

氯盐侵蚀作用下纳米碳酸钙对海砂混凝土结合氯离子性能的影响

陆逸辉^{1,2}, 孙丛涛², 孙明², 张余果^{2,3}, 刘俊阳^{2,4}

(1. 内蒙古科技大学土木工程学院, 包头 014010;

2. 中国科学院海洋研究所海洋腐蚀与生物污损重点实验室, 青岛 266071;

3. 广西科学院近海海洋环境科学重点实验室, 南宁 530007; 4. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘要: 考虑氯盐侵蚀时间和纳米碳酸钙(NC)的影响, 研究了氯盐侵蚀作用下海砂混凝土结合氯离子性能。结果表明: 随氯盐侵蚀时间增加, 海砂混凝土中自由氯离子含量和结合氯离子含量均逐渐增加, 掺入 NC 能够进一步提高海砂混凝土中结合氯离子含量; 随氯盐侵蚀时间增加, 海砂混凝土中 Friedel's 盐和水化硅酸钙(C-S-H)含量及 C-S-H 中钙硅物质的量比(Ca/Si 比)逐渐提高; 氯盐侵蚀 14 d, 掺 NC 海砂混凝土中 Friedel's 盐含量明显下降, 其中掺 1% NC 使 Friedel's 盐含量减少最明显; 海砂混凝土中掺入 NC 越多, C-S-H 含量及 C-S-H 中 Ca/Si 比增大越明显, 这有助于海砂混凝土中物理吸附氯离子。

关键词: 海砂混凝土; 结合氯离子性能; Friedel's 盐; 水化硅酸钙(C-S-H); 纳米碳酸钙(NC)

中图分类号: TU528

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)09-0029-09

随着我国海洋强国战略的实施, 沿海地区工程的大量建设造成了河砂资源日益匮乏, 而开发和利用海砂资源替代河砂是一种切实可行的途径, 并引发了广泛关注^[1-2]。

海砂混凝土多应用于沿海地区, 在服役期间不可避免受到氯盐侵蚀作用。众所周知, 海水及海砂中的氯盐是造成钢筋混凝土结构耐久性降低的重要因素之一。为此, 国内外学者对海砂混凝土的抗氯离子侵蚀性能开展了相关研究。肖建庄等^[3]研究发现, 氯盐侵蚀作用下 C80 海砂混凝土的抗氯离子侵蚀性能始终高于 C60 海砂混凝土。LI 等^[4]将高性能海水海砂混凝土暴露在海环境中, 发现该混凝土的氯离子扩散系数小于河砂混凝土。黄华县等^[5]研究了海砂砂浆抗氯离子侵蚀性能与海砂中氯离子含量的关系, 发现在氯盐侵蚀作用下海砂中, 更低氯离子含量砂浆的抗氯离子侵蚀性能更

差。IQBAL 等^[6]使用硅灰对海水海砂混凝土进行改性, 结果显示, 采用 7.5% 硅灰替代水泥改性的海水海砂混凝土具有最佳的抗氯离子侵蚀性能。在海砂混凝土结合氯离子性能方面, 刘斯凤等^[7]认为降低水胶比能够提高海砂混凝土的结合氯离子性能。SALEH 等^[8]使用辅助胶凝材料、海水和海砂提高超高性能混凝土的电阻率和抗氯离子侵蚀性能, 硅灰和矿渣的火山灰反应提高了该混凝土的结合氯离子性能。综上所述可知, 关于海砂混凝土氯离子传输性能已经开展大量研究。然而, 针对氯盐侵蚀下海砂混凝土结合氯离子性能的研究不够全面, 尚需开展进一步研究。

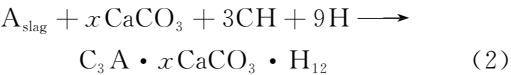
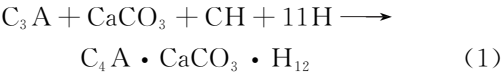
通过掺入纳米材料改善海砂混凝土结合氯离子性能, 可提高海砂混凝土在沿海地区抗氯盐侵蚀性能。在诸多纳米材料中, 纳米碳酸钙(NC)的价格低廉, 对混凝土工作性能也具有良好的提升作用, 在工程上运用更具有经济效益。NC 的粒径通常小于 100 nm, 能够填充水泥颗粒周围松散的网状结构孔隙^[9-10]。NC 还能与铝酸三钙(C₃A)和氢氧化钙(CH)反应生成碳铝酸盐, 如式(1)和(2)所示^[11]。碳铝酸盐会抑制钙矾石(AFt)向单硫型水化硫铝酸钙水化产物(AFm)转化, 且 AFt 的摩尔体积大于 AFm, 能够更好地填充孔隙, 改善混凝

收稿日期: 2024-02-20

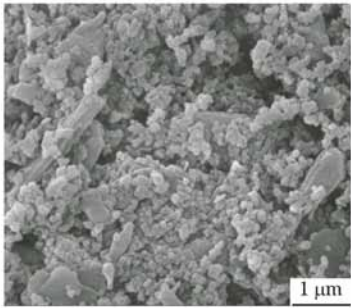
基金项目: 山东省自然科学基金重点基金(ZR2020KE046); 广西科技计划项目(桂科 AA23026007); 国家重大科研仪器研制项目(41827805)

通信作者: 孙丛涛(1979—), 高级工程师, 博士, 主要从事钢筋混凝土耐久性及其提升技术研究工作, 15345422573, suncongtao@qdio. ac. cn

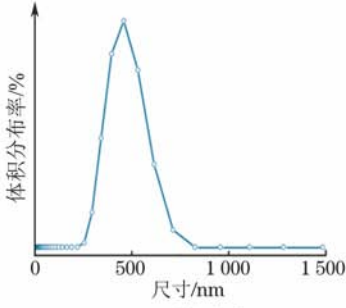
土孔隙结构^[12-13]。由于 NC 的成核效应,C-S-H 以 NC 作为生长点,并在其表面生长^[14]。因此,NC 能够有效提高混凝土的抗压强度和抗渗性,同时 NC 还具备加强混凝土早期水化作用^[15-16]。由上述分析可知,目前主要针对 NC 对混凝土物理性能的影响开展相关研究,而其对混凝土结合氯离子性能的影响研究鲜有报道。因此,氯盐侵蚀作用下 NC 对海砂混凝土结合氯离子性能的影响研究需要进一步完善。



为进一步探究氯盐侵蚀作用下海砂混凝土的结合氯离子性能,笔者考虑了氯盐侵蚀时间和 NC 掺量的影响。通过测试得到自由氯离子、总氯离子及结合氯离子含量。随后,通过物相组成分析、



(a) SEM图像



(b) 粒径分布

图 1 NC 的 SEM 图像和粒径分布

Fig.1 SEM image (a) and particle size distribution (b) of NC

1.2 试样制备

1.2.1 模拟海砂制备

氯盐和硫酸盐会影响混凝土结合氯离子性能,而原状海砂中盐类及离子成分复杂,为消除其他离子对结合氯离子性能的影响,采用以下方式制备模拟海砂^[17]。使用 2%(质量分数)NaCl 溶液浸泡天然河砂,每 12 h 翻动一次,浸泡 3 d 后放入温度为(105±5)℃的烘箱中干燥至质量恒定备用,模拟海砂中氯离子质量分数平均值为 0.229%。

1.2.2 NC 分散

将聚羧酸减水剂与去离子水搅拌均匀后加入 NC,然后使用磁力搅拌器搅拌 30 min,搅拌转速为 1 500 r/min,再使用超声分散仪分散 30 min,最后使用磁力搅拌器搅拌 30 min。

1.2.3 混凝土试件制备

按照表 2 中配方(水胶比均为 0.42),将石子、水泥、

Friedel's 盐含量变化和 C-S-H 中钙硅物质的量比(Ca/Si 比)变化等,得到氯盐侵蚀作用下海砂混凝土物理吸附和化学结合氯离子的变化机制。

1 试 验

1.1 试验材料

试验采用 P·O 42.5 水泥,其化学成分见表 1。采用天然河砂,细度模数为 2.92,中级砂。选用 5~20 mm 连续级配碎石,级配良好。NC 来自上海麦克林生化科技有限公司,粒径为 50 nm,纯度 95%,其在扫描电子显微镜(SEM)下的图像和粒径分布如图 1 所示。采用江苏苏博特新材料股份有限公司生产的聚羧酸高效减水剂,减水率 30%以上。

表 1 水泥主要化学成分组成

Tab. 1 Main chemical composition of cement

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	余
质量分数/%	15.14	5.25	4.49	69.22	0.86	2.95	1.17

表 2 混凝土中各组分含量

Tab. 2 Concentration of concrete components

试验 编号	质量浓度/(kg·m ⁻³)					
	水泥	纳米 CaCO ₃	砂	砾石	水	减水剂
NC0	421.0	—	685	1 117	177	8.42
NC1	416.8	4.2	685	1 117	177	8.42
NC3	408.4	12.6	685	1 117	177	8.42

砂加入混凝土搅拌机中干拌 2 min,随后加入水和已分散的 NC,搅拌 3 min 至完全混合均匀后,装入尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm 的模具中振实。试件静置 24 h 后拆模,移入标准养护室[温度(20±3)℃,相对湿度 RH≥95%]中养护 56 d,使混凝土充分水化。使用环氧树脂涂抹养护完成的混凝土试件 5 个面,保留 1 个侧面作为一维渗透面。待环氧树脂干燥后将试件置于 3.5%(质量分数)NaCl 溶液(每 7 d 更换一次)中分别浸泡 3,7,14,28 d。其中,掺入 1%

(质量分数) NC 和 3% (质量分数) NC 的海砂混凝土使用 3.5% NaCl 溶液浸泡 14 d。

1.3 试验方法

1.3.1 氯离子含量测试

使用磨粉机对浸泡至相应龄期的混凝土试件逐层磨粉,在距混凝土表面 1~10 mm 范围内每 1 mm 磨取一次,在 11~20 mm 范围内每 2 mm 磨取一次,粉样均过 600 μm 筛,然后置于(105±2) °C 烘箱中干燥 2 h 备用。按照 ASTM C1218/C1218M-17《灰浆和混凝土中水溶性氯化物的标准试验方法》与 ASTM C1152/C1152M-04(2012) e1《灰浆和混凝土中酸溶性氯化物的标准试验方法》标准,测试粉样中自由氯离子、总氯离子及结合氯离子含量。

1.3.2 微观测试

将浸泡 7 d、14 d 和 28 d 的混凝土试件敲碎,选取部分颗粒,使用异丙醇浸泡 24 h,然后更换异丙醇继续浸泡 3 d,以充分置换样品中的自由水,最后将样品置于真空干燥箱中连续抽真空至异丙醇从样品中挥发。干燥完成后,使用美国 FEI Quanta 400 FEG 型场发射扫描电镜配套的能谱仪(EDS)对样品进行元素扫描。将剩余颗粒放置于玛瑙研钵中并加入异丙醇进行研磨,粉末过 0.08 mm 筛并置于 40 °C 真空干燥箱中干燥至质量恒定。干燥完成后立即使

用荷兰帕纳科 X-pert 3 型 X 射线衍射分析仪(XRD)测试粉末物相组成,测试范围为 5°~80°,扫描速率为 5 (°)/min。剩余粉末使用德国耐驰 TG209F3 型热分析仪进行热重(TG)和微商热重(DTG)分析,升温区间为室温至 1 000 °C,加热速率为 10 °C/min,通入 N₂ 保护。

2 结果与讨论

2.1 氯盐侵蚀作用下海砂混凝土中氯离子含量

2.1.1 氯盐侵蚀时间对氯离子含量的影响

由图 2(a)可见,不同氯盐侵蚀时间下,混凝土中自由氯离子含量和总氯离子含量随侵蚀深度增加均呈现下降趋势,最终达到平稳状态。当氯盐侵蚀时间为 3 d、7 d、14 d 和 28 d 时,氯离子侵蚀深度分别达到 5 mm、7 mm、9 mm 和 12 mm。由此得知,随着氯盐侵蚀时间增加,混凝土中氯离子侵蚀速率逐渐降低。由图 2(b)可以看出,随氯盐侵蚀深度增加,混凝土中结合氯离子含量均呈现下降到平稳的趋势。结合图 2(a)可知,随氯盐侵蚀时间增加,混凝土中自由氯离子含量的提高能够增加结合氯离子含量。已有研究表明,混凝土孔隙溶液中自由氯离子含量增加会提高 AFm 和 C-S-H 接触氯离子的概率,从而提高了混凝土中结合氯离子含量^[18-19]。

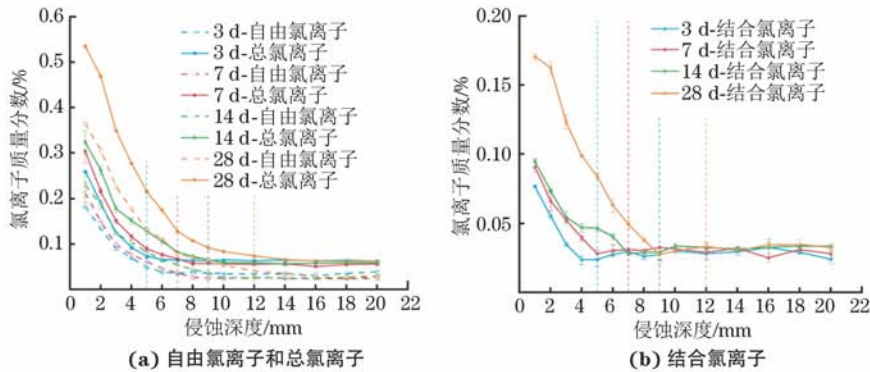


图 2 NC0 组混凝土中自由氯离子和总氯离子、结合氯离子的含量随深度的分布

Fig.2 Distribution of free chloride ion, total chloride ion (a) and bound chloride ion (b) content in NC0 group concrete with depth

2.1.2 NC 掺量对氯离子含量分布的影响

由图 3(a)可以看出,NC3 组混凝土中自由氯离子含量和总氯离子含量最高,其次是 NC0 组,最后是 NC1 组。这归因于 NC3 组混凝土中存在较多团聚的 NC 颗粒和未水化水泥,相比 NC0 组和 NC1 组混凝土有更多有害孔,导致氯离子更容易向混凝土内部传输。然而,NC1 组混凝土中少量 NC 的均匀分布,一方面能够有效填充混凝土孔隙结构,另一方面,能够提高混凝土结合氯离子性能,使得氯离子

传输能力降低^[16,20]。从图 3(a)还可以看出,NC0 组、NC1 组和 NC3 组混凝土中的氯离子渗透深度分别达到 9 mm、7 mm 和 12 mm。三组海砂混凝土中的氯离子侵蚀深度大小关系与混凝土表层自由氯离子含量大小关系一致。由图 3(b)可以看出,掺 NC 海砂混凝土中结合氯离子含量总体大于未掺 NC 海砂混凝土。NC3 组混凝土中结合氯离子含量最大,其次是 NC1 组,最后是 NC0 组。这是因为一方面,NC3 组混凝土中自由氯离子含量最高,水化

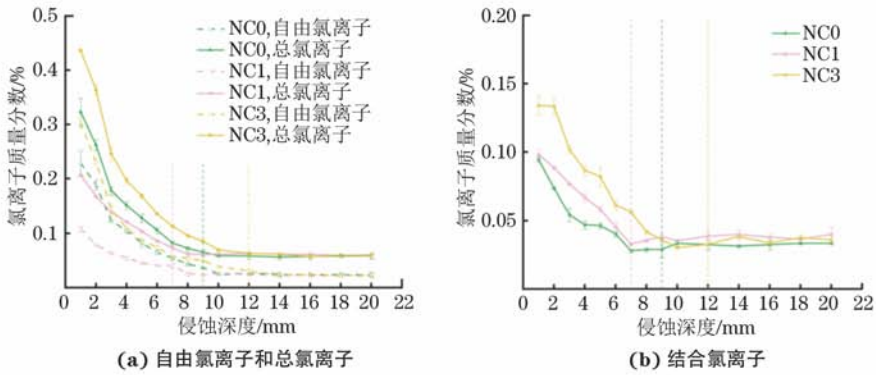
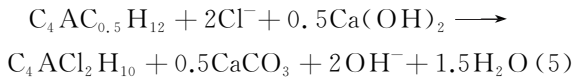
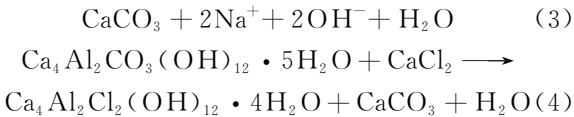
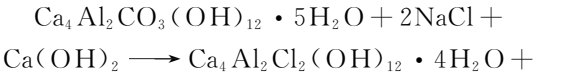


图3 氯盐侵蚀14 d后不同NC掺量海砂混凝土中自由氯离子和总氯离子、结合氯离子的含量随深度的分布
Fig.3 Distribution of free chloride ion, total chloride ion (a) and bound chloride ion (b) content in concrete with different NC additions after chloride corrosion for 14 d

产物AFm和C-S-H与氯离子接触的概率更大,从而结合(固化)氯离子含量增加^[18-19];另一方面,NC具有成核效应,能够降低C-S-H在NC颗粒表面生成的成核壁垒,从而提高了混凝土中C-S-H生成量^[14]。同时,NC能够提高混凝土中的Ca²⁺含量,在高含量氯离子环境中,C-S-H为平衡内部结构的电荷,有利于更多Ca²⁺等阳离子进入C-S-H结构中,从而增大了C-S-H的Ca/Si比,进而提高了海砂混凝土物理吸附氯离子能力^[21-22]。另外,NC能够促进半碳铝酸盐(Hc)和单碳铝酸盐(Mc)生成,而Hc和Mc能够在高含量氯离子环境中转化为Friedel's盐,从而有助于海砂混凝土化学结合氯离子,具体反应过程见式(3)、(4)和(5)^[23]。



2.2 氯盐侵蚀作用下海砂混凝土的物相

由图4可以看出:2θ=8.86°和2θ=10.4°处分别为AFt和Hc衍射峰,其峰值强度随氯盐侵蚀时间增加均呈先减后增的趋势;2θ=11.67°处有微弱或消失的Mc衍射峰。由于Hc转化为Mc需要消耗CO₃²⁻,而Hc或Mc在高氯离子含量时能够转化为Friedel's盐并消耗CO₃²⁻形成CaCO₃^[23]。因此,较多CO₃²⁻被消耗,造成Hc向Mc的转化有所减缓,因此Hc有良好的衍射峰强度,Mc在不同氯盐侵蚀时间下的衍射峰强度均较弱。Mc能够阻碍AFt转化为Friedel's盐,而具有较弱衍射峰强度的Mc减

弱了该阻碍,使得2θ=11.16°处Friedel's盐的衍射峰强度增强。在2θ=9.85°处为AFm衍射峰,这有利于氯盐侵蚀作用下海砂混凝土化学结合氯离子。

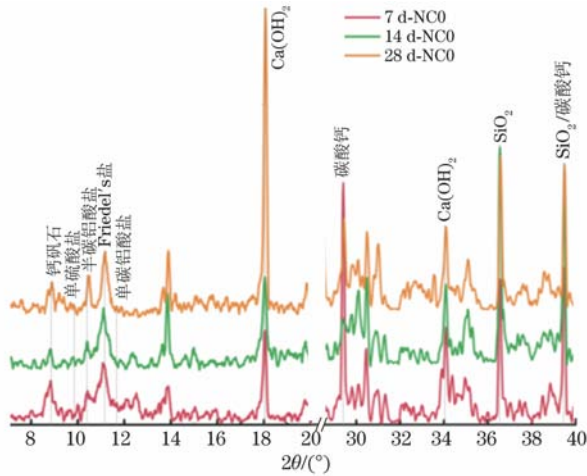


图4 不同氯盐侵蚀时间下NC0组混凝土的物相组成
Fig.4 Phase composition of NC0 group concrete under different periods of chloride salt corrosion time

由图5可以看出,相比NC0组和NC1组,NC3组混凝土中AFt、Hc、Friedel's盐、CH和CaCO₃始

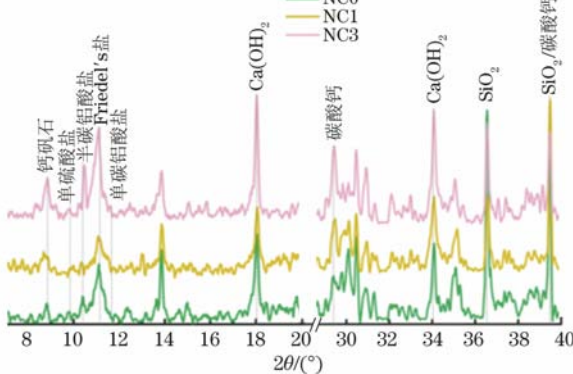


图5 不同NC掺量下氯盐侵蚀14 d后海砂混凝土的物相组成
Fig.5 Phase composition of sea sand concretes with different NC additions after chloride corrosion for 14 d

终具有较强的衍射峰强度。在长期养护期间,3% NC 促进了海砂混凝土的水化,在氯盐侵蚀作用下水化产物具备良好的结晶程度。然而,3% NC 使混凝土结构更加疏松多孔,更多氯离子进入结构中。因此,NC3 组混凝土中有更多水化产物固化氯离子,从而 Friedel's 盐的衍射峰强度较强。NC1 组混凝土中 Friedel's 盐的衍射峰强度最弱,这可能与进入混凝土中的自由氯离子含量有关。

2.3 氯盐侵蚀作用下海砂混凝土化学结合氯离子性能

2.3.1 氯盐侵蚀时间对化学结合氯离子性能的影响

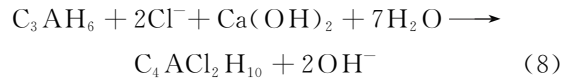
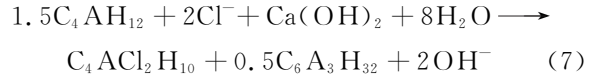
由图 6 可见,混凝土主要水化产物 C-S-H 和 AFt 吸热分解峰对应 50~210 °C,而 CH 和 CaCO₃ 吸热分解峰分别对应 380~450 °C 和 450~720 °C^[24-25]。Hc、Mc 和 AFm 吸热分解峰对应 150~200 °C,可能因其含量较低,且衍射峰与 C-S-H 和 AFt 的强吸热分解峰重叠,因此在图中并不明显^[26-27]。随着氯盐侵蚀时间增加,C-S-H 和 AFt 吸热分解峰强度逐渐增加。一方面,混凝土仍然存在水化作用,使得 C-S-H 含量增加;另一方面,氯离子含量增加,水化产物结合氯离子生成 Friedel's 盐会释放 SO₄²⁻,而 SO₄²⁻ 会优先与 AFm 结合生成 AFt。同时,SO₄²⁻ 还会进一步与 Friedel's 盐反应生成 AFt^[28-29]。从图 6 中还可以看出,CaCO₃ 吸热分解峰随着氯盐侵蚀时间增加而增加,这里可以排除在氯盐侵蚀作用下混凝土受环境碳化的影响。出现该结果,可能是在氯离子含量较高时,Hc 或 Mc 通过与 CH 等反应而转化为 Friedel's 盐并生成 CO₃²⁻,且 CO₃²⁻ 与 Ca²⁺ 结合能够生成 CaCO₃^[23]。根据式(6)可得到在不同氯盐侵蚀时间下海砂混凝土中 CH 的质量分数,即当氯盐侵蚀 7 d、14 d 和 28 d 时,NC0 组海砂混凝土中 CH 的质量分数(m_{CH})分别为 3.08%、

4.05% 和 4.58%。

$$m_{CH} = \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \times m_{H_2O} \quad (6)$$

式中: M_{H_2O} 为水的摩尔质量,为 18.02 g/mol; M_{CH} 为 CH 的摩尔质量,为 74.09 g/mol; m_{H_2O} 为样品在 380~450 °C 的质量分数,%。

由式(6)计算结果可知,NC0 组海砂混凝土中 CH 含量随氯盐侵蚀时间增加而逐渐增加,CH 含量增加能够为混凝土孔隙液提供更多 Ca²⁺。因此,Hc 或 Mc 转化为 Friedel's 盐所释放的 CO₃²⁻ 能够与 Ca²⁺ 反应生成更多 CaCO₃^[23]。然而,CH 含量并不因该反应发生而逐渐降低,这归因于反应过程中 OH⁻ 的不断生成,OH⁻ 与混凝土孔隙液中 Ca²⁺ 反应,重新生成 CH。由式(3)、(5)、(7)和(8)可知,每消耗 0.5 mol 或 1 mol CH 均会产生 2 mol OH⁻,其与 Ca²⁺ 反应会重新生成 1 mol CH^[2]。如式(5)所示,Hc 转化为 Friedel's 盐时仍会剩余 0.5 mol CH。因此,混凝土中 CH 含量会逐渐增加。然而,CH 生成量因混凝土孔隙液中 Ca²⁺ 的消耗而持续减少。当氯盐侵蚀时间由 7 d 延长至 14 d 时,CH 质量分数增加了 1.03%,而当氯盐侵蚀时间由 14 d 延长至 28 d 时,CH 质量分数增加了 0.53%。由此可见,CH 的生成出现减缓趋势。



由图 6 还可见,当氯盐侵蚀 14 d 时,混凝土中 Friedel's 盐吸热分解峰要远高于氯盐侵蚀 7 d 时的吸热分解峰,且与氯盐侵蚀 28 d 时的吸热分解峰相近。为进一步分析氯盐侵蚀对海砂混凝土化学结合氯离子性能的影响,根据式(9)可得到海砂混凝土在不同氯盐侵蚀时间下海砂混凝土中 Friedel's 盐的质量分数,即当氯盐侵蚀 7 d、14 d 和 28 d 时,NC0 组混凝土中 Friedel's 盐的质量分数(m_{Fs})分别为 5.99%、7.51% 和 7.45%。

$$m_{Fs} = \frac{M_{Fs}}{6M_{H_2O}} m_{H_2O} \quad (9)$$

式中: M_{H_2O} 为 Friedel's 盐中主层水释放 6 个结合水的质量分数,%; M_{Fs} 为 Friedel's 盐的摩尔质量,为 561.3 g/mol。

由式(9)计算结果可知,当氯盐侵蚀时间为 14 d 时,随着氯离子逐渐向混凝土内部侵蚀,水化产物

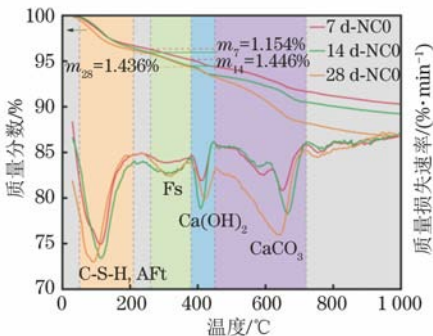
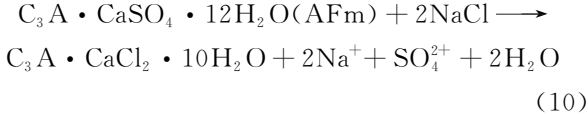


图 6 不同氯盐侵蚀时间下 NC0 组海砂混凝土的 TG-DTG 曲线
Fig. 6 TG-DTG curves of sea sand concrete in NC0 group with different periods of chloride corrosion time

AFm 等与氯离子接触概率增加,使得 Friedel's 盐的生成量增加^[18-19]。在氯盐侵蚀 28 d 时,Friedel's 盐含量出现略微的降低,这表明 Friedel's 盐含量并不会随着氯离子含量增加而持续增加。由式(10)可知,在氯盐侵蚀 14 d 时,氯离子含量逐渐增加,大量氯离子能够与 AFm 充分反应生成 Friedel's 盐,并产生 SO_4^{2-} ^[28-29]。因此,在氯盐侵蚀时间由 14 d 延长至 28 d 时,由于混凝土中存在较多 SO_4^{2-} ,其会与 Friedel's 盐进一步反应生成 AFt,从而降低了 Friedel's 盐生成量^[13, 29-30]。在氯盐侵蚀 28 d 时,CH 含量增加发生减缓,这表明在 Friedel's 盐转化为 AFt 时会消耗部分 CH。另外,根据图 6 中 CaCO_3 吸热分解峰逐渐增加可以得知,在混凝土中氯离子含量逐渐增加时,高氯离子含量能够使 Hc 或 Mc 转化为 Friedel's 盐而产生 CO_3^{2-} ^[23]。在氯盐侵蚀后期,一方面 CO_3^{2-} 与 CH 反应使 CaCO_3 含量增加;另一方面, CO_3^{2-} 也会优先与 AFm 反应,从而使得 AFm 含量降低^[31]。因此,随着氯盐侵蚀时间增加,Friedel's 盐含量先增加后小幅度降低。



2.3.2 NC 掺量对化学结合氯离子性能的影响

从图 7 中可以看出,当氯盐侵蚀时间为 14 d 时,NC0 和 NC1 组混凝土中 C-S-H 和 AFt 的吸热分解峰强度相近,而 NC3 组混凝土中 C-S-H 和 AFt 吸热分解峰强度要远高于另外两组,表明 3%NC 能够有效增加混凝土中 C-S-H 和 AFt 含量。

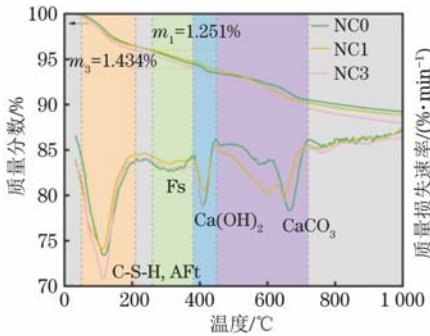
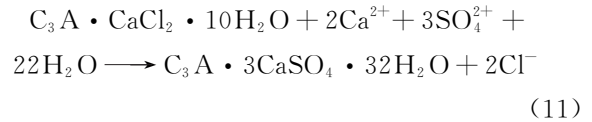


图 7 不同 NC 掺量下氯盐侵蚀 14 d 后海砂混凝土的 TG-DTG 曲线
Fig. 7 TG-DTG curves of sea sand concrete with different NC contents after 14 days of chloride corrosion

已有研究表明,NC 能够提高混凝土中 C-S-H 含量,且在混凝土持续水化过程中,3%NC 和被包裹的水泥逐渐溶解,进而使混凝土更充分水化^[32]。同时,大量 NC 能够与 C_3A 和 CH 反应生成较多

Hc 和 Mc,而 Hc 和 Mc 能够抑制 AFt 分解,从而混凝土中 AFt 含量较多^[11-12]。因此,NC3 组混凝土中 C-S-H 和 AFt 吸热分解峰强度最高。1% NC 能够均匀分散在混凝土中,其成核效应也能够促进 C-S-H 生成。同时,相比 NC0,NC1 组混凝土中所含 NC 能够为混凝土提供更多 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 会消耗 AFm,导致 AFm 与 SO_4^{2-} 结合生成的 AFt 含量减少。因此,NC0 和 NC1 组混凝土中 C-S-H 和 AFt 吸热分解峰强度相近,但 NC1 组混凝土中 C-S-H 含量要高于 NC0 组,即 NC1 组混凝土的物理吸附氯离子能力高于 NC0 组混凝土。

由式(9)计算得到不同 NC 掺量下海砂混凝土中 Friedel's 盐含量,即当氯盐侵蚀时间为 14 d 时,NC0、NC1 和 NC3 组混凝土中 Friedel's 盐质量分数分别为 7.51%、6.49% 和 7.44%。由此可见,NC0 组混凝土中 Friedel's 盐含量最高,其次是 NC3 组,最后是 NC1 组。一方面,在海砂混凝土中掺入 NC 后,混凝土中含有更多 CO_3^{2-} 与 AFm 反应生成 Hc 和 Mc,使得 AFm 含量降低,即 AFm 与结合氯离子生成的 Friedel's 盐减少。同时,较多 Hc 和 Mc 会抑制 AFt 转化为 Friedel's 盐,进一步降低 Friedel's 盐含量^[12];另一方面,掺 NC 的海砂混凝土中含有更多 Ca^{2+} ,根据式(11)可知, Ca^{2+} 含量增加为 Friedel's 盐溶解提供了更有利的条件。因此,NC1 和 NC3 组混凝土中 Friedel's 盐含量比 NC0 组混凝土更低。NC3 组混凝土中的 Friedel's 盐比 NC1 组混凝土更多,这可能归因于 NC3 组混凝土孔隙液中含有更多氯离子。同时,在长期水化过程中,相比 1%NC,3%NC 更能够促进混凝土中水化产物生成,即混凝土中含有更多 AFm 与氯离子反应。



2.4 氯盐侵蚀作用下海砂混凝土物理吸附氯离子性能

由图 8 可以看出,当氯盐侵蚀 7 d、14 d 和 28 d 时,NC0 组混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比分别为 1.450、1.571 和 1.599,即随着氯盐侵蚀时间增加,海砂混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比逐渐增大。这可能是随氯盐侵蚀时间增加,混凝土中氯离子含量逐渐增加,C-S-H 周围存在更多负电荷,这有利于 Ca^{2+} 进入 C-S-H 结构。已有研究表明,Ca/Si 比增大有利于 C-S-H 吸附氯离子^[21-22]。因此,随氯盐侵

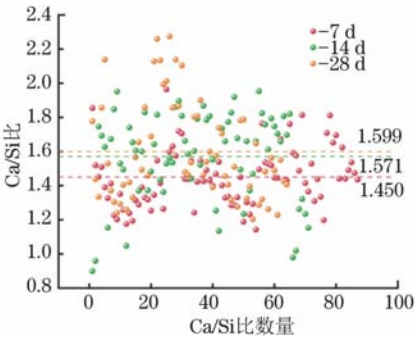


图 8 不同氯盐侵蚀时间下 NC0 组海砂混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比

Fig. 8 Ca and Si amount of substance ratio of C-S-H in sea sand concrete in NC0 group with different periods of chloride corrosion time

蚀时间增加,NC0 组混凝土物理吸附氯离子能力逐渐增强。该变化趋势与图 2 中结合氯离子含量随氯盐侵蚀时间增加的变化趋势一致。

由图 9 可以看出,当氯盐侵蚀时间为 14 d 时,NC0、NC1 和 NC3 组混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比分别为 1.571、1.607 和 1.631,即增加 NC 掺量能够使海砂混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比增大。这归因于 NC 能够提供更多 Ca^{2+} , Ca^{2+} 进入 C-S-H 结构可提高海砂混凝土物理吸附氯离子能力。相比 1%NC, 3%NC 能够为混凝土提供更多 Ca^{2+} 。因此,NC3 组混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比最大,其次是 NC1 组,最后是 NC0 组。

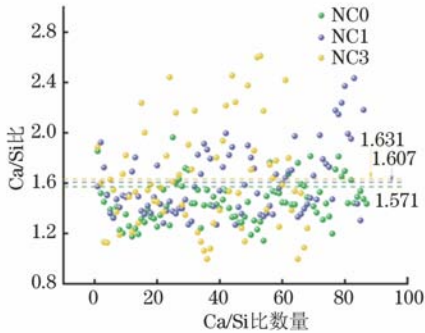


图 9 不同 NC 掺量下氯盐侵蚀 14 d 后海砂混凝土中 C-S-H 的 Ca/Si 比

Fig. 9 Ca and Si amount of substance ratio of C-S-H in sea sand concrete with different NC additions after 14 days of chloride corrosion

3 结 论

(1) 随氯盐侵蚀时间增加,海砂混凝土中自由氯离子和结合氯离子含量均逐渐增加。在氯盐侵蚀 14 d 时,掺 NC 的海砂混凝土中结合氯离子含量更高。其中,掺 3%NC 海砂混凝土中结合氯离子含量要高于掺 1%NC 海砂混凝土。

(2) 随氯盐侵蚀时间增加,海砂混凝土中 Friedel's 盐含量呈先增加后减少的趋势。在氯盐侵蚀 14 d 时,未掺 NC 海砂混凝土中 Friedel's 盐最高,其次是掺 3%NC 海砂混凝土,最后是掺 1%NC 海砂混凝土,即掺入 NC 会降低海砂混凝土的化学结合氯离子能力。

(3) 随氯盐侵蚀时间增加,海砂混凝土中 C-S-H 含量及其 Ca/Si 比均逐渐增加,即物理吸附氯离子能力逐渐增强。在氯盐侵蚀 14 d 时,掺 3%NC 海砂混凝土中 C-S-H 含量及其 Ca/Si 比最高,其次是掺 1%NC 海砂混凝土,最后是未掺 NC 海砂混凝土,即掺 NC 会提高海砂混凝土的物理吸附氯离子能力。

参考文献:

[1] CHEN C Y,JI T,ZHUANG Y Z,et al. Workability, mechanical properties and affinity of artificial reef concrete [J]. Construction and Building Materials, 2015,98:227-236.

[2] WANG Y Y,SHUI Z H,GAO X,et al. Modification on the chloride binding capacity of cementitious materials by aluminum compound addition [J]. Construction and Building Materials,2019,222:15-25.

[3] 肖建庄,卢福海,孙振平. 淡化海砂高性能混凝土氯离子渗透性研究[J]. 工业建筑,2004,34(5):4-6,14.

XIAO J Z,LU F H,SUN Z P. Study on chloride ion permeability of high performance concrete with desalted sea sand[J]. Industrial Construction,2004,34 (5):4-6,14.

[4] LI T Y,LIU X Y,ZHANG Y M,et al. Preparation of sea water sea sand high performance concrete (SHPC) and serving performance study in marine environment [J]. Construction and Building Materials, 2020, 254: 119114.

[5] 黄华县,欧阳东,蔡瑞环,等. 模拟海砂混凝土氯离子渗透性试验研究[J]. 混凝土,2007(3):22-24.

HUANG H X, OUYANG D, CAI R H, et al. Experimental study on stimulating chloride ion permeability of sea sand concrete[J]. Concrete, 2007 (3):22-24.

[6] IQBAL M,ZHANG D X,KHAN K,et al. Evaluating mechanical,microstructural and durability performance of seawater sea sand concrete modified with silica fume [J]. Journal of Building Engineering,2023,72:106583.

[7] 刘斯凤,孙振平,蒋正武,等. 海砂混凝土的抗氯离子性能研究[J]. 新型建筑材料,2020,47(1):18-20,46.

- LIU S F, SUN Z P, JIANG Z W, et al. Study on chloride resistance of sea sand concrete [J]. New Building Materials, 2020, 47(1): 18-20, 46.
- [8] SALEH S, MAHMOOD A H, HAMED E, et al. The mechanical, transport and chloride binding characteristics of ultra-high-performance concrete utilising seawater, sea sand and SCMs[J]. Construction and Building Materials, 2023, 372: 130815.
- [9] 黄政宇, 曹方良. 纳米材料对超高性能混凝土性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(18): 136-141.
- HUANG Z Y, CAO F L. Effects of nano-materials on the performance of UHPC[J]. Materials Review, 2012, 26(18): 136-141.
- [10] LIU X Y, CHEN L, LIU A H, et al. Effect of nano- CaCO_3 on properties of cement paste [J]. Energy Procedia, 2012, 16: 991-996.
- [11] ANTONI M, ROSSEN J, MARTIRENA F, et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone [J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(12): 1579-1589.
- [12] LI C Z. Chloride permeability and chloride binding capacity of nano-modified concrete [J]. Journal of Building Engineering, 2021, 41: 102419.
- [13] 张成琳, 刘清风. 钢筋混凝土中氯盐和硫酸盐耦合侵蚀研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(1): 69-77.
- ZHANG C L, LIU Q F. Coupling erosion of chlorides and sulfates in reinforced concrete: a review [J]. Materials Reports, 2022, 36(1): 69-77.
- [14] LOTHENBACH B, MATSCHEI T, MÖSCHNER G, et al. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(1): 1-18.
- [15] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H. Multi-scale investigation of microstructure, fiber pullout behavior, and mechanical properties of ultra-high performance concrete with nano- CaCO_3 particles [J]. Cement and Concrete Composites, 2018, 86: 255-265.
- [16] WU Z M, SHI C J, KHAYAT K H, et al. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC) [J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 70: 24-34.
- [17] SUN M, SUN C T, ZHANG P, et al. Influence of carbonation on chloride binding of mortars made with simulated marine sand [J]. Construction and Building Materials, 2021, 303: 124455.
- [18] 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 C T, SONG H, NIU D T, et al. Chloride binding capacity of fly ash concrete [J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(1): 35-39.
- [19] 谢友均, 陈书苹, 龙广成. 改善水泥浆体结合氯离子性能的试验研究[J]. 铁道科学与工程学报, 2007, 4(2): 1-5.
- XIE Y J, CHEN S P, LONG G C. Experimental study on improvement of chloride ion binding of cement paste [J]. Journal of Railway Science and Engineering, 2007, 4(2): 1-5.
- [20] 詹培敏, 孙斌祥, 何智海, 等. 纳米碳酸钙对水泥基材料性能影响的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3): 881-887, 910.
- ZHAN P M, SUN B X, HE Z H, et al. Research progress of effect of nano-calcium carbonate on the properties of cement-based materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(3): 881-887, 910.
- [21] LI J Q, GENG G Q, MYERS R, et al. The chemistry and structure of calcium (alumino) silicate hydrate: a study by XANES, ptychographic imaging, and wide- and small-angle scattering [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 115: 367-378.
- [22] LI J Q, GENG G Q, ZHANG W X, et al. The hydration of β - and α'_H -dicalcium silicates: an X-ray spectromicroscopic study [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(2): 2316-2326.
- [23] SHI Z G, GEIKER M R, DE WEERDT K, et al. Role of calcium on chloride binding in hydrated Portland cement-metakaolin-limestone blends [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 95: 205-216.
- [24] HAN Y, LIN R S, WANG X Y. Carbon conversion technology for performance improvement and environmental benefits of ultra-high-performance concrete containing slag [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 2571-2583.
- [25] HEMSTAD P, MACHNER A, DE WEERDT K. The effect of artificial leaching with HCl on chloride binding in ordinary Portland cement paste [J]. Cement and Concrete Research, 2020, 130: 105976.
- [26] LOTHENBACH B, LE SAOUT G, GALLUCCI E, et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements [J]. Cement and Concrete Research, 2008, 38(6): 848-860.
- [27] DOUBA A, HOU P K, KAWASHIMA S. Hydration and mechanical properties of high content nano-coated cements with nano-silica, clay and calcium carbonate [J]. Cement and Concrete Research, 2023, 168:

107132.

[28] DE WEERDT K, ORSÁKOVÁ D, GEIKER M R. The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 65:30-40.

[29] HIRAO H, YAMADA K, TAKAHASHI H, et al. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates [J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2005, 3(1):77-84.

[30] 郭丽萍, 张健, 曹园章, 等. 超高性能水泥基材料复合盐侵蚀研究: 合成 Friedel 盐和钙矾石在硫酸盐和氯盐溶液中的稳定性[J]. 材料导报, 2017, 31(23):132-137.

GUO L P, ZHANG J, CAO Y Z, et al. A study for compound salts attack on ultra-high performance cement-based materials; the stabilities of chemically synthesized Friedel salt and ettringite in solutions of sulfates and chloride salts [J]. Materials Review, 2017, 31(23):132-137.

[31] 王绍东, 黄煜镔, 王智. 水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(6):570-574.

WANG S D, HUANG Y B, WANG Z. Concrete resistance to chloride ingress: effect of cement composition [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(6):570-574.

[32] SATO T, DIALLO F. Seeding effect of nano-CaCO₃ on the hydration of tricalcium silicate[J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2010, 2141(1):61-67.

Effect of Nano-Calcium Carbonate on Chloride Binding Properties of
Sea Sand Concrete under Chloride Corrosion

LU Yihui^{1,2}, SUN Congtao², SUN Ming², ZHANG Yuguo^{2,3}, LIU Junyang^{2,4}

(1. School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Biofouling, Institute of Oceanology,
Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;

3. Institute of Marine Corrosion Protection, Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Science,
Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China;

4. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The chloride binding properties of sea sand concrete subjected to chloride salt corrosion while taking into account the influence of chloride corrosion duration and nano-calcium carbonate (NC) were studied. The results show that with the increase of chloride corrosion time, the content of free chloride ion and bound chloride ion in sea sand concrete increased gradually. The incorporation of NC could further improve the content of bound chloride ion in sea sand concrete. The content of Friedel's salt and hydrated calcium silicate (C-S-H) in sea sand concrete and the Ca and Si amount of substance ratio in C-S-H increased with the increase of chloride attack time. The content of Friedel's salt in NC sea sand concrete decreased significantly after 14 days of chloride erosion, and the decrease of Friedel's salt content was the most obvious when 1% NC was added. The more NC was incorporated into sea sand concrete, the more obvious the increase of C-S-H content and Ca and Si amount of substance ratio in C-S-H was, which was helpful for the physical adsorption of chloride ions in sea sand concrete.

Key words: sea sand concrete; bind chloride ion performance; Friedel's salt; calcium silicate hydrate (C-S-H); nano-calcium carbonate (NC)