

文章编号:1007-9629(2022)05-0447-07

钢筋-煤系偏高岭土水泥砂浆抗氯盐-硫酸盐 侵蚀性能

李 闯¹, 范颖芳^{2,*}, 王耀宇², 李秋超²

(1. 内蒙古大学 交通学院, 内蒙古 呼和浩特 010070;

2. 大连海事大学 交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要:用电化学试验、抗折强度测试、压汞试验、X射线衍射等研究了氯盐-硫酸盐侵蚀下煤系偏高岭土(CMK)对水泥砂浆及其内部钢筋耐侵蚀性能的影响.结果表明:CMK水泥砂浆保护层能够降低钢筋的锈蚀程度和锈蚀速率,推迟钢筋发生点蚀破坏的时间,提高钢筋的耐锈蚀性能;CMK的掺入减小了氯盐-硫酸盐侵蚀下水泥砂浆的膨胀率及其抗折强度损失;CMK能够细化水泥砂浆的孔隙结构,抑制水泥净浆在氯盐-硫酸盐侵蚀过程中石膏、钙矾石等侵蚀产物的生成.

关键词:氯盐-硫酸盐侵蚀;煤系偏高岭土;水泥砂浆;钢筋;锈蚀;膨胀率;电化学

中图分类号:TU528.33

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.05.002

Corrosion Resistance to Chloride and Sulfate Salt Attack of Steel Bar-Cement Mortar Containing Coal Metakaolin

LI Chuang¹, FAN Yingfang^{2,*}, WANG Yaoyu², LI Qiuchao²

(1. Transportation Institute, Inner Mongolia University, Hohhot 010070, China;

2. College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Effects of coal metakaolin (CMK) on corrosion resistance of cement mortar and its internal steel bar under chloride and sulfate attack were characterized by electrochemistry, flexural strength test, mercury injection and X-ray diffraction. The results show that CMK cement mortar cover can reduce the corrosion degree and corrosion rate of steel bars, delay the time of pitting damage and improve the corrosion resistance of steel bar. The addition of CMK reduces the expansion ratio and the flexural strength loss of cement mortar during the process of chloride and sulfate attack. CMK can refine the pore structure of cement mortar, inhibit the formation of gypsum, ettringite and other erosion products in cement paste.

Key words: chloride and sulfate attack; coal metakaolin; cement mortar; steel bar; corrosion; expansion ratio; electrochemistry

中国西部内陆土壤中富含大量氯盐和硫酸盐^[1]. 氯离子在钢筋表面富集会造钢筋表面钝化膜破坏,引起钢筋锈蚀,降低钢筋与混凝土之间的黏结性能^[2];SO₄²⁻会与水泥水化产物反应生成石膏、钙矾石

等物质,造成混凝土膨胀开裂、强度下降^[3],进而影响钢筋混凝土结构的承载力和使用安全.

煤系高岭土是中国特有的一种矿产资源,近年来随着优质高岭土的日益短缺,煤系高岭土逐渐被

收稿日期:2021-02-04; 修订日期:2021-05-17

基金项目:内蒙古大学高层次人才科研启动项目;国家自然科学基金资助项目(51578099)

第一作者:李 闯(1987—),男,内蒙古赤峰人,内蒙古大学讲师,博士.主要从事混凝土结构耐久性研究. E-mail: lichuang8787@163.com

通讯作者:范颖芳(1972—),女,河南开封人,大连海事大学教授,博士生导师,博士.主要从事混凝土结构耐久性研究. E-mail: fanyf@dlmu.

edu.cn

重视.煤系偏高岭土(CMK)是煤系高岭土经煅烧后形成的具有火山灰活性的矿物掺和料.CMK能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成水化硅酸钙凝胶等水化产物,提高水泥基材料的密实程度及抗压强度^[4-5].中国西部地区是受氯盐-硫酸盐侵蚀地区,同时也是煤系高岭土的主要产地.利用CMK改善钢筋混凝土结构在氯盐-硫酸盐环境中的耐久性,不仅可以合理利用煤系高岭土这一矿产资源,还能创造一定的经济效益.

本文通过抗折强度等测试,研究了CMK对水泥砂浆耐氯盐-硫酸盐侵蚀性能的影响;通过电化学测试,研究了氯盐-硫酸盐侵蚀下CMK对水泥砂浆内部钢筋耐锈蚀性能的影响;利用压汞试验、X射线衍射(XRD)等,分析了CMK对水泥砂浆及其内部钢筋耐锈蚀性能的改善机理,为CMK在土木工程材料领域的资源化利用提供理论依据.

1 试验

1.1 原材料

水泥为山东鲁城水泥有限公司生产的P·I 42.5基准水泥;砂子为厦门艾思欧标准砂有限公司生产的标准砂;聚羧酸粉体减水剂由上海臣启化工科技有限公司生产;钢筋为 $\phi 6$ 的HPB300光圆钢筋;NaCl和 Na_2SO_4 为分析纯;试验用水为蒸馏水;CMK由内蒙古超牌科技有限公司生产,其化学组成¹⁾、微观形貌见表1、图1.由图1可见,CMK是由形状不规则的片状颗粒团聚而成,其粒径约为1 μm .

表1 CMK的化学组成
Table 1 Chemical composition of CMK

									w/%
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	IL	
49.40	43.88	0.51	0.27	2.66	0.14	0.23	1.52	0.59	

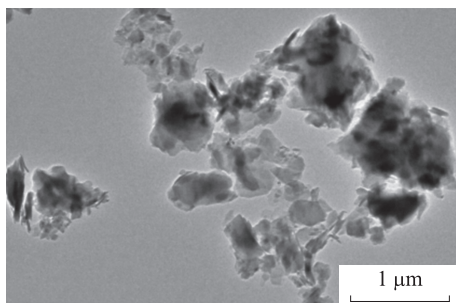


图1 CMK的微观形貌
Fig. 1 Micromorphology of CMK

1.2 侵蚀溶液

甘肃省是中国典型的西部内陆盐渍土地地区,文献[6]通过对兰州某地铁项目场地的盐渍土和地下水取样勘察表明:盐渍土中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度最高分别为262.3、1 248.8 mg/L;地下水中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度最高分别为1 613.0、4 202.6 mg/L.在自然条件下,氯盐-硫酸盐对钢筋混凝土结构的侵蚀过程较为缓慢,为了加速试验进程,根据文献[1]选择NaCl、 Na_2SO_4 质量分数分别为3.5%、5.0%的溶液作为侵蚀溶液,该侵蚀溶液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的质量浓度分别为23 220.0、37 480.0 mg/L,均明显高于兰州地区地下水和盐渍土中 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的质量浓度.此外,为避免不同CMK掺量试件之间的相互干扰,从而影响最终的试验结果,将不同CMK掺量的试件分开浸泡.

1.3 试件制备

设定胶砂比为1:3,水胶比为0.4.CMK的掺入方式为内掺,其掺量 $w_{\text{CMK}}=0\%$ 、10%、20%,对应的试件编号分别为CM0、CM10、CM20.为确保成型质量,通过添加减水剂使砂浆具有200~220 mm的流动度.所有试件均在标准养护条件下养护28 d后,在实验室条件下继续养护28 d.每组水泥砂浆制备6个40 mm×40 mm×160 mm的试件用于水泥砂浆膨胀率和抗折强度测试,结果均取平均值.

1.4 试验方法

电化学测试采用BioLogic SP300电化学工作站,在腐蚀电位稳定后进行测试,阻抗谱测试的扫描频率为100 kHz~10 mHz;循环动电位极化测试由腐蚀电位扫描至1.0 V,随后反向扫描至腐蚀电位,扫描速率为1 mV/s.参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极,工作电极为钢筋-CMK水泥砂浆复合试件(后文简称CMK水泥砂浆).工作电极的钢筋暴露面积为9.425 cm^2 ,其余部分由环氧树脂/热塑管保护.每组CMK水泥砂浆工作电极制作6个,其中3个用于腐蚀电位、阻抗谱测试,3个用于循环动电位极化测试.XRD测试利用Rigaku DMAX-Ultima⁺X射线衍射仪,扫描范围为5°~80°.压汞试验采用Auto Pore IV 9500压汞仪.

2 结果与讨论

2.1 氯盐-硫酸盐侵蚀对CMK水泥砂浆内部钢筋耐锈蚀性能的影响

2.1.1 腐蚀电位 E_{corr} 变化

氯盐-硫酸盐侵蚀5、120、300 d后,CMK水泥砂

1)文中涉及的化学组成、胶砂比等除特殊说明外均为质量分数或质量比.

浆试件的腐蚀电位见图2。由图2可见:在侵蚀初始阶段,各试件的 E_{corr} 均较高;随着侵蚀时间的增加,各试

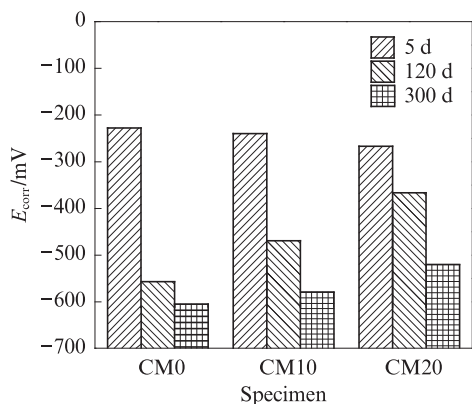


图2 CMK水泥砂浆试件的腐蚀电位

Fig. 2 E_{corr} of CMK cement mortar specimens

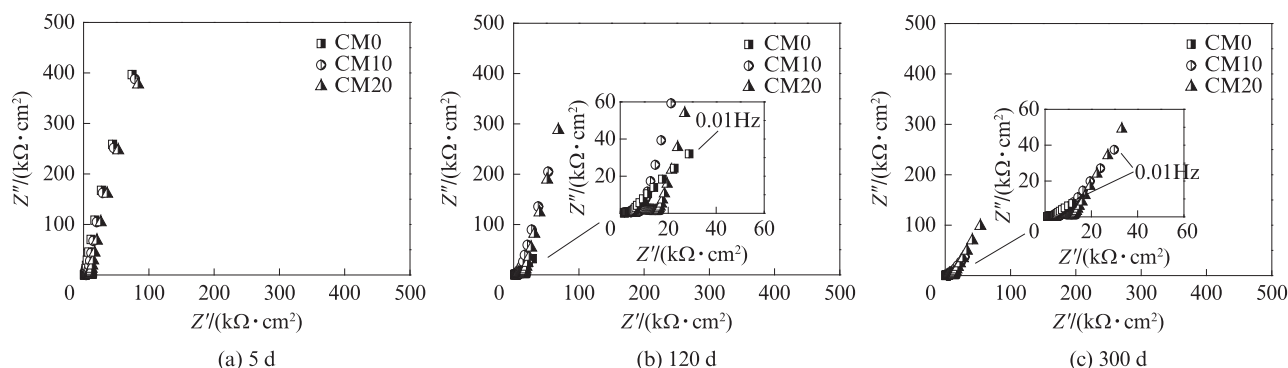


图3 CMK水泥砂浆试件的电化学阻抗谱

Fig. 3 EIS of CMK cement mortar specimens

为进一步分析CMK水泥砂浆内部钢筋的锈蚀状态,利用文献[7]中的等效电路模型和电化学参数的计算方法对EIS进行拟合计算,获得了能够反映钢筋表面锈蚀状态的2个主要电化学参数:钢筋表面电荷转移电阻 R_{ct} 和表观界面电容 C_{app} ,其结果见图4。由图4可见:侵蚀5 d后,各试件的 R_{ct} 均较高、 C_{app} 均较低(约 $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$);侵蚀300 d后,各试件的 R_{ct} 均明显下

降,其中CM0的 E_{corr} 下降程度最大,CM10次之,而CM20下降程度最小;随着CMK掺量的增大,侵蚀120、300 d的CMK水泥砂浆试件 E_{corr} 越高,而 E_{corr} 越高,钢筋发生锈蚀的概率越小。由此可见,CMK的掺入有利于提高氯盐-硫酸盐侵蚀过程中CMK水泥砂浆内部钢筋的耐锈蚀性能。

2.1.2 电化学阻抗谱(EIS)

电化学阻抗谱的低频区能够反映钢筋的锈蚀状态。氯盐-硫酸盐侵蚀5、120、300 d后,CMK水泥砂浆试件的电化学阻抗谱见图3。由图3可见:侵蚀5 d后,各试件的低频区容抗弧直径较大,接近于1条直线;随着侵蚀时间的增加,各试件的低频区容抗弧直径均有不同程度的减小,但随着CMK掺量的增大,容抗弧直径减小程度呈下降趋势。

降、 C_{app} 均明显提高,并且随着CMK掺量的增大, R_{ct} 的减小程度、 C_{app} 的提高程度均呈下降趋势,CM20和CM10的 R_{ct} 分别约为CM0的46.8、17.1倍, C_{app} 分别约为CM0的16.7%、73.0%。根据Stern-Geary公式, R_{ct} 越高,钢筋的锈蚀速率越慢; C_{app} 越高,钢筋锈蚀程度越高^[8]。由此可见,CMK的掺入有利于降低氯盐-硫酸盐侵蚀过程中水泥砂浆内部钢筋的锈蚀速率和

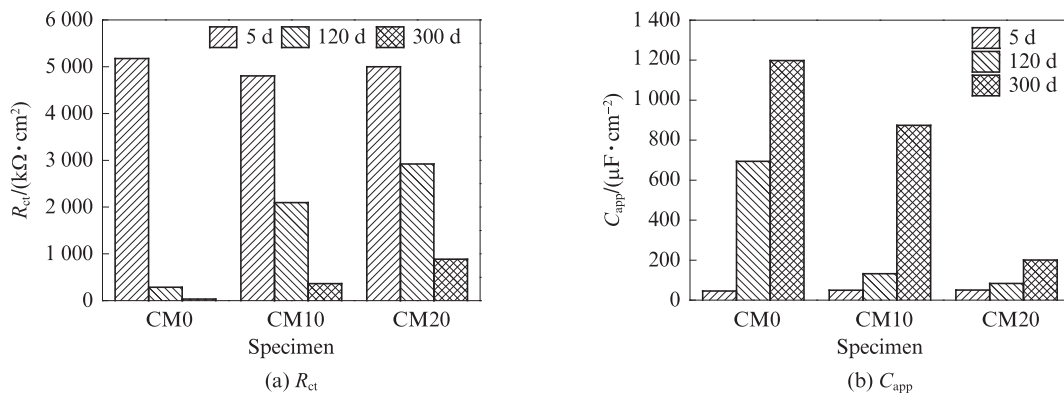


图4 钢筋表面电荷转移电阻和表观界面电容

Fig. 4 R_{ct} and C_{app} of steel bar surface

锈蚀程度。

2.1.3 循环动电位极化(CPP)

氯盐-硫酸盐侵蚀5、120、300 d后,CMK水泥砂浆试件的CPP曲线见图5,图中 E 、 $|I|$ 分别为电位、电流密度。由图5可见:侵蚀5 d后,各试件的CPP曲线未出现“滞后环”,说明此时各试件内部的钢筋均未发生点蚀破坏;侵蚀120 d后,CM20的CPP曲线与

侵蚀5 d后的CPP曲线在形态上类似,CM0和CM10的CPP曲线则出现了较大的“滞后环”,说明CM0和CM10内部的钢筋已经发生了点蚀破坏;侵蚀300 d后,各试件的CPP曲线均出现了“滞后环”,说明各试件内部的钢筋均发生了点蚀破坏,综上可知,随着CMK掺量的增大,CMK水泥砂浆内部钢筋发生点蚀破坏的时间延后。

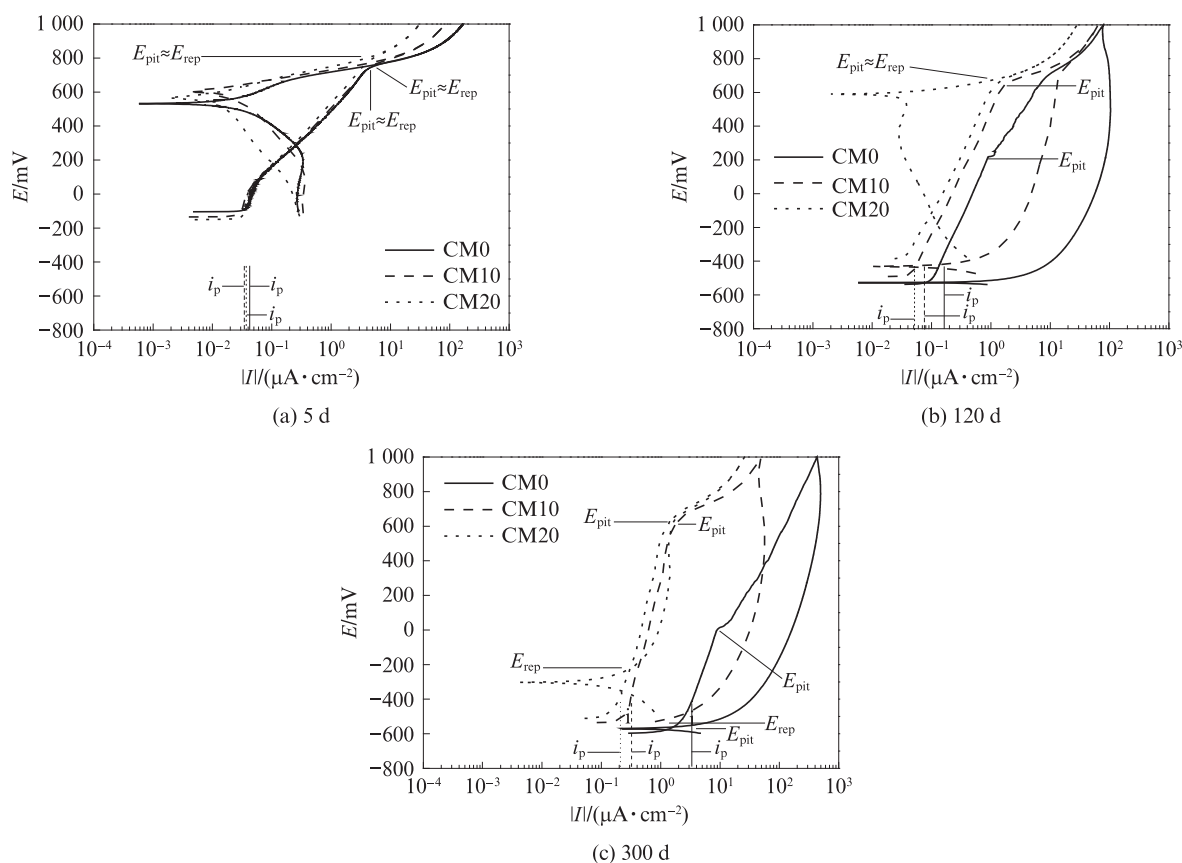


图5 CMK水泥砂浆试件的CPP曲线

Fig. 5 CPP curves of CMK cement mortar specimens

图5中还标明了能够反映钢筋点蚀破坏程度的主要电化学参数(点蚀电位 E_{pit} 、再钝化电位 E_{rep} 及钝化电流密度 i_p)在各试件CPP曲线中的具体位置,其数值见表2。由图5和表2可见:侵蚀5 d后,各试件的 E_{pit} 、 E_{rep} 较接近,且数值较高;侵蚀120 d后,CM20的 E_{pit} 、 E_{rep} 均小幅下降,CM10的 E_{pit} 小幅下降,而其 E_{rep} 大幅下降,CM0的 E_{pit} 和 E_{rep} 均大幅下降;侵蚀300 d

后,CM20的 E_{pit} 小幅下降,而其 E_{rep} 大幅下降,但依然明显高于CM0和CM10;侵蚀120、300 d后,随着CMK掺量的增大,各试件的 i_p 均呈下降趋势。 E_{pit} 越高,钢筋表面钝化膜越稳定,钢筋发生点蚀破坏的机率越低; E_{rep} 越高,钢筋表面再钝化的能力越强; i_p 越低,钢筋的耐点蚀性能越强^[9]。综上可知,随着CMK掺量的增大,CMK水泥砂浆内部钢筋发生点蚀破坏

表2 CMK水泥砂浆试件的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of CMK cement mortar specimens

Specimen	E_{pit}/mV			E_{rep}/mV			$i_p/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$		
	5 d	120 d	300 d	5 d	120 d	300 d	5 d	120 d	300 d
CM0	735.6	217.4	10.8	758.5	-525.3	-562.1	0.043	0.161	3.999
CM10	748.7	646.8	613.6	774.1	-427.0	-535.3	0.035	0.076	0.333
CM20	793.9	659.9	650.3	807.8	683.3	-221.5	0.037	0.051	0.216

的时间延后,且点蚀破坏的程度呈下降趋势。

2.2 氯盐-硫酸盐侵蚀对CMK水泥砂浆内部钢筋表面状态的影响

氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后,CMK水泥砂浆内部钢筋的表面状态见图6。由图6可见:CM0内部钢筋表面布满“雪花状”锈斑;CM10内部钢筋表面锈蚀情况优于CM0,表面密集分布有“点状”蚀坑;而CM20内部钢筋表面仍为光亮的银白色。由此可见,掺入CMK有利于降低氯盐-硫酸盐侵蚀过程中砂浆内部钢筋表面的锈蚀程度,这印证了电化学测试的结果。

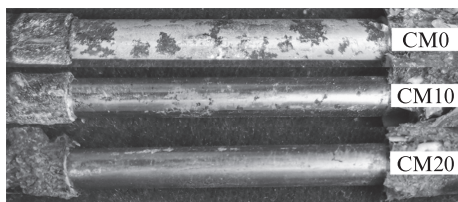


图6 氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后CMK水泥砂浆内部钢筋的表面状态

Fig. 6 Surface states of steels after chloride and sulfate attack for 300 d

2.3 CMK对水泥砂浆内部钢筋耐锈蚀性能影响的机理分析

表3为CMK水泥砂浆的孔结构参数。由表3可见,随着CMK掺量的增大,水泥砂浆的平均孔径、中位孔径和孔隙率减小,比表面积增大,这说明CMK细化了水泥砂浆的孔隙结构。CMK之所以能够提高氯盐-硫酸盐侵蚀过程中水泥砂浆内部钢筋的耐锈蚀性能,正是由于CMK细化了水泥砂浆的孔隙结构,进而增加了 Cl^- 向钢筋表面迁移的难度,降低了 Cl^- 在钢筋表面的累积速率,减小了水泥砂浆中钢筋的锈蚀速率。

2.4 氯盐-硫酸盐侵蚀对CMK水泥砂浆膨胀率、抗折强度的影响

氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后,CMK水泥砂浆的膨

表3 CMK水泥砂浆的孔结构参数
Table 3 Pore structure parameters of CMK cement mortars

Parameter	CM0	CM10	CM20
Average pore diameter/nm	13.50	9.70	8.60
Median pore diameter/nm	21.30	9.47	7.92
Porosity(by volume)/%	12.42	11.48	11.24
Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	17.18	23.63	25.43

胀率和抗折强度比见图7。由图7可见:随着CMK掺量的增大,水泥砂浆的膨胀率呈下降趋势,CM20、CM10的膨胀率约为CM0的9.9%、59.9%;随着CMK掺量的增大,试件抗折强度比呈上升趋势,其中CM20的抗折强度比大于1.0,说明受氯盐-硫酸盐侵蚀后,CM20的抗折强度反而有所增大,而CM10的抗折强度比虽有降低但仍高于CM0。这表明CMK的掺入提高了水泥砂浆抗氯盐-硫酸盐侵蚀性能。

氯盐侵蚀的破坏作用主要体现在引发水泥基材料内部钢筋锈蚀,而氯盐对水泥基材料本身的破坏作用远小于硫酸盐,事实上氯盐甚至有利于降低硫酸盐对水泥基材料的破坏作用^[10],因此在氯盐-硫酸盐环境中,硫酸盐侵蚀是引起水泥基材料自身性能下降的主要原因。相关研究表明,在硫酸盐侵蚀过程中,水泥基材料的抗折强度不是简单的下降,而是先强化后劣化^[11]。主要原因是:在侵蚀前期,水泥的持续水化增密了水泥基材料内部的空间网络,加强了其内部各微观颗粒间的联系;硫酸盐侵蚀的主要侵蚀产物钙矾石由于其“针棒状”的微观形态,在水泥基材料中起到了“微钢筋”作用^[12](钙矾石甚至是硫铝酸盐水泥强度的来源)。在这2种因素的作用下,侵蚀前期水泥基材料的抗折强度有所增加;侵蚀后期,由于钙矾石、石膏等膨胀性侵蚀产物的积累,水泥基材料内部的孔隙已不足以容纳持续增加的膨胀性侵蚀产

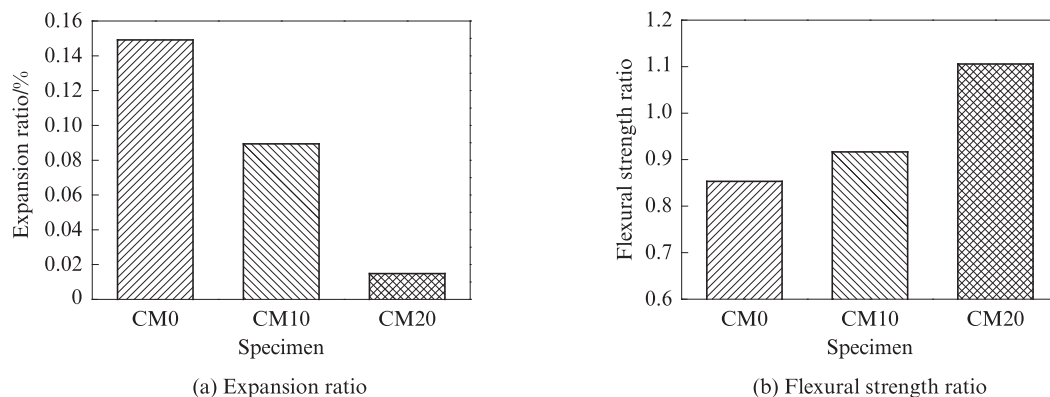


图7 氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后CMK水泥砂浆膨胀率和抗折强度比

Fig. 7 Expansion ratio and flexural strength ratio of CMK cement mortars after chloride and sulfate attack after 300 d

物,水泥基材料开始出现微观、宏观裂缝,导致水泥基材料的抗折强度下降.因此,在氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后,CM0和CM10已经处于抗折强度劣化阶段,而CM20尚处于抗折强度强化阶段.

2.5 氯盐-硫酸盐侵蚀对CMK水泥砂浆表面状态的影响

氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后,CMK水泥砂浆的表面状态见图8.由图8可见:CM0表面出现了大量裂缝;CM10表面同样出现了裂缝,但数量明显少于CM0;CM20表面依然保持完好,无明显的裂纹出现.这表明掺入CMK有利于降低氯盐-硫酸盐侵蚀对水泥砂浆的破坏作用.

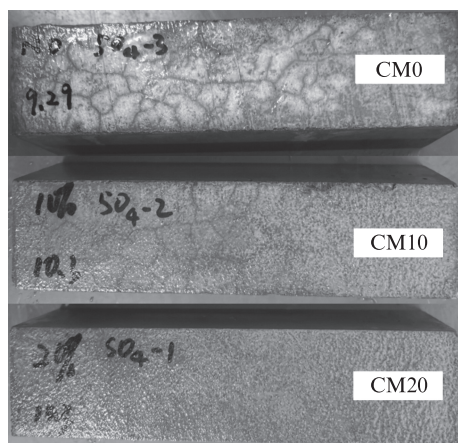


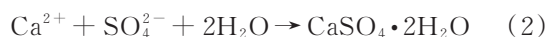
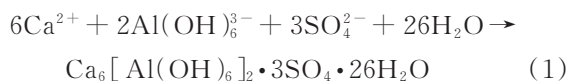
图8 氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后CMK水泥砂浆的表面状态

Fig. 8 Surface states of CMK cement mortars after chloride and sulfate attack for 300 d

2.6 CMK对水泥砂浆抗氯盐-硫酸盐侵蚀的机理分析

氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后,CMK水泥净浆的XRD图谱见图9.由图9可见:受氯盐-硫酸盐侵蚀后,水泥净浆中的主要侵蚀产物有3种,分别为钙矾石、石膏和Friedel's盐;由侵蚀产物的衍射峰强可知,CM0净浆中钙矾石和石膏含量均最高;CM10净浆中钙矾石和石膏含量均低于CM0,而CM20中钙矾石和石膏含量最少.

在含硫酸盐的侵蚀溶液中, SO_4^{2-} 会与水泥净浆中的物质发生反应:



上式中, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 为钙矾石, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为石膏, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 的来源为水泥中的硅酸三钙(C_3A), Ca^{2+} 的来源为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[12].任何

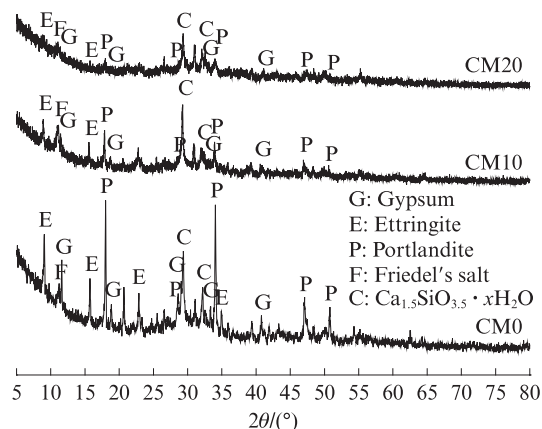


图9 氯盐-硫酸盐侵蚀300 d后CMK水泥净浆的XRD图谱

Fig. 9 XRD patterns of CMK cement pastes after chloride and sulfate attack for 300 d

反应物的减少都会抑制反应的进行,由此可分析CMK能够抑制侵蚀过程中钙矾石、石膏生成的主要原因是:(1)CMK替代部分水泥,减少了水泥石中 C_3A 的含量;(2)CMK较高的火山灰活性消耗了水泥石中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;(3)CMK细化了砂浆的孔隙结构,增加了 SO_4^{2-} 向砂浆内部迁移的难度,减少了砂浆中 SO_4^{2-} 的含量.

3 结论

(1)在氯盐-硫酸盐侵蚀下,与未掺加煤系偏高岭土(CMK)水泥砂浆中的钢筋相比,CMK水泥砂浆中钢筋的腐蚀电位较高、电荷转移电阻较大以及耐点蚀性能增强.CMK水泥砂浆保护层能够降低其内部钢筋的锈蚀速率和锈蚀程度,推迟钢筋发生点蚀破坏的时间,提高钢筋耐锈蚀性能.

(2)在氯盐-硫酸盐侵蚀下,与未掺加CMK的水泥砂浆相比,CMK水泥砂浆的膨胀率较小,抗折强度折损较少.

(3)CMK能够细化水泥砂浆的孔隙结构,抑制水泥净浆在氯盐-硫酸盐侵蚀过程中钙矾石、石膏等侵蚀产物的生成.

参考文献:

- [1] 金祖权. 西部地区严酷环境下混凝土的耐久性与寿命预测[D]. 南京:东南大学, 2006.
JIN Zuquan. Durability and service life prediction of concrete exposed to harsh environment in west of China[D]. Nanjing: Southeast University, 2006. (in Chinese)
- [2] 喻宣瑞, 姚国文, 钟浩, 等. 交变荷载和氯盐环境耦合作用下钢绞线的腐蚀特征及力学性能[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(6): 1315-1321.

- YU Xuanrui, YAO Guowen, ZHONG Hao, et al. Corrosion characteristics and mechanical properties of steel strands under coupling effect of alternating load and chloride salt environment[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(6):1315-1321. (in Chinese)
- [3] 刘赞群, 裴敏, 张丰燕, 等. 半浸泡在 Na_2SO_4 溶液中水泥净浆不同部位化学侵蚀产物对比[J]. *建筑材料学报*, 2020, 23(3): 485-492.
- LIU Zanqun, PEI Min, ZHANG Fengyan, et al. Comparison of chemical attack products in different zones of cement paste partially immersed in Na_2SO_4 solution[J]. *Journal of Building Materials*, 2020, 23(3):485-492. (in Chinese)
- [4] LIU Y Y, LEI S M, LIN M, et al. Assessment of pozzolanic activity of calcined coal-series kaolin[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143:159-167.
- [5] WANG L H, LI X Y, YIN C, et al. Effects of coal-bearing metakaolin on the compressive strength and permeability of cemented silty soil and mechanisms[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 186:174-181.
- [6] 路承功. 西部严酷环境下钢筋砼耐久性试验研究及寿命预测[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.
- LU Chenggong. Durability test and life prediction of reinforced concrete in the harsh environment of western China[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018. (in Chinese)
- [7] PECH-CANUL M A, CASTRO P. Corrosion measurement of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(3): 491-498.
- [8] PALANISWAMY N, VEDALAKSHMI R. Analysis of the electrochemical phenomenon at the rebar-concrete interface using the electrochemical impedance spectroscopic technique [J]. *Magazine of Concrete Research*, 2010, 62(3):177-189.
- [9] SAREMI M, MAHALLATI E. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution[J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32(12):1915-1921.
- [10] SOTIRIADIS K, NIKOLOPOULOU E, TSIVILIS S. Sulfate resistance of limestone cement concrete exposed to combined chloride and sulfate environment at low temperature[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(8):903-910.
- [11] GONZALEZ M A, IRASSAR E F. Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C_3A Portland cement[J]. *Cement and Concrete Research*, 1998, 28(11):1655-1667.
- [12] 牛全林, 张勇. 矿物质混合材对水泥砂浆抗硫酸盐腐蚀的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(1):114-117.
- NIU Quanlin, ZHANG Yong. Effect of mineral admixtures on sulfate attack of cement mortars [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(1):114-117. (in Chinese)