第 54 卷第 2 期　　硅 酸 盐 学 报　　Vol. 54，No. 2
2026 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2026
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250168

高地热环境下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的微结构演变与氯盐传输机理

刘志勇[1,2]，李　洋[1,2]，刘宇洁[1,2]，蒋金洋[1,2]

(1. 东南大学，重大基础设施工程材料全国重点实验室，南京 211189；2. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189)

摘　要：针对现有硅酸盐水泥混凝土无法保障高地热–高盐环境下隧道工程长寿命的难题，本工作采用石灰石煅烧黏土水泥体系作为替代材料，并结合压汞法、X 射线衍射分析、核磁共振分析、扫描电子显微镜分析和能量散射光谱分析研究高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的微结构演变机理，建立考虑热伤损累积和吸附固化效应的氯离子传输模型，揭示热损伤程度对氯离子的加速效应。结果表明：高地热服役环境导致石灰石煅烧黏土水泥体系的孔隙率增大到 45.14%，提高了 40.36%；平均孔径增大到 115.25 nm，提高了 356.25%。与传统硅酸盐水泥体系及粉煤灰、石灰石粉、煅烧黏土等二元体系相比，石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆在各温度工况下均展现出优异的抗氯离子传输性能。在 105 ℃高地热环境中，石灰石煅烧黏土水泥体系的总氯离子含量仅为水泥体系的 83.9%，自由氯离子含量仅为 73.6%，证明石灰石煅烧黏土水泥体系在高地热作用后仍具有显著的抗氯离子侵蚀优势。基于温度梯度和 Langmuir 非线性吸附机制构建的氯离子传输模型预测结果表明，氯离子浓度随温度升高而显著增大，105 ℃下距离表面 2.5 mm 处总氯离子含量较 20 ℃增加了 92%，验证了高地热环境对氯离子扩散的促进作用。

关键词：石灰石煅烧黏土水泥体系；高地热隧道；氯离子传输；微结构损伤
中图分类号：TU528　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0570–10
网络出版时间：2026–01–23



硅酸盐水泥(PC)在过去两百多年的实际工程应用中已得到各界的认可，作为一种可靠的建筑材料应用于多种工程环境。在制造 PC 的过程中，煅烧原料会释放温室气体，尤其分解石灰石时会释放二氧化碳[1]。由于消耗的 PC 总量过大(每生产 1 t PC 释放 0.8~1.1 t 二氧化碳)，以至于水泥行业占全球二氧化碳排放量的 5%~6%[2–7]。使用辅助胶凝材料(SCMs)部分替代 PC 从而减少二氧化碳对环境的影响，已成为减少碳排放的主要途径[8, 9]。尽管使用 SCMs 可以生产出具有优异性能的胶凝材料，但随着 SCMs 需求量的日益增多，使其供应短缺现象变得愈发严重[10]。因此，必须寻求易获取且基数大的材料作为现有 SCMs 的替代。石灰石和煅烧黏土储量丰富，较低的生产成本是其成为替代水泥熟料的主要驱动力[11, 12]。随着研究的日益深入，石灰石煅烧黏土水泥体系应运而生。石灰石煅烧黏土水泥体系被认为是低成本、易获取的 PC 替代品[11, 13–17]。石灰石煅烧黏土水泥体系在实际服役过程中，其内部煅烧黏土消耗氢氧化钙并产生水化硅铝酸钙[C–(A)–S–H]、高硫型水化硫铝酸钙(AFt)和单硫型水化硫铝酸钙(AFm)等水化产物[18–20]；石灰石中的碳酸钙与熟料和煅烧黏土中的铝酸盐反应，形成稳定的单/半碳铝酸盐[21]。此外，煅烧黏土和石灰石的协同作用能够使混凝土孔径得到有效细化[11, 22]。石灰石煅烧黏土水泥体系生产过程中的二氧化碳排放量远低于具有类似强度的水泥，因此石灰石煅烧黏土水泥体系的研发对于实现水泥和混凝土行业的低碳发展具有重要意义[17]。

随着交通强国战略的进行，深部隧道建设过程中所存在的工程难题[60 ℃以上，相对湿度(RH)15%以下的干热环境]日益凸显，严重影响到工程的质量以及进度，对混凝土材料的性能提出了新的挑战。

收稿日期：2025–05–07。　修订日期：2025–10–28。
基金项目：国家自然科学基金重大项目(52293431)；江苏省杰出青年基金项目(BK20220071)。
第一作者：刘志勇(1985—)，男，博士，教授。
通信作者：蒋金洋(1974—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–05–07.　**Revised date:** 2025–10–28.
First author: LIU Zhiyong (1985–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: liuzhiyong0728@163.com
Correspondent author: JIANG Jinyang (1974–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jiangjinyang16@163.com

高地热不仅使混凝土结构中的自由水流失，还通过影响胶凝体系中相的变化使混凝土孔结构发生不利演变，例如 60 ℃时 AFt 的分解以及 100 ℃时水分的蒸发[23]。为保证高温下混凝土结构的服役寿命，诸多学者对含有不同 SCMs 的胶凝体系在高温下的力学行为进行研究。Heikal[24]发现具有火山灰效应的 SCMs 取代水泥熟料能够有效提高 300 ℃高温作用后混凝土的剩余抗压强度。而 Poon 等[25, 26]通过试验发现火山灰材料的不同会使混凝土材料的性能存在差异，掺有偏高岭土的混凝土在经历 400~800 ℃高温后的残余强度显著低于掺有粉煤灰的混凝土。

由于高地热在以往的实际工程中出现的很少，尽管研究人员对偏高岭土等二元体系的耐高温性能探究取得了一定成果，但对石灰石煅烧黏土水泥体系在高地热(~100 ℃)下性能的研究仍十分有限，仅有的研究多集中于石灰石煅烧黏土水泥体系在高温(300~800 ℃)损伤后的强度变化。而高地热地区往往存在含高盐的地下水，这使得结构在遭受热害的同时，还受到氯盐等侵蚀介质的作用。在高地热–氯盐环境耦合作用下，其相互作用规律更加复杂，而厘清石灰石煅烧黏土水泥体系耐久性劣化机制是保障石灰石煅烧黏土水泥体系混凝土长期服役的关键[27–31]。由于耐久性试验往往存在周期长、成本高、无法实时反馈结构服役状态等不足，目前迫切需要建立更加高效和准确的预测方法，以实现对石灰石煅烧黏土水泥体系耐久性的有效评估和监测。

针对深部隧道高地热-高氯盐耦合环境下传统硅酸盐水泥基材料耐久性严重劣化的工程难题，本研究提出以石灰石煅烧黏土水泥体系作为新型低碳材料，通过多尺度表征技术[压汞法(MIP)、X 射线衍射分析(XRD)、^{27}Al 核磁共振分析(NMR)、扫描式电子显微镜分析和能量散射光谱分析(SEM–EDS)]系统揭示高地热(65 ℃，105 ℃)与氯盐(质量分数 3% NaCl)侵蚀协同作用下砂浆微结构演化规律，阐明热致孔隙劣化机制、水化产物相变行为、元素迁移特征及基体微观形貌。基于热力学–动力学耦合分析，建立考虑热伤损累积和吸附固化效应的氯离子传输模型。该研究为高地热隧道工程中混凝土材料的设计与应用提供了理论支撑，对提升地下结构服役寿命具有重要工程意义。

1　实验

1.1　原材料

粉料主要为水泥、石粉、煅烧黏土、石膏和粉煤灰：水泥为 P·II 52.5 级硅酸盐水泥；石粉为石灰石粉，由纯度(质量分数)≥90%的碳酸钙组成；煅烧黏土为高岭石含量(质量分数)≥40%的黏土制备而成；石膏为二水石膏，纯度≥90%；粉煤灰为二级粉煤灰，$w(SiO_2)+ w(Al_2O_3) + w(Fe_2O_3)$≥70% ($w$ 为质量分数)，烧失量≤5%。骨料为隧道洞渣制备成的机制砂：机制砂最大粒径为 2.5 mm，堆积密度为 1.6 g/cm^3，表观密度为 2.5 g/cm^3。水为自来水。

1.2　样品制备

本工作制备的砂浆配合比见表 1。砂浆试样的制备遵循国家标准 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》，粉料与机制砂的质量比为 1 : 3。减水剂的用量根据新拌砂浆的流动性确定，通过 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》坍落度试验测量，将砂浆坍落度控制在 200~220 mm 的范围内。表 1 中 C 代表了纯水泥一元系统，LS、CC 和 FA 是水泥替代率为 50%的二元体系，其中替代品分别是石灰石粉、煅烧黏土和粉煤灰。石灰石煅烧黏土水泥体系是由石灰石粉、煅烧黏土和水泥制备的三元体系(LC^3)，水泥替代率同样为 50%[18]。

表 1　砂浆配合比

Table 1　Mix proportion of mortar

w/%

Component	Number	C/%	LS/%	CC/%	FA/%
Single-component	Pure cement one-dollar system	100	0	0	0
Two-component	Limestone binary system	50	50	0	0
	Calcined clay binary system	50	0	50	0
	Fly ash binary system	50	0	0	50
Three components	Limestone-calcined clay cement system	55	30	15	0

w is mass fraction; C is cement system; LS is limestone system; CC is calcined clay system; FA is fly ash system.

按表 1 称取固体粉料，将称好的固体粉料预混合 1 min，而液体材料则与水预混合。随后，将固体材料和液体材料混合 2 min，混合过程中加入机制砂。混合后，将砂浆浇筑到直径 100 mm、高度 50 mm 以及直径 100 mm、高度 200 mm 的圆柱体模具中。浇注后，试样在 24 h 后脱模，并在 20 ℃–95%RH，65 ℃–10%RH，105 ℃–10%RH 3 种环境中养护至规定龄期。

1.3　实验方法

1) 总氯离子含量：将砂浆试块养护 28 d 后切割成直径 100 mm，高度 100 mm 的圆柱体，然后将除了切割面以外所有面涂上环氧树脂并放入 3% NaCl

溶液中 360 d。将试块沿着氯离子传输的方向分层取粉，然后使用硝酸将粉末溶解，过滤后的溶液使用 5%(质量分数) $AgNO_3$ 滴定，从而得到浸泡后试块 0~5 mm 以及 5~10 mm 深度的总氯离子含量。为了便于数据处理，平均深度分别取 2.5 mm 和 7.5 mm。为了避免骨料对测试结果的影响，每一深度处从截面取 3 个点并混合，再研磨至直径小于 0.63 mm 的粉末。测试结果表明 7.5 mm 处的氯离子含量小于 0.01 mg/g。

2) 自由氯离子含量：通过溶液置换法进行体系中水分含量的测定，并假设孔溶液中的氯离子浓度为 3%(质量分数)而计算得到。

3) 结合氯离子含量：总氯离子含量减去自由氯离子含量即为结合氯离子含量。

4) 氯离子传输速率：将直径 100 mm、高度 50 mm 的圆柱体砂浆试块养护至 28 d 取出，真空保水后置于氯离子电迁移系数测定仪上测试。利用 $AgNO_3$ 溶液测试氯离子扩散深度，从而计算砂浆的快速氯离子迁移(Rapid Chloride Migration, RCM)系数。

5)微观结构：采用 Aut opare IV 9620 型 MIP 对砂浆进行孔结构分析；采用 D8ADVANCE 型 XRD 测试仪对砂浆进行物相分析；采用 Bruker Avance Neo 400WB 型 NMR 对砂浆中的铝配位分布进行表征；采用 ZEISS Gemini 500 型 SEM-EDS 仪表征砂浆的微观形貌。

1.4 高地热–氯离子传输模型

1.4.1 氯离子扩散模型 本工作采用氯离子扩散方程来描述氯离子在砂浆中的传输过程，氯离子扩散方程如式(1)所示。

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=D\times\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}x}-\overline{v}\times\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}x}+\frac{D}{n}\times\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \tag{1}$$

式中：H 为时间 t(单位 d)时氯离子在砂浆中扩散深度 x(单位 mm)处自由氯离子浓度，mol·L^{-1}；c 为砂浆吸附氯离子浓度，mg·g^{-1}；D 为砂浆的氯离子扩散系数，m^2·s^{-1}；n 为砂浆的孔隙率；$\overline{v}$ 为平均线性速度，m·s^{-1}。$\overline{v}=\dfrac{Q}{nA}=-\dfrac{k}{n}\times\dfrac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}x}$，其中：$Q$ 为流量，m^3·s^{-1}；A 为横截面面积，m^2；k 为水力传导率，m·s^{-1}；h 为液压水头，m。

式(1)描述了砂浆中氯离子扩散及吸附过程，氯离子扩散遵循 Fick 第二定律，同时考虑了砂浆对氯离子的吸附作用。采用 Langmuir 非线性吸附进行计算，如式(2)所示。

$$c_\mathrm{b}=\frac{\alpha c_\mathrm{f}}{1+\beta c_\mathrm{f}} \tag{2}$$

式中：c_b 为结合氯离子浓度，mg·g^{-1}；c_f 为溶液中自由氯离子浓度，mol·L^{-1}；α，β 为非线性拟合参数。

石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆中总氯离子浓度(c_t，mol·L^{-1})如式(3)所示：

$$c_\mathrm{t}=c_\mathrm{f}+c_\mathrm{b} \tag{3}$$

1.4.2 热传递模型 采用固体传热本构方程来描述砂浆的热传递与温度值间的关系，热传递本构方程见式(4)。

$$\frac{\delta T}{\delta t}=\frac{k^*}{C_\mathrm{p}\rho}\times\left(\frac{\partial^2T}{\partial^2x}+\frac{\partial^2T}{\partial^2y}\right)=\frac{Q_\mathrm{H}}{C_\mathrm{p}\rho} \tag{4}$$

式中：ρ 为密度，kg·m^{-3}；k^* 为导热系数，kJ·m^{-1}·h^{-1}·℃$^{-1}$；C_p 为比热容，kJ·kg^{-1}·℃$^{-1}$；Q_H 为热通量，W·m^{-2}；T 为温度，℃。

1.4.3 初始和边界条件

1) 氯离子扩散边界条件

求解式(4)偏微分方程，需要明确本工作研究对象在的初始条件和边界条件，砂浆中的氯离子浓度为 0，即式(5)：

$$c_\mathrm{f}\left(x,t=0\right)=0 \tag{5}$$

对于氯离子扩散有限元分析，需要定义氯离子扩散场的边界条件，如式(6)和式(7)：

$$c_\mathrm{f}\left(x=0,y,t\right)=c_0\quad c_0=3\%\,\mathrm{NaCl} \tag{6}$$

$$c_\mathrm{f}\left(x=L,y,t\right)=c_s\quad c_s=0\%\,\mathrm{NaCl} \tag{7}$$

式中：L 为砂浆试块在 x 方向的长度，mm；y 为垂直于 x 方向的坐标轴；c_s 为暴露边界($x=L$)处的恒定氯离子浓度；c_0 为隔离边界($x=0$)处的氯离子浓度。

2) 传热边界条件

本实验中初始温度条件如式(8)~式(11)所示。

$$T\left(x=0,t\right)=T_0,T_0=20\,℃ \tag{8}$$

$$T\left(x=L,t\right)=T_{\mathrm{s1}},T_{\mathrm{s1}}=20\,℃ \tag{9}$$

$$T\left(x=L,t\right)=T_{\mathrm{s1}},T_{\mathrm{s1}}=65\,℃ \tag{10}$$

$$T\left(x=L,t\right)=T_{\mathrm{s2}},T_{\mathrm{s2}}=105\,℃ \tag{11}$$

式中：T_0 对应砂浆初始温度，℃；T_s 对应外界温度，℃。

3) 模型参数选取

本工作中模型所采用的参数如表 2 所示。

表 2 模型参数

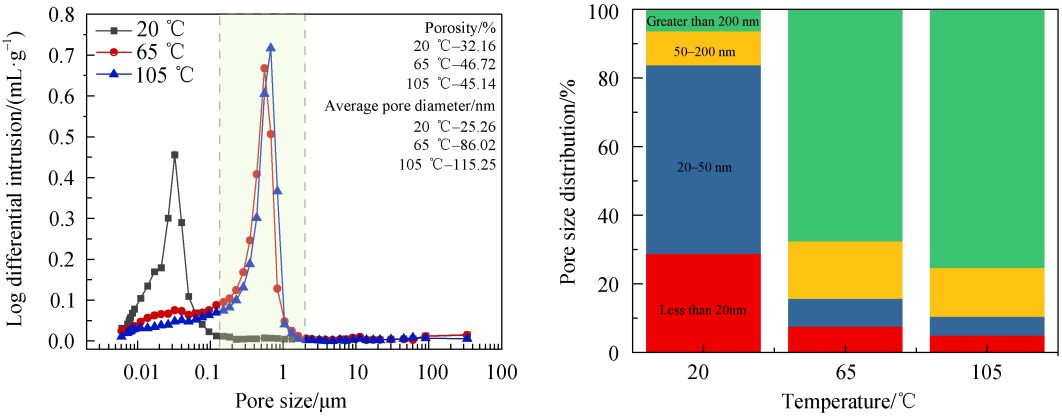
Table 2 Model parameter

Temperature	Chloride ion diffusion coefficient ×10^{-12}/(m^2·s^{-1})	Solidification coefficient (α)	Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})
20 ℃	1.76	0.64	1.65
65 ℃	3.25	0.44	1.38
105 ℃	6.72	0.29	1.10

2　结果与讨论

2.1　高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆微结构演变

2.1.1　MIP 分析　　图 1 为高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的 MIP 测试结果。结果表明：随着温度从 20 ℃升至 105 ℃，总孔隙率由 32.16%增至 45.14%，增长了 40.36%；平均孔径由 25.26 nm 增至 115.25 nm，增长了 356.25%。孔径分布曲线向大孔方向迁移，孔隙峰值增多且分布趋于离散。高地热作用使石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的孔隙结构显著劣化，导致孔隙率升高、孔径增大及分布不均，降低了基体的致密性并增强氯离子扩散风险。高地热下砂浆孔隙劣化的主要原因在于：1) 毛细孔水分蒸发形成更多的大孔和裂隙；2) 高地热导致基体中水化产物发生演变，使基体孔隙趋于松散化和不均匀化。孔隙率的升高及孔径分布的不均，显著增强了氯离子的渗透能力。特别是在 105 ℃高温条件下，大孔和裂隙的贯通效应进一步加剧了基体的渗透性，急剧增加了石灰石煅烧黏土水泥体系耐久性的劣化风险。

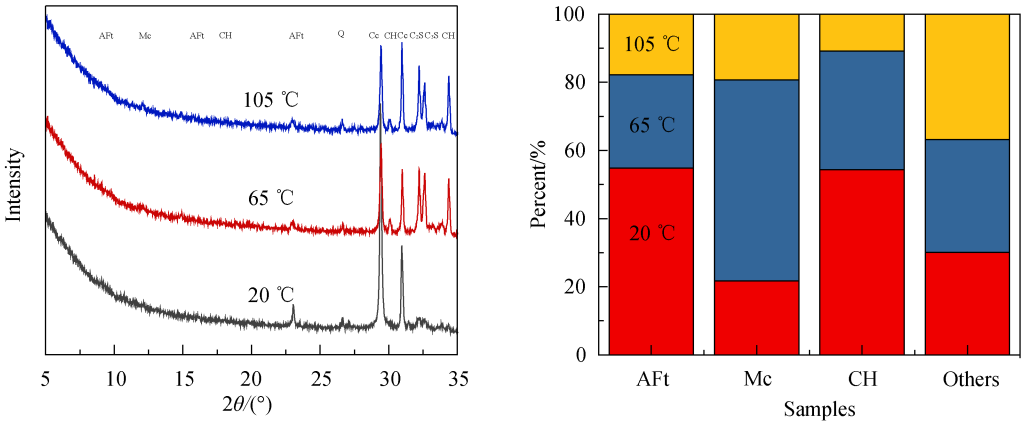


(a) Pore structure characteristics　　(b) Pore size distribution

图 1　高地热对石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆孔结构的影响

Fig. 1　Influence of high geothermal condition on the pore structure of calcined clay limestone cementitious mortar

2.1.2　XRD 分析　　图 2 显示了高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的 XRD 测试结果。研究表明，高地热条件显著加速了水化产物的分解反应，导致 $Ca(OH)_2$ 和 AFt 等稳定相含量大幅下降，其中 AFt 的相对含量从 20 ℃时的 6.35%降至 105 ℃时的 2.06%，而 $Ca(OH)_2$ 的含量则从 15.88%显著减少至 3.17%。$Ca(OH)_2$ 和 AFt 的分解不仅使基体化学稳定性下降，还导致孔隙率增加和连通性增强，为氯离子扩散提供了更多通道。此外，单碳铝酸盐(Mc)的含量在 65 ℃时达到最大值，这一现象与石灰石和



（a）Phase composition　　（b）Quantitative analysis

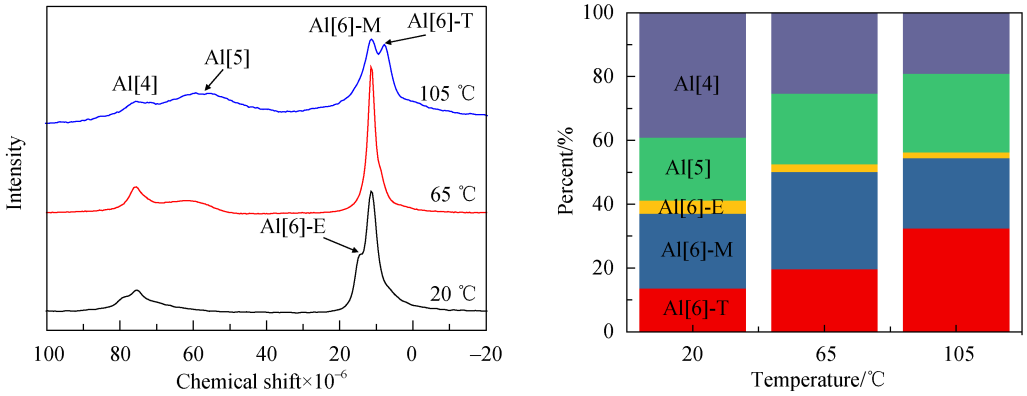
Note: Q is quartz; Cc is calcite; AFt is ettringite; CH is portlandite; C_2S is dicalcium silicate; C_3S is tricalcium silicate; Mc is monocarboaluminate.

图 2　高地热对石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆物相组成的影响

Fig. 2　Influence of high geothermal condition on the phase composition of calcined clay limestone cementitious mortar

低铝相煅烧黏土的耦合作用有关，该温度为 Mc 生长的最佳条件。尽管高温条件加速了水泥水化初期的反应进程，C–(A)–S–H 凝胶的生成对氯离子扩散具有一定的抑制作用，但水化产物的溶解与重结晶过程削弱了 C–(A)–S–H 凝胶和铝酸盐相对孔隙的填充作用，导致基体内部出现微裂纹并逐步扩展[32]。这与 2.1.1 节中描述的孔结构劣化规律一致。此外，水化产物分解过程中释放的 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}等离子与氯离子发生竞争吸附，使基体对氯离子的固定能力进一步下降[33]。

2.1.3 NMR 分析 图 3 为高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的 NMR 测试结果。Al[4]配位出现在 70×10^{-6}~80×10^{-6}，主要存在于未反应熟料和 C–S–H 中；Al[5]配位在 50×10^{-6}~60×10^{-6} 出现，主要存在于 C–(A)–S–H 中；Al[6]配位存在于 -20×10^{-6}~20×10^{-6} 的范围内，存在于 AFt、Mc 和第三类铝酸盐水化物(TAH)中。随着温度升高，Al[4]的比例由 20 ℃时的 38.96%显著下降至 105 ℃时的 18.96%，表明硅铝酸盐网络中的四配位铝逐步减少，导致硅氧四面体结构稳定性降低，从而增加基体孔隙率，削弱其对氯离子的物理吸附与化学结合能力[34]。同时，Al[5]的比例由 20 ℃时的 19.75%上升至 105 ℃时的 24.62%，表明 C–(A)–S–H 凝胶中的五配位铝位点增多，说明温度升高有利于 C–(A)–S–H 的形成与稳定。此外，Al[6]–M 随着温度升高比例先升高后降低，表明 65 ℃有利于促进石灰石粉与煅烧黏土之间的化学反应。值得注意的是，Al[6]–E 的比例随温度升高逐步减少，从 20 ℃时的 4.06%降至 105 ℃时的 1.82%，表明 AFt 相的稳定性降低。综合来看，Al[4]的减少和 Al[6]–E 的降低削弱了石灰石煅烧黏土水泥体系的结构稳定性，而 Al[5]和 Al[6]–M 的增加虽可在一定程度上填充孔隙，但基体孔隙结构整体上仍呈现出不均匀化与粗化，导致抗氯离子扩散能力降低[35]。



(a) Aluminum coordination environment (b) Deconvoluted spectral peaks

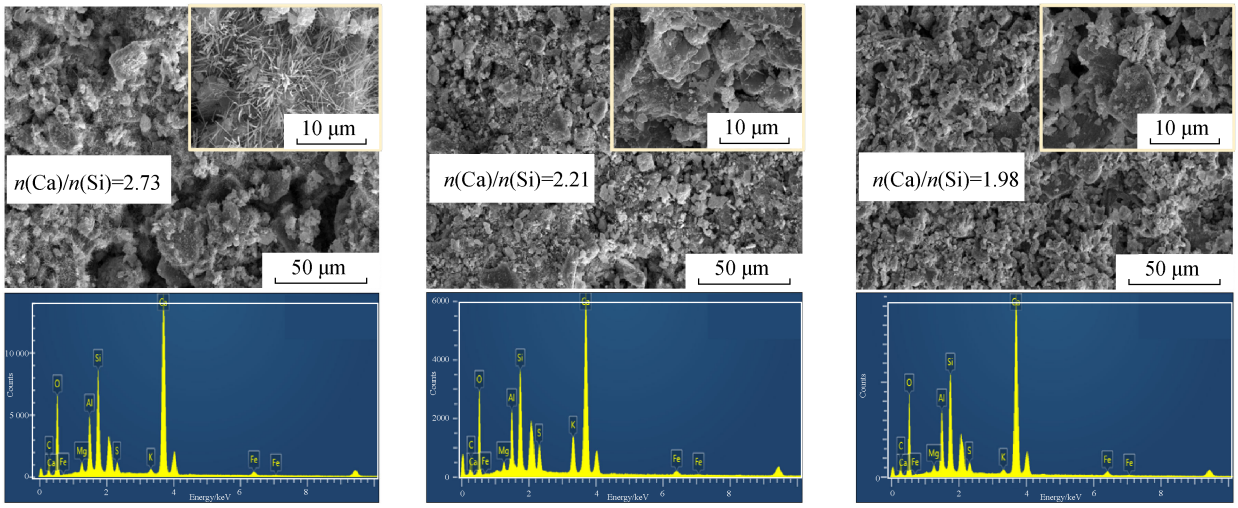
图 3 高地热对石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆铝配位分布的影响

Fig. 3 Influence of high geothermal condition on the aluminum coordination distribution of calcined clay limestone cementitious mortar

2.1.4 SEM–EDS 分析 图 4 为高地热作用下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的 SEM–EDS 测试结果。结果表明：温度升高导致水化反应速率过快，水化产物沉积不均匀，局部区域出现孔隙率增大和微裂纹现象，为氯离子的渗透提供了更多通道[36]。同时，氯离子侵蚀引发的 Na^+置换效应加剧了局部脱钙，进一步削弱了基体的致密性[37]。此外，高钙硅比的 C–(A)–S–H 凝胶由于其较高的 Ca^{2+}含量，导致其结构中硅氧四面体聚合度较低，铝氧四面体取代硅氧四面体的比例较高，从而使其表面正电荷密度增大。这种高正电荷密度会吸附带负电的氯离子，提高其对氯离子的吸附能力。相比之下，低钙硅比的 C–(A)–S–H 凝胶具有更高的硅氧四面体聚合度和更稳定的结构，其表面负电荷密度较高，因此吸附氯离子能力较低[38]。可以发现，高地热影响硅铝酸盐体系砂浆抗氯离子扩散性能的主因是孔隙的产生和产物的演变，两者的共同作用导致氯离子扩散加剧且基体吸附能力降低。

2.2 高地热下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆氯离子传输的实验结果

图 5 为氯离子侵蚀下不同胶凝体系在高地热作用后的总氯离子、自由氯离子以及结合氯离子含量的变化情况。研究表明，总氯离子和自由氯离子含量均随温度升高而增加，并在 105 ℃养护时达到最

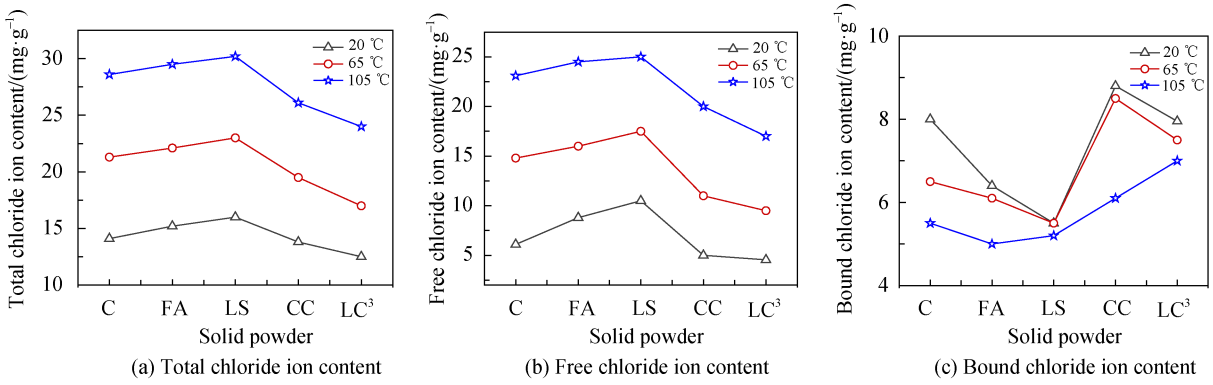


(a) 20 ℃　(b) 65 ℃　(c) 105 ℃

n is in mole.

图 4　高地热对石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆微观形貌的影响

Fig. 4　Influence of high geothermal condition on the micromorphology of calcined clay limestone cementitious mortar



(a) Total chloride ion content　(b) Free chloride ion content　(c) Bound chloride ion content

图 5　高地热对砂浆氯离子含量的影响

Fig. 5　Influence of high geothermal condition on the chloride content in mortar

高。在氯离子侵蚀环境下，不同胶凝体系的抗氯离子侵蚀能力存在显著差异。FA 体系由于粉煤灰水化活性较低，导致早期 C–(A)–S–H 凝胶生成量不足，孔隙结构未得到有效优化，同时火山灰反应速率较慢，限制了 C–(A)–S–H 凝胶对氯离子的物理吸附和化学结合能力，使总氯离子含量在 105 ℃下升高了 3.1%[39]。此外，FA 在高温作用下的反应程度较低，导致自由氯离子含量明显增加，结合氯离子占比下降。LS 体系主要依赖石灰石粉的填充效应来改善浆体的孔隙结构，但由于其不具备显著的火山灰活性，无法进一步提高水化产物的氯离子结合能力。在 105 ℃养护条件下，LS 体系的总氯离子含量较 C 体系升高了 5.6%，表明较高温度下石灰石粉的填充作用对氯离子扩散的抑制效果有限。此外，LS 体系的结合氯离子占比下降，进一步验证了其对氯离子化学结合能力较弱的特性。相比之下，煅烧黏土中的活性 Al_2O_3 能够与水化过程中生成的 $Ca(OH)_2$ 反应生成 C–(A)–S–H 凝胶，从而提高了氯离子的固化能力，使 105 ℃下总氯离子含量降低 8.7%[40]。然而，在 105 ℃高温养护条件下，CC 体系的结合氯离子占比仍然显著下降，表明高地热环境对氯离子的结合能力存在一定削弱作用。

LC^3 进一步降低了氯离子扩散，总氯离子含量较 C 体系降低 16.1%，自由氯离子含量降低 26.4%，同时结合氯离子含量增加 27.3%，表现出优异的抗氯离子侵蚀性能。石灰石煅烧黏土水泥体系的抗氯离子侵蚀能力主要来源于石灰石粉与煅烧黏土的协同作用。一方面，石灰石粉的填充效应优化了孔隙结构，减少氯离子的扩散通道，同时促进 C–(A)–S–H 凝胶的形成，提高了氯离子的物理吸附能力；另一方面，煅烧黏土富含活性 SiO_2 和 Al_2O_3，可通过火山灰效应与 $Ca(OH)_2$ 反应生成 C–(A)–S–H 凝胶，从

而增强氯离子的化学结合能力。此外，LC^3 体系中石灰石粉及煅烧黏土的协同作用显著提高了基体的密实度，使其在高地热环境下仍保持较低的自由氯离子含量。随着温度从 20 ℃升高至 105 ℃，石灰石煅烧黏土水泥体系内部结合氯离子占总氯离子的比例从 63.6%降至 29.2%，表明高地热环境显著削弱了基体对氯离子的结合能力。这是由于高温养护条件下水化产物的微观结构可能发生变化，影响氯离子在基体中的结合形式，导致部分结合氯离子发生解吸或转化为自由氯离子，这在 2.1 节中已得到验证。

2.3 高地热下石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆氯离子传输的模拟结果

前文实验结果表明石灰石煅烧黏土水泥体系在高地热作用后仍具有最佳的抗氯离子扩散性能，本节将利用 COMSOL Multiphysics 仿真模拟软件对石灰石煅烧黏土水泥体系进行数值计算，分析处于不同养护温度下的石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆中的氯离子侵入过程。

图 6 为存在温度梯度时石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆内部氯离子的扩散情况。通过对石灰石煅烧黏土水泥体系中不同温度下氯离子侵蚀深度的结果分析，发现氯离子在石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆中的扩散呈显著的非线性特征，且表现出随温度降低和侵蚀深度增加，总氯离子含量逐渐降低的规律。在 20 ℃，石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆表层(2.5 mm 处)氯离子浓度较高，侵蚀深度较浅，扩散速率较慢。主要由于标准养护条件下水化产物较稳定，孔隙细化效应显著，且吸附能力较强，对氯离子的结合效果更好。在 65 ℃时，氯离子在浅层扩散速率加快，侵蚀深度增加，表层浓度略高于 20 ℃。由于高温增强了氯离子的扩散能力，同时部分水化产物发生分解，孔隙结构略有破坏，但中深层(7.5 mm)孔隙仍能有效阻滞氯离子扩散。在 105 ℃时，氯离子侵蚀深度显著增加，表层浓度进一步升高，深层(12.5 mm)浓度虽然降低但扩散范围增大。此外，相比 20、105 ℃下距离表面 2.5 mm 处的总氯离子含量增加了 92%。这是由于高地热导致水化产物的大量分解和孔隙扩展，体系致密性下降的同时吸附能力减弱，使氯离子扩散路径贯通性增强。

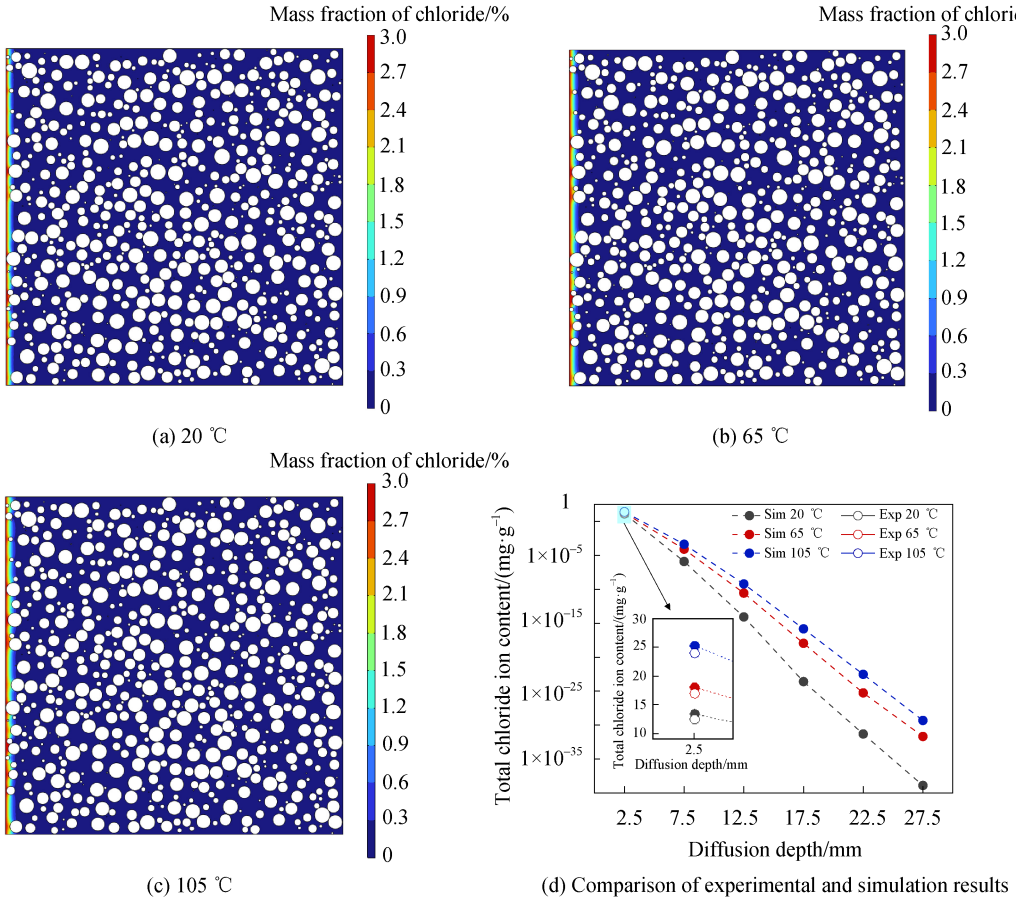


图 6 高地热对石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆氯离子含量的实验(Exp)与模拟(Sim)结果

Fig. 6 Experimental (Exp) and simulation (Sim) results of chloride content in calcined clay limestone cementitious mortar under high geothermal condition

3　结论

高地热作用使石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的孔隙结构显著劣化，进而降低了其抗氯离子扩散性能。20 ℃时体系结构相对致密，孔隙率为 32.16%，平均孔径为 25.26 nm；65 ℃时，孔隙率显著上升至 46.72%，增幅达 45.2%，平均孔径增大至 86.02 nm，增幅达 240.6%；而在 105 ℃时，孔隙率为 45.14%，平均孔径进一步增大至 115.25 nm，较 20 ℃时孔隙率增长 40.36%，平均孔径增长 356.25%，大孔隙显著增多。孔隙结构的劣化主要归因于高地热导致水化反应不均匀性和水化产物分解。

高地热导致水化产物分解，显著降低了石灰石煅烧黏土水泥体系砂浆的抗氯离子扩散性能。在 65 ℃时，高地热加速了石灰石煅烧黏土水泥体系水化反应，但水分蒸发也使得后期水化受到抑制。在 105 ℃时，水分的快速蒸发使水泥水化不充分且水化产物分布不均匀，同时 AFt 分解导致基体中有效水化产物显著下降，从而降低了结构的致密性和抗氯离子扩散性能。

石灰石煅烧黏土水泥体系在高地热环境下表现出优于传统水泥及二元体系的抗氯离子性能。在 105 ℃条件下，石灰石煅烧黏土水泥体系的总氯离子含量相较纯水泥体系降低了 16.1%，自由氯离子含量降低了 26.4%，结合氯离子含量增加了 27.3%。煅烧黏土提供的活性铝相与石灰石提供的 Ca^{2+}协同作用，增强了 C–(A)–S–H 的稳定性与氯离子结合能力。

氯离子浓度随深度变化呈现显著的非线性特征，温度升高显著加速了氯离子的扩散。浅层氯离子浓度变化受扩散驱动力和孔隙吸附能力的共同影响，而深层氯离子浓度则主要受孔隙结构细化及温度对扩散能力的影响。氯离子浓度随深度变化和扩散范围增大，主要原因为温度升高导致孔隙结构劣化，水化产物分解使基体的吸附能力降低。

参考文献:

[1] GARTNER E, HIRAO H. A review of alternative approaches to the reduction of CO_2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete[J]. Cem Concr Res, 2015, 78: 126–142.

[2] PROAÑO L, SARMIENTO A T, FIGUEREDO M, et al. Techno-economic evaluation of indirect carbonation for CO_2 emissions capture in cement industry: A system dynamics approach[J]. J Clean Prod, 2020, 263: 121457.

[3] REHMAN Z U, KHALID U. Reuse of COVID-19 face mask for the amelioration of mechanical properties of fat clay: A novel solution to an emerging waste problem[J]. Sci Total Environ, 2021, 794: 148746.

[4] LI Y, LIU Z, JIANG J. Microstructure and macroscopic properties of low-carbon concrete subjected to elevated temperature: State-of-the-art Review[J]. Journal of Building Engineering, 2024, 86: 108731.

[5] TIRONI A, SCIAN A N, IRASSAR E F. Blended cements with limestone filler and kaolinitic calcined clay: Filler and pozzolanic effects[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(9): 04017116.

[6] NGUYEN Q D, AFROZ S, ZHANG Y D, et al. Autogenous and total shrinkage of limestone calcined clay cement (LC^3) concretes[J]. Constr Build Mater, 2022, 314: 125720.

[7] OBRIST M D, KANNAN R, SCHMIDT T J, et al. Decarbonization pathways of the Swiss cement industry towards net zero emissions[J]. J Clean Prod, 2021, 288: 125413.

[8] SKIBSTED J, SNELLINGS R. Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends[J]. Cem Concr Res, 2019, 124: 105799.

[9] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(12): 1244–1256.

[10] SCRIVENER K L, JOHN V M, GARTNER E M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO_2 cement-based materials industry[J]. Cem Concr Res, 2018, 114: 2–26.

[11] SCRIVENER K, MARTIRENA F, BISHNOI S, et al. Calcined clay limestone cements (LC^3)[J]. Cem Concr Res, 2018, 114: 49–56.

[12] LI Y, LIU Y, MIAO Y, et al. Development of heat-resistant tunnel muck-based shotcrete for geothermal environments: Dual drive of combining explainable machine learning and microstructure characterization[J]. Construct Build Mater, 2025, 473: 140994.

[13] AVET F, SCRIVENER K. Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC^3)[J]. Cem Concr Res, 2018, 107: 124–135.

[14] CAO Y B, WANG Y R, ZHANG Z H, et al. Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials[J]. Compos Part B Eng, 2021, 211: 108636.

[15] SÁNCHEZ-BERRIEL S, CANCIO-DÍAZ Y, SÁNCHEZ-MACHADO I R, et al. Impacts assessment of local and industrial LC^3 in Cuban context: Challenges and opportunities[M]//Calcined Clays for Sustainable Concrete. Singapore: Springer Singapore, 2020: 263–270.

[16] ZHU H, ZHANG D, WANG T Y, et al. Mechanical and self-healing behavior of low carbon engineered cementitious composites reinforced with PP-fibers[J]. Constr Build Mater, 2020, 259: 119805.

[17] PILLAI R G, GETTU R, SANTHANAM M, et al. Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC^3)[J]. Cem Concr Res, 2019, 118: 111–119.

[18] LIN R S, LEE H S, HAN Y, et al. Experimental studies on hydration–strength–durability of limestone-cement-calcined Hwangtoh clay ternary composite[J]. Constr Build Mater, 2021, 269: 121290.

[19] AMBROISE J, MURAT M, PERA J. Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. IV. Experimental conditions for strength improvement on metakaolinite minicylinders[J]. Cem Concr Res, 1985, 15(1): 83–88.

[20] CAO Y B, WANG Y R, ZHANG Z H, et al. Turning sandstone clay into supplementary cementitious material: Activation and pozzolanic reactivity evaluation[J]. Compos Part B Eng, 2021, 223: 109137.

[21] DHANDAPANI Y, SAKTHIVEL T, SANTHANAM M, et al. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC^3)[J]. Cem Concr Res, 2018, 107: 136–151.

[22] DE WEERDT K, BEN HAHA M, LE SAOUT G, et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash[J]. Cem Concr Res, 2011, 41(3): 279–291.
[23] MA Q M, GUO R X, ZHAO Z M, et al. Mechanical properties of concrete at high temperature: A review[J]. Constr Build Mater, 2015, 93: 371–383.
[24] HEIKAL M. Effect of temperature on the physico-mechanical and mineralogical properties of Homra pozzolanic cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2000, 30(11): 1835–1839.
[25] POON C S, AZHAR S, ANSON M, et al. Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures[J]. Cem Concr Compos, 2003, 25(1): 83–89.
[26] POON C S, AZHAR S. Deterioration and recovery of metakaolin blended concrete subjected to high temperature[J]. Fire Technol, 2003, 39(1): 35–45.
[27] TONG L Y, ŠAVIJA B, ZHANG M Z, et al. Chloride penetration in concrete under varying humidity and temperature changes: A numerical study[J]. Constr Build Mater, 2025, 458: 138380.
[28] TONG L Y, LIU Q F, XIONG Q X, et al. Modeling the chloride transport in concrete from microstructure generation to chloride diffusivity prediction[J]. Comput Aided Civ Infrastruct Eng, 2025, 40(9): 1129–1149.
[29] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCZYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107368.
[30] TONG L Y, XIONG Q X, ZHANG Z D, et al. A novel lattice model to predict chloride diffusion coefficient of unsaturated cementitious materials based on multi-typed pore structure characteristics[J]. Cem Concr Res, 2024, 176: 107351.
[31] 童良玉, 刘清风. 考虑时变孔隙结构的非饱和混凝土扩散性能预测模型[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(8): 1950–1961.
TONG Liangyu, LIU Qingfeng. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(8): 1950–1961.
[32] CHEN K Y, XIA J, WANG S Q, et al. Insights on the chloride adsorption stability in cement mortar under current field and sulfate attack: From experiments to molecular dynamics simulation[J]. Cem Concr Compos, 2024, 146: 105375.
[33] ZHANG S X, XU W W, CHEN H C, et al. Progress in anode stability improvement for seawater electrolysis to produce hydrogen[J]. Adv Mater, 2024, 36(37): 2311322.
[34] ZHU X P, REN Q, HE B, et al. Upscaling degradation of cementitious calcium (aluminate) silicate hydrate upon ultra-low temperature attack: A multiscale insight and a bottom-up enhancement route[J]. Compos Part B Eng, 2022, 243: 110122.
[35] TANG Z Q, DE SOUZA F B, MULDER R J, et al. Multistep nucleation and growth mechanism of aluminosilicate gel observed by cryo-electron microscopy[J]. Cem Concr Res, 2022, 159: 106873.
[36] MI Z X, HU Y, LI Q B, et al. Elevated temperature inversion phenomenon in fracture properties of concrete and its application to maturity model[J]. Eng Fract Mech, 2018, 199: 294–307.
[37] HE S H, DAI Z J, NI P P, et al. RS-AAT with distributed permeable pipes and alkaline water: Enhancing concrete durability through chloride reduction, pH optimization, and pore structure improvement[J]. J Clean Prod, 2024, 448: 141510.
[38] ZHANG Y, FANG Y C, SHEN Y, et al. Chloride penetration and binding behavior in unsaturated alkali-activated slag mortars[J]. Cem Concr Compos, 2023, 140: 105098.
[39] 刘志勇, 夏溪芝, 张云升, 等. 荷载–温度耦合作用下超高性能混凝土的损伤行为[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1238–1246.
LIU Zhiyong, XIA Xizhi, ZHANG Yunsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1238–1246.
[40] SCRIVENER K L, MATSCHEI T, GEORGET F, et al. Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems[J]. Cem Concr Res, 2023, 174: 107332.

Microstructural Evolution and Chloride Transport Mechanisms of Calcined Clay Limestone Cementitious Mortar under High Geothermal Condition

LIU Zhiyong[1,2], *LI Yang*[1,2], *LIU Yujie*[1,2], *JIANG Jinyang*[1,2]
(1. State Key Laboratory of Engineering Materials for Major Infrastructure, Southeast University, Nanjing 211189, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Extended Abstract

Introduction The existing Portland cement concrete cannot ensure the long-term service life of tunnel engineering in high geothermal and high salinity environments. This work was to adopt a calcined clay limestone cementitious (LC^3) system as an alternative material and the microstructural evolution mechanism of LC^3 mortar under high geothermal conditions was investigated. A chloride ion transport model for thermal damage accumulation and adsorption-fixation effects was established, and the accelerating effect of thermal damage degree on chloride ion penetration was revealed.

Methods Raw powders included cement, limestone powder, calcined clay, gypsum, and fly ash. The cement was P·II 52.5 grade Portland cement. The limestone powder consisted of ≥90% $CaCO_3$. The calcined clay was produced from a clay with a kaolinite content ≥40%. The gypsum was dihydrate gypsum with a purity ≥90%. The fly ash was Class F fly ash. The aggregate was machine-made sand from tunnel muck. Mortar specimens were prepared according to the standard GB/T 17671—1999, China. The LC^3 system contained 55% cement, 30% limestone powder, and 15% calcined clay. The specimens were cured under different conditions (*i.e.*, 20 ℃–95%RH, 65 ℃–10%RH, and 105 ℃–10%RH). The microstructure was characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP), X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR), and scanning electron microscopy with energy

dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The total and free chloride ion contents of the specimens after immersion in 3% NaCl solution were determined. A chloride transport model incorporating temperature gradient and the Langmuir nonlinear adsorption was proposed, and the related results were simulated by a software named COMSOL Multiphysics.

Results and discussion The results show that a high geothermal exposure leads to significant microstructural deterioration of the LC^3 mortar. The porosity increases to 45.14% (*i.e.*, an increase of 40.36%) and the average pore diameter increases to 115.25 nm (*i.e.*, an increase of 356.25%) at 105 ℃, compared to those at 20 ℃. The XRD patterns and the NMR analyses indicate a decomposition of hydration products like portlandite (CH) and ettringite (AFt), and changes in aluminum coordination, reducing the structural stability and chloride binding capacity. The LC^3 system demonstrates a superior resistance to chloride ion penetration, compared to plain cement and binary systems (*i.e.*, limestone, calcined clay, or fly ash). At 105 ℃, the total chloride content in LC^3 is only 83.9% and the free chloride content is only 73.6% of those in the plain cement system. Based on the prediction by the proposed chloride transport model, an increase of 92% in the total chloride content at 2.5 mm depth at 105 ℃, compared to that at 20 ℃, confirming the promoting effect of high geothermal conditions.

Conclusion High geothermal conditions could deteriorate the pore structure of LC^3 mortar and reduce its resistance to chloride penetration. The LC^3 system exhibited the superior performance against chloride ion transport, compared to traditional cement and binary systems under high geothermal conditions, due to the synergistic effect of limestone and calcined clay. The chloride concentration decreased non-linearly with depth, and elevated temperature significantly accelerated the chloride diffusion due to the pore structure coarsening and reduced binding capacity.

Keywords calcined clay limestone cementitious system; high geothermal tunnel; chloride ion transport; microstructural damage