

# 掺石灰石粉混凝土抗硫酸盐侵蚀性能及改善机理

欧丹<sup>1</sup> 杨青<sup>2</sup> 郑璐敏<sup>3</sup>

1.重庆中泰混凝土工程有限公司 重庆 400060

2.重庆拉瑞永固混凝土有限公司 重庆 400050

3.重庆市巨成混凝土有限公司 重庆 400060

**【摘要】**：为了提高石灰石粉混凝土在硫酸盐环境中的耐久性，本文研究了石灰石粉混凝土的抗硫酸盐腐蚀性能和粉煤灰/矿渣粉的改善机理。在干湿硫酸盐混凝土循环的实验过程中，我们获得了样品的外观和耐用性。使用傅里叶变换红外光谱，XRD 和 SEM/EDS 观察抗压强度的变化，以研究侵蚀产物的组成成分。结果表明，由于腐蚀产物产生的硫酸钠和石膏的结晶，导致样品膨胀和开裂，从而降低了其强度性能。添加石灰石粉会增加腐蚀产物中的石膏含量，并降低混凝土试样的耐腐蚀性。通过混合粉煤灰/矿渣粉和石灰石粉，分别混入含有 25% 和 50% 石灰石粉（质量分数）的样品中，其抗压强度系数和耐腐蚀性降低了 23.1%，33.9%。石灰石基混凝土混合物对硫酸干湿循环侵蚀的性能矿物粉的效果优于粉煤灰，水泥基材料包括 66% 的水泥，17% 的石灰石粉，17% 的矿物粉（质量分数），体现了改善后的最佳耐腐蚀性材料配比。

**【关键词】**：石灰石粉混凝土；抵抗硫酸盐侵蚀；强化机制

## 引言

近年来，我国大力发展基础设施建设和城市化，水泥和混凝土的类型和需求稳步增长。在混凝土搅拌过程中添加其他添加剂以节省水泥并改善混凝土性能，通常使用粉煤灰、二氧化硅、炉渣油烟和各种天然火山灰材料。（例如：沸石粉）添加剂可以减少水泥含量，提高混凝土的可加工性，减少水化热和混凝土的收缩，提高硬化混凝土的强度和耐久性，粉煤灰和矿渣是水硬性混凝土的理想添加剂。然而，由于近年来的快速发展，添加剂变得越来越稀少。因此研发与“十四五”计划相结合的新型、环保、廉价的，且具有高质量，低成本和出色功能的材料势在必行，推动相关措施的落实，以加强环境保护和节约水资源，进行资源管理。

## 1 石灰石粉的主要技术特征

### 1.1 身体行为

随着破碎技术的最新发展，超细石灰石粉超越了特殊石灰粉的使用范围，它包含细颗粒，可以添加并分散在水泥和混凝土中，从而可以改善宏观性能。主要作用如下：它可以填充水泥浆的孔隙，减少大孔隙的比例，改善孔径分布，并使水泥石更致密。这减少了干燥时砂浆的收缩，增加了混凝土的强度，并减少了氯离子和硫酸根离子等腐蚀离子的扩散深度，扩散可能会降低。“骨料结构”减少了混凝土的用水量，降低了粘结剂的比例，影响了许多混凝土的性能，并且大多数混凝土废料保持不变，同时可以将适当量的特殊石灰石粉高效混合。相关研究表明，粉状石灰石在减少水分含量方面更有效。它还可以改善泵送和混合的分离，提高流动性，

提高可加工性，并简化泵的组装。另外，石灰石粉会积聚氢氧化钙并起晶核的作用，它提高了水泥颗粒的水分含量，并缩短了水泥的初始和最终固化时间。因此，适量的石灰石粉可以促进水泥的早期浇水并增加水泥的初始强度。石灰石粉的混合物由于水泥的疏水性可以减少热量。石灰石水泥的熟料含量低，即 C3S 和 C3A 含量相对较低，水化热产生的热量较少。与常规混凝土相比，混有石粉的混凝土具有更少的干燥收缩，更少的风量和更低的通风率，防止了水泥灌溉过程中的毛细孔道的形成，使硬化的混凝土结构更加紧凑，改善了混凝土的性能<sup>[1]</sup>。

### 1.2 化学

长期以来，石灰石粉一直被认为是水泥和混凝土的惰性混合物。但是也有几种活性物质可能与水泥的水合反应有关。相关研究指出普通硅酸盐石灰石和水泥粉可进行过早的水化（长达 28 天），即用铝酸钙水泥活化石灰石粉。在浇水过程中，活性成分大部分是由铝酸钙和碳酸氢钙形成的。石灰石粉和晚期硅酸盐水泥水合物（180 天）为铝酸钙、三碳酸钙和铝酸盐，主要是一碳酸钙和一碳酸铝酸盐水合物。石灰石粉的活性低于胶结初期，并且大部分是惰性的，活性稍高后又有一定的水合作用。不是非活性成分此外，水合铝酸钙还抑制了硫铝酸钙从 Aft（钙矾石，如三水合钙的硫铝酸钙水合物与三硫化钙）的转化，（单硫化钙铝硫酸钙）Aft 增加了溶液的初始强度并改善了溶液的初始强度<sup>[2]</sup>。

## 2 石灰石粉混合混凝土的抗硫酸盐腐蚀性分析

通常，石灰石和水泥混合物包含促进剂和湿润剂，并且

石灰石粉末的添加可以赋予混凝土许多优良的性能。然而，粉末状石灰石混凝土的耐久性今天仍然是一个问题，特别是在硫酸盐侵蚀方面。水泥石易于在周围的水中腐蚀并严重影响混凝土的耐久性。通常，在胶结后形成的水合产物如氢氧化钙，水合硅酸钙和钙矾石是稳定的。在周围水的影响下，水合物变得不稳定，水泥石结构被破坏，更具体地说，它看起来像是岩石，骨料和水泥之间的过渡区（ITZ）。水泥石损坏的原因有：（1）氢氧化钙或水泥岩石的其他成分可能微溶于水，（特别是软水）会干扰石材，水泥中其他水合物的存在。（2）氢氧化钙，铝酸钙等为碱性，可与酸发生化学反应。新兴元素易溶于水，没有水泥强度或由于晶体膨胀而具有破坏水泥结构的内部应力。硫酸盐侵蚀是混凝土破裂的主要原因之一，这一直是一个问题。苏联在20世纪初将其归类为盐蚀，同时又将其称为晶体侵蚀。

石灰石粉会对低温（ $<15^{\circ}\text{C}$ ）下的水泥石抗硫酸盐腐蚀产生不利影响。随时间推移，含有石灰石粉的水泥岩石会以石膏的形式出现，且产生 TSA（例如，硫代硅酸钙），最有可能发生在低温下被硫酸盐溶液腐蚀。当水泥的 pH 值高于 10.5，含有水并且环境温度低于  $15^{\circ}\text{C}$ （实际上环境温度已知为  $20^{\circ}\text{C}$  时，会发生 TSA）。腐蚀性产品-水泥由钙矾石、石膏和碳酸钙磺基硅酸盐硬化而成的石头变成不粘的泥状物质，并且聚集，从内表面掉落。研究表明，在短期低温硫酸盐侵蚀条件下，石灰石粉比普通水泥具有更好的耐腐蚀性。石灰石粉具有致密的填充和化学刺激作用，通过向稳定的碳酸氢铝钙中添加水，可生成水合亚硫酸铝钙形式的水泥和单硫。由于是水泥粉和石化水泥石，所以石头的结构细、强度高。在低温冷硫酸盐（210d）的环境中，与岩石粉末混合的渗碳石除了低温（ $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ）以外，还容易受到 TSA 的伤害。在这种情况下，水和硫酸盐主要是由碳酸盐源引起的，即可能会被硫酸盐，碳酸盐或碳酸氢盐腐蚀。作为介质，侵蚀的最终目标是 CSH，CSH 分解并失去其结合能力，最终破坏所有的水泥岩石。石灰石粉是碳酸盐侵蚀和破坏的唯一重要来源，这会加速其腐蚀和破坏作用。

TSA 侵蚀的机制仍存在争议。许多人认为，考虑到典型的 TSA 环境中砂浆损坏和强度损失的宏观性质，整个 TSA 过程可以分为三个步骤，这可以在反应公式中看到，其  $\text{CaCO}_3$  是促成 TSA 破坏的成分。

（1）潜伏期：离子迁移，由于混凝土成分的内部和外部浓度的不同而引起的 Aft 形成。水泥石中的  $\text{OH}^-$  及  $\text{Ca}^{2+}$  等向外界扩散、溶出， $\text{SO}_4^{2-}$  首先与水化产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  作用生成硫酸钙，然后与铝酸钙水合物或单钠钙反应在水泥石中形成硫化铝酸盐形成 Aft 形式。

（2）膨胀和分解时间：氢氧化钙和水合硅酸钙直接与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合形成石膏。

（3）软化和崩解时间：在 TSA 浸泡环境中，石膏等产品与 CSH-Gel 水泥水化产物反应，CSH-凝胶分解而形成<sup>[3]</sup>。

### 3 提高石灰石粉混凝土抗硫酸盐性的机理

提高混凝土抗硫酸盐腐蚀能力的最重要的事情是提高混凝土的质量。这可以从混凝土中水与粘合剂的比例，添加剂和固化条件中看出。水和粘合剂的比例会影响混凝土的其他性能，粘合剂在水中的比例越高，耐腐蚀性越低。研究表明，较低比例的粘结剂对提高水泥溶液对 TSA 的抵抗力更为有用，当水与水泥的比例小于 0.4 时，水泥浆几乎不会被腐蚀损坏，我们可以通过使用高效减水剂来减少粘合剂的水分泌来提高混凝土的抗硫酸盐性。另外，石灰石粉具有填充和分散作用。水泥水合后，铝上的活性成分不稳定（铝酸钙水合物或单硫化钙硫铝酸钙），水泥岩石中的游离 CH 离子含量需要降低建造过程中的 TSA 含量，以避免初步水肿，破裂，破坏，因此，我们可以限制 C3A 和 C3S 的含量。随着水泥材料中石膏含量的增加，在水泥的供水和硬化过程中，水泥岩中铝相的大多数成分都转化为稳定的钙矾石晶体。

不同的环境对混凝土的腐蚀程度不同。相关研究表明，使用硫酸盐溶液的各种环境都会影响 TSA 的耐腐蚀性，溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  存在对 TSA 过程具有一定促进作用。它们还容易受到腐蚀性、干燥和潮湿环境的影响，并且在冷热之间交替变化。因此，需要对该地区的地理环境进行现实的研究。我们发现对于含  $\text{Mg}^{2+}$  较多的硫酸盐含量高的环境中混合的岩粉的数量较多，并且几种侵蚀将共存。此外，通过混合大量高活性矿物成分（例如优质粉煤灰、矿渣粉和二氧化硅粉尘），可以大大提高材料的抗硫酸盐性。改善施工工艺，管理施工质量，改善硬化条件，推广预拌混凝土技术可以通过混凝剂和减少水泥含量来控制水泥水化温度的初始升高速率，以防止初始热裂；通过混合适量的抗裂纤维来减少塑料中的裂纹，从而改善预固化（例如使用高压蒸汽固化等先进技术）；使用防水、结晶的防水涂料或与持久的微水肿混合以控制收缩，改善混凝土外层的性能。硫酸盐侵蚀是指从表面到内部逐渐积累的损伤，因此加强外部保护层可以保护整个结构。外部保护层可以由具有高渗透性、高密度和高耐腐蚀性的混凝土制成，并且还可以免受外部的影响。该层的表面涂有防水或沥青以保护内部结构，内部结构可以填充普通的粉状石灰石混凝土<sup>[4]</sup>。

### 4 结语

石灰石混凝土的耐久性仍然是一个问题。我国混凝土水

混凝土结构的耐久性问题是严重。除了硫酸盐侵蚀之外，水泥基材料还包含大量的氯化物和其他侵蚀，并且局部地区还容易遭受多种侵蚀，例如硫酸 B 和氯化物。因此，研究混

凝土石灰石粉的耐蚀性非常重要。高效石灰石粉的使用不仅可以改善混凝土的强度、耐久性和结构，而且可以改善经济和环境效益的结合，从而指导石灰石粉混凝土的未来发展。

### 参考文献:

- [1] 罗素蓉,王圳,王德辉.掺石灰石粉混凝土抗硫酸盐侵蚀性能及改善机理[J].硅酸盐通报,2020,39(10):3175-3183.
- [2] 宋普涛,唐晶晶,王晶,王永海,周永祥.盾构注浆材料抗硫酸盐侵蚀性能研究[J].新型建筑材料,2018,45(12):33-35+47.
- [3] 严福章,于明国,胡瑾,朴书贤.混凝土的抗压强度和抗硫酸盐侵蚀性能的正交试验研究[J].混凝土,2015(03):34-37.
- [4] 周永祥,王永海,王思娅,王伟,丁威,张大朋.石灰石粉的特性及对混凝土性能的影响[J].施工技术,2014,43(09):23-27.