第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190310

盐卤-干湿循环耦合作用下纳米偏高岭土改性混凝土的性能

朱绘美，宋　强，张　军

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安 710055)

摘　要：研究了盐湖卤水与干湿循环耦合作用下，纳米偏高岭土对混凝土抗压强度的影响，并利用 X 射线衍射、红外光谱、压汞实验和扫描电子显微镜-能谱分析对其影响机理进行分析。结果表明：纳米偏高岭土掺量对混凝土盐卤-干湿循环后的抗压强度演变规律影响很大，超过 2%的纳米偏高岭土可显著降低混凝土经盐卤-干湿循环后的抗压强度损失率，改善混凝土应用于大温差盐湖地区时的性能。改性机理可归纳为纳米偏高岭土降低了混凝土中的有害孔比例，明显改善了孔径分布，使其原始微观结构更加密实；减小了混凝土中 Cl、Na、Mg 和 S 等离子的侵蚀深度和侵入量，进而减轻盐卤溶液中 NaCl 等盐在混凝土中结晶膨胀产生的物理破坏，减少 $Mg(OH)_2$ 和 $CaSO_4·2H_2O$ 等化学腐蚀产物的富集；从而使得混凝土经盐卤-干湿循环后的结构破坏程度明显降低。

关键词：纳米偏高岭土；混凝土；盐卤-干湿循环；强度；结构；耐久性
中图分类号：TQ178　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0237–09
网络出版时间：2019–12–13



Properties of Concrete Modified by Nano-Metakaolin Under Coupled Effect of Salt Lake Brine and Dry-Wet Cycles

ZHU Huimei, *SONG Qiqng*, *ZHANG Jun*
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi′an 710055, China)

Abstract: The influence of nano-metakaolin on the compressive strength of concrete under the coupled effect of Salt Lake brine and dry-wet cycles was investigated, and the mechanism was analyzed by mercury intrusion analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscpy. The results show that the proportion of nano-metakaolin has a great effect on the compressive strength of concrete under dry-wet cycles, and more than 2% nano-metakaolin decreases the loss rate of compressive strength. The modification mechanism is since nano-metakaolin reduces the proportion of harmful holes in concrete, improves the pore size distribution and makes the microstructure of concrete more compact. The erosion depth and intrusion amount of Cl, Na, Mg and S ions in concrete are reduced due to the presence of nano-metakaolin, thus decreasing the content of NaCl in the corrosive layer of concrete and preventing the concentration of corrosion products such as $Mg(OH)_2$, and $CaSO_4·2H_2O$. In consequence,the damage degree of concrete modified by nano-metakaolin with the coupled effect of brine and drying-wetting cycles decreases.

Keywords: nano-metakaolin, concrete, Salt Lake brine and dry-wet cycles, strength, structure; durability

我国西部盐湖及盐渍土地区广泛含有高浓度的 Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}等有害离子，以及极端干燥、水蒸发量大的严酷气候条件，存在盐侵蚀和干湿循环的交互作用。韩学强[1]、Cody 等[2]研究发现硫酸盐离子在干湿循环混凝土试件中的侵蚀速度比溶液浸泡混凝土快得多，这是由于干湿循环能加剧盐的结晶膨胀[3–5]，从而加快混凝土的破坏，因此盐湖地区混凝土损伤劣化速度明显高于我国其它地区。卫军等[6]认为暴露于干湿循环环境中的混凝土，扩散作用和孔吸附作用是有害离子侵入混凝土的主要驱动力。

收稿日期：2019–05–09。　修订日期：2019–06–11。
基金项目："十三五"国家重点研发计划项目(2017YFB0309903)；陕西省自然科学基础研究计划项目(2017JQ5109)。
第一作者：朱绘美(1986—)，女，博士，讲师。

Received date: 2019–05–09.　**Revised date:** 2019–06–11.
First author: ZHU Huimei (1986–), female, Ph.D., Letcturer.
E-mail: zhuhuimeitj@163.com

为改善盐湖地区混凝土的耐久性，学者们研究发现矿渣水泥、抗硫酸盐水泥对混凝土的化学腐蚀和物理破坏有较强的抵抗力[7–9]；混凝土中掺引气剂和密实剂对提高其抗盐类结晶膨胀引起的物理破坏作用很大，是消除结晶压的有效方法之一[10–11]；孔巍[12]使用水泥基渗透结晶型防水材料作为混凝土防盐卤侵蚀的措施。这些研究成果为实际工程应用提供一定的探索和参考，但盐湖地区混凝土耐久性的改善研究仍需加强。纳米偏高岭土[13–15]具有高活性的催化和结晶作用，还具有微粒填充作用，能促进 C-S-H 凝胶的生成，显著改善水泥浆体的微观结构，提高其密实度，进而改善其力学性能。鉴于此，本工作利用纳米偏高岭土对混凝土进行改性，研究改性混凝土在盐卤-干湿循环耦合作用下抗压强度的演变规律，并对其改性机理进行试验研究与理论分析。

1　实验

1.1　原材料

强度等级为 52.5 的 P.Ⅱ型硅酸盐水泥(C)，西安德龙粉体工程材料有限公司生产的 S95 级矿渣粉(S)，陕西某发电有限公司提供的Ⅱ级粉煤灰(fly ash，FA)，鑫磊矿业有限公司生产的硅灰(silica fume，SF)，减水率约为 23%的聚羧酸减水剂(type QS-8020)，纳米偏高岭土(nano-metakaolin，NM)，细度模数为 2.74 的河砂，连续级配为 5~10 mm 的破碎玄武岩，自来水。水泥、粉煤灰、矿渣、硅灰和纳米偏高岭土的化学组成如表 1 所示。利用美国贝克曼库尔特香港公司产 LS230 激光粒度分析仪测试的水泥、粉煤灰和矿渣的粒度分布如图 1 所示。硅灰和偏高岭土经美国 FEI 公司生产的 QUANTA 200F 型场发射环境扫描电子显微镜观察后的形貌如图 2 所示。

表 1　原材料的化学组成

Table 1　Chemical composition of materials　　*w*/%

Specimen	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MgO	K_2O	Fe_2O_3	LOI	SO_3
C	61.07	18.16	3.71	0.32	1.18	0.84	3.29	2.10	8.32
FA	2.62	37.10	28.12	0.47	0.32	0.92	4.18	0.30	24.40
S	37.98	28.04	11.51	0.73	5.52	0.67	0.45	1.24	11.34
SF	0.32	82.91	0.54	0.36	1.88	0.31	0.08	0.52	12.98
NM	0.27	48.36	40.85		0.26		3.33	0.65	2.82

w is mass fraction; C–Cement; FA–Flyash; S–Slag; SF–Silica fume; NM–nano-metakaolin.

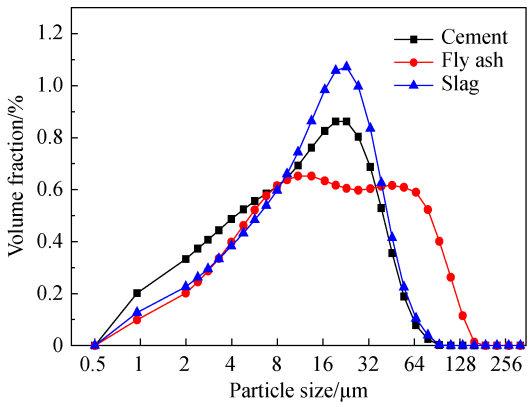
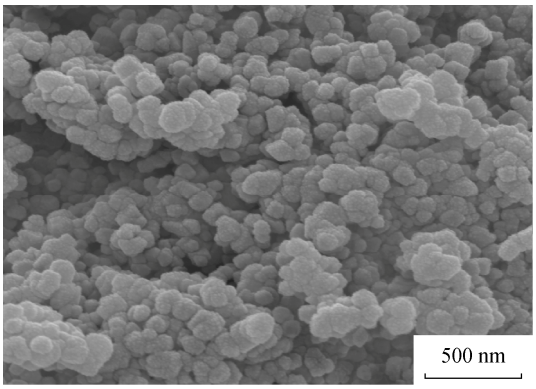
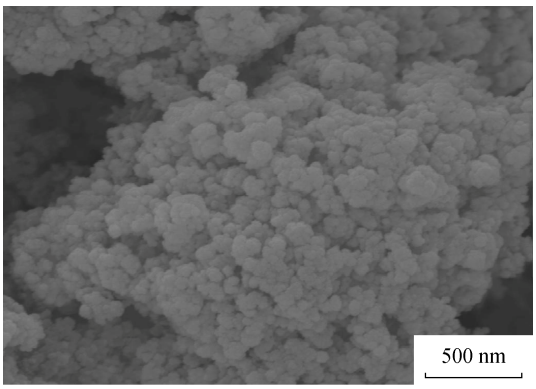


图 1　原材料的粒径分布

Fig. 1　Particle size distribution of materials



(a) Silica fume



(b) NM

图 2　原材料的颗粒形貌

Fig. 2　Morphology of particle silica fume and NM

1.2　试件配合比及制备

基准混凝土的配合比如表 2 所示，纳米偏高岭土的掺量分别为 0.5%、1%、1.5%、2%和 3% (按胶凝材料质量比，并等量取代硅酸盐水泥)。制备 100 mm×100 mm×100 mm 的混凝土试件并用塑料膜覆盖，置于(23±2)℃，相对湿度>95%的条件下养护 24 h 后拆模，并继续养护至 56 d 时进行试验。

表 2　基准混凝土的配合比

Table 2　Mixture proportions of control concrete　　kg/m^3

C	FA	S	SF	Fine aggregate	Coarse aggregate	QS-8020	Water
270	108	108	54	610	1130	1.62	122.3

1.3　盐湖卤水溶液配制

盐湖卤水溶液模拟青海省西部察尔汗盐湖卤水中各盐的年平均浓度配制，所用化学试剂及其相应浓度如表 3 所示。

表 3　配制盐卤溶液(10 L 水)用化学试剂用量

Table 3　Mass of chemical reagents (in 10 L water)used for salt lake brine　　*w*/g

KCl	$CaCl_2$	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$
113.98	116.18	3.03	1.75	1733.14	2474.65	571.94

1.4　盐卤-干湿循环试验

盐卤-干湿循环试验参照 GB/T 50082—2009《普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法》中的“抗硫酸盐侵蚀试验”，利用盐卤溶液替代 5%Na_2SO_4 溶液进行。干湿循环制度如下：浸泡 15 h–自然风干 1 h–烘干 6 h–冷却 2 h，此为 1 个干湿循环。30、50、70 次盐卤–干湿循环后，测试试件的抗压强度。

1.5　分析测试

盐卤–干湿循环试验后，取混凝土试件表面层(0~5 mm)作为待测试样品，经磨细、筛分后采用日本 Rigaku 公司产 D/max2550VB3+/PC 型 X 射线衍射仪进行样品 XRD 分析，扫描速率为 2(°)/min，扫描范围(2θ)为 5°~80°。采用美国 PerkinElmer 公司产 SpectrumTwo™Fourier 变换红外光谱仪进行 IR 分析。采用带能谱分析的 FEI Quanta 200 扫描电子显微镜(SEM-EDS)进行混凝土试件表面层的微结构分析，并进行 Cl、Na、Mg 和 S 等元素的面扫描分析。

2　结果与讨论

2.1　抗压强度

混凝土试件标准养护 56 d 后，测试其抗压强度，并记为未被侵蚀时的抗压强度；然后对其进行盐卤-干湿循环试验，分别经 30、50 和 70 次盐卤-干湿循环后测试其抗压强度，结果如图 3 所示。与未被侵蚀时的抗压强度相比，混凝土经盐卤-干湿循环后的抗压强度损失率如图 4 所示。

从图 3 可以看出，纳米偏高岭土掺量小于 1.5%时，其对混凝土标准养护 56 d 时的抗压强度影响不大，抗压强度值稳定为 76~78 MPa，当纳米偏高岭土掺量继续增至 3%时，混凝土抗压强度显著提高至 92 MPa。盐卤-干湿循环试验中，基准混凝土的抗压强度随干湿循环次数增多而逐渐降低；掺入 0.5%的纳米偏高岭土后，混凝土抗压强度降至 30 次干湿循环后的 50 MPa 后保持稳定；纳米偏高岭土掺量继续增加时，混凝土抗压强度随干湿循环次数增多呈现先降后增的趋势，在 50 个循环时降至最低。70 个干湿循环后，纳米偏高岭土改性混凝土的抗压强度明显高于基准混凝土，且纳米偏高岭土掺量越大，混凝土抗压强度越高，掺加 2%~3%纳米偏高岭土混凝土的抗压强度约为 66 MPa。

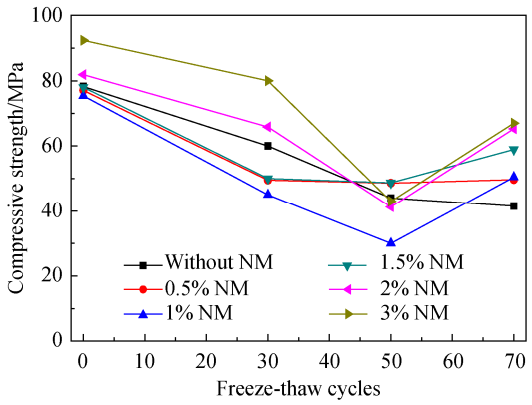


图 3　盐卤-干湿循环后混凝土的抗压强度

Fig. 3　Compressive strength of concrete after dry-wet cycles in Saline Lake brine

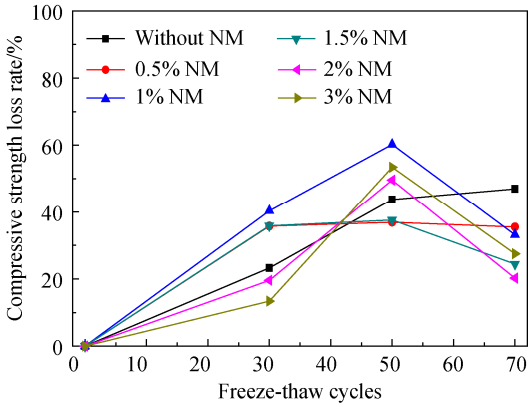


图 4　盐卤-干湿循环后混凝土的抗压强度损失率

Fig. 4　Compressive strength loss rate of concrete after dry-wet cycles in Saline Lake brine

从图 4 可以看出，30 次盐卤-干湿循环次后，基准混凝土的抗压强度损失率为 23%；纳米偏高岭土掺量小于 1.5%的混凝土抗压强度损失率增为 35%~40%；之后随纳米偏高岭土掺量增加，混凝土抗压强度损失率逐渐降低，3%纳米偏高岭土改性混凝土的抗压强度损失率为 13%。50 次干湿循环次后，不同纳米偏高岭土掺量下混凝土的抗压强度损失率出现较大变化，纳米偏高岭土掺量大于 2%的混凝土抗压强度损失率大于基准混凝土。70 次干湿循环次后，纳米偏高岭土改性混凝土的抗压强度损失率均低于基准混凝土，此时基准混凝土的抗压强度损失率为 44%，掺加 2%纳米偏高岭土混凝土的抗压强度损失率最低，为 20%。

以上表明，纳米偏高岭土掺入后，混凝土盐卤-干湿循环后的抗压强度演变规律呈现显著变化，干湿循环次数小于 50 次时，掺量小于 1.5%的纳米偏高岭土对混凝土的抗压强度有不利影响；干湿循环次数继续增加时，基准混凝土的抗压强度持续降低，而纳米偏高岭土改性混凝土的抗压强度普遍增加，直至均超过基准混凝土的抗压强度。此外，纳米偏高岭土的掺量变化对混凝土干湿循环后的抗压强度影响很大。当干湿循环次数小于 50 次时，仅掺入超过 2%的纳米偏高岭土对混凝土抗压强度有提高影响；当干湿循环次数大于 50 次时，0.5%~3.0%的纳米偏高岭土均对混凝土的抗压强度有明显的改善作用。可见，纳米偏高岭土的掺量变化对混凝土干湿循环后的抗压强度影响很大。本工作中仅取纳米偏高岭土掺量为 2%进行后续试验，针对纳米偏高岭土对混凝土盐卤-干湿循环后抗压强度的改善作用加以研究。

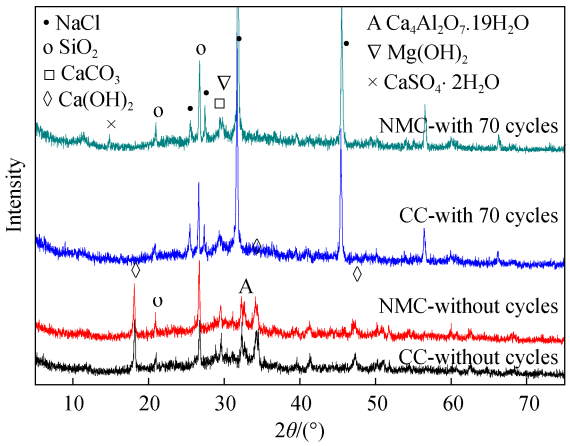
2.2 XRD 分析

基准混凝土与掺 2%纳米偏高岭土混凝土未被腐蚀样品及经 70 次盐卤-干湿循环后表层样品的 XRD 分析结果如图 5 所示。从图 5 可以看出，未被腐蚀混凝土的主要物相为水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 和 $Ca_4Al_2O_7·19H_2O$，以及来自砂和石的 SiO_2，纳米偏高岭土对混凝土的水化产物没有明显的影响。经过 70 次干湿循环后，混凝土腐蚀层样品 XRD 谱中 $Ca(OH)_2$ 峰消失，表明水泥水化产物 $Ca(OH)_2$ 收到盐湖卤水的化学腐蚀已完全分解。这是由于所用察尔汗盐湖卤水属于 Mg^{2+}–Ca^{2+}–SO_4^{2-}–Cl^-系统，混凝土中的 $Ca(OH)_2$ 与盐湖卤水溶液中的 $MgSO_4$ 和 $MgCl_2$ 经式(1)和式(2)反应从而被腐蚀掉。

基准混凝土与纳米偏高岭土改性混凝土被腐蚀层的主要物相一致，均可分为 3 类：一是未被腐蚀混凝土中的原有物相，主要是来自原材料的 SiO_2；二是盐湖卤水溶液的结晶产物，如 NaCl；三是经式(1)~式(2)反应生成的化学侵蚀产物 $Mg(OH)_2$ 和 $CaSO_4·2H_2O$。此外，与相应 XRD 谱中 SiO_2 的峰强相比，纳米偏高岭土改性混凝土中 NaCl 的相对峰强明显低于基准混凝土的，表明纳米偏高岭土改性混凝土经历 70 次盐卤-干湿循环后，其腐蚀层中 NaCl 含量较低。可推断出纳米偏高岭土掺入后，混凝土孔隙中 NaCl 等盐结晶膨胀产生的物理破坏有所减轻。

$$Ca(OH)_2+MgSO_4+2H_2O→CaSO_4·2H_2O+Mg(OH)_2 \quad (1)$$

$$Ca(OH)_2+MgCl_2→CaCl_2+Mg(OH)_2 \quad (2)$$



CC–Control concrete; NMC–Concrete with 270 NM.

图 5 混凝土盐卤-干湿循环后表面层的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of the surface layer of concrete subjected dry-wet cycles in Saline Lake brine

2.3 IR 光谱分析

基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土未被腐蚀样品及经 70 次盐卤-干湿循环后被腐蚀层样品的 IR 光谱如图 6 所示。从图 6 可以看出，未被腐蚀基准混凝土和纳米偏高岭土改性混凝土的 IR 光谱存在以下相同吸收峰：476、519、799、992 cm^{-1} 处对应$[SiO_4]^{4-}$的 Si—O 吸收峰，以及 3 643 cm^{-1} 处表明 $Ca(OH)_2$ 存在的 O—H 带吸收峰。不同之处在于纳米偏高岭土改性混凝土 IR 谱在 1 666 cm^{-1} 处存在吸附水的 O—H 氢键弯曲振动吸收峰，但该峰在基准混凝土中并不显著。吸附水可作为胶凝材料水化程度的衡量指标[16]，这表明纳米偏高岭土掺入后，促进了水泥的水化进程。

70 个盐卤-干湿循环后，基准混凝土和纳米偏高岭土改性混凝土 3 643 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩振动吸收峰消失，3 413 cm^{-1} 附近出现对应 SO_4^{2-}的 S—O

弯曲振动吸收峰。这与 XRD 分析结果一致，经过盐卤-干湿循环后，混凝土中的 $Ca(OH)_2$ 被腐蚀掉，同时生成 $CaSO_4·2H_2O$ 等化学侵蚀产物。此外，450~850 cm^{-1} 处对应$[SiO_4]^{4-}$的 Si—O 吸收峰出现较大变化。519 cm^{-1} 处 Si—O 面外弯曲吸收峰消失，在 550~650 cm^{-1} 处和 669 cm^{-1} 处出现新的吸收峰，未腐蚀混凝土中 799 cm^{-1} 处的 Si—O 弯曲振动吸收峰漂移至 876 cm^{-1} 处，Si—O 弯曲振动吸收峰向数据较大方向的漂移表明水化产物中$[SiO_4]^{4-}$聚合度发生了变化[17]。对比基准混凝土和纳米偏高岭土改性混凝土的 IR 谱，可以发现纳米偏高岭土对混凝土被腐蚀层样品的 IR 谱的影响并不显著。

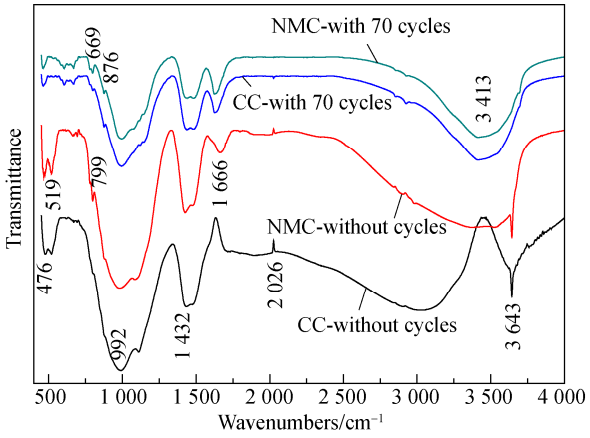


图 6　混凝土被腐蚀前后样品的 IR 光谱

Fig. 6　IR spectra of concrete without erosion or with 70 dry-wet cycles in Saline Lake brine

2.4　压汞(MIP)分析

基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土未被腐蚀样品孔径分布如图 7 所示。经 70 次盐卤-干湿循环后被腐蚀层样品的孔径分布如图 8 所示。孔径分布统计数据分析如表 4 所示。从图 8 可以看出，纳米偏高岭土掺入后，原始混凝土试件的孔隙率变化不大，但孔径分布受到较大影响。按照吴中伟对混凝土孔径的分级，纳米偏高岭土掺入后，混凝土中无害孔(R<20 nm)和少害孔(20 nm<R<100 nm)分别由 20%和 22.5%增为 21.6%和 32.1%；有害孔(100 nm<R<200 nm)和多害孔(R>200 nm)分别由 17.7%和 39.8%降为 7.9%和 38.4%。此外，尽管纳米偏高岭土对混凝土平均孔径的影响不大，但却大幅降低了混凝土的最可几孔径，使其由 120.36 nm 减小到 50.48 nm，混凝土的最可几孔径由有害孔区

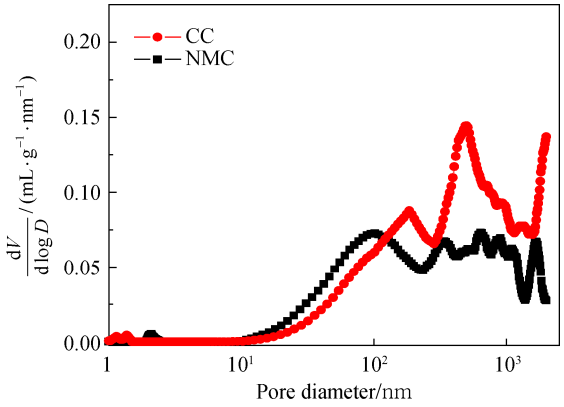


图 7　混凝土试件腐蚀前的孔径分布

Fig. 7　Pore size distribution of concrete without erosion

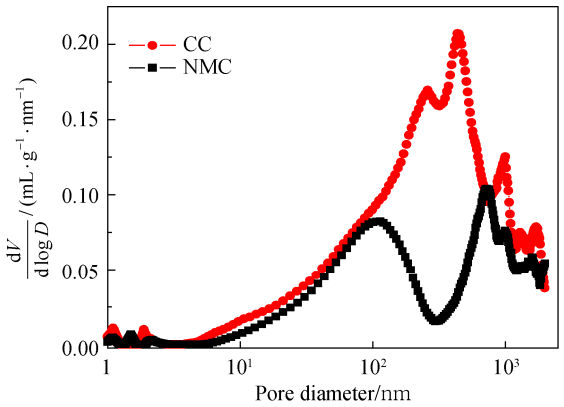


图 8　70 次循环后混凝土试件腐蚀后的孔径分布

Fig. 8　Pore size distribution of concrete after 70 cycles

表 4　混凝土试件养护 56 d 的总孔隙率及孔径分布百分比

Table 4　Total porosity and pore size distribution of concrete curing for 56 d

Sample	Porosity/%	Average pore diameter/nm	Most probable pore size/nm	Pore size distribution/%			
				<20 nm	20–100 nm	100–200 nm	>200 nm
CC-we	8.6	27.0	120.4	20	22.5	17.7	39.8
NMC-we	8.94	26.3	50.48	21.	32.1	7.9	38.4
CC-wc	17.25	45.6	140.89	9.82	18.74	15.03	56.41
NMC-wc	11.91	40.8	75.82	8.15	31.33	18.25	42.27

Note: CC–Control concrete; NMC–Concrete with 2%NM; we–Without erosion; wc–With 70 cycles.

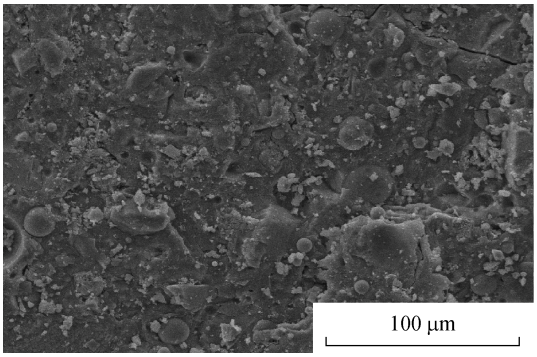
移至少害孔区。这表明，纳米偏高岭土掺入后，混凝土的孔径分布明显得到改善，影响混凝土耐久性的有害孔含量明显减少。这主要是因为纳米偏高岭土具有较高的火山灰活性，以纳米偏高岭土颗粒为晶核，C-S-H 凝胶在其表面形成，并使松散的 C-S-H 凝胶变成以纳米偏高岭土颗粒为核心的网络结构[15]；此外，由于纳米偏高岭土的尺寸小，还可以填充水泥颗粒间的孔隙，减少大孔，从而改善混凝土的孔结构，使其结构更加密实。

70 次盐卤-干湿循环后，基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土的孔隙率均有所增大在，增幅分别为 1 倍和 38%。两种混凝土中的无害孔显著降低，分别由 20%和 21.6%降为 9.82%和 8.15%；少害孔降幅较小，分别为 17%和 2%；基准混凝土中有害孔含量变化不大，但多害孔含量增加约 42%；掺 2%纳米偏高岭土混凝土中有害孔和多害孔分别增加约 1.31 倍和 10%。这表明，纳米偏高岭土明显减少了混凝土腐蚀后的水化产物损失，降低了孔隙率的增幅。此外，纳米偏高岭土掺入后，混凝土腐蚀后增加的孔隙多为有害孔，而基准混凝土增加的孔隙多为多害孔。因此，2%的纳米偏高岭土可以减小混凝土盐卤-干湿循环后的抗压强度损失率。

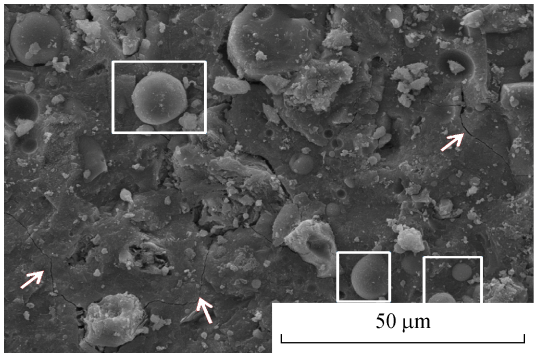
2.5 SEM 分析

基准混凝土(CC)和掺 2%纳米偏高岭土混凝土(NMC)标准养护 56 d、未被腐蚀时的内部结构如图 9 所示。

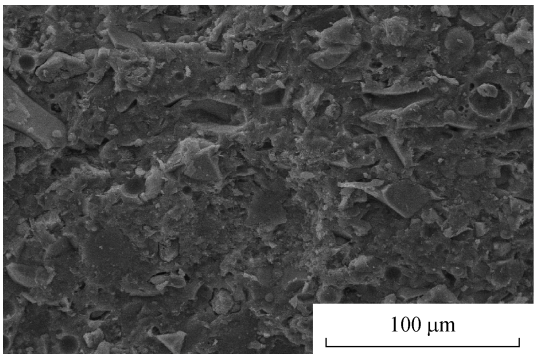
从图 9a 可以观察到基准混凝土内部存在大量松散的未水化水泥颗粒和水化产物；当放大到较大倍数时，从图 9b 可以发现基准混凝土内部存在明显的裂缝，宽度约为 1~2 μm (见图中箭头所示)，粉煤灰等矿物外加剂颗粒的较大部分均裸露在外，与周围水化产物联结不紧密(见图中所框区域)。从图 9c 可以看出，在掺 2%纳米偏高岭土混凝土中，几乎所有的未水化颗粒和水化产物都紧密地联结在一起。图 9d 显示粉煤灰等矿物外加剂颗粒完全被水化产物所包裹，且粉煤灰颗粒周围的 C-S-H 凝胶更为致密，几乎观察不到粉煤灰颗粒的裸露现象(见图中所框区域)。然而，在纳米偏高岭土改性混凝土内部，很难观察到纳米偏高岭土颗粒，这是由于其粒径属纳米范围，并且具有较高的火山灰活性使得它们表面被大量的水化产物所覆盖。以上分析进一步表明，与基准混凝土相比，纳米偏高岭土改性混凝土的微观结构更加致密，因此纳米偏高岭土可以改善混凝土的初始抗压强度。



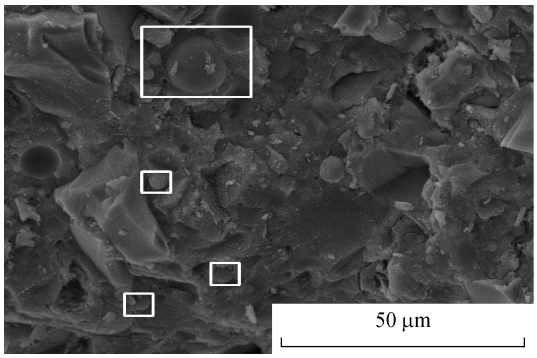
(a) CC



(b) CC



(c) NMC



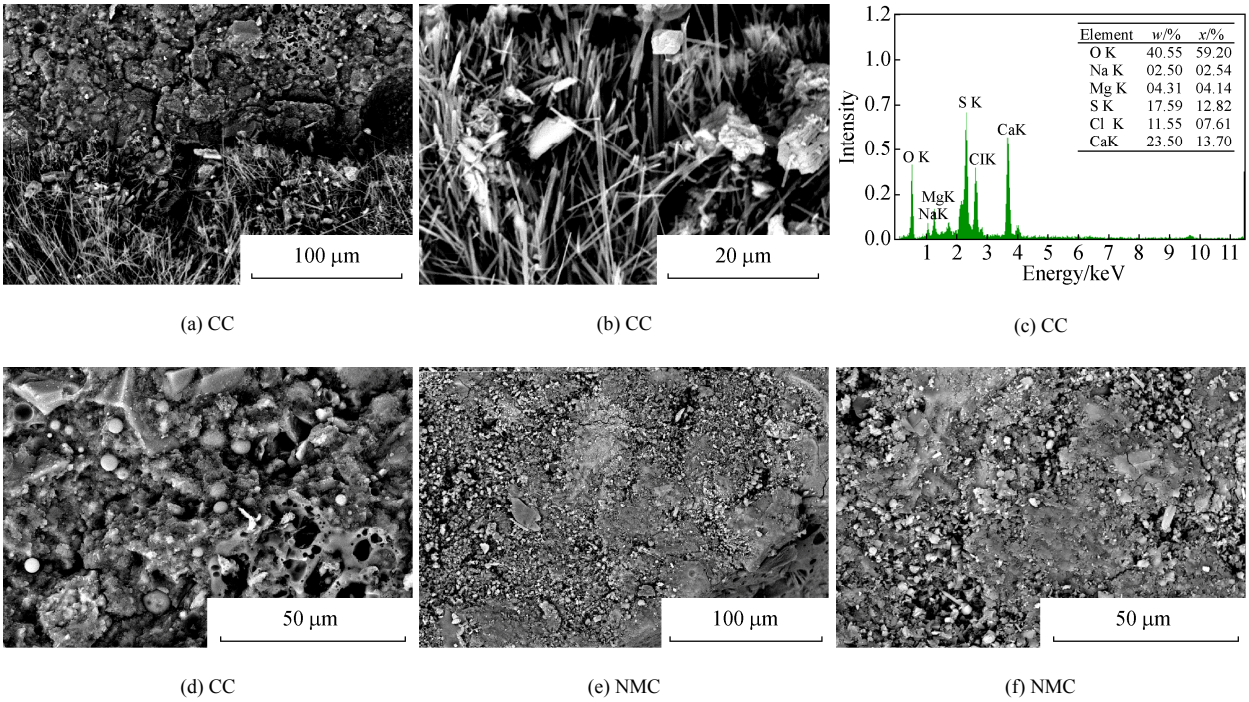
(d) NMC

图 9 基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土标准养护 56 d 的内部结构

Fig. 9 SEM photographs of control concrete and concrete with 2% NM curing for 56 d

70 个盐卤-干湿循环后，基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土表面腐蚀层的微观形貌如图 10 所示。图 10a 显示了基准混凝土腐蚀层外表面至内部的微观形貌，可以看出在基准混凝土表面存在一层针状的附着物，其形貌如图 10b 所示，经 EDS 分析可知(见图 10c)，这些附着物的主要元素组成为 O、Na、Mg、S、Cl 和 Ca。结合 XRD 分析结果可知，其主要组成为 $Mg(OH)_2$、NaCl 和 $CaSO_4·2H_2O$。从图 10d 还可以观察到大量的孔隙，这是由于水化 C-S-H 凝胶内部的 $Ca(OH)_2$ 被溶解，留下了较大的孔隙通道所致，这些通道会促进盐卤溶液的渗透和腐蚀反应。同时，由于水化产物被腐蚀掉，大量未水化的水泥矿物和粉煤灰颗粒裸露出来。

由图 10e 可知，在纳米偏高岭土改性混凝土腐蚀表面，并未观察到腐蚀产物的附着现象。纳米偏高岭土改性混凝土内部形貌如图 10f 所示，大量的 $CaSO_4·2H_2O$ 晶体和 NaCl 晶体松散地覆盖在改性混凝土水化产物表面，但改性混凝土水化产物之间的联结仍很紧密，未观察到密集的孔洞以及未水化水泥矿物和粉煤灰颗粒裸露现象。以上表明，70 个盐卤-干湿循环后，纳米偏高岭土改性混凝土仍具有连接紧密的水化产物和较为密实的微观结构。



(a) CC　(b) CC　(c) CC

(d) CC　(e) NMC　(f) NMC

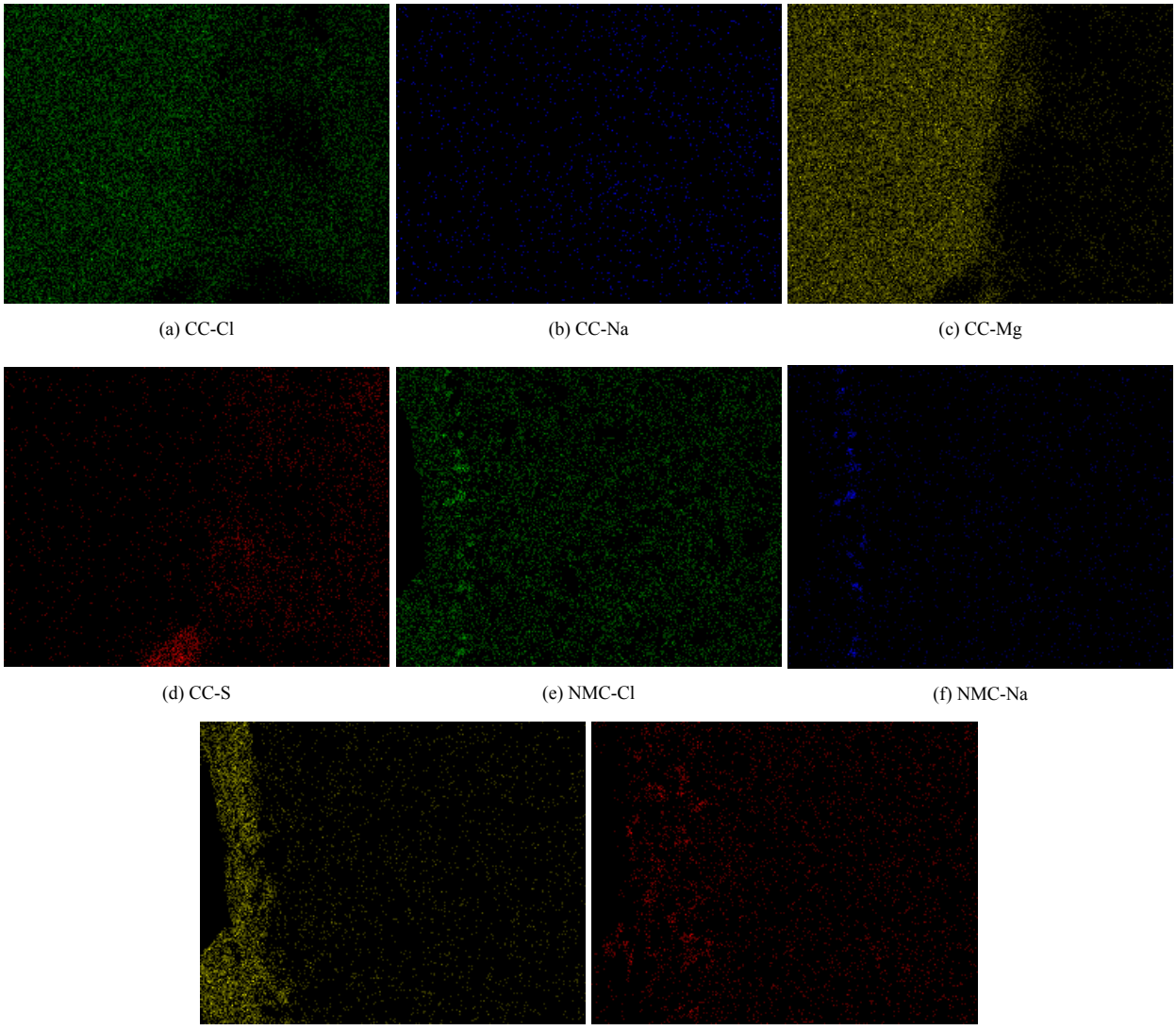
图 10　混凝土腐蚀层的内部结构及能谱分析

Fig. 10　SEM photographs and EDS analysis of concrete subjected to 70 dry-wet cycles in Saline Lake brine

2.6　元素分布

70 个盐卤-干湿循环后，基准混凝土和掺 2%纳米偏高岭土混凝土表面腐蚀层中 Cl、Na、Mg 和 S 等元素的分布如图 11 所示。从图 11 可以看出，与基准混凝土相比，纳米偏高岭土改性混凝土中 Cl、Na、Mg 和 S 等离子的侵蚀深度和侵入量均明显降低。这表明纳米偏高岭土减轻了盐卤溶液中 Cl、Na、Mg 和 S 等离子对混凝土的侵蚀，使其腐蚀层中 NaCl、$Mg(OH)_2$ 和 $CaSO_4·2H_2O$ 等侵蚀性产物含量减少，这与 XRD、IR 及 SEM 的分析结果一致。

由上述分析可知，经过 70 次盐卤-干湿循环后，纳米偏高岭土改性混凝土微结构的破坏程度远小于基准混凝土。这种现象可归结于以下原因：纳米偏高岭土减少了混凝土中的有害孔比例，明显改善了混凝土的孔径分布，使其原始微观结构更加密实；偏高岭土减小了混凝土中 Cl、Na、Mg 和 S 等离子的侵蚀深度和侵入量，使得混凝土腐蚀层中 NaCl 含量降低，减轻盐卤溶液中 NaCl 等盐在混凝土中结晶膨胀产生的物理破坏，且防止 $Mg(OH)_2$、NaCl 和 $CaSO_4·2H_2O$ 等腐蚀产物在混凝土表面的富集与附着。在上述作用的综合影响下，2%纳米偏高岭土减小了混凝土经盐卤-干湿循环后的抗压强度损失率。



(a) CC-Cl (b) CC-Na (c) CC-Mg

(d) CC-S (e) NMC-Cl (f) NMC-Na

(g) NMC- Mg (h) NMC-S

注：图片由左至右为侵蚀表面至混凝土内部

图 11 混凝土腐蚀层中 Cl、Na、Mg 和 S 的分布

Fig. 11 Distribution of Cl, Na, Mg and S in concretes subjected to 70 dry-wet cycles in Saline Lake brine

3 结论

1) 纳米偏高岭土的掺量变化对混凝土干湿循环后的抗压强度影响很大。当干湿循环次数小于 50 次时，仅掺入超过 2%的纳米偏高岭土对混凝土抗压强度有提高影响；当干湿循环次数大于 50 次时，0.5~3%的纳米偏高岭土均对混凝土的抗压强度有明显的改善作用。

2) 掺入 2%纳米偏高岭土，混凝土中有害孔含量明显减少，最可几孔径由有害孔区移至少害孔区，混凝土的孔径分布明显得到改善，使得混凝土的微观结构更加致密。

3) 经 70 个盐卤-干湿循环后，偏高岭土减小了混凝土中 Cl、Na、Mg 和 S 等离子的侵蚀深度和侵入量，使得混凝土腐蚀层中 NaCl 含量降低，且防止 $Mg(OH)_2$、NaCl 和 $CaSO_4·2H_2O$ 等腐蚀产物在混凝土表面的富集与附着，纳米偏高岭土改性混凝土微结构的破坏程度远小于基准混凝土。

参考文献:

[1] 韩学强, 詹树, 林徐强, 等. 干湿循环作用对混凝土抗氯离子渗透侵蚀性能的影响[J]. 复合材料学报, 2019(4): 1–8.
HAN Xueqiang ZHAN Shulin, XU Qiang, et al. Act Mater Compos Sin (in Chinese), 2019(4): 1–8.

[2] CODY A M, LEE H, CODY R D, et al. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [$Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3·26H_2O$[J]. Cem Concr Res, 2004, 34(5): 869–881.

[3] MONTEIRO P J M, KURTIS K E. Time to failure for concrete exposed to severe sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(7): 987–993.

[4] YU H F, TAN Y S, YANG L M. Microstructural evolution of concrete

under the attack of chemical, salt crystallization, and bending stress[J]. J Mater Civ Eng, 2017, 29(7): 401–407.

[5] MA Haiyan, GONG Wei, YU Hongfa, et al. Durability of concrete subjected to dry-wet cycles in various types of Salt Lake brines[J]. Constr Build Mater, 2018, 193(30): 286–294.

[6] 卫军, 余璟, 董荣珍, 等. 干湿循环条件混凝土内氯离子输运试验拟合与分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2006(S2): 150–153.
WEI Jun, YU Jing, DONG Rongzhen, et al. J Southeast Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2006(S2): 150–153.

[7] TAN Y S, YU H F, ZHANG Y Q, et al. Study on the micro-crack evolution of concrete subjected to stress corrosion and magnesium sulfate[J]. Constr Build Mater, 2017, 141: 453–460.

[8] AYE T, OGUCHI C T. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(6): 2988–2996.

[9] 余红发, 孙伟武, 武卫锋, 等. 普通混凝土在盐湖环境中的抗卤水冻蚀性与破坏机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(8): 763–769.
YU Hongfa, SUN Wei, WU Weifeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(8): 763–769.

[10] 余红发, 孙伟, 鄢良慧, 等. 引气混凝土在中国盐湖环境中抗冻性的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(3): 15–18.
YU Hongfa, SUN Wei, YAN Lianghui, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2004, 26(3): 15–18.

[11] WANG Jiabin, NIU Ditao, WANG Yan, et al. Durability performance of brine-exposed shotcrete in Salt Lake environment[J]. Constr Build Mater, 2018, 188: 520–536.

[12] 孔巍. 盐湖环境下高性能混凝土防腐措施的试验研究[D]. 西安: 长安大学, 2010.
KONG Wei. Experimental research on anti-corrosion measures of high performance concrete in Saline-lake environment (in Chinese, dissertation). Xi'an: Chang'an University, 2010.

[13] 张世义. 纳米偏高岭土水泥基材料物理力学性能及耐久性研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2016.
ZHANG Shiyi. Study on physical-mechanical properties and durability of cementitous materials with the addition of Nano Metakaolin clay (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian Maritime University, 2016.

[14] WANG Wei-Chien. Compressive strength and thermal conductivity of concrete with nanoclay under various high-temperatures[J]. Constr Build Mater, 2017, 147(30): 305–311.

[15] MUHD NORHASRI M S, HAMIDAH M S, MOHD FADZIL A, et al. Inclusion of nano metakaolin as additive in ultra high performance concrete[J]. Constr Build Mater, 2016, 127(30): 167–175.

[16] 王培铭, 彭宇, 刘贤萍. 聚合物改性水泥水化程度测定方法比较[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1116–1123.
WANG Peiming, PENG Yu, LIU Xianping. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1116–1123.

[17] 郭斌, 闵盘荣, 王国宾. 水化硅酸钙的碳化作用[J]. 硅酸盐学报, 1984, 12(3): 287–295.
Guo Bin, MIN Panrong, WANG Guobin. J Chin Ceram Soc, 1984, 12(3): 287–295.