\rightarrow AFt \quad (4)$$

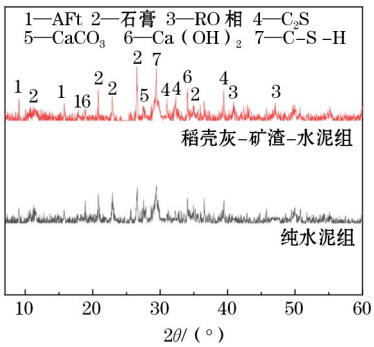
与纯水泥组相比，稻壳灰-矿渣-水泥改性组中C-S-H和AFt的特征峰显著增加。这表明稻壳灰与矿渣的复配不仅优化了水化产物的生成量，还通过形成C-S-H和AFt相，抑制了Cl^-与SO_4^{2-}的侵入，从而延缓了侵蚀性离子与水泥基体的反应速率。



(a) 纯水泥组SEM　(b) 稻壳灰-水泥组SEM



(c) 稻壳灰-矿渣-水泥组 SEM



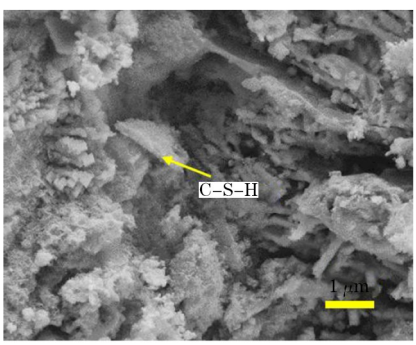
(d) 纯水泥组与稻壳灰-矿渣-水泥组 XRD

图 7 氯盐-硫酸盐侵蚀 84 d 后各组试块的 SEM 和 XRD

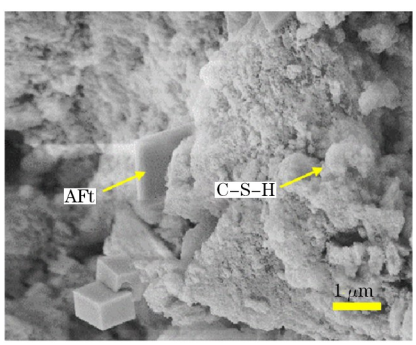
Fig.7 SEM and XRD of specimens of each group after 84 days of chloride-sulfate erosion

2.4.2 碳酸盐侵蚀耐久性提升机理

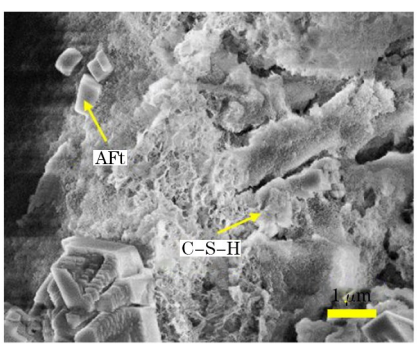
碳酸盐侵蚀 84 d 后各组试块的 SEM 和 XRD 结果如图 8 所示。由于碳酸根离子能够渗透至水泥内部并与 $Ca(OH)_2$ 发生化学反应,生成不溶性的 $CaCO_3$ 沉淀,从而导致 $Ca(OH)_2$ 含量显著降低,破坏了试块原有的微观结构,导致强度下降。由图 8(a)至图 8(c)可以看出,84 d 时各注浆材料已充分反应,生长大量 $Ca(OH)_2$ 和 C-S-H 凝胶并互相填充,结构密实度高。但受碳酸盐侵蚀影响,各注浆材料试块均产生了不同程度的裂隙,这是导致试块抗压强度下降的主要原因。此外,相较于纯水泥组,引入稻壳灰和矿渣改性的试验组中可以看到更为密集的水化产物,致密的结构表明了抗碳酸盐能力的提升。这同样是因为稻壳灰细化孔隙以及高活性无定形 SiO_2 与 $Ca(OH)_2$ 的反应,另外矿渣二次水化生成的水化产物交错生长同样能够细化孔隙,降低 CO_3^{2-} 的渗透[21]。



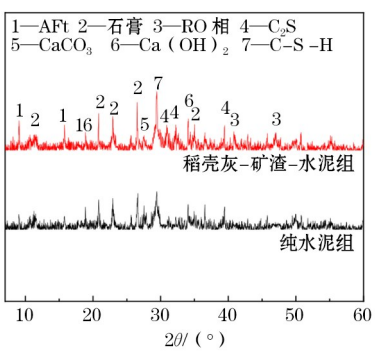
(a) 纯水泥组 SEM



(b) 稻壳灰-水泥组 SEM



(c) 稻壳灰-矿渣-水泥组 SEM



(d) 纯水泥组与稻壳灰-矿渣-水泥组 XRD

图 8 碳酸盐侵蚀 84 d 后各组试块的 SEM 和 XRD

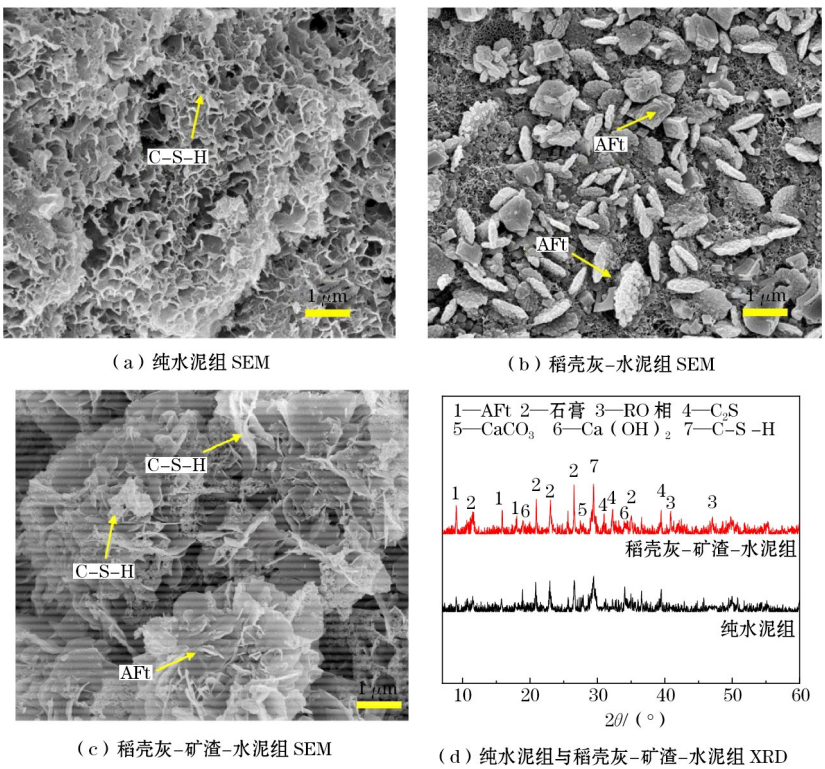
Fig.8 SEM and XRD of specimens of each group after 84 days of carbonate erosion

通过图 8(d)XRD 图谱可以发现,纯水泥组中 $CaCO_3$ 衍射峰强度较高,表明碳酸根离子(CO_3^{2-})与 $Ca(OH)_2$ 充分反应生成 $CaCO_3$ 沉淀,导致材料内部孔隙率增加。而稻壳灰-矿渣-水泥组中

$CaCO_3$ 峰强度降低，说明稻壳灰与矿渣的引入显著抑制了 CO_3^{2-} 的渗透。稻壳灰－矿渣－水泥组中 $Ca(OH)_2$ 峰几乎消失，而 C－S－H 凝胶峰强度保持稳定，进一步验证了火山灰反应对 $Ca(OH)_2$ 的消耗及对凝胶相的强化作用。

2.4.3　抗水溶蚀提升机理

水溶蚀 28 d 后各组试块的 SEM 和 XRD 结果如图 9 所示。在水溶蚀作用下试块的 Ca^{2+} 容易溶出被带走，同时内部孔隙变大及毛细管扩张使得内部结构中的水化产物沿着通道缓慢溶出，导致强度下降和质量损失。由图 9(a)至图 9(c)可以看出，在 28 d 水溶蚀作用下，纯水泥组试块产生较多裂隙，裂隙宽度较大，整体结构疏松，而稻壳灰－水泥和稻壳灰－矿渣－水泥试验组在水溶蚀作用下的微观结构仍较为密实，裂隙宽度相对较小，孔隙较少。通过图 9(d)XRD 图谱可以发现，纯水泥组中 C－S－H 凝胶峰强度较低，动水环境导致高钙硅比 C－S－H (Ca/Si≈1.5～1.7)中的 Ca^{2+} 被溶出，凝胶结构松散化。而稻壳灰－矿渣－水泥组中 C－S－H 凝胶峰强度较高，这主要是因为矿渣二次水化生成的 C－S－H 凝胶具有低钙硅比特性，比传统高钙 C－S－H 凝胶更稳定、更耐溶蚀，稻壳灰和矿渣复合后可协同提升致密性和化学稳定性，从而使改性后的注浆材料更能抵抗水的溶蚀。



(a) 纯水泥组 SEM　(b) 稻壳灰-水泥组 SEM

(c) 稻壳灰-矿渣-水泥组 SEM　(d) 纯水泥组与稻壳灰-矿渣-水泥组 XRD

图 9　水溶蚀 28 d 后各组试块的 SEM 和 XRD

Fig.9　SEM and XRD of specimens of each group after 28 days of water leaching corrosion

2.5　经济性分析

从工程应用角度分析改性注浆材料的经济性。基于当前市场价格，稻壳灰与矿渣作为工业废料的成本仅分别为水泥的 40%和 20%(见表 5)，按 15%替代比例计算，改性组材料总成本较纯水泥组降低 21%。此外，改性材料在氯盐－硫酸盐侵蚀 84 d 后的强度损失率(13.61%)显著低于纯水泥组(28.01%)，其耐久性提升可延长工程维护周期约 51.41%。同时，稻壳灰与矿渣的再利用可使每千吨材料减少约 1.2 t CO_2 排放[22-23]，兼具环境与经济效益。尽管本研究未涵盖施工工艺成本，但初步分析表明，该材料在岩溶区复杂环境中具备较高的工程应用可行性。

表 5　原材料成本对比

Table 5　Comparison of raw material costs

原材料	单价/(元/t)	掺量/%	成本/(元/t)
水泥	500	70	350
稻壳灰	200	15	30
矿渣	100	15	15
总成本	—	—	395
纯水泥组	500	100	500

3 结论

本研究采用稻壳灰和矿渣作为水泥的部分替代品改性注浆材料,并对改性后的注浆材料进行耐久性评价,得出的主要结论如下。

(1) 氯盐-硫酸盐侵蚀作用下,随着侵蚀龄期的增加,各注浆材料试块抗压强度逐渐降低,稻壳灰-矿渣-水泥试验组的侵蚀龄期由 28 d 增加至 84 d 时,强度侵蚀系数仅降低 10.56%,侵蚀 84 d 的强度损失率仅有 13.61%,质量损失率为 3.30%。这是因为稻壳灰中的无定形 SiO_2 能够与 $Ca(OH)_2$ 发生火山灰反应,生成 C-S-H 凝胶,降低了游离 $Ca(OH)_2$ 含量,并且稻壳灰与矿渣复配能够形成致密的结构,进一步阻断了 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的扩散。

(2) 碳酸盐侵蚀作用下,经过稻壳灰-矿渣-水泥改性的注浆材料试验组强度损失率明显降低,侵蚀龄期由 28 d 增加至 84 d 时,强度侵蚀系数仅降低 10.27%,侵蚀 84 d 的强度损失率为 14.42%,质量损失率为 2.38%。相较于纯水泥组,引入稻壳灰和矿渣改性的注浆材料试块中可以看到更为密集的水化产物,致密的结构表明了抗碳酸盐能力的提升,另外,矿渣二次水化生成的水化产物交错生长同样能够细化孔隙,降低 CO_3^{2-} 的渗透。

(3) 纯水泥组水溶蚀至 28 d 后的强度损失率达到 13.83%,而稻壳灰-矿渣-水泥试验组的强度损失率仅有 4.79%,强度侵蚀系数达到了 0.945,质量损失率为 1.95%,可见稻壳灰-矿渣-水泥试验组的抗水溶蚀性能优于纯水泥组。这主要是因为稻壳灰的火山灰反应优化了注浆材料的孔隙结构,限制了水分子的扩散和溶蚀的进程,而矿渣二次水化生成的 C-S-H 凝胶具有低钙硅比特性,比传统高钙 C-S-H 凝胶更稳定、更耐溶蚀,从而使改性后的注浆材料试块更能抵抗水的溶蚀。

参考文献(References):

[1] 王振军,张庆松,惠冰,等.WIS 新型注浆材料在隧道岩溶管道中扩散规律试验研究[J].现代隧道技术,2024,61(3):202-211.
WANG Zhenjun, ZHANG Qingsong, HUI Bing, et al. Experimental study on diffusion characteristics of WIS new grouting material in tunnel karst conduit [J]. Modern Tunnelling Technology,2024,61(3):202-211.

[2] 廖铖,高江林,胡松涛,等.氧化石墨烯改性高流动水泥基注浆性能及机理研究[J].混凝土,2025(3):186-192.
LIAO Cheng, GAO Jianglin, HU Songtao, et al. Study on the performance and mechanism of graphene oxide modified high flowability cementitious grouting[J]. Concrete, 2025(3):186-192.

[3] 杨旭,胡博,王涛,等.复配硅酸盐-硫铝酸盐水泥煤基固废注浆材料性能研究[J].矿业研究与开发,2025,45(4):181-188.
YANG Xu, HU Bo, WANG Tao, et al. Study on the properties of compound portland-sulphoaluminate cement coal-based solid waste grouting material [J]. Mining Research and Development,2025,45(4):181-188.

[4] 夏日元,蒋忠诚,邹胜章,等.岩溶地区水文地质环境地质综合调查工程进展[J].中国地质调查,2017,4(1):1-10.
XIA Riyuan, JIANG Zhongcheng, ZOU Shengzhang, et al. Progress of hydrogeology and environmental geology comprehensive survey in Karst area[J]. Geological Survey of China,2017,4(1):1-10.

[5] 王朋飞,张明璇,王慧娴,等.超细固废对超细硫铝酸盐水泥基注浆材料性能的影响[J].绿色矿山,2024,2(3):258-272.
WANG Pengfei, ZHANG Mingxuan, WANG Huixian, et al. Effect of ultrafine solid waste on the properties of ultrafine sulphoaluminate cement based grouting materials and its mechanism[J]. Journal of Green Mine,2024,2(3):258-272.

[6] 朱先发,宋普涛,杜峰,等.高性能同步注浆材料的耐久性与抗水分散性能研究[J].混凝土,2021(12):157-160.
ZHU Xianfa, SONG Putao, DU Feng, et al. Research on durability and water dispersibility of high performance shield grouting material[J]. Concrete,2021(12):157-160.

[7] 刘东卫,周静敏.建筑产业转型进程中新型生产建造方式发展之路[J].建筑学报,2020(5):1-5.
LIU Dongwei, ZHOU Jingmin. The development path of new construction mode in the transformation of architectural industry[J]. Architectural Journal,2020(5):1-5.

[8] 张永杰,李嘉兵,邓沛宇,等.矿渣-粉煤灰地聚物注浆材料配比优化方法研究[J].硅酸盐通报,2024,43(10):3726-3735.
ZHANG Yongjie, LI Jiabing, DENG Peiyu, et al. Optimization method of slag-fly ash geopolymer grouting material ratio[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024,43(10):3726-3735.

[9] 郝瑞婷,赵钰彬,那森,等.碱金属盐对硫铝酸盐水泥基注浆材料的影响[J].金属矿山,2025(1):293-299.
HAO Ruiting, ZHAO Yubin, NA Sen, et al. Effect of alkali metal salts on sulfoaluminate cement-based grouting materials[J]. Metal Mine,2025(1):293-299.

[10] 陈士军,龚木联,刘溯逸,等.基于响应曲面法的三元地聚合物注浆材料耐久性能研究[J].硅酸盐通报,2024,43(3):938-947.
CHEN Shijun, GONG Mulian, LIU Suyi, et al. Durability of ternary geopolymer grouting materials based on response surface methodology[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2024,43(3):938-947.

[11] SHA Fa, FAN Guoxi. Durability of a novel effective microfine cementitious grouting material in corrosion environments[J]. Construction Building Materials,2021,306(1):124842.

[12] LUN Yunxia, ZHENG Fangfang. Effect of steel slag powder, fly ash, and silica fume on the mechanical properties and durability of cement mortar[J]. Materials Express: An International Journal on Multidisciplinary Materials Research,2019(9):1049-1054.

[13] DING Qingjun, YANG Jun, HOU Dongshuai, et al. Insight on the mechanism of sulfate attacking on the cement paste with granulated blast furnace slag: an experimental and molecular dynamics study [J]. Construction Building Materials,2018,169(30):601-611.

[14] 陈金平,王娇,甄聪,等.盾构法同步注浆材料的试验研究综述[J].粉煤灰综合利用,2018(1):75-80.
CHEN Jinping, WANG Jiao, ZHEN Cong, et al. Review of experimental research on synchronous grouting material for shield tunneling[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2018(1):75-80.

[15] 胡欢欢,左晓宝,李向南,等.低速水流作用下水泥砂浆溶蚀特性研究[J].水利水运工程学报,2019(1):50-59.
HU Huanhuan, ZUO Xiaobao, LI Xiangnan, et al. Study on leaching characteristics of cement mortar under flowing water with low velocity[J]. Hydro-Science and Engineering, 2019(1):50-59.

[16] 李标,马芹永,张发.超细矿渣粉与硅灰对水泥基注浆材料性能影响机理分析[J].硅酸盐通报,2022,41(12):4342-4352.
LI Biao, MA Qinyong, ZHANG Fa. Influence mechanism analysis of ultrafine ground granulated blast furnace slag and silica fume on properties of cement-based grouting material [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2022,41(12): 4342-4352.

[17] 王晴,王道熔,丁纪楠,等.纤维增强粉煤灰基地聚合物注浆材料力学性能与模拟研究[J].混凝土,2024(7):248-252.
WANG Qing, WANG Daorong, DING Jinan, et al. Mechanical properties and simulation study of geopolymers grouting material[J]. Concrete,2024(7):248-252.

[18] HOUSSAM A T, TAHAR E K. The influence of silica fume on the compressive strength of cement paste and mortar[J]. Cement Concrete Research,1995,25(7):1591-1602.

[19] ANDRADE D S, REGO J H S, PAULO C M, et al. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica[J]. Construction Building Materials,2018,159(20):18-26.

[20] 王艳芬,刘赫海,程详,等.纳米 SiO_2 改性超细水泥复合注浆材料水化特性与力学性能[J].煤炭学报,2025,50(增刊 2): 968-978.
WANG Yanfen, LIU Hehai, CHENG Xiang, et al. Hydration characteristics and mechanical property of superfine cement composite grouting materials modified by nano-SiO_2[J]. Journal of China Coal Society,2025,50(Suppl.2):968-978.

[21] DUAN Ping, YAN Chunjie, ZHOU Wei. Compressive strength and microstructure of fly ash based geopolymer blended with silica fume under thermal cycle[J]. Cement Concrete Composites,2017,78:108-119.

[22] KUMAR G S, SUBHANI S M, BAHURUDEEN A. Recycling of palm oil fuel ash and rice husk ash in the cleaner production of concrete [J]. Journal of Cleaner Production,2022,354:131736.

[23] 潘志强,李晨,蒋正武.矿渣-硫铝酸盐水泥的环境影响及碳减排效应分析[J].硅酸盐通报,2023,42(11):3955-3963.
PAN Zhiqiang, LI Chen, JIANG Zhengwu. Environmental impact of slag-calcium sulfoaluminate cement and analysis on its CO_2 mitigation effect[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2023,42(11):3955-3963.