

钙铝水滑石在水泥基材料中的氯离子 固化行为研究

唐宁^{1,2}, 岑文飞¹, 赵明宇¹, 吴丽梅¹, 王晴¹

(1. 沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 大连理工大学海岸和近海
工程国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要 目的 研究硝酸根型钙铝水滑石(CALN)的制备与性能,并探究其掺量对水泥净浆力学性能和氯离子固化性能的影响。**方法** 将模拟孔溶液中浸泡前后的 CALN 样品分别进行 X 射线衍射分析、综合热分析;并取浸泡过 CALN 的模拟孔溶液进行棕色环试验;对 CALN 掺量为 0%、1%、2%、3%、4% 的水泥净浆试块进行力学性能测试;基于力学性能测试得到 CALN 的最佳掺量,并进行电通量与氯离子固化量试验。**结果** 自制 CALN 的物相与硝酸根插层钙铝水滑石标准卡片(PDF#89-6723)匹配;模拟孔溶液中浸泡后其物相为 Friedel 盐,且溶液中存在硝酸根离子,实现了氯离子与硝酸根离子的交换;CALN 掺量为 3% 的水泥试块在各个龄期强度发展最优,28 d 强度达到 64.94 MPa;其电通量下降了 27.3%;在浓度为 0.5~0.7 mol/L 的氯化钠溶液中,其固化氯离子能力提升为 15.7%~25.2%。**结论** 制备的 CALN 具有高效、快速、稳定的氯离子交换行为与固化能力;水滑石在水泥中的最佳掺量为 3%,能显著提高水泥的固化氯离子能力。

关键词 水滑石;水泥;氯离子;氯离子固化

中图分类号 TU391 文献标志码 A

Chloride Ions Binding of Calcium-Aluminum Hydroxalcalite in Cementitious Material

TANG Ning^{1,2}, CEN Wenfei¹, ZHAO Mingyu¹, WU Limei¹, WANG Qing¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China, 116024)

Abstract: The purpose of this paper is to study the preparation and properties of nitrate calcium

收稿日期:2021-03-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51908378);住房和城乡建设部科技开发项目(2019-K-051);海岸和近海工程国家重点实验室开放基金项目(LP1916);沈阳市中青年创新人才支持计划项目(RC190168)

作者简介:唐宁(1984—),男,教授,博士,主要从事建筑材料方面研究。

aluminum hydrotalcite (CALN), and to explore the influence of its mass content on the mechanical properties of cement paste and chloride ion binding properties. X-ray diffraction analysis and comprehensive thermal analysis of the CALN samples before and after immersion in the simulated hole solution were carried out; and the simulated hole solution after CALN soaked was tested for brown ring experiment; The mechanical properties of cement paste test blocks with CALN content 0%, 1%, 2%, 3%, and 4% were tested, and then the optimal dosage of CALN was obtained; The experiments on electric flux and chloride ion curing amount were carried out. The phase of the self-made CALN matches the standard card of calcium-aluminum hydrotalcite with nitrate intercalation (PDF#89-6723); After immersing in the simulated pore solution, the phase is Friedel salt, and there are nitrate ions in the solution, which realizes the exchange of chloride ions and nitrate ions; The cement test block with 3% CALN mass content has the best strength development at each age, and the 28 d strength reaches 64.94 MPa; Its electric flux decreased by 27.3%; in addition, in a sodium chloride solution with a concentration of 0.5 mol/L to 0.7 mol/L, its ability to solidify chloride ions increased by 15.7% to 25.2%. The prepared CALN has efficient, fast and stable chloride ion exchange behavior and curing ability; The optimal mass content of hydrotalcite in cement is 3%, which can significantly improve the cement's ability to cure chloride ions.

Key words: hydrotalcite; cement; chloride ions; ions binding

在近海岸工程中,氯离子的侵蚀是影响钢筋混凝土耐久性不足的主要原因^[1]。氯离子在混凝土中以游离状态和结合状态存在,其中主要是孔溶液中的游离氯离子引起了混凝土中钢筋的钝化从而导致了钢筋混凝土的耐久性不足^[2]。氯离子可通过两种途径引入钢筋混凝土中。一种是在拌和混凝土的过程中,使用的原材料中引入了氯离子;另一种是钢筋混凝土长期处于氯离子侵蚀的环境中,当氯离子达到一定浓度时,氯离子通过渗透、扩散、毛细作用等方式入侵到混凝土内部从而引起钢筋的锈蚀^[3-4]。

目前,抵御氯离子侵蚀的方法主要包括复掺矿物掺合料、使用钢筋阻锈剂等方法^[5]。对于复掺粉煤灰的固化机理, H. M. HU等^[6]认为粉煤灰在高性能混凝土中对氯离子发挥着重要的固化作用,这是因为粉煤灰有着特殊的空心结构和复杂的内比表面积。E. ÖZBAY等^[7]认为混凝土生产中使用矿渣会大大改变混凝土的孔隙大小并降低混凝土的渗透性。但是,在复掺粉煤灰的混凝土中存在抗碳化性能较差的问题。在复掺矿渣粉的混凝土中存在化学收缩和自收缩

较大的问题。复掺硅灰成本较高。

水滑石是一种层状阴离子型无机材料。其主体一般由两种金属的氢氧化物构成,因此又称为层状双羟基复合金属氢氧化物,简称为LDHs^[8]。O. Kayali等^[9]认为矿渣水泥水化阶段产生的类水滑石产物可以增加固化氯离子的能力。Y. Cao等^[10]研究发现合成的水滑石能够在模拟碳化混凝土孔隙溶液和混凝土中为钢提供全面的保护。Shui Zhonghe等^[11]认为LDHs材料可在水泥水化产物中呈现出高效的氯离子固化能力。Z. Yang等^[12]发现在模拟混凝土孔隙溶液中的游离氯离子与LDHs中插入的阴离子之间发生了离子交换,并且提出LDHs在钢筋混凝土防腐方面有着巨大的应用前景。大量的研究证明了水滑石对氯离子有着良好的固化效果。

笔者以铝酸三钙和四水硝酸钙制备为原料制备硝酸根型钙铝水滑石(CALN),通过X射线衍射分析(XRD)、综合热分析(TG-DSC)、棕色环试验等方法对制备的硝酸根插层型水滑石进行微观分析和性能测试,探索其氯离子固化行为。评价不同CALN掺

量时,水泥基胶凝材料的力学性能;分析固化氯离子前后,CALN 水泥基胶凝材料的物相变化。采用电通量法和氯离子固化量试验,评价 CALN-水泥基胶凝材料的氯离子固化性能。

1 试验

1.1 原材料

试验所用的试剂均为分析纯,四水硝酸钙为派尔精细化工制品厂生产;九水硝酸铝、氢氧化钙、硝酸银、硫酸、铬酸钾为天津市致远化学试剂公司生产;硫酸亚铁为天津市大茂化学试剂厂生产。所用水泥为普通硅酸盐水泥 52.5。

1.2 制备方法

(1) 钙铝水滑石的制备

以铝酸三钙和九水硝酸钙为原料,按照质量比为 1.5:1,置于装有 300 mL 蒸馏水的玻璃烧杯中,并用磁力搅拌器搅拌 1 h,期间保持搅拌温度为 25 ℃。搅拌完成后,迅速用保鲜膜将烧杯口密封起来,并将其置于烘箱中,控制温度为 70 ℃,时间为 8 h。取出烧杯,将溶液分别倒入 8 个试管中用离心机进行固液分离并保持离心机中相对称的试管质量相同。固液分离完成后,将样品置于烘箱中并保持温度为 105 ℃烘干,取出并磨细后所得即为 CALN。

(2) 水泥浆体的制备

表 1 为试验配比。

表 1 试验配比
Table 1 Mix design

CALN 掺量/%	水泥用量/g	水用量/g
0	150	60
1	150	60
2	150	60
3	150	60
4	150	60

水灰比为 0.4,向水泥中掺 0%、1%、

2%、3%、4% 的 CALN。采用搅拌机搅拌 5 min后,把浆体倒入长宽高为 20 mm × 20 mm × 20 mm 的六联模具中,脱模后把试块放入养护室中养护,待到 3 d、7 d、2 d 后取出,并进行相应的测试。

1.3 测试方法

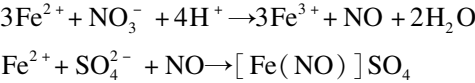
(1) 表征方法

X 射线衍射分析:采用日本岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对制得的样品进行分析;扫描角度 5°~90°,扫描速率 5°/min。利用 Jade 6.5 分析样品的 XRD 图谱。待测样品磨细至 45 μm 以下。

TGA-DSC 分析:采用瑞士 Mettler Toledo 生产的 TGA/DSC 3 + 型同步热分析仪对样品热性质进行分析;取 50 mg 样品放入仪器,温度升至 1 000 ℃,升温速率 10 ℃/min,测试其失重,每组试样做两次平行试验,结果取平均值。

(2) 钙铝水滑石离子交换表征

配置混凝土模拟孔溶液。配制饱和石灰水,即往装有蒸馏水的烧杯中倒入过量氢氧化钙,待溶液变为澄清液体后将烧杯中的液体过滤装入另一个烧杯中。在配制的饱和石灰水中加入浓度为 0.5 mol/L 的氯化钠,待其溶解后往烧杯中加入 10g CALN,分别浸泡 1 d、3 d、7 d 后,取出烧杯内的样品,烘干后对样品进行 XRD 物相分析。将有浸泡过水滑石 7 d 的模拟孔溶液进行固液分离,取出分离后的液体 3 mL 倒入试管中,再加入 3 mL浓度为 1 mol/L 的硫酸亚铁,对试管进行震荡以混合。再取 3 mL 的浓硫酸沿试管壁慢慢倒入。如果两层液体之间有棕色环,则说明溶液中含有硝酸根离子。



(3) 力学测试方法

力学性能测试采用深圳瑞格尔仪器有限公司生产的 RGM-100A 微机控制电子万能试验机,加载速度设定为 0.1kN/s。每组试

块取 3 个进行强度测试。试块的抗压强度数据均精确到 0.01 MPa。

(4) 氯离子测试方法

电通量。根据《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法标准》(GB T50082—2009),进行试样的制作、养护及电通量测试。样品为水泥基空白样品及 3% CALN-水泥基样品。

氯离子滴定试验。样品为水泥基空白样品及 CALN-水泥基样品 (CALN 掺量 3%)。将样品试块在浓度为 0.5 mol/L、0.6 mol/L、0.7 mol/L 的氯化钠溶液中浸泡 7 d,每个浓度分别浸泡 3 个试块。浸泡 7 d 后取出试块,烘干磨细过筛网后,进行 XRD 物相分析,并对浸泡溶液进行氯离子滴定试验。测试的结果取 3 次的平均值。滴定的具体过程:①在溶液中加入 2 滴酚酞指示剂,用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 和 0.1 mol/L 的 HNO₃ 溶液调节水样的 pH 值,使酚酞由红色变为无色;②在溶液中加入 1 mL,5% K₂CrO₄ 溶液作为指示剂;③往溶液中缓慢滴加浓度为 0.5 mol/L 的 AgNO₃ 标准溶液滴至出现砖红色沉淀,则滴定结束;④记下消耗的 AgNO₃ 溶液的体积。

$$m_f = V \times C \times 35.45.$$

(1)

$$m_b = m_{\text{总}} - m_f.$$

(2)

式中: m_f 为溶液中游离氯离子质量,g; m_b 为固化氯离子质量,g; $m_{\text{总}}$ 为溶液中游离氯离子总质量,g; V 为消耗 AgNO₃ 溶液的体积,mL; C 为消耗 AgNO₃ 的摩尔浓度,mol/mL;35.45 为 Cl⁻ 的相对原子质量。

2 结果与分析

2.1 钙铝水滑石

图 1 为制备的 CALN 的 XRD 图谱。利用 MDI Jade 6.5 软件发现,样品物相与标准卡片硝酸根插层钙铝水滑石 (PDF#89-6723) 匹配。从 3 强峰来看,依次对应着 002 晶面、004 晶面、110 晶面衍射。其中 $d_{002} =$

0.868 nm, $d_{004} = 0.432$ nm, $d_{114} = 0.239$ nm,3 者具有良好的倍数关系,将 d_{002} 减去水滑石的层板厚度 0.48 nm,得到层间通道高度 0.388 nm,而硝酸根离子的大小为 0.29 nm^[13],表明硝酸根离子交错排列于层间。同时,也表明制得的样品主物相为 CALN。此外,图谱中对应的衍射峰强度较高且尖锐,杂峰相对较少,基线低且平稳。这表明制得的 CALN 样品具有良好的晶型且层间规整度较高。

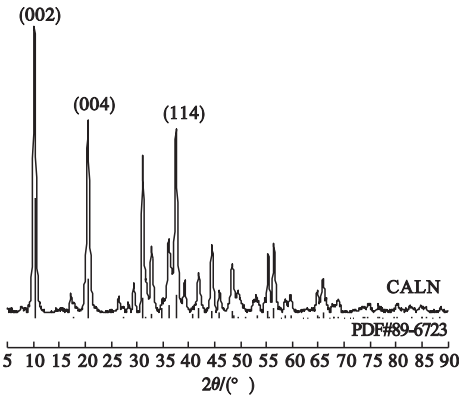


图 1 CALN 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CALN

图 2 为制备的 CALN 的 TGA-DSC 图谱。

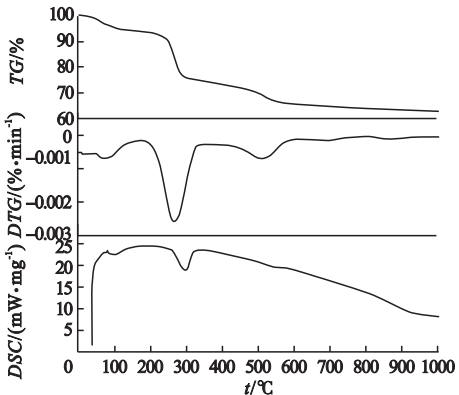


图 2 CALN 的 TGA-DSC 图谱

Fig. 2 TGA-DSC curve of CALN

从图 2 中可以看出,在 102.25 °C 时,CALN 脱去结晶水。随着温度的升高,结晶水完全脱出,并在 296.09 °C 出现尖锐的吸热峰,这表明 CALN 层板上的羟基脱水,继而

层板结构遭到破坏。在 531.74 ℃ 时,出现了第 2 个明显的吸热峰,此处为硝酸盐分解为二氧化氮时的吸热峰^[14],这也表明制备的水滑石层间阴离子为硝酸根。

图 3 为 CALN 在模拟孔溶液中浸泡 1 d、3 d、7 d 后的 XRD 图谱。由图可知,CALN 在浸泡 1 d、3 d、7 d 后,其主物相与 CALN 的 XRD 衍射图谱相比,对应角度上的特征峰发生了明显偏移。经过 MDI Jade 6.5 软件分析发现,在 1 d、3 d、7 d 对应的 XRD 图谱中,发现主物相为 Friedel 盐。这是因为水滑石本身是一种层状结构,它的层间具备阴离子交换能力,在以往的研究中,水滑石层间的阴离子交换顺序按照降序排列为: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- 。制备的 CALN 由于层间对氯离子的吸附能力更高于硝酸根离子,当氯离子进入层间后,硝酸根离子自然地置换出来。此外,制备的 CALN 浸泡在模拟溶液 1 d,就产生了 Friedel 盐的物相,经过 3 d 和 7 d 的浸泡后,主物相依然为 Friedel 盐,这表明这制备的 CALN 不仅在早期就能够固化氯离子,而且能够稳定的将氯离子吸附在层间,形成了一种稳定的化学结构。

131.66 ℃ 出现了吸热峰,这是由于脱去结晶水造成的;随着温度的升高,在 285.54 ℃ 出现了第 2 个尖锐的吸热峰,这与此前层板上的羟基受热分解脱水相同。在 550.61 ℃,出现了第 3 个吸热峰,这也是由于硝酸盐分解所引起,同时也表明,浸泡 1 d 的 CALN 层间仍存在硝酸根离子。随着温度继续升高,在 930.45 ℃,出现了第 4 个吸热峰,这是由于氯化盐结晶(Friedel 盐)而产生的。因此,由 TGA-DSC 结果可知,制备的 CALN 在早期能够明显固化氯离子。

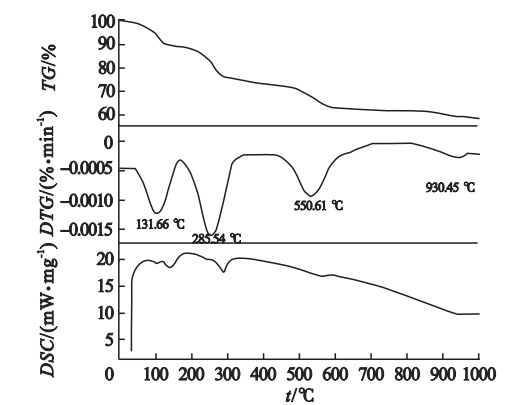


图 4 CALN 在模拟孔溶液中浸泡 1 d 后的 TGA-DSC 图谱

Fig. 4 TGA-DSC curve of CALN immersed 1 d in simulated pores solution

图 5 为棕色环试验结果图。由图可知,浸泡过 CALN 的溶液中出现了明显的棕色环,表明有硝酸根离子的存在。结合 XRD 结果,CALN 浸泡在模拟溶液中后不仅将氯离子吸附至层间形成 Friedel 盐的结构,还能够将硝酸根离子释放出来。

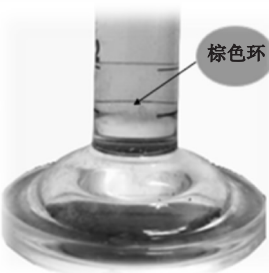


图 5 棕色环试验结果图
Fig. 5 Brown ring effect

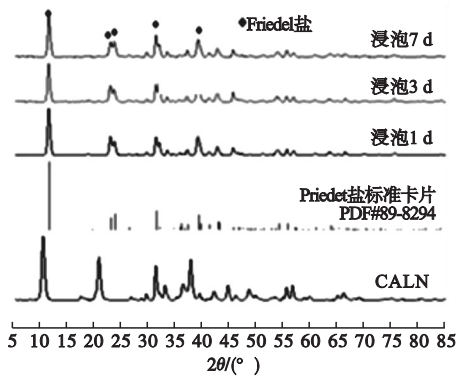


图 3 CALN 在模拟孔溶液中浸泡 1 d、3 d、7 d 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of CALN immersed 1 d, 3 d and 7 d in simulated pore solution

图 4 为 CALN 在模拟孔溶液中浸泡 1 d 后的 TGA-DSC 图谱。由图可知,样品在

2.2 力学性能

图6为加入不同掺量 CALN 后的水泥试块的 3 d、7 d、28 d 强度。由图可知,随着养护龄期的增加,不同 CALN 掺量的水泥试块强度均出现增加。当 CALN 掺量为 3% 时,其 3 d、7 d、28 d 强度均为最大。28 d 强度达到 64.94 MPa,与空白样品的抗压强度相比,提高了 21.9%。

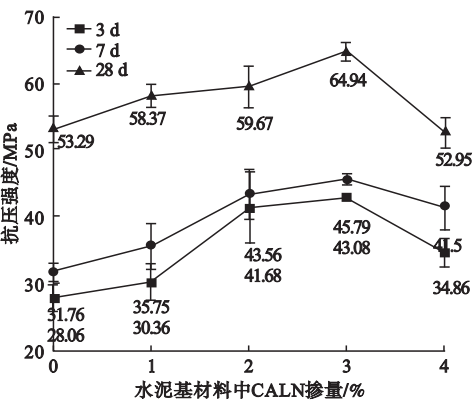


图 6 不同掺量 CALN-水泥试块的强度
Fig. 6 Strength of CALN-cement test block with different mass content

CALN 的掺入能较大提高水泥早期强度,这是因为 CALN 层间存在硝酸根离子,在早期水化反应过程中,硝酸根的扩散能促进水泥熟料颗粒中氢氧根离子释放,进而增加硅酸盐的溶解速率,加速水化硅酸钙的产

生,从而让早期强度增长较快。但是,当 CALN 掺量为 4% 时,强度出现了下降,这是水泥水化过程中产生了硫酸盐,当 CALN 的掺量过多时,硫酸盐与 CALN 反应生成钙钒石,生成的钙钒石会使水泥发生膨胀降低水泥试块的密实度,从而导致强度降低。

2.3 氯离子固化性能

(1)电通量

空白样的电通量为 3 782.25C。3% CALN-水泥试样电通量为 2 751.34,与空白样相比,降低了 27.3%。这表明加入 CALN 掺入后,水泥净浆试块的抗氯离子渗透性能得到了提升。

(2)氯离子固化量

表 2 为空白试块与 CALN 水泥试块的氯离子固化量。在浓度为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中,空白试块固化氯离子 0.45 g,3% CALN 水泥试块固化氯离子 0.52 g,固化能力提高了 15.6%;在浓度为 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中,空白试块固化氯离子 0.65 g,CALN 水泥试块固化氯离子 0.81 g,固化能力提高了 24.6%;在浓度为 0.7 mol/L 的 NaCl 溶液中,空白试块固化氯离子 0.87 g,CALN 水泥试块固化氯离子 1.09 g,固化能力提高了 25.2%。

表 2 CALN-水泥试块的氯离子固化量

Table 2 Chloride ions binding of CALN-cement

氯离子浓度/(mol·L ⁻¹)	空白样固化量/g	3% 试样固化量/g	固化提升效率/%	氯离子总量/g
0.5	0.45	0.52	15.6	0.91
0.6	0.65	0.81	24.6	1.22
0.7	0.87	1.09	25.2	1.52

(3)微观分析

图 7 为空白试样与 3% CALN-水泥试块在质量浓度为 3% 的氯化钠溶液中浸泡 7 d 后的 XRD 图谱。与空白试样的 XRD 图谱相比,CALN 水泥试块在 10°~15°,30°~35°,35°~40°发现较为明显的 Friedel 盐的

特征峰,此外还存在氢氧化钙等物相。尽管,空白试样中也出现了 Friedel 盐的特征峰,但非常微弱,这表明水泥本身存在一定的氯离子固化能力;随着 CALN 的掺入,能够明显的提升水泥的氯离子固化能力。

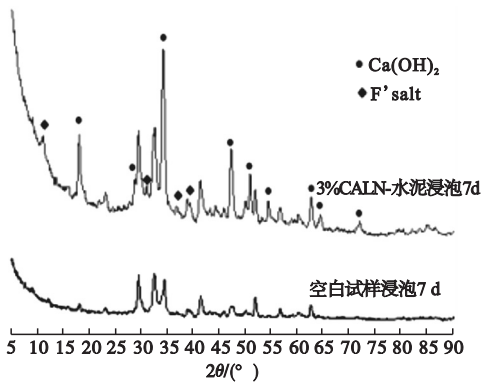


图 7 空白试样和 3% CALN-水泥试样的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of blank samples and 3% CALN-cement samples

3 结 论

- (1) 基于 XRD、TG-DSC 测试结果, 制备的 CALN 具有高效、快速、稳定的氯离子交换行为与固化能力。
- (2) 制备的 CALN 在早期就能固化氯离子, 并能稳定的将氯离子吸附在层间, 形成了一种稳定的化学结构。
- (3) 当 CALN 在水泥中掺量为 3% 时, 水泥试块在各个龄期强度发展最优, 28 d 强度达到 64.94 MPa, 提高了 21.9%。
- (4) 当 CALN 在水泥中掺量为 3% 时, 电通量下降了 27.3%。在浓度为 0.5 ~ 0.7 mol/L 的氯化钠溶液中, 其固化氯离子能力提升了 15.7% ~ 25.2%。

参考文献

[1] DA B, YU H, MA H, et al. Chloride diffusion study of coral concrete in a marine environment [J]. Construction and building materials, 2016, 123: 47 - 58.

[2] LI S B, MA W H, BAI Y. Corrosion behavior analysis and inhibition method of reinforced concrete based on electrochemical process [J]. Journal of nanoelectronics and optoelectronics [J]. 2018, 13(12): 1841 - 1848.

[3] YANG Z, FISCHER H, POLDER R. Modified hydrotalcites as a new emerging class of smart additive of reinforced concrete for anticorrosion applications; a literature review [J]. Materials and corrosion, 2013, 64(12): 1066 - 1074.

[4] 马新伟, 薛欢, 祁锦明, 等. 基于氯离子渗透机制的超高性能混凝土生命周期预测[J]. 沈阳

建筑大学学报(自然科学版), 2018, 34(1): 22 - 30.

(MA Xinwei, XUE Huan, QI Jinming, et al. Service life prediction of ultra-high performance concrete based on chloride ion permeation mechanism [J]. Journal of Shenyang jianzhu university(natural science), 2018, 34(1): 22 - 30)

[5] ABDULRAHMAN A S, ISMAIL M, HUSSAIN M S. Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete; a review [J]. Scientific research and essays, 2011, 6(20): 4152 - 4162.

[6] HU H M, MA B G. The influence of mineral functional materials on chloride ion penetration of concrete [J]. Journal of Wuhan university of technology-mater. sci. ed., 2005, 20(1): 106 - 110.

[7] ÖZBAY E, ERDEMİR M, DUEMUS H I. Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties; a review [J]. Construction and building materials, 2016, 105: 423 - 434.

[8] MILLS S J, CHRISTY A G, GENIN J, et al. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides [J]. Mineralogical magazine, 2012, 76(5): 1289 - 1336.

[9] KAYALI O, KHAN M S H, AHMED M S. The role of hydrotalcite in chloride binding and corrosion protection in concretes with ground granulated blast furnace slag [J]. Cement and concrete composites, 2012, 34(8): 936 - 945.

[10] CAO Y, DONG S, ZHENG D, et al. Multifunctional inhibition based on layered double hydroxides to comprehensively control corrosion of carbon steel in concrete [J]. Corrosion science, 2017, 126: 166 - 179.

[11] SHUI Z H, MA J T, CHEN W, et al. Chloride binding capacity of cement paste containing layered double hydroxide (LDH) [J]. Journal of testing and evaluation, 2012, 40(5): 796 - 800.

[12] YANG Z, FISCHER H, POLDER R. Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution [J]. Cement and concrete composites, 2014, 47: 87 - 93.

[13] SASAI R, NORIMATSU W, MATSUMOTO Y. Nitrate-ion-selective exchange ability of layered double hydroxide consisting of MgII and FeIII [J]. Journal of hazardous materials, 2012, 215/216: 311 - 314.

[14] 陈宇轩. LDHs 材料固化氯离子机理及其在水泥基材料中的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.

(CHEN Yuxuan. Mechanism of chloride binding of LDHs and its application in cement-based material [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.)

(责任编辑: 徐玉梅 英文审校: 唐玉兰)