

文章编号:1001-4179(2015)09-0073-04

# 复合侵蚀环境下含石灰石粉砂浆的劣化行为

李 鑫,胡 宇 宇,饶 美 娟,刘 数 华

(武汉大学 水资源与水电工程科学国家重点实验室,湖北 武汉 430072)

**摘要:**为研究混凝土在掺入石灰石粉后的抗复合侵蚀性能,采用不同含量的石灰石粉制备水泥净浆及砂浆试件,将其浸泡在盐酸与硫酸镁复合侵蚀溶液中展开试验。运用 pH 测试仪测试溶液的 pH 值变化,并通过强度试验及 XRD 能谱分析,观测不同侵蚀时间下水泥砂浆试件强度和侵蚀产物的变化,揭示石灰石粉对水泥砂浆抗盐酸与硫酸镁复合侵蚀性能的影响。结果表明:前期侵蚀溶液的 pH 变化较快,后期较慢;在侵蚀 28d 之前,砂浆试件的强度呈上升趋势,28 d 之后随着石灰石粉掺量的增加,强度呈下降趋势。侵蚀过程中主要表现为酸与氢氧化钙和碳酸钙的反应,镁离子侵蚀并不明显;由于硫酸根离子的存在,侵蚀过程中会生成石膏,可延缓侵蚀进程。

**关 键 词:**pH 值;石灰石粉;硫酸镁;盐酸;复合侵蚀

**中图法分类号:**TV43

**文献标志码:**A

**DOI:**10.16232/j.cnki.1001-4179.2015.09.017

混凝土的生产对自然资源消耗大,同时严重污染环境,因此研发绿色高性能混凝土是可持续发展的必然选择,而在混凝土中大量使用矿物掺和料是研发绿色混凝土的重要途径<sup>[1-3]</sup>。当前,石灰石粉作为一种新型混凝土掺和料已在建筑工程中得到广泛应用<sup>[4-6]</sup>。随着石灰石粉作为掺和料在混凝土中的应用日益广泛以及我国主要河流湖泊污染的日益严重,石灰石粉混凝土的耐久性问题越来越突出。目前关于石灰石粉混凝土的耐久性研究主要集中在硫酸盐侵蚀环境下展开<sup>[7-11]</sup>,结合我国主要河流湖泊里离子浓度的分布情况<sup>[8]</sup>,亟需对石灰石粉混凝土在多种离子复合侵蚀下的劣化行为展开研究。

配制不同配合比和不同掺量石灰石粉的净浆与砂浆试件,将其浸泡在盐酸与硫酸镁复合侵蚀溶液中(pH=2),其中硫酸镁质量分数为2%,运用 pH 测试仪测试溶液的 pH 值变化,并采用强度试验、XRD 测试等方法观测不同侵蚀时间下水泥砂浆强度和侵蚀产物的变化,进而分析石灰石粉对水泥砂浆抵抗酸性与硫

酸镁复合侵蚀的影响。

## 1 试验材料

试验采用的原材料主要有 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥(C)、石灰石粉(LP)、一级粉煤灰(FA)、硅粉(SF)及自来水(W)。其中,石灰石粉由石灰岩磨细加工而成,为微晶质高钙石灰岩,主要成分为三方晶系方解石( $\text{CaCO}_3$ ),其需水量比为92%,具有较好的减水作用。石灰石粉颗粒较水泥和粉煤灰细,其粒径均在10  $\mu\text{m}$  以内,且主要集中在1~5  $\mu\text{m}$ (见图1)。

## 2 试验方法

为研究石灰石粉混凝土抵抗硫酸镁与盐酸复合侵蚀的性能,特设计两个系列配合比:低水胶比0.3净浆系列和高水胶比0.5砂浆系列。通过改变石灰石粉掺量以及粉煤灰和硅灰复掺,制备水泥浆试件,具体配合比见表1。

按照表1配合比制备尺寸为40 mm×40 mm×160

收稿日期:2014-09-11

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助课题(111039);硅酸盐建筑材料国家重点实验室开放基金资助课题(SYSJJ2012-11)

作者简介:李 鑫,男,硕士研究生,研究方向为石灰石粉混凝土在复合侵蚀条件下的劣化机制。E-mail:lixin\_1711@163.com

通讯作者:刘数华,男,副教授,博士,主要从事高性能水泥基材料研究。E-mail:shliu@whu.edu.cn

mm 的长方体试件。试件成型 24 h 后拆模,标准养护至 90 d,测试完全水化之后的强度。此后,将试件放入质量分数为 2% 的盐酸与硫酸镁复合溶液中浸泡,溶液的初始 pH 值为 2。随着浸泡时间的变化,测试侵蚀溶液 pH 值及试件浸泡 7,28,60 d 的抗压强度,并取样进行 XRD 分析。

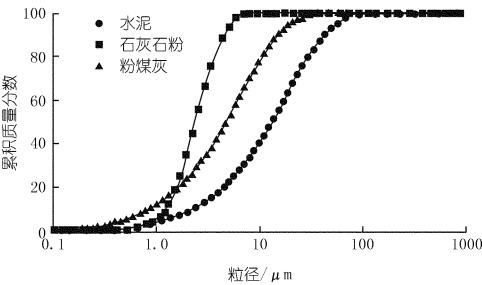


图 1 水泥、石灰石粉和粉煤灰的粒径分布

表 1 配合比设计

水胶比	试验编号	水泥/g	水/g	标准砂/g	石灰石粉/g	硅粉/g	粉煤灰/g
0.3	1-1	1440	540	—	360	—	—
	1-2	1080	540	—	720	—	—
	1-3	1080	540	—	360	—	360
	1-4	1080	540	—	540	180	—
	1-5	1080	540	—	360	180	180
0.5	2-1	360	225	1350	90	—	—
	2-2	270	225	1350	180	—	—
	2-3	270	225	1350	90	—	90
	2-4	270	225	1350	135	45	—
	2-5	270	225	1350	90	45	45

3 试验结果与分析

3.1 溶液 pH 值变化

实验过程中发现,当侵蚀溶液 pH 不小于 9 时,侵蚀速率非常缓慢,因此在这一阶段应及时更换侵蚀溶液。侵蚀溶液 pH 值变化如图 2,3 所示。

从净浆与砂浆侵蚀溶液的 pH 值变化可知:① 各组侵蚀溶液的 pH 值变化均是前期较快后期较慢;② 净浆试件侵蚀溶液前期 pH 值变化较砂浆侵蚀溶液快,同时溶液更换频次也较高;③ 在净浆试件中,侵蚀前期由于 pH 值变化较为剧烈,试验数据较少,pH 值变化规律并不明显;侵蚀中期,单掺石灰石粉的试件 pH 值在同时期较其他试件高,单掺硅粉的试件 pH 值最低,但是在侵蚀后期,随着侵蚀的加深,由于试件 1-2 及 1-4 含的石灰石粉较多,其溶液的 pH 值比同时期其他试件的侵蚀溶液 pH 值大;④ 砂浆试件在整个侵蚀过程中,单掺石灰石粉的试件 pH 值在同时期较其他试件高,石灰石粉掺量为 20% 的试件同时期

pH 值较掺量为 40% 的试件相对较高,在侵蚀后期溶液的 pH 值变化较缓慢,且各个试件侵蚀溶液的规律性更为明显。

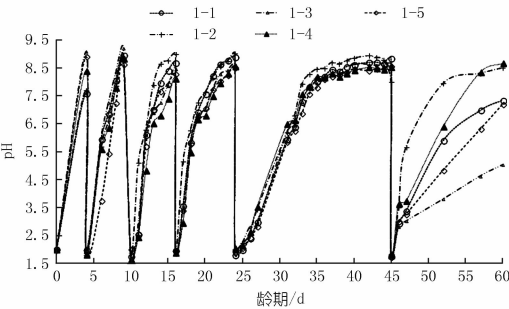


图 2 净浆侵蚀溶液 pH 值变化

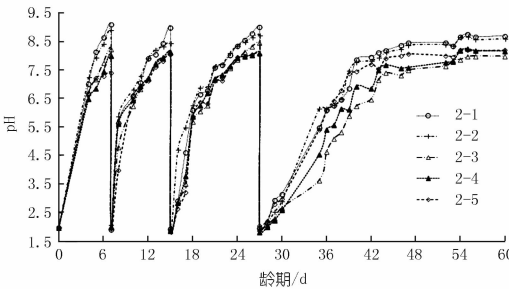


图 3 砂浆侵蚀溶液 pH 值变化

由于硅粉颗粒较小,硅粉颗粒可以填充于水泥颗粒的空隙中,并与氢氧化钙反应,生成新的产物,堵塞孔道,增强了结构的密实性,使得侵蚀离子的渗透性降低,从而减缓酸的侵蚀;同时由于是在完全水化之后进行侵蚀试验,粉煤灰颗粒表面已经发生水化反应,球形粉煤灰颗粒在砂浆试件中作为微细填料填充水泥凝胶的微孔中,减少氢氧化钙含量,使得砂浆试件结构更加密实,进而改善了试件的抗酸性侵蚀性能。由此可知,减少石灰石粉掺量,掺入硅粉及粉煤灰可以改善试件的抗侵蚀性能;在净浆试件侵蚀的中期,掺入硅粉比掺入粉煤灰更能提高试件的抗侵蚀性能;在砂浆试件侵蚀的后期,掺入粉煤灰比掺入硅粉更能提高试件的抗侵蚀性能。

3.2 抗压强度

由于试件受到酸和硫酸镁的复合侵蚀,其侵蚀机理较单一侵蚀复杂。砂浆试件标准养护 90 d 后再在盐酸与硫酸镁复合侵蚀下各龄期的抗压强度见图 4。

在整个侵蚀过程中,试件 2-1、2-3、2-5 的抗压强度呈上升趋势,试件 2-3、2-5 在侵蚀后期强度较试件 2-1 高。砂浆试件孔隙较多,由于酸的存在,酸与氢氧化钙及碳酸钙反应,生成游离的钙离子,钙离子与硫酸根离子结合生成石膏,大量的石膏生成会产生石膏结晶,从而填充试件内部的空隙,致使强度升高。

试件 2-2、2-4 在侵蚀早期抗压强度呈上升趋势,侵蚀后期会有小幅回落,且试件 2-4 的强度始终高于试件 2-2。试件 2-2 强度的小幅回落是由于试件含有较多的碳酸钙,缝隙较大,内部酸性破坏更为严重,致使强度降低;试件 2-4 强度的小幅回落同样是由于试件含有较多的碳酸钙,但复掺硅粉可以改善砂浆内部的颗粒粒径分布,使试块内部较为密实,可以缓解酸性侵蚀破坏,使试块较单掺石灰石粉强度高。

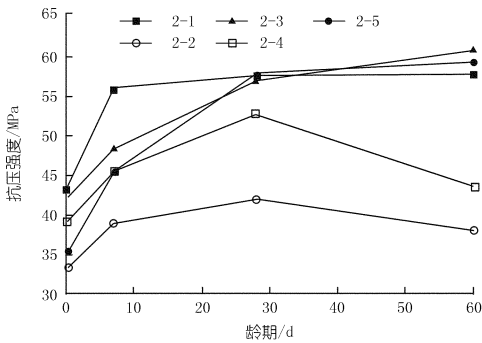


图 4 砂浆抗压强度

由此可知,石灰石粉含量越高,在侵蚀后期对试件的抗复合侵蚀越不利,复掺硅粉在侵蚀后期也会对试件产生不利影响,而复掺粉煤灰有利于改善试件的抗复合侵蚀。

### 3.3 水化产物分析

分别取水灰比为 0.3 的净浆试件完全水化及在盐酸与硫酸镁复合侵蚀 7,28,60 d 下的侵蚀表面产物进行水化产物 X-射线衍射分析,XRD 图谱如图 5 所示。

图 5(a)为侵蚀前 XRD 图谱,试件所含物质主要是碳酸钙与氢氧化钙。在侵蚀 7 d 时,由于侵蚀主要发生在表面,且侵蚀溶液的 pH 值变化较快,侵蚀主要表现为酸性侵蚀,氢离子主要与试件表面的碳酸钙反应生成游离的钙离子,钙离子与硫酸根离子生成石膏。由图 5(b)可以看出:试件所含物质会有少量石膏产生,且试件 1-2 的石膏生成量较其他组试件多,试件 1-3 及 1-4 几乎没有石膏生成,同时碳酸钙含量较侵蚀之前多。到侵蚀 28 d 时,试件表面已经被氢离子侵蚀,侵蚀进一步向试件内部发展。在新配制的侵蚀溶液中,由于含有较多的氢离子,侵蚀主要是氢离子与碳酸钙及氢氧化钙反应,同时由于硫酸根离子的存在,过多的钙离子与硫酸根离子结合生成石膏,由于是酸性环境,镁离子侵蚀很难发生。当氢离子消耗完,镁离子会进一步与水泥石中的氢氧化钙反应,生成难溶的氢氧化镁,同时进一步生成游离的钙离子,继续与硫酸根离子反应生成石膏,过量的石膏会析出,生成的石膏及氢氧化镁覆盖在试件表面,延缓侵蚀发生,在更

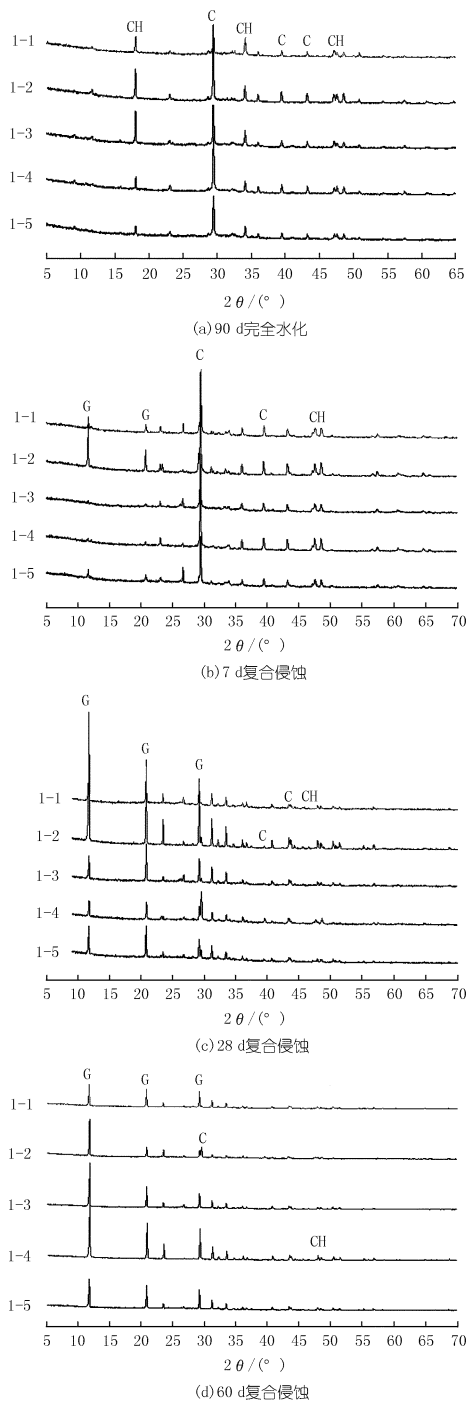


图 5 试件 XRD 能谱分析

注:图中 C,CH 及 G 分别表示方解石,氢氧化钙和石膏。

换溶液之后,侵蚀会重复上述过程。从图 5(c)中可以看出:大量石膏产生,且氢氧化钙与碳酸钙的量明显减少,试件 1-2 石膏生成量最多,其次为试件 1-1,试件 1-4 石膏生成量最少。在侵蚀 60 d 时,由于侵蚀的进一步发展,且试件在碱性环境中的时间较长,因此镁离子侵蚀较前中期明显,生成的氢氧化镁会进一步降低试件内部的 pH 值加速侵蚀破坏,更换侵蚀溶液会使得石膏重新溶解,溶液底部有较多物质生成,试件

表面结晶体减少。从图 5(d)中可以看出:试件 1-4 的石膏生成量增加,其它组石膏生成量较 28 d 有所减少,几乎没有强氧化钙及碳酸钙。

从以上分析可得:在侵蚀前期,含有较多的石灰石粉,对于试件的抗复合侵蚀不利,掺入硅粉及粉煤灰有利于提高早期的抗复合侵蚀,早期碳酸钙的增加有可能是取样不均匀或者是试样的碳化造成的;在侵蚀中期,由于侵蚀向内部发展,生成的石膏晶体会填充试件内部的孔隙,由于硅粉和粉煤灰的颗粒较小,使得试件内部较为致密,延缓侵蚀的发生,且只掺入硅粉效果更好;在侵蚀后期,镁离子侵蚀较中前期明显,单掺硅粉试件由于含有较多的碳酸钙,在中前期可阻止侵蚀溶液的侵蚀,但后期当侵蚀溶液进入试件内部,较多的石灰石粉掺量生成较多的石膏结晶,结晶膨胀会加剧内部侵蚀,反而对其抗复合侵蚀不利。

## 4 结 论

(1) 减少石灰石粉掺量,掺入硅粉及粉煤灰可以改善试件的抗侵蚀性能,且在净浆试件侵蚀的中期,掺入硅粉比掺入粉煤灰更能提高试件的抗侵蚀性能;在砂浆试件侵蚀的后期,掺入粉煤灰比掺入硅灰抗侵蚀效果更佳。

(2) 石灰石粉掺量较高及单掺硅粉对于砂浆试件在侵蚀后期的抗复合侵蚀具有不利影响,正确的做法是复掺粉煤灰与硅粉。

(3) 在侵蚀早期,酸性侵蚀占主要地位,随着 pH 值的增大,酸与氢氧化钙及碳酸钙反应生成的钙离子与硫酸根离子反应生成大量的石膏晶体;由于氢离子的存在,镁离子侵蚀产生的松散物质氢氧化镁被酸分解,因此镁离子侵蚀并不明显,但是氢离子的存在促进

了硫酸根离子及镁离子向试件渗透,加剧了试件内部胶凝材料的分解,尤其是石灰石粉含量较多的试件。

## 参考文献:

- [1] Bentur A. Cementitious materials - nine millennia and a new century: Past, Present, and Future[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2002, 14(1): 1-22.
- [2] 王强,黎梦圆,石梦晓.水泥-钢渣-矿渣复合胶凝材料的水化特性[J].硅酸盐学报,2014,42(5):629-634.
- [3] Mehta P K. Advances in concrete technology[J]. Concrete International, 1999, (6): 69-76.
- [4] Baron J, Ddurve C. Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement[J]. World Cement, 1987, 18(4): 100-104.
- [5] Heikal M, Didamony H, Morsy M S. Limestone - filled pozzolanic cement[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(10): 1827-1834.
- [6] Lothenbach B, Saout G L, Gallucci E, et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(4): 848-860.
- [7] LIU Shu - hua, YAN Pei - yu, FENG Jian - wen. Effect of limestone powder and fly ash on magnesium sulfate resistance of mortar[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2010, (4): 700-703.
- [8] LIU Shu - hua, YAN Pei - yu. Experiment study on sodium sulfate attack on mortar containing limestone powder and fly ash [C] // Proceedings of International Conference on Durability of Concrete Structures, 2008.
- [9] 高小建,马保国,朱洪波.含石灰石粉水泥砂浆在低温环境中的硫酸盐侵蚀[J].材料研究学报,2005,19(6):644-650.
- [10] 肖佳,王建华,陈雷,等.水泥-石灰石粉胶凝材料在硫酸盐侵蚀下的破坏机理[J].中南大学学报:自然科学版,2009,40(1):230-235.
- [11] 李鑫,王露,刘数华.掺石灰石粉混凝土化学侵蚀劣化机制综述[J].人民长江,2013,44(S1):161-163.

(编辑:胡旭东)

## Study on deteriorated behavior of mortar containing limestone powder under complex erosion environment

LI Xin, HU Ningning, RAO Meijuan, LIU Shuhua

(State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** To research the anti-erosion performance of mortar containing the limestone powder, the cement pastes and mortars with different contents of limestone powder were prepared and soaked into the hydrochloric acid and magnesium sulfate complex erosion solution. The change of pH value of solution was tested by pH tester, while the strength test and X-ray Diffraction were carried out to study the variation of the strength of the mortar containing limestone powder and the erosion products under complex erosion time. The testing results show that the pH changes rapidly at the early stage and later slowly. Before 28 d erosion, the strength of the mortar increases, then declines with the increasing dosage of limestone powder after 28 d erosion. The process of erosion is acid reactions with calcium hydroxide and calcium carbonate while the erosion of magnesium ions is not obvious. Furthermore, because of the existence of sulfate ion, the gypsum is generated, which slows down the erosion process.

**Key words:** limestone powder; magnesium sulfate; hydrochloric acid; complex erosion