

文章编号:1007-9629(2023)06-0571-08

矿物掺合料对硅酸盐水泥净浆 氯离子结合能力的影响

汤昊源, 左晓宝*, 邹欲晓, 刘婧涵

(南京理工大学 理学院土木工程系, 江苏 南京 210094)

摘要:以掺粉煤灰(FA)和粒化高炉矿渣粉(GGBS)的硅酸盐水泥净浆为研究对象,开展其在不同浓度 NaCl 溶液中的浸泡试验.通过硝酸银滴定、X 射线衍射(XRD)和热力学模拟,分析了溶液中氯离子浓度和水泥净浆中各物相含量的变化特点.结果表明:GGBS 和 FA 的掺入可降低溶液中氯离子浓度,提高水泥净浆的氯离子结合能力;且 GGBS 可提高水泥净浆中水化铝酸钙(AFm)相含量及其对氯离子的化学吸附能力;FA 可提高水泥净浆中水化硅(铝)酸钙 C-(A)-S-H 凝胶的物理吸附能力,当 FA 掺量为 40% 时,其物理吸附能力达到最大.

关键词:粉煤灰;粒化高炉矿渣粉;复合水泥净浆;氯离子结合能力;热力学模拟

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.06.001

Influence of Mineral Admixtures on Chloride Binding Capacity of Portland Cement Paste

TANG Haoyuan, ZUO Xiaobao*, ZOU Yuxiao, LIU Jinghan

(Department of Civil Engineering, School of Science, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094, China)

Abstract: Some Portland cement pastes with different contents of fly ash(FA) and ground granulated blast furnace slag(GGBS) were immersed in NaCl solution with different concentrations for corrosion experiments. Through silver nitrate titration, X-ray diffraction(XRD) and thermodynamic simulation, the variation rule of free chloride concentration in solution and the contents of various phases in cement pastes were analyzed. Results show that addition of FA and GGBS will reduce free chloride concentration in NaCl solution and improve the chloride binding capacity of hardened cement pastes. Addition of GGBS will result in an increase of AFm phase and an improvement of chemical binding capacity of chloride in hardened cement pastes. Meanwhile FA can improve the physical binding capacity of C-(A)-S-H in hardened cement pastes, the hardened cement paste with FA content of 40% has the optimum physical binding capacity of chloride.

Key words: fly ash; ground granulated blast furnace slag; blended cement paste; chloride binding capacity; thermodynamic modeling

海洋、盐湖及盐渍土环境中的混凝土结构易遭受氯盐侵蚀,导致钢筋锈蚀、结构服役寿命缩短^[1]. 环境中的氯离子渗入混凝土中,一部分成为孔溶液中

的自由氯离子,另一部分被混凝土吸附后成为结合氯离子^[2]. 孔溶液中自由氯离子是导致混凝土中钢筋锈蚀的直接原因. 提高混凝土的氯离子结合能力,即

收稿日期:2022-06-15; 修订日期:2022-07-30

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52078252)

第一作者:汤昊源(1997—),男,江苏南京人,南京理工大学硕士生.E-mail:1554816033@qq.com

通讯作者:左晓宝(1968—),男,安徽合肥人,南京理工大学教授,博士生导师,博士.E-mail:xbzuo@sina.com

结合氯离子的含量,可有效减缓混凝土中氯离子的传输进程,降低自由氯离子浓度,对延缓钢筋锈蚀进程、提高混凝土结构耐久性具有重要意义。

在混凝土中掺入粉煤灰(FA)和粒化高炉矿渣粉(GGBS),可提升混凝土的氯离子结合能力^[3-4]。FA和GGBS中 Al_2O_3 含量越高,混凝土中可生成的水化铝酸钙相(AFm)就越多,AFm相可结合混凝土孔溶液中的氯离子,生成含氧AFm相,主要包括Friedel's盐(Fs)和Kuzel's盐(Ks),其对孔溶液中氯离子具有化学吸附作用^[5-7];同时,掺入的FA或GGBS,在CH等碱性物相激发下会产生火山灰反应,生成水化硅酸钙(C-S-H)和水化硅铝酸钙(C-A-S-H)凝胶(以下统称C-(A)-S-H凝胶),可提高混凝土中C-(A)-S-H凝胶含量及其对氯离子的物理吸附作用^[8-11]。目前,人们对掺FA或GGBS混凝土的氯离子结合能力研究较多,并揭示了其影响机理,但较少涉及FA或GGBS对混凝土结合氯离

子能力影响的定量分析。

本文以单掺FA或GGBS的硅酸盐水泥净浆为研究对象,开展了不同浓度NaCl溶液的浸泡试验,通过硝酸银滴定、X射线衍射(XRD)和热力学模拟,获得复合水泥净浆中各物相的含量和溶液中自由氯离子浓度,分析复合水泥净浆内各物相及其含量的变化规律,探讨Al相含量变化对复合水泥净浆化学和物理吸附氯离子能力的影响。

1 试验

1.1 原材料

水泥为P·I 52.5硅酸盐水泥,粉煤灰为I级低钙粉煤灰,粒化高炉矿渣粉采用S95级。水泥、FA和GGBS的化学组成¹⁾和矿物组成分别见表1~4。NaCl由南京化学试剂股份有限公司生产,分析纯,NaCl含量不低于99.5%。试验中试件制备及化学分析用水均为蒸馏水。

表1 原材料的化学组成
Table 1 Chemical compositions of raw materials

Material	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	IL
P·I 52.5	19.58	7.17	60.65	4.03	2.55	3.80	1.09	0.31	0.34	0.48
FA	41.79	43.34	4.53	0.70	0.60	3.92	0.98	0.35	2.00	1.79
GGBS	29.10	17.30	40.81	8.84	0.68	0.43	0.44	0.57	1.00	0.83

表2 水泥的矿物组成
Table 2 Mineral composition of cement

C_3S	C_2S	C_4AF	C_3A	Calcite	Periclase	Anhydrite	Lime	Gypsum	Amorphous
40.60	20.37	13.37	8.64	3.77	4.71	1.36	0.52	2.46	4.20

表3 粉煤灰的矿物组成
Table 3 Mineral composition of FA

Anhydrite	Lime	Mullite	Hematite	Corundum	Quartz	Amorphous
0.72	0.80	45.29	0.39	2.69	2.51	45.29

表4 粒化高炉矿渣粉的矿物组成
Table 4 Mineral composition of GGBS

Gehlenite	C_2S	Spinel	Merwinite	Amorphous
1.33	1.02	4.06	1.96	91.63

1.2 样品制备与浸泡试验

复合水泥净浆试件的尺寸为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 160\text{ mm}$,其制备方法参照GB/T 17671—1999《水泥胶砂强度检验方法(ISO法)》,试件水胶比为0.35,其

余配合比见表5。将制备并养护360 d的复合水泥净浆试件压碎,用分样筛筛取粒径为1.5~2.0 mm的复合水泥净浆颗粒样品,放入无水乙醇中浸泡2 d;随后,在真空干燥箱中于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥24 h,并置于干燥器中,以备浸泡试验使用。

复合水泥净浆颗粒样品的浸泡试验采用平衡法^[12]。首先,配置浓度分别为0.1、0.3、0.5、0.7、1.0、2.0、3.0 mol/L的NaCl溶液;然后,称取5 g复合水泥净浆颗粒,放入盛有20 mL不同浓度NaCl溶液的锥

1) 文中涉及的组成、含量和水胶比等除特别说明外均为质量分数或质量比。

表5 试件的配合比
Table 5 Mix proportion of specimens

Specimen	P·I 52.5	FA	GGBS
C	100	0	0
F20	80	20	0
F30	70	30	0
F40	60	40	0
G10	90	0	10
G20	80	0	20
G30	70	0	30

形瓶中;最后,用保鲜膜将瓶口密封以避免浸泡溶液的蒸发.试验过程中,环境温度维持在 $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$,定期摇晃锥形瓶,以使浸泡溶液与颗粒样品充分接触,浸泡试验持续35 d.

1.3 测试与分析方法

采用硝酸银滴定法测定溶液中自由氯离子浓度 $C_f(\text{mol/L})$,依照JTS/T 236—2019《水运工程混凝土试验检测技术规范》进行.复合水泥净浆颗粒中结合氯离子含量 $C_b(\text{mg/g})$ 计算公式见文献[11].通过X射线衍射(XRD)研究复合水泥净浆在NaCl溶液中

浸泡后的物相含量.将浸泡后的硬化水泥净浆颗粒与无水乙醇混合后仔细研磨,研磨后的混合物置于 30°C 真空干燥箱中干燥,收集干燥后粒径小于 0.075 mm 的粉末,将粉末样品与内标物($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)按质量比9:1在无水乙醇中均匀混合,并在真空干燥箱中于 30°C 下烘干24 h. XRD测试使用Bruker-AXS D8 Advance型X射线衍射仪,Cu靶,工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描角度 $5^{\circ}\sim 70^{\circ}$,步长 0.01° ,每步停留0.3 s.利用无机晶体结构数据库(ICSD)和Topas软件对测得的X射线衍射图谱进行定量分析.采用吉布斯自由能最小化软件GEMS,模拟分析复合水泥净浆中物相组成及其含量,其中C-S-H凝胶和C-A-S-H凝胶分别采用CSHQ模型^[13]和CANS_H模型^[14]进行模拟.热力学模型按照试验等比例建立,并根据XRD结果来修正热力学模拟结果^[13].

2 结果与讨论

2.1 结合氯离子含量

在不同浓度的NaCl溶液中浸泡后,复合水泥净浆中结合氯离子含量随NaCl溶液浓度变化的情况见图1.

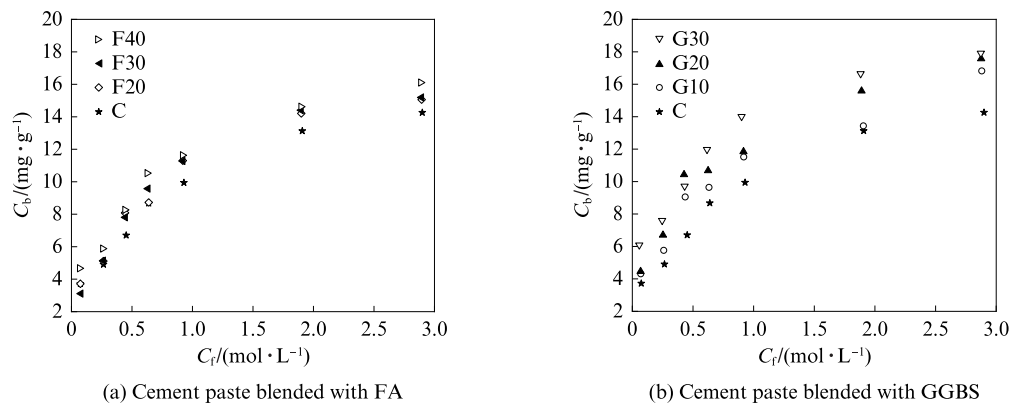


图1 复合水泥净浆的氯离子结合能力
Fig. 1 Chloride binding capacity of blended cement pastes

从图1可以看出:各复合水泥净浆中结合氯离子含量随着溶液中自由氯离子浓度的增加而增加,且结合氯离子含量增加的速度先快后慢,当自由氯离子浓度达到 3.0 mol/L 时,结合氯离子含量趋于稳定;FA和GGBS的使用可以提高复合水泥净浆的氯离子结合能力,且其掺量对氯离子结合能力有较大影响,随着FA和GGBS掺量的增加,复合水泥净浆中结合氯离子含量逐渐增加.当自由氯离子浓度为 3.0 mol/L 时,样品C、F20、F30和F40中结合氯离子含量分别为14.3、15.1、15.2、16.1 mg/g,即随着FA掺量的增加,复合水泥净浆中结合氯离子含量较纯水泥净浆(C组)提高了 $5.6\%\sim 12.6\%$;样品G10、G20和

G30中结合氯离子含量分别为16.8、17.6、17.9 mg/g,即随着GGBS掺量的增加,复合水泥净浆中结合氯离子含量较C组提高了 $17.5\%\sim 25.2\%$,因此,在相同掺量下,掺GGBS可以更有效地提高复合水泥净浆的氯离子结合能力.

2.2 物相演变的XRD分析

为了分析FA和GGBS复合水泥净浆吸附氯离子所引起的物相演变过程,图2给出了未经NaCl溶液浸泡的FA和GGBS复合水泥净浆的XRD图谱及物相含量.

由图2可知,复合水泥净浆中AFm相含量随着FA和GGBS掺量的增加而增加.样品F20和F30中

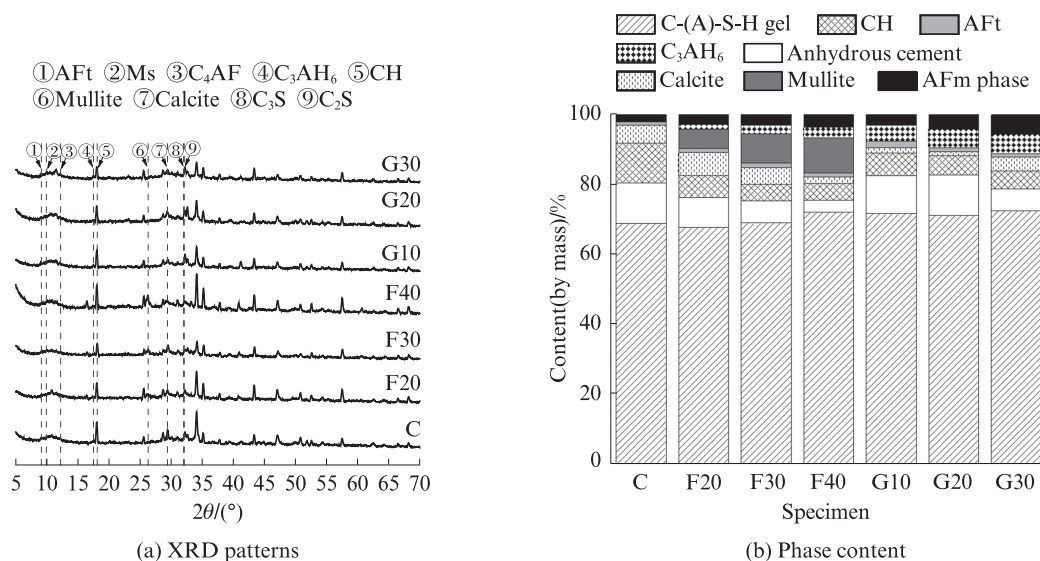


图2 未浸泡复合水泥净浆的XRD图谱及物相含量
Fig. 2 XRD patterns and phase content of initial blended cement pastes

的AFm相含量分别为2.9%、3.1%，样品G20和G30中的AFm相含量分别为4.2%、5.4%，但样品C中的AFm相含量仅有2.0%。可见，掺入FA和GGBS可以明显提高复合水泥净浆中AFm相的含量，而且在相同掺量下，GGBS复合水泥净浆中的AFm相含量高于FA复合水泥净浆。一般来说，复合水泥净浆中AFm相的生成量主要与 Al_2O_3 含量有关，可用于结合的 Al_2O_3 含量越高，生成的AFm相越多^[6]。由表1可知，虽然FA的 Al_2O_3 含量高于GGBS，但是其所含 Al_2O_3 大多存在于化学性质较稳定的莫来石(Mullite)中^[15]，样品F20、F30和F40中莫来石的含量分别为6.8%、8.8%、10.6%，这导致FA复合水泥净浆中可用于结合的 Al_2O_3 含量较少，因此掺FA的硬化水泥净浆中AFm相含量普遍低于掺GGBS的硬化水泥净浆。

当环境中的阴离子为 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 时，所生成的AFm相分别为半碳型AFm相(Hc)、单碳型AFm相(Mc)和单硫型水化硫铝酸钙(Ms)，当环境中存在氯离子时，胶凝材料水化产生的AFm相会与孔溶液中的自由氯离子反应生成Fs或Ks，这一反应降低了孔溶液中自由氯离子浓度^[6]。图3给出了在不同浓度NaCl溶液中浸泡后复合水泥净浆的XRD图谱，图中分别标记了Ms、Ks、Hc、Fs和Mc在 9.9° 、 10.6° 、 10.8° 、 11.3° 、 11.7° 处的衍射峰。

由图3可知：浸泡在NaCl溶液中的复合水泥净浆，其Fs的衍射峰强度随着浸泡溶液浓度的升高而增加；在浓度为0.1 mol/L的NaCl溶液中浸泡后，样品中出现Ks的衍射峰，且随着浸泡溶液浓度的升高，样品中不再出现Ks的衍射峰。这是因为，随着NaCl

溶液浓度的增加，Ks的稳定性降低，并与氯离子反应而转化成Fs^[16]，如式(1)所示。此外，在不同浓度NaCl溶液中浸泡35 d后，各复合水泥净浆中均无明显的Ms、Hc和Mc衍射峰，说明Fs和Ks含量的增加消耗了样品中的AFm相。

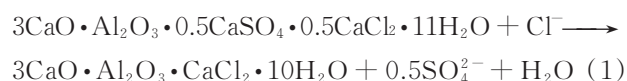


图4给出了在不同浓度的NaCl溶液中浸泡后，FA和GGBS复合水泥净浆中Fs和Ks的含量(w_{Fs} 和 w_{Ks})。从图4可以看出：当NaCl溶液浓度为0.1~1.0 mol/L时，相同FA和GGBS掺量的复合水泥净浆中Fs含量随着NaCl溶液浓度的升高而增加；但当NaCl溶液浓度为2.0、3.0 mol/L时，NaCl溶液浓度变化对复合水泥净浆中Fs含量的影响较小，此时各复合水泥净浆中Fs的含量维持在8%~10%，这与文献[17]的试验结果一致；此外，在0.1 mol/L NaCl溶液中，各复合水泥净浆中均生成了Ks，可见复合水泥净浆对氯离子的化学吸附能力主要与Fs和Ks化学吸附氯离子的含量有关，其化学吸附氯离子含量为Fs和Ks中氯离子含量之和。

2.3 化学和物理吸附氯离子含量

复合水泥净浆对氯离子的化学和物理吸附能力，分别采用化学吸附氯离子含量 C_{chem} 和物理吸附氯离子含量 C_{phy} 来表征，其中，化学吸附氯离子含量为Fs和Ks吸附的氯离子含量之和，而物理吸附氯离子含量为总结合氯离子含量 C_{b} 减去化学吸附氯离子含量得到。各计算式如下。

$$C_{\text{Fs}} = w_{\text{Fs}} \cdot n \cdot 1\,000 \cdot M_{\text{Cl}} / M_{\text{Fs}} \quad (2)$$

$$C_{\text{Ks}} = w_{\text{Ks}} \cdot n \cdot 1\,000 \cdot M_{\text{Cl}} / M_{\text{Ks}} \quad (3)$$

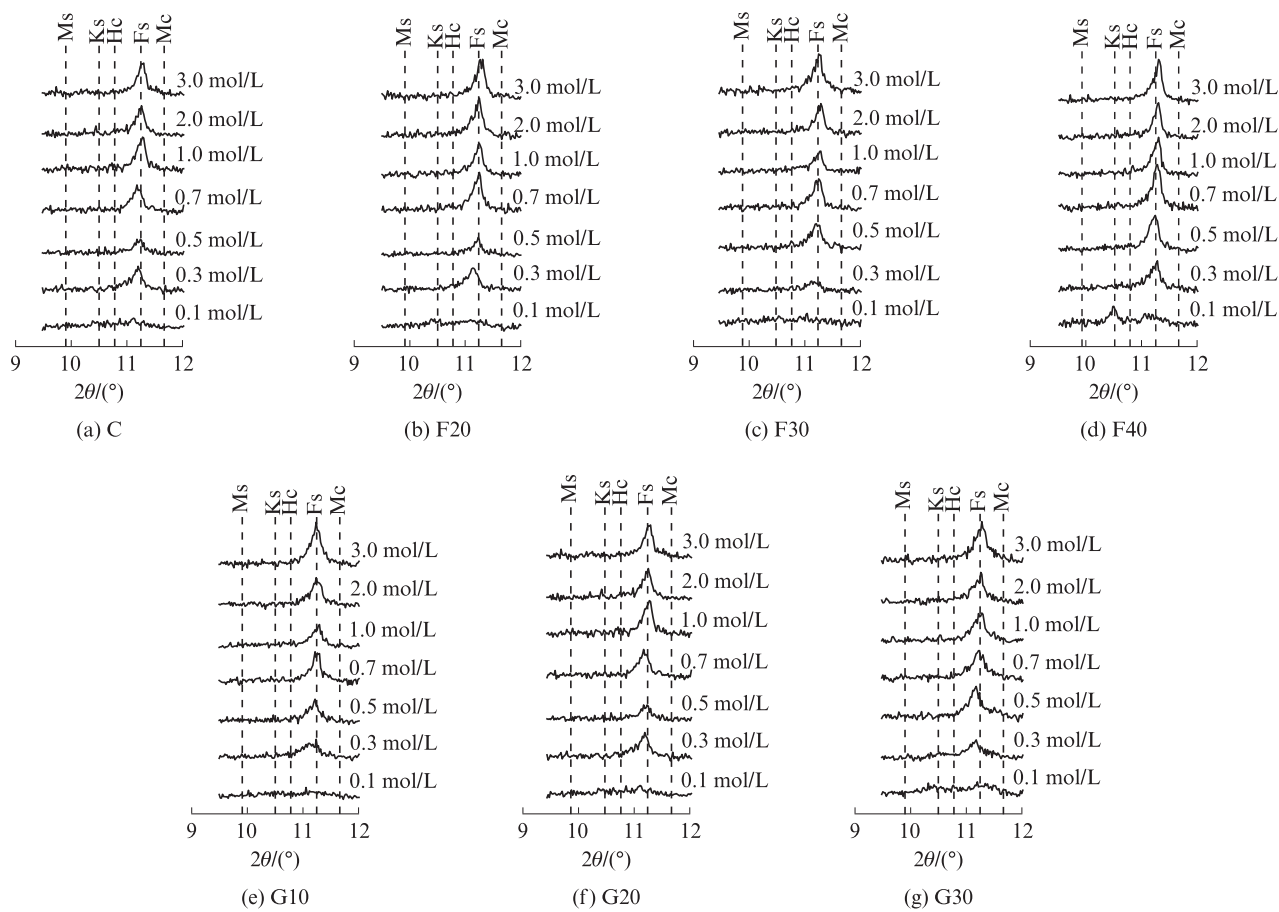


图3 浸泡后复合水泥净浆的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of blended cement pastes after immersion

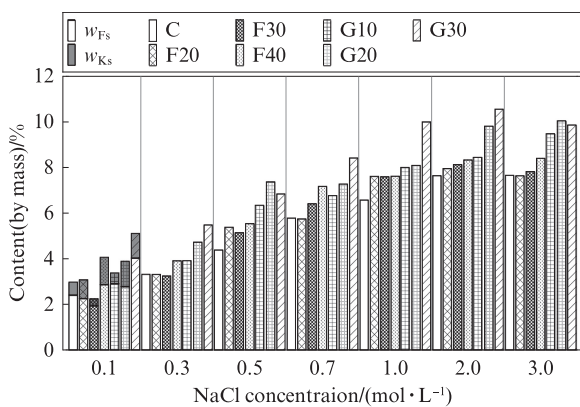


图4 复合水泥净浆中Fs和Ks的含量

Fig. 4 Content of Fs and Ks in blended cement pastes

$$C_{\text{chem}} = C_{\text{Fs}} + C_{\text{Ks}} \quad (4)$$

$$C_{\text{phy}} = C_{\text{b}} - C_{\text{chem}} \quad (5)$$

式中: C_{Fs} 、 C_{Ks} 分别为复合水泥净浆中Fs和Ks吸附的氯离子含量, mg/g; M_{Fs} 、 M_{Ks} 分别为Fs和Ks的摩尔质量, g/mol; n 为每摩尔Fs和Ks中氯离子物质的量, Fs中 $n=2$, Ks中 $n=1$; M_{Cl} 为氯离子的摩尔质量, g/mol.

图5为在不同浓度的NaCl溶液中浸泡35 d后, 复合水泥净浆化学吸附和物理吸附氯离子的含量.

从图5可以看出:随着NaCl溶液浓度的增加, 复合水泥净浆中化学吸附氯离子含量占总结合氯离子含量的60%~90%, 说明复合水泥净浆在结合自由氯离子时以化学吸附为主; GGBS复合水泥净浆中化学吸附氯离子含量明显高于FA复合水泥净浆, 其中, 样品G20在NaCl溶液中化学吸附氯离子含量较样品F20平均提高了27.2%, 而样品G30在NaCl溶液中化学吸附氯离子含量较样品F30平均提高了47.0%, 说明在相同掺量下, GGBS较FA更能提高复合水泥净浆的化学吸附氯离子能力.

根据图5中各复合水泥净浆物理吸附氯离子含量的变化可看出, 物理吸附氯离子含量随着NaCl溶液浓度的增加而提高, 在浓度为0.1、0.5、0.7 mol/L的NaCl溶液中浸泡35 d后, 复合水泥净浆物理吸附氯离子含量约占总结合氯离子含量的10%, 而在浓度为1.0、2.0、3.0 mol/L的NaCl溶液中浸泡35 d后, 其物理吸附氯离子含量占总结合氯离子含量的20%~40%. 造成这一现象的原因是: NaCl溶液的浓度越高, 复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶与自由氯离子接触得越充分, 这有利于自由氯离子进入C-(A)-S-H凝胶中的吸附位点. FA复合水泥净浆的

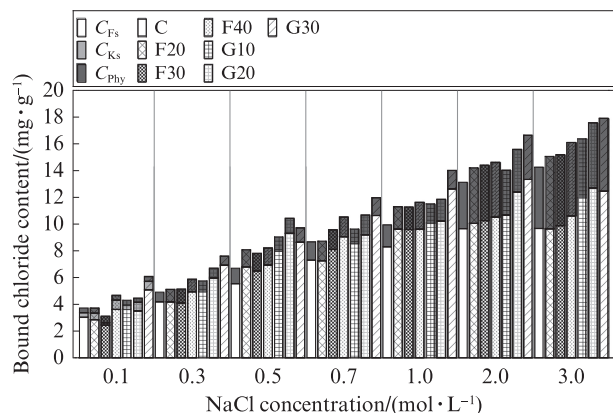


图5 化学吸附和物理吸附氯离子的含量

Fig. 5 Chemical adsorption and physical adsorption content of chloride

物理吸附氯离子能力优于 GGBS 复合水泥净浆, 样品 F20 在 NaCl 溶液中物理吸附氯离子含量较样品 G20 平均提高了 13.5%, 样品 F30 在 NaCl 溶液中物理吸附氯离子含量较样品 G30 平均提高了 23.4%, 说明在相同掺量下, FA 较 GGBS 更能提高复合水泥净浆的物理吸附氯离子能力。

2.4 水泥净浆中的 Al 相含量

复合水泥净浆内水泥水化生成的 AFm 相和 C-(A)-S-H 凝胶, 分别影响净浆对氯离子的化学和物理吸附能力, 而其含量与复合水泥净浆内初始的 Al_2O_3 含量密切相关^[6,18]。其中, 一部分 Al_2O_3 反应生成 AFm 相和 C-(A)-S-H 凝胶^[8], 另一部分 Al_2O_3 则存在于莫来石、 C_4AF 、钙矾石和 C_3AH_6 中, 不参与对氯离子的吸附作用。AFm 相、不参与氯离子吸附的物相和 C-(A)-S-H 凝胶中的 Al 相含量, 分别按下式计算。

$$A_{AFm} = w_{AFm} \frac{M_{Al}}{M_{AFm}}, AFm = Fs, Ks, Ms, Mc, Hc \quad (6)$$

$$A_i = w_i \frac{M_{Al}}{M_i}, i = \text{Mullite}, C_4AF, AFt, C_3AH_6 \quad (7)$$

$$A_{CASH} = A_{total} - \sum A_{AFm} - \sum A_i \quad (8)$$

式中: A_{AFm} 、 A_i 、 A_{CASH} 分别为 AFm 相、不参与氯离子吸附物相和 C-(A)-S-H 凝胶中的 Al 相含量, mg/g; w_{AFm} 为复合水泥净浆中 AFm 相的质量分数, %; w_i 为复合水泥净浆中不参与氯离子吸附物相的质量分数, %; M_{Al} 、 M_{AFm} 、 M_i 分别为 Al、AFm 相和不参与氯离子吸附物相的摩尔质量, g/mol; A_{total} 为复合水泥净浆中 Al 相的总含量, mg/g。

为了分析 FA 和 GGBS 中 Al 相含量对复合水泥净浆化学吸附和物理吸附氯离子能力的影响, 图 6 给出了 FA 和 GGBS 复合水泥净浆中 AFm 相、

C-(A)-S-H 凝胶和不参与氯离子吸附物相中 Al 相含量占总 Al 相含量三项图。由图 6 可知, FA 和 GGBS 复合水泥净浆中, 分别有 3.8% 和 9.7% 的 Al 相生成了 AFm 相, 但 C-(A)-S-H 凝胶中结合的 Al 相含量基本相同, 均占总 Al 相含量的 70%~80%。复合水泥净浆中 Al 相含量越高, 生成的 AFm 相就越多, 对化学吸附氯离子能力的提高就越明显^[6]。根据表 1 中水泥、FA 和 GGBS 的 Al_2O_3 含量及各复合水泥净浆配合比计算可知, 在相同 FA 和 GGBS 掺量的复合水泥净浆中, GGBS 可以提供比 FA 更多的 Al 相, 从而生成更多的 AFm 相。如: 在掺量均为 20% 的 FA 和 GGBS 复合水泥净浆中, 分别有 0.29、0.47 g 的 Al 相生成了 AFm 相, AFm 相的含量分别为 2.9% 和 4.2%。

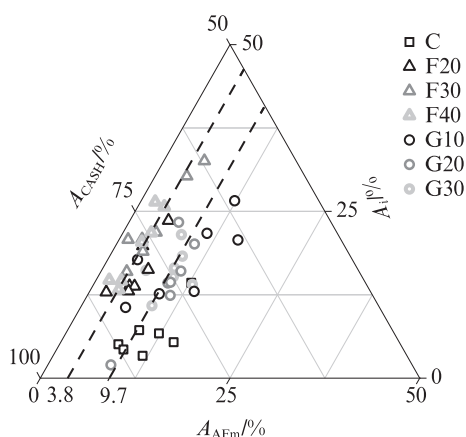


图6 AFm相、C-(A)-S-H凝胶和不参与氯离子吸附物相中Al含量三项图

Fig. 6 Al content in AFm phase, C-(A)-S-H gel and phase without adsorption

C-(A)-S-H 凝胶是复合水泥净浆中物理吸附氯离子的主要物相, 在 FA 和 GGBS 复合水泥净浆中, C-(A)-S-H 凝胶结合的 Al 相含量均占总 Al 相含量的 70%~80%。当 FA 和 GGBS 的掺量相同时, 由于 FA 中 Al_2O_3 含量高于 GGBS, 因此, FA 复合水泥净浆中 C-(A)-S-H 凝胶结合的 Al 相含量更高。C-(A)-S-H 凝胶的物理吸附氯离子能力与其聚合度有关, 而聚合度与其钙硅比 $n(Ca)/n(Si)$ 和铝硅比 $n(Al)/n(Si)$ 有关, 降低 $n(Ca)/n(Si)$ 或提高 $n(Al)/n(Si)$ 都会增加 C-(A)-S-H 凝胶的聚合度^[9], 当 C-(A)-S-H 凝胶达到最优聚合度时, 其物理吸附氯离子能力最强^[10]。因此, 研究 C-(A)-S-H 凝胶的物理吸附氯离子能力不仅需要考虑其内部 Al 相含量, 还需要考虑 Ca、Si 和 Al 之间的摩尔比。

2.5 C-(A)-S-H 凝胶的氯离子吸附能力

为了分析 C-(A)-S-H 凝胶 Ca、Si 和 Al 之间的摩

尔比对其物理吸附氯离子能力的影响,通过软件GEMS进行热力学模拟,获得NaCl溶液浸泡前FA和GGBS复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 和 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$,如表6所示.并与XRD测得的复合水泥净浆中氯离子吸附物相含量进行对比分析,如图7所示.由图7可知,GEMS模拟结果与XRD实测结果较为一致.

表6 C-(A)-S-H凝胶的钙硅比和铝硅比
Table 6 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ and $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ of C-(A)-S-H gel

Specimen	$n(\text{Ca})/n(\text{Si})$	$n(\text{Al})/n(\text{Si})$
C	1.32	0.10
G10	1.30	0.11
G20	1.31	0.11
G30	1.32	0.10
F20	1.29	0.12
F30	1.14	0.13
F40	0.99	0.16

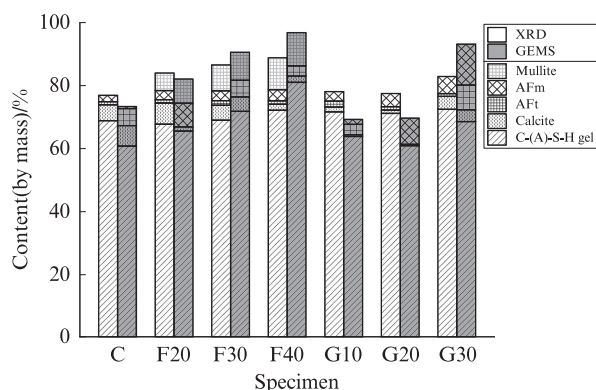


图7 GEMS模拟结果与XRD实测结果对比
Fig. 7 GEMS results compared with XRD results

从表6可以看出,不同GGBS掺量的复合水泥净浆和纯水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 和 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 基本相同,但在FA复合水泥净浆中,随着FA掺量的增加,C-(A)-S-H凝胶的 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 逐渐下降, $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 逐渐上升.这是因为,FA中Al进入C-(A)-S-H凝胶的比例与GGBS相似,且FA中富含 Al_2O_3 但CaO含量较低,因此,与GGBS相比,FA复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的Al相含量相对较高、Ca含量相对较低,即 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 升高、 $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 下降.

根据下式计算复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的物理吸附氯离子含量.

$$C_{\text{CASH}} = \frac{C_{\text{phy}}}{w_{\text{CASH}}} \quad (9)$$

式中: C_{CASH} 为复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的物理吸附氯离子含量,mg/g; w_{CASH} 为复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的质量分数,%.

根据图2中复合水泥净浆的C-(A)-S-H凝胶含量,按式(9)计算其物理吸附氯离子含量,如表7所示.由表7可知:在不同浓度NaCl溶液中浸泡35d后的GGBS复合水泥净浆与纯水泥净浆的物理吸附氯离子含量基本相同, $n(\text{Ca})/n(\text{Si})$ 和 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 也相近;随着FA掺量的增加,FA复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的物理吸附氯离子含量逐渐提高,样品F40中C-(A)-S-H凝胶的物理吸附氯离子含量在各浓度NaCl溶液环境中均达到最大值,这说明FA的掺加可提高C-(A)-S-H凝胶的物理吸附氯离子能力.

表7 C-(A)-S-H凝胶物理吸附氯离子含量
Table 7 Physical adsorption content of chloride in C-(A)-S-H gel
mg/g

Specimen	NaCl concentration/(mol·L ⁻¹)						
	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	2.0	3.0
C	0.54	1.07	1.74	2.07	2.22	5.03	6.87
G10	0.52	1.21	1.58	2.03	2.14	4.79	6.75
G20	0.52	1.06	1.57	2.07	2.37	4.60	7.15
G30	0.54	1.19	1.70	2.07	2.05	4.79	7.51
F20	0.55	1.38	1.73	2.13	2.42	5.66	7.59
F30	0.55	1.41	1.79	2.20	2.49	5.65	8.01
F40	0.55	1.42	2.04	2.20	2.60	6.00	8.25

3 结论

(1)复合水泥净浆吸附氯离子的能力随着FA或GGBS掺量的增加而提高.与FA复合水泥净浆相比,GGBS复合水泥净浆具有更强的氯离子吸附能力.

(2)随着FA掺量的增加,复合水泥净浆中未水化的莫来石含量增加;增加GGBS的掺量则会提高水化产物中AFm相的含量;掺入FA或GGBS均提高了复合水泥净浆中C-(A)-S-H凝胶的含量.

(3)当GGBS或FA掺量相同时,GGBS复合水泥净浆中AFm的Al相含量比FA复合水泥净浆的Al相含量有明显提高,且GGBS复合水泥净浆比FA复合水泥净浆具有更高的氯离子化学吸附能力.

(4)GGBS复合水泥净浆的物理吸附氯离子含量与纯水泥净浆基本相同,GGBS对复合水泥净浆物理吸附氯离子能力的影响较小;但FA复合水泥净浆的物理吸附氯离子含量随FA掺量增加而提高,因此掺入FA较GGBS对水泥净浆物理吸附氯离子能力的提高更明显.

参考文献:

[1] LU Y Y, XING F, SHI G Y, et al. Interpretation on the influence

- of chloride ion on early hydration evolution for cementitious materials by a non-contact monitoring method[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 199:138-142.
- [2] 高云, 吴凯, 穆松. 基于孔隙结构预测水泥基体的氯离子扩散系数[J]. *建筑材料学报*, 2022, 25(4):375-380.
- GAO Yun, WU Kai, MU Song. A pore structure based prediction of chloride diffusivity for cement paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2022, 25(4):375-380. (in Chinese)
- [3] 孙丛涛, 宋华, 牛荻涛, 等. 粉煤灰混凝土的氯离子结合性能[J]. *建筑材料学报*, 2016, 19(1):35-39.
- SUN Congtao, SONG Hua, NIU Ditao, et al. Chloride binding capacity of fly ash concrete[J]. *Journal of Building Materials*, 2016, 19(1):35-39. (in Chinese)
- [4] 万小梅, 韩笑, 于琦, 等. 碱激发矿渣净浆对氯离子的固化作用[J]. *建筑材料学报*, 2021, 24(5):952-960.
- WAN Xiaomei, HAN Xiao, YU Qi, et al. Solidification of chloride ions in alkali-activated slag paste[J]. *Journal of Building Materials*, 2021, 24(5):952-960. (in Chinese)
- [5] 郭明磊, 肖佳, 左胜浩. 铝酸三钙水化浆体固化氯离子能力研究[J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(3):341-347.
- GUO Minglei, XIAO Jia, ZUO Shenghao. Chloride binding capacity of hydrated C₃A pastes[J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(3):341-347. (in Chinese)
- [6] YANG Z Q, GAO Y, MU S, et al. Improving the chloride binding capacity of cement paste by adding nano-Al₂O₃ [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195:415-422.
- [7] CAO Y Z, GUO L P, CHEN B, et al. Thermodynamic modelling and experimental investigation on chloride binding in cement exposed to chloride and chloride-sulfate solution [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 246:118-398.
- [8] ISMAIL I, BERNAL S A, PROVIS J L, et al. Influence of fly ash on the water and chloride permeability of alkali-activated slag mortars and concretes[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 48(11):1187-1201.
- [9] 万小梅, 刘国强, 赵铁军, 等. C-(A)-S-H对氯离子的吸附性能研究[J]. *建筑材料学报*, 2019, 22(1):31-37.
- WAN Xiaomei, LIU Guoqiang, ZHAO Tiejun, et al. Investigation on adsorption behavior of chloride by calcium silicate hydrate and calcium aluminum silicate hydrate [J]. *Journal of Building Materials*, 2019, 22(1):31-37. (in Chinese)
- [10] LIU Z Y, XU D, GAO S, et al. Assessing the adsorption and diffusion behavior of multicomponent ions in saturated calcium silicate hydrate gel pores using molecular dynamics [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, 8(9):3718-3727.
- [11] WILSON W, GONTHIER J N, GEORGET F, et al. Insights on chemical and physical chloride binding in blended cement pastes [J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 156:106747.
- [12] TANG L P, NILSSON L O. Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars [J]. *Cement and Concrete Research*, 1993, 23(2):247-253.
- [13] KULIK D A. Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models [J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(5):477-495.
- [14] MYERS R J, LOTHENBACH B, BERNAL S A, et al. Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 61:233-247.
- [15] GOMES S, FRANOIS M. Characterization of mullite in silicoaluminous fly ash by XRD, TEM, and ²⁹Si MAS NMR [J]. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30(2):175-181.
- [16] FLOREA M V A, BROUWERS H J H. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(2):282-290.
- [17] QIAO C Y, SURANENI P, YING T N W, et al. Chloride binding of cement pastes with fly ash exposed to CaCl₂ solutions at 5 and 23 °C [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 97:43-53.
- [18] 郭丽萍, 薛晓丽, 曹园章, 等. 水泥基胶凝材料氧化物含量与氯离子结合量的定量关系[J]. *材料导报*, 2021, 35(2):2039-2045.
- GUO Liping, XUE Xiaoli, CAO Yuanzhang, et al. Quantitative relationships between oxide contents of cementitious materials and chloride ion binding amount [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(2):2039-2045. (in Chinese)