

# 国内外水泥抗硫酸盐性能研究进展

王旭<sup>1</sup>, 黄小青<sup>2</sup>, 蒙坤林<sup>1</sup>

(1. 广西科技大学 土木建筑工程学院, 广西 柳州 545006;

2. 广西鱼峰水泥股份有限公司, 广西 柳州 545000)

**摘要:**硫酸盐侵蚀是影响水泥混凝土结构耐久性的重要因素之一,提高水泥的抗侵蚀性能对工程建设具有深远意义。通过对国内外对水泥抗硫酸盐性能的研究进展,归纳和比较了国内外抗硫酸盐水泥研究中硫酸盐对水泥基的侵蚀破坏机理、抗侵蚀程度的检验指标和评定方法、硫酸盐对水泥基的不同破坏类型及其影响因素以及改善并提高水泥基抗侵蚀性能的措施等方面研究的共性及差异性。在此基础上,提出了发展绿色环保的新型抗硫酸盐水泥研究前景和思路。

**关键词:**水泥;硫酸盐侵蚀;抗硫酸盐性能

**中图分类号:**TU50 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-0373(2018)04-0096-06

近年来,沿海地区以及西北盐湖地区的水域、土壤中不断遭受硫酸根离子的侵蚀和污染,外部环境中硫酸根离子不断扩散侵入水泥基内部,致使水泥混凝土结构开裂,强度丧失,严重降低水泥基混凝土工程建设的耐久性。因此,深入研究水泥基材料的抗硫酸盐性能,已成为提高混凝土耐久性的重要内容。通过了解国内外对水泥抗硫酸盐性的相关研究进展,挖掘出其中的共性和差异性,找出研究存在的盲点和不足,可为提高水泥基材料抗硫酸性能方面的技术措施提供理论依据。

## 1 水泥硫酸盐侵蚀破坏机理

硫酸盐侵蚀破坏是混凝土盐类侵蚀危害最大的一种侵蚀。关于其侵蚀破坏机理,国内外基本形成统一的认识。其主要特点是初始阶段,外部环境中的硫酸根离子以水为载体通过水泥基孔隙侵入水泥内部,与水泥基水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和水化硅酸钙等物质发生的化学反应,同时生成难溶性的石膏和钙矾石等膨胀性产物,随着反应进行,产物不断积累,当其体积膨胀所引起的内部压应力大于水泥基的极限抗拉应力,则会形成开裂,此阶段的破坏形式主要是以裂缝扩展为基础,进而不断增加裂缝,促进硫酸根进一步侵蚀,此过程不断进行,循环往复,致使  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不断消耗,具有强度和粘结性的 C-S-H 凝胶不断分解,最终导致水泥浆体结构破坏。

国内学者高礼雄<sup>[1]</sup>系统地对水泥抗硫酸盐侵蚀性进行了分析研究,指出水泥调水后,石膏和水泥熟料中含碱化合物迅速溶解,而水泥的水化实际是在含碱的环境中进行的,其中水化产物包括  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H 凝胶,钙矾石,其比例分别为 20%, 70%, 7% 左右,而  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  水化生成的 C-S-H 凝胶,可增强水泥基的强度,是水泥石中主要的胶结物质和强度来源。因此,保证 C-S-H 凝胶不被分解是提高抗硫酸盐性能的关键所在。而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶析反应会使混凝土的孔隙率增大,密实度和强度降低,并且由于孔溶液中的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  浓度降低,pH 下降,引起 C-S-H 凝胶的分解,进一步导致混凝土强度降低。

2011 年季长成等<sup>[2]</sup>在研究温度对抗硫酸盐水泥性能的试验中,通过将水泥—石灰石粉样品置于不同的温度下的  $\text{MgSO}_4$  溶液中进行试验,结果表明:( $5 \pm 2$ ) °C 低温环境中,样品发生碳硫硅钙石的硫酸盐侵

收稿日期:2017-03-16 责任编辑:车轩玉 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2018.04.16

基金项目:广西区科技计划项目(桂科 AB16380014)

作者简介:王旭(1991—),男,硕士研究生,主要从事水泥基材料抗硫酸盐性能方面研究。E-mail:827161854@qq.com

王旭,黄小青,蒙坤林.国内外水泥抗硫酸盐性能研究进展[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2018,31(4):96-101.

蚀破坏,简称 TSA 型破坏,它的主要破坏特点是:直接破坏水泥石中 C-S-H 凝胶,并将其转化为无胶凝性的烂泥状物质,即碳硫硅钙石(TF)。水泥基材料由表及里脱落,从而使水泥基材料失去强度和胶凝性,终至裂化失效。因此,它是比钙矾石和石膏破坏更为严重的一种破坏,但由于碳硫硅钙石(TF)的化学组成,晶体结构与钙矾石十分相似,常规测试分析易混淆,过去的研究主要集中在膨胀性的钙矾石和石膏的研究,把 TSA 型破坏错误地归纳为钙矾石等膨胀性产物的一类破坏,因此,该破坏一直未受到专家学者的重视。直到 1965 年,国内外相继报道了上百个 TSA 型破坏导致劣化实例,如我国甘肃兰州八盘山水电站和新疆喀什地区永安坝水库发生了不同程度的 TSA 破坏,专家学者开始有针对性地研究 TSA 抑制剂,并对碳硫硅钙石的形成机理,影响因素,破坏机理及预防措施做了大量的研究工作。因此,当前对碳硫硅钙石的侵蚀研究已成为研究水泥的热点之一。

由于 TF 和钙矾石晶体结构十分相似,XRD 图谱衍射峰非常接近,不易辨认。李长成<sup>[3]</sup>提出,先从 XRD 图谱判别出存在钙矾石和碳硫硅钙石的混合物,结合 IR 光谱分析,IR 光谱有两个特征峰  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $750\text{ cm}^{-1}$ 。此方法成为快速定量鉴别水泥基中碳硫硅钙石和钙矾石的可靠方法。借助此法,阐明了温度越低,水泥基 TSA 破坏越严重,且  $\text{Cl}^-$  可减缓碳硫硅钙石(TF)的形成速度,复合溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度越高,减缓速度越明显,进而减缓 TSA 破坏进程。但由于对 TSA 型破坏认识还处于起步阶段,在其研究方面存在诸多不足,因此对于碳硫硅钙石的形成过程的学术意见尚不能统一。

## 2 水泥硫酸盐侵蚀的表征方法

哪些性能指标能比较快速准确地反映水泥基材料的侵蚀程度?基于钙矾石和石膏等难溶性膨胀性产物会使水泥基体积膨胀,国内先后制定了 4 个不同版本的国家标准,最早的是 1965 年发布的 GB749—65《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》<sup>[4]</sup>。该方法是通过腐蚀系数来衡量,腐蚀系数即为同一龄期的水泥胶砂试体在硫酸盐侵蚀溶液与淡水中浸泡的抗折强度比,以  $F$  表示。当  $F$  值大于 0.8,被认为试件未发生侵蚀破坏。但其测定时间很长,且需要专用成型模具和专用测试仪。随后在 1981 年国内发布了 GB2420—81《水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法》<sup>[5]</sup>,该测定方法需时较短,相较前者大大提高了试验效率,缩短了试验周期。2001 年发布了 GB/T 749—2001《硅酸盐水泥在硫酸盐环境中的潜在膨胀性能试验方法》<sup>[6]</sup>,该方法是通过测量掺加石膏水泥胶砂试体在规定龄期的线膨胀率来衡量其潜在的抗硫酸盐性能,此方法测定时间短,但由于其只能用于硅酸盐水泥的抗硫酸盐性能测定,因而存在一定的局限性。2008 年又发布了 GB/T749—2008《水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法》<sup>[7]</sup>,该方法改进了前者的不足,同时列入小试体高浓度溶液浸泡快速试验方法,供选择使用。而后在矿渣水泥抗硫酸盐性测定中,考虑到矿渣水泥正常水化时,具有微膨胀性能,为改进测定方法,参考 GB/T749—2001 对其快速评定采用线膨胀率之差,规定中抗硫酸盐水泥 14 d 线膨胀率差不应大于 0.060%,高抗硫酸盐水泥 14 d 线膨胀率差不应大于 0.040%。由于水泥胶砂试体在长期硫酸盐溶液试验中,其裂解破坏是水泥石内部生成难溶性的钙矾石等膨胀性产物引起的,因此试件破坏对线膨胀率较为敏感,故首选线膨胀率之差的方法作为评判指标,其次为抗折强度比。而国外对抗硫酸盐侵蚀的判断标准有所区别,美国材料与测试协会 ASTM 标准规定:采用试件质量损失大于 5%,长度增长率大于 0.4%或强度损失率大于 25%,都被认为发生了硫酸盐破坏。2014 年, Hodhod et al<sup>[8]</sup>提出的 ASTM-C1012-95 液压水泥砌块的长度变化的试验标准,该模型通过建立人工神经网络(ANNS)模拟来克服以前研究指标中,类似硫酸盐侵蚀不敏感、pH 变化影响等问题,更快更准确地测量水泥掺加物对抗硫酸盐性的影响,现在已开始被广泛地用来表征含有高炉矿渣、粉煤灰的水泥品种的抗硫酸盐性。通过国内外对测定硫酸盐侵蚀指标对比发现,国外的 ANNS 检测手段不仅缩短了国内采取长期浸泡试体进行试验的时间,而且通过模拟真实混凝土孔隙状态克服了外部环境因素对试验中微膨胀变形带来的影响,更客观准确地反映材料抗硫酸盐性的侵蚀状况。

## 3 关于水泥硫酸盐侵蚀影响因素

影响水泥抗硫酸盐性能的因素有很多,除了水泥基自身的化学组成内部因素之外,有很多专家针对

外部环境因素对水泥的抗蚀性做了研究和试验。

2013 年郭书辉等<sup>[9]</sup>从掺加活性混合材的粒度大小,对水泥抗硫酸盐性能进行研究,通过对掺加超细矿渣和普通矿渣对抗硫酸盐侵蚀性能影响进行对比并得出结论,增大超细矿渣掺入比例,不仅可以提高水泥砂浆强度,而且可明显改善水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀能力。可推断矿渣水泥基材料粒度越小,参加二次反应的水化产物的接触面积越大,进而加剧了二次反应程度,提高其抗蚀能力。

2014 年张俊等<sup>[10]</sup>开展实验得出了低水灰比条件下,若掺入超细矿渣,抗硫酸盐性能得到了显著改善。由此看出,低水灰比提高了水泥砂浆的密实度,改善了孔结构,从而阻断了硫酸根扩散进入水泥基内部的侵蚀通道,故以此来提高水泥基的抗侵蚀性。因此,在实际工程应用中,可适当降低混凝土的水灰比以提高其抗蚀性。

实际上,在水泥混凝土构造物的应用过程中,会同时遭受物理和化学的综合作用。1984 年, Schneide et al<sup>[11]</sup>指出水泥基材料也会因外界应力影响其被腐蚀的进程。通过控制水胶比、水泥类型、荷载水平、介质浓度等因素,对水泥砂浆和普通混凝土的弯曲强度进行研究。对于压缩荷载对硫酸盐侵蚀的影响,得出结论:硫酸盐对混凝土的侵蚀取决于压应力水平。当压应力高于 0.65 时,会加速硫酸盐的侵蚀破坏进程;当压应力水平低于 0.275 时,会抑制硫酸盐的腐蚀。1992 年,研究者又通过荷载作用下的硫酸铵溶液对水泥砂浆的腐蚀性能进行双重因素耦合试验探究<sup>[12]</sup>,结果表明:在荷载作用下,硫酸铵溶液会加速砂浆的应力腐蚀,并且涂层并不能保护砂浆试件被硫酸盐腐蚀。由此推断,较大荷载作用会使水泥基材料受拉开裂,使更多的硫酸根离子进入水泥基内部,从而加速了侵蚀进程。1993 年,继续对高性能混凝土应力腐蚀方面试验<sup>[13-14]</sup>,得出结论,30%以上的弯曲荷载会显著加速腐蚀进程,并指出 50%以上的荷载引起的损伤超过了化学介质作用。而后 Zivica et al<sup>[15]</sup>对压应力作用下硫酸盐腐蚀水泥进行试验探究,试验表明:60%的压应力范围内,压应力引起的水泥砂浆强度增大,孔隙率降低,抑制了裂缝的发展,阻止硫酸根离子进入水泥基材料内部,1995 年, Middel 和 Gerdes 等专家先后对弯曲应力对水泥砂浆的弯曲强度,断裂性能进行研究。其中 Gerdes 指出,由荷载引起的侵蚀破坏,实质是微结构损伤加速了化学腐蚀进程。而 2000 年 Klaus-Christian Werner<sup>[16]</sup>发现水胶比 0.35、0.45 的水泥砂浆和硅酸三钙浆体在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液中,荷载作用并没有加速水泥基腐蚀,而在  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液中加速作用明显,这一点与前述资料不太符合,推断可能是水泥砂浆浆体强度较高,抗蚀性较强,难以测出其腐蚀效果。李金玉<sup>[17]</sup>也对弯曲应力状态对水泥砂浆的硫酸盐侵蚀进行试验探究,研究结果基本与前述结论基本一致,应力等级越高,腐蚀速度越快。此外,慕儒等<sup>[18]</sup>研究了荷载与冻融联合作用,应力和硫酸盐协同作用对混凝土耐久性的影响,结果表明:双因素协同远大于单一因素或单一因素简单叠加引起的破坏,龄期较长时,荷载的影响更大。长龄期的荷载与介质共同作用会导致混凝土内部结构损伤加剧,引起混凝土性能加速劣化。而国外文献却对双因素耦合作用研究成果较少。

#### 4 改善水泥抗硫酸盐性能的技术思路

由硫酸盐侵蚀机理可知,无论从降低生成难溶性的石膏,钙矾石等膨胀性产物还是提高有效凝胶物质 C-S-H 的观点来看,都应当发展低钙硅酸盐水泥。其改善措施可分为降低水泥自身  $\text{C}_3\text{S}$  的矿物比例组成,发展以  $\text{C}_2\text{S}$  为主导矿物的低钙矿物水泥熟料体系。另外可掺加活性矿物混合材,可代替部分  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ ,降低水泥熟料的钙含量。

林毓梅等<sup>[19]</sup>利用高贝利特  $\text{C}_2\text{S}$  水泥研制的混凝土试验中,其所配制的混凝土不但产生水化热较低,而且抗硫酸盐性能方面均优于普通硅酸盐水泥,因此,通过制备高活性的  $\text{C}_2\text{S}$  用来生产高性能、低能耗、低环境负荷的水泥品种已成为水泥研究热点之一。

国内专家更青睐于研究掺入活性矿物混合材以开发高性能水泥体系。周俊龙<sup>[20]</sup>、王复生<sup>[21]</sup>、肖佳<sup>[22]</sup>、吴晓蓉<sup>[23]</sup>等学者分别研究分析了以粉煤灰、矿渣、硅灰、磷渣等混合材为掺加物,不同比例掺入水泥基进行试验,结果表明:一般情况下,活性混合材的掺量越多,其抗侵蚀能力越强。一方面掺入的活性混合材可降低  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  比例组成,另一方面利用活性混合材潜在的火山灰活性,能与水化产物

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  发生二次水化反应:  $\text{SiO}_2 + x\text{Ca}(\text{OH})_2 + m_1\text{H}_2\text{O} \rightarrow x_1\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot m_1\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{Ca}(\text{OH})_2 + m_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow x_2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m_2\text{H}_2\text{O}$ 。

二次水化产物可填充水泥基孔隙,降低水泥石的孔隙率,增大其密实度,从而阻断了硫酸根离子的侵蚀途径,提高了水泥基抗硫酸盐侵蚀性能。

近年来,不少国内学者对水泥基通过掺加钢渣研究其抗硫酸盐性能。2015年,孙家瑛等<sup>[24]</sup>将脱硫石膏和钢渣两种工业废渣掺入水泥基材料,可提高其抗硫酸盐侵蚀性能。其主要原因是:钢渣的化学成分和矿物组成与水泥熟料相似,具有一定的胶凝性。而脱硫石膏含有较多的二水硫酸钙,脱水固化后形成钙矾石,在一定程度上可填充水泥基孔隙。随后,2016年王飞虎等<sup>[25]</sup>将钢渣粉掺入水泥基材料,进行量化试验分析,试验结果表明,钢渣粉分别被掺入普通水泥、高抗水泥和快硬水泥,其最优掺量分别为20%、10%、10%。

但周世华等<sup>[26]</sup>在研究胶凝体系的水泥浆体线膨胀系数的论述中提到矿渣的掺入,水泥基的线膨胀系数有增大的趋势,由此推断矿渣掺入可加速硫酸根离子进入水泥基石内部侵蚀,与前者掺入矿渣会提高抗硫酸盐水泥性能相矛盾,因此推断,线膨胀系数增大与二次水化反应两种效应可能同时存在,两种效应物理化学递加会出现矿渣与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的二次水化反应强于水泥基线膨胀系数的影响,从而整体上呈现增强抗蚀性的论述。此外,复掺粉煤灰与矿渣对水泥基线膨胀系数呈物理递加作用,但国内复掺矿物掺合料对抗硫酸盐性能的强度影响却很少研究报道。在实际应用中,建议研制出最优的掺量方案,以最经济的成本最大限度地提高抗硫酸盐水泥的抗侵蚀性。

国外学者在活性矿物掺合料方面对水泥基方面影响的研究中,主要研究了粉煤灰,矿渣,硅灰等矿物对抗硫酸盐水泥的影响。覃立香等<sup>[27]</sup>通过 $R$ 值来衡量各种粉煤灰的影响规律, $R = (C - 5) / F$ , $C$ 为 $\text{CaO}\%$ , $F$ 为 $\text{Fe}_2\text{O}_3\%$ , $R$ 值小于1.5,粉煤灰能改善抗硫酸盐水泥侵蚀性能, $R$ 值在1.5~3.0之间,对其侵蚀性能无明显影响。 $R$ 值 $>3.0$ 时,对抗硫酸盐侵蚀性能是有害的。此研究更加细化完善了粉煤灰的抗侵蚀效应,把 $R$ 值法和工地试验结合起来,保守地选用了粉煤灰,但此方法也存在一定的不足,忽略了粉煤灰的膨胀性反应,即提供钙矾石铝相的来源,其实质是粉煤灰的钙玻璃相与粉煤灰的硅铝酸钙玻璃相的钙含量有关,钙玻璃相含量很高时,粉煤灰分解出铝酸钙速度较快,其分解提供的铝相,在硫酸根环境中,更容易形成钙矾石等膨胀性物质。因此,不仅要考虑到粉煤灰的掺加比例及化学组成,还要把粉煤灰的膨胀性反应考虑在内。Tikal'sky et al<sup>[28]</sup>利用18种粉煤灰进行长达3a的试验和研究,试验表明,粉煤灰的矿物组成和化学组成都是影响抗硫酸盐侵蚀的主要因素。ASTMC618要求 $\text{CaO}$ 质量总含量以质量小于10%的粉煤灰用于增强混凝土的抗硫酸盐性能,从而完善了前者的不足。通过国内外的对比发现,国内大多数对粉煤灰掺量的影响研究深度不够,并且研究水平停留在宏观定性分析,对微观相结构的反应机理研究甚少,因此在试验中未给出较为精确的数据掺量和最优方案,不足之处待完善。此外,Man-gat et al<sup>[29]</sup>学者在矿渣掺量方面作出了很多研究,并提出:一般矿渣掺量达65%以上时,可改善水泥基材料抗侵蚀性,低于65%矿物掺量时,其抗硫酸盐侵蚀性能很大程度上取决于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量。当矿渣掺量少于50%时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量超过18%,对其抗侵蚀性是有害的,相反, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量小于11%时,矿渣对其抗蚀性有改善作用。

但并不是所有矿物掺合料可提高水泥抗蚀性。2006年,邓德华等<sup>[30]</sup>将石灰石粉作为掺加料加以研究,结果表明:掺加石灰石粉可使水泥基材料在硫酸盐环境中形成大量较大尺寸的石膏晶体而膨胀开裂,强度急剧下降,因此不宜采用含石灰石粉的复合水泥。随后在2009年10月,李贵强等<sup>[31]</sup>将硫铝酸钡钙矿物引入普通硅酸盐水泥体系而制成新型水泥,试验结果表明,此类阿利特—硫铝酸钡钙水泥抗硫酸盐性能明显优于普通硅酸盐水泥,其抗腐蚀系数达到1.31,而普通硅酸盐水泥仅为0.94,同时以不同比例石膏掺量掺入水泥,抗硫酸盐性能呈现先增后减的趋势。其主要原因是石膏掺量过低时,二次反应中生成的较少的钙矾石可增大水泥基材料的密实度,从而阻断了硫酸根的侵蚀途径,研究表明,以5%石膏掺量抗蚀性能为最优。

此外,在矿物掺合料方面,高礼雄<sup>[1]</sup>还提到引入钡盐和柠檬酸钠对水泥基的硫酸盐侵蚀有较好的抑

制作用。2015 年 Aukkadet. Rerkpiboon et al<sup>[32]</sup> 利用甘蔗渣部分代替普通硅酸盐水泥,可使其强度增加至原来的 50%。试验表明,适当范围内,蔗渣的掺量越高,被硫酸盐侵蚀引起的体积膨胀越小。2016 年 EloyAsensio de Lucus et al<sup>[33]</sup> 提出并讨论了以黏土为基础的建筑垃圾及拆卸废物(C&DW)作为火山灰添加物,结果表明,掺加(C&DW)可显著提高水泥的耐久性和抗侵蚀性。

通过国内外对活性混合材研究的对比,除去传统意义上的矿物掺合料,如矿渣、粉煤灰、硅灰,可以看出,国外研究始终秉持着生态环保的理念,在开发新型水泥基材料掺合料方面,立足于提高废物资源利用率,实现了可持续发展。这一方面,国内专家学者关注甚少。在提高水泥抗侵蚀性能的同时,更多着眼于工业生产废渣的开发和利用,发展绿色水泥体系,是符合当今社会可持续发展的重要任务。

综上所述,改善水泥抗硫酸盐侵蚀性应从 3 个方面入手。(1)改善孔结构,减小孔隙率以阻断硫酸根的扩散途径,通常采用引入活性矿物混合材,降低水灰比的方法,均可提高水泥基的密实度,此外掺加 5% 的石灰石粉,与硫酸根反应可生成较低含量的钙矾石,也可填充孔结构,增加材料的密实度。(2)降低钙矾石,石膏等难溶性膨胀性物质的生成量,防止水泥基内部因膨胀开裂。其实质是降低  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度,其改善措施可发展低钙水泥品种,掺加活性混合材矿物与水化产物氢氧化钙发生如此水化反应,以降低  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。(3)由于 C-S-H 凝胶是水泥基的主要的强度来源和胶结物质,控制并提高 C-S-H 凝胶的生成量对提高水泥抗侵蚀性具有重要意义。因此,可利用 C-S-H 凝胶仅能在碱性环境中稳定存在的特性,控制外环境的 pH 值,以防止 C-S-H 凝胶的分解,或掺加活性矿物原料,进而进行火山灰反应,可提高 C-S-H 的产量,此方法主要针对 TSA 型破坏,该破坏特点主要将 C-S-H 分解消耗,致使水泥基失去强度进而解体失效。

## 5 水泥抗硫酸盐性研究尚存问题及展望

在提高水泥抗硫酸盐侵蚀方面,国内外学者经过了漫长的研究和分析,取得了阶段性的成就和进展。通过认识水泥基材料抗硫酸盐侵蚀的机理,大多数学者更青睐于研发新型活性混合材掺合料来提高水泥基抗蚀性。通过国内外对比,国内需要着眼于发展绿色水泥的理念,向着工业废气、废渣、城市污泥以及建筑垃圾等发面不断拓展研究,将工业废渣综合利用与提高水泥抗蚀性结合起来。此外,在研究探索中也存在着一定的不足,国内外对低温条件下碳硫硅钙石的形成途径至今未达成统一,TSA 型破坏影响因素还存在着学术盲点,但 TSA 型破坏是一种普遍存在且长期影响水泥基强度和耐久性的关键问题。尤其在西部地区、沿海地区极易诱发,若不加重重视,必然会造成严重的工程破坏和巨大的经济损失。因此,建议国内外学者增强对 TSA 型破坏的关注和研究,有针对性地提出减缓或抑制 TSA 的方法和措施,对国民经济和工程建设具有重大意义。

## 参 考 文 献

- [1]高礼雄. 掺矿物掺合料水泥基材料的抗硫酸盐侵蚀性研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究院,2005.
- [2]李长成,姚燕,王玲. 温度对掺石粉水泥基材料硫酸盐侵蚀的影响[J]. 混凝土,2011(5):102-104+108.
- [3]李长成. 水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀破坏及预防措施研究[D]. 北京:中国建筑材料科学研究总院,2011.
- [4]建筑材料工业部. GB 749—65 水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法[S]. 北京:技术标准出版社,1966.
- [5]建筑材料工业部. GB 2420—81 水泥抗硫酸盐侵蚀快速试验方法[S]. 北京:中国建筑工业出版社,1981.
- [6]刘晨. GB/T 749—2001 硅酸盐水泥在硫酸盐环境中的潜在膨胀性能试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2001.
- [7]刘晨. GB/T 749—2008 水泥抗硫酸盐侵蚀试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [8]Hodhod O A, Salama G. Simulation of expansion in cement based materials subjected to external sulfate attack[J]. Ain-Shams Engineering Journal, 2014(5):7-15.
- [9]郭书辉,潘志华,王学兵,等. 掺有超细矿渣粉的水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 混凝土,2013(5):127-129.
- [10]张俊,潘志华,李洪马,等. 低水灰比条件下水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能[J]. 混凝土,2014(4):124-129.
- [11]Schneider U, Nagele E, Dumat F. Stress corrosion initiated cracking of concrete[J]. Cem. Concr. Res., 1986, 16(4):535-544.
- [12]Schneider U, Nagele E. Stress corrosion of cement mortar in ammonium sulfate. Cem[J]. Concr. Res., 1991, 23(1):13-19.
- [13]Schneider U, Chen S W. The chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete sub-

- jected to stress corrosion[J]. *Cem. Concr. Res.*, 1998, 28(4):509-522.
- [14] Schneider U, Chen S W. Behavior of high-performance concrete under ammonium nitrate solution and sustained load [J]. *ACI Materials Journal*, 1999, 96(1):47-50.
- [15] Zivica V, Szabo V. Behavior of cement composite under compressio load at sulfate attack[J]. *Cem. Concr. Res.*, 1994, 24(8):1475-1484.
- [16] Klaus-O Christian Werner, Chen Yaoxing, Lvan Odler. Investigation on stress corrision of hardened cement pastes[J]. *Cem. Concr. Res.*, 2000, 20(7):1443-1451.
- [17] 李金玉. 高浓度高应力状态下混凝土硫酸盐侵蚀性能的研究[C]. 北京:中国水利水电科学研究院结构材料所, 1998.
- [18] 慕儒, 严安, 孙伟. 荷载与冻融同时作用下 HSC 和的 SFRHSC 耐久性[J]. *工业建筑*, 1998, 28(8):11-14.
- [19] 林毓梅, 冯琳. 在海水中混凝土应力腐蚀试验研究[J]. *水利学报*, 1995(2):40-45.
- [20] 周俊龙, 杨德斌. 粉煤灰水泥砂浆抗硫酸盐侵蚀的研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2002(3):18-20.
- [21] 王复生, 孙瑞莲, 朱元娜. 大掺量矿渣水泥抗硫酸盐侵蚀性能测试方法研究[J]. *建筑材料学报*, 2009, 12(4):466-469.
- [22] 肖佳, 邓德华, 元强, 等. 硅灰对水泥净浆抗硫酸盐侵蚀性能的改善作用[J]. *西南石油学院学报*, 2006, 28(3):103-105.
- [23] 吴晓蓉, 甄向贤, 张惠敏. 磷渣对水泥抗硫酸盐性能的影响[J]. *中国建材科技*, 1996(1):35-37.
- [24] 孙家瑛, 谢京来. 脱硫石膏无熟料钢渣水泥混凝土物理力学性能研究[J]. *混凝土*, 2015(8):9-11.
- [25] 王飞虎, 冯勇, 晋强, 等. 钢渣粉部分替换不同水泥对混凝土力学性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 2016(1):96-99.
- [26] 周世华, 董芸, 杨华全. 不同胶凝体系水泥浆体线膨胀系数的研究[J]. *长江科学院院报*, 2008, 25(1):70-72.
- [27] 覃立香, 胡曙光, 马保国. 粉煤灰对混凝土抗硫酸盐侵蚀性能的影响[J]. *混凝土与水泥制品*, 1997(5):15-18+3.
- [28] Tikalsky P J, Carrasquillo R L. Fly ash evaluation and selection for use in sulfate-resistance concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 1990(11/12):545.
- [29] Mangat P S, Khatib J M. Influence of fly ash, silica fume and slag on sulfate resistance of concrete[J]. *ACI Materials Journal*, 1995(5):542-552.
- [30] 邓德华, 肖佳, 元强, 等. 石灰石粉对水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性的影响及其机理[J]. *硅酸盐学报*, 2006(10):1243-1248.
- [31] 李贵强, 芦令超, 王守德, 等. 阿利特-硫铝酸钙水泥抗硫酸盐侵蚀性能的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009(5):1038-1041.
- [32] Aukkadet Rerkpiboon, Weerachart Tangchirapat, Chai Jaturapitakkul. Strength-chloride resistance and expansion of concretes containing ground bagasse ash[J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 101:983-989.
- [33] EloyAsensio de Lucas, César Medina, Moisés Frías, et al. Clay based construction and demolition waste as a pozzolanic addition in blended cements effect on sulfate resistance[J]. *Construction-and-Building-M.*, 2016, 80:10-20.

## Research Progress on Sulfate Resistance Cement-based Materials at Home and Abroad

Wang Xu<sup>1</sup>, Huang Xiaoqing<sup>2</sup>, Meng Kunlin<sup>1</sup>

(1. School of Civil Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. Guangxi Yufeng Cement Group Co. Ltd., Liuzhou 545000, China)

**Abstract:** Sulfate erosion is one of the most important factors that affects the durability of cement concrete structure. It is of further significance to strengthen the sulfate resistance ability of cement-based materials. This paper has described the progress on the sulfate resistance of cement at home and abroad. Moreover, comparative study between domestic and foreign sulfate-resistant cement-based materials in the aspects of erosion mechanism, erosion test index and its evaluation methods is carried out. Meanwhile, the different types of erosion and its influence factors are also investigated. Based on these similarities and differences, this paper not only proposes the measures of improving the sulfate resistance properties of cement but also analyzes the issues about research results and existing problems in the sulfate-resistant cement. Finally, the prospect and idea of developing new type of green sulfate-resistant cement are put forward.

**Key words:** cement; sulfate erosion; sulfate resistance properties