

DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.202405272024101989

文章编号: 1674-599X(2024)05-0070-10

引用格式: 喻奇洋, 张力. 矿渣及水泥物化特性对混凝土抗氯盐侵蚀的影响[J]. 交通科学与工程, 2024, 40(5): 70-79.

Citation: YU Qiyang, ZHANG Li. Effect of physical and chemical properties of slag/cement on the resistance of concrete to chloride salt attack[J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2024, 40(5): 70-79.

# 矿渣及水泥物化特性对混凝土抗氯盐侵蚀的影响

喻奇洋, 张力

(四川省交通建设集团有限责任公司, 四川 成都 610047)

**摘要:** 为探究矿渣混凝土中的化学成分对其抗氯离子侵蚀性能的影响, 采用矿物成分各不相同的2种矿渣(A和B)以及4种水泥(W、X、Y及Z)为原材料, 固定60%矿渣替代率制备了矿渣混凝土试样。通过X射线衍射分析、热力学建模、压汞法测试研究不同水泥-矿渣组合下混凝土中 $Cl^-$ 的吸附和扩散特性。试验结果表明: 添加矿渣可提高混凝土中 $Cl^-$ 的吸附能力, 降低 $Cl^-$ 的扩散率。相较于铝含量较低的矿渣混凝土, 铝含量较高的矿渣混凝土的 $Cl^-$ 吸附能力更强; 用水泥W制备的混凝土的 $Cl^-$ 吸附能力最强, 而用水泥Z制备的混凝土的 $Cl^-$ 吸附能力最弱;  $C_3A$ 、 $C_3S$ 对 $Cl^-$ 的吸附能力影响显著; 较高的pH值会降低 $Cl^-$ 的吸附能力; 碳铝酸盐的形成、石灰石的填充作用及孔隙孔径的缩小均会降低 $Cl^-$ 的渗透率。

**关键词:** 桥梁工程; 矿渣混凝土; 物化特性; 抗氯离子侵蚀; 氯离子吸附

中图分类号: U444

文献标志码: A

## Effect of physical and chemical properties of slag/cement on the resistance of concrete to chloride salt attack

YU Qiyang, ZHANG Li

(Sichuan Transportation Construction Group Co., Ltd., Chengdu 610047, China)

**Abstract:** To investigate the influence of chemical components in slag concrete on its resistance to chloride ion attack, this study took two types of slags (A and B) with different mineral components and four types of cements (W, X, Y, and Z) as raw materials to prepare slag concrete samples with a fixed slag replacement rate of 60%. The adsorption and diffusion characteristics of  $Cl^-$  in the concrete under different cement-slag combinations were studied through X-ray diffraction analysis, thermodynamic modeling, and mercury intrusion porosimetry tests. The experimental results indicate that adding slag can enhance the  $Cl^-$  adsorption capacity of concrete and reduce the diffusion rate of  $Cl^-$ . Compared to slag concrete with lower aluminum content, slag concrete with higher aluminum content exhibits stronger  $Cl^-$  adsorption capacity. The concrete prepared with cement W has the strongest  $Cl^-$  adsorption capacity, while that prepared with cement Z has the weakest  $Cl^-$  adsorption capacity.  $C_3A$  and  $C_3S$  significantly influence the  $Cl^-$  adsorption capacity. Higher pH decreases the  $Cl^-$  adsorption capacity. The formation of carboaluminates, the filling effect of limestone, and the reduction in pore size all contribute to lowering the permeability of  $Cl^-$ .

**Key words:** bridge engineering; slag concrete; physical and chemical properties; resistance to chloride ion attack; chloride adsorption

收稿日期: 2024-05-27

基金项目: 成都市技术创新研发项目(2021-YF05-01173-SN)

通信作者: 喻奇洋(1989—), 男, 工程师, 主要从事交通道路与桥梁方面的研究工作。E-mail: yuqiyang20242024@163.com

投稿网址: <https://jtkxygc.csust.edu.cn/jtkxygc/home>

氯盐环境会使在其中服役的混凝土长期遭受氯盐侵蚀,进而导致混凝土结构承载力下降,使用寿命缩短<sup>[1]</sup>。我国幅员辽阔,无论是具有严酷盐湖环境的西部地区还是东部沿海地区,均存在混凝土长期遭受腐蚀性离子侵蚀的问题,严重降低了钢筋混凝土结构的耐久性,其中 $\text{Cl}^-$ 侵蚀对混凝土的破坏尤为致命<sup>[2-3]</sup>。据统计,我国每年因 $\text{Cl}^-$ 侵蚀混凝土结构造成的损失约占GDP的3%<sup>[4]</sup>。因此,明确氯盐环境下混凝土中 $\text{Cl}^-$ 的吸附和扩散特性,对提升混凝土结构的耐久性和预估其服役寿命至关重要<sup>[5]</sup>。

$\text{Cl}^-$ 的渗透可导致在海洋环境中除冰盐情况下服役的混凝土内的钢筋发生锈蚀<sup>[6-7]</sup>。当水、氧气和氯化物含量足以破坏钢筋表面的氧化铁膜保护层时,氯盐侵蚀随之开始。随着侵蚀的发展,侵蚀产物会在钢筋表面堆积,并在钢筋周围的混凝土中产生拉伸应力导致混凝土开裂和剥落,最终造成结构整体破坏<sup>[8-9]</sup>。一部分渗入的 $\text{Cl}^-$ 产生化学或物理吸附,而剩余的 $\text{Cl}^-$ 则以游离氯化物的形式溶解在孔隙溶液中,继续向混凝土深处传输<sup>[10-11]</sup>。在较低的 $\text{Cl}^-$ 浓度下,单硫铝酸盐转化为Kuzel盐,而在较高的 $\text{Cl}^-$ 浓度下,则转化为Friedel盐。其他几种铝酸盐,如半碳铝酸盐、单碳铝酸盐,也可能部分或全部转化为Friedel盐,转化产物与 $\text{Cl}^-$ 浓度密切相关<sup>[12]</sup>。

多数情况下,人们会在混凝土中掺入水泥等辅助性凝胶材料(supplementary cementitious materials, SCMs),以减少 $\text{Cl}^-$ 的渗透和侵蚀<sup>[13]</sup>。在合适的SCMs掺量下,混凝土预计会有更长的使用寿命,这是因为SCMs对混凝土孔隙系统有影响,SCMs的孔径更小,孔隙连通性更差,因此 $\text{Cl}^-$ 渗透率更低<sup>[14]</sup>。矿渣作为最常见的SCMs之一,将其加入混凝土中可延迟侵蚀的开始时间,并在侵蚀开始后降低侵蚀速率。因此,矿渣的加入会缩小孔隙结构的孔径,从而阻塞 $\text{Cl}^-$ 的渗透路径<sup>[15]</sup>。在结构混凝土使用的矿渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量较高,且存在部分硫酸盐<sup>[16]</sup>。由于矿渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在,加入矿渣还有助于提高凝胶体系中 $\text{Cl}^-$ 的吸附能力,进而影响混凝土中 $\text{Cl}^-$ 的传输<sup>[17]</sup>。因此,混凝土中氯化物的吸附能力和扩散率受凝胶体系成分的影响。然而,尽管有部分学者进行了矿渣对 $\text{Cl}^-$ 侵蚀影响的研究,但尚没有学者研究矿渣化学成分对 $\text{Cl}^-$ 所诱发的腐蚀的影响。

因此,为明晰水泥矿渣混凝土的抗氯盐侵蚀能力,本文通过不同水泥-矿渣混合料的氯离子侵蚀试

验,分析水泥矿渣混合体系的化学特性对氯离子吸附能力、氯化物扩散率的影响。本文研究结果将对混凝土耐久性设计具有重要的理论指导意义和工程实用价值

## 1 材料与试验

### 1.1 主要原材料

为探明水泥、矿渣化学组成及矿物成分对矿渣混凝土抗氯离子渗透性的影响,本文在保持其他试验因素一致的前提下,仅将制备混凝土的水泥和矿渣原材料作为关键因素进行对比分析。为了确保研究结果的普适性和工程的适用性,本文选择工程应用中较为常见的、物化特性和矿物成分存在差异且具有代表性的4种水泥(分别记为水泥W、X、Y和Z)进行研究,选择 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较低和较高的2种矿渣(分别记为矿渣A和B)作为本文所用矿渣,如图1所示。将不掺矿渣的混凝土试样作为对照组。矿渣替代水泥的质量占比为60%,水灰比为0.4。本文所用水泥和矿渣的化学组成、物理特性及矿物成分见表1~2。

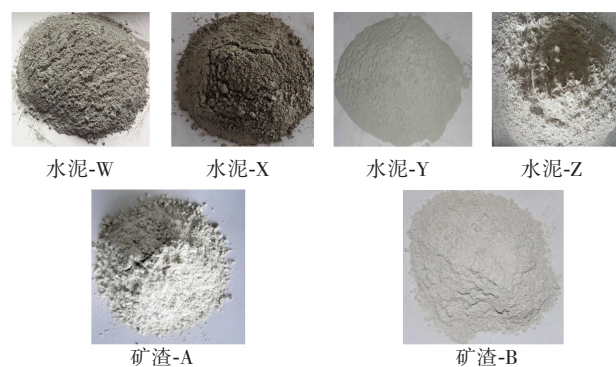


图1 试验用水泥及矿渣原料

Fig. 1 Experimental cement and slag raw materials

### 1.2 测试方法

本文所用混凝土试样的尺寸为100 mm×100 mm×100 mm。为模拟真实环境中土壤和雨水中 $\text{Cl}^-$ 对混凝土侵蚀的影响,本文设置了从低到高的氯离子浓度范围。同时,在参考多项研究成果的基础上<sup>[18-19]</sup>,考虑到资源和时间成本,为确保试验的可行性和有效性,最终选择0.1、0.3、0.5、1.0、3.0 mol/L 5种不同浓度的NaCl溶液进行混凝土抗氯离子侵蚀测试。利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析探究水泥和矿渣特性对 $\text{Cl}^-$ 吸附性能的影响,根据定量分析结果计算出 $\text{Cl}^-$ 的物理吸附量和化学吸附量。使用

表1 水泥和矿渣的化学组成和物理特性

Table 1 Chemical composition and physical properties of cement and slag

材料		各成分的质量分数/%									粒径/ μm	细度/ (m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )
		w(SiO <sub>2</sub> )	w(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w(CaO)	w(MgO)	w(SO <sub>3</sub> )	w(Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub> )	w(K <sub>2</sub> O)	w(烧失量)			
水泥	W	19.48	5.48	1.78	63.75	1.06	3.95	0.40	0.47	2.62	14.08	357	3.05
	X	19.02	5.88	2.77	60.80	2.53	4.00	1.08	1.13	2.42	16.58	426	3.13
	Y	20.31	5.03	3.86	63.74	0.36	2.56	0.20	0.36	2.87	12.36	431	3.10
	Z	19.54	4.25	3.40	62.03	0.72	2.87	0.22	0.22	6.61	14.63	488	3.08
矿渣	A	38.39	7.84	0.53	39.16	10.68	2.36	0.53	0.41	0.03	9.22	630	2.91
	B	30.51	16.97	0.50	35.46	10.87	3.06	0.69	0.28	0.14	9.56	515	2.90

注:  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  为氧化钠当量, 一般作为碱当量的标准。

表2 水泥和矿渣的矿物成分及其质量分数

Table 2 Mineral composition and mass fraction of cement and slag

%

材料		$w(\text{C}_3\text{S})$	$w(\text{C}_2\text{S})$	$w(\text{C}_3\text{A})$	$w(\text{C}_4\text{AF})$	$w(\text{方解石})$	$w(\text{石膏})$	$w(\text{半水合物})$	$w(\text{氢氧化钙})$	$w(\text{石英})$	$w(\text{白云石})$	$w(\text{方镁石})$	$w(\text{黄长石})$
水泥	W	48.6	15.7	8.6	4.2	0.3	5.6	0.2	1.1	—	—	0.1	—
	X	49.7	13.5	8.5	7.6	1.5	3.5	1.7	0.3	0.2	1.3	1.4	—
	Y	49.3	19.6	3.0	10.9	3.4	0.3	2.6	—	0.2	0.5	—	—
	Z	39.1	19.1	3.3	9.2	11.1	1.8	2.4	0.8	1.5	—	—	—
矿渣	A	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	0.4
	B	—	—	—	—	0.3	2.3	—	—	0.2	—	—	1.3

注:  $\text{C}_3\text{S}$  为  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{C}_2\text{S}$  为  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{C}_3\text{A}$  为  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{C}_4\text{AF}$  为  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

自由能最小化方法进行热力学建模, 模拟氯化物吸附的影响, 采用压汞法测试  $\text{Cl}^-$  在不同尺寸孔隙中的侵入量。  $\text{Cl}^-$  吸附等温线对于理解和优化吸附过程具有重要作用。 本文先根据式(1)计算出  $\text{Cl}^-$  的吸附量, 再根据干质量归一化后的  $\text{Cl}^-$  吸附浓度与游离氯化物浓度, 由式(2)拟合得出  $\text{Cl}^-$  吸附等温线。

$$C_a = \frac{(C_i - C_b) \times V_1 \times 10^{-3}}{m} \quad (1)$$

$$C_a = \alpha C_b^\beta \quad (2)$$

式中:  $C_a$  为  $\text{Cl}^-$  吸附量;  $C_i$  为溶液初始的  $\text{Cl}^-$  浓度;  $C_b$  为溶液的游离氯化物浓度;  $V_1$  为主溶液的体积;  $m$  为拌合物试样的干质量;  $\alpha$  和  $\beta$  为吸附系数。

采用 Fick 第二定律计算混凝土内部  $\text{Cl}^-$  的浓度:

$$C(x, t) = C_i + (C_s - C_{ic}) \times (1 - \text{erf}(\frac{x}{\sqrt{4D_k t}})) \quad (3)$$

式中:  $C(x, t)$  为在深度  $x$  和暴露时间  $t$  时测得的  $\text{Cl}^-$  浓度;  $C_s$  为通过回归分析预测得到的溶液与试样接触表面的  $\text{Cl}^-$  浓度;  $C_{ic}$  为混凝土试样浸入  $\text{NaCl}$  溶液前的初始  $\text{Cl}^-$  浓度;  $D_k$  为  $\text{Cl}^-$  表观扩散系数;  $\text{erf}$  为误差函数。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 氯离子吸附等温线

图2所示为混合料试样的 Freundlich 等温线吸附系数和相关系数, 其中, 吸附系数  $\alpha$  为试样在低浓度下吸附过程的速率常数,  $\beta$  表示吸附过程的非均匀性,  $R^2$  为相关系数。 图3所示为对照混合料的  $\text{Cl}^-$  吸附等温线。 由图3可知, 当  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.0 \sim 0.5 \text{ mol/L}$  时各反应体系吸附能力较为接近。 其中,  $\text{C}_3\text{A}$  的质量占比为 8.6% 的水泥 W 试样的  $\text{Cl}^-$  吸附能力最强, 原因是  $\text{C}_3\text{A}$  含量越高越易形成 Friedel 盐和 Kuzel 盐。 此外, 由于  $\text{C}_3\text{S}$  的含量较高, 水泥 W-对照组中的 C-S-H 含量也相应较高, C-S-H 的物理吸附作用会提升水泥对照组的  $\text{Cl}^-$  吸附能力, 其 25%~50% 的  $\text{Cl}^-$  吸附能力可能源于  $\text{C}_3\text{S}$ 。 吸附能力次之的是水泥 Y-对照组, 其自身含有 3.0% 的  $\text{C}_3\text{A}$ 。 此外, 虽然水泥 X-对照组具有 8.5% 较高质量占比的  $\text{C}_3\text{A}$ , 是水泥 Y-对照组中  $\text{C}_3\text{A}$  含量的近 3 倍, 但其  $\text{Cl}^-$  吸附量低于水泥 Y-对照组的  $\text{Cl}^-$  吸附量, 原因是水泥 X-对照组中碱 ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ ) 的质量占比高达 1.08%, 是水泥 Y-对照组中

碱质量占比的5.4倍,而Friedel盐在高pH值下具有较高的溶解度,因此水泥X-对照组的 $\text{Cl}^-$ 吸附量有所降低。此外,在高pH值下, $\text{Cl}^-$ 与C-S-H的物理吸附能力降低,也可能导致混凝土试样吸附能力降低。

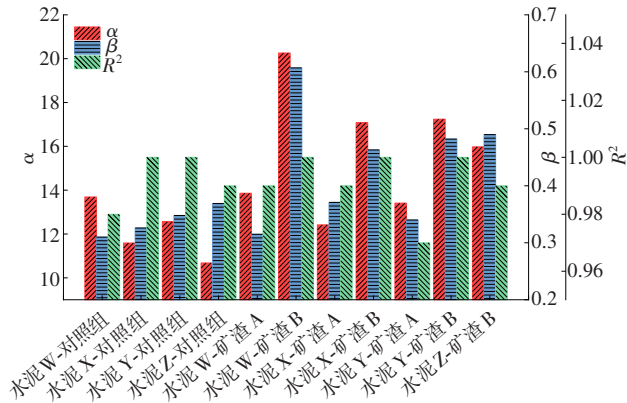


图2 Freundlich等温线吸附系数和对应的相关系数

Fig. 2 Binding coefficients of Freundlich isotherms and corresponding coefficients of determination

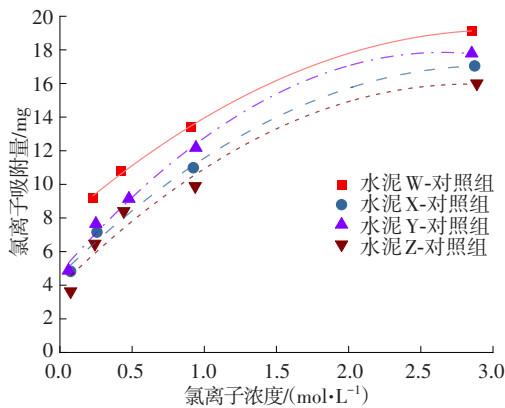
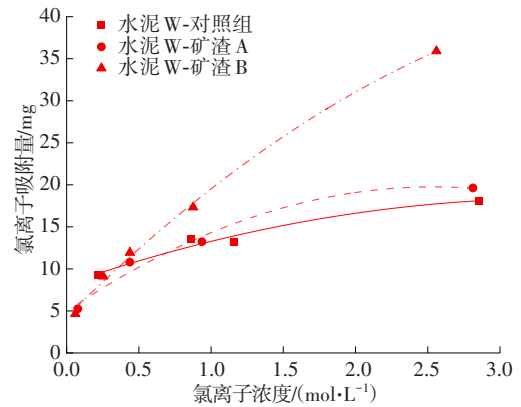


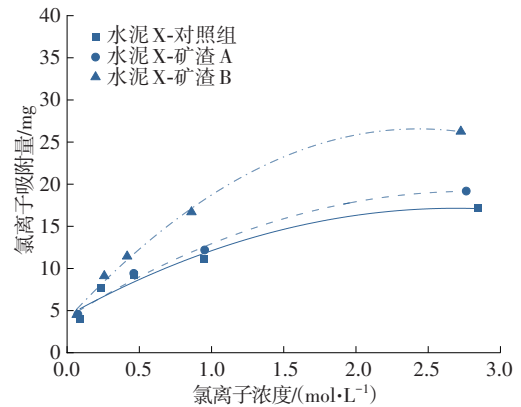
图3 对照组混合料的氯离子吸附等温线

Fig. 3 Chloride ion adsorption isotherm of the mix in control group

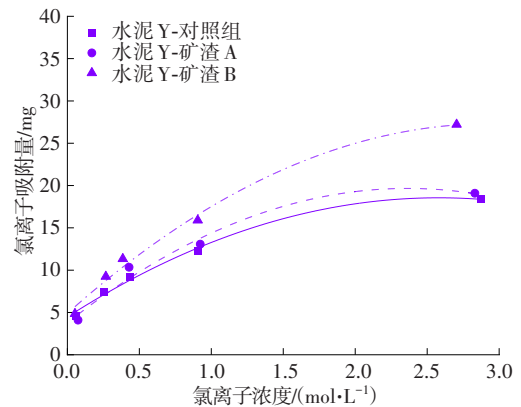
图4所示为水泥-矿渣混合体系的 $\text{Cl}^-$ 吸附等温线。由图4可知,与对照组相比,水泥-矿渣混合体系中 $\text{Cl}^-$ 吸附量的提高可归因于矿渣中由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的单硫型水化硫铝酸钙(AFm相), $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在接触 $\text{Cl}^-$ 时会转化为Friedel盐,C-A-S-H含量的增加也会提高混合料 $\text{Cl}^-$ 的吸附能力。与对照组混合料类似,对于所有混合料,当NaCl浓度为0.1 mol/L时 $\text{Cl}^-$ 的吸附量大致相同,但在较高浓度下, $\text{Cl}^-$ 的吸附量会受到矿渣特性的影响,当矿渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数从7.84%增加到16.97%时, $\text{Cl}^-$ 的吸附量显著增加。虽然掺矿渣B的混合料与其各自对照组之间的 $\text{Cl}^-$ 吸附量差异较小,但 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量分数较大的矿渣A的 $\text{Cl}^-$ 吸附能力要高得多。



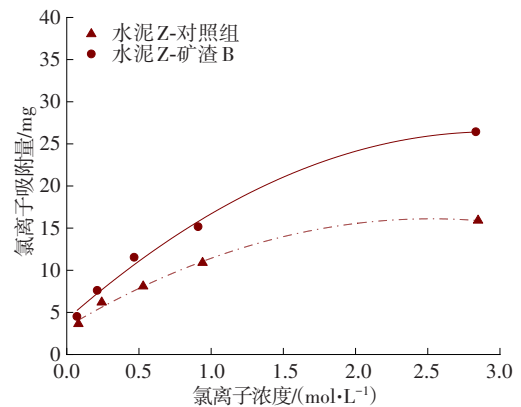
(a) 水泥W



(b) 水泥X



(c) 水泥Y



(d) 水泥Z

图4 不同水泥-矿渣混合料试样的氯离子吸附等温线

Fig. 4 Chloride ion adsorption isotherms of different cement-slag blend samples



分析图2中非对照组数据与图4可知,当氯离子浓度较低时(0.0~2.0 mol/L),水泥-矿渣混合体系的 $\text{Cl}^-$ 吸附速率较大;当氯离子浓度大于2.0 mol/L时,各水泥-矿渣混合体系的 $\text{Cl}^-$ 吸附速率逐渐趋于平缓。由图2可知,无论是掺入矿渣A或矿渣B,水泥W混合体系中的 $\alpha$ 均最大,分别为13.5、20.2,说明其 $\text{Cl}^-$ 吸附速率最大,该结果与图4吻合。此外,

水泥W-矿渣B的 $\beta$ 最大,为0.62,说明其吸附过程的均匀性较好,该结果与图4(a)一致。

### 2.1.1 XRD分析

利用XRD和TOPAS全谱分析软件分析混凝土试样的主要晶体结构成分及特点,以了解水泥浆中矿物成分和水化产物对 $\text{Cl}^-$ 侵入的响应。图5所示为水泥浆试样在未浸入及浸入NaCl溶液后的含铝

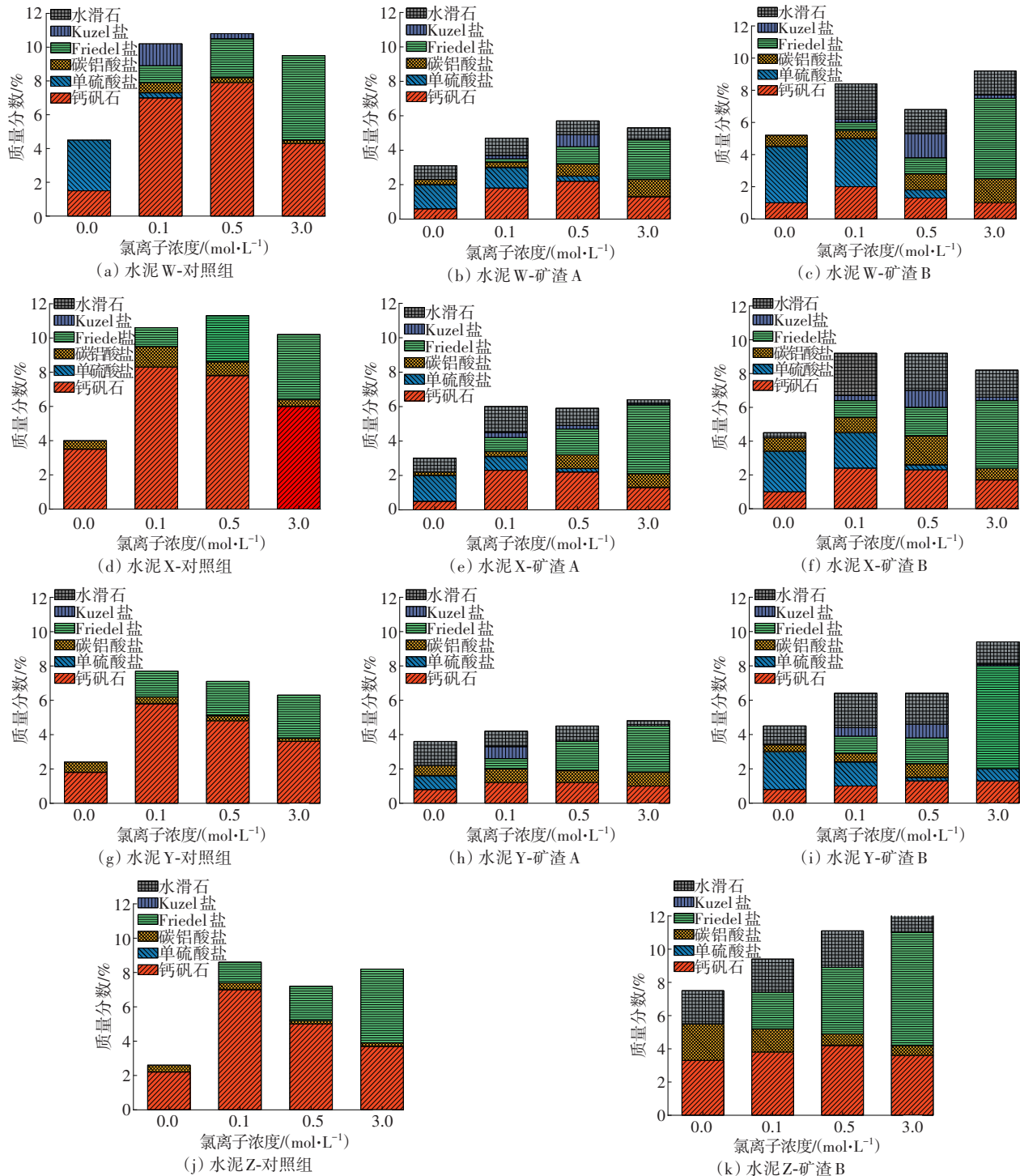


图5 未浸入及浸入NaCl溶液后水泥浆试样的含铝矿物相

Fig. 5 Aluminium-containing mineral phases of cement paste samples before and after immersing into NaCl solution

矿物相。由图5可知,在未浸入NaCl溶液中时各对照组混合料的主要矿物成分是钙矾石和碳铝酸盐。在浸入NaCl溶液后,各对照组混合料均有Friedel盐产生,Friedel盐的含量随着NaCl浓度的增加而增加,而钙矾石、单硫酸盐和碳铝酸盐的含量则有所减小,这表明Cl<sup>-</sup>发生了化学吸附。在水泥W-对照组中,当NaCl浓度较低时(0.1~0.5 mol/L),也有Kuzel盐产生。

图6所示为Cl<sup>-</sup>的化学吸附量和物理吸附量。由图6可知,在水泥X-对照组混合料中,Friedel盐的含量较低而钙矾石含量较高,这是因为水泥X本身高碱,而在pH值较高的环境中,钙矾石更稳定而Friedel盐更易溶。对于水泥X-对照组和水泥Y-对照组混合料,它们Friedel盐的含量较为接近,但水泥Y-对照组混合料的吸附能力更高,这是由于水泥X-对照组的高pH值显著降低了其物理吸附能力。对

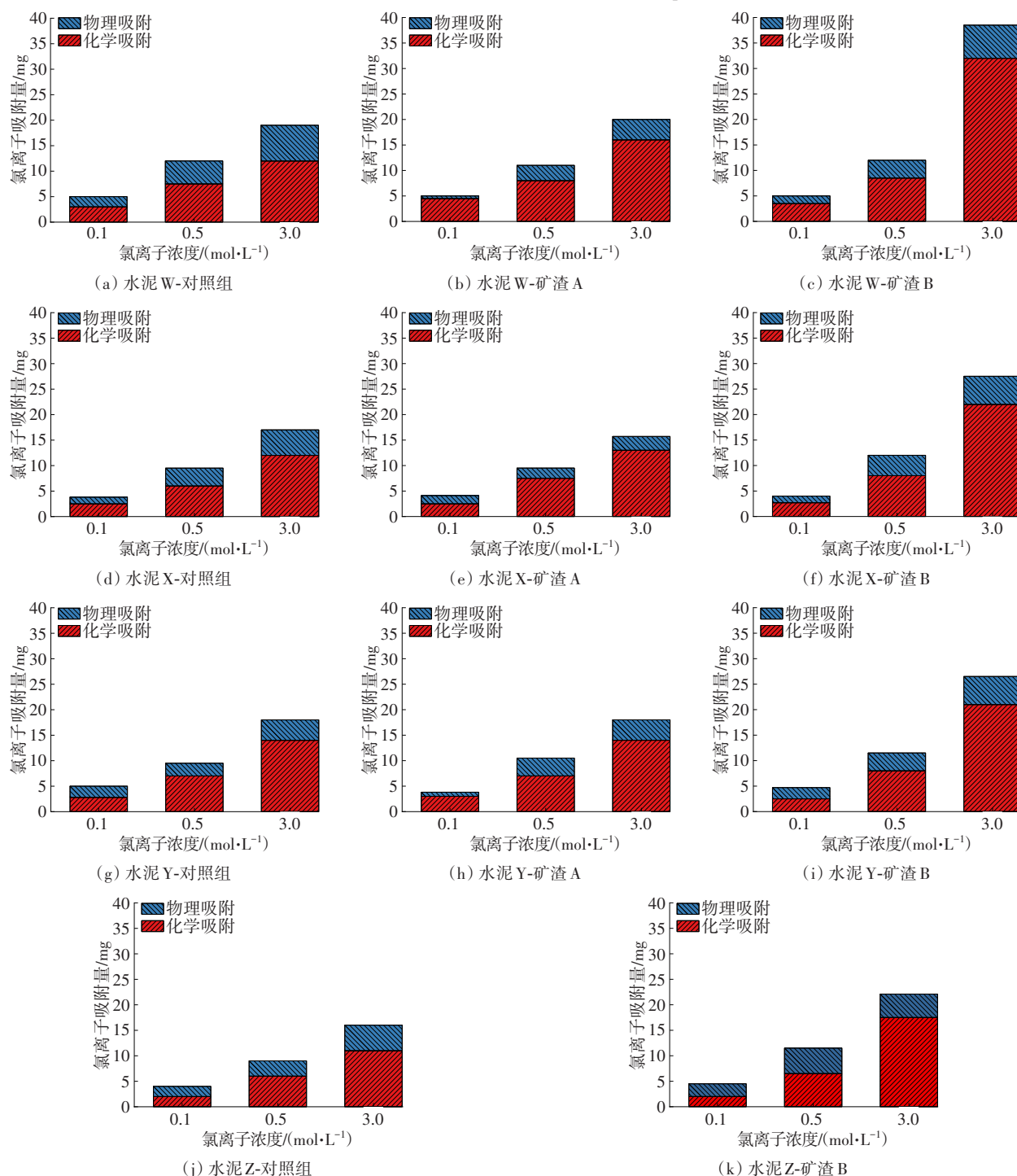


图6 Cl<sup>-</sup>的化学吸附量和物理吸附量

Fig. 6 Chemisorption and physisorption of chloride ion

于水泥Z-对照组混合料,虽然其Friedel盐含量较高,但氯化物含量较低,原因是石灰石水泥中熟料的稀释作用使物理吸附的 $\text{Cl}^-$ 有所减少。

与对照组混合料相比,未浸入NaCl溶液时和低氯化物浓度(0.1~0.5 mol/L)条件下,所有矿渣混合料体系中均有单硫酸盐存在,而在浸入和未浸入NaCl溶液时所有矿渣混合料体系中均有钙铝酸盐存在。未接触 $\text{Cl}^-$ 时,高铝矿渣中的钙矾石、单硫酸盐和碳铝酸盐含量较高,且有水滑石存在。在NaCl溶液中浸泡两个月后,其铝矿物相转变为Friedel盐和Kuzel盐。随着NaCl浓度的增加,Friedel盐和Kuzel盐逐渐增多,AFm相和钙矾石的含量随之减少,由高铝矿渣体系形成的Friedel盐和Kuzel盐的含量更高,这与吸附等温线呈现的趋势一致。

### 2.1.2 热力学建模

图7所示为浸入不同浓度NaCl溶液中水泥W-对照组和水泥Z-对照组混合料的矿物成分预测结

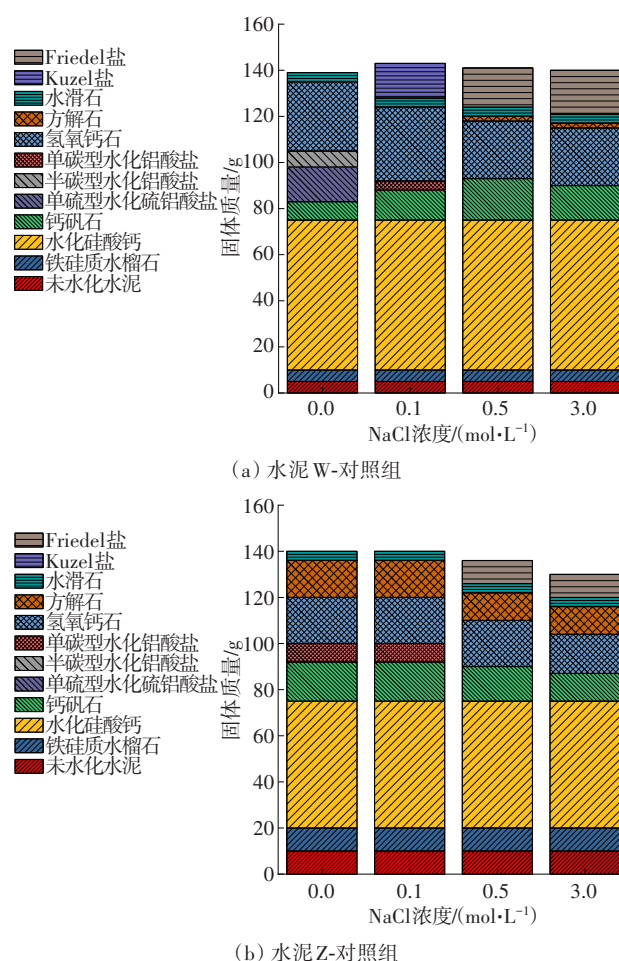


图7 水泥W-对照组和水泥Z-对照组混合料的矿物成分预测结果

Fig. 7 Predicted mineral composition of cement W control and cement Z control mixes

果。由图7可知,当浸入低浓度NaCl溶液时,预测结果显示,在两种对照组混合料中都有C-S-H、钙矾石、碳铝酸盐相、氢氧化钙、水滑石产生。由于水泥W-对照组中的 $\text{C}_3\text{A}$ 含量较高、碱含量较低,因此仅在水泥W-对照组的水泥基体中有单硫铝酸盐产生。在含有方解石时,单碳铝酸盐在热力学上才更稳定,而半碳铝酸盐只有在方解石含量较低的情况下才会形成。此外,在未浸入NaCl溶液时,水泥Z-对照组的钙矾石含量较高,而浸入浓度为0.1 mol/L NaCl溶液中的水泥W-对照组有Kuzel盐产生。

水泥Z-对照组中的钙矾石和单碳铝酸盐在0.1 mol/L NaCl溶液中较为稳定,在浸入0.1 mol/L NaCl溶液的水泥W-对照组中,有Kuzel盐产生,这与XRD的分析结果相似。随着Friedel盐和Kuzel盐的形成,碳铝酸盐和单硫铝酸盐消失,表明这些相因 $\text{Cl}^-$ 的吸附和单硫铝酸盐的形成而分解。随着NaCl浓度的增加,钙矾石含量轻微增加,随后有所减小,这也与XRD的分析结果相似。

图8所示为水泥W-矿渣A、水泥W-矿渣B和水泥Z-矿渣B混合料试样的预测相组合。由图8可知,虽然混合料试样中所预测的矿物成分与对照组混合料中获取的矿物成分类似,但矿渣的加入显著影响了矿物成分的质量占比。未浸入NaCl溶液的各混合料试样中存在钙矾石,而预测结果显示在水泥W-矿渣B中出现了单硫铝酸盐、半碳铝酸盐和微量水铝黄长石,这得益于矿渣和水泥中高含量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在。预测结果显示在水泥Z-矿渣B混合料中存在单斜铝酸盐,由于单斜铝酸盐消耗了波长石,故在水泥-矿渣混合料中未发现波长石。

由XRD和TOPAS全谱分析结果可知,即使浸入0.5 mol/L NaCl溶液中,部分混合料中也存在少量的Kuzel盐。当NaCl浓度超过0.5 mol/L时,所有混合料水泥基体中均有Friedel盐产生,且当矿渣中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量高时,Friedel盐和Kuzel盐的含量也较高。

## 2.2 表观扩散系数测试结果

### 2.2.1 氯离子总量分析

图9所示为各混合料试样在NaCl溶液中浸泡后 $\text{Cl}^-$ 质量分数的变化情况。由图9可知,随着接触表面深度的增加, $\text{Cl}^-$ 质量分数呈显著下降趋势。当分析深度从0 mm增至40 mm时,各混凝土试样中 $\text{Cl}^-$ 质量分数从1.4%~1.6%逐渐降低到接近0。在各混凝土试样中,当分析深度为1~3 mm时, $\text{Cl}^-$ 质量分数会受到对流的影响。在对照组混合料中,水



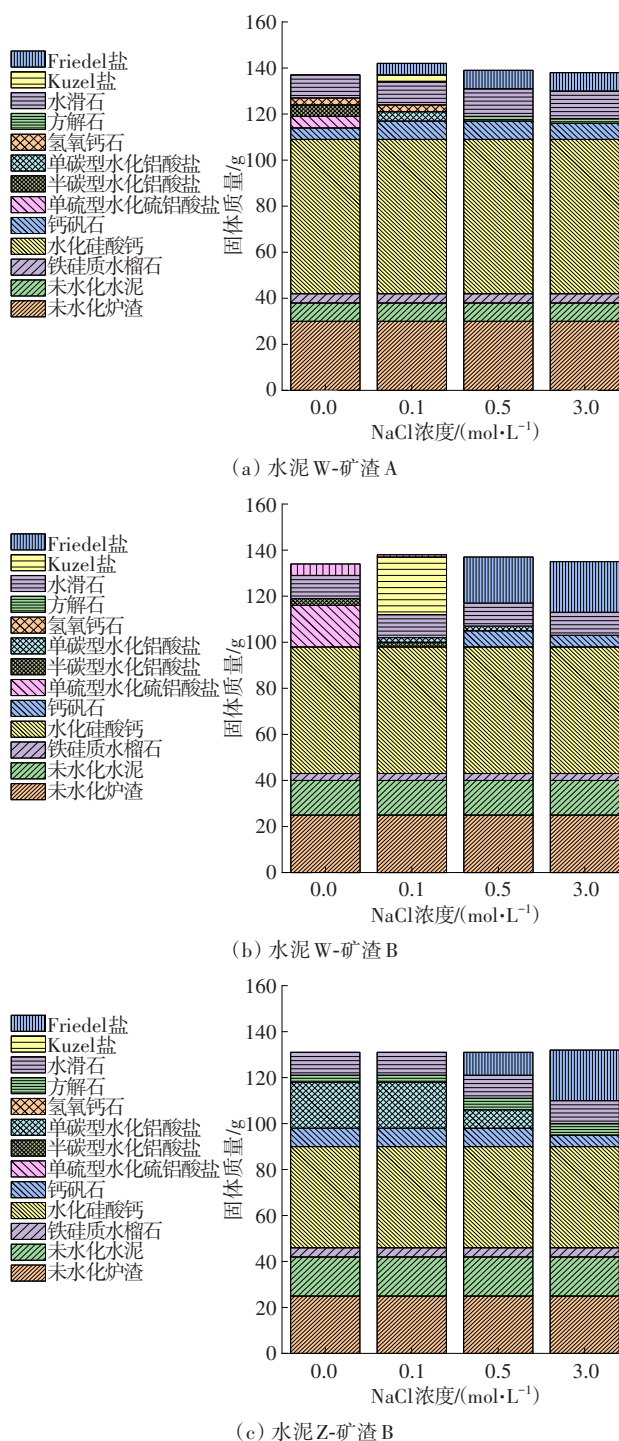


图8 水泥W-矿渣A、水泥W-矿渣B及水泥Z-矿渣B混合料的矿物成分预测结果

Fig. 8 Prediction of mineral composition of cement W-slag A, cement W-slag B and cement Z-slag B mixes

泥Z-对照组中Cl<sup>-</sup>渗透深度最大,约为500 mm,而其他试样中Cl<sup>-</sup>渗透深度仅为40 mm左右。出现该现象的原因是在水泥Z中约14%的石灰石使其孔隙更大,导致更多的Cl<sup>-</sup>得以渗透其中,而其他对照组混合料中Cl<sup>-</sup>含量差异并不明显。由此可知,Cl<sup>-</sup>的渗透率随着水泥中石灰石掺量和粒径的不同而改变,

水泥中石灰石的用量越少,Cl<sup>-</sup>渗透率越低。

### 2.2.2 侵入孔体积分析

图10所示为大毛细孔(孔径>50 nm)、中等毛细孔(孔径为10~50 nm)和凝胶孔(孔径<10 nm)的侵入孔体积。由图10可知,掺入矿渣B混合料的总侵入孔体积与其相应对照组混合料的近似相等或更大。在对照组混合料中,孔径大于50 nm的孔隙体积较大,且水泥Z-对照组的孔隙体积最大,表明其Cl<sup>-</sup>的渗透率最高。在掺入矿渣后,水泥Z-矿渣B在Cl<sup>-</sup>侵蚀28 d时毛细孔体积最大。与其他矿渣掺合料相比,水泥Z-矿渣B混合料在Cl<sup>-</sup>侵蚀360 d后的渗透率最低,表明其孔隙率有所降低,这可能是石灰石中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量较高,致使碳铝酸盐持续产生。

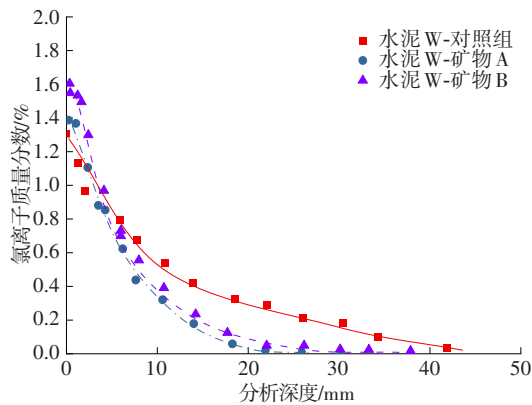
### 2.2.3 表观扩散系数

图11所示为计算得出的各混合料表观扩散系数。由图11可知,水泥Z-对照组的 $D_k$ 值最高,而水泥W-对照组、水泥X-对照组和水泥Y-对照组的 $D_k$ 值较低。 $D_k$ 值较高可能是大孔径微观结构使渗透性增加所致。与对照组混合料相比,加入矿渣后混合料的表观扩散系数明显降低,原因可能是孔径减小以及Cl<sup>-</sup>的吸附。与Cl<sup>-</sup>质量分数的变化趋势类似,A、B两种矿渣在与同一水泥混合时,表观扩散系数差异较小。虽然水泥Z-对照组的 $D_k$ 值最高,但水泥Z-矿渣B的 $D_k$ 值在所有掺矿渣的混合料中是最低的。添加SCMs会增加吸附能力并使微观结构致密,从而减缓Cl<sup>-</sup>的扩散,而石灰石的存在会促进碳铝酸盐的形成,进一步使微观结构致密。

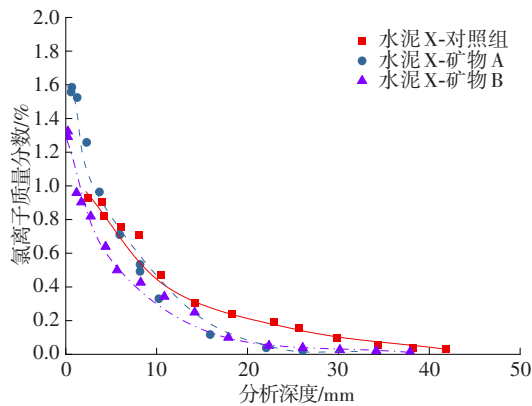
## 3 讨论

本文分析了水泥和矿渣的物化特性对矿渣混凝土耐氯盐侵蚀的影响。由于水泥W中C<sub>3</sub>A和C<sub>3</sub>S的含量较高,且能形成较多的Friedel盐,因此其Cl<sup>-</sup>吸附能力最高<sup>[20]</sup>。水泥W、X的Cl<sup>-</sup>吸附能力比水泥Y、Z的低,原因是当pH值较大时,Cl<sup>-</sup>的物理吸附能力较低。当加入矿渣时,高铝矿渣展现出更高的Cl<sup>-</sup>吸附能力。水泥W、X和高铝矿渣的Cl<sup>-</sup>吸附能力最高,这是由于其产生了大量的Friedel盐和C-A-S-H的形成<sup>[21]</sup>。CAO等<sup>[22]</sup>的研究表明,当NaCl浓度较低时,单硫酸盐会转化为Kuzel盐;在Cl<sup>-</sup>浓度较高时,Kuzel盐会转化为Friedel盐。XRD分析和热力学建模结果与吸附等温线的趋势一致。

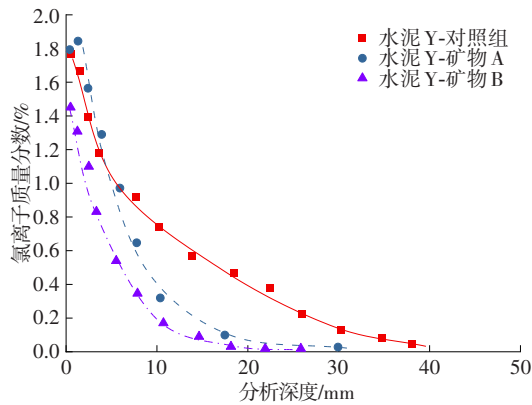




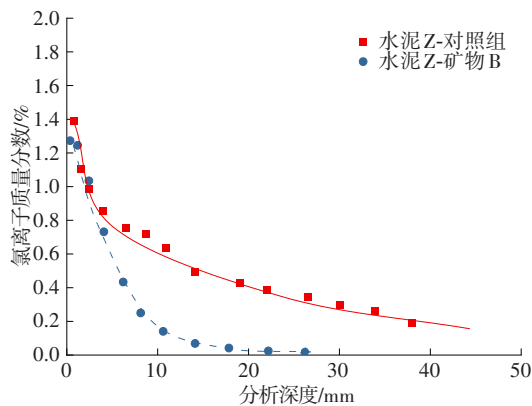
(a) 水泥 W



(b) 水泥 X



(c) 水泥 Y



(d) 水泥 Z

图9 各混合料Cl⁻质量分数变化曲线

Fig. 9 The change curve of Cl⁻ mass fraction of each mix

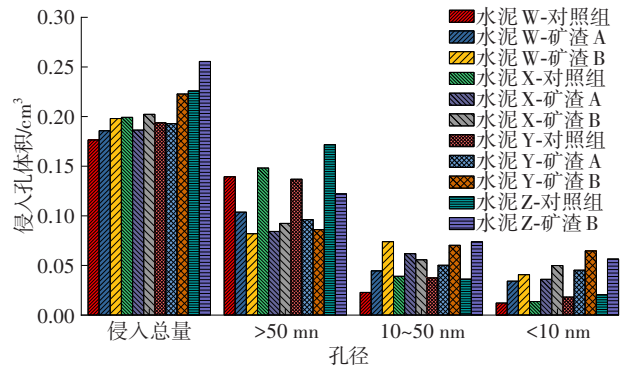


图10 各混凝土试样的侵入孔体积

Fig. 10 Hole volume intruded for each concrete sample

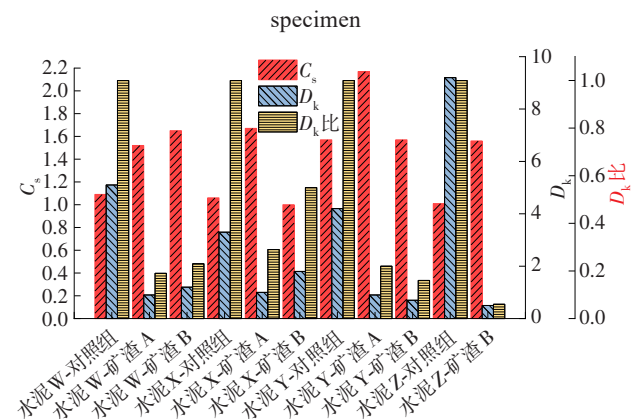


图11 计算得出的各混合料表观扩散系数

Fig. 11 Calculated apparent diffusion coefficients for each

mixture

本文所研究的水泥类型中,水泥Z的扩散率最大,这可能是因为其孔隙的孔径较大<sup>[23]</sup>。无论矿渣的特性如何,与普通水泥相比,添加矿渣可提高Cl⁻的扩散率并延长混凝土的预期使用寿命。掺加的水泥不同,矿渣掺合料的扩散性能也有所不同,当高铝矿渣与水泥Z混合时,Cl⁻的表观扩散系数较小,这归因于较小的孔径、碳铝酸盐的形成和Cl⁻的吸附。当矿渣与水泥X或水泥Y掺和时,矿渣混合料的表观扩散系数存在显著差异,高铝矿渣的表观扩散系数较小。

## 4 结论

本文分析了水泥及矿渣的物化特性对矿渣混凝土抗氯离子侵蚀的影响,研究结论如下:

- 1) 添加矿渣可提高混凝土的Cl⁻吸附能力,降低Cl⁻扩散率,延长混凝土的使用寿命。
- 2) 用水泥W制备的混凝土试样的Cl⁻吸附能力最强,用水泥Z制备的混凝土试样的Cl⁻吸附能力

最弱,  $C_3A$ 、 $C_3S$ 对 $Cl^-$ 吸附能力影响显著,而较高的pH值会降低 $Cl^-$ 的物理吸附能力。

3) 掺入 $Al_2O_3$ 含量较高的矿渣易形成AFm相,其接触 $Cl^-$ 后会转化为Friedel盐,进而提高混合料 $Cl^-$ 的吸附能力。

4) 用普通水泥W制备的混凝土的 $Cl^-$ 渗透率最大,而掺入高铝矿渣后,碳铝酸盐的形成、石灰石的填充作用及孔径的缩小导致 $Cl^-$ 渗透率有所降低。

### 参考文献(References):

- [1] 刘鹏, 伍军, 陈颖, 等. 氯盐侵蚀混凝土表层氯离子对流区深度和时变性能[J]. 交通科学与工程, 2023, 39(5): 1-9, 30. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023073123051982.  
LIU Peng, WU Jun, CHEN Ying, et al. Study on the convective depth and time-varying properties of chloride convection zone on concrete surface [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2023, 39(5): 1-9, 30. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023073123051982.
- [2] 何嘉琦, 傅强, 赵少鹏, 等. 流动性盐溶液环境下混凝土氯离子扩散规律[J]. 交通科学与工程, 2023, 39(5): 31-36. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023070523101995.  
HE Jiaqi, FU Qiang, ZHAO Shaopeng, et al. Diffusion rules of chloride ions in concrete under flowing salt solution environment [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2023, 39(5): 31-36. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023070523101995.
- [3] 胡守旺, 龙永康, 符峰源, 等. 滨海饱和混凝土中氯离子传输行为的细观模拟研究[J]. 交通科学与工程, 2023, 39(5): 17-23. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.202307051988.  
HU Shouwang, LONG Yongkang, FU Fengyuan, et al. Mesoscopic simulation study on chloride ion transport behavior in marine saturated concrete [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2023, 39(5): 17-23. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.202307051988.
- [4] 修建得, 金祖权, 李宁, 等. 海洋盐雾环境下混凝土中氯离子传输研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(3): 771-785.  
XIU Jiande, JIN Zuquan, LI Ning, et al. Research progress of chloride ion transport in concrete under marine salt spray environment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(3): 771-785.
- [5] 彭建新, 程小康, 阳逸鸣. 干湿交替作用下RC结构中氯离子传输数值分析[J]. 交通科学与工程, 2023, 39(5): 10-16. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023072723101978.  
PENG Jianxin, CHENG Xiaokang, YANG Yiming. Numerical analysis of chloride ion transport in RC structure under drying-wetting cycles [J]. Journal of Transport Science and Engineering, 2023, 39(5): 10-16. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2023072723101978.
- [6] QIAN R S, LI Q, FU C Q, et al. Atmospheric chloride-induced corrosion of steel-reinforced concrete beam exposed to real marine-environment for 7 years [J]. Ocean Engineering, 2023, 286: 115675. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2023.115675.
- [7] DU F Y, JIN Z Q, SHE W, et al. Chloride ions migration and induced reinforcement corrosion in concrete with cracks: a comparative study of current acceleration and natural marine exposure [J]. Construction and Building Materials, 2020, 263: 120099. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120099.
- [8] YI Y, ZHU D J, GUO S C, et al. A review on the deterioration and approaches to enhance the durability of concrete in the marine environment [J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 113: 103695. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103695.
- [9] KIESSE T S, BONNET S, AMIRI O, et al. Analysis of corrosion risk due to chloride diffusion for concrete structures in marine environment [J]. Marine Structures, 2020, 73: 102804. DOI: 10.1016/j.marstruc.2020.102804.
- [10] FENG W P, TARAKBAY A, ALI MEMON S, et al. Methods of accelerating chloride-induced corrosion in steel-reinforced concrete: a comparative review [J]. Construction and Building Materials, 2021, 289: 123165. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123165.
- [11] YU S, JIN H. Modeling of the corrosion-induced crack in concrete contained transverse crack subject to chloride ion penetration [J]. Construction and Building Materials, 2020, 258: 119645. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119645.
- [12] 贺盛, 覃志笛, 李玉滔, 等. 多盐耦合腐蚀环境下混凝土性能劣化规律[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2023, 44(4): 581-589. DOI: 10.12068/j.issn.1005-3026.2023.04.017.  
HE Sheng, QIN Zhidi, LI Yutao, et al. Performance degradation law of concretes in the multi-salt coupling corrosion environment [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2023, 44(4): 581-589. DOI: 10.12068/j.issn.1005-3026.2023.04.017.
- [13] 温海锋, 张海波. 碱骨料反应及辅助胶凝材料对其抑制机理的研究综述[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(6): 1782-1787.  
WEN Haifeng, ZHANG Haibo. Review of alkali-aggregate reaction and supplementary cementitious materials (SCMs) on its inhibition mechanism [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(6): 1782-1787.
- [14] SALEH S, MAHMOOD A H, HAMED E, et al. The mechanical, transport and chloride binding

(下转第86页)

issn.1672-7207.2022.01.027.

- [13] ZHA H Y, FU H Y, CHEN C Y, et al. The use of eco-friendly lignin as a cementitious material to improve the engineering properties of disintegrated carbonaceous mudstone [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 359: 129456. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129456.
- [14] 贾卓龙, 晏长根, 李博, 等. 瓜尔豆胶固化纤维黄土的抗侵蚀特性及生态护坡试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2022, 44 (10) : 1881-1889. DOI: 10.11779/CJGE202210014.
- JIA Zhuolong, YAN Changgen, LI Bo, et al. Experimental study on erosion resistance and ecological slope protection of guar gum-treated fiber-reinforcement loess [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2022, 44 (10) : 1881-1889. DOI: 10.11779/CJGE202210014.
- [15] 付宏渊, 查焕奕, 潘浩强, 等. 生物聚合物改良预崩解炭质泥岩水稳性及冲刷试验研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(7): 2633-2644. DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2022.07.022.
- FU Hongyuan, ZHA Huanyi, PAN Haoqiang, et al. Experimental study on water stability and scour resistance of biopolymer modified disintegrated carbonaceous mudstone [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53 (7) : 2633-2644. DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2022.07.022.
- [16] GHADR S, LIU C H, MRUDUNAYANI P, et al. Effects of hydrophilic and hydrophobic nanosilica on the hydromechanical behaviors of mudstone soil [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 331: 127263. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127263.
- [17] KWON Y M, MOON J H, CHO G C, et al. Xanthan gum biopolymer-based soil treatment as a construction material to mitigate internal erosion of earthen embankment: a field-scale [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 389: 131716. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131716.
- [18] 罗震宇. 干湿循环作用下改良膨胀土力学特性及微观机制研究[J]. *交通科学与工程*, 2023, 39(6): 66-74. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022032123121983.
- LUO Zhenyu. Study on mechanical properties of modified expansive soil under the action of dry and wet cycles and its microscopic mechanism [J]. *Journal of Transport Science and Engineering*, 2023, 39(6): 66-74. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.2022032123121983.

(责任编辑:薛仪)

(上接第79页)

- characteristics of ultra-high-performance concrete utilising seawater, sea sand and SCMs [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 372: 130815. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130815.
- [15] CHOI S J, KIM Y U, OH T G, et al. Compressive strength, chloride ion penetrability, and carbonation characteristic of concrete with mixed slag aggregate [J]. *Materials*, 2020, 13(4): 940. DOI: 10.3390/ma13040940.
- [16] YANG Z Q, SUI S Y, WANG L G, et al. Improving the chloride binding capacity of cement paste by adding nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ : the cases of blended cement pastes [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 232: 117219. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117219.
- [17] UKPATA J O, BASHEER P A M, BLACK L. Slag hydration and chloride binding in slag cements exposed to a combined chloride-sulphate solution [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 195: 238-248. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.11.055.
- [18] 彭晖, 张白. 地聚物混凝土耐久性研究进展[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 20(5): 1-24. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231008002.
- PENG Hui, ZHANG Bai. Research progress on the durability of geopolymers concrete [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2023, 20(5): 1-24. DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20231008002.
- [19] FU C Q, YE H L, ZHU K Q, et al. Alkali cation effects on chloride binding of alkali-activated fly ash and metakaolin geopolymers [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103721. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103721.
- [20] WANG Z Z, WANG B M, YANG D L, et al. Research progress on the chloride binding capability of cement-based composites [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, 128 (5) : 238-253. DOI: 10.2109/jcersj.2019.19146.
- [21] ZHU Y G, WAN X M, HAN X, et al. Solidification of chloride ions in alkali-activated slag [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320: 126219. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126219.
- [22] CAO Y Z, GUO L P, CHEN B, et al. Effect of pre-introduced sodium chloride on cement hydration process [J]. *Advances in Cement Research*, 2021, 33(12): 526-539. DOI: 10.1680/jadcr.19.00159.
- [23] LI Y, SHEN A Q, LYU Z H, et al. Investigations of chloride ions permeability of pavement concrete under coupled effect of fatigue loading and hydrodynamic pressure [J]. *International Journal of Pavement Engineering*, 2022, 23 (5) : 1659-1674. DOI: 10.1080/10298436.2020.1819540.

(责任编辑:石月珍)