

水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀的研究进展

吴 萌¹, 张云升², 刘志勇³, 余 伟³, 睦世玉⁴

(1. 安徽理工大学土木建筑学院, 安徽 淮南 232001; 2. 兰州理工大学土木工程学院, 兰州 730050;
3. 东南大学材料科学与工程学院, 南京 211189; 4. 青岛理工大学土木工程学院, 山东 青岛 266033)

摘 要: 水泥基材料碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(TSA 侵蚀)在我国西部交通与水利工程中屡屡发生, 且 TSA 侵蚀较传统钙矾石型及石膏型硫酸盐侵蚀相比具有更大的危害性与更强的隐蔽性。本工作综述了碳硫硅钙石的物理与化学特性并系统总结了其微观表征分析方法, 同时对碳硫硅钙石不同形成机理与 TSA 侵蚀破坏影响因素进行了全面分析和归纳。在此基础上, 对 TSA 侵蚀破坏预防与抑制措施研究进展进行了介绍。最后, 探讨了 TSA 侵蚀未来研究需要注意的重要问题。

关键词: 水泥基材料; 碳硫硅钙石; 钙矾石; 硫酸盐; 石灰石粉

中图分类号: TU528.01 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)08-2270-14

网络出版时间: 2022-07-04



Research Progress on Thaumasite Form of Sulfate Attack in Cement-Based Materials

WU Meng¹, ZHANG Yunsheng², LIU Zhiyong³, SHE Wei³, SUI Shiyu⁴

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China;
2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 4. School of Civil Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong, China)

Abstract: Thaumasite form of sulfate attack (TSA) in cement-based materials frequently occurs from transportation and hydraulic engineering in western China. The damage and concealment from TSA in cement-based materials are greater than those of conventional ettringite type and gypsum type sulfate attack. In this review, the physical and chemical properties of thaumasite were summarized, and the methods for characterizing thaumasite were also represented. Meanwhile, the different mechanisms of thaumasite formation and affecting factors of TSA were analyzed. The prevention and suppression measures of TSA were introduced. In addition, some aspects for future studies on TSA were also discussed.

Keywords: cement-based materials; thaumasite; ettringite; sulfate; limestone powder

碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀(TSA 侵蚀)是一类较为特殊的硫酸盐侵蚀, 其最显著的特征是在侵蚀过程中由于碳硫硅钙石的不断形成, 导致水泥基材料硬化浆体中 C-(A)-S-H 凝胶遭到破坏, 将水泥基材料逐渐转变为灰白色无胶凝性能的泥状或糊状物质, 从而导致混凝土等材料的力学性能急剧降低甚

至完全失去承载能力^[1]。与常见的钙矾石型与石膏型硫酸盐侵蚀破坏不同的是, TSA 侵蚀破坏过程中水泥基材料的体积膨胀并不明显, 甚至表现形貌不会出现明显的膨胀裂缝, 因此具有极强的隐蔽性且危害性显著增加。从文献资料来看, 水泥基材料的 TSA 侵蚀破坏最早案例可以追溯至 1965 年的美国,

收稿日期: 2021-11-09。 修订日期: 2021-12-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A20150, 51878153, 52078125); 甘肃省科技重大专项计划(21ZD3GA002); 国家重点研发计划(2019YFC19044900); 安徽理工大学引进人才科研启动基金(13210699); 安徽省高等学校自然科学研究重点项目(KJ2021A0462)。

第一作者: 吴 萌(1988—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 张云升(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-09. Revised date: 2021-12-14.

First author: WU Meng (1988—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: wumengseu@qq.com

Correspondent author: ZHANG Yunsheng (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangys279@163.com

但在当时并未引起学术界的注意, 仅被当做个例看待^[2]。直至 1998 年, 英国格洛斯特郡的多座高速公路桥的混凝土基础被确认发生了严重的 TSA 侵蚀破坏才引起了学术界的足够重视, 随后在其他国家和地区也相继确认发生了多起水泥基材料 TSA 侵蚀破坏, 自从之后各国学者对 TSA 侵蚀相关研究逐渐展开^[3-6]。在我国, 马保国等于 2003 年在甘肃省兰州市八盘山水电站发现廊道排水沟附近的混凝土区域发生了 TSA 侵蚀破坏, 随后研究人员又在新疆、湖北、四川等地证实多起水泥基材料 TSA 侵蚀破坏工程案例^[7-10]。

近些年, 在我国“西部大开发”与“一带一路”发展战略的深入推动下, 西部地区的工程建设特别是基础设施建设不断加快和完善。然而, 我国西部地区存在广大的盐湖盐渍土地区含有大量的硫酸钠、硫酸钾、硫酸镁等硫酸盐, 同时部分地区的地下水中硫酸根含量也较高。同时为了改善水泥的流变性能与后期力学强度并同时降低碳排放及经济成本, 我国普通硅酸盐水泥甚至硅酸盐水泥在生产过程中往往会加入少量石灰石粉作为水泥混合材, 这些都为 TSA 侵蚀提供了环境条件。近五年来, 我国西部隧道与桥梁工程中的混凝土结构屡屡被证实发生了 TSA 侵蚀破坏并造成了较为严重的工程事故和经济损失, 这需要工程与科研人员全面了解并高度重视水泥基材料 TSA 侵蚀破坏^[11-12]。

基于国内外已有研究, 对碳硫硅钙石的物理化学特性、表征分析方法、形成机理进行了归纳和评述, 并分析和总结了 TSA 侵蚀破坏的影响因素和预防及抑制措施。在此基础上, 对目前研究中尚未解决的问题及未来发展方向进行了探讨。希望通过本文进一步推动我国西部地区严酷环境下水泥基材料耐久性研究并为 TSA 侵蚀研究提供新的思路。

1 碳硫硅钙石的特性与表征

1.1 碳硫硅钙石的物理化学特性

碳硫硅钙石化学分子式为 $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{12}$, 也可写作为 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, 自然界中的碳硫硅钙石作为一种稀少矿物常与其它矿物共生, 最早于 1878 年在瑞典沃雷斯塔的别拉克地区的矿山硫化物矿床中被发现, 此后又接连在美国、前苏联、保加利亚、挪威等国家发现此矿物^[13]。在我国, 1979 年湖北省黄石市阳新县的地质普查找矿过程中首次发现了碳硫硅钙石矿物(当时称为硅灰石膏)。随后我国矿产与地质科研工作者又在江苏

溧阳小梅岭地区和河北符山、固镇和坡山地区的矿山中陆续发现了碳硫硅钙石矿物^[13-15]。天然的碳硫硅钙石矿物其一般呈透明或半透明针棒状及纤维状六方晶体, Mohs 硬度为 3.5, 密度为 1.9 g/cm^3 , 寻常光和非常光折射率分别为 1.51 和 1.47, 遇酸性溶液可发生分解并生成 CO_2 气体^[15-16]。

可知碳硫硅钙石晶体属于六方晶系, 空间群为 $P6_3$, 基本结构单元为 $\{\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{4+}$, 其晶体结构中的 Si^{4+} 与 OH^- 以六配位价键形式结合形成正八面体结构 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 。从碳硫硅钙石的晶体结构来看, 6 个羟基与 Si^{4+} 组成 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 并与 Ca^{2+} 结合平衡电荷, 同时结合水分子与 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 及 Ca^{2+} 相连组成基本结构单元, 而 SO_4^{2-} (正四面体状) 和 CO_3^{2-} (正三角形状) 排列在 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 之间^[17-18]。值得注意的是, 碳硫硅钙石的晶体结构与钙矾石 $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot [(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}\}$ 的晶体结构较为接近, 二者的主要区别在于以下 2 点: 首先, 碳硫硅钙石的晶胞结构中以 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 为核心基团, 而钙矾石晶体结构中以正八面体 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 为核心基团; 其次, 碳硫硅钙石中存在 CO_3^{2-} 并在晶胞结构中通过氢键与结合水分子相连, 并与晶胞结构中的 Ca^{2+} 结合平衡电荷, 而钙矾石中不存在 CO_3^{2-} ^[18]。此外, 由文献资料可知, 尽管二者晶胞结构中 a 和 b 轴长度几乎一致, 但碳硫硅钙石晶胞结构中 c 轴尺寸仅为钙矾石的 48%^[18-19]。因此, 碳硫硅钙石晶胞体积仅约为钙矾石的一半。由于二者晶胞结构在 c 轴方向存在区别, 同时碳硫硅钙石结构中结合水分子数量减少且氢键结构也不相同, 碳硫硅钙石较钙矾石具有更高的弹性模量^[19]。根据文献资料, 碳硫硅钙石的 Young's 弹性模量实验值和计算值分别为 38.6 GPa 和 46.1 GPa, 而钙矾石的 Young's 弹性模量实验值和计算值仅为 25.0 GPa 和 27.2 GPa^[19-20]。

从化学稳定性来看, 碳硫硅钙石具有较好的抗碳化性能, 在温度 20°C , 相对湿度 70%, CO_2 气体浓度 20% 条件下, 碳化 10 h 后碳硫硅钙石未有明显变化, 而钙矾石在碳化 3 h 即几乎完全分解为碳酸钙及石膏物相^[21]。此外, 碳硫硅钙石在 Na_2CO_3 和 NaCl 溶液中的稳定性要高于钙矾石^[21]。从热稳定性来看, 人工合成的碳硫硅钙石在 50°C 条件下可以稳定存在, 在 70°C 条件下加热 10 h 也仅有部分碳硫硅钙石分解, 在 90°C 条件下加热 5 h 后才完全分解为碳酸钙及无定形物相^[21-22]。对于天然的碳硫硅钙石矿物, 从原位 XRD 试验结果来看, 在

100 °C 条件下仍可稳定存在, 直到 120 °C 才完全发生分解; 从热重曲线(氩气氛围)结果进行分析, 天然碳硫硅钙石的第 1 个质量损失峰峰值约在 157 °C^[23]。对于钙矾石, 其在 65~70 °C 条件下进行加热数小时, 即可完全发生分解^[21, 24–25]。因此, 碳硫硅钙石的热稳定性要优于钙矾石, 这和其独有的硅氧正八面体晶胞结构及内部氢键强度有关^[26]。

1.2 碳硫硅钙石的鉴别与表征分析

尽管碳硫硅钙石结晶良好, 但由于钙矾石与碳硫硅钙石晶胞结构较为相似, 且 TSA 侵蚀过程中二者均会形成, 给碳硫硅钙石的鉴别特别是 XRD 测试结果分析带来了困难。从钙矾石和碳硫硅钙石的标准 XRD 数据卡片(PDF#041–1451 和 PDF#074–3266)及人工合成的二者晶体采集的 XRD 数据来看, 钙矾石和碳硫硅钙石的衍射谱比较相似甚至部分衍射峰几乎重合, 特别是二者位于 9° 和 16° (2 θ) 的前 2 个特征衍射峰^[27]。研究发现, 水泥基材料发生 TSA 破坏后的侵蚀产物 XRD 谱往往在 9° 和 16° 附近存在重叠的衍射峰, 难以进行物相的鉴别^[28–29]。这是由于钙矾石和碳硫硅钙石的第三特征衍射峰分别位于 22.9° 和 23.5° (d 值分别为 3.87 Å 和 3.79 Å), 区别较为显著^[30]。此外, 钙矾石和碳硫硅钙石分别位于 18.9° 和 19.4° 的特征衍射峰(d 值分别为

4.69 Å 和 4.57 Å) 也存在一定区别。因此, 可通过 XRD 谱中 23° 和 19° 附近的特征衍射峰对二者进行区分。

利用扫描电子显微镜(SEM)对碳硫硅钙石晶体进行观察可以发现, 碳硫硅钙石晶体呈纤细杆棒状或柱状晶体, 可通过 X 射线能谱分析(EDS)判断其化学组成进行鉴别^[31–33]。由图 1 和图 2 可知, 钙矾石和碳硫硅钙石在 SEM 观测中均呈现杆棒状或柱状外形, 但碳硫硅钙石的形貌往往更加纤细, 即具有更大的长径比。此前研究中发现碳硫硅钙石和钙矾石及石膏往往泥基材料硬化浆体中的孔洞或裂缝中共同形成, 也有研究指出碳硫硅钙石易夹杂在 C-S-H 凝胶中形成^[33–34]。总之, 水泥基材料遭硫酸盐侵蚀后, 侵蚀产物的组成较为复杂且无固定的生成位点, 通过 SEM 观测并结合能谱分析对碳硫硅钙石直接进行鉴别仍存在一定困难。

由于碳硫硅钙石中存在独特的六配位正八面体结构的 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$, 可采用红外光谱或拉曼光谱通过其分子振动特征信号进行鉴别。大量研究已表明, 由于六配位 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 单元的存在, 在红外光谱 500 cm^{-1} 附近会出现弯曲振动, 可判定碳硫硅钙石的形成^[18, 27, 35]。也有研究指出, $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 单元可导致红外光谱在 750 cm^{-1} 附近会出现对称收缩振动^[18, 27]。然而, 与 500 cm^{-1} 处的特征峰相比, 碳硫

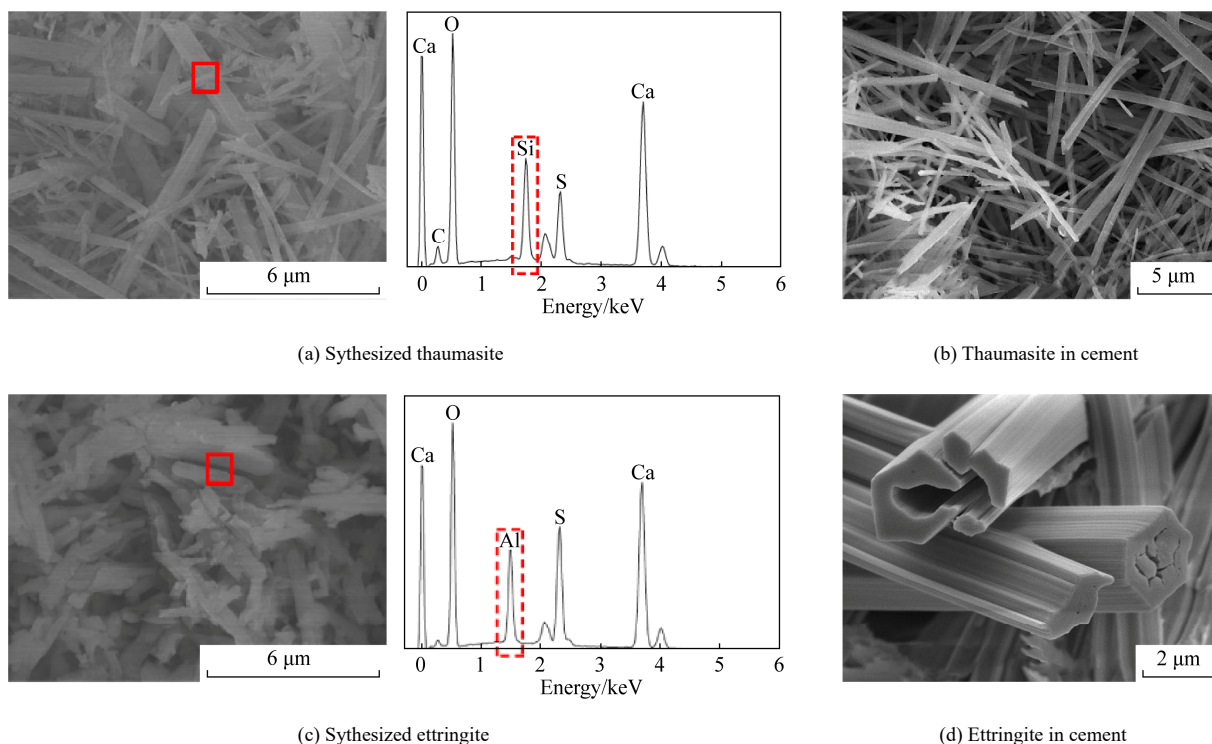
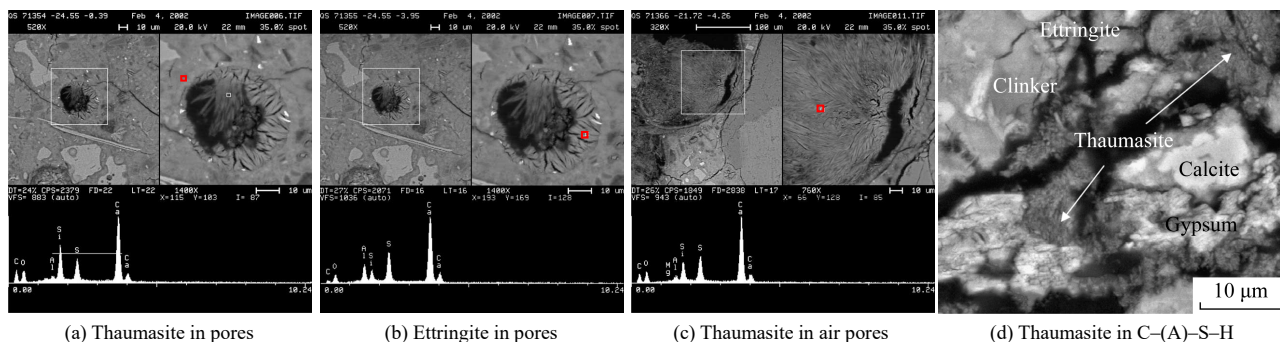


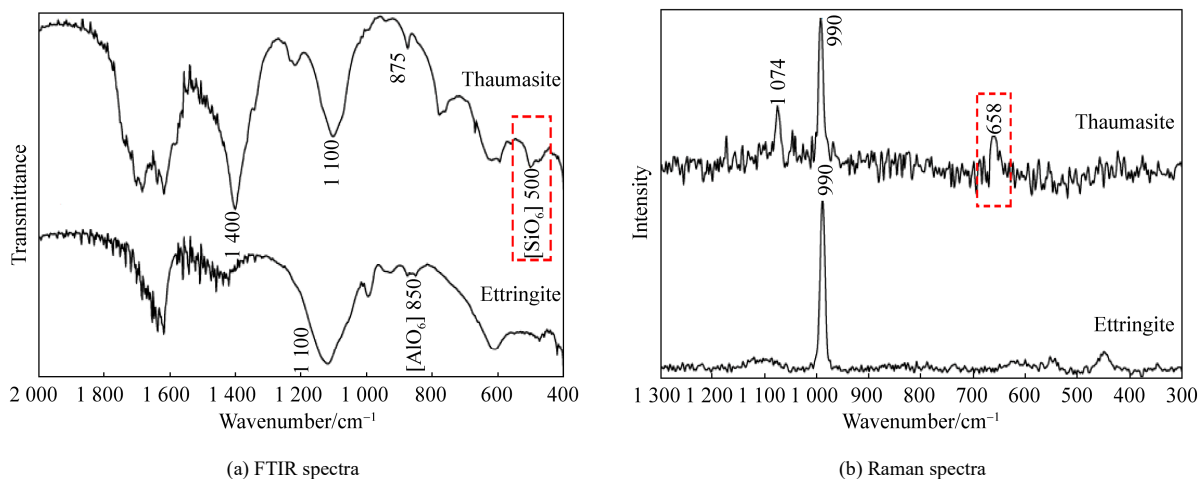
图 1 碳硫硅钙石与钙矾石的扫描电镜二次电子图像^[31–32]
Fig. 1 Secondary electron images of thaumasite and ettringite via SEM^[31–32]

图 2 TSA 侵蚀形成的碳硫硅钙石与钙矾石扫描电镜背散射电子图像^[33-34]Fig. 2 Back scattered electron images of thaumasite and ettringite in TSA corrosion^[33-34]

硅钙石在 750 cm^{-1} 处的特征峰强度往往相对较弱, 不易被察觉, 特别是当碳硫硅钙石形成数量较低时^[30]。在红外光谱中, 碳硫硅钙石中的硫酸根会在 670 cm^{-1} 和 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近产生对称收缩和反对称收缩振动。需要注意的是, 石膏中的硫酸根也会在红外光谱的 670 cm^{-1} 处产生收缩振动, 而水泥基材料硫酸盐侵蚀产物中又往往包含石膏物相, 因此不能以 670 cm^{-1} 的收缩振动峰判定碳硫硅钙石的形成^[30, 36]。此外, 碳硫硅钙石中的碳酸根会在红外光谱的 875 cm^{-1} 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处产生弯曲振动和反对称收缩振动^[18, 27, 31]。

对于拉曼光谱, 碳硫硅钙石中的六配位 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 单元特征峰位于 658 cm^{-1} 处, 如图 3 所示, 可用于鉴别硫酸硅钙石的形成^[31, 37-40]。碳硫硅钙石中的硫

酸根和碳酸根的特征峰分别在 990 cm^{-1} 和 $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 附近, 同时碳硫硅钙石在 417 cm^{-1} 、 453 cm^{-1} 和 479 cm^{-1} 处还存在 3 个峰强较弱的特征峰^[37-40]。通过调研已有文献可发现^[39-40], 当水泥基材料发生 TSA 破坏后, 其形成的碳硫硅钙石在 658 cm^{-1} 、 990 cm^{-1} 和 $1\,075\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰较为明显, 而在 417 cm^{-1} 、 453 cm^{-1} 和 479 cm^{-1} 处的特征峰峰强微弱难以进行区分。利用 Raman 光谱成像方法可进一步在多相复合体系中区分碳硫硅钙石、钙矾石和石膏并给出相应的位置信息, 这对水泥基材料侵蚀产物的表征与分析具有重要意义^[38, 41]。此外, 有研究指出, 六配位 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 单元在 658 cm^{-1} 处的特征峰峰强要大于其在红外光谱 500 cm^{-1} 处的特征峰峰强, 因此更有利于鉴别碳硫硅钙石的形成^[31]。

图 3 人工合成的碳硫硅钙石和钙矾石的 FTIR 光谱与 Raman 光谱^[31]Fig. 3 FTIR and Raman spectra of artificially synthesized thaumasite and ettringite^[31]

由于碳硫硅钙石在较低温度下加热即会失水分解, 因此其在热重(TG)曲线中的质量损失范围与钙矾石及石膏受热分解曲线有较多的重合。从热重微分曲线(DTG)进行分析, 其主要质量损失峰峰值在

$130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近, 略大于钙矾石的质量损失峰峰值^[42]。尤其是, 碳硫硅钙石高温加热过程中会生成 CO_2 , 在 $600\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还会出现 1 个微弱的质量损失峰, 这有别于钙矾石及石膏物相^[23, 42]。由于水泥基材料硫

酸盐侵蚀产物的热重曲线在 100~200 °C 范围内可能对应于碳硫硅钙石、钙矾石、石膏及 C-S-H 凝胶等诸多物相受热失水,且发生 TSA 破坏的水泥基材料中往往含有部分石灰石粉(600~800 °C 质量损失),因此采用热重分析技术难以直接证明碳硫硅钙石的存在。采用固体核磁共振(Solid State NMR)分析技术可知,由于碳硫硅钙石中存在六配位的 Si^{4+} ,其在 ^{29}Si 的核磁谱的化学位移-180 附近出现明显的共振吸收峰^[43]。因此,采用固体核磁分析方法也可有效鉴别碳硫硅钙石的形成。

为了研究 TSA 侵蚀破坏机理,需要对侵蚀产物中的碳硫硅钙石进行定量或半定量分析。研究中发现采用 Rietveld 方法对硫酸盐侵蚀产物的 XRD 谱进行定量分析可较为准确的得到碳硫硅钙石的含量^[44-46]。利用该方法发现对于发生 TSA 破坏的水泥基材料,其侵蚀产物中碳硫硅钙石含量一般在 10%~20%^[30, 47-50]。采用交叉极化魔角旋转技术(CP-MAS)测试硫酸盐侵蚀产物 NMR 谱并得到 ^1H 和 ^{29}Si 谱的交叉极化时间和旋转坐标系下的弛豫时间,通过计算可获得碳硫硅钙石含量,甚至在较低顺磁性物质条件下可分析胶凝系统中极低含量的碳硫硅钙石(0.2%~0.5%)^[51]。宋远明等采用化学定量分析方法,利用氯化钡和氯化钙溶液处理待测样品后成功分离出碳硫硅钙石,进而准确测定碳硫硅钙石含量^[52]。此外,利用样品 XRD 谱中各物相特征衍射峰衍射强度,也可对侵蚀产物中碳硫硅钙石等侵蚀产物相对含量进行半定量分析^[53]。

2 碳硫硅钙石的形成机理与侵蚀破坏影响因素

2.1 碳硫硅钙石的形成机理

2.1.1 直接反应机理 综合目前已有研究成果,碳硫硅钙石的形成机理主要包括以下 3 种:直接反应机理、钙矾石转变机理(Woodfordite 机理)及钙矾石成核机理(异质成核机理)^[46, 54]。

直接反应机理是指在合适的环境条件下(低温、水分、pH 值等),水泥基材料硬化浆体孔隙液中的钙离子、硫酸根离子、碳酸根离子与 C-S-H 凝胶直接发生化学反应生成碳硫硅钙石。需要注意的是,参与反应的碳酸根一般来源于水泥基材料中的碳酸钙(石灰石粉、白云石粉等),而碳酸钙的溶解度极低,因此该反应的化学反应速率非常缓慢。但只要在合适的条件下提供充足的碳酸根和硫酸根,通过

直接反应机理就会不断消耗硬化浆体中的 C-S-H 凝胶并导致碳硫硅钙石在水泥基材料中形成并累积。

国内外学者采用 Struble 法将设定好摩尔浓度的蔗糖、硅酸钠、硫酸钠、碳酸钠及氢氧化钙溶液进行搅拌混合并在低温环境下(5 °C)长期反应,人工合成了碳硫硅钙石^[43, 45, 55]。同时发现,初始溶液钙硅比对碳硫硅钙石的形成起主导作用,可通过提高溶液钙硅比加速碳硫硅钙石的形成^[55]。在反应过程中,钙离子含量对碳硫硅钙石的形成有显著影响,不仅促进了碳硫硅钙石中 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 正八面体结构的形成,还提高了正八面体结构的稳定性^[56]。试验研究表明:采用 C_3S 制备的砂浆试件在硫酸钠溶液中浸泡约 40 周后发现碳硫硅钙石形成,而采用 C_3S 和 C_2S 复合制备的净浆试件在硫酸镁溶液中浸泡 6 个月及 12 个月后的侵蚀产物中也有碳硫硅钙形成^[57-58]。对于直接反应机理,热力学计算表明在 0~25 °C 范围内该反应吉布斯自由能均小于零,可自发进行^[59]。

2.1.2 钙矾石转变机理 钙矾石转变机理也称之为间接反应机理,是指在反应过程中来源于 C-S-H 凝胶的 Si^{4+} 通过极化作用逐渐取代钙矾石中 $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ 八面体结构中的 Al^{3+} ,同时 CO_3^{2-} 的存在导致晶胞结构中的电荷扭曲偏离原位并最终形成 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 八面体结构^[54]。反应过程中 2 个 CO_3^{2-} 取代钙矾石晶体结构中的 2 个 H_2O 和 1 个 SO_4^{2-} ,通过形成钙矾石和碳硫硅钙石固溶体(硅钙矾石)的形式逐步转化为碳硫硅钙石。通过降低环境温度可降低晶体结构中的原子和分子的振动,从而加速钙矾石转变过程^[54]。

已有研究通过钙矾石转变机理成功合成了碳硫硅钙石,并发现在钙硅比一定的条件下,硫铝比的提高有利于碳硫硅钙石的形成,且钙矾石的存在可加速碳硫硅钙石的形成,甚至钙矾石转变机理比直接反应机理更容易发生^[60-61]。部分研究认为,活性铝相(C_3A 或玻璃态铝相)及钙矾石的存在是碳硫硅钙石形成的先决条件,且胶凝体系中形成了碳硫硅钙石-钙矾石固溶体;当胶凝体系中不存在活性铝相时,碳硫硅钙石的形成是极为困难和缓慢的^[34, 61]。近些年研究则指出,钙矾石形成速率要远大于碳硫硅钙石,早期通过 C_3A 水化形成的钙矾石对碳硫硅钙石的形成主要起到了催化和促进作用,但并非先决条件^[58, 62-63]。此外通过合成碳硫硅钙石,发现存在两种不同晶格尺寸及微观形貌的固溶体,分别为钙矾石型固溶体与碳硫硅钙石型固溶体^[64]。罗瑶凌

等研究发现, TSA 破坏过程中早期形成的碳硫硅钙石以钙矾石转变机理为主, 而后期形成的碳硫硅钙石以直接反应机理为主^[40]。如图 4 所示, 石灰石粉水泥在低温环境下硫酸盐侵蚀热力学演变模型证明钙矾石先于碳硫硅钙石形成, 且碳硫硅钙石主要在硫酸盐侵蚀的中后期形成^[34, 65]。从热力学角度进行分析, 同等温度条件下间接反应机理与直接反应机理相比具有更小的 Gibbs 自由能, 这说明间接反应机理更容易发生^[59]。

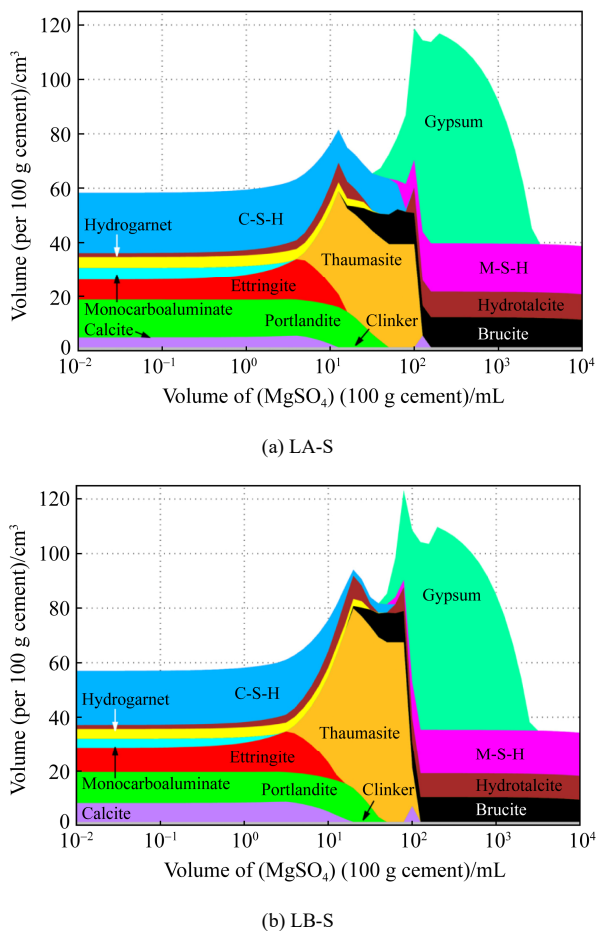


图 4 石灰石粉水泥在 5 °C 硫酸镁溶液侵蚀过程中物相体积演变热力学模型^[65]

Fig. 4 Evolution of phase volumes in thermodynamic model based on limestone powder cement exposure to magnesium sulfate solution at 5 °C^[65]

2.1.3 钙矾石成核机理 钙矾石成核机理与钙矾石转变机理有一定的类似, 均确认了已形成的钙矾石晶体在碳硫硅钙石形成过程中的重要作用, 但钙矾石成核机理认为碳硫硅钙石的形成是以钙矾石为晶核并在其表面沿 c 轴方向外延生长形成。有学者通过 SEM 和 TEM 观测到了钙矾石和碳硫硅钙石针状晶体的共生现象, 并认为钙矾石的存在是碳硫硅

钙石形成的必要条件^[46]。但也有研究通过合成碳硫硅钙石为碳硫硅钙石的形成提供晶核, 发现碳硫硅钙石作为异质晶核对碳硫硅钙石的形成并无显著促进作用, 并进一步推测碳硫硅钙石可能以同质晶体外延生长形成, 但不能以类似微结构晶体为模型进行异质成核生长形成^[64]。

在硫酸盐侵蚀过程中, 直接反应机理和间接转变机理共同控制了水泥基材料中碳硫硅钙石的形成, 且硬化浆体微结构中已形成的钙矾石可加速碳硫硅钙石的生成并最终导致 TSA 破坏。

2.2 TSA 破坏影响因素

2.2.1 温度 碳硫硅钙石的形成在较低温度条件下(0~15 °C)易于进行, 且随着环境温度降低, 其生成速率明显加速。根据 Kleber 原理可知, 较低的温度有利于 Si^{4+} 配位数增加并进一步形成 $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ 八面体结构, 同时低温条件有助于钙盐的溶解度增加且降低了碳硫硅钙石溶解度^[54, 66]。热力学分析也表明低温环境更有利于碳硫硅钙石的形成并提高了其化学稳定性^[34, 59]。因此, 低温环境大大增加了 TSA 破坏发生的可能性。在常温环境(20~25 °C)下, 水泥基材料的硫酸盐侵蚀类型主要是钙矾石及石膏型硫酸盐侵蚀。此外, 研究发现当环境温度进一步降低至 -5 °C 时, 浸泡在硫酸盐溶液中的水泥基材料破坏原因主要是盐冻剥蚀破坏^[67]。

但低温环境并非碳硫硅钙石形成的必要条件。研究中在 25 °C 条件下通过 struble 法经过长期反应人工合成了碳硫硅钙石, 同时水泥基材料 20 °C 条件下在硫酸盐环境中长期侵蚀后也检测到有碳硫硅钙石的形成^[66, 68-70]。从一些工程案例中也可发现, 对于较为温暖地区与半干旱地区的混凝土, 在硫酸盐长期侵蚀后也发生了 TSA 破坏^[71-72]。

2.2.2 硫酸盐种类 自然界中常见的可溶性硫酸盐主要有硫酸钠、硫酸镁、硫酸铝等。一般认为低温环境下, 硫酸镁对水泥基材料的 TSA 侵蚀破坏较硫酸钠等硫酸盐更为严重, 这主要是由于镁离子和硫酸根离子的双重侵蚀作用, 镁离子的存在促进了碳硫硅钙石形成^[29-30, 40, 52]。即使是采用较低浓度的硫酸镁或硫酸钠溶液, 在长期侵蚀后同样会导致试件发生 TSA 破坏^[34, 46, 50, 73]。当采用相同质量分数的硫酸镁、硫酸钠及硫酸铝溶液时, 试件表面侵蚀产物中碳硫硅钙石含量从高到低排序分别是硫酸镁、硫酸铝、硫酸钠^[52]。有研究指出, 在硫酸钠溶液中, 侵蚀产物以碳硫硅钙石和钙矾石为主并最终导致 TSA 破坏发生, 此时碳硫硅钙石的形成更倾向于直

接反应机理：在硫酸镁溶液中，侵蚀产物以石膏和碳硫硅钙石为主，且石膏含量远高于其它侵蚀产物，试件因二者共同作用而最终破坏，此时碳硫硅钙石的形成可能以间接转变机理为主^[30]。如图 5 所示，在硫酸镁溶液侵蚀过程中，硬化浆体在不断的冲刷过滤作用下脱钙致使微结构 pH 值缓慢降低，而随着碳硫硅钙石的不断形成，C-(A)-S-H 凝胶尤其是低密度凝胶的纳米力学性能急剧降低，甚至侵蚀后期当微结构 pH 值过低时碳硫硅钙石和钙矾石发生分解^[29, 65]。因此，硫酸盐种类对侵蚀产物的组成和数量有明显影响。

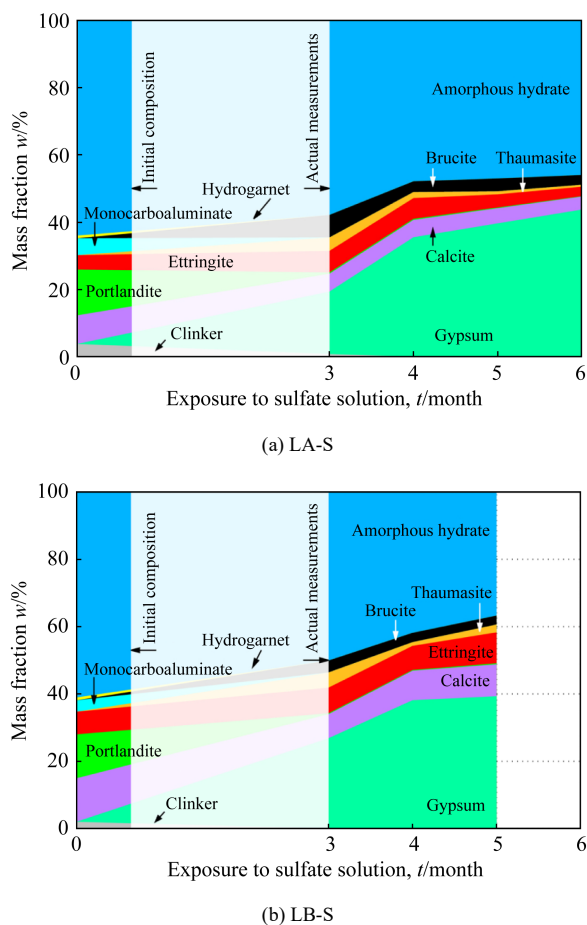


图 5 基于 QXRD-Rietveld 石灰石粉水泥在 5 °C 硫酸镁溶液侵蚀过程中物相含量演变过程^[65]

Fig. 5 Evolution of phase contents of limestone powder cement exposure to magnesium sulfate solution at 5 °C based on QXRD-rietveld^[65]

当采用脉冲电场加速水泥基材料 TSA 侵蚀过程时，采用阴极硫酸钠溶液-阳极硫酸镁溶液可大大加速 TSA 破坏，其侵蚀速率分别是传统硫酸钠和硫酸镁溶液全浸泡的 4 倍和 6 倍^[39, 74]。但当电场阳极采用氯化镁溶液时，氯离子的存在明显延缓了碳

硫硅钙石的生成，此时主要侵蚀产物为石膏和钙矾石^[74]。在硫酸盐和氯盐复合浸泡环境下，由于氯离子在水泥基材料中的传输速率显著大于硫酸根离子，因此氯离子优先与铝相水化产物(AFm-SO₄、CAH 等)反应生成 Friedel 盐并延缓了硫酸根传输，一定程度上抑制了 TSA 破坏但并不能完全阻止 TSA 破坏^[49, 75]。硫酸钙作为微溶类硫酸盐，由于溶解度较低，需要极长的时间才能导致水泥基材料发生 TSA 破坏^[40]。当水泥基材料中石膏含量过高时或富含石膏类矿物的锰渣、固硫灰作为矿物掺和料使用时，仍可能会导致水泥基材料发生 TSA 破坏^[53, 76]。此外，工程中发现我国某些地区的地层中存在石膏质岩，长期受地下水的冲刷和溶蚀作用也会引起隧道衬砌混凝土结构发生 TSA 破坏^[9, 11, 77]。

2.2.3 碳酸盐含量 水泥基材料中的碳酸盐主要来自于胶凝材料中的石灰石粉。对于石灰石粉含量较低的水泥基材料(含量<5%)，一般认为 TSA 破坏风险较小，但也有研究指出采用硅酸盐水泥制备的混凝土在硫酸镁溶液中浸泡三年后发生了 TSA 破坏^[34, 78]。随着水泥基材料中的石灰石粉掺量提高，其发生 TSA 破坏的可能性就越大，且破坏程度也越严重，甚至在相对较低的石灰石粉掺量条件下(5%~15%)水泥基材料仍会发生 TSA 破坏^[34, 48, 65]。当石灰石粉掺量增加至≥20%后，水泥基材料发生 TSA 破坏的可能性明显增加^[30, 40, 50]。当石灰石掺量达到 50%左右时，则可能因为其物理稀释作用一定程度上延缓了 TSA 破坏^[74, 79]。石灰石粉的细度与 TSA 破坏并无明确关系，甚至高细度的石灰石粉在水化期间与水泥中的铝酸盐反应生成水化碳铝酸钙，一定程度上降低了胶凝体系铝相含量并延缓了 TSA 破坏^[74]。当采用石灰石质岩石破碎成人工砂作为细骨料制备水泥基材料时，水泥基材料并未发生 TSA 破坏，甚至采用钙质人工砂制备的混凝土较普通硅质砂混凝土相比具有更好的抗硫酸盐侵蚀性能^[78]。需要注意的是，目前我国采用石灰石破碎加工生产的机制砂中石粉(粒径≤75 μm)含量往往相对较高，在机制砂使用过程中仍要考虑其引入的富余石粉对水泥基材料抗 TSA 侵蚀性能的不利影响。白云石粉[CaMg(CO₃)₂]作为矿物掺和料及白云石质骨料在去白云石化作用下也可能导致水泥基材料发生 TSA 破坏^[80–81]。

有研究认为，硫酸盐侵蚀介质中溶解的碳酸根和空气中的 CO₂ 也可作为碳硫硅钙石的形成提供碳酸根来源^[82–84]。研究中发现未采用石灰石粉制备的混

凝土在发生 TSA 破坏后, 其 TSA 破坏深度与其自然碳化深度基本相同^[82]。也有研究通过在水泥基材料水化早期采用高浓度 CO_2 进行碳化养护, 发现碳化生成的碳酸钙的填充效应可以优化表层硬化浆体孔径分布并降低孔隙率, 可阻碍硫酸根的传输并有效抑制 TSA 侵蚀^[85]。

2.2.4 pH 值 研究已经证明当 $\text{pH} \geq 10.5$ 环境下碳硫硅钙石才能易于形成并稳定存在, 且 pH 值在 10.5~13.0 时碳硫硅钙石形成速率相对较快。在 $\text{pH}=9.5$ 环境下已形成碳硫硅钙石尚可稳定存在, 但几乎无法继续形成^[86-89]。同时, 当 pH 值达到 13.5~14.0 时, 碳硫硅钙石形成速率受到了明显抑制甚至无法形成^[22, 65, 90]。在中性甚至酸性环境下不仅不能形成碳硫硅钙石, 而且已形成的碳硫硅钙石也会分解成石膏及方解石。对于天然存在的碳硫硅钙石, 当 $\text{pH} \leq 11.0$ 时, 其可以与磷酸盐、碳酸盐及碳酸氢盐发生反应, 当 pH 值在 11.0~13.0 时, 其化学稳定性随 pH 值提高而增加^[87]。

对于水泥基材料, 其硬化浆体的孔溶液 pH 值主要受所用水泥中的碱性氧化物 Na_2O 和 K_2O 含量控制, 采用高压萃取法(压榨法)测得充分水化后的硬化浆体孔溶液 pH 值约为 13.0~13.5, 且随着水化时间的延长孔溶液 pH 值缓慢提高^[91-92]。但水泥中的 Na_2O 和 K_2O 含量较为有限, 随着 TSA 侵蚀过程中孔溶液中的 OH^- 逐渐被消耗, 此时硬化浆体中的氢氧化钙成为孔溶液中的 OH^- 主要来源并保证孔溶液的碱性的相对稳定。与硫酸钠相比, 硫酸镁会具有更快的 TSA 破坏速率, 发生这一现象的重要原因是其在反应过程中降低了水泥基材料孔溶液 pH 值并导致 C-S-H 凝胶逐渐发生分解, 在适宜的 pH 值环境下(12.0~13.0)有利于碳硫硅钙石的形成并可保持稳定存在^[29, 93]。研究中发现硫酸镁溶液浸泡 180 d 和 360 d 后, 水泥硬化浆体的 pH 值分别为 12.23 和 10.63, 而对于硫酸钠溶液, 相应 pH 值分别为 12.21 和 12.18^[94]。因此, TSA 侵蚀过程中在硬化浆体中氢氧化钙未被完全消耗完之前, 孔溶液仍可维持碱性环境(12.0~12.5)并有利于碳硫硅钙石形成, 当氢氧化钙被基本消耗完后, 孔溶液仅为弱碱性, 此时较低的孔溶液 pH 值会影响碳硫硅钙石的形成速率。热力学研究也表明, pH 值影响了碳硫硅钙石的稳定性, 低温条件下过高的 pH 值导致孔溶液中钙离子浓度明显降低并致使碳硫硅钙石稳定性下降^[34]。

2.2.5 水泥 C_3A 含量与外加剂 此前研究普遍认

为所用水泥中的 C_3A 含量与钙矾石的形成相关, 采用较低 C_3A 含量的水泥可由有效限制钙矾石的形成, 而钙矾石的形成往往加速了碳硫硅钙石的形成, 因此采用低 C_3A 含量的水泥可有效抑制 TSA 破坏^[83, 95-97]。尽管理论和部分实验结果都表明碳硫硅钙石的形成速率与水泥中的 C_3A 含量相关, 但试验中也发现即使采用抗硫酸盐侵蚀的硅酸盐水泥(低 C_3A 含量)也仅仅延缓但无法抑制 TSA 破坏, 而采用快硬硫铝酸盐水泥(SAC)和普通硅酸盐水泥(OPC)复合作为胶凝材料具有较好的抗 TSA 破坏能力^[98]。考虑到石灰石粉本身与 C_3A 之间也存在化学反应及其本身的物理稀释效应, 对于含有较高石灰石粉掺量的水泥基材料, 所用水泥中 C_3A 含量高低可能已不是 TSA 侵蚀破坏的决定性因素。

在水泥基材料外加剂中, 主要成分为硫酸铝或氧化铝及铝酸盐的铝基速凝剂可促进碳硫硅钙石的形成, 甲酸钙、三乙醇胺、三异丙醇胺、硫氰酸盐作为早强剂可一定程度上延缓碳硫硅钙石的形成^[99]。羧酸钠与聚磷酸盐复合后作为缓凝剂促进了碳硫硅钙石的形成, 而多聚磷酸钠通过其结晶抑制作用阻碍了碳硫硅钙石的形成^[100]。在常用的减水剂当中, 与脂肪族和萘系减水剂相比, 聚羧酸类减水剂具有较好的抗 TSA 侵蚀破坏效果, 而木质素磺酸盐类减水剂则有利于碳硫硅钙石的形成^[101]。此外, 山梨醇作为水泥基材料外加剂时具有较好的抑制碳硫硅钙石形成的作用^[65]。

3 碳硫硅钙石型硫酸盐破坏预防与抑制措施

3.1 矿物掺合料

除了采用较低水胶比提高水泥基材料强度等级与密实程度以外, 采用矿物掺合料(矿粉、粉煤灰、偏高岭土、硅灰、天然火山灰等)改善水泥基材料抗 TSA 破坏性能是目前最为常用的方法。有研究指出, 水泥基材料中氢氧化钙含量对碳硫硅钙石的形成有显著影响, 当氢氧化钙含量较高时, 硬化浆体中的富钙 C-S-H 凝胶抗 TSA 破坏性能较差。采用铝硅质矿物掺合料通过其火山灰效应或潜在水硬性在水化过程中降低硬化浆体中氢氧化钙含量和 C-S-H 凝胶钙硅比, 可有效抑制碳硫硅钙石的形成^[73, 102-103]。此外, 适量的矿物掺合料在水化过程中降低了水泥基材料最可几孔径和有效孔隙率, 优化了孔隙结构, 有效阻碍了硫酸根等有害离子的传输^[103-104]。在加拿大 CSA A3001-10 标准中, 建议在石灰石粉水泥

中采用 25% 的低钙粉煤灰或 40% 的矿渣粉或 15% 的偏高岭土来提高水泥基材料的抗 TSA 侵蚀能力,也可采用 5% 的硅灰与 25% 矿渣粉或 20% 低钙粉煤灰复合来提高石灰石粉水泥的抗 TSA 侵蚀能力^[105]。如图 6 所示,研究中已经证明掺入偏高岭土或矿渣粉可有效降低低温条件下石灰石粉水泥的膨胀,同时少量的(5%~10%)硅灰也可较好的减少低温条件下石灰石粉水泥的膨胀,因此均有效提高了水泥基材料抗 TSA 侵蚀性能^[64, 85, 103, 106–109]。

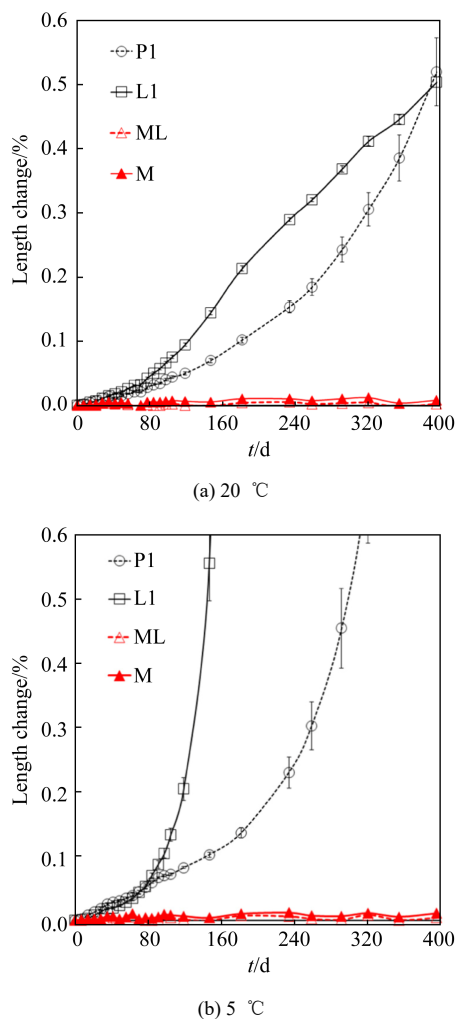


图 6 不同配比的砂浆试件在 20 °C 和 5 °C 的硫酸钠溶液中长度变化规律^[103]

Fig. 6 Length changes for different mortar bars exposed to sodium sulfate solution at 20 °C and 5 °C^[103]

低钙粉煤灰对水泥基材料的抗 TSA 侵蚀性能的提升作用目前仍存在一些争议。部分研究表明,适量的(20%~30%)低钙粉煤灰可以提高石灰石粉水泥抗 TSA 侵蚀能力^[45, 56, 85, 106–112]。但也有研究认为,低钙粉煤灰作为矿物掺合料并不能改善水泥基材料抗 TSA 侵蚀能力,甚至还加速了 TSA 侵

蚀破坏^[29, 95, 113–115]。尽管理论上低钙粉煤灰作为矿物掺合料在水化过程中可改善水泥基材料抗 TSA 破坏能力,但其玻璃体中的活性铝相可在侵蚀过程中与硫酸根反应生成钙矾石,进而通过间接反应机理加速碳硫硅钙石的形成^[116]。有学者指出,粉煤灰活性指数、比表面积、比表面积、掺量、(MgO+CaO)含量及 SO₃ 含量对碳硫硅钙石的形成有削弱作用,且活性指数关联度最大,可作为筛选指标^[49]。对于高钙粉煤灰,从已有文献来看其对石灰石粉水泥抗 TSA 破坏性能并无明显改善作用^[109]。

通过对文献调研总结发现,当粉煤灰中 Al₂O₃ 含量在 18%~20% 时作为矿物掺和料一般可改善石灰粉水泥的抗 TSA 侵蚀性能,但当粉煤灰中 Al₂O₃ 含量大于 26% 时往往降低了石灰粉水泥的抗 TSA 侵蚀性能。因此,当粉煤灰玻璃体中含有高含量活性铝相时可能会削弱水泥基材料抗 TSA 侵蚀性能,需要进一步研究和评估。在低温环境下水泥基材料水化速率缓慢,无法充分利用粉煤灰的火山灰活性优化水化产物的组成与孔径分布,这也降低了粉煤灰作为矿物掺和料在硫酸盐侵蚀过程中的正面效应。此外,研究中发现当采用低钙粉煤灰与硅灰或矿渣粉复合作为矿物掺合料时,可进一步提高水泥基材料抗 TSA 侵蚀破坏性能^[97, 106, 108]。

进一步研究表明,在高活性铝硅质矿物掺合料作用下,水泥基材料硬化浆体中形成的 C-(A)-S-H 凝胶不仅钙硅比较低,而且具有较高的平均链长 MCL 和 Al^[4]/Si 值,且凝胶聚合度增加^[117–119]。随着铝硅质矿物掺合料掺量提高,硬化浆体中形成的 C-(A)-S-H 凝胶中的 Al^[4] 含量增加并提高了凝胶结构的化学稳定性,在硫酸盐侵蚀过程中延缓了钙矾石及碳硫硅钙石的形成,从而改善了硬化浆体抗 TSA 破坏的能力^[65, 120–121]。在硫酸盐侵蚀后期,由于氢氧化钙被消耗完导致孔溶液中 Ca²⁺ 离子相对不足,此时凝胶脱钙后部分 Al^[4] 迁出与硫酸根反应形成钙矾石,同时由于脱钙作用导致凝胶结构发生变化形成了高聚合度的交联 C-(A)-S-H 凝胶,此时凝胶平均链长(MCL)值明显增加而 Al^[4]/Si 值则显著降低^[65, 121–123]。总之,活性较高的矿渣粉及偏高岭土作为矿物掺和料时可有效提高水泥基材料抗 TSA 破坏性能。

3.2 TSA 破坏抑制剂

利用钡盐作为 TSA 侵蚀抑制剂,通过反应消耗水泥基材料内部的硫酸根可有效提高水泥基材料抗 TSA 侵蚀能力。有研究指出,得益于碱性环境下更

高的溶解度, 氢氧化钡较碳酸钡相比具有更好的抑制 TSA 侵蚀性能^[64, 124]。李长成采用叠加包裹技术以水泥熟料、沸石及氢氧化钡等为原材料制备了 TSA 抑制剂, 该抑制剂通过物理固化改善基体抗渗性和化学固化消耗硫酸根显著提高了水泥基材料抗 TSA 侵蚀破坏性能^[49]。王迎斌采用氢氧化钡、碳酸钡、山梨醇、硅藻土、硅灰及聚羧酸减水剂研发了复合抑制技术, 通过多重体系复合有效提高了水泥基材料抗 TSA 侵蚀破坏性能^[64]。

在水泥基材料中掺入适量的碳酸钡作为抑制剂时, 可在室温条件下有效抑制钙矾石的形成并提高水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能^[125-126]。低温条件下在石灰石粉水泥中掺入 12.5%碳酸钡后降低了胶凝材料在硫酸镁溶液中的膨胀率, 但同龄期膨胀率仍高于抗硫酸盐水泥^[125]。尤其是, 碳酸钡加剧了水泥-粉煤灰胶凝体系的 TSA 破坏, 且碳酸钡对水泥-矿渣粉胶凝体系抗 TSA 侵蚀性能也无明显提高作用, 这主要是因为低温条件下碳酸钡在复合胶凝体系活性有限同时其较低的溶解度无法有效反应沉淀过量的硫酸根离子^[127]。此外, 采用抗硫酸盐水泥作为胶凝材料时, 利用碳酸钡作为骨料制备的水泥基材料在低温条件下具有较好的抗硫酸盐侵蚀性能^[125]。尤其是, 氢氧化钡及碳酸钡对人体均具有一定的毒性, 在水泥基材料中使用特别是掺量较高时需要谨慎并预防钡离子作为重金属离子对生态环境的危害^[128]。此外, 2.2.3 小节已经提到早期采用高浓度 CO₂ 进行碳化养护可有效提高水泥基材料抗 TSA 侵蚀性能。

4 结语与展望

与传统钙矾石及石膏型硫酸盐侵蚀相比, TSA 型侵蚀破坏过程中发生化学反应更为复杂, 对混凝土结构的威胁也明显更大。我国西部盐湖盐渍土地地区秋冬季温度较低, 水泥基材料存在发生 TSA 型侵蚀破坏潜在隐患, 实际工程混凝土破坏案例屡有发生。尽管目前对 TSA 型侵蚀破坏的研究已经取得一些结果, 但仍存在部分问题需要继续深入研究。

1) 目前研究中一般采用 5 °C 左右的低温环境进行 TSA 侵蚀加速试验。但在我国西部地区, 昼夜温差较大, 应考虑温度时变对 TSA 侵蚀破坏的影响。同时对于不同矿物掺和料中的活性铝相对钙矾石与碳硫硅钙石形成的影响, 仍需进一步研究以明确矿物掺合料对 TSA 侵蚀的延缓机制及作用机理。

2) TSA 侵蚀过程中水泥基材料中的 C-(A)-S-H

凝胶被逐渐破坏, 传统基于钙矾石膨胀破坏的硫酸根离子传输模型已不再适用, 需要建立基于水泥基材料微结构演变的硫酸根离子传输模型, 且水泥基材料在 TSA 侵蚀过程中基于力学性能的寿命预测模型也亟需研究。

3) 目前研究多采用单一硫酸盐浸泡形式进行加速试验, 一般不考虑碳化及其他因素对 TSA 侵蚀的影响。而实际工程中盐湖盐渍土地地区建筑物或构筑物在服役过程中一般处于多因素耦合侵蚀状态, 应对碳化、荷载、多元离子侵蚀等多因素耦合作用下水泥基材料的 TSA 侵蚀破坏研究予以重视。

4) 对于 TSA 侵蚀破坏研究仍多局限于水泥基材料微观尺度, 主要通过试件的取样表征分析并结合试件宏观性能与外观形貌变化研究 TSA 侵蚀, 缺少宏观尺度的混凝土构件在 TSA 侵蚀过程中的弯剪扭承载力衰退规律研究, 同时鲜有对构件及结构整体 TSA 侵蚀破坏实时监测预警方法研究。

参考文献:

- [1] RAMEZANIANPOUR A M, HOOTON R D. Thaumassite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution[J]. *Constr Build Mater*, 2013, 40: 162-173.
- [2] ERLIN B, STARK D C. Identification and occurrence of thaumasite in concrete a discussion for the 1965 HRB symposium on aggressive fluids[J]. *Highway Res Record*, 1966, 113: 108-113.
- [3] SLATER D, FLOYD M, WIMPENNY D E, et al. A summary of the highways agency thaumasite investigation in gloucestershire: The scope of work and main findings[J]. *Cem Concr Comp*, 2003, 25: 1067-1076.
- [4] SIBBICK T, FENN D, CRAMMOND N. The occurrence of thaumasite as a product of seawater attack[J]. *Cem Concr Comp*, 2003, 25(8): 1059-1066.
- [5] FREYBURG E, BERNINGER A M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: Possibilities and problems in thaumasite analysis[J]. *Cem Concr Comp*, 2003, 25(8): 1105-1110.
- [6] CHINCHON-PAYA S, AGUADO A, NUGTEREN H W, et al. External sulfate attack in dam concretes with thaumasite formation[J]. *Mater Constr*, 2015, 65(317).
- [7] 马保国, 高小建, 何忠茂, 等. 混凝土在 SO₄²⁻和 CO₃²⁻共同存在下的腐蚀破坏[J]. *硅酸盐学报*, 2004(10): 31-36.
MA Baoguo, GAO Xiaojian, HE Zhongmao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2004(10): 31-36.
- [8] 胡明玉, 唐明述, 龙伏梅. 新疆永安坝混凝土的碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀[J]. *混凝土*, 2004(11): 5-7.
HU Mingyu, TANG Mingshu, LONG Fumei. *Concrete (in Chinese)*, 2004(11): 5-7.
- [9] 邢志水, 邓敏, 王爱国, 等. 含石膏骨料引起的混凝土内部硫酸盐侵蚀[J]. *建筑材料学报*, 2014(1): 30-34.
XING Zhishui, Den Min, Wang Aiguo. *J Build Mater (in Chinese)*, 2014(1): 30-34.
- [10] 肖佳, 何彦琪, 郭明磊, 等. 甘肃陇南地区水泥基材料的碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀[J]. *混凝土*, 2016(3): 68-70, 75.

- XIAO Jia, HE Yanqi, GUO Minglei, et al. Concrete (in Chinese), 2016(3): 68–70, 75.
- [11] 王家滨, 牛荻涛. 盐湖卤水侵蚀喷射混凝土衬砌损伤演化[J]. 材料导报, 2019, 33(10): 3426–3435.
- WANG Jiabin, NIU Ditao. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(10): 3426–3435.
- [12] 许崇帮, 王华牢. 含石膏泥灰岩地质特点及隧道工程影响分析[J]. 地下空间与工程学报, 2020(1): 227–233.
- XU Chongbang, WANG Hualao. Chin J Undergr Space Eng (in Chinese), 2020(1): 227–233.
- [13] 江绍英. 我国硅灰石膏的发现及其矿物特征[J]. 地质论评, 1979, 25(2): 21–28.
- Jiang Shaoying. Geol Rev (in Chinese), 1979, 25(2): 21–28.
- [14] 丁浩华, 王锡岳, 李爱英, 等. 江苏硅灰石膏的发现及其矿物学研究[J]. 江苏地质, 1986(1): 19–23.
- DING Haohua, WANG Xiyue, LI Aiyong, et al. J Geology (in Chinese), 1986(1): 19–23.
- [15] 曹正民. 我国发现的硅灰石膏[J]. 矿物学报, 1988(2): 44–101.
- CAO Zhengmin. Acta Miner Sin (in Chinese), 1988(2): 44–101.
- [16] SIBBICK R G, CRAMMOND N J, METCALF D. The microscopical characterization of thaumasite[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 831–837.
- [17] TORRES S M, KIRK C A, LYNSDALE C J, et al. Thaumasite-ettringite solid solutions in degraded mortars[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(8): 1297–1305.
- [18] SCHOLTZOVA E, KUCKOVA L, KOZISEK J, et al. Experimental and computational study of thaumasite structure[J]. Cem Concr Res, 2014, 59: 66–72.
- [19] SCHOLTZOVA E, TUNEGA D, SPEZIALE S. Mechanical properties of ettringite and thaumasite-DFT and experimental study[J]. Cem Concr Res, 2015, 77: 9–15.
- [20] SPEZIALE S, JIANG F M, MAO Z, et al. Single-crystal elastic constants of natural ettringite[J]. Cem Concr Res, 2008, 38(7): 885–889.
- [21] 王志娟, 郭川川, 宋远明, 等. 碳硫硅钙石和钙矾石的稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 293–299.
- WANG Zhijuan, GUO Chuanchuan, SONG Yuanming, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(2): 293–299.
- [22] 丁天. 碳硫硅钙石结构鉴定及特性研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2014.
- DING Tian. Study on the structure identification and properties of thaumasite (in Chinese, dissertation). Yantai: Yantai University, 2014.
- [23] KOSTOVA B, PETKOVA V, KOSTOV-KYTIN V, et al. TG/DTG-DSC and high temperature *in-situ* XRD analysis of natural thaumasite[J]. Thermochim Acta, 2021, 697: 178873.
- [24] BARBARULO R, PEYCELON H, PRENÉ S, et al. Delayed ettringite formation symptoms on mortars induced by high temperature due to cement heat of hydration or late thermal cycle[J]. Cem Concr Res, 2005, 35(1): 125–131.
- [25] 钱觉时, 余金城, 孙化强, 等. 钙矾石的形成与作用[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(11): 1579–1581.
- QIAN Jueshi, YU Jincheng, SUN Huaqiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(11): 1579–1581.
- [26] BARNETT S J, ADAM C D, JACKSON A R W. Solid solutions between ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, and thaumasite, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [J]. J Mater Sci, 2000, 35(16): 4109–4114.
- [27] BARNETT S J, MACPHEE D E, LACHOWSKI E E, et al. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite[J]. Cem Concr Res, 2002, 32(5): 719–730.
- [28] HARTSHORN S A, SHARP J H, SWAMY R N. Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes[J]. Cem Concr Res, 1999, 29: 1331–1440.
- [29] LIU Z Q, DENG D H, DE SCHUTTER G, et al. The effect of MgSO_4 on thaumasite formation[J]. Cem Concr Comp, 2013, 35(1): 102–108.
- [30] WU M, ZHANG Y S, JI Y S, et al. A comparable study on the deterioration of limestone powder blended cement under sodium sulfate and magnesium sulfate attack at a low temperature[J]. Constr Build Mater, 2020, 243: 118279.
- [31] 郭川川, 宋远明, 赵洋, 等. 碳硫硅钙石鉴别方法研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(6): 1498–1503.
- GUO Chuanchuan, SONG Yuanming, ZHAO Yang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(6): 1498–1503.
- [32] HESS R P J V, WIJFFELS T J, KLUGT L J A R V. Thaumasite swelling in historic mortars: field observations and laboratory research[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 1165–1171.
- [33] BROWN P, HOOTON R D, CLARK B. Microstructural changes in concretes with sulfate exposure[J]. Cem Concr Comp, 2004, 26(8): 993–999.
- [34] SCHMIDT T, LOTHEBACH B, ROMER M, et al. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements[J]. Cem Concr Res, 2009, 39(12): 1111–1121.
- [35] MA Baoguo, GAO Xiaojian, BYARS E A, et al. Thaumasite formation in a tunnel of Bapanxia Dam in Western China[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 726–722.
- [36] ANBALAGAN G, MUKUNDAKUMARI S, MURUGESAN K S, et al. Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum[J]. Vib Spectrosc, 2009, 50(2): 226–230.
- [37] BROUGH A R, ATKINSON A. Micro-Raman spectroscopy of thaumasite[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(3): 421–424.
- [38] JALLAD K N, SANTHANAM M, COHEN M D, et al. Chemical mapping of thaumasite formed in sulfate-attacked cement mortar using near-infrared Raman imaging microscopy[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(6): 953–958.
- [39] LUO Y L, WANG C, LUO C Q, et al. Effect of electrical field on TSA failure of cement-based materials[J]. Cem Concr Res, 2016, 90: 19–26.
- [40] LUO Y L, ZHOU S, WANG C, et al. Effects of cations in sulfate on the thaumasite form of sulfate attack of cementitious materials[J]. Constr Build Mater, 2019, 229: 116865.
- [41] SAHU S, EXLINE D L, NELSON M P. Identification of thaumasite in concrete by Raman chemical imaging[J]. Cem Concr Comp, 2002, 24(3/4): 347–350.
- [42] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHEBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. CRC Press, 2016.
- [43] AUGILERA J, VARELA M, VÁZQUEZ. Procedure of synthesis of thaumasite[J]. Cem Concr Res, 2001, 31(8): 1163–1168.
- [44] BARNETT S J, ADAM C D, JACKSON A R W, et al. Identification and characterisation of thaumasite by XRPD techniques[J]. Cem Concr Comp, 1999, 21(2): 123–128.
- [45] FREYBURG E, BERNINGER A M. Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 1105–1110.
- [46] KÖHLER S, HEINZ D, URBONAS L. Effect of ettringite on thaumasite formation[J]. Cem Concr Res, 2006, 36(4): 697–706.
- [47] 高礼雄, 杜雪刚, 孔丽娟. 碳硫硅钙石形成机制的定量分析[J]. 硅

- 酸盐学报, 2012, 40(5): 711–714.
- GAO Lixiong, DU Xuegang, KONG Lijuan. J Chin Ceram Soc, 2012, 40(5): 711–714.
- [48] 高礼雄, 杜雪刚, 孔丽娟. 石灰石粉对水泥基材料抗碳硫硅钙石侵蚀破坏的定量分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2012, 42(3): 483–486.
- GAO Lixiong, DU Xuegang, KONG Lijuan. J Southeast U: Nat Sci Ed (in Chinese), 2012, 42(3): 483–486.
- [49] 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.
- LI Changcheng. Research on deterioration and preventive measurement of thaumasite form of sulfate attack (TSA) in cement-based materials (in Chinese, dissertation). Beijing: China Building Materials Academy, 2011.
- [50] SOTIRIADIS K, MACOVA P, MAZUR A S, et al. Long-term thaumasite sulfate attack on Portland-limestone cement concrete: A multi-technique analytical approach for assessing phase assemblage[J]. Cem Concr Res, 2020, 130: 105995.
- [51] SKIBSTED J, RASMUSSEN S, HERFORT D, et al. ^{29}Si cross-polarization magic-angle spinning NMR spectroscopy—an efficient tool for quantification of thaumasite in cement-based materials[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 823–829.
- [52] 宋远明, 赵宇, 王志娟. 碳硫硅钙石的化学定量分析[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(6): 1518–1523.
- SONG Yuanming, ZHAO Yu, WANG Zhijuan. J Build Mater (in Chinese), 2020, 23(6): 1518–1523.
- [53] 吴萌, 姬永生, 张领雷, 等. 石膏对碳硫硅钙石型硫酸盐破坏的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(11): 1571–1578.
- WU Meng, JI Yongsheng, ZHANG Linglei, et al. J Chin Ceram Soc, 2012, 44(11): 1571–1578.
- [54] BENSTED J. Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 873–877.
- [55] ZHOU Y, MA B G, HUANG J, et al. Influence of Ca/Si ratio of concrete pore solution on thaumasite formation[J]. Constr Build Mater, 2017, 153: 261–267.
- [56] 肖佳, 孟庆业, 马保国, 等. Ca^{2+} 促进碳硫硅钙石的形成[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(3): 16–21.
- XIAO Jia, MENG Qingye, MA Baoguo, et al. J Build Mater (in Chinese), 2015, 18(3): 16–21.
- [57] SANTHANAM M, COHEN M D, OLEK J. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(3): 325–332.
- [58] SONG Y M, ZHOU S L, WANG Z J, et al. Mechanism of thaumasite formation in concrete[J]. J Wuhan Univ Technol, 2017, 32(4): 893–897.
- [59] 肖佳, 孟庆业, 马保国, 等. 水泥基材料中碳硫硅钙石形成的热力学分析[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(2): 263–268.
- XIAO Jia, MENG Qingye, MA Baoguo, et al. J Build Mater (in Chinese), 2015, 18(2): 263–268.
- [60] 周阳. 水泥基材料碳硫硅钙石的形成演变与调控机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- ZHOU Yang. A research on the formation, evolution and regulation mechanism of thaumasite in cement-based materials (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [61] JIANG D B, LI X G, JIANG W G, et al. Effect of tricalcium aluminate and sodium aluminate on thaumasite formation in cement paste[J]. Constr Build Mater, 2020, 259: 119842.
- [62] KE K, WANG Y B, WANG Y C. Effect of C_3A on performance of thaumasite form of sulfate attack of silica minerals[J]. J Mater Civil Eng, 2019, 31(8): 04019145.
- [63] 李相国, 何超, 罗忠涛, 等. 铝酸三钙的含量对含石灰石粉水泥浆体碳硫硅酸钙形成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013(11): 1546–1550.
- LI Xiangguo, HE Chao, LUO Zhongtao, et al. J Chin Ceram Soc, 2013(11): 1546–1550.
- [64] 王迎斌. 碳硫硅钙石的形成机理及防治技术的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- WANG Yingbin. Research on mechanism and prevention of thaumasite form of sulfate attack (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [65] SOTIRIADIS K, HLOBIL M, VIANI A, et al. Physical-chemical-mechanical quantitative assessment of the microstructural evolution in Portland-limestone cement pastes exposed to magnesium sulfate attack at low temperature[J]. Cem Concr Res, 2021, 149: 106566.
- [66] MARTINEZ-RAMIREZ S, BLANCO-VARELA M T, RAPAZOTE J. Thaumasite formation in sugary solutions: Effect of temperature and sucrose concentration[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(1): 21–29.
- [67] ZENG Q P, WANG C, LUO Y L, et al. Effect of temperatures on TSA in cement mortars under electrical field[J]. Constr Build Mater, 2018, 162: 88–95.
- [68] IRASSAR EF, BONAVETTI V L, TREZZA M A, et al. Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20 °C[J]. Cem Concr Comp, 2005, 27(1): 77–84.
- [69] GAO X, MA B, YANG Y, et al. Sulfate attack of cement-based material with limestone filler exposed to different environments[J]. J Mater Eng Perform, 2008, 17(4): 543–549.
- [70] SOTIRIADIS K, MROZ R. Simulation of thaumasite sulfate attack on portland cement mixtures using synthesized cement phases[J]. J Mater Civil Eng, 2019, 31(2): 04018393.
- [71] DIAMOND S. Thaumasite in orange county, southern california: An inquiry into the effect of low temperature[J]. Cem Concr Comp, 2003, 25(8): 1161–1164.
- [72] RABAH-TOULOUM N, BRARA A. The occurrence of thaumasite in newly built concrete constructions under the semi-arid climate of Northeastern Algeria[J]. Mater Struct, 2021, 54(2): 69.
- [73] BELLMANN F, STARK J. Prevention of thaumasite formation in concrete exposed to sulphate attack[J]. Cem Concr Res, 2007, 37(8): 1215–1222.
- [74] 罗遥凌. 电场加速水泥基材料 TSA 侵蚀行为和机理[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- LUO Yaoling. An electrical field accelerate the behavior and mechanism of the thaumasite form of sulfate attack in cement based materials (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [75] SOTIRIADIS K, NIKOLOPOULOU E, TSIVILIS S, et al. The effect of chlorides on the thaumasite form of sulfate attack of limestone cement concrete containing mineral admixtures at low temperature[J]. Constr Build Mater, 2013, 43: 156–164.
- [76] 张海燕, 高武斌, 但智钢, 等. 以山砂为骨料的电解锰渣蒸压砖工况使用强度失效问题研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(2): 461–465.
- ZHANG Haiyan, GAO Wubin, DAN Zhigang, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2015, 34(2): 461–465.
- [77] 王培荔, 万飞, 郝晓燕. 杜公岭隧道衬砌结构加固方案优化研究[J]. 公路交通科技, 2021, 38(6): 32–38.
- WANG Peili, WAN Fei, HAO Xiaoyan. J Highw Transp Res Dev (in Chinese), 2021, 38(6): 32–38.
- [78] SKAROPOULOU A, KAKALI G, TSIVILIS S. Thaumasite form of

- sulfate attack in limestone cement concrete: The effect of cement composition, sand type and exposure temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 527–533.
- [79] BALDERMANN A, REZVANI M, PROSKE T, et al. Effect of very high limestone content and quality on the sulfate resistance of blended cements[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 188: 1065–1076.
- [80] 凌康, 卢都友, 徐江涛, 等. 含白云石微粉水泥砂浆的抗硫酸盐侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 214–219.
LING Kang, LU Duyou, Xu Jiangtao, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 214–219.
- [81] MITTERMAYER F, BALDERMANN A, BALDERMANN C, et al. Environmental controls and reaction pathways of coupled de-dolomitization and thaumasite formation[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 95: 282–293.
- [82] COLLETT, CRAMMOND N J, SWANMY R N, et al. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1599–1612.
- [83] BLANCO-VARELA M T, AGUILERA J, MARTÍNEZ-RAMÍEZ S. Effect of cement C_3A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated mortars[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(4): 707–715.
- [84] DVORAK K, VSIANSKY D, GAZDIC D, et al. Thaumasite formation by hydration of sulphosilicate clinker[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 25: 101449.
- [85] ZHANG D, JAWORSKA B. Effect of carbonation curing on Portland cement $MgSO_4$ attack: Laboratory characterization at 900 days[J]. *J Mater Civ Eng*, 2021, 33(4): 04021032.
- [86] GAZE M E, CRAMMOND N J. The formation of thaumasite in a cement: lime: sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions[J]. *Cem Concr Compos*, 2000, 22(3): 209–222.
- [87] JALLAD K N, SANTHANAM M, COHEN M D. Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 33(3): 433–437.
- [88] ZHOU Q, HILL J, BYARS E A, et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack[J]. *Cem Concr Res*, 2006, 36(1): 160–170.
- [89] GHORAB H Y, ZAHARAN F S, KAMAL M, et al. On the durability of Portland limestone cement: Effect of pH on the thaumasite formation[J]. *Hbric J*, 2018, 14(03): 340–344.
- [90] 吴萌, 姬永生, 展光美, 等. 低温环境下赤泥地聚合物抗硫酸盐侵蚀机理研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(9): 122–127.
WU Meng, JI Yongsheng, ZHAN Guangmei. *Mater Rep (in Chinese)*, 2016, 30(9): 122–127.
- [91] SCHOLER A, LOTHEBACH B, WINNEFELD F, et al. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study[J]. *Cem Concr Res*, 2017, 93: 71–82.
- [92] VOLLPRACHT A, LOTHEBACH B, SNELLINGS R, et al. The pore solution of blended cements: a review[J]. *Mater Struct*, 2016, 49(8): 3341–3367.
- [93] HAGELIA P, SIBBICK R G. Thaumasite Sulfate Attack, Popcorn Calcite Deposition and acid attack in concrete stored at the “Blindtarmen” test site Oslo, from 1952 to 1982[J]. *Mater Charact*, 2009, 60(7): 686–699.
- [94] LUO Y L, WANG C, FANG Z, et al. The TSA degradation process of cement-based materials in the electrical field environment[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 206: 703–716.
- [95] NOBST P, STARK J. Investigations on the influence of cement type on thaumasite formation[J]. *Cem Concr Comp*, 2003, 25(8): 899–906.
- [96] TOSUN-FELEKOGLU K. The effect of C_3A content on sulfate durability of Portland limestone cement mortars[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 36: 437–447.
- [97] HOSSACK A M, THOMAS M D A. Evaluation of the effect of tricalcium aluminate content on the severity of sulfate attack in Portland cement and Portland limestone cement mortars[J]. *Cem Concr Comp*, 2015, 56: 115–120.
- [98] 马保国, 罗忠涛, 高小建, 等. 不同品种水泥的抗碳硫硅酸钙型硫酸盐侵蚀性能[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(5): 622–625.
MA Baoguo, LUO Zhongtao, GAO Xiaojian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(5): 622–625.
- [99] BLANCO-VARELA M T, CARMONA-QUIROGA P M, DEL BOSQUE I F S, et al. Role of organic admixtures on thaumasite precipitation[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(7): 994–1000.
- [100] 班克成. 外加剂对混凝土 TSA 腐蚀的抑制作用[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
BAN Kecheng. The inhibiting effect of admixtures on TSA of Concrete (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [101] 马保国, 王迎斌, 罗忠涛. 不同系列减水剂对碳硫硅酸钙形成的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(14): 2079–2082.
MA Baoguo, WANG Yingbin, LUO Zhongtao. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2013, 44(14): 2079–2082.
- [102] BELLMANN F, STARK J. The role of calcium hydroxide in the formation of thaumasite[J]. *Cem Concr Res*, 2008, 38(10): 1154–1161.
- [103] SHI Z, FERREIRO S, LOTHEBACH B, et al. Sulfate resistance of calcined clay–Limestone–Portland cements[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 238–251.
- [104] YU C, SUN W, SCRIVENER K. Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 72: 37–47.
- [105] BARCELO L, GARTNER E, BARBARULO R, et al. A modified ASTM C1012 procedure for qualifying blended cements containing limestone and SCMs for use in sulfate-rich environments[J]. *Cem Concr Res*, 2014, 63: 75–88.
- [106] MIRVALAD S, NOKKEN M. Minimum SCM requirements in mixtures containing limestone cement to control thaumasite sulfate attack[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 84: 19–29.
- [107] SKAROPOULOU A, SOTIRIADIS K, KAKALI G, et al. Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack[J]. *Cem Concr Comp*, 2013, 37: 267–275.
- [108] HOSSACK A M, THOMAS M D A. Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates[J]. *Constr Build Mater*, 2015, 78: 333–341.
- [109] TIBURZI N B, GARCIA J, DRIMALAS T, et al. Sulfate resistance of portland-limestone cement concrete systems: Linking laboratory and field performances[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 250: 118750.
- [110] TSIVILIS S, KAKALI G, SKAROPOULOU A, et al. Use of mineral admixtures to prevent thaumasite formation in limestone cement mortar. *Cem Concr Comp*, 2003, 25(8): 969–976.
- [111] HOSSACK A M, THOMAS M D A. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na_2SO_4 solution[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 73: 136–142.
- [112] SKAROPOULOU A, TSIVILIS S, KAKALI G, et al. Thaumasite form of sulfate attack in limestone cement mortars: A study on long term efficiency of mineral admixtures[J]. *Constr Build Mater*, 2009, 23(6): 2338–2345.
- [113] MULENGA D M, STARK J, NOBST O, et al. Thaumasite formation in concrete and mortars containing fly ash[J]. *Cem Concr Comp*, 2003,

- 25(8): 907–912
- [114] LIU Z, DENG D, SCHUTTER G D, et al. Chemical sulfate attack performance of partially exposed cement and cement plus fly ash paste[J]. *Constr Build Mater*, 2012, 28(1): 230–237.
- [115] SCCA N, GEORGESCU M. Behavior of ternary blended cements containing limestone filler and fly ash in magnesium sulfate solution at low temperature[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 71: 246–253.
- [116] WU M, ZHANG Y S, JI Y S, et al. Effects of fly ash on Portland limestone cement under sulfate attack at low temperature[J]. *Mag Concrete Res*, 2020, 72(3): 134–148.
- [117] AVET F, BOEHM-COURJAULT E, SCRIVENER K. Investigation of C-A-S-H composition, morphology and density in limestone calcined clay cement (LC3)[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 115: 70–79.
- [118] DAI Z, TRAN T T, SKIBSTED J. Aluminum incorporation in the C-S-H phase of white portland cement-metakaolin blends studied by Al-27 and Si-29 MAS NMR spectroscopy[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(8): 2662–2671.
- [119] NGUYEN T H Y, TSUCHIYA K, ATARASHI D. Microstructure and composition of fly ash and ground granulated blast furnace slag cement pastes in 42-month cured samples[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 191: 114–124.
- [120] HU L L, HE Z. A fresh perspective on effect of metakaolin and limestone powder on sulfate resistance of cement-based materials[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 262: 119847.
- [121] DING Q J, YANG J, HOU D S, 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]. *Constr Build Mater*, 2018, 169: 601–611.
- [122] IRBE L, BEDDOE R E, HEINZ D. The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 71–80.
- [123] RAGOUG R, METALSSI O O, BARBERON F, et al. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 134–145.
- [124] SU Y, WEI X C, HUANG J, et al. Use of different barium salts to inhibit the thaumasite form of sulfate attack in cement-based materials[J]. *J Wuhan Univ Technol*, 2016, 31(2): 361–366.
- [125] CARMONA-QUIROGA P M, BLANCO-VARELA M T. Ettringite decomposition in the presence of barium carbonate[J]. *Cem Concr Res*, 2013, 52: 140–148.
- [126] CARMONA-QUIROGA P M, BLANCO-VARELA M T. Use of barium carbonate to inhibit sulfate attack in cements[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 69: 96–104.
- [127] CARMONA-QUIROGA P M, BLANCO-VARELA M T. Barium carbonate and supplementary cementitious materials to counteract thaumasite sulfate attack in mortars: Effect of aggregate composition[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122583.
- [128] RAESSI M, ALIJANI H Q, NEMATOLLAHI F F, et al. Barium carbonate nanostructures: Biosynthesis and their biomedical applications[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(15): 21045–21050.