

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.202311040



玻璃粉水泥基涂层材料的 制备及防腐性能

王百公

(华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 为了降低钢材防腐速率,提高废弃玻璃的利用率,将玻璃粉水泥基材料作为钢材无机防腐涂层。采用电化学和核磁共振测试,表征和分析浸泡于质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液前、后该涂层对 Q235 钢片基体的防腐效果。结果表明:掺加质量分数 15% 玻璃粉可提高水泥基涂层材料的线性极化电阻,降低钢片基体在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度,且自腐蚀电位基本维持不变;玻璃粉对水泥基材料具有细化孔径的作用,使孔结构更加密实,从而降低侵蚀介质的渗透。

关键词: 玻璃粉; 防腐涂层; 电化学; 核磁共振

中图分类号: TU 528

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2024)02-0255-07

Preparation and Anti-Corrosion Performance of Glass Powder Cement-Based Coating Material

WANG Baigong

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to reduce the anti-corrosion rate of steel and improve the utilization rate of waste glass, the glass powder cement-based material is used as an inorganic anti-corrosion coating for steel. Electrochemical and nuclear magnetic resonance tests are used to characterize and analyze the anti-corrosion effect of the coating on Q235 steel substrate before and after immersion in NaCl solution with 3.5% mass fraction. The results show that adding glass powder with 15% mass fraction can increase the linear polarization resistance of cement-based coating materials, reduce the self-corrosion current density of the steel substrate in NaCl solution with 3.5% mass fraction, and basically unchange the self-corrosion potential. Glass powder has the effect of refining the pore size of cement-based materials, making the pore structure more compact, thereby reducing the penetration of corrosive media.

Keywords: glass powder; anti-corrosion coating; electrochemistry; nuclear magnetic resonance

钢材表面在无防护条件下易受腐蚀,使用寿命较短,在钢材表面涂覆防腐涂层能有效降低其腐蚀速率。涂层材料一般包括有机涂层和无机涂层^[1]。在“双碳”战略背景下,无机防腐涂层因符合绿色发展理念,迎来了巨大的发展空间。常见的无机防腐涂层包括硅酸盐富锌涂层、磷酸盐防腐蚀涂层及玻璃鳞片涂料等^[2],其防腐原理主要为涂层硬化后对腐蚀介质起到物理防护作用,以及涂层成分与铁元素反应生成保护层的化学防护作用。

玻璃制品是人们生活中的日常用品,据联合国估计,全世界每年处理的固体废物量为 2 亿 t,其中 7% 是玻璃^[3]。若将这部分废弃玻璃应用于水泥基材料中,将会减少能源和原材料的消耗,并在一定程

收稿日期: 2023-11-30

通信作者: 王百公(1996-),男,助教,主要从事土木工程材料的研究。E-mail: wangbaigong@hqu.edu.cn。

度上改善环境。代超^[4]利用玻璃鳞片在环氧树脂中层叠排列的结构特性制备了环氧玻璃鳞片涂层,并证明层叠结构可以有效屏蔽腐蚀介质的进入,提高涂层耐腐蚀性和抗渗透性。González-Guzmán 等^[5]探究了含有玻璃片的防腐蚀涂料在腐蚀介质中对金属的保护作用。值得注意的是,磨细玻璃粉作为一种性能优良的矿物掺合料^[6-7],可替代部分水泥在水泥基材料中发挥火山灰作用,生成更多的 C-S-H 凝胶,从而提高水泥基材料的致密性^[8-9]。因此,本文制备了石英粉、玻璃粉水泥基涂层材料用于 Q235 钢片表面,并通过电化学方法和核磁共振测试研究其防腐性能及机理。

1 材料与方法

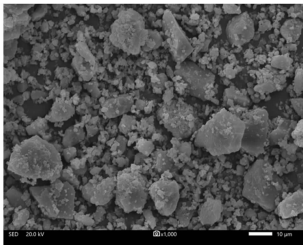
1.1 实验材料

收集市场上白色、棕色、绿色 3 种废弃啤酒瓶,去除玻璃瓶上纸标签和内部食物残渣,干燥、破碎、粉磨、过筛后制备成玻璃粉。白色、棕色、绿色 3 种玻璃粉按照质量比 6 : 1 : 3 混合。采用与玻璃粉粒径分布相似的石英粉作为对照组,以排除玻璃粉在水泥中的稀释作用。硅酸盐水泥的强度等级为 42.5,由中国联合水泥集团有限公司生产。

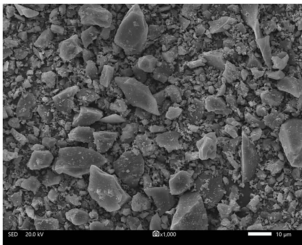
原材料的化学及矿物组成,如表 1 所示。表 1 中: w 为质量分数。玻璃粉、石英粉的扫描电镜 (SEM)图,如图 1 所示。

表 1 原材料的化学及矿物组成
Tab.1 Chemical and mineral composition of raw materials

原材料	$w/\%$										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	SO ₃	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
硅酸盐水泥	18.04	4.13	3.35	63.01	0.22	1.64	3.45	50.75	13.54	4.25	10.12
玻璃粉	67.02	2.12	1.14	10.15	16.19	1.26	0.25	—	—	—	—
石英粉	99.09	0.71	0.03	0.05	—	0.03	—	—	—	—	—



(a) 玻璃粉



(b) 石英粉

图 1 玻璃粉和石英粉的 SEM 图

Fig.1 SEM images of glass powder and quartz powder

1.2 制备方法

分别采用玻璃粉、石英粉等质量取代 15%,30% 的水泥,制备水固比(质量比)为 0.4 的净浆并均匀涂覆于 Q235 钢片基体材料上。其中,钢片基体尺寸为 15 mm×15 mm×2 mm,涂层尺寸为 15 mm×15 mm×0.8 mm。用于核磁共振测试的柱状水泥净浆试样直径为 15 mm,长度为 120 mm。

1.3 表征方式

1.3.1 电化学测试 使用 SL1287/1260 型电化学工作站对样品进行电化学测试,腐蚀介质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液。测试前需将试样置于腐蚀介质中浸泡 0.5 h,待自腐蚀电位稳定后再进行测试。采用三电极体系测试涂层性能,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,待测试样为工作电极。实验温度控制在 25 ℃,交流扰动信号为±15 mV,频率范围为 0.1~10⁵ Hz。实验测试塔菲尔(Tafel)曲线采用的参数如下:电位扫描速率为 2 mV·s⁻¹,测试范围为相对于开路电位(OPC)±250 mV。

1.3.2 核磁共振测试 使用 MicroMR12-025V 型核磁共振分析仪通过¹H 元素的低场核磁共振测试水泥净浆试样的内部水分分布。核磁波谱共振频率为 11.794 MHz,磁体温度控制在 35.00±0.02 ℃,探头线圈直径为 25 mm。测试样品体积一般不小于 50 cm³,测试前按照 GBT 50082—2009 规范对试样进行真空饱水处理。

2 实验结果与分析

2.1 电化学阻抗谱分析

涂覆有玻璃粉、石英粉的水泥基涂层材料试样的电化学阻抗谱图,如图 2 所示。图 2 中: Z' 表示阻抗实部; Z'' 表示阻抗虚部。对于涂层体系来说,前段高频部分出现容抗弧,与涂层材料的腐蚀速率相关,即容抗弧半径越大,涂层的耐腐蚀性能越好。低频部分表征涂层与金属界面的信息,与金属表面离子的吸附有关^[10]。

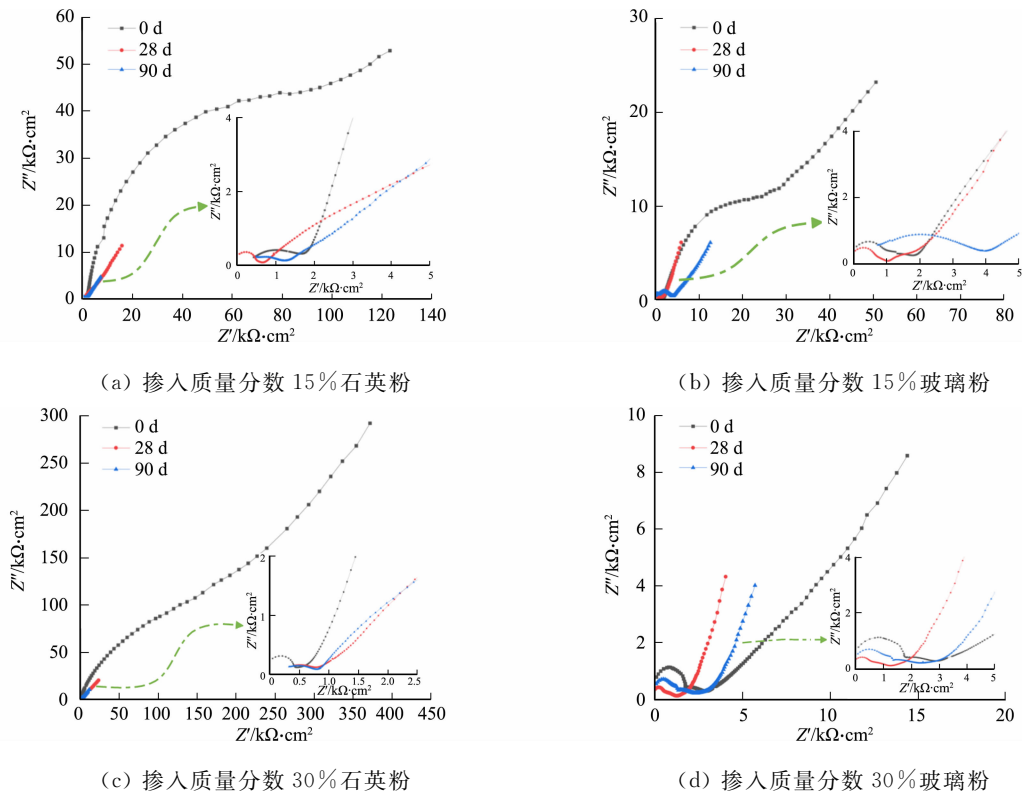


图 2 水泥基涂层材料试样的电化学阻抗谱图

Fig. 2 Electrochemical impedance spectrum of cement-based coating material

对比高频区放大图可以看出:随着浸泡时间的延长,试样电化学阻抗谱高频区均出现较明显的容抗弧,且浸泡 90 d 掺入质量分数 15%玻璃粉试样的容抗弧的半径达到最大,此时腐蚀介质对金属腐蚀最小;低频区阻抗谱呈现线性关系,表明在此状态下电极过程是由扩散控制的。由图 2(a)可知:掺入质量分数 15%石英粉涂层试样在高频区的容抗弧直径一直处于较低水平,随着浸泡时间的增加,容抗弧的半径并未明显变大,表明腐蚀介质更易对试样产生腐蚀,可能是由于浸泡时间变长,涂层孔隙率较高。由图 2(d)可知:掺入质量分数 30%玻璃粉涂层试样的容抗弧的半径随浸泡时间的增长而减小,腐蚀介质对金属腐蚀加剧,可能由于玻璃粉替代量过高,导致涂层的密实度不够,使腐蚀介质容易侵入涂层内部,从而腐蚀金属。

为进一步分析试样的 Nyquist 谱图,通过 ZSimpWin 软件对其进行拟合。拟合所需的等效电路图,如图 3 所示^[11]。图 3 中: R_s 为溶液电阻; R_f 为涂层电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; C_f 为涂层电容; Q 为由于溶液中离子吸附导致的常相位元件; W 为半无限扩散阻抗。

在使用软件拟合时,应保证等效电路图电阻值误差小于 10%。拟合电路表达式为 $R_s(C_f(R_f(Q(R_{ct}W))))$ 。按此等效电路模型对实验数据进行拟合,拟合曲线和实验曲线基本重合。涂覆有玻璃粉、石英粉的水泥基涂层材料试样的电化学阻抗谱等效电路拟合结果,如表 2 所示。表 2 中: t 为浸泡时间。

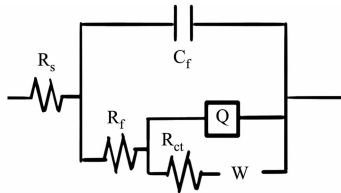


图 3 等效电路图
Fig. 3 Diagram of equivalent circuit

表 2 水泥基涂层材料试样的电化学阻抗谱等效电路拟合结果

Tab. 2 Fitting results of electrochemical impedance spectrum equivalent circuit of cement-based coating material

试样	<i>t</i> /d	<i>R</i> _f / Ω·cm ²	<i>C</i> _f / nF·cm ⁻²	<i>R</i> _{ct} / kΩ·cm ²	试样	<i>t</i> /d	<i>R</i> _f / Ω·cm ²	<i>C</i> _f / nF·cm ⁻²	<i>R</i> _{ct} / kΩ·cm ²
掺入质量分数 15%石英粉	0	1 303	0.240	2.06	掺入质量分数 30%石英粉	0	1 135	0.271	35.50
	28	1 344	0.212	28.70		28	993	0.319	34.50
	90	725	7.990	2.07		90	912	0.207	1.13
掺入质量分数 15%玻璃粉	0	2 910	0.124	37.20	掺入质量分数 30%玻璃粉	0	1 534	7.180	4.96
	28	2 194	0.135	31.10		28	1 437	0.155	3.85
	90	3 708	0.179	4.87		90	2 599	0.185	3.96

由表 2 可知:当加入质量分数为 15%和 30%的玻璃粉时,涂层电阻均波动上升,浸泡 28 d 后涂层电阻达到最低,但仍高于掺加石英粉组,加入质量分数为 15%和 30%的玻璃粉涂层电阻分别达到 3 708,2 599 Ω·cm²。可以看出,掺入质量分数 15%玻璃粉的水泥基涂层材料最密实,能有效阻止腐蚀介质侵入。

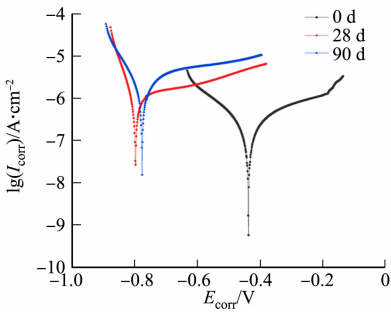
电荷转移电阻值的规律与涂层电阻类似,当浸泡 0~28 d 时,Cl⁻ 由于浓度差与毛细作用渗透到试样内部,试样的导电性增强,电荷转移电阻下降;当浸泡 28 d 后,Cl⁻ 与水化产物生成 Friedel 盐填充孔隙,从而使孔隙率降低。此时,侵蚀产物一定程度上阻碍了 Cl⁻ 进入试样内部,电荷转移电阻呈现上升趋势。加入质量分数 15%玻璃粉试样浸泡 90 d 的电荷转移电阻为 4.87 kΩ·cm²,高于其他组试样,说明该情况下 Q235 钢片表面电荷与物质传输的阻力最大,涂层阻止腐蚀介质侵入的性能最好。

涂层电容的变化与电解液在涂层中的扩散行为相关^[12],随着浸泡时间的增加,加入质量分数 15%石英粉涂层试样的电容明显变大。说明腐蚀介质中的 NaCl 逐渐渗入涂层中,削弱了涂层的防腐性能,加入质量分数 15%石英粉涂层的耐水性能不佳。而其他组试样的电容值均表现出轻微波动,浸泡 90 d 后,加入质量分数 15%玻璃粉涂层试样的电容为 0.179 nF·cm⁻²,略低于加入质量分数 30%玻璃粉涂层试样。从物理层面上看,掺入玻璃粉涂层对水蒸气、电解质和氧气的防渗透效果表现较好^[13];从化学防护层面上看,掺入玻璃粉涂层可提高孔溶液碱度,降低 Cl⁻ 与 OH⁻ 浓度比值^[14-15],从而降低 Q235 钢片锈蚀的风险。同时,氯离子会与 AFm 相发生反应生成 Friedel 盐,因此可以认为玻璃粉适合作为涂层防腐的材料,且当玻璃粉掺入质量分数为 15%时,对涂层材料防腐性能的提高有积极作用。

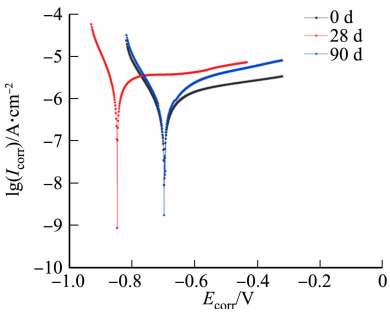
2.2 塔菲尔曲线分析

涂覆有玻璃粉、石英粉的水泥基涂层材料试样在质量分数 3.5% NaCl 溶液中的塔菲尔曲线,如图 4 所示。图 4 中:*E*_{corr}为自腐蚀电位;*I*_{corr}为自腐蚀电流密度。涂覆有玻璃粉、石英粉的水泥基材料涂层试样的塔菲尔曲线拟合结果,如表 3 所示。表 3 中:*R*_p 为极化电阻。

由图 4 和表 3 可知:当浸泡 28 d 时,掺入质量分数 15%石英粉涂层试样自腐蚀电位由最初的-435.4 mV 降低至-794.8 mV,自腐蚀电流密度由 0.173 μA·cm⁻²提高至 1.500 μA·cm⁻²,随着浸泡时间的延长,腐蚀不断加剧,当浸泡 90 d 时,掺入质量分数 15%石英粉涂层试样自腐蚀电位和自腐蚀电流密度分别为-774.7 mV,2.150 μA·cm⁻²,腐蚀速率大幅提高,耐腐蚀性降低;对于掺入质量分数 15%玻璃粉涂层试样,自腐蚀电位仍表现为先降低再升高的趋势,且较浸泡前自腐蚀电位和自腐蚀电流



(a) 掺入质量分数 15%石英粉



(b) 掺入质量分数 15%玻璃粉

密度变化不大,腐蚀倾向性低于同掺量石英粉组。较高的腐蚀电位说明玻璃粉降低了钢片发生腐蚀的

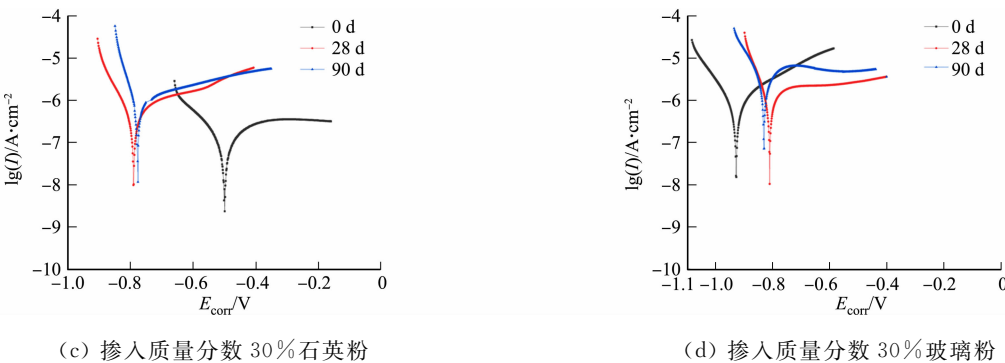


图 4 水泥基涂层材料试样的塔菲尔曲线

Fig. 4 Tafel curves of cement-based coating material

趋势,而变化幅度较小的腐蚀电流密度说明玻璃粉的加入对腐蚀具有更好的抑制效果。

当掺入质量分数 30% 石英粉时,在浸泡初期,自腐蚀电位显著降低,与未浸泡时相比,负移了 290 mV,自腐蚀电流密度提高至原来的 5 倍,浸泡 90 d 时自腐蚀电位提高一个数量级,但与 28 d 时的自腐蚀电位差别不大。掺入质量分数 30% 玻璃粉涂层试样未浸泡时的自腐蚀电位均低于其他组试样,说明该试样在养护过程中发生了腐蚀;随着浸泡时间的增加,其自腐蚀电位逐渐正移,在浸泡 90 d 时,其自腐蚀电位达 -829.5 mV,自腐蚀电流密度提高至 3.770 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对比不同掺量的石英粉、玻璃粉试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度可以看出,含玻璃粉涂层对钢片的保护性能均优于含石英粉涂层,且掺入质量分数 15% 玻璃粉涂层试样中钢片的腐蚀倾向性更低,具有更强的耐腐蚀性能。

表 3 水泥基材料涂层试样的塔菲尔曲线拟合结果

Tab. 3 Fitting results of Tafel curves of cement-based coating material

试样	t/d	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$	试样	t/d	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$
掺入质量分数 15% 石英粉	0	0.173	-0.435 4	156 077	掺入质量分数 30% 石英粉	0	0.105	-0.498 4	248 080
	28	1.500	-0.794 8	17 312		28	0.545	-0.788 5	47 828
	90	2.150	-0.774 7	12 152		90	1.420	-0.774 0	18 367
掺入质量分数 15% 玻璃粉	0	0.646	-0.696 7	40 326	掺入质量分数 30% 玻璃粉	0	0.803	-0.927 6	32 455
	28	2.800	-0.846 4	9 315		28	6.060	-0.806 2	4 300
	90	0.832	-0.697 0	31 352		90	3.770	-0.829 5	6 905

掺入质量分数 15% 和 30% 石英粉试样在未浸泡 NaCl 溶液时,其线性极化电阻分别为 156 077, 248 080 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,远高于同掺量玻璃粉试样的极化电阻。随着浸泡时间的增加,掺入质量分数 15% 和 30% 石英粉试样极化电阻显著降低,浸泡 90 d 试样的极化电阻仅为原来的 10%。掺入质量分数 15% 玻璃粉试样在浸泡 90 d 后的极化电阻为 31 352 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,较对照组表示出良好的防护性能,此时腐蚀介质更难进入到涂层内部。然而,掺入质量分数 30% 玻璃粉试样的极化电阻仅为 6 905 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,远低于掺入质量分数 15% 玻璃粉试样,表明过量的玻璃粉不利于涂层防腐。

2.3 核磁共振测试

测试结果转换成试样内部的孔径分布数据,转换公式为

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2,\text{surf}}} = \rho_2 \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{pore}}。$$

式中: T_2 为横向弛豫时间; $T_{2,\text{surf}}$ 为由表面弛豫导致的横向弛豫时间; $(S/V)_{\text{pore}}$ 为试样内部的孔比表面积; ρ_2 为表面弛豫率,取 50 $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ [16],近似表示水泥净浆的表面弛豫率。

掺入玻璃粉、石英粉对水泥净浆孔隙半径分布的影响,如图 5 所示。图 5 中: η_i 为孔体积比例; η_c 为累计孔体积比例; r 为孔隙半径。由图 5 可知:随浸泡时间的增加,掺入质量分数 15% 玻璃粉试样的净浆孔径分布区整体向左偏移,此时,凝胶孔和细小的毛细孔隙占据了总孔隙的主要部分,表明净浆孔隙随浸泡时间的增加逐渐细化;其他组试样的净浆孔隙均有一定程度的降低,但不明显。核磁共振方法对大孔隙的识别能力十分有限,大孔隙内的水具有较长的横向弛豫时间,几乎接近自由液体的横向弛

豫时间(约 2 s)^[17]。

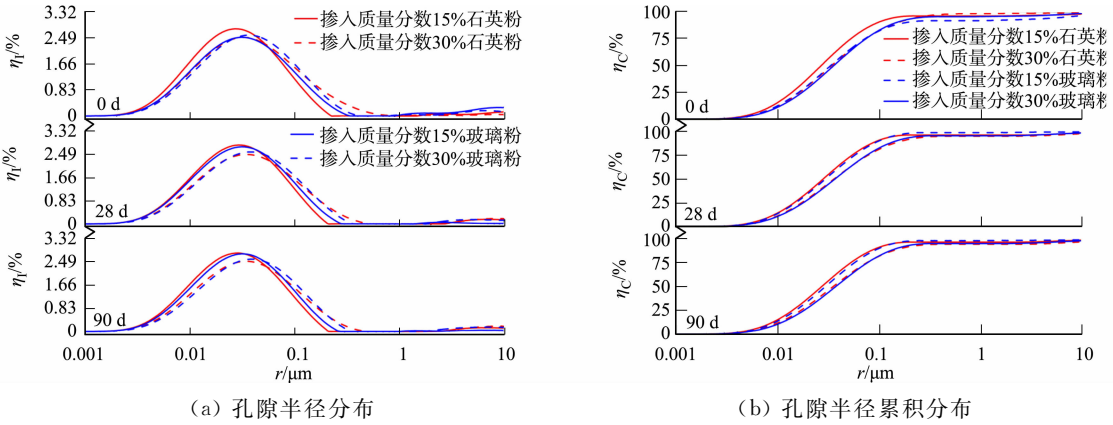


图 5 掺入玻璃粉和石英粉对水泥净浆孔隙半径分布的影响

Fig. 5 Effect of glass powder and quartz powder on pore radius distribution of cement paste

参照文献[18]中关于水泥基材料孔隙的分类,可将孔径大小分为多害孔($>0.20\ \mu\text{m}$)、有害孔($0.05\sim0.20\ \mu\text{m}$)、少害孔($0.02\sim0.05\ \mu\text{m}$)和无害孔($0\sim0.02\ \mu\text{m}$)4类,并由孔径分布得到水泥净浆总孔隙率和不同种类孔隙占总孔隙的比例。掺入玻璃粉、石英粉对水泥净浆孔隙率的影响,如图 6 所示。图 6 中: δ 为孔隙率。

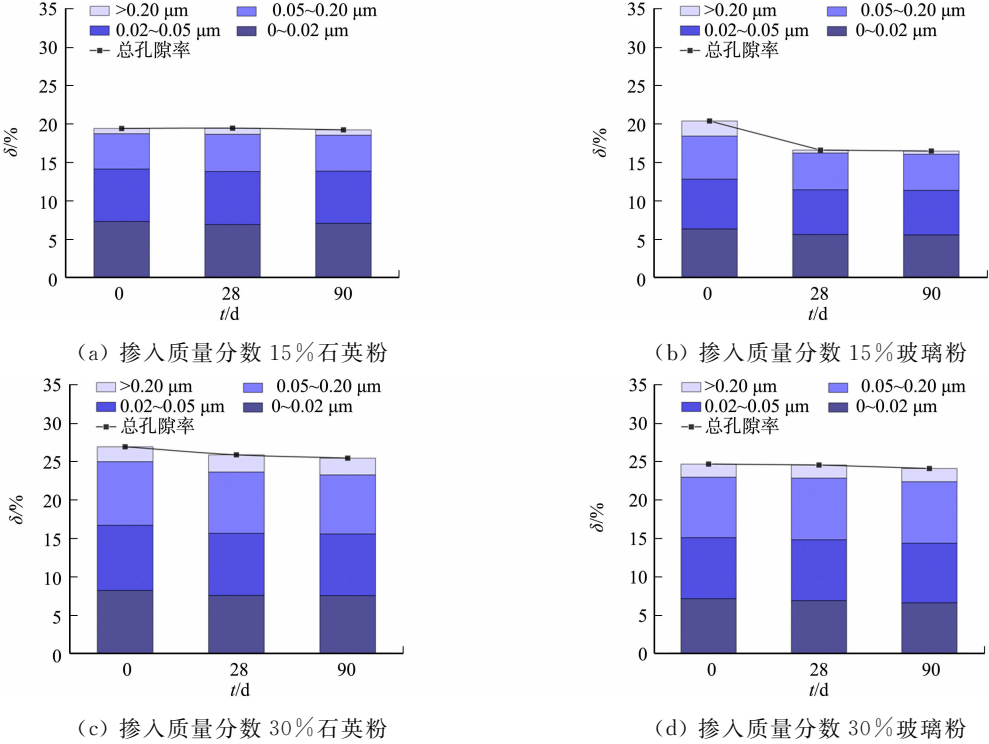


图 6 掺入玻璃粉和石英粉对水泥净浆孔隙率的影响

Fig. 6 Effect of glass powder and quartz powder on porosity of cement paste

由图 6 可知:各试样组的净浆总孔隙率随浸泡时间的增加而降低,其中,掺入质量分数 15%玻璃粉试样的净浆总孔隙率降幅最明显,达到 20%,多害孔和无害孔所占比例分别降低约 1%,多害孔主要为较粗的毛细孔,对基体性能会产生较大影响;掺入质量分数 30%玻璃粉试样的净浆初始孔隙率较大,且当浸泡于 NaCl 溶液 90 d 后,试样孔隙率无明显变化,仅下降约 0.6%。与掺加石英粉的对照组相比,同等取代量下玻璃粉试样总孔隙率、多害孔比例均更小,这是由于玻璃粉可以通过填充效应和火山灰反应起到细化孔径的作用^[19],且在玻璃粉掺入质量分数为 15%时,磨细玻璃粉表现出较高的火山灰活性^[20],可改善水泥硬化浆体的孔结构,降低总孔隙率,使结构更加密实。

3 结 论

1) 掺入质量分数 15%玻璃粉可提高水泥基涂层材料的线性极化电阻,降低钢片基体在质量分数 3.5%NaCl 溶液中的自腐蚀电流密度,且自腐蚀电位基本维持不变,具有较好的钢材防腐保护效果。

2) 玻璃粉在水泥基材料中具有细化孔径的作用,在水泥基材料中掺入适量的玻璃粉,可以使孔结构更加密实,从而降低侵蚀介质的渗透。因此,玻璃粉水泥基涂层材料具有较好的钢材防腐保护效果,作为钢材无机涂层具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 银怀,黎红英,陈基东,等. 磷酸盐涂层研究进展及其应用[J]. 表面技术,2021,50(1):232-241. DOI:10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.019.

[2] 王晓东,侯锐,钢茆凌,等. 玻璃鳞片涂料的应用状况[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(增刊 1):487-489. DOI:10.3969/j.issn.1002-6495.2001.z1.034.

[3] 柯国军,柏纪平,谭大维. 废玻璃用于水泥混凝土的研究进展[J]. 南华大学学报(自然科学版),2010,24(3):96-102. DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2010.03.022.

[4] 代超. 通用耐磨环氧玻璃鳞片试样制备及组织性能分析[D]. 郑州:华北水利水电大学,2017.

[5] GONZÁLEZ-GUZMÁN J, SANTANA J J, GONZÁLEZ S, *et al.* Resistance of metallic substrates protected by an organic coating containing glass flakes[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(3): 240-243. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.013.

[6] SHI Caijun, ZHENG Keren, A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2007, 52(2): 234-247. DOI: 10.1016/j.resconrec.2007.01.013.

[7] CARSANA M, FRASSONI M, BERTOLINI L. Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials[J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 45: 39-45. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.005.

[8] MEYER C. Concrete with waste glass as aggregate[C]// International Symposium on Recycling and Reuse of Glass Cullet. New York: Columbia University, 2001.

[9] KAMALI M, GHahremaninezhad A. An investigation into the hydration and microstructure of cement pastes modified with glass powders[J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 915-924.

[10] 杨海艳. Q235 钢表面磷酸镁水泥防腐涂层的制备及改性研究[D]. 成都:西南交通大学,2018.

[11] 李玉玉. 磷酸盐无机金属防腐涂层的制备与研究[D]. 深圳:深圳大学,2019.

[12] BURDUHOS-NErgis D, VIZUREANU P, SANDU A V, *et al.* Evaluation of the corrosion resistance of phosphate coatings deposited on the surface of the carbon steel used for carabiners manufacturing[J]. Applied Sciences, 2020, 10(8): 2753. DOI: 10.3390/app10082753.

[13] 庞启财. 防腐蚀涂料涂装和质量控制[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[14] HAUSMANN D. Steel corrosion in concrete: How does it occur? [J]. Materials Protection, 1967, 6(11): 19-23.

[15] 郑克仁,陈楼,周瑾. 玻璃粉的火山灰反应及对水化硅酸钙组成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(2): 202-210. DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.02.04.

[16] VALORI A, MCDONALD P J, SCRIVENER K L. The morphology of C-S-H: Lessons from ¹H nuclear magnetic resonance relaxometry[J]. Cement and Concrete Research, 2013, 49: 65-81.

[17] 胡翔. 水泥基材料中的氯离子浓聚及其与微观结构和双电层特性的关系[D]. 长沙:湖南大学,2019.

[18] SHE Anming, YAO Wu, YUAN Wancheng. Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(4): 1109-1114. DOI: 10.1007/s11771-013-1591-y.

[19] SHI Caijun, WU Yanzhong, RIEFLER C, *et al.* Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders[J]. Cement and Concrete Research, 2005, 35(5): 987-993.

[20] FEDERICO L M, CHIDIAC S E. Waste glass as a supplementary cementitious material in concrete: Critical review of treatment methods[J]. Cement and Concrete Composites, 2009, 31(8): 606-610.

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:方德平)