

文章编号:1007-9629(2025)01-0001-08

阳离子对 C-S-H 凝胶孔内氯离子扩散影响的分子模拟

李 冬, 桑文龙, 吴洁琼*, 金 浏

(北京工业大学 城市与工程安全减灾教育部重点实验室, 北京 100124)

摘要:基于分子动力学方法,探究了 4 种阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})对氯离子在水化硅酸钙(C-S-H)凝胶孔中扩散行为的影响机理.结果表明:C-S-H 对氯离子的吸附量与其对阳离子的吸附能力相关; Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可以促进氯离子的吸附,使 C-S-H 中的表面钙容易脱附进入溶液,延长氯离子和孔隙水的空间相关性,导致氯离子周围形成多层水合壳,降低其扩散能力;在被 C-S-H 层吸引的阳离子以及水分子的共同作用下,4 种溶液中 C-S-H 凝胶孔中的氯离子扩散系数大小依次为 $KCl > NaCl > CaCl_2 > MgCl_2$.

关键词:分子动力学;水化硅酸钙;氯离子扩散;阳离子;吸附能力

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.01.001

Molecular Simulation of Chloride Ion Diffusion Performance in C-S-H Pores under Influence of Different Cations

LI Dong, SANG Wenlong, WU Jieqiong*, JIN Liu

(Key Laboratory of Urban Security and Disaster Engineering of China Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Based on the molecular dynamics simulation, the effects of four cations(K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) on the diffusion behavior of chloride ions in the calcium silicate hydrate(C-S-H) pores were investigated. It is found that adsorption capacity of C-S-H for chloride ions is related to its adsorption capacity for cations. Ca^{2+} and Mg^{2+} can promote the adsorption of chloride ions, and the desorption of surface calcium in C-S-H can be easily facilitated into the solution, in which the spatial correlation between chloride ions and pore water is prolonged, resulting in the presence of multiple layers of hydration shells around chloride ions and the reduction of the diffusion ability. Under the combined actions of cations attracted by the C-S-H layer and water molecules, the ranking of diffusion coefficients of chloride ions in C-S-H pores in four solutions is $KCl > NaCl > CaCl_2 > MgCl_2$.

Key words: molecular dynamics; calcium silicate hydrate; chloride ion diffusion; cation; adsorption capacity

除冰环境中的钢筋混凝土结构在服役期间会受到氯盐侵蚀的作用^[1],周围腐蚀环境中的氯离子主要通过扩散进入混凝土内部^[2-4].氯离子扩散能力与混凝土自身特性和环境溶液的组成等因素有关^[5-6].已有研究中大多采用 NaCl 溶液来模拟沿海和除冰环境,但除了 NaCl 以外,除冰盐中还有其他类型的氯盐,如 KCl、 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ ^[7-8].关于阳离子类型对氯

离子在混凝土中扩散的影响,国内外学者已开展了大量研究^[9-11],结果发现: Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对水泥浆体中氯离子的扩散能力有显著影响,其中 Mg^{2+} 可以大幅降低氯离子的扩散能力^[12];溶液中阳离子类型不仅影响混凝土的抗压强度,还影响钢筋的钝化性能和氯离子结合能力^[13].然而,限于微宏观试验手段和测试精度,阳离子类型对混凝土中氯离子扩散能

收稿日期:2023-12-29;修订日期:2024-04-02

基金项目:北京市科技新星计划(20220484047);国家自然科学基金青年项目(52108106)

第一作者:李 冬(1988—),男,北京人,北京工业大学研究员,博士生导师,博士.E-mail:dong.li@bjut.edu.cn

通讯作者:吴洁琼(1993—),女,河北唐山人,北京工业大学校聘教授,博士生导师,博士.E-mail:jieqiong.wu@bjut.edu.cn

力在原子相互作用层面上的影响机理尚不明确。

分子动力学作为一种基于力场的纳观尺度模拟方法,可以辅助解释试验结果,并对从分子水平上理解结构的动力学性质方面起到补充作用^[14]。水化硅酸钙(C-S-H)作为水泥水化产物的主要组成部分,其凝胶孔中离子的扩散性质决定了混凝土的耐久性。已有文献基于分子动力学模拟研究发现,离子的存在可以在C-S-H凝胶孔中形成团簇,从而减缓溶液渗透^[15-16]。因此,基于分子动力学来研究阳离子类型对C-S-H凝胶孔中氯离子扩散特性的影响,对探究不同氯盐环境下混凝土的腐蚀机理具有重要意义。

本文采用分子动力学模拟,分析了除冰剂中4种典型的阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})对C-S-H凝胶孔中氯离子扩散能力的影响,揭示了离子在C-S-H凝胶孔中的吸附机理,为研究不同氯盐对混凝土的侵蚀机制提供了分子尺度的科学依据。

1 模拟方法

为研究4种阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})作用下C-S-H凝胶孔中氯离子扩散能力的区别,建立了3 nm孔径大小的C-S-H结构,在凝胶孔中分别充满KCl、NaCl、CaCl₂、MgCl₂溶液,并保证4种溶液中氯离子浓度相同,均为2 mol/L。使用分子动力学计算方法模拟了溶液在C-S-H凝胶孔中的扩散过程,通过分析离子的动力学特性,从纳观尺度解释了其在溶液中的扩散机理。

1.1 模型创建

采用硅链间距1.1 nm的托贝莫来石作为原始结构,在Materials Studio软件中进行建模计算。为了使结构细节更加贴近于C-S-H,参照文献^[17]对C-S-H进行建模。首先,将原始结构的斜晶胞通过坐标向量变换转为正交晶胞,通过扩胞得到晶格尺寸为 $x=2.232$ nm、 $y=2.217$ nm、 $z=2.277$ nm的结构,再删除全部层间水分子和羟基,得到的模型如图1(a)所示。接着,随机删除桥接位置的硅酸盐以匹配核磁共振得到的C-S-H钙硅比和硅酸盐产物结构(Q_n)分布。然后,通过巨正则蒙特卡罗方法模拟结构吸水至饱和。最后,在正则(NVT)系综下对结构进行0.10 ns的弛豫,使系统达到平衡状态,得到最终的C-S-H模型,如图1(b)所示。此时C-S-H模型的钙硅比为1.71, Q_n 分布中 Q_0 、 Q_1 、 Q_2 的占比分别为13%、67%、20%,密度为2.39 g/cm³,与前人的研究结果吻合良好^[18]。

本文中NaCl溶液的浓度设定为2.0 mol/L,其余氯盐溶液中氯离子浓度与之相同,具体离子比例见表1。尽管海水中的氯化钠含量(质量分数)约为

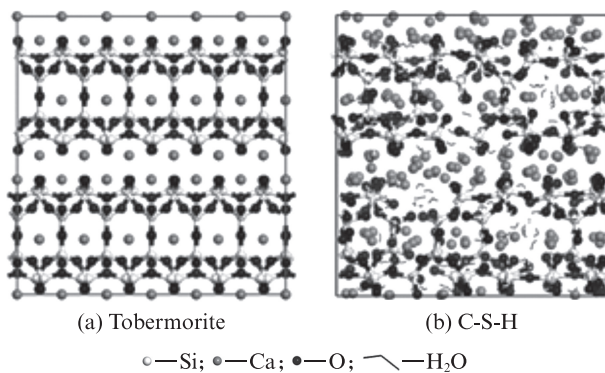


图1 模型建立

Fig. 1 Model establishment

表1 溶液粒子数量比

Table 1 Solution particle number ratio

Solution	Cation	Chloride ion	Water
NaCl	18	18	500
KCl	18	18	500
MgCl ₂	9	18	500
CaCl ₂	9	18	500

3.5% (对应浓度为0.64 mol/L)。但有研究^[19]表明,硬化后的硅酸盐水泥浆体对氯离子的固化作用随着氯盐溶液浓度的增加而增加,在0~2.0 mol/L的浓度范围内,水泥对氯离子的固化作用更符合Freundlich方程;而且在分子动力学模拟中,更高的离子浓度可以降低统计学误差,使结果更加准确。

为建立溶液扩散模型,保证C-S-H模型最易暴露的面与氯盐溶液接触,需要对已有的C-S-H分子模型进行如下处理:首先,将C-S-H晶胞沿 $[0,0,1]$ 方向切割,使层间水分子和钙离子暴露在表面,同时在 x 、 y 方向上保持周期性;然后,构建C-S-H凝胶/溶液/C-S-H凝胶孔扩散模型,2个C-S-H凝胶层之间距离为3 nm,见图2。

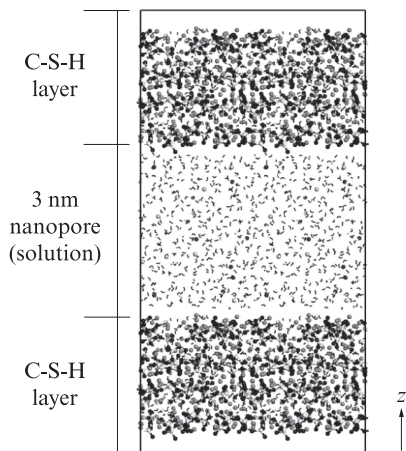


图2 C-S-H凝胶孔扩散模型

Fig. 2 C-S-H gel pore diffusion model

1.2 力场和模拟细节

本文采用ClayFF力场来描述粒子间的相互作用.该力场已被证明能够模拟水溶液、离子和水泥之间的相互作用,广泛应用于表征水和离子物质在层结构中的行为^[20].首先,对凝胶孔模型进行几何优化,得到能量最小的模型;然后,在298 K的温度下使用NVT系综对结构进行0.01 ns的动力学优化,以使系统达到平衡;最后,在NVT系综下进行0.09 ns的动力学模拟,时间步长为1 fs,每100步输出1次数据,用来研究扩散性质、动态特性、离子间作用特点等.

2 结果与讨论

2.1 离子强度分布

图3给出了4种溶液体系的离子强度(I)分布,以评估不同阳离子对氯离子扩散的影响.图中虚线表示C-S-H表面位置,横坐标代表垂直于凝胶孔方向

(图2中 z 方向)的距离,纵坐标代表离子强度的概率分布函数 $G(I)$.

由图3可见:相同氯盐溶液中氯离子和阳离子的强度峰位置相近,不同氯盐溶液中离子强度峰位置存在明显差异;钠离子和钾离子的强度曲线峰值主要出现在C-S-H表面,钙离子和镁离子在C-S-H表面和凝胶孔中均出现明显的峰值.一方面,在C-S-H凝胶孔界面的离子存在双电层效应^[21],即C-S-H表面呈负电性,可吸附溶液中的阳离子,形成第1层正电层,正电层再吸附溶液中的氯离子,形成第2层负电层.双电层效应使离子在C-S-H表面出现峰值.另一方面,由于二价阳离子(即钙离子和镁离子)的离子半径较大,且较高的带电量能产生更强的库仑力,从而提供更多的配位使溶液中的氯离子靠拢,在溶液中形成较大的离子团簇,从而降低离子的运动能力,因此二价阳离子在凝胶孔中也出现峰值.

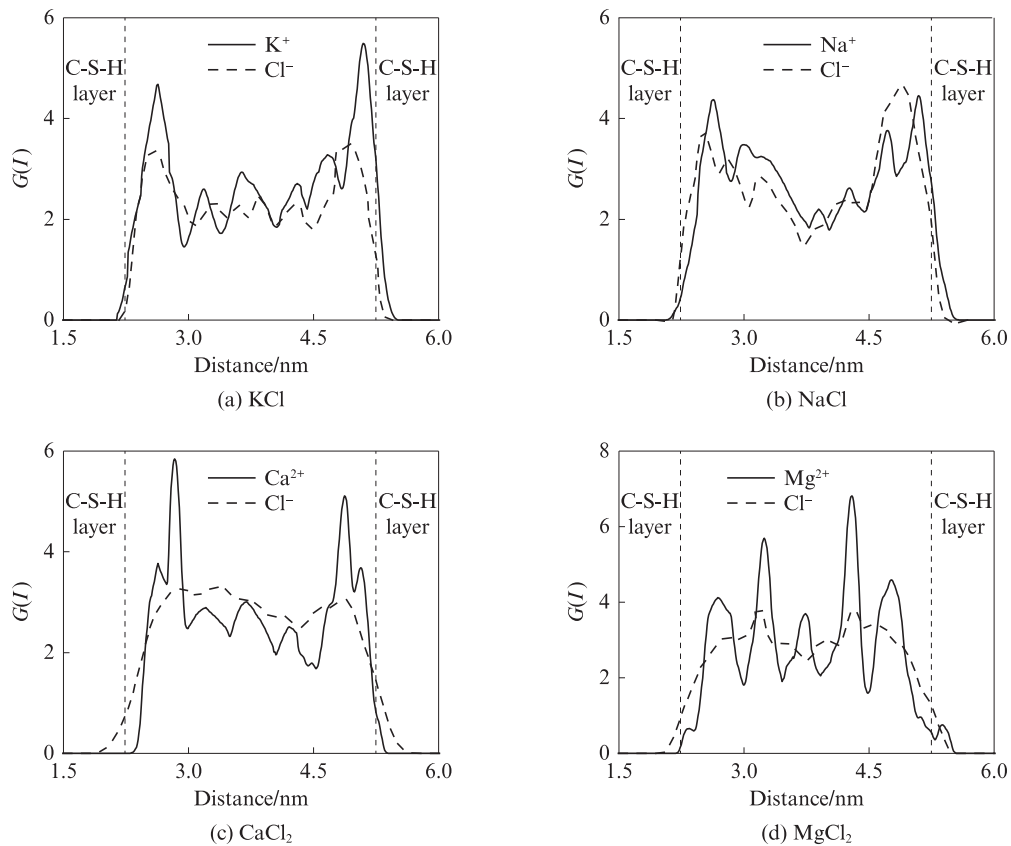


图3 离子强度分布

Fig.3 Ionic intensity distribution

图4给出了4种溶液模型C-S-H凝胶层中的表面钙离子(Ca_s^{2+})的强度分布.由图4可以看出,相较于氯化钾和氯化钠溶液,进入到氯化镁和氯化钙溶液中的 Ca_s^{2+} 更多.在氯化钾和氯化钠溶液中,钠离子和钾离子与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应速率较慢,表面钙向溶液

中扩散的趋势较弱,形成的钙矾石化合物较少, Ca_s^{2+} 能为氯离子提供的吸附点位有限.然而,镁离子和钙离子能够加速溶解表面的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,如式(1)和(2)所示.另外,镁离子还会吸附至硅链附近形成水化硅酸镁(M-S-H),导致C-S-H产生缺陷,从而加速腐蚀

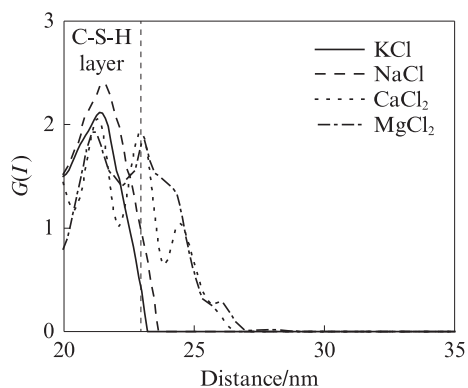
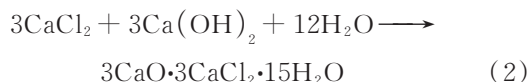
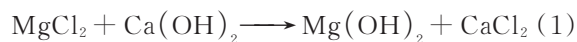


图4 表面钙离子强度分布

Fig.4 Ionic intensity distribution of Ca_s^{2+}

破坏.与此同时,脱离硅链的 Ca_s^{2+} 可以吸引溶液中的氯离子,从而在 C-S-H 表面附近形成 $\text{Ca}_s^{2+}-\text{Cl}^-$ 团簇,导致氯化镁和氯化钙溶液中部分氯离子与扩散至溶液中的 Ca_s^{2+} 形成水合结构而连接在 C-S-H 表面,增强了 C-S-H 的吸附能力.因此,在氯化镁和氯化钙溶液中,混凝土表面更易产生新的微裂纹,导致结构的

腐蚀破坏更加严重^[21-22].



综上,由于双电层效应,C-S-H对阳离子的吸附量影响着对氯离子的吸附能力.钾离子和钠离子主要被吸附在 C-S-H 表面;由于较高的电荷量,钙离子和镁离子不仅被吸附在 C-S-H 表面,还会在溶液中形成团簇,使 C-S-H 中更多的 Ca_s^{2+} 脱附进入溶液中,为氯离子提供了更多的吸附点位.

2.2 径向分布

图5给出了离子对的径向分布.以函数 $G(r)$ 表征溶液中阳离子及氯离子的微观结构和相互作用,其计算式见式(3).径向分布曲线峰值越大代表离子对相互作用强度越大,即离子对之间相互吸引的概率越大;峰位延伸越远,则离子对的空间相关性越强.

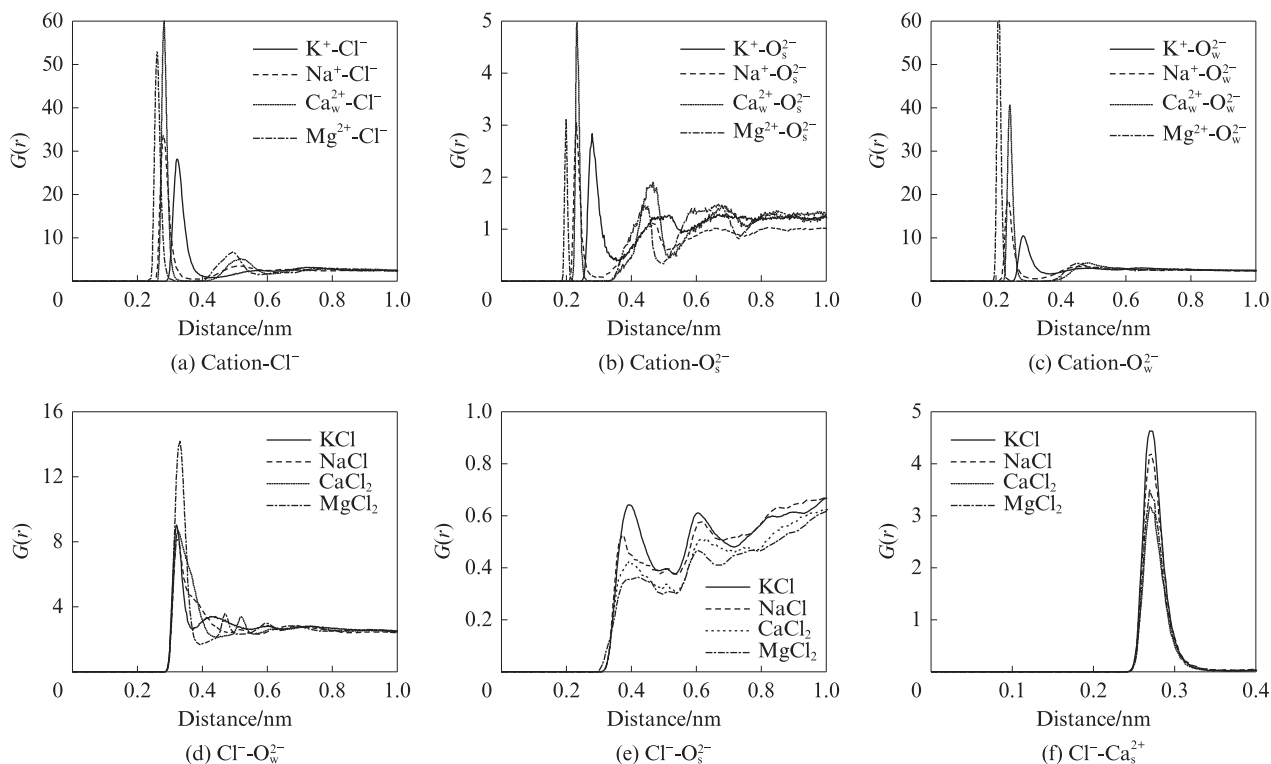


图5 离子对的径向分布

Fig.5 Radial distribution of ionic pairs

$$G(r) = \frac{dN}{4\pi\rho r^2 dr} \quad (3)$$

式中: r 为某离子与中心离子的距离; N 为 $(r, r+dr)$ 范围内包含的粒子数; ρ 为系统离子总数与体积的比值.

由图5(a)可见,在 C-S-H 凝胶孔中,阳离子(溶液中)和氯离子之间相互作用强度大小依次为:溶液

中的钙离子 $\text{Ca}_w^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,且离子对的峰位也有所不同. $\text{Ca}_w^{2+}-\text{Cl}^-$ 峰位位于 0.287 nm 和 0.525 nm 处,分别对应 $\text{Ca}_w^{2+}-\text{Cl}^-$ 离子对和 $\text{Ca}_w^{2+}-\text{O}_w^{2-}-\text{Cl}^-$ 水合结构,而且该峰值在 4 种离子对中最,其第 1 个尖锐的峰也证实了离子对的形成,因此 C-S-H 凝胶孔中钙离子对氯离子具有很强的吸引

作用,并且该作用能够得到良好延续。 $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ 峰位位于0.265 nm和0.495 nm处,分别对应 $\text{Mg}^{2+}\text{-Cl}^-$ 离子对和 $\text{Mg}^{2+}\text{-O}_w^{2-}\text{-Cl}^-$ 水合结构,镁离子与氯离子的空间相关性和相互作用弱于钙离子,但强于钠离子和钾离子,这是因为二价阳离子带有较多的正电荷,能够对氯离子产生更好的吸附效果,但镁离子的半径小于钙离子,因此其与氯离子的相互作用强度弱于钙离子。 $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ 峰位位于0.285 nm和0.515 nm处,分别对应 $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ 离子对和 $\text{Na}^+\text{-O}_w^{2-}\text{-Cl}^-$ 水合结构,与钾离子相比,钠离子对氯离子的吸附能力更强。 $\text{K}^+\text{-Cl}^-$ 只有1个明显峰位,位于0.328 nm处,说明钾离子和氯离子的主要吸引方式为离子对,并且空间相关性较差,吸附作用得不到延续,较低的峰值说明其对氯离子的吸附能力较弱。4种阳离子和氯离子相互作用强度顺序与文献[23]中电位滴定法试验测得的氯离子扩散能力大小顺序吻合良好。

由图5(b)可见,阳离子与硅链中的氧离子(O_s^{2-})之间相互作用强度大小依次为 $\text{Ca}_w^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$,且径向分布曲线出现了多个峰值,说明两者相互作用关系得到了良好的延续。溶液中二价阳离子与 O_s^{2-} 之间的相互作用强于一价阳离子,证明了较大的库仑力能促进C-S-H对阳离子的吸附,且镁离子更易在溶液中形成团簇,因此其与 O_s^{2-} 之间相互作用弱于钙离子。

由图5(c)可见,阳离子与水分子中的氧离子(O_w^{2-})之间的水合能力大小依次为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}_w^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。即相比于一价阳离子,二价阳离子更易形成复杂的水合结构,导致离子的运动能力下降。具体来说:镁离子与水分子之间的相互作用强度最大,且在0.210、0.460 nm两处有峰值,即镁离子在溶液中易与水分子形成二层水合结构;其次是钙离子,在0.250、0.480 nm两处有峰值;钠离子和钾离子的峰强度较弱,且没有明显的第2峰位,证明在其溶液中较难形成可降低C-S-H吸附能力的水合结构,因此在图3(a)、(b)中,钾离子和钠离子在远离C-S-H表面的凝胶孔中没有明显的离子强度峰值,只是由于吸附作用在C-S-H表面附近存在离子强度峰值。

由图5(d)可见:不同阳离子作用下氯离子与 O_w^{2-} 之间的相互作用关系不同;氯化钙和氯化镁溶液中出现了2个尖锐的峰,而氯化钾和氯化钠溶液中只有1个尖锐的峰。即二价阳离子可以使氯离子与水分子之间的相互作用距离明显延长,进而降低凝胶孔中氯离子的扩散能力。此外,在氯化镁溶液中出现了3个明显的峰,第1、2个峰表示距离中心阴离子最近的2个水合壳,其中0.340 nm处的峰强度远远高于其他

溶液中的第1个峰,说明氯离子与水分子之间有很强的相互作用,这意味着氯化镁溶液中的氯离子可以与邻近的水分子形成较大的水化结构,从而导致氯离子的扩散能力显著下降。

由图5(e)可见,硅链带负电导致 O_s^{2-} 与氯离子的相互作用强度普遍较低,各溶液中两者相互作用强度由强到弱依次为 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$ 。氯化镁溶液中两者相互作用最弱,主要是因为氯化镁溶液中氯离子与水分子有较强的相互作用,导致部分氯离子无法被 O_s^{2-} 吸引。

由图5(f)可见,各溶液中氯离子与C-S-H层的表面钙离子 Ca_s^{2+} 之间相互作用强度大小依次为 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2$,这与溶液中阳离子与氯离子的相互作用关系相反。因此以硅链-溶液阳离子-氯离子形式吸附的氯离子越多,通过表面钙吸附于C-S-H表面的氯离子越少。此外,图5(e)、(f)中离子对的峰位基本一致,但峰值有所不同,即在不同阳离子作用下,氯离子与C-S-H的相互作用强度有所改变,但空间相关性一致。

文献[24]通过试验测得的不同氯盐溶液中C-S-H吸附氯离子的能力依次为 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$ 。结合图5得出其主要原因为:(1)C-S-H与阳离子的空间相关性普遍较好,即凝胶层更易吸附溶液中的阳离子,阳离子又会通过库伦作用将氯离子吸附在凝胶表面附近,二价阳离子带有较多的正电荷,能够对氯离子产生更好的吸引效果;(2)C-S-H层与氯离子直接相互作用较弱,一部分氯离子通过脱附到溶液中的表面钙离子而被吸附在C-S-H附近,但脱附的表面钙离子数量有限,能为氯离子提供的吸附点位也有限;(3)氯化镁溶液中氯离子与孔隙水之间有较强的相互作用,导致其更容易在溶液中形成水合结构,降低了被C-S-H吸附的概率,钾离子与氯离子相互作用形式较为单一,空间相关性较差。

2.3 粒子扩散性质

均方位移 $M(t)$ 和扩散系数 D 是估计离子动态性质的参数,可分别由式(4)、(5)定义。 $M(t)$ 值越大,说明离子扩散速率越快,离子位置离原始位置越远。

$$M(t) = \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (4)$$

$$D = M(t)/6t \quad (5)$$

式中: $r_i(t)$ 表示离子 i 在 t 时刻的位置; $r_i(0)$ 表示离子 i 的原始位置。

2.3.1 均方位移

图6给出了4种溶液中阳离子与氯离子的均方位移曲线。由图6(a)可知,4种溶液中阳离子的扩散

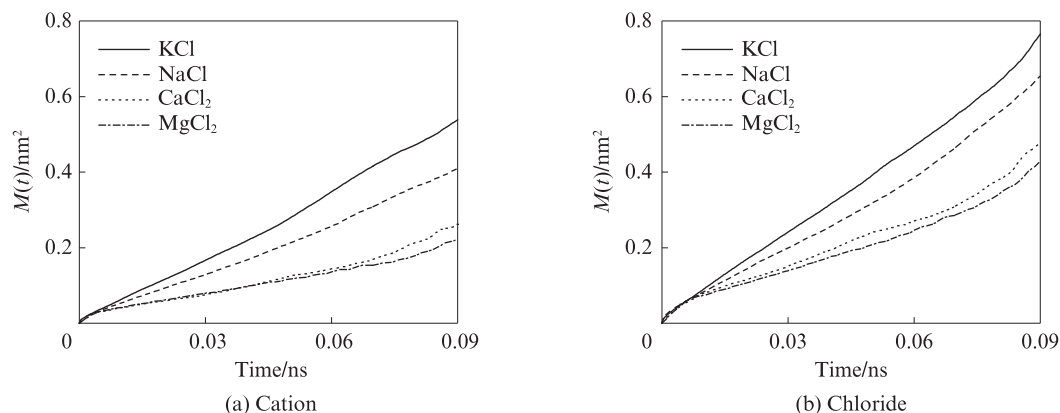


图6 离子均方位移曲线
Fig. 6 Mean square displacement curves of ions

速率依次为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, 与文献[24]中宏观试验测得的结果一致. 这与 O_s^{2-} 和阳离子之间的相互作用强度大小有关, 离子受到的作用力越强, 被吸附的概率越大, 扩散能力越差. 由图 6(b) 可见, 不同氯盐溶液中氯离子的扩散速率依次为: $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$, 且普遍高于阳离子, 与文献[25]中试验测得的表观氯离子扩散系数及自由氯离子含量随阳离子类型变化的顺序一致. C-S-H 表面带负电, 阳离子被强大的库仑力吸引, 并被限制在其表面附近, 同时阳离子又会吸引氯离子到凝胶表面, 但由于阳离子和氯离子之间没有形成稳定的链接, 因此氯离子的扩散能力高于阳离子. 溶液中氯离子的扩散能力与 C-S-H 吸附氯离子的能力有关, 即被 C-S-H 吸附的氯离子越多, 溶液中的自由氯离子越少, 扩散速率越慢. 如前所述, 各溶液中 C-S-H 吸附氯离子能力大小依次为 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$, 氯化镁溶液中的氯离子除了受到镁离子的库仑力外, 还容易与凝胶孔中的水分子相互吸引形成水合结构, 限制氯离子扩散, 因此尽管氯化钙溶液中 C-S-H 吸附氯离子能力大于氯化镁溶液, 即氯化钙溶液中自由氯离子含量小于氯化镁溶液, 但是氯化钙溶液中氯离子的扩散能力仍大于氯化镁溶液.

由图 6(a)、(b) 还可见: 在模拟开始阶段, 曲线斜率较大, 离子的扩散能力较高; 随着时间的推进, 曲线的斜率趋于稳定. 这说明开始阶段溶液中的离子更偏向于自由扩散, 被 C-S-H 表面吸附后, 离子的扩散能力降低, 但最终趋于平衡.

2.3.2 扩散系数

图 7 给出了各氯盐溶液中离子扩散系数. 由图 7 可见: 受限于模型尺度, 模拟得到的扩散系数相比于宏观试验偏小, 这是因为 3 nm C-S-H 凝胶孔为混凝土中纳米裂缝尺寸的一部分^[26]; 在溶液氯离子浓度

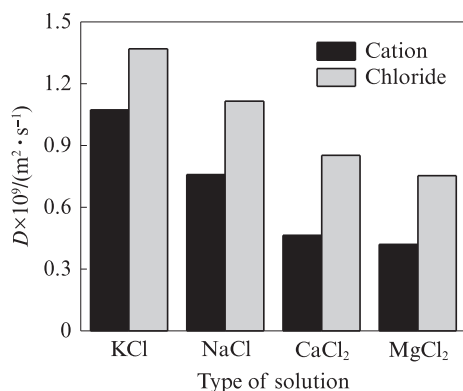


图7 各氯盐溶液中离子扩散系数
Fig. 7 Ionic diffusion coefficient in different chloride solutions

相同的 3 nm C-S-H 凝胶孔中, 氯化钾溶液中离子的扩散系数最高, 阳离子和氯离子扩散系数分别为 1.07×10^{-9} 、 $1.37 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; 在氯化钠、氯化钙溶液中离子的扩散能力依次降低; 氯化镁溶液中阳离子和氯离子扩散系数最低, 分别为 0.42×10^{-9} 、 $0.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. 因此氯离子的扩散能力与阳离子明显相关, 即阳离子影响了氯离子与其他离子之间的相互作用关系, 导致其扩散能力发生变化.

3 结论

(1) 在 C-S-H 凝胶孔中, 氯离子强度峰位分布与阳离子的分布特点相似. 钾离子和钠离子倾向于吸附在 C-S-H 层表面; 钙离子和镁离子不仅能吸附在 C-S-H 表面, 由于其较大的电荷密度, 还能在溶液中吸引附近离子形成更加复杂的团簇结构, 并导致部分表面钙离子从 C-S-H 结构中解离进入到溶液中, 从而为氯离子提供更多的潜在吸附位点, 引起 C-S-H 结构腐蚀破坏.

(2) C-S-H 凝胶孔中不同氯盐溶液中的氯离子具有不同的扩散行为, 各溶液吸附氯离子能力

大小依次为 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$ 。基于分子动力学将其归结为以下3个原因:氯离子会以 O_s^{2-} -阳离子- Cl^- 或 O_s^{2-} -阳离子- O_w^{2-} - Cl^- 的形式吸附在C-S-H表面,因此C-S-H对阳离子的吸附量显著影响其对氯离子的吸附能力;部分氯离子会以 Ca_s^{2+} - Cl^- 的形式吸附在C-S-H表面,但因脱附进入溶液中的 Ca_s^{2+} 数量有限,并且C-S-H表面带负电,故此种吸附形式较少;氯离子与周围水分子的相互作用影响着氯离子的水合能力,氯化镁溶液中氯离子复杂的水合结构会降低其被C-S-H吸附的概率。

(3)在凝胶层间距为3 nm的C-S-H模型中,阳离子扩散能力低于氯离子。这主要是由于C-S-H表面带负电,阳离子易被限制在其表面附近。宏观上4种溶液中氯离子的扩散能力大小依次为 $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$,即氯离子扩散能力与C-S-H对氯离子的吸附能力顺序不同。这主要是由于自由氯离子越少,其扩散能力越低,且氯化镁溶液中氯离子易与凝胶孔中的水分子相互吸引形成水合结构,进一步限制氯离子扩散,导致氯化镁溶液中氯离子扩散能力低于氯化钙溶液。

参考文献:

- [1] 张鹏,庄智杰,鲍玖文,等.人工模拟海洋潮汐区应变硬化水泥基复合材料抗氯盐侵蚀性能[J].建筑材料学报,2021,24(1):1-6,21.
ZHANG Peng, ZHUANG Zhijie, BAO Jiwen, et al. Chloride resistance of strain hardening cementitious composites under the artificially simulated marine tidal zone[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(1): 1-6, 21. (in Chinese)
- [2] ĀRAVIJA B, PACHECO J, SCHLANGEN E. Lattice modeling of chloride diffusion in sound and cracked concrete[J]. Cement Concrete Composites, 2013, 42:30-40.
- [3] JIANG L H, LI C Z, ZHU C L, et al. The effect of tensile fatigue on chloride ion diffusion in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2017, 151:119-126.
- [4] ZHANG Y S, SUN W, CHEN S D, et al. Two- and three-dimensional chloride ingress into fly ash concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2011, 26(5):978-982.
- [5] ZHANG T W, GJORV O E. Diffusion behavior of chloride ions in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1996, 26(6): 907-917.
- [6] 汪林萍,杨全兵.NaCl-MgCl₂复合除冰盐对混凝土盐冻破坏的影响及其作用机理[J].建筑材料学报,2023,26(2):129-136,149.
WANG Linping, YANG Quanbing. Effect and mechanism of NaCl-MgCl₂ compounded deicing salt on the salt-frost scaling of concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(2):129-136, 149. (in Chinese)
- [7] 李闯,范颖芳,王耀宇,等.钢筋-煤系偏高岭土水泥砂浆抗氯盐-硫酸盐侵蚀性能[J].建筑材料学报,2022,25(5):447-453.
LI Chuang, FAN Yingfang, WANG Yaoyu, et al. Corrosion resistance to chloride and sulfate salt attack of steel bar-cement mortar containing coal metakaolin [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(5):447-453. (in Chinese)
- [8] 岳青滢,丁宁,王石付,等.阳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):12-16,20.
YUE Qingying, DING Ning, WANG Shifu, et al. Effect of cationic types on concrete resistance to chloride ingress [J]. Concrete, 2014(1):12-16,20. (in Chinese)
- [9] 刘建华,陈磊,吴绍明,等.阳离子类型对粉煤灰混凝土氯离子扩散性能的影响[J].硅酸盐通报,2022,41(6):1920-1929.
LIU Jianhua, CHEN Lei, WU Shaoming, et al. Effect of cation type on chloride diffusion properties of fly ash concrete [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(6): 1920-1929. (in Chinese)
- [10] LIU H Q, YANG X Q, JIANG L H. Effect of combined cations on chloride diffusion behavior in concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 339:127669.
- [11] 杨永敢,康子豪,詹炳根,等.初始损伤混凝土的抗硫酸盐侵蚀性能[J].建筑材料学报,2022,25(12):1255-1261.
YANG Yonggan, KANG Zihao, ZHAN Binggen, et al. Sulfate resistance of concrete with initial damage [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(12):1255-1261. (in Chinese)
- [12] ARYA C, BUENFELD N R, NEWMAN J B. Factors influencing chloride-binding in concrete[J]. Cement and Concrete Research, 1990, 20(2):291-300.
- [13] DAS J K, PRADHAN B. Effect of cation type of chloride salts on corrosion behavior of steel in concrete powder electrolyte solution in the presence of corrosion inhibitors[J]. Construction and Building Materials, 2019, 208:175-191.
- [14] 杨清瑞,金祖权,王攀,等.温度影响epoxy/C-S-H界面黏结性能的分子动力学模拟[J].建筑材料学报,2022,25(10):1086-1091.
YANG Qingrui, JIN Zuquan, WANG Pan, et al. Molecular dynamics simulation of temperature-influenced epoxy/C-S-H interfacial bonding properties [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(10):1086-1091. (in Chinese)
- [15] HOU D S, LI D K, YU J, et al. Insights on capillary adsorption of aqueous sodium chloride solution in the nanometer calcium silicate channel: A molecular dynamics study [J]. Journal of Physical Chemistry, 2017, 121(25):13786-13797.
- [16] ZHOU Y, HOU D S, JIANG J Y, et al. Experimental and molecular dynamics studies on the transport and adsorption of chloride ions in the nano-pores of calcium silicate phase: The influence of calcium to silicate ratios [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 255:23-35.
- [17] PELLENQ R J M, KUSHIMA A, SHAHSAVARI R, et al. A realistic molecular model of cement hydrates[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(38):16102-16107.
- [18] HOU D S, ZHANG J R, LI Z J, et al. Uniaxial tension study of

- calcium silicate hydrate (C-S-H) : Structure, dynamics and mechanical properties[J]. *Materials and Structures*, 2015, 48(11):3811-3824.
- [19] THOMAS M D A, HOOTON R D, SCOTT A, et al. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1):1-7.
- [20] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4):1255-1266.
- [21] LIU J, WANG Y D, SABERI F K, et al. Impact of deicers on low-temperature performance of Missouri pavements [C]// *International Conference on Transportation and Development 2022*. Seattle: American Society of Civil Engineers(ASCE), 2022, 5:258-268.
- [22] POURSAEE A, LAURENT A, HANSSON C M. Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro- and micro-cell corrosion perspective [J]. *Cement and Concrete Research*, 2010, 40(3):426-430.
- [23] DAS J K, PRADHAN B. Impact of cation type of chloride salts on diffusion behavior and binding capacity of chloride ions in concrete containing sodium nitrite and disodium hydrogen phosphate[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2022, 34(4):04022013.
- [24] ZHU Q, JIANG L H, CHEN Y, et al. Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 37:512-517.
- [25] SONG Z J, JIANG L H, LIU J Z, et al. Influence of cation type on diffusion behavior of chloride ions in concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2015, 99:150-158.
- [26] MA H Y, LI Z J. Realistic pore structure of Portland cement paste: Experimental study and numerical simulation [J]. *Computers and Concrete*, 2013, 11(4):317-336.