

海水与矿物掺合料对水泥基材料微结构和力学性能的影响

朱德举^{1,2}, 赵雪薇¹, 郭帅成^{1,2}

(1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学绿色先进土木工程材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082)

摘 要: 海水中多元离子会通过参与水化反应改变水泥水化产物组分和微结构, 从而影响其力学性能和耐久性。本工作通过对孔溶液离子成分测试和水化产物矿相表征以揭示海水中多元离子与矿物掺合料耦合作用下, 水泥基材料微结构和力学性能演化机制。采用离子色谱仪及电感耦合等离子体发射光谱仪测得压滤法获得的净浆孔溶液的离子成分, 同时结合 X 射线衍射、热重分析等微观表征研究水化产物矿相的演变规律。结果表明: 海水中多元离子会促进水泥中硅酸三钙和硅酸二钙的水化, 提高海水净浆孔溶液碱度, 加快矿物掺合料与氢氧化钙的二次水化反应。硅灰对于孔溶液碱度的降低效果显著优于粉煤灰, 也能通过生成更多水化硅酸钙凝胶实现钠离子和钾离子的有效固化。粉煤灰可以通过促进钙矾石、Friedel's 盐等铝相产物生成, 实现对氯离子的有效固化, 同时固化效果优于硅灰。本工作可以为海水海砂混凝土微结构和力学性能调控提供参考。

关键词: 海水海砂混凝土; 孔溶液; 水化产物; 矿物掺合料

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1477-09

网络出版时间: 2024-02-22



环境离子与水泥基内部微环境的相互作用规律目前已经得到了广泛研究。Abdelrazig 等^[1]发现无机盐离子会改变水泥水化进程, 影响孔溶液的离子浓度、水化产物的成分和形貌。朱绘美等^[2]研究表明中国西部盐湖中的 NaCl 等盐分与水泥基体的相互作用会导致结晶膨胀开裂和混凝土化学腐蚀, 掺入偏高岭土能减小有害离子的侵蚀深度和侵入量。对暴露于 MgCl₂ 溶液中的水泥试件进行研究, 实验结果表明 MgCl₂ 会与水泥相互作用, 导致水泥基体中氢氧化钙(CH)和水化硅酸钙(C-S-H)凝胶中的钙浸出, 造成其强度损伤^[3]。Liu 等^[4]通过对混凝土内部的氯离子进行研究, 得出海水中的氯化物会与铝相反应生成新的水化产物 Friedel's 盐(Fs)。Zhao 等^[5]提出氯化物有加速水化作用, 海水拌合的水泥净浆养护 28 d 后钙矾石(Aft)、CH 和 Fs 的含量高于淡水拌合的水泥净浆。然而, 较高的 Aft、CH、Fs 含量会降低后期 C-S-H 凝胶占总水化产物的体积分数^[6], 导致力学性能下降。

针对环境离子对水泥基材料可能造成的不利影响, 研究人员普遍采用矿物掺合料改善水泥基体内部微结构和长期性能^[7]。胡翔等^[8]发现随着矿物掺合料掺量的增加, 水泥基材料中的氯离子浓聚系数会降低。目前研究表明, 掺入粉煤灰能够减轻 MgCl₂ 溶液的侵蚀, 阻止 Mg²⁺取代水化产物中的 Ca²⁺, 减少水泥净浆的强度损失^[3], 对于海水拌合的混凝土还能起到固化 Cl⁻的作用^[9]; 硅灰可通过二次水化反应生成 C-S-H 凝胶, 提高胶凝材料致密性并提升其耐久性^[10-12]。

采用海水海砂制备混凝土可以有效缓解淡水和河砂资源消耗带来的环境压力, 同时在海岸和远洋建设中就地取材, 可显著降低施工周期和成本。耿健智等^[13]用人工海水和不同地区的海砂制备混凝土, 发现海水海砂混凝土(SWSSC)的孔结构和力学性能发展规律与普通混凝土一致。朱德举等^[14]在研究玄武岩纤维增强复合材料筋增强海水海砂混凝土(BSFP-SSC)梁的抗冲击性能时使用胶州湾海砂作

收稿日期: 2023-10-25。 修订日期: 2023-11-10。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1806225, 52208246, U22A20122); 湖南省自然科学基金项目(2023JJ40142); 长沙市自然科学基金项目(kq2202160); 中央高校基本科研业务费项目(531118010493)。

第一作者: 朱德举(1978—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 郭帅成(1990—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-10-25. Revised date: 2023-11-10.

First author: ZHU Deju (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: dzhu@hnu.edu.cn

Correspondent author: GUO Shuaicheng (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: scguo@hnu.edu.cn

为细骨料,发现提高配筋率或海水海砂混凝土强度,均可有效降低梁的最大跨中位移,提升初始峰值冲击力和抗冲击性能。Yi 等^[15]采用单纯形重心法,以普通硅酸盐水泥、硅灰和粉煤灰为原料,设计了低碱度三元混合料,同时使用人工海水和胶州湾海砂制备 BFRP 筋增强 SWSSC 柱,得出 BFRP 筋低碱度 SWSSC 柱经海水加速老化后,承载力略有提高,延性不受影响。Feng 等^[16]以人工海水和胶州湾海砂为原料制备了低碱度 SWSSC 包裹 BFRP 筋,结果表明低碱度 SWSSC 的碱度和孔隙率均会降低,显著减少了碱性和水分侵蚀引起的 BFRP 筋中环氧树脂的水解,提高了 BFRP 筋的使用寿命。上述研究结果表明,海水海砂混凝土的性能与淡水河砂混凝土非常接近,能够满足施工建设需要。然而,海水海砂中多元离子会通过参与水泥水化改变其矿物成分和微结构演变过程^[17],可能会产生耐久性问题从而会影响其长期性能。

目前环境离子与水泥基内部微环境的相互作用研究主要集中于单一离子,海水海砂中多元离子对于混凝土水化产物和孔溶液成分的影响机制尚缺乏系统研究。同时,矿物掺合料应用于海水海砂混凝土的相关研究并不全面,矿物掺合料对海水海砂混凝土中孔溶液离子成分和水化产物组分影响的研究也并不系统。海水海砂中多元离子与矿物掺合料耦合作用对水泥水化、混凝土内部微观结构及宏观力学性能的影响有待进一步研究。

基于上述问题,研究了海水海砂中多元离子对于水泥基材料孔溶液环境、微观结构及宏观力学性能的影响,同时理清多元离子与粉煤灰、硅灰等矿物掺合料的耦合作用规律,为海水海砂混凝土微结构和力学性能调控提供理论指导。

1 实验

1.1 原材料

所用胶凝材料包括中国建筑材料科学研究总院监制的 P·I 42.5 硅酸盐水泥(基准水泥)、粉煤灰(二级)、硅灰,通过 X 射线荧光光谱(XRF)分析得到其主要化学组成,见表 1。海水是依据美国 ASTM D1141-98 *Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water* 标准制备的人工海水,pH 值为 8.29,主要化学组成见表 2。海砂取自中国胶州湾,细度模量 2.65,含泥量 1.6%,有机物含量 0.8%,符合 JGJ52—2019《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》要求。耿健智等^[13]研究发现该区域海砂属于连续级配的中砂,符合Ⅱ区砂规定(JGJ52—2019),砂样有很强的石英特征峰且结晶度良好。许多学者使用该区域海砂对海水海砂混凝土的工作性能、力学性能、耐久性性能等进行研究,为海水海砂在工程中的应用提供了数据支撑^[14–16]。减水剂是由山西飞科新材料科技有限公司生产的聚羧酸高性能减水剂,减水率 30%,含气量 2.2%,含水率 2.55%,pH 值为 7.5。

表 1 胶凝材料的主要化学组成

Table 1 Main chemical composition of cementitious materials

w/%

Cliner	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Cement	65.04	21.13	3.71	2.39	3.16	3.55	0.36	0.17	0.06	0.25
Fly ash	2.18	57.36	27.60	1.59	4.81	0.78	3.06	0.79	0.31	1.22
Silica fume	0.35	97.49	0.74	0.24	0.06	0.24	0.69	0.11	0.06	0.01

w is mass fraction.

表 2 人工海水的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of the artificial seawater

$\rho/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃
24.53	5.20	4.09	1.16	0.695	0.201

1.2 试件制备

水胶比采用 0.35,砂胶比取 1.0。为保证加硅灰试样的工作性能,根据 GB/T 2419—2005《水泥胶砂流动度测定方法》确定砂浆的流动度,通过保持相同的流动度确定减水剂掺量。具体配合比设计见表 3。抗压强度测试使用砂浆试件,其余测试均采用净浆试件。

表 3 海水海砂砂浆试件配合比设计

Table 3 Mix design of seawater sea sand paste specimens

Sample	w(Water reducer)/%	Mix proportion/%		
		Cement	Fly ash	Silica fume
FW		100		
SW		100		
C ₈₅ F ₁₅		85	15	
C ₇₀ F ₃₀		70	30	
C ₈₅ S ₁₅	0.2	85		15
C ₇₀ S ₃₀	0.6	70		30

Specimens with mineral admixtures are numbered according to the mass fraction of cement and mineral admixtures, and the subscripts represent the mass fraction of cementitious materials. C is cement; F is fly ash; S is silica fume. FW is Freshwater specimens without mineral admixtures. SW is Seawater specimens without mineral admixtures.

1.3 试验设计

1.3.1 孔溶液 通过压滤法获取海水水泥净浆试件的孔溶液^[18-19]: 将净浆试件养护至相应龄期用保鲜膜包裹后从养护室取出, 用锤子手工破碎试件至合适大小(2~3 cm), 取试件中部的碎块放入压孔溶液装置^[20]至略超过 2/3 体积处, 填装过程控制在 2 min 以内, 避免碎块干燥导致孔溶液收集困难。安置好压头后, 通过压力机以 2.5 kN/s 的加载速率逐渐施加荷载至 880 kN, 保持最大荷载 1 min 后缓慢卸载, 随后用针管收集孔溶液。将 pH 值计的玻璃电极头完全浸入孔溶液, 待读数稳定后读取孔溶液的 pH 值, 取 3 份孔溶液的平均值作为最终结果。随后用离子色谱仪及电感耦合等离子体发射光谱仪测得孔溶液中的各离子浓度。

1.3.2 水化产物分析 将养护至相应龄期的净浆试样破碎后用异丙醇浸泡终止水化, 随后放入 (40±1) °C 的真空干燥箱烘干 24 h。将烘干后的碎块放入玛瑙研钵, 研磨成粉末状样品。使用 MiniFlex600 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相鉴定, 采用 Cu-K_α 辐射, 扫描范围 2θ 为 5°~80°, 扫描速度为 2(°)/min。在制备试验样品时, 将粉末样品与 20% 二氧化钛混合, 作为内标物, 用以计算非晶相的含量。通过 Highscore plus 对 XRD 谱进行定量分析, 为保证定量结果的准确性所有 R_{wp}(加权剖面 R 值)值均小于 15%^[21]。

通过 ZXF-1 型热吸附分析仪测绘养护 28 d 的 TG/DTG 曲线, 得到主要水化产物的分解峰, 为 XRD 分析提供参考。粉末样品的制备同 XRD 分析, 将制备的粉末样品置于 ZXF-1 型热吸附分析仪, 以 10 °C/min 的速度从 30 °C 加热至 1000 °C。为避免测试过程中粉末样品碳化, 采用 N₂ 作为保护气氛。

1.3.3 力学性能试验 制备尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的海水海砂和淡水河砂试件, 养护至相应龄期后参考 JGJ/T70—2009《建筑砂浆基本性能试验方法标准》测其抗压强度。

2 结果与讨论

2.1 矿物掺合料对水泥净浆孔溶液的影响

2.1.1 孔溶液 pH 值 水泥净浆孔溶液的 pH 值如图 1 所示。整体来看, 无矿物掺合料的水泥净浆 3 d 到 28 d 的孔溶液 pH 值逐渐增大, 而海水海砂中多元离子会增加孔溶液碱度。掺入矿物掺合料的海水水泥净浆孔溶液 pH 值呈现先增大后减小的趋势, 前期的增大主要由于水泥水化反应生成 CH 使 pH

值增大, 此时矿物掺合料的反应程度较低; 后期随着矿物掺合料火山灰反应的进行, CH 被快速消耗导致 pH 值出现下降^[22]。测试结果表明, 硅灰降低孔溶液 pH 值的效果优于粉煤灰, 这与 Yi 等^[15]的研究结果一致。硅灰的掺量从 0 增加到 30% 后, 28 d 的孔溶液 pH 值从 13.66 下降到 11.69。

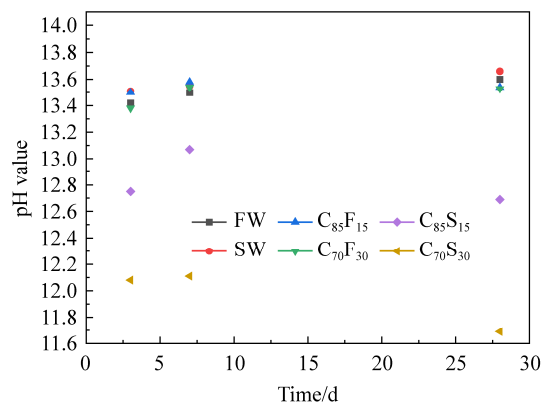


图 1 不同养护龄期水泥净浆试件的孔溶液 pH 值
Fig. 1 pH value of cement paste specimens pore solutions at different curing ages

2.1.2 孔溶液中各离子浓度 净浆孔溶液在不同养护龄期的主要阴离子浓度见图 2。图 2a 为孔溶液的 OH⁻ 浓度, 其变化规律与 pH 值相同。图 2b 为净浆孔溶液 Cl⁻ 浓度变化。无矿物掺合料海水水泥净浆 (SW) Cl⁻ 浓度呈现先增大后减小的趋势, 前期浓度增长主要是由于水化反应消耗水分导致的孔溶液离子浓度增大, 而后期 Cl⁻ 参与水化反应生成 Fs 致使浓度降低, 同时 C-S-H 凝胶的物理吸附也固定了部分 Cl⁻^[23]。掺入粉煤灰后 Cl⁻ 浓度随养护龄期的增加而降低, 这与 Montanari 等^[24]的研究结果一致; 粉煤灰中的活性铝相成分能够促进 Fs 生成, 实现 Cl⁻ 的更有效固化。掺入硅灰净浆的 Cl⁻ 浓度呈现先减小后增大趋势, 掺入 30% (质量分数) 硅灰后净浆试件孔溶液 28 d 的 Cl⁻ 浓度高于 SW 的孔溶液; 这是因为硅灰掺量增加显著降低了孔溶液的碱度, 导致不稳定的 Fs 分解释放 Cl⁻^[13, 25]。

净浆孔溶液在不同养护龄期的 SO₄²⁻ 浓度如图 2c 所示。整体来看, SO₄²⁻ 浓度随养护龄期的增加而降低。这是因为随养护龄期的增加, SO₄²⁻ 参与水化反应生成了单硫型水化硫铝酸钙 (AFm) 和 AFt, 其中掺入粉煤灰试件较掺入硅灰试件的 SO₄²⁻ 浓度高可能是由于其存在相对较高的可溶性硫酸盐成分。

图 3 为净浆孔溶液不同养护龄期的主要阳离子浓度。由图 3a 可见, 所有海水水泥净浆孔溶液的

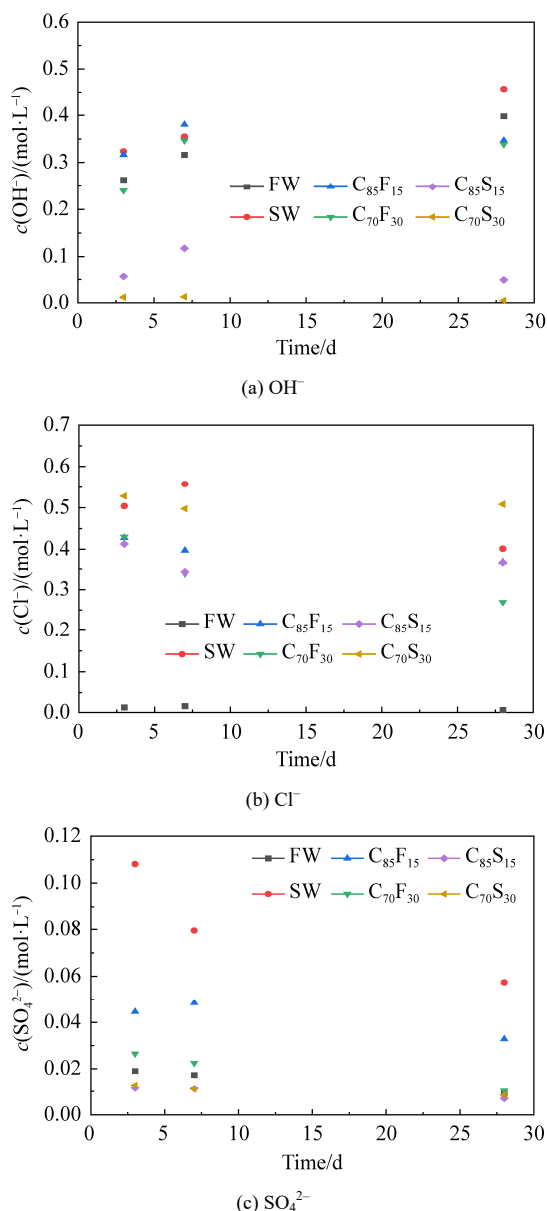


图2 不同养护龄期水泥净浆试件的孔溶液阴离子浓度
Fig. 2 Ions concentration of pore solution in cement paste specimens at different curing ages

Na^+ 浓度随养护龄期增加而降低,是因为水化反应生成的 C-S-H 凝胶对 Na^+ 有吸附作用。矿物掺合料的掺入会降低孔溶液中 Na^+ 浓度,一方面是由于物理稀释效应^[26–27],另一方面粉煤灰和硅灰的掺入会通过降低 C-S-H 凝胶的 Ca/Si 比提升其与碱离子 (K^+ 和 Na^+)的结合能力^[28–29]。粉煤灰掺量从 15%增加到 30%时,28 d 龄期的 Na^+ 浓度从 0.62 mol/L 下降至 0.42 mol/L;硅灰掺量从 15%增加到 30%后各养护龄期的 Na^+ 浓度无明显变化。这表明矿物掺合料掺入超过一定限度后,固定 Na^+ 的能力不会再提高。孔溶液中 K^+ 浓度的变化如图 3b 所示。无矿物掺合料淡水水泥净浆(FW)的 K^+ 浓度呈现先增大后减小

趋势,而 SW 的 K^+ 浓度随养护龄期的增大而减小。硅灰和粉煤灰的加入会降低各养护龄期的 K^+ 浓度,且在 30%范围内,随着掺量增加降低效果更为明显。

图 3c 显示了孔溶液中 Ca^{2+} 浓度随养护龄期的变化。相对于其他离子, Ca^{2+} 浓度较低(范围为 0.3 mmol/L 到 55.2 mmol/L 之间),且浓度变化没有显著规律。

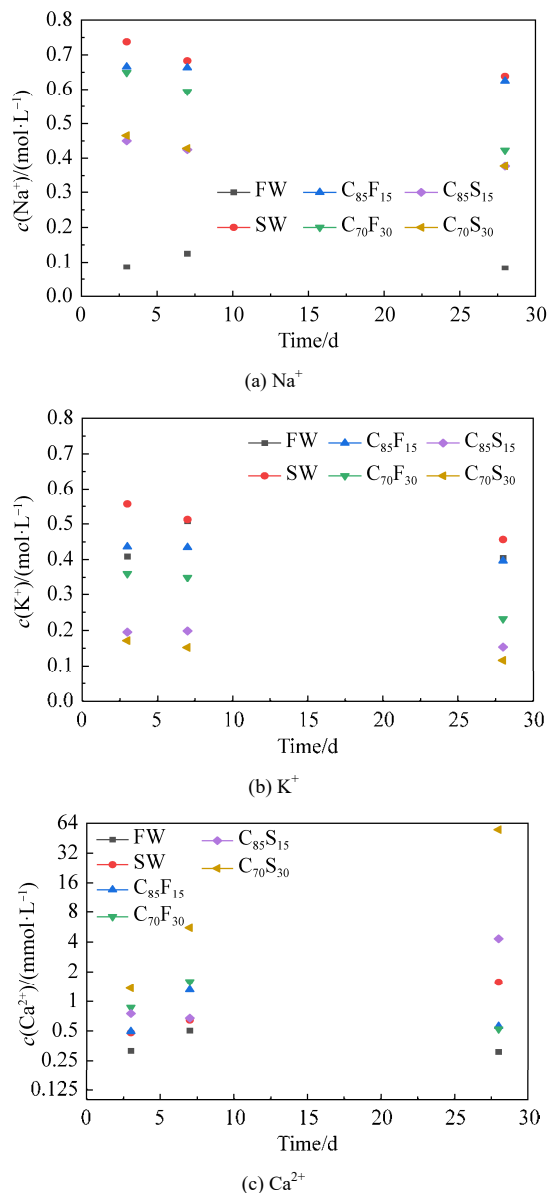
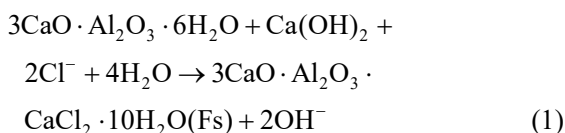


图3 不同养护龄期水泥净浆试件的孔溶液阳离子浓度
Fig. 3 Cations concentration of pore solution in cement paste specimens at different curing ages

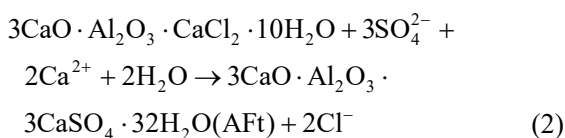
2.2 矿物掺合料对水泥净浆水化产物的影响

2.2.1 XRD 定量分析水化产物 图 4 为 3、7、28 d 水泥净浆试件的 XRD 谱。各水泥净浆样品中 C_3S 、 C_2S 对应的特征峰强度随养护龄期增加而减弱,同时谱中未观测到 C_3A 和石膏峰。 C_3A 与石膏

反应速率快,在水化早期就生成了 AFt、AFm、Fs 等水化产物,这与 Zhang 等^[21]的研究结果一致。其中 FW 中观测到了 AFt 和 AFm 特征峰,而 SW 只观测到了 AFt 特征峰。同时 SW 中的高浓度 Cl^- ,会与 C_3A 、CH、AFm 等物相反应生成 Fs,如式(1)所示^[30]。随养护龄期增加,CH 对应的特征峰强度逐渐增强,SW 的 CH 特征峰值略强于 FW 中特征峰值。掺入矿物掺合料后,CH 峰强度随养护龄期增大而降低,由图 4c 可见硅灰的掺入对 CH 特征峰的影响更明显。



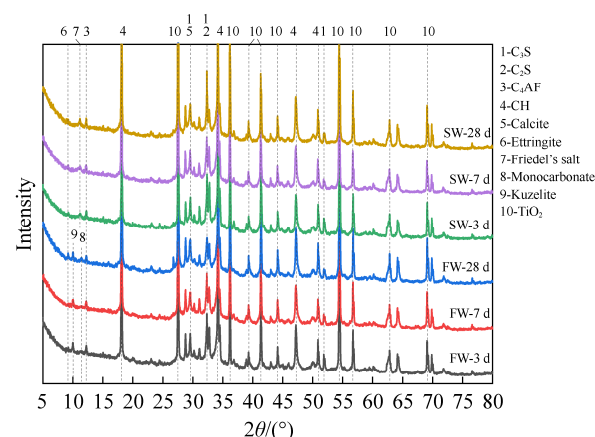
通过 Highscore plus 对 XRD 谱进行定量分析,表 4 和图 5 显示了水化过程中主要物相含量的变化规律。由于海水中多元离子对水泥水化的促进作用,SW 在 3 d 和 7 d 的龄期 AFt 含量高于 FW;而后期 Cl^- 的存在及其与 AFm 的结合减缓了 AFt 沉淀,将 AFt 转化成不膨胀且可溶的低碱性化合物^[31],因此后期 AFt 含量显著降低。粉煤灰中的活性铝相成分会参与水化反应,促进 AFt 和 Fs 的生成;而硅灰掺入会发生二次水化反应消耗 CH,导致孔溶液碱度降低,促使 Fs 不稳定分解转化为 AFt,如式(2)所示^[13, 25]。同时硅灰的掺入会降低 C-S-H 凝胶硅钙比,通过提升比表面积实现对 Cl^- 的物理吸收,同样会减少 Fs 的生成^[21, 24]。



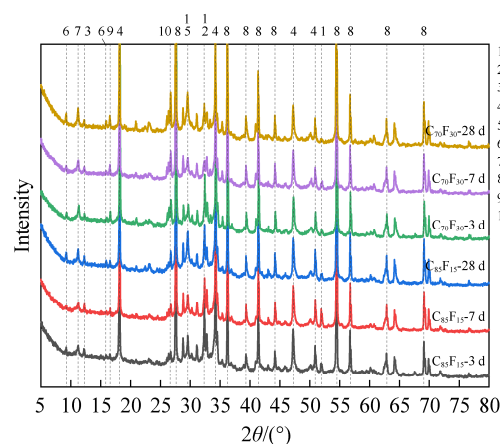
由图 5 可见,粉煤灰掺量为 15% 时,可增加 3 d 龄期的 CH 含量,而随龄期增长二次水化反应使 CH 含量开始降低,这与 Montanari 等^[24]的研究结果一致,CH 早期含量增加可能是由于粉煤灰中可溶性盐分加快了水泥水化进程。硅灰掺量为 30% 时,28 d 试件的 XRD 谱几乎观测不到 CH 峰,表明 CH 已基本被消耗掉。

2.2.2 TG/DTG 曲线验证 XRD 结果 图 6 为不同配比水泥净浆 28 d 的 TG/DTG 曲线,其中 30~200 °C 的波峰与 C-S-H 凝胶和 AFt 失水有关^[32],400~500 °C 的波峰代表了 CH 的分解。由于掺入硅灰试件可以通过二次水化反应生成更多 C-S-H 凝胶,因此其在 100 °C 左右的分解峰更明显^[15]。同时硅灰掺量达 30% 时,在 400~500 °C 范围内几乎观

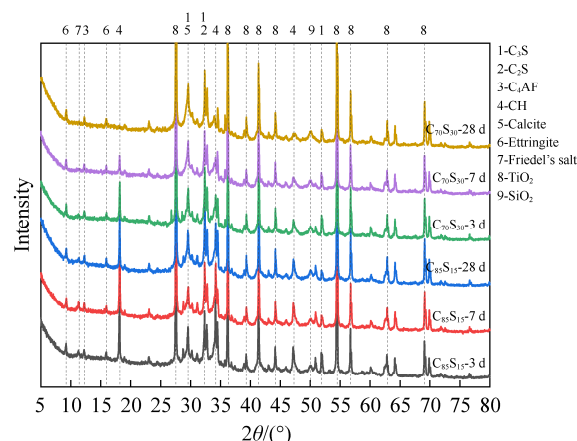
测不到 CH 的分解峰,这与 XRD 结果相一致(表 5)。



(a) XRD patterns of FW and SW



(b) XRD patterns of $\text{C}_{85}\text{F}_{15}$ and $\text{C}_{70}\text{F}_{30}$



(c) XRD patterns of $\text{C}_{85}\text{S}_{15}$ and $\text{C}_{70}\text{S}_{30}$

C_3S is tricalcium silicate. C_2S is dicalcium silicate. C_4AF is tetracalcium aluminoferrite. CH is calcium hydroxide.

图 4 不同养护龄期水泥净浆试件的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of cement paste specimens at different curing ages

2.3 矿物掺合料对砂浆抗压强度的影响

图 7 为海水海砂和淡水河砂试件在 3、7 d 和 28 d 的抗压强度。海水海砂砂浆试件在 28 d 龄期

表 4 不同养护龄期各种试样的主要物相定量分析结果

Table 4 Quantitative analysis results of the main phases of various specimens at different curing ages

w/%

Sample	C ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	CH	AFt	AFm	Fs	Amorphous
FW-3 d	13.15	9.58	5.12	15.50	0.38	1.68		48.45
FW-7 d	11.98	7.23	3.35	16.76	0.34	2.28		52.91
FW-28 d	8.35	4.33	3.02	16.96	1.88	1.70		61.69
SW-3 d	13.05	9.43	4.72	16.24	0.79		1.73	48.61
SW-7 d	10.59	6.17	4.84	17.51	0.71		2.06	52.71
SW-28 d	8.22	3.71	3.38	17.97	0.80		2.52	59.42
C ₈₅ F ₁₅ -3 d	11.84	7.95	4.95	16.29	1.41		1.77	38.75
C ₈₅ F ₁₅ -7 d	8.10	5.42	4.15	14.08	0.70		0.99	54.72
C ₈₅ F ₁₅ -28 d	7.01	3.33	3.47	13.03	1.77		1.70	53.68
C ₇₀ F ₃₀ -3 d	6.72	4.15	3.40	14.88	1.51		1.51	49.40
C ₇₀ F ₃₀ -7 d	6.20	3.52	3.66	12.89	1.06		2.25	54.51
C ₇₀ F ₃₀ -28 d	4.67	3.05	3.05	11.40	1.98		3.12	54.18
C ₈₅ S ₁₅ -3 d	13.07	6.42	4.68	8.66	3.35		0.98	55.24
C ₈₅ S ₁₅ -7 d	9.68	6.31	4.04	7.90	2.39		1.10	63.66
C ₈₅ S ₁₅ -28 d	8.30	5.73	3.23	5.98	2.99		0.55	63.96
C ₇₀ S ₃₀ -3 d	11.09	5.83	4.56	2.89	2.60		0.58	67.32
C ₇₀ S ₃₀ -7 d	9.18	5.92	4.43	1.91	3.12		0.49	70.35
C ₇₀ S ₃₀ -28 d	8.30	3.70	3.38	0	2.96		0.42	72.97

AFt is ettringite. AFm is single sulfur hydrated calcium sulfoaluminate. Fs is Friedel's salt.

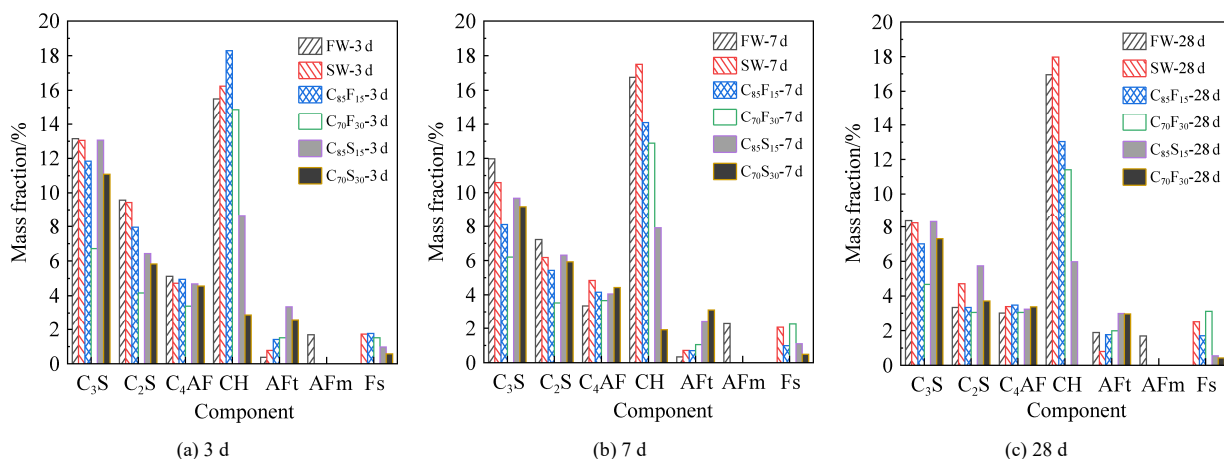


图 5 不同养护龄期水泥净浆试件的主要物相含量

Fig. 5 Main phase content of cement paste specimens at different curing ages

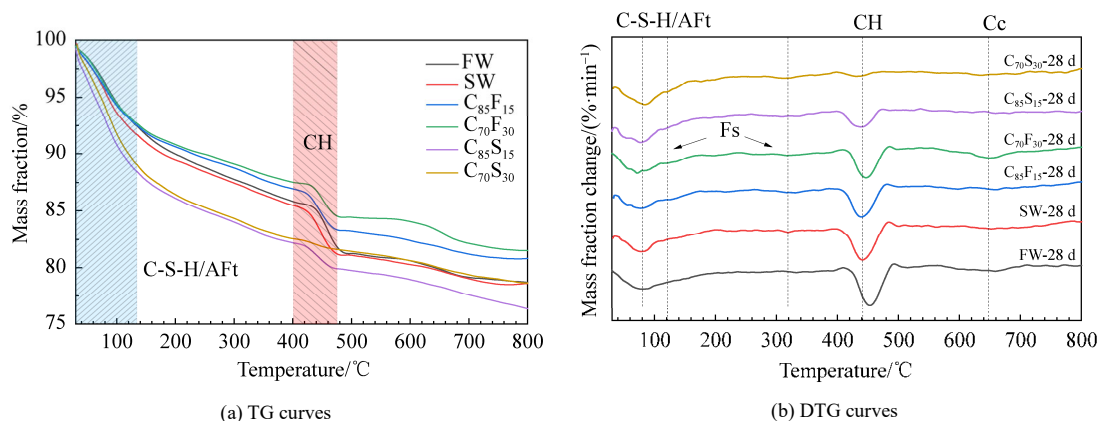


图 6 水泥净浆试件 28 d 的 TG/DTG 曲线

Fig. 6 TG/DTG curves of cement paste specimens at 28 d

表 5 TG/DTG 曲线定量分析 CH 含量

Table 5 Quantitative analysis results of CH by TG/DTG curves

Sample	Mass fraction/%
FW-28 d	17.43
SW-28 d	17.50
C ₈₅ F ₁₅ -28 d	14.55
C ₇₀ F ₃₀ -28 d	11.91
C ₈₅ S ₁₅ -28 d	7.19
C ₇₀ S ₃₀ -28 d	1.40

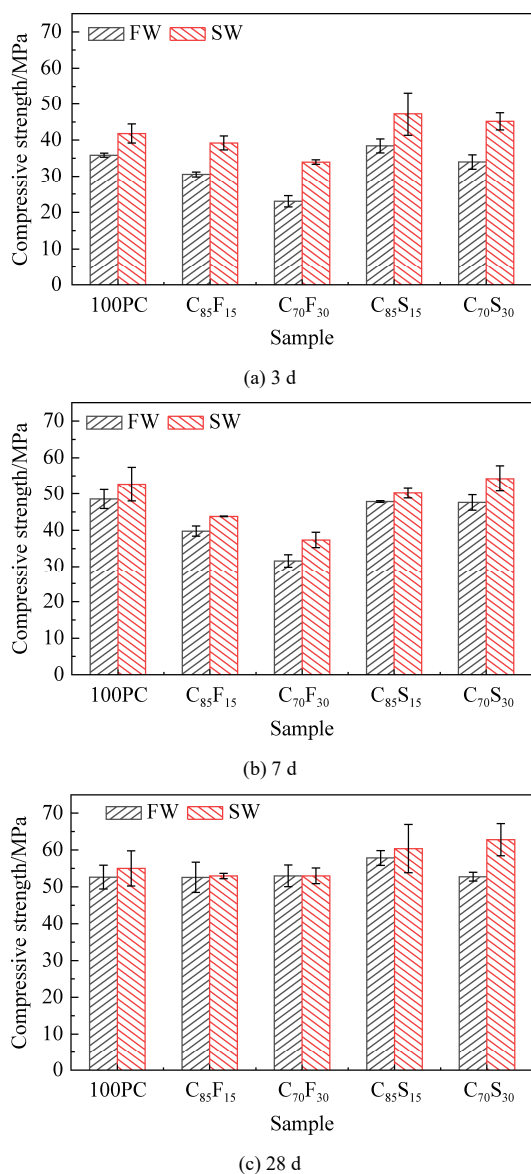


图 7 不同养护龄期砂浆试件的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of mortar specimens at different curing ages

范围内强度均高于淡水河砂砂浆试件, 主要是由于海水海砂中多元离子参与生成的水化产物填充了孔隙, 且海水拌养作用下生成的 C-S-H 凝胶更加致密^[33]。

28 d 龄期时, 掺入粉煤灰的海水海砂砂浆试件与淡水河砂砂浆试件强度基本相同, 该结果与 Han 等^[34]的研究相一致; 而掺入硅灰的海水海砂砂浆试件显著高于淡水河砂砂浆试件, 这主要是由于海水海砂砂浆试件内部的高碱性环境(见图 2a)促进了硅灰参与二次水化反应, 进一步提升了内部微结构的致密性。3 d 和 7 d 龄期时, 掺入粉煤灰的海水海砂砂浆试件的强度明显高于淡水河砂砂浆试件, 同时提高的幅度相对于 100%水泥试件更为显著, 由于低龄期时海水海砂砂浆试件内部的高碱性环境(见图 2a)促进了火山灰反应进行, 因此产生此现象。

3 结论

1) 海水中多元离子会促进水泥中硅酸三钙(C₃S)和硅酸二钙(C₂S)的水化, 增加水泥基体中氢氧化钙的含量, 同时提高净浆孔溶液碱度, 加快矿物掺合料与氢氧化钙的二次水化反应。

2) 同等掺量下硅灰对于海水净浆孔溶液碱度的降低效果显著优于粉煤灰, 硅灰掺量达 30%时, 28 d 的孔溶液 pH 值下降至 11.69, 且能够接近完全消耗掉水化产物中的氢氧化钙组分; 同时硅灰能通过生成更多水化硅酸钙凝胶(C-S-H)产物实现钠离子和钾离子的有效固化。

3) 粉煤灰可以促进 AFt、Fs 等铝相产物生成, 实现对海水净浆中硫酸根离子和氯离子的有效固化, 其中对氯离子的固化效果优于硅灰, 粉煤灰掺量达 30%时, 孔溶液氯离子浓度可下降至 0.27 mol/L。

参考文献:

- [1] ABDELRAZIG B E I, BONNER D G, NOWELL D V, et al. The solution chemistry and early hydration of ordinary Portland cement pastes with and without admixtures[J]. *Thermochim Acta*, 1999, 340-341: 417-430.
- [2] 朱绘美, 宋强, 张军. 盐卤-干湿循环耦合作用下纳米偏高岭土改性混凝土的性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(2): 237-245.
ZHU Huimei, SONG Qiang, ZHANG Jun. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(2): 237-245.
- [3] QIAO C Y, SURANENI P, CHANG M T, et al. Damage in cement pastes exposed to MgCl₂ solutions[J]. *Mater Struct*, 2018, 51(3): 1-15.
- [4] LIU Z Y, WANG Y C, WANG J P, et al. Experiment and simulation of chloride ion transport and binding in concrete under the coupling of diffusion and convection[J]. *J Build Eng*, 2022, 45: 103610.
- [5] ZHAO Y F, HU X, SHI C J, et al. A review on seawater sea-sand concrete: Mixture proportion, hydration, microstructure and properties[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 295: 123602.
- [6] LI P R, LI W G, YU T, et al. Investigation on early-age hydration,

- mechanical properties and microstructure of seawater sea sand cement mortar[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 249: 118776.
- [7] 陈立俊, 李滢, 陈文浩. 再生微粉与矿物掺合料对混凝土力学性能及微观结构的影响[J]. *材料导报*, 2024, 5: 1–13.
CHEN Lijun, LI Ying, CHEN Wenhao. *Mater Rep*, 2024, 5: 1–13.
- [8] 胡翔, 史才军, 李庆玲, 等. 矿物掺合料对水泥基材料孔溶液中氯离子浓聚的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(4): 376–385.
HU Xiang, SHI Caijun, LI Qingling, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(4): 376–385.
- [9] JI Y L, PEL L, ZHANG X X, et al. Cl^- and Na^+ ions binding in slag and fly ash cement paste during early hydration as studied by ^1H , ^{35}Cl and ^{23}Na NMR[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 266: 121606.
- [10] MEHTA A, ASHISH D K. Silica fume and waste glass in cement concrete production: A review[J]. *J Build Eng*, 2020, 29: 100888.
- [11] ABDOLLAHNEJAD Z, KHERADMAND M, PACHECO-TORGAL F. Short-term compressive strength of fly ash and waste glass alkali-activated cement-based binder mortars with two biopolymers[J]. *J Mater Civ Eng*, 2017, 29(7): 04017045.
- [12] YUE Y F, WANG J J, BAI Y. Tracing the status of silica fume in cementitious materials with Raman microscope[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 159: 610–616.
- [13] 耿健智, 朱德举, 郭帅成, 等. 基于不同地域海砂的海水海砂混凝土力学性能试验研究[J]. *材料导报*, 2022, 36(3): 152–159.
GENG Jianzhi, ZHU Deju, GUO Shuaicheng, et al. *Mater Rep*, 2022, 36(3): 152–159.
- [14] 朱德举, 钟伟霖, 徐振钦, 等. BFRP筋增强海水海砂混凝土梁的抗冲击性能[J]. *振动与冲击*, 2023, 42(14): 220–228.
ZHU Deju, ZHONG Weilin, XU Zhenqin, et al. *J Vib Shock*, 2023, 42(14): 220–228.
- [15] YI Y, ZHU D J, GUO S C, et al. Development of a low-alkalinity seawater sea sand concrete for enhanced compatibility with BFRP bar in the marine environment[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 134: 104778.
- [16] FENG G Y, ZHU D J, GUO S C, et al. A comparative study of bare and seawater sea sand concrete wrapped basalt fiber-reinforced polymer bars exposed to laboratory and real marine environments[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 371: 130764.
- [17] SIKORA P, CENDROWSKI K, ABD ELRAHMAN M, et al. The effects of seawater on the hydration, microstructure and strength development of Portland cement pastes incorporating colloidal silica[J]. *Appl Nanosci*, 2020, 10(8): 2627–2638.
- [18] LI P R, LI W G, WANG K J, et al. Hydration of Portland cement with seawater toward concrete sustainability: Phase evolution and thermodynamic modelling[J]. *Cem Concr Compos*, 2023, 138: 105007.
- [19] FARNAM Y, VILLANI C, WASHINGTON T, et al. Performance of carbonated calcium silicate based cement pastes and mortars exposed to NaCl and MgCl_2 deicing salt[J]. *Constr Build Mater*, 2016, 111: 63–71.
- [20] ZHAO Y F, HU X, SHI C J, et al. Determination of free chloride in seawater cement paste with low water-binder ratio[J]. *Cem Concr Compos*, 2021, 124: 104217.
- [21] ZHANG Y Y, CHANG J, ZHAO Q X, et al. Effect of dosage of silica fume on the macro-performance and micro/nanostructure of seawater Portland cement pastes prepared with an ultra-low water-to-binder ratio[J]. *Cem Concr Compos*, 2022, 133: 104700.
- [22] ZHAO Y F, HU X, YUAN Q, et al. Effects of water to binder ratio on the chloride binding behaviour of artificial seawater cement paste blended with metakaolin and silica fume[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 353: 129110.
- [23] LI H, FARZADNIA N, SHI C J. The role of seawater in interaction of slag and silica fume with cement in low water-to-binder ratio pastes at the early age of hydration[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 185: 508–518.
- [24] MONTANARI L, SURANENI P, TSUI-CHANG M, et al. Hydration, pore solution, and porosity of cementitious pastes made with seawater[J]. *J Mater Civ Eng*, 2019, 31(8): 4–11.
- [25] 王小刚, 史才军, 何富强, 等. 氯离子结合及其对水泥基材料微观结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(2): 187–198.
WANG Xiaogang, SHI Caijun, HE Fuqiang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(2): 187–198.
- [26] 张建亮, 邓敏. 粉煤灰水泥浆体孔溶液中 K^+ 、 Na^+ 和 OH^- 离子的表征[J]. *混凝土*, 2010(11): 5–9.
ZHANG Jianliang, DENG Min. *Concrete*, 2010(11): 5–9.
- [27] NI C X, WU Q Y, YU Z Q, et al. Hydration of Portland cement paste mixed with densified silica fume: from the point of view of fineness[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 272: 121906.
- [28] LU G S, DENG M, MO L W, et al. Adsorption and desorption characteristics of K^+ and Na^+ ions in fly ash blended cement pastes[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2020, 35(3): 571–578.
- [29] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali binding in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 1999, 29(12): 1893–1903.
- [30] QU F L, LI W G, DONG W K, et al. Durability deterioration of concrete under marine environment from material to structure: A critical review[J]. *J Build Eng*, 2021, 35: 102074.
- [31] TING M Z Y, YI Y L. Durability of cementitious materials in seawater environment: A review on chemical interactions, hardened-state properties and environmental factors[J]. *Constr Build Mater*, 2023, 367: 130224.
- [32] PANESAR D K, CHING G H. Implications of coupled degradation mechanisms of cement based materials exposed to cold climates[J]. *Int J Mech Sci*, 2018, 144: 865–876.
- [33] 王传林, 刘泽平, 张腾腾, 等. 海水及养护方式对硅酸盐水泥性能的影响[J]. *材料导报*, 2022, 36(10): 74–80.
WANG Chuanlin, LIU Zeping, ZHANG Tengting, et al. *Mater Rep*, 2022, 36(10): 74–80.
- [34] HAN C Z, SHEN W G, JI X L, et al. Behavior of high performance concrete pastes with different mineral admixtures in simulated seawater environment[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 187: 426–438.

Influence of Seawater and Mineral Admixtures on Microstructure and Mechanical Performance of Cement-Based Materials

ZHU Deju^{1,2}, ZHAO Xuewei¹, GUO Shuaicheng^{1,2}

(1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Key Laboratory for Green & Advanced Civil Engineering Materials and Application Technology of Hunan Province, Hunan University, Changsha 410082, China)

Extended Abstract

Introduction The utilization of seawater and sea sand for concrete production can effectively relieve the environmental pressure caused by the consumption of freshwater and river sand resources. Previous studies demonstrate that the mechanical properties of seawater sea sand concrete are consistent with those of normal concrete, which can meet the construction needs. However, the multiple element ions in seawater alternate the components and microstructure of hydration products *via* participating in the hydration reaction, affecting its durability performance. Mineral admixtures can be used to mitigate the possible adverse effects of multiple element ions on cementitious materials. The existing research on the interaction between inorganic ions and the internal microenvironment of cementitious materials mainly focus on the effect of single ions, and the influence mechanism of multiple element ions lacks systematic investigations. Meanwhile, the influence mechanism of mineral admixtures on the performances of seawater sea sand concrete is still unclear. In this paper, the pore solution composition and the mineral phases of the hydration products were characterized to reveal the evolution mechanism of the internal microenvironment under the coupling effect of multiple element ions in seawater and mineral admixtures.

Methods A cementitious system was designed *via* the centroid simplex optimization of Portland cement, fly ash and silica fume. The artificial seawater was prepared according to the standard (ASTM D1141–98) at a pH value of 8.29. Sea sand from Jiaozhou Bay, China, was used as fine aggregates with a fineness modulus of 2.65. The polycarboxylic acid high-performance water reducer with a water reduction rate of 30% was used to adjust the flowability of fresh stage cement paste, (Shanxi Feike New Material Science and Technology Co. Ltd., China). The specimens with a water/binder ratio of 0.35 and a sand/binder ratio of 1.0 were then prepared for characterization, and the water-reducing agent dosage was adjusted to maintain the same fluidity among different sample groups.

After curing for 3, 7 d and 28 d, the ion concentration in pore solution obtained from a pressure filtration method was characterized by inductively coupled plasma emission spectrometry, and its pH value was measured by a pH meter. The phase composition of powder samples after soaking in isopropanol and further drying was characterized by a model MiniFlex 600 X-ray diffractometer. In addition, the thermal behavior of the powdered samples aged at 28 d was determined by thermogravimetric analyzer/derivative thermogravimeter. The compressive strength of cubic mortar specimens with the sizes of 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm aged for 3, 7 d and 28 d was measured.

Results and discussion The compressive strength of seawater sea sand mortar specimens is higher than that of freshwater river sand mortar specimens aged at 28 d. This can be attributed to the pore filling effect by hydration products and the formation of more compact C-S-H gels in the presence of the multiple element ions.

The multiple ions in seawater also increase the pH value of the pore solution. The pore solution alkalinity can be further regulated *via* mixing mineral admixtures. At the same dosage, silica fume significantly outperforms that of fly ash in reducing the alkalinity of the seawater cement paste pore solution. Silica fume can nearly consume the calcium hydroxide component at a dosage of 30%, and the pH value of the pore solution decreases to 11.69 at 28 d. Also, silica fume can generate more hydrated calcium silicate gels with a low Ca/Si ratio to enhance its binding ability with sodium and potassium ions, and the enhancement effect is better than that of fly ash. The active aluminum phase in fly ash can promote the generation of aluminum phase products (*i.e.*, Aft and Friedel's salt), and enhance the effective solidification of sulfate and chloride ions. The chloride ion solidification effect of fly ash is better than that of silica fume, and the chloride ion concentration of pore solution can reduce to 0.27 mol/L at the dosage of fly ash of 30%.

Conclusions The results showed that the multiple element ions in seawater promoted the hydration of tricalcium silicate and dicalcium silicate in cement, increased the alkalinity of seawater cement paste pore solution and accelerated the pozzolanic reaction between mineral admixtures and calcium hydroxide. Silica fume significantly outperformed fly ash in reducing the alkalinity of the pore solution. The effective solidification of sodium and potassium ions was achieved through the generation of more hydrated calcium silicate gel products with silica fume. Fly ash could promote the generation of aluminum phase products (*i.e.*, Aft and Friedel's salt) and enhanced the solidification effect of chloride ions, and its enhancement effect was better than that of silica fume. This study could serve as a solid base for the alkalinity regulation and performance design of seawater sea sand concrete.

Keywords seawater sea sand concrete; pore solution; hydration products; mineral admixtures