

## 基于抗氯离子渗透性的复合胶凝材料组成设计与性能

郭奕群<sup>1</sup>, 张同生<sup>1,2</sup>, 李嘉豪<sup>1</sup>, 幸泽佳<sup>1</sup>, 李儒光<sup>1</sup>, 韦江雄<sup>1,2</sup>, 余其俊<sup>1,2,3</sup>

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省建筑材料低碳技术工程技术研究中心, 广州 510640;  
3. 合肥工业大学土木与水利工程学院, 合肥 230009)

**摘 要:** 通常采用大量掺加辅助性胶凝材料的方式提高胶凝材料的抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能, 进而提升混凝土结构的耐久性和服役寿命, 但会显著降低早期力学性能。为提高早期强度和抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能, 基于初始浆体密堆积与水化过程孔隙有效填充, 设计细、中、粗粒度区间胶凝材料的种类和掺量, 提高浆体的初始堆积密度和水化产物固氯能力, 从而细化孔径并增大孔隙曲折度, 采用 59% 的水泥熟料(粒径范围 4~55  $\mu\text{m}$ ), 成功制备了 3 d 抗压强度 27.3 MPa、28 d  $\text{Cl}^-$  扩散系数低至  $0.36 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  的高抗渗透复合胶凝材料, 为水泥基材料微结构调控和抗渗性能提升奠定基础。

**关键词:** 抗氯离子渗透; 复合胶凝材料; 颗粒级配; 水化产物; 氯离子固化

中图分类号: TU525 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)05-1181-10

网络出版时间: 2023-03-30



## Composition Design and Properties of Blended Cementitious Material Based on Resistance to Chloride Ingress

GUO Yiqun<sup>1</sup>, ZHANG Tongsheng<sup>1,2</sup>, LI Jiahao<sup>1</sup>, XING Zejia<sup>1</sup>, LI Ruguang<sup>1</sup>, WEI Jiangxiong<sup>1,2</sup>, YU Qijun<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Low Carbon Technology Engineering Center for Building Materials, Guangzhou 510640, China;

3. College of Civil Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** The chloride resistance of blended cementitious materials can be improved by incorporating a high volume of supplementary cementitious materials (SCMs), thereby improving the durability and service life of concrete structures. However, their mechanical properties decrease significantly, especially at early age. To improve the early-age mechanical properties and chloride resistance, the type and addition of cementitious materials in the fine, mid-size, and coarse fractions were optimized based on particle close-packing and pore fillability during hydration. The blended cement pastes with greater chloride binding capacity and pore tortuosity are obtained due to the pore refinement of fine particles and efficient hydration of both clinker and SCMs. In addition, a blended cementitious material with 3-day compressive strength of 27.3 MPa and 28-day chloride diffusion coefficient of  $0.36 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  was prepared using only 59% clinker with a size range of 4–55  $\mu\text{m}$ . The results provide a deeper insight in the microstructural optimization and durability improvement of cement-based materials.

**Keywords:** chloride resistance; blended cementitious materials; particle size distribution; hydration products; chloride binding

提升海工混凝土的抗渗透性能是改善其耐久性的重要途径, 也是降低海工结构全生命周期环境负荷的有效方法。海水中的侵蚀性离子主要为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等, 其中  $\text{Cl}^-$  浓度高达 13.6~19.0 g/L,

对混凝土侵入深度可达 70 mm, 同时诱发钢筋锈蚀, 导致混凝土-钢筋界面出现微裂纹甚至是保护层剥落<sup>[1-2]</sup>, 可见  $\text{Cl}^-$  浓度高、侵入深度大、危害程度高, 因此提高混凝土抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能极为关键。

收稿日期: 2022-09-15。 修订日期: 2022-10-09。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1909903); 宁夏回族自治区重点研发计划项目(2022BDE02002); 国家自然科学基金(52122201)。

第一作者: 郭奕群(1992—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 张同生(1983—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-09-15. Revised date: 2022-10-09.

First author: GUO Yiqun (1992—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: msyqguo@scut.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Tongsheng (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: mstszhang@scut.edu.cn

混凝土由骨料和硬化浆体构成,其抗渗性能取决于浆体微结构形成与演变过程,因此应从复合胶凝材料整体组成设计与优化提高抗  $\text{Cl}^-$  渗透能力。矿渣、粉煤灰等辅助性胶凝材料(SCMs)具有“微集料”效应和火山灰效应,既能填充孔隙、细化孔径,又可提升  $\text{Cl}^-$  固化能力,能有效提升胶凝材料的抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能。例如,硅酸盐水泥的  $\text{Cl}^-$  扩散系数(Nel法)通常为  $2.20 \times 10^{-12} \sim 4.25 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,当矿渣及粉煤灰等 SCMs 掺量达到 50%时,复合胶凝材料的 28 d  $\text{Cl}^-$  扩散系数可下降 20%~60%<sup>[3]</sup>。针对严苛海洋环境,国家重点研发计划项目指南要求胶凝材料的 28 d  $\text{Cl}^-$  扩散系数应小于  $0.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ,然而简单提高 SCMs 掺量或引入纳米活性硅铝组分仍无法满足该要求,且会导致早期强度降低 19%~42%<sup>[4]</sup>。

为提高复合胶凝材料的抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能,现有研究聚焦于孔结构与水化产物特征对  $\text{Cl}^-$  迁移与固化的影响。通常认为水泥浆体孔隙率决定了  $\text{Cl}^-$  迁移通道的数量,因此  $\text{Cl}^-$  扩散系数随孔隙率的提高而增大<sup>[5]</sup>。实际上, $\text{Cl}^-$  沿着浆体中的孔隙网络曲折前进,迁移路径很大程度上受孔隙曲折程度的影响。Nakurai 等<sup>[6]</sup>和 Androustopoulos 等<sup>[7]</sup>根据退汞残余百分数计算孔隙曲折度,并定性分析了孔径分布对曲折度的影响。在此基础上,Guo 等<sup>[8]</sup>提出了“曲折度贡献系数”概念,量化了孔径分布与曲折度的关系,基于有效介质理论明确了高抗渗透复合胶凝材料的孔结构调控方向。由于浆体中始终存在毛细孔与凝胶孔,可供  $\text{Cl}^-$  持续渗透,因此通过水化产物化学结合和物理吸附  $\text{Cl}^-$ ,迟滞其迁移速率是提高抗渗透性能的另一关键。浆体化学结合  $\text{Cl}^-$  主要通过水滑石、单硫型水化硫铝酸钙(AFm)等富铝水化产物层间离子与  $\text{Cl}^-$  发生交换,生成含  $\text{Cl}^-$  水滑石、Friedel 盐等。物理吸附则主要通过水化硅酸钙(C-S-H)的巨大表面积提供大量结合位点,利用双电层效应吸附  $\text{Cl}^-$ <sup>[9]</sup>。此外,SCM 中的活性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  参与水化,使 C-S-H 中部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代,此时 C-S-H 会吸附更多  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  以维持电中性,C-S-H 表面正电荷密度提高也有助于提高物理吸附  $\text{Cl}^-$  数量<sup>[10]</sup>。

## 1 高抗渗透复合胶凝材料的组成设计

高抗  $\text{Cl}^-$  渗透复合胶凝材料的组成设计思路为:

1) 基于颗粒紧密堆积理论,设计胶凝材料各区间的颗粒级配,降低浆体初始孔隙率(提高固体颗粒含量);2) 根据胶凝材料本征活性,调控其所处粒度区间,优化各组分水化进程与匹配,持续生成大量

水化产物填充孔隙,提升浆体均匀性和致密程度;

3) 通过活性硅铝组分调控水化产物组成与结构,提高化学结合和物理吸附  $\text{Cl}^-$  能力,最终在保证早期强度的同时显著提高抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能。

### 1.1 复合胶凝材料颗粒级配设计

将复合胶凝材料粒度分布划分为 5 个区间,具体为小于  $4 \mu\text{m}$ 、 $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 $30 \sim 50 \mu\text{m}$  与  $50 \sim 90 \mu\text{m}$ ,通过颗粒逐级填充提高浆体的初始堆积密度。采用 Fuller 分布模型[式(1)]计算各粒度区间颗粒含量<sup>[11]</sup>,结果如表 1 所示。

$$U(x) = 100 \left( \frac{x}{D_{\max}} \right)^m \quad (1)$$

其中: $U(x)$ 为筛析通过量,即小于筛孔尺寸  $x$  的颗粒含量(%); $D_{\max}$ 为最大颗粒粒径,取  $D_{\max}=90 \mu\text{m}$ ;  $m$  为颗粒分布指数,对胶凝材料可取  $m=0.4$ 。

表 1 复合胶凝材料各粒度区间颗粒体积含量  
Table 1 Volume content of each fraction of blended cementitious materials

| Size range/ $\mu\text{m}$ | Cumulative volume fraction/% | Incremental volume fraction /% |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| <4                        | 28.8                         | 28.8                           |
| 4–15                      | 48.8                         | 20.0                           |
| 15–30                     | 64.4                         | 15.6                           |
| 30–50                     | 79.0                         | 14.6                           |
| 50–90                     | 100.0                        | 21.0                           |

Fuller 级配为经典的粉体颗粒堆积(颗粒互相接触)模型,但水泥浆体中固体颗粒并未直接接触(颗粒表面存在非均匀水膜),因此将固体颗粒与吸附水膜视为“复合颗粒”,其直径为固体颗粒直径与颗粒间距之和。依据“复合颗粒”与固体颗粒直径的对应关系,复合胶凝材料颗粒级配可优化为式(2)<sup>[12]</sup>。

$$\Phi(d_0) = 100 \left( \frac{\lambda D + C}{D} \right)^3 \left( \frac{d_0}{\lambda d_0 + C} \right)^3 \left( \frac{\lambda d_0 + C}{\lambda D + C} \right)^{0.4} \quad (2)$$

其中: $\Phi(d_0)$ 为胶凝材料频率分布; $d_0$ 为胶凝材料直径; $D$ 为“复合颗粒”直径; $\lambda$ 与  $C$  为胶凝材料颗粒与“复合颗粒”直径函数的特征参数,取决于胶凝材料种类<sup>[12]</sup>。

### 1.2 复合胶凝材料水化进程匹配

水化过程中,水化产物逐渐填充浆体孔隙,使微结构不断密实,是强度发展的根源。依据水化过程中固相与液相的体积变化,将固相体积增长量定义为胶凝材料的孔隙填充能力,可由胶凝材料水化过程的非

蒸发水( $W_n$ )与化学收缩( $C_s$ )的差值计算[式(3)]<sup>[13]</sup>:

$$\Delta V = W_n - C_s \quad (3)$$

式中:  $\Delta V$  为胶凝材料的孔隙填充能力( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )。

依据前期研究结果, 细粒度硅酸盐水泥( $D_{50}=2.5 \mu\text{m}$ )的孔隙填充能力增长极快, 水化 1 d 后已近完全水化<sup>[13]</sup>, 后期水化非常弱。 $D_{50}=2.7 \mu\text{m}$  矿渣的孔隙填充能力与水泥熟料相当, 且在 3 d 后仍保持明显增长趋势, 有利于浆体结构的快速形成与持续密实<sup>[14]</sup>。在 4~50  $\mu\text{m}$  的区间内, 水泥熟料的孔隙填充能力显著高于相同粒度区间的矿渣, 且在水化后期也能持续增长。当粒径大于 50  $\mu\text{m}$  时, 不论胶凝材料的本征活性高低, 其孔隙填充能力均较小<sup>[13]</sup>, 在水泥浆体中主要起物理填充作用。因此, 为保证复合胶凝材料具有较高的早期与后期孔隙填充能力, 同时充分发挥各胶凝材料的特点, 复合胶凝材料的细(小于 4  $\mu\text{m}$ )、中间(4~50  $\mu\text{m}$ )及粗(大于 50  $\mu\text{m}$ )粒度区间应分别采用矿渣、水泥熟料及粉煤灰等低活性辅助性胶凝材料或惰性填料。

### 1.3 水化产物固 $\text{Cl}^-$ 能力提升

提高 AFm 等层状矿物与 C-S-H 含量, 是提升

水化产物固  $\text{Cl}^-$  能力的关键。掺加 4% 偏高岭土可使 AFm 含量提高 131.7%, 然而掺量提高至 16% 后 AFm 含量仅增长了 48.3%<sup>[9]</sup>, 可以发现过量掺加偏高岭土并不能有效提高  $\text{Cl}^-$  固化能力, Bai 等<sup>[15]</sup>研究也发现偏高岭土掺量大于 5% 时混凝土抗  $\text{Cl}^-$  渗透能力无明显增长, 因此高抗渗透复合胶凝材料中的偏高岭土掺量应为 4%~5%。

纳米  $\text{SiO}_2$  通过晶核效应可促进 C-S-H 生成, 进而提高水化产物对  $\text{Cl}^-$  的物理吸附, 但会造成 AFm 相含量下降, 使化学结合  $\text{Cl}^-$  数量急剧降低<sup>[9,16]</sup>。鉴于纳米  $\text{SiO}_2$  掺量较高时可能出现严重的团聚现象<sup>[17]</sup>, 因此纳米  $\text{SiO}_2$  含量应控制在 1.00%~1.25%。

## 2 实验

### 2.1 复合胶凝材料及浆体制备

硅酸盐水泥、矿渣、粉煤灰、纳米  $\text{SiO}_2$  与偏高岭土等胶凝材料的化学与矿物组成分别如表 2 与图 1 所示。通过调控气流分级机的风速与进料速率, 获得满足级配要求的窄分布胶凝材料区间(图 2a), 即矿渣、水泥熟料与粉煤灰分别置于细、中间与粗粒度区间。

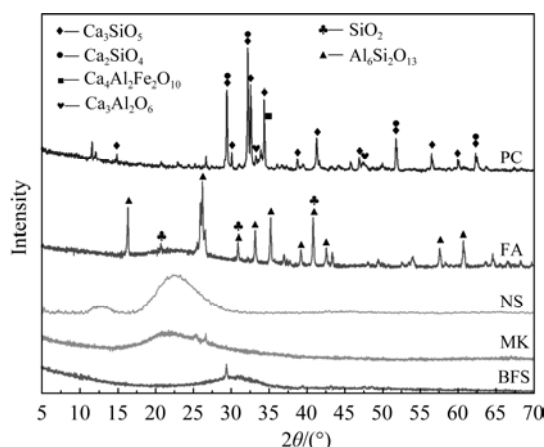
表 2 胶凝材料的化学组成

Table 2 Chemical compositions of cementitious materials

w/%

| Material           | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO   | MgO   | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | Others | LOI   |
|--------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|-------|----------------------|-----------------------|---------------|--------|-------|
| Portland cement    | 21.60          | 4.35                    | 2.95                    | 63.81 | 1.76  | 0.51                 | 0.16                  | 2.06          | 1.61   | 1.19  |
| Blast furnace slag | 35.72          | 12.26                   | 0.26                    | 36.56 | 11.28 | 0.48                 | 0.25                  | 1.21          | 2.75   | -0.77 |
| Fly ash (FA)       | 50.57          | 24.71                   | 5.54                    | 11.56 | 1.61  | 0.67                 | 0.18                  | 0.77          | 1.69   | 2.70  |
| Nano-silica        | 95.11          | 0.18                    | 0.62                    | 0.44  | 0.24  | 1.02                 | 0.06                  | 0.29          | 0.16   | 1.88  |
| Metakaolin         | 51.52          | 44.35                   | 0.71                    | 0.08  |       | 0.58                 |                       | 0.20          | 0.04   | 2.52  |

Note: w is mass fraction; LOI is loss on ignition.



Note: PC, NS, MK, and BFS represent Portland cement, nano-silica, metakaolin, and blast furnace slag respectively

图 1 胶凝材料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of cementitious materials

依据高抗渗透复合胶凝材料的组成设计原则, 依照表 3 配比将各区间胶凝材料与 5% 二水石膏混合均匀, 制得了高抗  $\text{Cl}^-$  渗透复合胶凝材料(HCR)。为研究胶凝材料组成、颗粒级配与功能组分对胶凝材料抗渗透性能的影响, 与市售硅酸盐水泥、参比复合胶凝材料(REF)与级配复合胶凝材料(GB)进行对比试验。由图 2b 可见, 硅酸盐水泥与 REF 的颗粒分布集中于 10~30  $\mu\text{m}$ , 明显偏离 Fuller 级配模型, 导致初始堆积密度较低。通过多区间胶凝材料搭配制备的 GB 和 HCR, 颗粒级配更接近于 Fuller 理论分布曲线, 有助于通过颗粒逐级填充减少浆体初始孔隙。

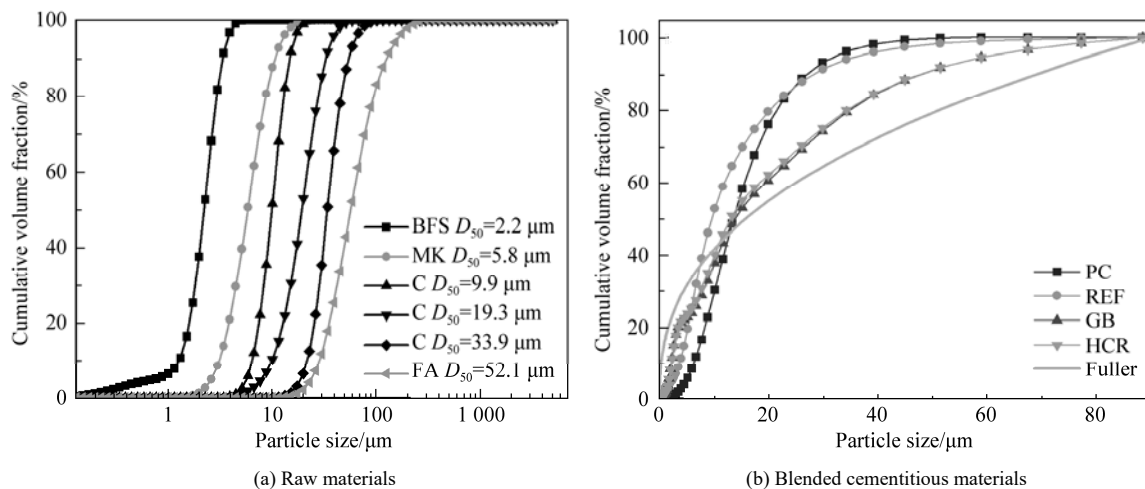
为直观体现颗粒级配设计对胶凝材料初始堆积状态的影响, 采用式(4)量化计算各胶凝材料的湿堆积密度<sup>[12]</sup>。如表 4 所示, 硅酸盐水泥的湿堆积密度

为 49.95%，通过胶凝材料粒度设计，级配复合胶凝材料的湿堆积密度提高了 9.05%，而掺加偏高岭土与纳米  $\text{SiO}_2$  后，高抗渗透复合胶凝材料的湿堆积密度进一步提高至 54.84%，实现了浆体初始堆积密度

的显著提升。

$$S = (\rho_{\text{wet}} - \rho_w) / (\rho_c - \rho_w) \quad (4)$$

式中： $S$  为胶凝材料的湿堆积密度； $\rho_w$ 、 $\rho_c$  分别为水、胶凝材料的密度； $\rho_{\text{wet}}$  为水泥浆体的最大密度。



Note: C represents clinker;  $D_{50}$  represents median size; REF, GB, and HCR represent reference, gap-graded, and high chloride resistance blended cementitious materials, respectively.

图2 胶凝材料粒度分布

Fig. 2 Particle size distributions of raw materials and blended cementitious materials

表3 高抗渗透复合胶凝材料、级配胶凝材料、参比胶凝材料的组成

Table 3 Compositions of high chloride resistance, gap-graded, and reference blended cementitious materials

| Material | Size range/ $\mu\text{m}$ | Median size, $D_{50}/\mu\text{m}$ | High chloride resistance blended cementitious material (HCR), w/% | Gap-graded blended cementitious material (GB), w/% |
|----------|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| BFS      | <4                        | 2.2                               | 20                                                                | 21                                                 |
| C        | 4–15                      | 9.9                               | 25                                                                | 26                                                 |
| C        | 15–30                     | 19.3                              | 17                                                                | 19                                                 |
| C        | 30–55                     | 33.9                              | 17                                                                | 18                                                 |
| FA       | 55–90                     | 52.1                              | 16                                                                | 16                                                 |
| MK       |                           | 5.8                               | 4                                                                 |                                                    |
| NS       |                           |                                   | 1                                                                 |                                                    |

Note: 5% of gypsum dihydrate was added additionally for all blended cementitious materials; Reference blended cementitious material (REF) is 21% BFS+63% Portland cement clinker+16% FA.

表4 硅酸盐水泥与复合胶凝材料的湿堆积密度

Table 4 Wet packing density of Portland cement and blended cementitious materials

| Cementitious material | Specific density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | Maximum wet density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | Wet packing density/% |
|-----------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|
| PC                    | 3.10                                               | 2.059                                                 | 49.95                 |
| REF                   | 2.99                                               | 2.026                                                 | 51.50                 |
| GB                    | 2.99                                               | 2.085                                                 | 54.47                 |
| HCR                   | 2.97                                               | 2.078                                                 | 54.84                 |

将硅酸盐水泥与复合胶凝材料分别与水拌合(水胶比 0.35)，制备的水泥浆体在(20±1) °C 环境中密封养护，到达指定龄期后将水泥浆体破碎并冷冻干燥至恒重，用于微观分析与表征。

## 2.2 测试与表征方法

### 2.2.1 力学性能测试 按照 GB/T 17671—1999

《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》测定水胶比 0.50 的硅酸盐水泥与复合胶凝材料的 3 d 及 28 d 抗折与

抗压强度。

2.2.2 抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能测试 采用 Nel 法 JC/T 1086—2008 《水泥氯离子扩散系数检验方法》表征水泥砂浆的 28 d  $\text{Cl}^-$  扩散系数。采用电位滴定法测定初始状态和平衡固化后浸泡 NaCl 溶液的  $\text{Cl}^-$  浓度<sup>[18]</sup>，采用式(5)计算  $\text{Cl}^-$  固化能力<sup>[19]</sup>：

$$C_b = 35.45 \cdot V \cdot \frac{C_i - C_f}{W_s} \quad (5)$$

式中:  $C_b$  为水泥浆体的  $Cl^-$  总固化量( $mg/g$ ); 35.45 为  $Cl$  的摩尔质量( $g/mol$ );  $V$  为测试用  $NaCl$  溶液体积( $mL$ );  $C_i$  与  $C_f$  分别为初始状态与平衡固化后溶液的  $Cl^-$  浓度( $mol/L$ );  $W_s$  为水泥浆体质量( $g$ , 精确至  $0.0001 g$ )。

**2.2.3 水泥浆体组成与结构表征** 采用压汞法对水泥浆体孔结构进行表征。进汞压力为  $1.03 \times 10^4 \sim 2.07 \times 10^8 Pa$ , 过程中每个测点平衡时间为  $10 s$ , 汞表面张力设定为  $0.485 N/m$ , 汞与样品接触角设定为  $130^\circ$ 。

采用 XRD (Panalytical X'pert Powder) 与热分析表征水泥浆体的物相组成。以  $Cu$  靶产生的  $K_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) 为光源, 在  $5^\circ \sim 75^\circ (2\theta)$  范围内以  $0.013^\circ$  的速率进行扫描。热分析测试则在  $20 mL/min$  的氮气气氛下, 以  $10^\circ C/min$  的升温速率将样品从  $30^\circ C$  加热至  $900^\circ C$ 。

在加速电压  $20 kV$ 、工作距离  $9.0 mm$  条件下获取硬化水泥浆体的背散射电子图像, 采用能量色散谱法对微区元素分析。随机选取  $40$  个水化产物微区, 为减小邻近物相干扰, 微区分析选定区域宽度

必须大于  $2 \mu m^{[20]}$ 。

采用核磁  $Si$  谱( $^{29}Si$  NMR, Bruker AVANCE digital 400 MAS)评价 C-S-H 的组成特征, 测试参数为: 磁场强度  $9.4 T$ 、旋转频率  $8 kHz$ 、扫描次数  $8000$  次、弛豫时间  $5 s$ , 以四甲基硅烷作为化学位移基准。

### 3 高抗 $Cl^-$ 渗透复合胶凝材料的力学及抗渗透性能

硅酸盐水泥  $3 d$  和  $28 d$  抗压强度分别为  $31.0 MPa$ 、 $51.2 MPa$ , 引入  $41\%$  SCMs 后, REF 的抗压强度显著下降, 尤其是早期强度下降了  $39.7\%$  (图 3a)。通过胶凝材料粒度设计, GB 的  $3 d$  抗压强度比参比胶凝材料的提高了  $31.5\%$ , 而掺加偏高岭土与纳米  $SiO_2$  后, HCR 的  $3 d$  抗压强度达到了  $27.3 MPa$ ,  $28 d$  抗压强度甚至比硅酸盐水泥的还高  $2.0 MPa$ 。图 3b 表明抗折强度发展趋势与抗压强度的类似, HCR 的  $3 d$  和  $28 d$  抗折强度与硅酸盐水泥的基本相当(图 3b), 且显著高于 REF 与 GB 的抗折强度。

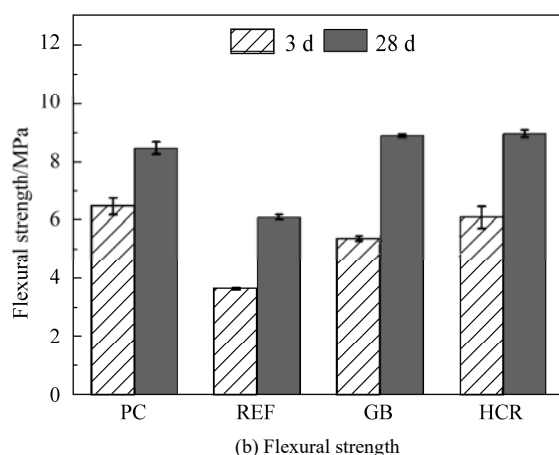
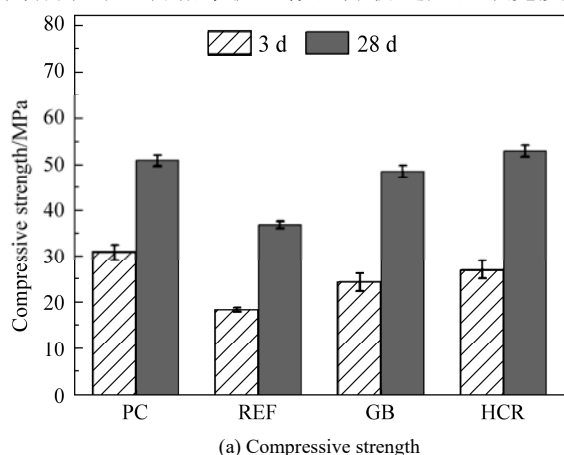


图 3 硅酸盐水泥与复合胶凝材料的力学性能

Fig. 3 Mechanical properties of Portland cement and blended cementitious materials

如图 4 所示, 与硅酸盐水泥相比, REF 的  $Cl^-$  扩散系数降低了  $47.0\%$ , GB 的扩散系数降低了  $76.7\%$ 。在此基础上掺加偏高岭土和纳米  $SiO_2$  后, HCR 的  $Cl^-$  扩散系数低至  $0.36 \times 10^{-12} m^2/s$ , 表明  $Cl^-$  的迁移速率更低, 可满足严苛海洋环境对胶凝材料抗渗透性的要求。

随  $Cl^-$  浓度的提高, 水泥浆体  $Cl^-$  固化量逐渐增大, 且均符合 Freundlich 等温吸附模型(图 5)。在  $3 mol/L$  的  $NaCl$  溶液达到平衡固化后, 硅酸盐水泥浆体的  $Cl^-$  固化量为  $9.50 mg/g$ , 仅相当于 REF 的  $83.2\%$ , 说明掺加 SCMs 后复合胶凝材料的  $Cl^-$  固化能力得到显著提高。引入偏高岭土与纳米  $SiO_2$  后, HCR 的  $Cl^-$  固化量提高至  $12.76 mg/g$ , 比硅酸盐水泥浆体的提高了  $34.3\%$ 。

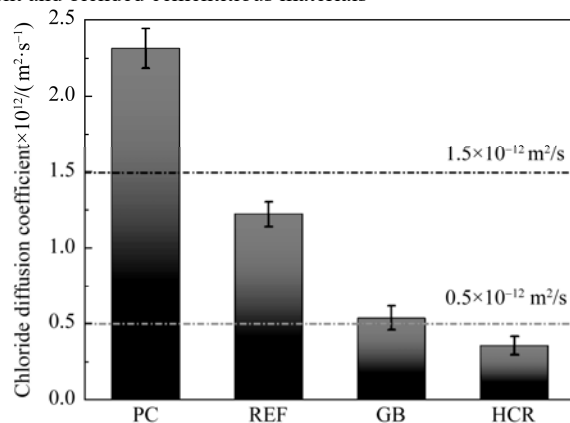
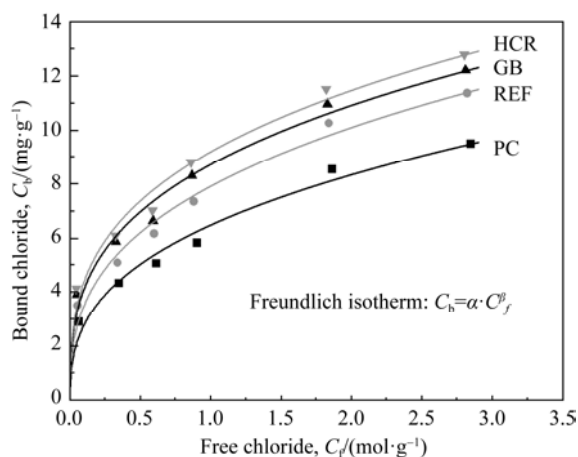


图 4 硅酸盐水泥与复合胶凝材料的  $Cl^-$  扩散系数

Fig. 4 Chloride diffusion coefficients of Portland cement and blended cementitious materials



Note:  $\alpha$  and  $\beta$  are empirical parameters in Freundlich isotherm

图5 硅酸盐水泥与复合胶凝材料的Cl⁻固化等温线

Fig. 5 Chloride binding isotherms of Portland cement and blended cementitious materials

水泥浆体的化学固化Cl⁻能力主要来源于产物中的水滑石与AFm。水滑石 $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 与AFm在240~370℃发生主层结构水脱除<sup>[21]</sup>,根据结构水与Cl⁻摩尔比(6:2)计算固化Cl⁻含量[式

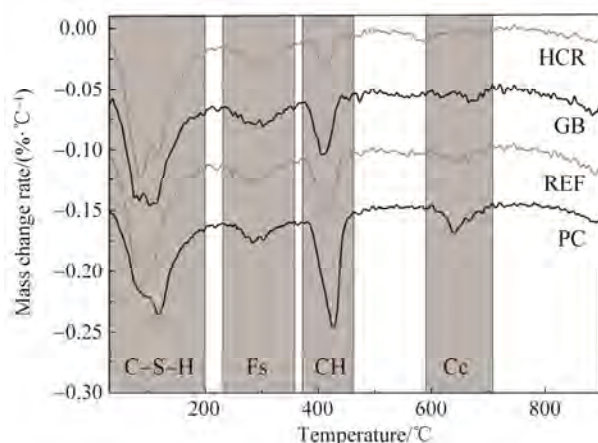
(6)],总固化量与化学固化量的差值则视为物理吸附Cl⁻含量[式(7)]:

$$C_{\text{chem}} = \frac{2 \times 35.45}{6 \times M_{\text{H}}} m_{\text{H}} \times 10^3 \quad (6)$$

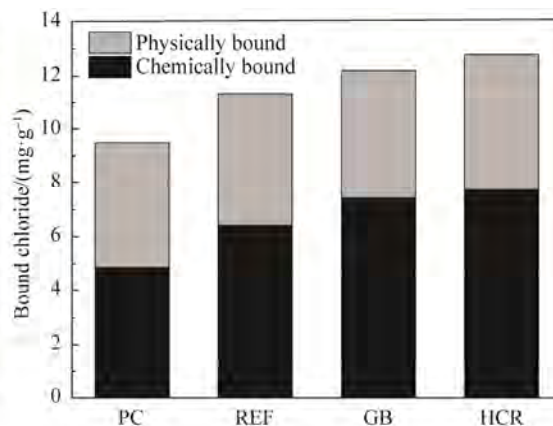
$$C_{\text{phy}} = C_{\text{b}} - C_{\text{chem}} \quad (7)$$

式中:  $C_{\text{chem}}$ 为水泥浆体固化Cl⁻含量(mg/g);  $M_{\text{H}}$ 为水的分子质量(18.02 g/mol);  $m_{\text{H}}$ 为水泥浆体在240~370℃范围内的质量损失(%);  $C_{\text{phy}}$ 为水泥浆体物理吸附Cl⁻含量(mg/g);  $C_{\text{b}}$ 为Cl⁻总固化量(mg/g)。

由图6可见,硅酸盐水泥的Cl⁻固化量较低,其中化学结合和物理吸附约各贡献50%。复合胶凝材料的Cl⁻固化量有所提高,且化学结合Cl⁻数量大幅增加。例如,HCR的Cl⁻固化量高达12.79 mg/g,较REF提高了20.5%,且化学结合Cl⁻含量占总固化量的60.1%,说明通过胶凝材料颗粒级配优化和掺加活性硅铝组分,可显著提高复合胶凝材料的固化Cl⁻能力与稳定性。



(a) DTG curves



(b) Chemically and physically bound chlorides

图6 硅酸盐水泥与复合胶凝材料的固化Cl⁻特征

Fig. 6 Chloride binding characteristics of Portland cement and blended cementitious materials equilibrated in 3mol/L chloride solution

## 4 高抗渗透复合胶凝材料的性能改善机制

### 4.1 浆体孔结构对Cl⁻迁移速率的影响

与硅酸盐水泥相比,掺加矿渣、粉煤灰等SCMs后水化28d的产物体积有所降低<sup>[22-23]</sup>,导致REF的孔隙体积大幅度增加(图7)。经过颗粒级配设计与掺加活性硅铝组分后,HCR的孔体积仅为0.120 mL/g,略高于硅酸盐水泥,但纳米SiO<sub>2</sub>促进了孔径的大幅度细化,其最可几孔径下降至10.5 nm,显著小于硅

酸盐水泥浆体的最可几孔径(16.3 nm)。

依据水泥浆体的退汞残余百分数计算了孔隙曲折度[式(8)],可知HCR的浆体孔隙曲折度高达5.87,较硅酸盐水泥浆体的提高了37.8%(表5),说明HCR的Cl⁻扩散系数降低的主要原因是孔径细化和曲折度提高,导致Cl⁻在浆体内部的实际迁移路程显著增大。

$$\tau = 4.624 \cdot 2 \cdot \ln \left( \frac{4.996}{1 - \alpha_{\text{en}}} - 1 \right) - 5.803 \quad (8)$$

式中:  $\tau$ 为水泥浆体孔隙曲折度;  $\alpha_{\text{en}}$ 为退汞残余百分数,即退汞残余体积与累计进汞体积的比值。

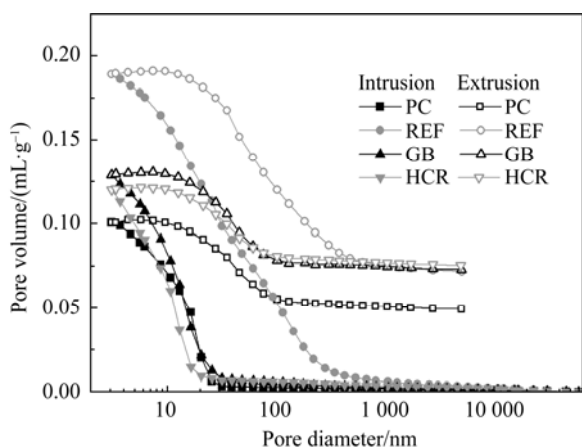


图 7 硅酸盐水泥与复合胶凝材料硬化浆体的进汞-退汞曲线

Fig. 7 Mercury intrusion-extrusion profiles of hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials

表 5 硅酸盐水泥与复合胶凝材料硬化浆体的孔隙率、最可几孔径与孔隙曲折度

Table 5 Porosity, critical pore radius, and tortuosity of hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials

| Cementitious material | Pore volume/(mL·g <sup>-1</sup> ) | Porosity/% | Critical pore diameter/nm | Entrapped fraction/% | Tortuosity |
|-----------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------|----------------------|------------|
| PC                    | 0.101                             | 19.23      | 16.3                      | 49.05                | 4.26       |
| REF                   | 0.189                             | 31.94      | 25.3                      | 38.04                | 3.24       |
| GB                    | 0.129                             | 22.29      | 12.6                      | 56.68                | 5.08       |
| HCR                   | 0.120                             | 20.32      | 10.5                      | 62.95                | 5.87       |

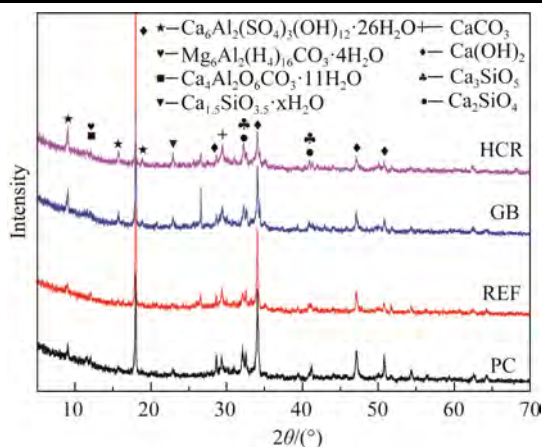


图 8 硅酸盐水泥与复合胶凝材料硬化浆体水化 28 d 的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials after 28 day hydration

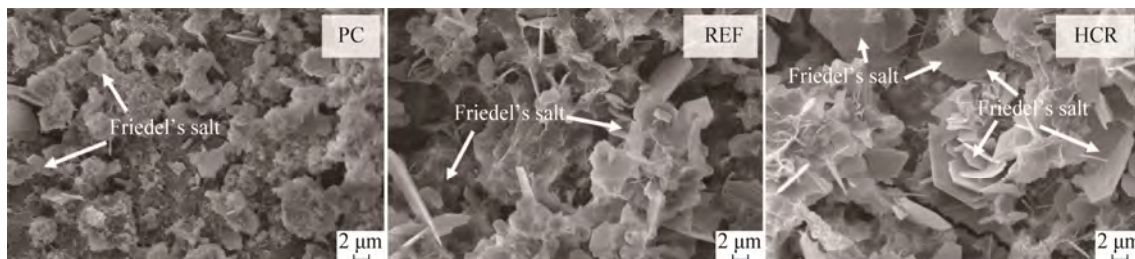


图 9 3 mol/L Cl<sup>-</sup>溶液中硅酸盐水泥与复合胶凝材料硬化浆体的 SEM 照片

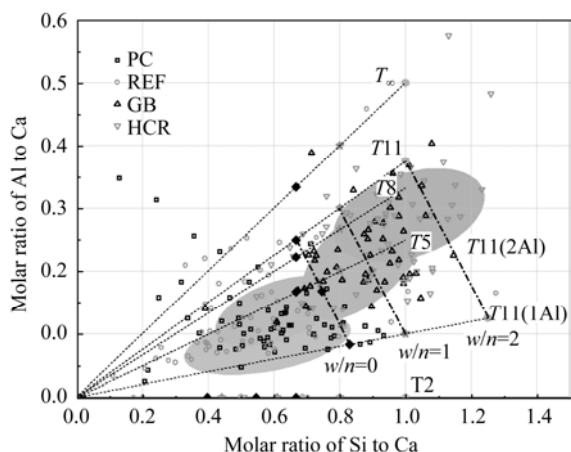
Fig. 9 SEM images of hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials equilibrated in 3 mol/L NaCl solution

## 4.2 水化产物组成对 Cl<sup>-</sup> 固化能力的影响

与硅酸盐水泥及 REF 浆体相比, GB 与 HCR 浆体中  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的特征衍射峰( $2\theta=26.62^\circ$ )明显减弱(图 8), 说明通过控制各胶凝组分的粒度并合理搭配, 可显著提高辅助性胶凝材料的水化效能, 通过火山灰反应生成更多水化产物, 以物理吸附更多  $\text{Cl}^-$ 。此外, HCR 浆体中水滑石/AFm 特征峰显著增强, 有助于化学结合  $\text{Cl}^-$  能力的提升。由饱和固化  $\text{Cl}^-$  后硬化浆体的 SEM 照片(图 9)可见, 硅酸盐水泥浆体中仅出现了极少量的 Friedel 盐, REF 浆体中 Friedel 盐略有增加, 说明化学结合  $\text{Cl}^-$  能力仅有微弱提升。HCR 浆体中出现了大量片状的水滑石和 Friedel 盐, 以“边-面”接触的团簇状形式分布于浆体, 说明化学结合  $\text{Cl}^-$  能力显著提高。

养护 28 d 后硬化浆体中水化产物的  $n(\text{Al}):n(\text{Ca})$  与  $n(\text{Si}):n(\text{Ca})$  ( $n$  为物质的量)如图 10 所示。硅酸盐水泥和 REF 水化产物的  $n(\text{Al}):n(\text{Ca})$  和  $n(\text{Si}):n(\text{Ca})$  均较低, GB 水化产物的  $n(\text{Al}):n(\text{Ca})$  比明显提高,  $n(\text{Si}):n(\text{Ca})$  比主要分布于 0.8~1.0。掺加偏高岭土后, HCR 水化产物的  $n(\text{Al}):n(\text{Ca})$  进一步提高, 主要分布于 0.23~0.32。依据 Richardson 与 Groves 提出的 C-S-H 化学组成与结构关系<sup>[24]</sup>, HCR 浆体中的 C-S-H 以五聚体及八聚体为主, 聚合程度和质子化程度较高, 说明更多质子取代 C-S-H 表面的  $\text{Ca}^{2+}$ , 导致 C-S-H 表面正电荷密度和双电层厚度降低。

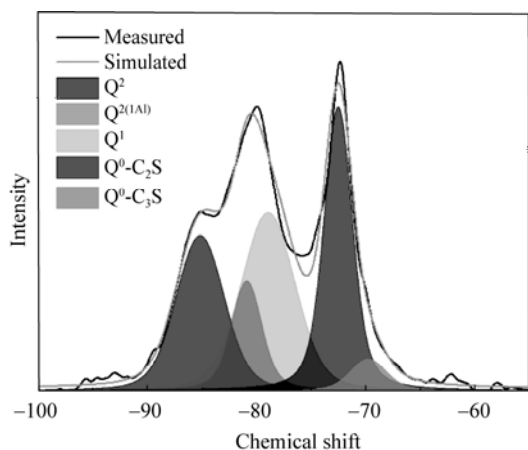
图 11 中,  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱的  $Q^0$  与  $Q^4$  峰面积占比反映了未水化熟料与粉煤灰的含量,  $Q^1$  与  $Q^2$  峰则分别代表 C-S-H 中的端部  $\text{Si}^{4+}$  与桥联  $\text{Si}^{4+}$ , 通过谱



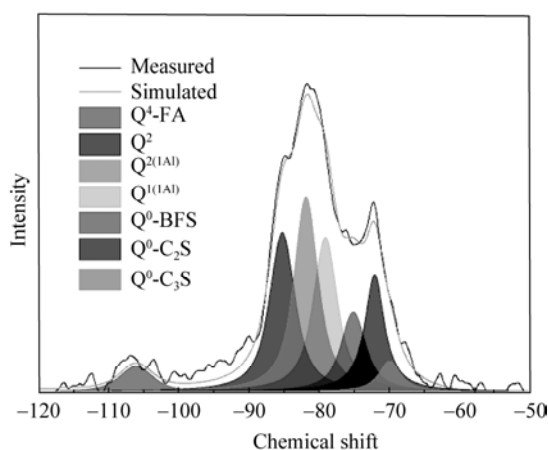
Note:  $T_2$ – $T_\infty$  present the tobermorite-based C–S–H with chain length of 2 to infinity; and T11( $n$ Al) means  $n$  Si in three bridging sites are substituted by Al;  $w/n$  represents protonation degree of C–S–H

图 10 硅酸盐水泥与复合胶凝材料水化产物的 Al–Ca 摩尔比与 Si–Ca 摩尔比

Fig. 10 Molar ratio plots of Al–Ca versus Si–Ca of hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials



(a) Portland cement



(b) HCR

图 11 硅酸盐水泥与 HCR 硬化浆体的  $^{29}\text{Si}$  NMR 谱(28 d)

Fig. 11  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of hardened pastes of Portland cement and HCR (28 day)

径大、曲折度低，水化产物固化  $\text{Cl}^-$  能力也较弱，最终导致抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能较差。基于胶凝材料本征水化活性，控制各胶凝组分所处的粒度区间然后匹配，提高了 HCR 的初始堆积密度，细区间活性 SCMs 和中区间熟料温和、持续、高效水化，生成大量水化产物填充浆体孔隙，使浆体微结构更加密实、孔径细化、曲折度提高，促使  $\text{Cl}^-$  渗透速率大幅度降低。此外，活性硅铝组分的水化有助于 AFm 等层状矿物与高  $n(\text{Al}):n(\text{Ca})$  比值的 C–S–H 生成，进而提高了浆体固  $\text{Cl}^-$  能力，进一步阻滞了  $\text{Cl}^-$  迁移，最终制备了高早期和后期强度、高抗  $\text{Cl}^-$  渗透复合胶凝材料。

图分峰可量化硬化浆体中  $\text{Si}^{4+}$  的存在形态和含量(表 6)。硅酸盐水泥浆体中  $\text{Q}^0$  的含量体积分数高达 32.54% (体积分数)，说明浆体中存在大量未水化熟料颗粒。GB 浆体中  $\text{Q}^0$  的含量降低至 15.78%， $\text{Q}^1$  含量有所增加。HCR 浆体中  $\text{Q}^1$  和  $\text{Q}^2$  含量之和为 67.85%，表明各胶凝组分协同、高效水化，持续生成大量水化产物，C–S–H 含量显著提高。此外，HCR 浆体中  $\text{Q}^{2(1\text{Al})}$  含量高达 25.56%，依据式(9)<sup>[25]</sup>可得 C–S–H 的 Al/Si 比高达 0.188，而 GB 中 C–S–H 的 Al/Si 比仅为 0.176，说明更多的  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Si}^{4+}$  进入 HCR 水化生成的 C–S–H 中，从而提供更多  $\text{Cl}^-$  吸附位点以提高物理吸附  $\text{Cl}^-$  能力<sup>[26]</sup>。

$$n(\text{Al}):n(\text{Si}) = \frac{\text{Q}^{2(1\text{Al})}}{2[\text{Q}^1 + \text{Q}^2 + \text{Q}^{2(1\text{Al})}]} \quad (9)$$

REF 的颗粒分布较为集中，导致浆体初始堆积密度较低(图 12)，此时水化产物主要由熟料水化生成，因此水化产物数量少，硬化浆体孔隙率高、孔

表 6 硅酸盐水泥与复合胶凝材料硬化浆体中  $\text{Si}^{4+}$  的存在形式与 C–S–H 结构特征参数

Table 6 Q-species proportion of silicate tetrahedrons and characteristics of C–S–H in hardened pastes of Portland cement and blended cementitious materials

| Cementitious material | w(Unhydrated phase)/% |        |       |      | w(C–S–H)/%   |                            |              | Molar ratio of Al to Si |
|-----------------------|-----------------------|--------|-------|------|--------------|----------------------------|--------------|-------------------------|
|                       | Alite                 | Belite | BFS   | FA   | $\text{Q}^1$ | $\text{Q}^{2(1\text{Al})}$ | $\text{Q}^2$ |                         |
| PC                    | 3.91                  | 28.63  |       |      | 31.26        | 11.58                      | 24.62        | 0.086                   |
| REF                   | 4.93                  | 23.58  | 11.73 | 9.11 | 19.32        | 14.01                      | 17.32        | 0.138                   |
| GB                    | 4.53                  | 11.25  | 12.86 | 7.55 | 21.45        | 22.44                      | 19.92        | 0.176                   |
| HCR                   | 3.81                  | 13.54  | 10.64 | 4.16 | 20.42        | 25.56                      | 21.87        | 0.188                   |

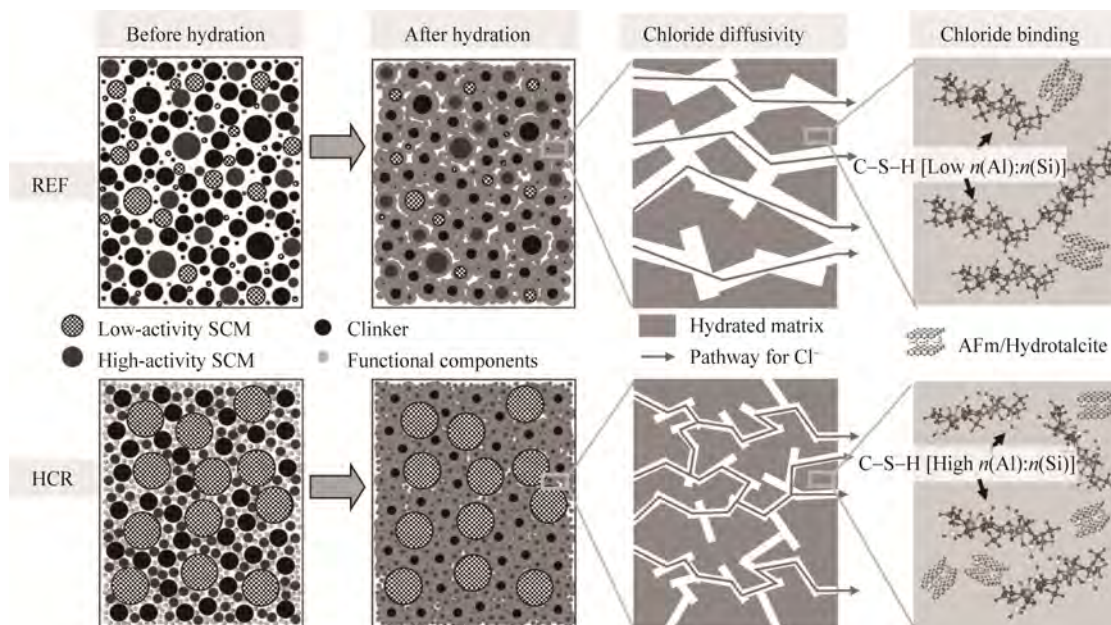


图 12 REF 与 HCR 的初始堆积与微结构演变

Fig. 12 Comparison of initial packing states and microstructural development of REF and HCR

## 5 结论

为提高早期强度和抗  $\text{Cl}^-$  渗透性能, 基于胶凝材料本征水化活性, 设计了细、中间、粗粒度区间胶凝材料的种类和掺量, 通过颗粒逐级填充、多元胶凝组分高效水化, 提高浆体初始堆积密度和微结构密实程度。将矿渣、硅酸盐水泥熟料与粉煤灰分别填充于复合胶凝材料小于  $4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $4\sim 50\text{ }\mu\text{m}$  及大于  $50\text{ }\mu\text{m}$  粒度范围, 并引入 4% 偏高岭土与 1% 纳米  $\text{SiO}_2$ , 硬化浆体最可几孔径低至  $10.5\text{ nm}$ , 孔隙曲折度提高了 81.2%, 显著降低了  $\text{Cl}^-$  在浆体中的迁移速率。此外, 采用活性硅铝组分调控了水化产物组成与结构,  $\text{Cl}^-$  化学固化能力提高了 58.8%, 进一步迟滞了  $\text{Cl}^-$  迁移速率。最终制备了 3 d 抗压强度 27.3 MPa、28 d  $\text{Cl}^-$  扩散系数低至  $0.36\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$  的高抗渗透复合胶凝材料。本工作为制备高抗  $\text{Cl}^-$  渗透水泥基材料奠定理论基础, 也为辅助性胶凝材料的高效利用提供技术支撑。

### 参考文献:

- [1] WEERDT K DE, JUSTNES H, GEIKER M R. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water[J]. Cem Concr Compos, 2014, 47: 53–63.
- [2] JAMALI A, ANGST U, ADEY B, et al. Modeling of corrosion-induced concrete cover cracking: A critical analysis[J]. Constr Build Mater, 2013, 42: 225–237.
- [3] 王昕, 崔素萍, 颜碧兰, 等. 水泥基胶凝材料氯离子扩散性的研究[J]. 水泥, 2009(2): 1–7.
- [4] 王昕, 刘晨, 刘云, 等. 海工硅酸盐水泥及其混凝土性能特点[J]. 水泥, 2015(6): 9–14.
- [5] WANG Xin, LIU Chen, LIU Yun, et al. Cement (in Chinese), 2015(6): 9–14.
- [6] ZHANG M H, LI H. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(2): 608–616.
- [7] NAKARAI K, ISHIDA T, MAEKAWA K. Multi-scale physicochemical modeling of soil-cementitious material interaction[J]. Soils Found, 2006, 46(5): 653–663.
- [8] ANDROUTSOPOULOS G P, SALMAS C E. Tomography of macro-meso-pore structure based on mercury porosimetry hysteresis[J]. Chem Eng Commun, 2007, 181(1): 137–177.
- [9] GUO Y, ZHANG T, DU J, et al. Evaluating the chloride diffusion coefficient of cement mortars based on the tortuosity of pore structurally-designed cement pastes[J]. Micropor Mesopor Mat, 2021, 317: 111018.
- [10] GUO Y, ZHANG T, TIAN W, et al. Physically and chemically bound chlorides in hydrated cement pastes: a comparison study of the effects of silica fume and metakaolin[J]. J Mater Sci, 2018, 54(3): 2152–2169.
- [11] ZHANG T, TIAN W, GUO Y, et al. The volumetric stability, chloride binding capacity and stability of the Portland cement-GBFS pastes: An approach from the viewpoint of hydration products[J]. Constr Build Mater, 2019, 205: 357–367.
- [12] 张同生. 水泥熟料与辅助性胶凝材料的优化匹配[D]. 华南理工大学, 广州, 2012.
- [13] ZHANG Tongsheng. Optimized matching of cement clinker and supplementary cementitious materials (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [14] ZHANG T S, YU Q J, WEI J X, et al. A gap-graded particle size distribution for blended cements: Analytical approach and experimental validation[J]. Powder Technol, 2011, 214(2): 259–268.

WANG Xin, CUI Suping, YAN Bilan, et al. Cement (in Chinese), 2009(2): 1–7.

- [13] GUO Y Q, ZHANG T S, et al. The pore fillability of cementitious materials and its application in predicting compressive strength of gap-graded blended cements[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 168: 805–817.
- [14] ZHANG T S, YU Q J, WEI J X, et al. Efficient utilization of cementitious materials to produce sustainable blended cement[J]. *Cem Concr Compos*, 2012, 34(5): 692–699.
- [15] BAI J, WILD S, SABIR B B. Chloride ingress and strength loss in concrete with different PC–PFA–MK binder compositions exposed to synthetic seawater[J]. *Cem Concr Res*, 2003, 33(3): 353–362.
- [16] NILI M, EHSANI A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume[J]. *Mater Design*, 2015, 75: 174–183.
- [17] OLTULU M, ŞAHİN R. Pore structure analysis of hardened cement mortars containing silica fume and different nano-powders[J]. *Constr Build Mater*, 2014, 53: 658–664.
- [18] LUPING T, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars[J]. *Cem Concr Res*, 1993, 23(2): 247–253.
- [19] THOMAS M D A, HOOTON R D, SCOTT A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste[J]. *Cem Concr Res*, 2012, 42(1): 1–7.
- [20] ROSSEN J E, LOTHENBACH B, SCRIVENER K L. Composition of C–S–H in pastes with increasing levels of silica fume addition[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 75: 14–22.
- [21] SCRIVENER K, SNELLINGS R, LOTHENBACH B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials[M]. Taylor & Francis, 2016: 178–208.
- [22] LOTHENBACH B, SCRIVENER K, HOOTON R D. Supplementary cementitious materials[J]. *Cem Concr Res*, 2011, 41(12): 1244–1256.
- [23] AVET F, LI X R, SCRIVENER K. Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends[J]. *Cem Concr Res*, 2018, 106: 40–48.
- [24] THOMAS J J, ALLEN A J, JENNINGS H M. Structural changes to the calcium-silicate-hydrate gel phase of hydrated cement with age, drying, and resaturation[J]. *J Am Ceram Soc Bull*, 2008, 91(10): 3362–3369.
- [25] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(9): 1733–1777.
- [26] ELAKNESWARAN Y, NAWA T, KURUMISAWA K. Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides[J]. *Cem Concr Res*, 2009, 39(4): 340–344.