

## 融雪剂对混凝土侵蚀机制与性能提升研究进展

信翔宇<sup>1</sup>, 李超<sup>1a</sup>, 潘红<sup>2</sup>, 杨威<sup>1a</sup>, 王学成<sup>1b</sup>, 段广彬<sup>1a</sup>, 黄永波<sup>1b</sup>

(1. 济南大学 a. 材料科学与工程学院, b. 山东省建筑材料制备与测试技术重点实验室, 山东 济南 250022;

2. 山东省水泥质量监督检测站, 山东 济南 250022)

**摘要:** 综述氯盐类融雪剂对混凝土的侵蚀破坏机制和混凝土抗氯离子侵蚀性能的提升方法。氯盐类融雪剂对混凝土的侵蚀破坏机制可以分为化学侵蚀与物理破坏, 化学侵蚀主要包括碱(土)金属离子侵蚀和氯离子侵蚀, 物理破坏主要包括结晶破坏和剥蚀破坏。氯盐类融雪剂对混凝土及生态环境均具有一定的危害性, 但由于性价比极高, 因此未来仍是除冰的主流选择。目前延缓混凝土受氯离子侵蚀的手段主要有提高致密性、超疏水改性以及优化胶凝材料, 综合使用可达到最优的防护效果。解决氯离子侵蚀问题的关键是控制混凝土的低水灰比来抑制水分在混凝土中的传输, 以提升混凝土的服役寿命。

**关键词:** 混凝土; 融雪剂; 氯离子侵蚀; 耐久性

中图分类号: TU528

文献标志码: A

引用格式:

信翔宇, 李超, 潘红, 等. 融雪剂对混凝土侵蚀机制与性能提升研究进展[J]. 中国粉体技术, 2023, 29(6): 50-60.

XIN X Y, LI C, PAN H, et al. Research progress on corrosion mechanism and performance improvement of concrete with snow melting agents[J]. China Powder Science and Technology, 2023, 29(6): 50-60.

## Research progress on corrosion mechanism and performance improvement of concrete by snow melting agents

XIN Xiangyu<sup>1</sup>, LI Chao<sup>1a</sup>, PAN Hong<sup>2</sup>, YANG Wei<sup>1a</sup>, WANG Xuecheng<sup>1b</sup>,  
DUAN Guangbin<sup>1a</sup>, HUANG Yongbo<sup>1b</sup>

(1a. College of Materials Science and Engineering, 1b. Shandong Provincial

Key Laboratory of Preparation and Measurement of Building Materials, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Cement Quality Supervision and Inspection Station of Shandong Province, Jinan 250022, China)

**Abstract:** The erosion and damage mechanism of chloride salt snow melting agents on concrete and the method to improve the performance of concrete against chloride ion erosion were reviewed, which could be divided into chemical erosion and physical damage, the former mainly includes base ion erosion and chloride ion erosion, and the latter mainly includes crystallization damage and exfoliation damage. Chloride salt snow melting agents on the concrete and the ecological environment have a certain degree of harm, but due to its extremely cost-effective, the future remains the mainstream choice. At present, the main means of delaying concrete erosion by chloride ions are to improve the densification, modified ultra-hydrophobic and optimization of cementitious materials, a variety of means used can achieve the optimal protection effect. It is considered that the key to solve the chloride ion attack is to control the low water-cement ratio of concrete to inhibit the transport of water in concrete in order to enhance the service life of concrete.

**Keywords:** concrete; snow melting agent; chloride ion corrosion; durability

收稿日期: 2023-06-09, 修回日期: 2023-07-13。

基金项目: 国家自然科学基金项目 编号: 52002144; 山东省自然科学基金项目 编号: ZR2020QE046。

第一作者简介: 信翔宇(1999—) 男, 硕士研究生, 研究方向为混凝土抗融雪剂侵蚀及其防护。E-mail: mse\_xinxy@163.com。

通信作者简介: 段广彬(1983—) 男, 教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为固废综合利用。E-mail: mse\_duangb@ujn.edu.cn;

黄永波(1986—) 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为高性能混凝土。E-mail: mse\_huangyb@ujn.edu.cn。

混凝土是一种多孔材料,主要以砂、石作集料,水泥作胶凝材料。作为世界上使用最广泛的人造产品被应用于土木工程中,具有可塑性、经济性、安全性及耐久性等特点。混凝土的非均质性<sup>[1-3]</sup>使混凝土的侵蚀防护存在许多不可控因素。依据孔径大小,混凝土孔分为3种<sup>[4]</sup>,分别是孔径小于10 nm的凝胶孔、孔径在10~1 000 nm的毛细孔以及孔径大于1 000 nm的宏观孔,其中,孔径大于100 nm的孔为有害孔,侵蚀性介质(水、CO<sub>2</sub>及盐类等)极易通过有害孔进入混凝土内部,对水化产物以及钢筋产生破坏,使混凝土耐久性降低,建筑结构服役寿命显著缩短。

融雪剂是一种在冬季清除路面冰雪的材料,又名除冰盐,在我国北方地区较为常用<sup>[5-6]</sup>。融雪剂除冰利用了盐溶液冰点较低且盐溶解放热的原理<sup>[7]</sup>。盐溶于水后,水中离子浓度上升,液相蒸气压下降,但冰的固态蒸气压不变。由于冰水混合物的固液蒸气压必须相等,因此冰必须融化才能达到蒸气压平衡的状态<sup>[8]</sup>。市面上常见的融雪剂主要有氯盐类和非氯盐类2种。氯盐类融雪剂<sup>[6]</sup>以KCl、NaCl、MgCl<sub>2</sub>和CaCl<sub>2</sub>型融雪剂为代表,成本最低,被广泛应用于市政道路、高架桥以及高速公路等设施,但是融雪剂易对混凝土路面以及其他混凝土设施如路缘石、桥墩等造成极大损伤,使混凝土服役寿命显著缩短,同时氯盐类融雪剂还会对路边的生态环境造成不利影响,比如污染地下水,土壤盐渍化,降低种子发芽率以及导致植物死亡等<sup>[9-10]</sup>。非氯盐类融雪剂包括有机融雪剂以及硫酸盐类融雪剂<sup>[11]</sup>,有机融雪剂包括醋酸钙镁<sup>[12]</sup>、多元醇<sup>[13]</sup>、尿素<sup>[14]</sup>等,可被微生物降解<sup>[15]</sup>,几乎不会对混凝土造成损伤,但其成本约为无机融雪剂的10倍<sup>[16]</sup>,除冰效果也与氯盐类融雪剂无异<sup>[17]</sup>,大多数情况下仅被用于机场跑道等较高级别的混凝土路面中<sup>[18]</sup>。复合型融雪剂包括复合氯盐<sup>[19-20]</sup>与添加剂复合型融雪剂,成本适中。复合氯盐主要是将氯盐类融雪剂与有机类融雪剂混合使用,对混凝土设施与环境的伤害低于氯盐类融雪剂,成本低于有机融雪剂,可根据不同使用环境设计成分配比,自由度高;添加剂复合型融雪剂主要是向氯盐中添加缓蚀剂、阻锈剂等,可减轻氯盐类融雪剂对混凝土设施或自然环境的伤害。综合来看,氯盐类融雪剂应用场景最为广泛且性价比最高。

氯盐融雪剂对道路等混凝土设施造成的损伤主要有如下几个方面:1)氯盐的溶解再结晶,使混凝土表面发生起粉、麻面、开裂等现象<sup>[21-22]</sup>;2)碱(土)金属离子参与到混凝土的水化过程中,改变混凝土内部孔隙溶液的pH值,破坏钢筋钝化膜或引起碱-骨料反应<sup>[23]</sup>,对混凝土强度产生不利影响;3)氯离子随融化的水渗入到混凝土内部,与混凝土中的Ca(OH)<sub>2</sub>发生反应,破坏碱性环境;4)当氯离子在混凝土内部积累到一定浓度时,会腐蚀钢筋表面的钝化膜并增强钢筋的导电性,发生电化学反应,从而加速钢筋锈蚀<sup>[24-25]</sup>。

我国每年因氯离子侵蚀造成的混凝土设施维修金额巨大,许多地区尽管已经禁止氯盐类融雪剂的使用,但有机类融雪剂的成本过于高昂,无法大规模使用。综上,氯盐类融雪剂性价比最高,短时间内不会被替代,因此,研究抗融雪剂对混凝土侵蚀机理及混凝土抗氯离子侵蚀性能的提升方法意义重大。

## 1 融雪剂对混凝土的破坏

### 1.1 化学侵蚀

氯盐类融雪剂对混凝土的化学侵蚀主要分为碱(土)金属离子侵蚀和氯离子侵蚀。碱(土)金属离子(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)均可以对混凝土造成破坏且影响机制各不相同<sup>[26]</sup>,主要体现于相同氯离子浓度的不同融雪剂溶液对混凝土进行浸泡时,混凝土受到的破坏程度不同<sup>[27]</sup>以及氯离子扩散系数不同<sup>[28]</sup>。水泥熟料矿物中的铝酸三钙(C<sub>3</sub>A)等铝相和水泥水化时产生的单硫型硫铝酸钙(AFm)相、水化硅酸钙(C-S-H)凝胶等物相均可以起到结合氯离子的作用<sup>[29-30]</sup>,其中,C<sub>3</sub>A可以直接与氯离子反应生成Friedel盐(Fs),但这往往发生于氯离子以拌合物的形式进入混凝土的情况;AFm相主要由钙矾石(Aft相)转化而成,通过化学结合氯离子生成可以相互转化的Kuzel盐(Ks)与Fs;C-S-H凝胶则是物理吸附氯离子,因此,混凝土中水泥的水化程度对混凝土的抗氯离子侵蚀能力有一定的影响,同时水泥的水化程度与水化环境的pH值有很大关系。Ghazy等<sup>[31]</sup>研究表明碱(土)金属离子会与水泥基材料发生反应,影响到水泥的水化过程。王有振<sup>[32]</sup>将养护28 d的混凝土试块浸泡于质量分数为5%的不同碱(土)金属离子的融雪剂溶液中进行盐冻循环,并测试了各自的质量损失率,结果表明不同溶液对

应的混凝土试块的质量损失率由大到小的关系为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 。岳青滢等<sup>[33]</sup>研究发现不同碱(土)金属离子对混凝土固化氯离子的能力的影响不同,提出质量损失率由大到小依次为  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ,碱(土)金属离子侵蚀混凝土的机制在于  $\text{K}^+$ 和  $\text{Na}^+$ 会使混凝土孔隙溶液的 pH 值升高,导致绝大部分已经结合了氯离子的 C-S-H 凝胶与 Fs 中的氯离子被  $\text{OH}^-$ 取代并重新释放出来; $\text{Ca}^{2+}$ 与氯离子和钢筋表面的钝化层发生反应生成  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  沉淀, $\text{Mg}^{2+}$ 将  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中的  $\text{Ca}^{2+}$ 置换生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,使混凝土孔隙溶液中的 pH 值降低,在一定程度上有利于 Fs 的生成,却将钢筋暴露在混凝土孔隙溶液中;同时, $\text{Ca}^{2+}$ 可以促进 C-S-H 凝胶的生成,提高了混凝土基体的抗氯离子侵蚀能力; $\text{Mg}^{2+}$ 会消耗混凝土本身存在的 C-S-H 凝胶,生成黏结性能很差的 M-S-H 凝胶和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,但也从一定程度上促进 C-S-H 凝胶的生成<sup>[34]</sup>。由此可见,上述研究很好地解释了不同碱(土)金属离子溶液浸泡的混凝土氯离子扩散系数不同的问题。同时,混凝土孔隙溶液中高浓度的  $\text{Na}^+$ 与  $\text{K}^+$ 导致的 pH 值过大,也带来了发生碱-骨料反应<sup>[35]</sup>的风险,混凝土孔隙溶液中的碱组分与具有碱活性的含硅骨料发生反应生成碱-硅酸凝胶,凝胶类物质的不断积累使混凝土发生膨胀、开裂,导致混凝土的抗氯离子侵蚀能力下降<sup>[36]</sup>。

氯盐类融雪剂中的氯离子入侵混凝土的方式主要有以下 4 种<sup>[37]</sup>:毛细作用、渗透作用、扩散作用以及电化学迁移。毛细作用是指氯盐溶液利用表面张力顺着混凝土孔隙进入混凝土,渗透作用是指氯盐溶液在静水压力的作用下渗透进入混凝土,扩散作用主要是高浓度的氯盐溶液在渗透压的作用下从低浓度的部分扩散进入混凝土,电化学迁移指混凝土内部的电位差导致孔隙中的氯离子从高电位向低电位迁移。氯离子往往会利用多种方式同时入侵混凝土,其中扩散作用是起主导作用的,氯离子在混凝土中的扩散主要用 Fick 第二定律来表征,该定律将氯离子的扩散浓度、扩散系数和扩散时间联系在一起,主要用于预测混凝土在氯离子存在下的耐久性。近年来关于氯离子扩散已经衍生出许多模型<sup>[38-42]</sup>,适用于不同的氯离子扩散情况。

氯离子对钢筋的破坏是造成混凝土结构损伤的主要原因<sup>[43]</sup>。混凝土中水泥水化除了生成凝胶相和 AFm 相之外,还会生成大量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,使混凝土内部孔隙溶液长时间维持在高碱性的环境中,导致混凝土中的钢筋表面发生钝化并生成一层保护钢筋的钝化膜。氯离子进入混凝土并积累到一定浓度后,会破坏混凝土内部的碱性环境并溶解钝化膜。当钢筋暴露在 pH 值较低的环境中时会与氧气和水发生电化学反应,在电位差的驱动下构成原电池<sup>[44]</sup>;随着氯离子浓度的不断提高和混凝土的不断吸湿,混凝土整体的电阻减小,导致钢筋腐蚀速率不断加快并发生体积膨胀,与混凝土的黏结性能降低,进而引起混凝土表皮开裂与裂缝延伸,影响混凝土的结构稳定性;若此时空气中的  $\text{CO}_2$  从混凝土的孔隙中进入将发生碳化反应<sup>[45-46]</sup>,即  $\text{CO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ ,进一步破坏混凝土的碱性环境,与氯离子侵蚀一起构成双重侵蚀,加速了钢筋的腐蚀和混凝土结构的劣化。

综上,氯盐类融雪剂造成的化学侵蚀对混凝土危害巨大。在实际工况下,为了减小化学侵蚀的危害,应尽量使用对混凝土的伤害较为柔和的 KCl 型融雪剂;不要在预计会使用融雪剂的混凝土中使用碱性骨料,以避免碱-骨料反应的发生;在混凝土拌制过程中可以添加阻锈剂,以延缓氯离子对钢筋的锈蚀;在拌制混凝土后要加强振捣,可以降低混凝土的孔隙率,特别是有害孔的数量,不仅能延缓氯离子在混凝土中的扩散,还能降低碳化反应的速率。

## 1.2 物理破坏

氯盐类融雪剂对混凝土的物理破坏主要分为结晶破坏以及剥蚀破坏<sup>[47-48]</sup>。结晶破坏是指过饱和的盐在溶液中结晶析出,在晶体生长过程中产生很大的结晶压,这种结晶具有双重效应<sup>[49]</sup>,短期可以填充混凝土的孔隙结构,提升致密性,但长期则会破坏混凝土的孔隙结构,降低混凝土的抗侵蚀性能。剥蚀破坏是指在融雪剂与冻融循环的耦合作用下,盐溶液会增大混凝土的饱水度,使渗透压增大,当其超出混凝土的抗拉强度时,混凝土表面甚至内部会发生剥蚀破坏,严重降低混凝土基体的强度。

周志云等<sup>[50]</sup>发现质量分数为 3%~5% 的氯离子对混凝土的剥蚀破坏最明显,而氯离子质量分数  $\geq 5\%$  时,由于固态盐溶液发生软化,并不会引起混凝土的剥蚀破坏,因此,除冰时应严格控制氯离子的含量,防止剥蚀破坏的发生。Xu 等<sup>[51]</sup>对硅烷改性后的混凝土进行了多次盐冻循环后发现,硅烷改性

的混凝土的质量损失率比未经处理的混凝土降低了 50% 以上,因此,硅烷可有效防止混凝土表面发生剥蚀。

氯盐类融雪剂对混凝土的侵蚀机制非常复杂,在化学层面上,碱(土)金属离子与氯离子同时侵蚀混凝土,加快了混凝土结构的劣化;在物理层面上,融雪剂的结晶与混凝土剥蚀导致了混凝土强度的损失,因此,有必要采取措施对混凝土进行防护。

## 2 抗氯离子侵蚀性能的提升方法

### 2.1 提高致密性

在混凝土中水泥足够的前提下,混凝土的致密性与离子扩散系数呈正相关<sup>[52]</sup>且水灰比较低的混凝土内部结构通常更为致密,因此,要提高混凝土的致密性,严格控制混凝土水灰比十分关键<sup>[53]</sup>。

当下常用的提升致密性的方法是在混凝土拌制过程中添加外加剂。混凝土外加剂包括化学添加剂与矿物外加剂 2 种。常见的化学外加剂包括减水剂、早强剂、膨胀剂与防水剂等,其中,减水剂可在保持混凝土流动性的前提下减少用水量,从而降低混凝土的孔隙率,提升混凝土的致密性;早强剂可以帮助水泥在低温状态下快速完成水化过程,使混凝土快速凝结硬化,促进钙矾石的生成以提升致密性;常见的膨胀剂有 CaO 型、MgO 型等<sup>[54-55]</sup>,膨胀剂可以增加钙矾石的生成量,提升混凝土的致密性,同时降低混凝土的收缩并预防开裂;由于混凝土的多孔性,为了防止周边环境中的有害物质进入混凝土内部使其发生劣化,常使用防水剂来改善混凝土孔隙结构,以降低混凝土的渗透性,提高致密性。矿物外加剂包括各种辅助胶凝材料(supplementary cementitious material, SCM),如粉煤灰、矿渣粉、硅灰等<sup>[56]</sup>,又称活性矿物掺合料。通常 SCM 具有较小的粒度,不仅可以堵塞混凝土的孔隙,降低孔隙率以起到充填效应<sup>[57]</sup>,还可以提升胶凝材料的活性,促进水化产物的生成,提高致密性<sup>[58]</sup>。多种 SCM 组成的复合胶凝材料可以弥补混凝土的各类结构缺陷和施工性能<sup>[59]</sup>,另外,SCM 还可有效减少水泥的添加量,节省成本<sup>[60]</sup>。

Huang 等<sup>[61]</sup>向混凝土拌合物中添加聚羧酸系高效减水剂,对混凝土进行了氯离子快速迁移试验以及热重分析测试,结果表明,相比于传统的萘系减水剂,聚羧酸系高效减水剂产生的 C-S-H 凝胶数量更多,抗氯离子侵蚀能力更强,微观结构更为致密。Ren 等<sup>[62]</sup>使用甲酸钙和甲基丙烯酸作为双组分早强剂,探究了其对混凝土水化的影响,结果表明,其效果强于单组分早强剂,并且混凝土的硬化时间更短,水化产物钙矾石生成量更多,微观结构更为致密。Feng 等<sup>[63]</sup>研制了一种低成本的水性硬脂酸乳液防水剂,并探究了其对水泥试件的抗氯离子侵蚀性能的提升作用,结果表明,这种防水剂可以促进水泥的水化,经过改性的水泥试件吸水率相比未经改性的试件降低 86.06%,抗氯离子侵蚀性能显著提高。

Tahwia 等<sup>[64]</sup>发现粉煤灰对混凝土的抗氯离子渗透性能有很大影响,当用质量分数为 30% 的粉煤灰代替水泥时,混凝土的抗氯离子渗透性能提高了 8%,然而,当粉煤灰的质量分数进一步增加到 50% 时,混凝土的抗氯离子渗透性能则会略微降低。Zhu 等<sup>[65]</sup>的研究表明粉煤灰可以延缓约 40% 的钢筋侵蚀时间,同时高掺量的粉煤灰还可以大大减弱氯离子对混凝土的侵蚀作用。Sun 等<sup>[66]</sup>研究了粉煤灰对混凝土拌合物性能的影响,发现添加粉煤灰的混凝土早期 C-S-H 凝胶的生成量较小,但随着养护时间的延长,C-S-H 凝胶的数量增加,致密性更好,后期强度明显升高,结合氯离子的能力更强。Liu 等<sup>[67]</sup>认为向混凝土中添加适量硅灰或矿渣粉可以提升混凝土的致密性,从而减小氯离子扩散系数,研究证明硅灰掺加的质量分数小于 10% 时,氯离子扩散系数随硅灰掺量的增大而减小。Omran 等<sup>[68]</sup>的研究表明,玻璃粉在参与水化反应时,可以促进  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  向 C-S-H 凝胶转化,从而提升混凝土的致密性,减小混凝土的氯离子扩散系数;用质量分数为 20% 玻璃粉替掺入普通硅酸盐水泥(ordinary portland cement, OPC)拌制而成的混凝土的抗氯离子渗透能力约为未掺加玻璃粉的 2.84 倍。Noaman 等<sup>[69]</sup>研究了单掺不同质量分数的稻壳灰对普通硅酸盐水泥混凝土抗侵蚀性的影响,结果表明,掺入质量分数为 15%~25% 稻壳灰掺量的混凝土致密性大幅提高,且抗硫酸盐和氯盐侵蚀能力有明显提升。Wang 等<sup>[70]</sup>研究了粉煤灰与硅灰双掺对混凝土的抗硫酸盐侵蚀的能力的影响,发现双掺的效果明显优于单掺,且在质量分数为 25% 的粉煤灰和质量分数为 5%~8% 的硅灰掺量时的显著提高了混凝土的致密性与冻融循

环下对硫酸盐侵蚀的抵抗能力。Limbachiy 等<sup>[71]</sup>探究了矿渣粉与硅灰双掺对 OPC 混凝土致密性的影响,结果表明,当 OPC、矿渣粉、硅灰的质量比为 60:25:15 时,混凝土的微观结构更加致密。

综上所述,在合理掺量范围内的外加剂可提高混凝土致密性,进而提升了混凝土的抗侵蚀性能;对于矿物外加剂来说,复掺较单掺更有优势。

## 2.2 超疏水改性

氯离子侵蚀混凝土的前提是必须有水存在,常见的超疏水改性方式为对混凝土涂覆超疏水表面涂层以及对混凝土进行整体式超疏水改性。

向混凝土表面涂一层厚度小于 1 cm 的超疏水材料,可以形成一种疏水表面,增大混凝土表面与液体的接触角,可以降低氯盐溶液进入混凝土的概率。有研究表明,超疏水表面还可延长冻结时间,降低冰的黏结强度<sup>[72-73]</sup>。当前常见的表面涂层材料有无机和有机 2 类,无机材料涂层主要有石材保护剂、纳米  $\text{SiO}_2$  等,价格低廉。有机材料涂层有环氧树脂、聚氨酯等,价格高昂。有机涂层性能较好,但所有涂层材料都会随着环境侵蚀而脱落。研究人员发现将有机涂层与无机涂层混合使用是一种优秀的解决手段。Zhao 等<sup>[74]</sup>使用喷涂法将稀释后的氟树脂作为黏结层涂于混凝土表面,用改性的纳米  $\text{SiO}_2$  制备超疏水涂层,发现此方法处理后的超疏水涂层相较于单一的无机或有机涂层具有更好的耐久性。Zhang 等<sup>[75]</sup>将纳米  $\text{SiO}_2$  涂覆到硅灰改性的水泥拌合的混凝土表面作为超疏水涂层,结果表明,纳米  $\text{SiO}_2$  与硅灰的协同作用不仅可以阻碍氯离子渗透进混凝土内部,还可以消耗大量的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,并形成 C-S-H 凝胶,使混凝土内部更加致密。Zhong 等<sup>[76]</sup>将单宁酸和  $\text{Fe}^{3+}$  以质量比为 8:3 的比例混合并通过多步沉积的方式涂覆在混凝土表面,测试表明,可以达到与环氧树脂涂层等同的抗氯离子效果,成本低廉(约为 0.82 美元/ $\text{m}^2$ )且涂层厚度减小至 1.8  $\mu\text{m}$ 。孙健翔等<sup>[77]</sup>使用氟硅酸镁溶液与有机硅底漆按照质量比为 4:1 的比例配制的含氟混凝土表面增强剂,涂刷到混凝土表面,可以促进面层水化产物的生成,使孔隙率减小,微观结构更加致密从而有效减少水分的渗入,还可以提高混凝土的力学性能,试验证明,在多次涂刷后可以提高表面增强剂在混凝土表面的渗透深度,对混凝土性能的提升更为明显。

对混凝土进行整体式超疏水改性,可以获得比超疏水涂层更久的疏水能力。原理是增大混凝土内部孔隙与液体的接触角与滑动角,使液体滑移到混凝土底部并渗透出去<sup>[78]</sup>。通常采用具有较小的表面能的硅烷类或硬脂酸类疏水剂<sup>[79-81]</sup>作为整体式超疏水改性的材料,均具有较强的抗氯离子侵蚀性能和自清洁能力,可有效保护混凝土中的钢筋。硅烷类疏水剂成本较高,硅烷水解后产生的活性基团会立即产生疏水效果,导致混凝土坍落度上升,同时还会对水泥基材料的水化起到延迟作用,使硅烷改性后的混凝土力学性能降低<sup>[82]</sup>;硬脂酸类疏水剂比硅烷类疏水剂成本低,主要是通过其自身的羧基去取代混凝土拌合物中的羟基使混凝土表面能降低,以获得疏水能力,有效减小了混凝土的吸水率。硬脂酸类疏水剂作用较慢,对混凝土拌合物的坍落度影响不大,但仍会对混凝土的抗压强度造成不利影响<sup>[83]</sup>,原因是其减弱混凝土骨料与胶凝材料间的结合力<sup>[84]</sup>。Ren 等<sup>[85]</sup>将辛基三乙氧基硅烷和甲基硅树脂与混凝土拌合物混合,成型后用尼龙网覆盖,再盖上一层塑料薄膜养护 28 d。测试表明,混凝土的抗氯离子侵蚀性能和憎水性明显提升,掺有超疏水材料的混凝土内部钢筋未发现锈蚀痕迹而普通混凝土内部的钢筋已锈迹斑斑。这项研究表明,整体式超疏水改性可有效保护混凝土内部钢筋免受氯离子的侵蚀。Cai 等<sup>[86]</sup>探究了主要成分为纳米  $\text{SiO}_2$  的疏水剂对混凝土的氯离子扩散能力、吸水率和钢筋侵蚀速率的影响,得出添加纳米疏水剂的混凝土的氯离子扩散能力和吸水率相比未添加纳米疏水剂的混凝土明显减弱,钢筋侵蚀速度也大大降低。

综上,对混凝土进行超疏水改性是有效的抗氯离子侵蚀手段,在应用时将涂覆超疏水涂层与整体式超疏水改性相结合,可以获得更好的超疏水效果。

## 2.3 优化胶凝材料

优化胶凝材料是提升混凝土抗氯离子侵蚀性能的重要一环,其目的主要是增加混凝土中水泥水化过程中生成的水化产物的数量,提升混凝土的氯离子结合能力。在大部分工程中,OPC 因成本低、抗冻性优良被广泛使用,但其强度低,抗氯离子侵蚀能力弱,在不添加其他胶凝材料或外加剂的情况下难以保持良好的耐久性。近年来, $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥(sulphoaluminate cement, SAC)和复

合水泥等因具有出色的抗氯离子侵蚀性能而被广泛应用于海工等特殊项目中<sup>[87-90]</sup>。同时,层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)、阴离子交换树脂等在水泥基材料中得到应用,提升了混凝土对氯离子的吸附能力<sup>[91-92]</sup>。SCM中富含铝相,有助于结合氯离子形成Fs;不同的SCM如粉煤灰、矿渣粉等富含 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,硅灰、玻璃粉等富含 $\text{SiO}_2$ ,可分别提高混凝土胶凝体系中的钙与铝的质量比值(C/A)和钙与硅的质量比值(C/S)。研究表明,胶凝体系中高C/S有助于C-S-H凝胶的生成,高C/A则有助于AFm相的生成,进而提升混凝土的氯离子结合能力<sup>[93-95]</sup>。Muhyaddin等<sup>[96]</sup>使用硼活化高贝利特水泥作为混凝土的胶凝材料,结果表明,硼活化高贝利特水泥混凝土的抗氯离子侵蚀性能相比OPC混凝土由28 d显著提升至90 d。有研究表明,延长养护周期可以明显提升混凝土的抗氯离子侵蚀能力<sup>[97]</sup>。Zhao等<sup>[98]</sup>对比了SAC混凝土和OPC混凝土的养护时间对氯离子扩散系数的影响,试验表明,2种混凝土的氯离子扩散系数均能在28 d时达到稳定水平,但养护早期的SAC混凝土氯离子扩散系数减小最快;在冻融循环过程中SAC混凝土的氯离子渗透深度的变化率最大,经冻融循环后SAC混凝土的氯离子扩散系数仅为OPC的25%,抗氯离子侵蚀能力比OPC混凝土更优秀,原因一方面在于SAC的水化产物AFm相的含量高于OPC,对氯离子的固化能力更强;另外,SAC具有一定的微膨胀特性,水化产物中钙矾石含量较高,可以堵塞部分氯离子传输通道,同时提高了混凝土的致密性,因此,可通过增加胶凝材料中SAC的比例来增强混凝土抗氯离子侵蚀的能力。Yang等<sup>[99]</sup>将基于成分为 $\text{CaFe-NO}_3$ 和 $\text{CaFeAl-NO}_3$ 的2种LDHs与强碱性的阴离子交换树脂分别掺入抗硫酸盐的硅酸盐水泥中与含有氯离子的海砂拌制砂浆并测定了游离氯离子含量,结果表明3种材料的最佳质量分数掺量均在0.2%~0.6%内,水泥砂浆内的氯离子含量显著降低,证明3种材料具有良好的氯离子吸附能力;对硬化浆体进行SEM分析表明,3种材料还可以促进水泥水化生成更多的C-S-H凝胶和钙矾石,浆体致密性得到提升。Zhang等<sup>[100]</sup>用超细矿渣粉拌制超细OPC混凝土拌合物,结果表明,掺入质量分数为40%矿渣粉的混凝土的氯离子结合能力最佳,Fs生成量同比增加了24%,且非水溶性氯化物结合量同比增加了266%。Florea等<sup>[101]</sup>研究发现碱激发矿渣OPC具有较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量,可以水化产生大量C-A-S-H凝胶,不仅可以提升混凝土的致密性,还可以起到吸附氯离子的作用,测试表明C-A-S-H凝胶可以吸附2/3的氯离子,而其余的氯离子被其他相固化。Zhang等<sup>[102]</sup>使用不同比例的矿渣与粉煤灰混合的碱激发水泥(alkali activated cement, AAC)作为混凝土的胶凝材料,发现其氯离子结合能力比OPC混凝土更高,原因在于AAC水化时除了生成C-S-H凝胶等物理吸附氯离子的水化产物以外,还生成C-A-S-H凝胶或N-A-S-H凝胶,C-A-S-H凝胶主要在矿渣粉含量高时生成,N-A-S-H凝胶则在粉煤灰含量高时生成,两者都具有较强的氯离子吸附能力。C-A-S-H凝胶结合氯离子的原理与AFm相类似,其可以与氯离子结合生成Fs;N-A-S-H凝胶结合氯离子的原理则与C-S-H凝胶相似,直接物理吸附氯离子。Lee等<sup>[103]</sup>发现N-A-S-H凝胶拥有更大的表面积,氯离子吸附能力要强于C-A-S-H凝胶,但是当发生碳化反应时,pH值的降低会引起Fs与凝胶相的分解,导致氯离子被重新释放出来。

上述3种方法对防止混凝土受到氯离子侵蚀均有明显的抑制作用,在经济允许的前提下,将它们组合使用并改善施工工艺如养护时间等,从而达到最优的防护效果。

### 3 结论与展望

本文中对国内外众多混凝土抗氯离子侵蚀相关文献进行了调研分析,总结了氯盐类融雪剂对混凝土的冻融损伤机制和混凝土抗氯离子侵蚀性能的提升方法,得出了以下结论。

1) 在实际条件下,氯盐类融雪剂对混凝土的损伤机制往往是物理与化学耦合作用的结果,虽然氯盐类融雪剂可以解决一时的交通安全问题,却容易对混凝土的表面与内部结构造成永久性损伤。

2) 混凝土抗氯盐类融雪剂侵蚀的解决方案已较为成熟。解决氯离子侵蚀问题的关键是保持混凝土的低水灰比,进而提升混凝土的致密性并抑制水分的传输;混凝土外加剂的掺量要控制在合理的范围内,并尽量使用多种外加剂拌制混凝土;混凝土涂覆超疏水涂层是极容易失效的防护方法,应同时对混凝土进行整体式超疏水改性;混凝土基体本身要选择合适的胶凝材料并改善施工工艺。

3) 氯盐类融雪剂性价比极高,预计在未来很长一段时间内不会被淘汰,仍会是道路除冰的主流选

择;考虑到碱(土)金属离子对混凝土的侵蚀,尽量使用伤害较低的 KCl 型融雪剂。当下的研究方向应该以研发抗氯离子侵蚀的混凝土品种与降低融雪剂的成本为主,不仅要提升混凝土设施的服役寿命,也要减轻每年因融雪剂的大量使用而带来的经济压力。

#### 参考文献(References):

- [1]WU Z J, CUI W J, FAN L F, et al. Mesomechanism of the dynamic tensile fracture and fragmentation behaviour of concrete with heterogeneous mesostructure[J]. Construction and Building Materials, 2019, 217: 573–591.
- [2]KE G J, ZHANG J, LIU Y Z, et al. Pore characteristics of calcium sulfoaluminate cement paste with impact of supplementary cementitious materials and water to binder ratio[J]. Powder Technology, 2021, 387: 146–155.
- [3]DOLL B, OZER H, RIVERA-PEREZ J, et al. Damage zone development in heterogeneous asphalt concrete[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2017, 182: 356–371.
- [4]HARIRI-ARDEBILI M A. Uncertainty quantification of heterogeneous mass concrete in macro-scale[J]. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 2020, 137: 106137.
- [5]RON J, MILLWARD A A, ZWIAZEK J J, et al. Winter climate variability, de-icing salt and streetside tree vitality[J]. Frontiers in Ecology and Evolution, 2022, 10: 749168.
- [6]THOMAS S, DAVID C, CIDREIRA K G. Influence of the type of the de-icing salt on its diffusion properties in cementitious materials at different temperatures[J]. Cement and Concrete Composites, 2022, 128: 104439.
- [7]MORILLON V, DEBEAUFORT F, JOSE J, et al. Water vapour pressure above saturated salt solutions at low temperatures[J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 155(2): 297–309.
- [8]NATH S, BOREYKO J B. On localized vapor pressure gradients governing condensation and frost phenomena[J]. Langmuir, 2016, 32(33): 8350–8065.
- [9]ORDÓÑEZ-BARONA C, SABETSKI V, MILLWARD A A, et al. De-icing salt contamination reduces urban tree performance in structural soil cells[J]. Environmental Pollution, 2018, 234: 562–571.
- [10]TAO S C, YAO J L, CHEN C Y, et al. The impact of expressway snowmelt agent usage on the environment in an extreme freezing snow and sleet condition[J]. Earth and Environmental Science, 2018, 191: 012073.
- [11]WANG D, ZHU Q, SU Y, et al. Preparation of MgAlFe-LDHs as a deicer corrosion inhibitor to reduce corrosion of chloride ions in deicing salts[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 164–174.
- [12]MILLER J R, LALAMA M J, KUSNIC R L, et al. On the nature of calcium magnesium acetate road deicer[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 270: 1–10.
- [13]MA H, YU H, LI C, et al. Freeze-thaw damage to high-performance concrete with synthetic fibre and fly ash due to ethylene glycol deicer[J]. Construction and Building Materials, 2018, 187: 197–204.
- [14]THORÉN A K, LEGRAND C, HERRMANN J. Transport and transformation of de-icing urea from airport runways in a constructed wetland system[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(5): 283–290.
- [15]JUSTIN D D, LEEANN R. Evaluation of activated sludge for biodegradation of propylene glycol as an aircraft deicing fluid[J]. Water Environment Research, 2014, 86(4): 366–371.
- [16]DIONYSIOU D, TSANOU M, BOTSARIS G. Extractive crystallization for the production of calcium acetate and magnesium acetate from carbonate sources[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 4192–4202.
- [17]TERRY L G, CONAWAY K, REBAR J, et al. Alternative deicers for winter road maintenance: a review[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2020, 231(8): 394.
- [18]FAN H Y, TARUN P K, CHEN V C P, et al. Data-driven optimization for dallas fort worth international airport deicing activities[J]. Annals of Operations Research, 2018, 263: 361–384.
- [19]YAN Q, FAN Q, LIU C, et al. Study on preparation and thermal properties of mixed chloride salts[J]. Thermochimica Acta, 2020, 690: 178689.
- [20]ZHAO G, LI J, SHAO W. Effect of mixed chlorides on the degradation and sulfate diffusion of cast-in-situ concrete due to sulfate attack[J]. Construction and Building Materials, 2018, 181: 49–58.
- [21]XIONG R, CHU C, QIAO N, et al. Performance evaluation of asphalt mixture exposed to dynamic water and chlorine salt erosion[J]. Construction and Building Materials, 2019, 201: 121–126.
- [22]杨全兵. 盐及融雪剂种类对混凝土剥蚀破坏影响的研究[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(4): 464–467.

- YANG Q B. Effects of salt and snow-thawing agent types on salt-scaling damage of concrete [J]. Journal of Building Materials, 2006, 9(4): 464-467.
- [23] GILLOTT J E. Alkali-aggregate reactions in concrete [J]. Engineering Geology, 1975, 9(4): 303-326.
- [24] MEI K, HE Z M, YI B, et al. Study on electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion under the action of carbonation and chloride [J]. Case Studies in Construction Materials, 2022, 17: e01351.
- [25] ZHOU J G, WANG G H, XU J. Experimental evaluation of the concrete damage and pore characteristics under salt-freezing cycles [J]. Materials, 2022, 15(13): 4454.
- [26] YANG G H, JIANG L H, ZHI F F, et al. Effect of cation type on corrosion of reinforced steel treated by DNA corrosion inhibitor in simulated concrete pore solution [J]. Magazine of Concrete Research, 2022, 75(6): 1-27.
- [27] 郭利民. 受污染河水中碱金属离子对混凝土的影响 [J]. 水利建设与管理, 2019, 39(6): 17-20.
- GUO L M. Influence of alkali metal ions on concrete in polluted river water [J]. Water Conservancy Construction and Management, 2019, 39(6): 17-20.
- [28] LIU H Q, JIANG L H. Influence of hydrostatic pressure and cationic type on the diffusion behavior of chloride in concrete [J]. Materials, 2021, 14(11): 2851.
- [29] GUO B B, QIAO G F, HAN P, et al. Effect of natural carbonation on chloride binding behaviours in OPC paste investigated by a thermodynamic model [J]. Journal of Building Engineering, 2022, 49: 104021.
- [30] HONORIO T, CARASEK H, CASCUDO O. Friedel's salt: temperature dependence of thermoelastic properties [J]. Cement and Concrete Research, 2022, 160: 106904.
- [31] GHAZY A, BASSUONI M T. Resistance of concrete to different exposures with chloride-based salts [J]. Cement and Concrete Research, 2017, 101: 144-158.
- [32] 王有振. 盐类融雪剂对混凝土路面危害分析 [J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2014, 28(4): 71-74.
- WANG Y Z. The analysis of chloride deicing salts' hazard on concrete pavement [J]. Journal of Qilu University of Technology (Natural Science Edition), 2014, 28(4): 71-74.
- [33] 岳青滢, 丁宁, 王石付. 离子类型对混凝土固化氯离子能力的影响机理 [J]. 混凝土, 2014(1): 12-16.
- YUE Q Y, DING N, WANG S F, et al. Effect of cationic types on concrete resistance to chloride ingress [J]. Concrete, 2014(1): 12-16.
- [34] COLLEPARDI M, MARCIALIS A, TURRIZIANI R. The kinetics of penetration of chloride ions into the concrete [J]. IL Cemento, 1970, 67: 157-164.
- [35] SHI Z G, BARBARA L. The role of calcium on the formation of alkali-silica reaction products [J]. Cement and Concrete Research, 2019, 126: 105898.
- [36] POURJAFAR S V, MOGHADDAM A M, POURJAFAR S S, et al. Investigating the effect of cationic emulsified bitumen as an admixture of roller-compacted concrete pavement on the progress of alkali-silica reaction [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2021, 250: 107759.
- [37] YAO L, REN L X, GONG G L. Time-fractional model of chloride diffusion in concrete: analysis using meshless method [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020: 4171689.
- [38] YU L, XU F. Bilateral chloride diffusion model of nanocomposite concrete in marine engineering [J]. Construction and Building Materials, 2020, 263: 120634.
- [39] YUAN C F, NIU D T. Chloride ion diffusion model of the concrete under multiple factors [J]. Materials Science Forum, 2016, 866: 43-48.
- [40] JIANG W Q, SHEN X H, XIA J, et al. A numerical study on chloride diffusion in freeze-thaw affected concrete [J]. Construction and Building Materials, 2018, 179: 553-565.
- [41] ZHANG Q Z, WANG F, LING Y F, et al. Investigation on numerical simulation of chloride transport in unsaturated concrete [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021: 7548071.
- [42] NĚME Ć K J, KRUIS J, KOUDELKA T, et al. Simulation of chloride migration in reinforced concrete [J]. Applied Mathematics and Computation, 2018, 319: 575-585.
- [43] MAHIMA S, MOORTHY P V P, BAHURUDEEN A, et al. Influence of chloride threshold value in service life prediction of reinforced concrete structures [J]. Sadhana: Academy Proceedings in Engineering Science, 2018, 43(7): 115.
- [44] ANDRADE C, PRIETO M, TANNER P, et al. Testing and modelling chloride penetration into concrete [J]. Construction



- and Building Materials ,2013 ,39: 9–18.
- [45]CAO C. 3D simulation of localized steel corrosion in chloride contaminated reinforced concrete [J]. Construction and Building Materials ,2014 ,72: 434–443.
- [46]XIE M J ,PATRICK D ,LI K F. Reactive transport modelling of concurrent chloride ingress and carbonation in concrete [J]. Materials and Structures ,2021 ,54( 5) : 177.
- [47]PIASTA W ,MARCZEWSKA J ,JAWORSKA M. Durability of air entrained cement mortars under combined sulphate and freeze–thaw attack [J]. Procedia Engineering ,2015 ,108: 127920.
- [48]THAULOW N ,SAHU S. Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization [J]. Materials Characterization ,2004 ,53( 2) : 123–127.
- [49]MEHTA P K. Durability of concrete—fifty years of progress? [C]//Proceedings of the 2nd Conference on Durability of Concrete: 1991. Montreal: Symposium Paper ,1991: 1–32.
- [50]周志云 ,史晓婉 ,李强 ,等. 除冰盐浓度对混凝土盐冻影响的研究 [J]. 水资源与水工程学报 ,2012 ,23( 5) : 102–105.
- ZHOU Z Y ,SHI X W ,LI Q ,et al. Reserch on the effect of concentration of de-icing salt on concrete salt-sacling [J]. Journal of Water Resources and Water Engineering ,2012 ,23( 5) : 102–105.
- [51]XU L ,LAI Y ,MA D ,et al. Effects of fiber and surface treatment on airport pavement concrete against freeze–thawing and salt freezing [J]. Materials ,2022 ,15: 7528.
- [52]LIU J ,ZHANG W Z ,LI Z L ,et al. Influence of deicing salt on the surface properties of concrete specimens after 20 years [J]. Construction and Building Materials ,2021 ,295: 123643.
- [53]KOVAC M ,SICAKOVA A. Changes of strength characteristics of pervious concrete due to variations in water to cement ratio [J]. Conference Series Earth and Environmental Science ,2017 ,92( 1) : 012029.
- [54]YANG G ,XU D S ,HU Z L ,et al. Tensile and compressive creep of UHSM with CaO-based expansive agent [J]. Construction and Building Materials ,2022 ,355: 129112.
- [55]CAO F ,YAN P. The influence of the hydration procedure of MgO expansive agent on the expansive behavior of shrinkage–compensating mortar [J]. Construction and Building Materials ,2019 ,202( 30) : 162–168.
- [56]KIRAN K V ,SREEHITHA J ,SREE U M ,et al. An investigative approach on the influence of mineral admixtures on internally cured concrete [J]. Earth and Environmental Science ,2022 ,982( 1) : 012021.
- [57]PACEWSKA B ,WILIŃSKA I. Usage of supplementary cementitious materials: advantages and limitations [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry ,2020 ,142( 1) ,371–393.
- [58]CHEN B ,CHEN J L ,CHEN X D ,et al. Experimental study on compressive strength and frost resistance of steam cured concrete with mineral admixtures [J]. Construction and Building Materials ,2022 ,325: 126725.
- [59]CAPPELLESO V G ,PETRY N S ,LONGHI M A ,et al. Reduction of concrete permeability using admixtures or surface treatments [J]. Journal of Building Pathology and Rehabilitation ,2022 ,7( 1) : 38.
- [60]SHAH H A ,YUAN Q ,PHOTWICHAI N. Use of materials to lower the cost of ultra-high-performance concrete: a review [J]. Construction and Building Materials ,2022 ,327: 127045.
- [61]HUANG H ,QIAN C ,ZHAO F ,et al. Improvement on microstructure of concrete by polycarboxylate superplasticizer ( PCE) and its influence on durability of concrete [J]. Construction and Building Materials ,2016 ,110: 293–299.
- [62]REN G ,TIAN Z ,WU J ,et al. Effects of combined accelerating admixtures on mechanical strength and microstructure of cement mortar [J]. Construction and Building Materials ,2021 ,304( 11) : 124642.
- [63]FENG Z ,WANG F ,XIE T ,et al. Integral hydrophobic concrete without using silane [J]. Construction and Building Materials ,2019 ,227: 116678.
- [64]TAHWIA A M ,ELGENDY G M ,AMIN M. Durability and microstructure of eco-efficient ultra-high-performance concrete [J]. Construction and Building Materials ,2021 ,303: 124491.
- [65]ZHU X J ,ZI G S ,CAO Z F ,et al. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete [J]. Construction and Building Materials ,2016 ,110: 369–380.
- [66]SUN J F ,SHEN X D ,TAN G ,et al. Compressive strength and hydration characteristics of high-volume fly ash concrete prepared from fly ash [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry ,2019 ,136( 2) : 565–580.
- [67]LIU J ,ZHANG W Z ,LI Z L ,et al. Influence of deicing salt on the surface properties of concrete specimens after 20 years

- [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 295: 123643.
- [68]OMRAN A, TAGNIT-HAMOU A. Performance of glass-powder concrete in field applications [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 109: 84–95.
- [69]NOAMAN A, KARIM R, ISLAM N, et al. Strength and durability parameters of brick aggregate concrete incorporating rice husk ash as a partial replacement of cement [J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2022: 8541276.
- [70]WANG D Z, ZHOU X M, MENG Y F, et al. Durability of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing–thawing and sulfate attack [J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 147: 398–406.
- [71]LIMBACHIYA V, GANJIAN E, CLAISSE P. Strength, durability and leaching properties of concrete paving blocks incorporating GGBS and SF [J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 113( 15): 273–279.
- [72]MEULER A J, SMITH D J, VARANASI K K, et al. Relationships between water wettability and ice adhesion [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2( 11): 3100–3110.
- [73]ZHANG Q L, HE M, CHEN J, et al. Anti-icing surfaces based on enhanced self-propelled jumping of condensed water microdroplets [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49( 40): 4516–4518.
- [74]ZHAO Y P, LIU Y, LIU Q, et al. Icephobicity studies of superhydrophobic coatings on concrete via spray method [J]. *Materials Letters*, 2018, 233: 263–266.
- [75]ZHANG B L, TAN H B, SHEN W G, et al. Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as surface protection material to enhance the impermeability [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2018, 92: 7–17.
- [76]ZHONG X, LIU Y, WANG Y Z, et al. TA/Fe( III) anti-chloride coating to protect concrete [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120922.
- [77]孙健翔, 黎鹏平, 范志宏, 等. 含氟混凝土表面增强剂对混凝土的微观结构及力学性能的影响 [J]. *建筑结构*, 2022, 52( 1): 1562–1565.
- SUN J X, LI P P, FAN Z H, et al. Effects of fluorine-containing surface agent on hydration, microstructure and mechanical properties of concrete [J]. *Building Structure*, 2022, 52( 1): 1562–1565.
- [78]XU P Y, COYLE T W, PERSHIN L, et al. From lotus effect to petal effect: tuning the water adhesion of non-wetting rare earth oxide coatings [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40( 4): 1692–1702.
- [79]胡康翔, 尹万云, 甘聪颖, 等. 具有超疏水柔性性能的灌浆料研究进展 [C]//中冶建筑研究总院有限公司. 工业建筑学术交流会议论文集: 2021 年卷. 北京, 2021: 906–912.
- HU K X, YIN W Y, GAN C Y, et al. Research progress of grouting material with super hydrophobic and flexibility performance [C]//Metallurgical Construction Research Institute Corporation of China. Proceedings of the Academic Exchange Conference on Industrial Buildings: 2021. Beijing: Industrial Construction, Beijing, China, 2021: 906–912.
- [80]MARYOTO A, GAN B S, HERMANTO N I S, et al. Infiltration of chloride ion in the self-compacting concrete with calcium stearate [J]. *Materials Science and Engineering*, 2019, 650: 012030.
- [81]WEI Q Y, LIU X W, ZHANG X L. Facile preparation of mechanically robust superhydrophobic concrete with self-cleaning property [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6: 015001.
- [82]ZHU Y G, KOU S C, POON C S, et al. Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2013, 35( 1): 32–38.
- [83]NASEROLESLAMI R, CHARI M N. The effects of calcium stearate on mechanical and durability aspects of self-consolidating concretes incorporating silica fume/natural zeolite [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 225, 284–400.
- [84]CHARI M N, NASEROLESLAMI R, SHEKARCHI M. The impact of calcium stearate on characteristics of concrete [J]. *Asian Journal of Civil Engineering*, 2019, 20( 7), 1007–1020.
- [85]REN S Z, CHEN Y, XU K, et al. Maintenance of superhydrophobic concrete for high compressive strength [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 56( 7): 4588–4598.
- [86]CAI J S, RAN Q P, MA Q, et al. Influence of a nano-hydrophobic admixture on concrete durability and steel corrosion [J]. *Materials*, 2022, 15( 19): 6842.
- [87]WANG Y, SHUI Z, GAO X, et al. Understanding the chloride binding and diffusion behaviors of marine concrete based on Portland limestone cement–alumina enriched pozzolans [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 198: 207–217.
- [88]CAI G C, ZHAO J. Application of sulphoaluminate cement to repair deteriorated concrete members in chloride ion rich environment: a basic experimental investigation of durability properties [J]. *Journal of Civil Engineering*, 2016, 20( 7):

2832–2841.

- [89]YUAN J , LI S , YAN J , et al. Constituent phases optimization of modified sulphoaluminate cement and its characteristic of  $\text{Cl}^-$  solidification and resistance to marine erosion [J]. Construction and Building Materials , 2021 , 311: 125320.
- [90]QU F L , LI W G , GUO Y P , et al. Chloride-binding capacity of cement-GGBFS-nanosilica composites under seawater chloride-rich environment [J]. Construction and Building Materials , 2022 , 342: 127890.
- [91]YANG P , XU Y , YIN N , et al. Preparation of uniform high dispersed Mg-Al-LDHs and its adsorption performance for chloride ions [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research , 2020 , 59( 22) : 10697–10704.
- [92]LEE Y S , LEE H S , JUNG D , et al. Chloride ion adsorption capacity of anion exchange resin in cement mortar [J]. Materials , 2018 , 11( 4) : 560.
- [93]MAO M J , AI Q Y , ZHANG D S , et al. Durability performance of concrete with fly ash as fine aggregate eroded by chloride salt [J]. Advances in Materials Science and Engineering , 2022: 6760385.
- [94]WANG Y Z , LIU C X , TAN Y , et al. Chloride binding capacity of green concrete mixed with fly ash or coal gangue in the marine environment [J]. Construction and Building Materials , 2020 , 242: 118006.
- [95]ZIBARA H , HOOTON R D , THOMAS M D A , et al. Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures [J]. Cement and Concrete Research , 2007 , 38( 3) : 422–426.
- [96]MUHYADDIN G F , ASAAD D S. Durability aspects of concretes made with boron-activated high belite cement ( HBC) [J]. Materials and Structures , 2022 , 55( 7) : 175.
- [97]CHEN X F , HE Y J , LU L N , et al. Effects of curing regimes on the chloride binding capacity of cementitious materials [J]. Construction and Building Materials , 2022 , 342: 127929.
- [98]ZHAO J , CAI G C , GAO D Y , et al. Influences of freeze-thaw cycle and curing time on chloride ion penetration resistance of sulphoaluminate cement concrete [J]. Construction and Building Materials , 2014 , 53: 305–311.
- [99]YANG L , XU J B , HUANG Y B , et al. Using layered double hydroxides and anion exchange resin to improve the mechanical properties and chloride binding capacity of cement mortars [J]. Construction and Building Materials , 2021 , 272: 122002.
- [100]ZHANG T S , TIAN W L , GUO Y Q , et al. The volumetric stability , chloride binding capacity and stability of the Portland cement-GBFS pastes: an approach from the viewpoint of hydration products [J]. Construction and Building Materials , 2019 , 205: 357–367.
- [101]FLOREA M V A , BROUWERS H J H. Modelling of chloride binding related to hydration products in slag-blended cements [J]. Construction and Building Materials , 2014 , 64: 421–430.
- [102]ZHANG J , SHI C J , ZHANG Z H. Chloride binding of alkali-activated slag/fly ash cements [J]. Construction and Building Materials , 2019 , 226: 21–31.
- [103]LEE N K , LEE H K. Influence of the slag content on the chloride and sulfuric acid resistances of alkali-activated fly ash/slag paste [J]. Cement and Concrete Composites , 2016 , 72: 168–179.

( 责任编辑: 武秀娟)