



青稞秸秆灰-氯氧镁水泥复合材料盐冻耦合损伤强度特性及孔隙特征

曹锋 乔宏霞 李双营 赵紫岩 舒修远 崔丽君

Strength and pore characteristics of highland barley straw ash-magnesium oxychloride cement composite under salt freezing coupling damage

CAO Feng, QIAO Hongxia, LI Shuangying, ZHAO Ziyan, SHU Xiuyuan, CUI Lijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220629.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

秸秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能

Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 3162–3171 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180205.002>

土木工程应用中碳纤维/环氧树脂界面在环境影响下退化的分子模拟研究进展

Recent advances in understanding environmental effects on degradation of carbon fiber/epoxy matrix interface in civil engineering applications via molecular simulation

复合材料学报. 2020, 37(12): 2941–2952 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.003>

耦合离子与水化产物间相互作用的水泥基材料氯离子传输模型

Chloride transport model for cement-based materials considering ion–cement hydrate interactions

复合材料学报. 2018, 35(12): 3526–3533 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180402.001>

基于深度信念网络的玄武岩纤维增强树脂复合材料耐久性预测

Durability prediction of basalt fiber reinforced polymer composite based on deep belief network

复合材料学报. 2020, 37(2): 390–399 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190506.002>

孔隙微观特征对碳纤维/环氧树脂复合材料横向拉伸强度的影响

Influence of void micro-characteristics on transverse tensile strength of unidirectional carbon fiber/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1864–1868 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170825.001>

灰粉比对苯丙乳液基水泥复合材料静态力学性能及破坏形态的影响

Effects of cement–powder ratio on static mechanical properties and failure forms of styrene–acrylic emulsion–based cement composites

复合材料学报. 2020, 37(9): 2324–2335 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200212.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

青稞秸秆灰-氯氧镁水泥复合材料盐冻耦合损伤强度特性及孔隙特征



分享本文

曹锋^{1,2}, 乔宏霞^{*1,2}, 李双营¹, 赵紫岩¹, 舒修远^{2,3}, 崔丽君^{2,3}(1. 青海民族大学 土木与交通工程学院, 西宁 810000; 2. 兰州理工大学 土木工程学院, 兰州 730050;
3. 甘肃省先进土木工程材料工程研究中心, 兰州 730050)

摘要: 为探究掺入青稞秸秆灰 (HBSA) 对氯氧镁水泥 (MOC) 的耐久性能与孔隙结构的影响, 采用 HBSA 来改善 MOC 的耐久性能, 制备青稞秸秆灰-氯氧镁水泥复合材料。对不同 HBSA 掺量的氯氧镁水泥砂浆 (MOCM) 分别在盐湖卤水侵蚀、冻融循环侵蚀及盐冻耦合侵蚀条件下的耐久性能进行研究, 采用相对质量评价参数、相对动弹性模量评价参数及相对抗压强度评价参数 3 种耐久性评价指标来反映 MOCM 的耐久性能劣化规律, 并确定 HBSA 的最佳掺量。通过表观形貌分析及孔隙结构测试, 揭示不同侵蚀环境下 MOCM 的耐久性损伤劣化程度及孔隙结构特征。结果表明: 冻融循环侵蚀对 MOCM 造成的耐久性损伤程度比盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀更严重, MOCM 试件表面产生了更多的宏观裂缝。HBSA 掺入能够显著改善 MOCM 的耐久性能。当 HBSA 掺量为 10wt% 时, MOCM 在盐湖卤水侵蚀、冻融循环侵蚀及盐冻耦合侵蚀条件下的耐久性能分别比未掺 HBSA 时提高了 21.24%、23.48% 和 18.91%。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 的开口孔隙率减小, 比表面积增大, 最可几孔径和平均孔径减小, 细化了 MOCM 的孔隙结构, 提高了耐久性能。

关键词: 氯氧镁水泥 (MOC); 青稞秸秆灰 (HBSA); 耐久性能; 表观形貌; 开口孔隙率; 孔隙特征

中图分类号: TU528; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2972-16

Strength and pore characteristics of highland barley straw ash-magnesium oxychloride cement composite under salt freezing coupling damage

CAO Feng^{1,2}, QIAO Hongxia^{*1,2}, LI Shuangying¹, ZHAO Ziyan¹, SHU Xiuyuan^{2,3}, CUI Lijun^{2,3}

(1. School of Civil and Transportation Engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810000, China; 2. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 3. Gansu Advanced Civil Engineering Materials Engineering Research Center, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to explore the effect of highland barley straw ash (HBSA) on the durability and pore structure of magnesium oxychloride cement (MOC), HBSA was used to improve the durability of MOC, and highland barley straw ash-magnesium oxychloride cement composites were prepared. The durability of magnesium oxychloride cement mortar (MOCM) with different HBSA contents were studied under the conditions of salt lake brine erosion, freeze-thaw cycle erosion and salt-frozen coupling erosion. Three durability evaluation indexes: Relative mass evaluation parameters, relative dynamic elastic modulus evaluation parameters and relative compressive strength evaluation parameters were used to reflect the durability deterioration law of MOCM, and determine the optimal content of HBSA. Through the analysis of apparent morphology and pore structure test, the durability damage degree and pore structure characteristics of MOCM under different erosion conditions were revealed. The results show that the durability damage of MOCM caused by freeze-thaw cycle erosion is more serious than salt brine erosion and salt-frozen coupling erosion, and more

收稿日期: 2022-05-18; 修回日期: 2022-06-10; 录用日期: 2022-06-15; 网络首发时间: 2022-06-30 15:15:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220629.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51868044); 青海省基础研究计划项目 (2022-ZJ-921)

National Natural Science Foundation of China (51868044); Basic Research Program of Qinghai Province (2022-ZJ-921)

通信作者: 乔宏霞, 博士, 教授, 研究方向为氯氧镁水泥的性能调控 E-mail: qxhut7706@163.com

引用格式: 曹锋, 乔宏霞, 李双营, 等. 青稞秸秆灰-氯氧镁水泥复合材料盐冻耦合损伤强度特性及孔隙特征 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2972-2987.

CAO Feng, QIAO Hongxia, LI Shuangying, et al. Strength and pore characteristics of highland barley straw ash-magnesium oxychloride cement composite under salt freezing coupling damage [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2972-2987 (in Chinese).

macro cracks are produced on the surface of MOCM specimens. The addition of HBSA can significantly improve the durability of MOCM. When the content of HBSA is 10wt%, the durability of MOCM under salt lake brine erosion, freeze-thaw cycle erosion and salt-frozen coupling erosion is 21.24%, 23.48% and 18.91% higher than that without HBSA, respectively. The opening porosity of MOCM added with 10wt%HBSA decreases, the specific surface area increases, and the most probable pore diameter and average pore diameter decrease, which refines the pore structure of MOCM and improves the durability.

Keywords: magnesium oxychloride cement (MOC); highland barley straw ash (HBSA); durability; apparent morphology; opening porosity; pore characteristics

青稞是一种生长在高原寒冷气候的谷类作物, 中国青稞的种植面积已超过 400 万亩, 成为藏区居民的主要粮食作物之一^[1]。青稞秸秆中粗蛋白含量仅为 3.51%, 棕纤维的含量达到 72.12%, 灰分含量高达 10.34%, 而且灰分中 SiO_2 含量较高^[2-3]。因此, 未经加工处理的青稞秸秆并不适合作为牲畜饲料, 牛羊等过多食用会造成消化不良及产奶量减少的问题^[4]。而且, 对于气候寒冷、降雨量少的高原环境, 秸秆还田处理也显得成效甚微。此外, 为了保护生态环境, 当地政府禁止在农田焚烧秸秆。大量的青稞秸秆主要被当做家用燃料, 用来取暖和生火做饭^[5]。秸秆燃烧以后会产生大量的废弃灰粉, 只能被当做垃圾处理, 造成了严重的资源浪费。

氯氧镁水泥 (MOC) 也称为索瑞尔水泥, 是一种气硬性胶凝材料^[6]。与普通硅酸盐水泥相比, 制备 MOC 的原材料轻烧氧化镁的煅烧温度更低, 而且只需要一次研磨^[7]。原材料氯化镁可以轻松的从盐湖资源中获得^[8], 中国察尔汗盐湖提钾的过程会产生大量的副产氯化镁, 年产量约 6 000 万吨, 有效利用率却不足 100 万吨^[9]。大量的未被有效利用的氯化镁为 MOC 的原材料提供了路径, 实现了资源的可持续发展。因此, MOC 是一种更加符合生态可持续发展的低碳建筑材料^[10]。此外, MOC 具有早期强度高、抗盐卤侵蚀性能好、耐磨性好等优点^[11-12], 使其在盐湖及盐渍土地区的建筑工程领域具有较好的应用前景。然而, 由于 MOC 中的五相晶体在水中是不稳定的相, 容易发生分解, 造成其浸水环境下力学及耐久性能较差, 限制了 MOC 在盐湖及盐渍土地区的进一步应用^[13-14]。

目前, 关于 MOC 耐久性能的研究, 相关文献报道并不是很多。Huang 等^[15]研究了原卤、老卤、海水及清水溶液中 MOC 的抗腐蚀性能, 在氯盐含量较高的原卤及老卤溶液中, MOC 能够保持较稳定的力学强度, 抗腐蚀性能较高。在氯盐含量较低的海水和清水中, MOC 的关键相发生水化反

应转化成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 抗腐蚀性能降低。低温下添加无机盐可以增加 MOC 浆料中 MgO 表面的 Zeta 电位, 加快了 MgO 的溶解速度, 有利于五相晶体的形成, 提高了低温下 MOC 的水化反应速率^[16]。Zhong 等^[17]采用粉煤灰、硅丙乳液、硬脂酸钙和聚丙烯纤维复合改性的 MOC 泡沫混凝土进行冻融试验, 发现复合改性后 MOC 泡沫混凝土比普通硅酸盐水泥混凝土具有更高的抗冻性能。掺入硅灰能够显著提高 MOC 浸水环境下的耐久性能, 硅灰能够与 MOC 的水化产物发生二次水化反应生成水化硅酸氯镁 ($\text{M}-\text{Cl}-\text{S}-\text{H}$) 凝胶和水化氯镁 ($\text{M}-\text{Cl}-\text{H}$) 凝胶, 抑制了水镁石的形成, 维持了五相晶体的稳定^[18]。采用橡胶粉改性的 MOC 表面能够形成亲水性薄膜, 使胶粉与 MOC 之间的结合更加紧密, 能够提高 MOC 的抗冻性能^[19]。MOC 中掺入废石膏表现出骨架和填充效应及良好的相容性, 五相晶体具有很高的表面能和很强的内聚力, 能与石膏颗粒紧密结合形成致密的团簇。使浸水环境下 MOC 的孔隙增长率显著减小, 耐久性能提高^[20]。Cao 等^[21]发现两次煅烧及一次研磨处理的青稞秸秆灰 (HBSA) 具有较高的活性效应, 适合作为水泥基材料的活性掺合料。HBSA 等量替代普通混凝土中 15wt% 的水泥用量时, 混凝土的抗压强度和劈裂抗拉强度分别比未掺 HBSA 时增加了 11.94% 和 18.52%, 孔隙率减小了 1.30%。掺入 10wt%HBSA 的氯氧镁水泥砂浆 (MOCM) 的耐水性能比未掺 HBSA 时提高了 6.79%, 有害孔和多害孔的孔隙率减少了 1.73%。掺入 HBSA 能够提高 MOCM 耐水性能的原因在于, HBSA 中活性 SiO_2 与 MOCM 的水化产物发生二次水化反应生成水化硅酸镁 ($\text{M}-\text{S}-\text{H}$) 凝胶。 $\text{M}-\text{S}-\text{H}$ 填充了大量的有害孔隙, 优化了孔隙结构, 增加了结构的密实性^[22]。掺入贝壳粉、硅粉等掺合料能够改善水泥浆体的流变性和早期水化行为, 对水化产物基体的纳米结构有较好的改性及增强作用^[23-24]。学者们研究了部分外掺料对 MOC 耐久性能的影响,

这些研究主要集中在外掺料对 MOC 在浸水环境下的耐久性能及抗冻性能的影响。然而, 外掺料对 MOC 盐冻耦合侵蚀条件下的耐久性能影响及孔隙结构特征, 尚未进行深入研究。此外, HBSA 掺入使 MOC 耐水性能增加及孔隙结构优化, 是否能够进一步促进耐久性能提高, 有必要进行更深入的研究。

考虑 MOC 在盐湖及盐渍土地区应用的潜在优势, 结合青海盐湖地区的气候特点及特殊的地理环境, 分别在盐湖卤水侵蚀、冻融循环侵蚀及盐湖卤水及冻融耦合侵蚀环境下进行耐久性能试验。本文中对不同 HBSA 掺量的 MOCM 在不同侵蚀环境下的耐久性能评价指标进行测试分析, 确定 HBSA 的最佳掺量及 MOCM 的耐久性损伤劣化规律。通过表观形貌分析及孔隙结构测试, 揭示不同侵蚀环境下 MOCM 耐久性损伤劣化的区别及最优 HBSA 掺量下 MOCM 耐久性能提高的原因。这对 MOC 在盐湖及盐渍土地区的工程应用具有较高的参考价值, 对青藏高原的生态可持续发展具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 原材料

氯氧镁水泥砂浆的原材料主要由 MgO 、 $MgCl_2$ 、砂子、水、减水剂和耐水剂组成。 MgO 采用青海省格尔木氯化镁厂生产的轻烧镁粉, 其中 MgO 的含量为 90wt%。通过水合法测试得到轻烧镁粉中活性 MgO 的含量为 52.4wt%。 $MgCl_2$ 采用青海省格尔木氯化镁厂生产的工业氯化镁, 其中 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的含量为 96wt%。砂子采用级配良好的青海贵德河砂, 粒径小于 4.75 mm, 细度模数为 2.4。拌和用水采用西宁市自来水, 满足水泥混凝土拌和用水的质量标准。减水剂采用江苏苏博特新材料有限公司提供的聚羧酸系高效减水剂, 减水效率约 21%。耐水剂采用磷酸, H_3PO_4 浓度不小于 85wt%。青稞秸秆取自青海省互助县南门峡地区的农田。基于作者前期的研究成果^[21], 青稞秸秆灰作为水泥基材料活性掺合料的制备工艺已确定。青稞收获以后的废弃秸秆, 去除杂草、泥土等杂质后在室外环境下自然焚烧。待其焚烧的灰粉完全冷却后, 收集备用。随后, 在实验室中采用浙江绍兴尚诚仪器有限公司生产的 SX2-12-10A 型智能控温式马弗炉对灰粉进行二次煅烧, 煅烧温度为 600°C, 煅烧时间为 2 h。二次煅烧后

的灰粉, 采用自动摇筛机进行筛分, 进一步去除砂、石及未燃颗粒等杂质。最后, 采用转速为 80 r/min 的江西超越陶艺设备有限公司生产的 CY-QM 型辊式球磨机对灰粉进行机械研磨, 有效研磨时间为 2 h。本文中所掺入的青稞秸秆灰, 均为上述条件下制备所得。HBSA 的制备及测试表征结果, 如图 1 所示。HBSA 的化学组成, 见表 1。HBSA 的微观形态分布较均匀, 颗粒尺度较细化。化学成分主要以 SiO_2 为主, 含量高达 61.76wt%。 SO_3 的含量为 1.75wt%, 满足活性材料不超过 3.5wt% 的要求。烧失量 (LOI) 为 4.55wt%, 满足活性材料不超过 10% 的要求。HBSA 的 XRD 图谱表现出明显的无定型特征, 其中活性 SiO_2 的含量占到总成分的 48.45wt%。HBSA 的平均粒径为 8.6 μm , 比表面积为 2 088 kg/m^2 。

1.2 试件制备

HBSA-MOCM 试件制备的配合比设计, 见表 2。HBSA 分别以 0wt%、5wt%、10wt%、15wt%、20wt% 和 30wt% 的比例掺入轻烧镁粉和砂子的混合料中, 机械搅拌均匀后, 加入氯化镁、磷酸、减水剂充分溶解的溶液, 再次机械搅拌均匀。随后, 将拌合好的砂浆混合料装入尺寸为 70.7 mm×70.7 mm×70.7 mm 的模具中, 在实验室环境下静置 24 h 后脱模。脱模后的 MOCM 试块放置在养护箱中养护至 26 天, 养护温度为 (20±2)°C, 养护湿度为 (65±3)%, 养护完成的 MOCM 试件放置在 15~20°C 的水中浸泡 2 天。HBSA-MOCM 试件的编号见表 3。

1.3 测试方法

1.3.1 耐久性评价指标

MOCM 试块浸泡 2 天后, 从水中取出并且擦干表面水分后进行耐久性试验。MOCM 的耐久性试验分别在盐湖卤水侵蚀、冻融循环及盐湖卤水及冻融耦合侵蚀 3 种环境下进行。盐湖卤水取自青海省茶卡盐湖, 总的溶解性固体 (TDS) 含量高达 457.68 g/L, 主要离子浓度见表 4。盐湖卤水侵蚀试验每 10 天进行一次耐久性指标测试。冻融试验采用慢冻法, 参照标准 JGJ/T 70—2009 执行^[25]。试件的冻结温度应控制在 -15°C 至 -20°C, 冻结时间为 4 h。冻结完成的试块应放置在 15°C 至 20°C 的纯净水或卤水中进行融化, 融化时间为 8 h。每天完成 2 次冻融循环, 每 10 次冻融循环后进行耐久性指标测试。MOCM 试件的耐久性评价指标包括相对质量评价参数、相对动弹性模量评价参数和相对抗压强度评价参数。试件质量采用松净

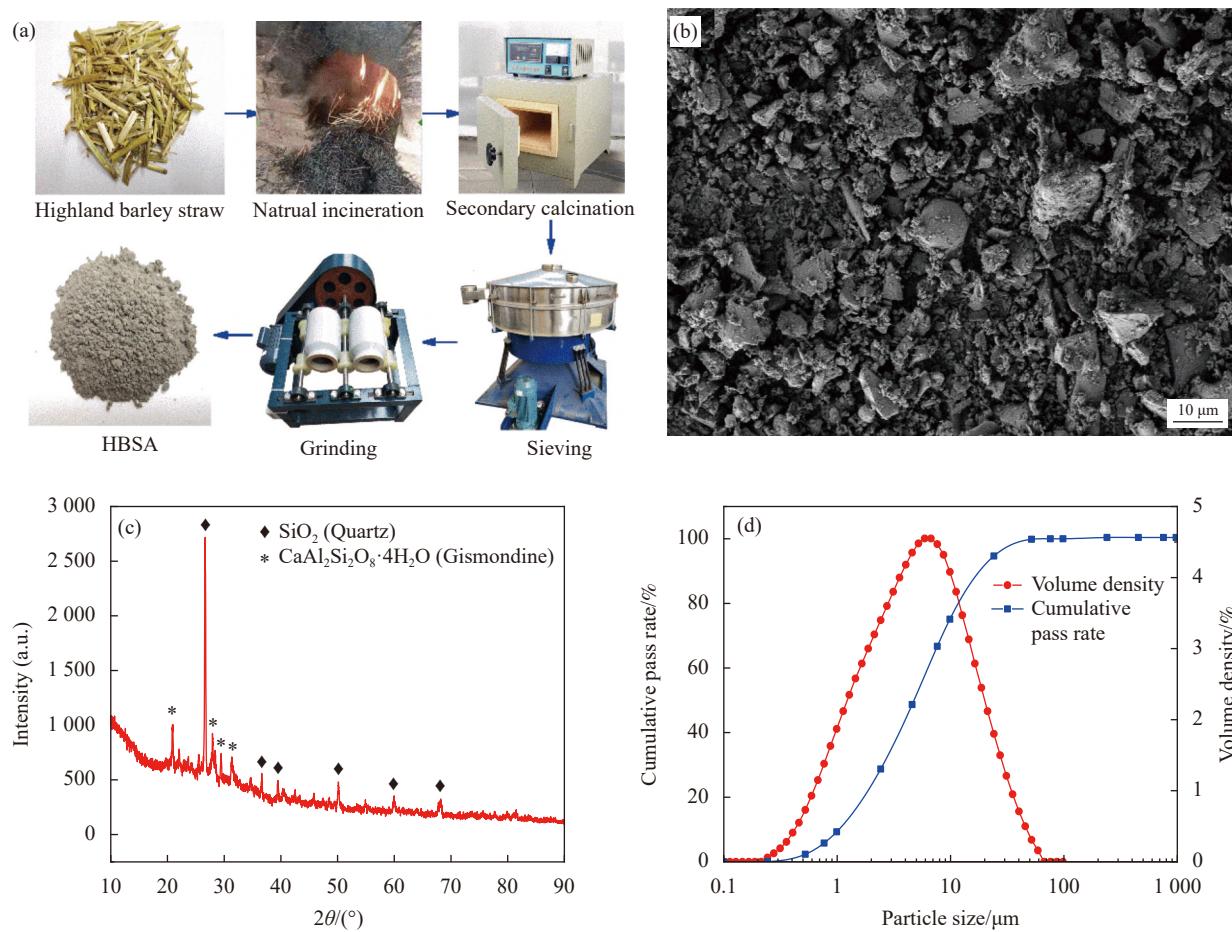


图 1 青稞秸秆灰 (HBSA) 的制备与表征: (a) 制备工艺; (b) SEM 图像; (c) XRD 图谱; (d) 粒径分布

Fig. 1 Preparation and characterization of highland barley straw ash (HBSA): (a) Preparation process; (b) SEM image; (c) XRD pattern; (d) Particle size distribution

表 1 HBSA 的化学成分

Table 1 Chemical compositions of HBSA

wt%									
SiO ₂	CaO	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Others
61.75	10.63	1.75	2.04	5.92	3.83	5.31	2.60	5.72	0.44

表 2 HBSA-氯氧镁水泥砂浆 (MOCM) 的配合比

Table 2 Mix ratios of HBSA-magnesium oxychloride cement mortar (MOCM)

MgO	MgCl ₂	Sand	Superplasticizer	Water repellent	Water	HBSA	(kg/m ³)
583.4	221.7	937.5	16.0	6.9	203.4	0	
					211.7	29.2	
					220.0	58.3	
					228.4	87.5	
					236.7	116.7	
					253.2	175.0	

ZG-TP205 型电子天平进行测试, 精确至 0.1 g; 相对动弹性模量通过超声波速进行计算, 超声波速采用北京智博联科技股份有限公司生产的 ZBL-

U5200 型非金属超声检测仪进行测试, 测试精度为 0.0001 km/s; 抗压强度采用压力试验机进行测试, 加载速率为 1.5 kN/s。各项测试指标均取 3 块

表 3 HBSA-MOCM 试件的编号
Table 3 Specimen number of HBSA-MOCM

Specimen number	Cycle	HBSA/wt%	Specimen number	Cycle	HBSA/wt%
0%HBSA-MOCM(N0)	0	0	10%HBSA-MOCM(N0)	0	10
0%HBSA-MOCM(S60)	60	0	10%HBSA-MOCM(S60)	60	10
0%HBSA-MOCM(F60)	60	0	10%HBSA-MOCM(F60)	60	10
0%HBSA-MOCM(SF60)	60	0	10%HBSA-MOCM(SF60)	60	10

Notes: N stands for the specimen without erosion; S represents the specimen eroded by salt lake brine; F represents the specimen eroded by freeze-thaw cycle; SF represents the specimen eroded by salt-frozen coupling.

表 4 盐湖卤水的主要离子浓度 (g/L)
Table 4 Concentration of main ions in salt lake brine (g/L)

K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TDS	pH
83.25	52.78	52.71	128.22	137.60	0.12	457.68	7.60

Note: TDS—Total soluble solid content in salt lake brine.

试件测试结果的平均值作为最终测试结果。相对质量评价参数 W_1 、相对动弹性模量评价参数 W_2 和相对抗压强度评价参数 W_3 按照下式进行计算^[26]:

$$W_1 = \frac{m_r - 0.95}{0.05} = \frac{m_t/m_0 - 0.95}{0.05} \quad (1)$$

$$W_2 = \frac{E_r - 0.95}{0.05} = \frac{V_t^2/V_0^2 - 0.6}{0.4} \quad (2)$$

$$W_3 = \frac{f_r - 0.75}{0.25} = \frac{f_t/f_0 - 0.75}{0.25} \quad (3)$$

式中: m_r 为相对质量; m_t 为侵蚀 t 天(次)的质量; m_0 为试件的初始质量 (g); E_r 为相对动弹性模量; V_t 为侵蚀 t 天(次)的超声波速; V_0 为试件的初始超声波速 (km/s); f_r 为相对抗压强度; f_t 为侵蚀 t 天(次)的抗压强度; f_0 为试件的初始抗压强度 (MPa)。 W_1 、 W_2 、 $W_3 \geq 1$ 时, 为可靠状态; $0 < W_1$ 、 W_2 、 $W_3 < 1$ 时, 为损伤状态; W_1 、 W_2 、 $W_3 \leq 0$ 时, 为失效状态。

1.3.2 孔隙结构测试

MOCM 试件的开口孔隙率通过吸水率试验进行测试。首先, 将待测试件在 $(78 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的温度下烘干 (48 ± 0.5) h, 称其质量 m_d 。然后, 将烘干的试件浸泡在温度为 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的水中 (48 ± 0.5) h, 取出擦干表面水分并称其质量 m_s 。MOCM 试件的体积采用水中称重法进行测试, 将试件完全浸泡在 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的水中充分饱水, 待无气泡出现时, 测定试件在水中的质量 m_w 。MOCM 试件的体积 V 及开口孔隙率 P 按下式进行计算^[27]:

$$V = \frac{m_s - m_w}{\rho_w} \quad (4)$$

$$P = \frac{m_s - m_d}{V} \quad (5)$$

式中, ρ_w 为水的密度, 为 998 kg/m^3 (20°C)。

MOCM 试件的介孔结构采用气体吸附技术进行测试。由美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2460 型全自动比表面积与孔隙度分析仪用于 MOCM 的孔隙结构测试。吸附介质采用氮气, 比表面积的测试范围在 $0.001 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上, 有效孔径测试范围为 $0.35 \sim 100 \text{ nm}$ 。测试前采用低温 (5°C) 异丙醇进行溶剂置换来终止样品的进一步水化, 此外需要将样品在 40°C 的真空环境下脱气处理 24 h , 以去除材料最小孔隙中的水^[28]。采用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法来计算 MOCM 试件的比表面积, 采用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 模型来计算孔径分布、孔隙体积和孔隙表面积^[29]。BET 方程及比表面积计算公式如下^[30]:

$$\frac{p}{Q(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (6)$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_A V_m A_N}{V_0} \quad (7)$$

式中: p_0 表示气体的饱和压力; p 表示与样品平衡的气体压力; Q 表示在压力 p 下的气体吸附量; C 为常数; V_m 表示对表面完成单层吸附需要的气体量; N_A 表示阿伏伽德罗常数; A_N 表示气体分子完成单层吸附所覆盖的固体表面积, 取 $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$; V_0 表示气体的摩尔体积。

2 结果与讨论

2.1 HBSA-MOCM 耐久性

2.1.1 盐湖卤水侵蚀

MOCM 试件在盐湖卤水侵蚀环境下的耐久性

评价参数随侵蚀时间的变化规律, 如图2所示。随着侵蚀时间的增加, W_1 、 W_2 和 W_3 均呈现出先增大后减小的变化趋势。经过 60 天盐湖卤水侵蚀以后, MOCM 试件的质量损伤程度较弱, 相对动弹性模量损伤较明显, 而抗压强度损伤最严重。因此, MOCM 耐久性损伤对抗压强度变化最为敏感, 故可采用相对抗压强度评价参数来量化 MOCM 耐久性能的变化。在侵蚀初期, W_1 、 W_2 和 W_3 均有一定程度的增加。这是由于卤水中的盐离子通过孔隙进入 MOCM 试件内部, 填充了较大的孔隙, 增加了结构的密实性。随着侵蚀时间的继续增加, 更多的盐离子在 MOCM 试件内部积累, 使质量继续增加。然而, 由于盐离子的不断积累, 造成 MOCM 内部盐结晶压力增大, 产生微裂纹, 使 W_2 和 W_3 逐渐减小。经过 60 天盐卤侵蚀以后, HBSA掺量在 10% 以内的 MOCM 试件的

损伤程度优于未掺 HBSA。HBSA掺量为 10wt% 的 MOCM 耐久性损伤程度最小, W_1 处于可靠状态, 而 W_2 和 W_3 处于损伤状态。HBSA掺量超过 15wt% 的 MOCM 耐久性损伤程度比未掺 HSBA 更严重。HBSA掺量为 30wt% 时 MOCM 的耐久性损伤最为严重, W_1 和 W_2 处于损伤状态, W_3 处于失效状态。与未掺 HBSA 时相比, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 经过 60 天盐卤侵蚀后 W_1 、 W_2 和 W_3 分别增加了 0.05、0.33 和 0.21。采用对耐久性损伤最为敏感的相对抗压强度评价指标来表征耐久性能的变化, 则掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 盐卤侵蚀条件下的耐久性能比未掺 HBSA 时提高了 21.24%。

2.1.2 冻融循环侵蚀

MOCM 试件在冻融循环作用下的耐久性评价参数随冻融循环次数的变化规律, 如图3所示。

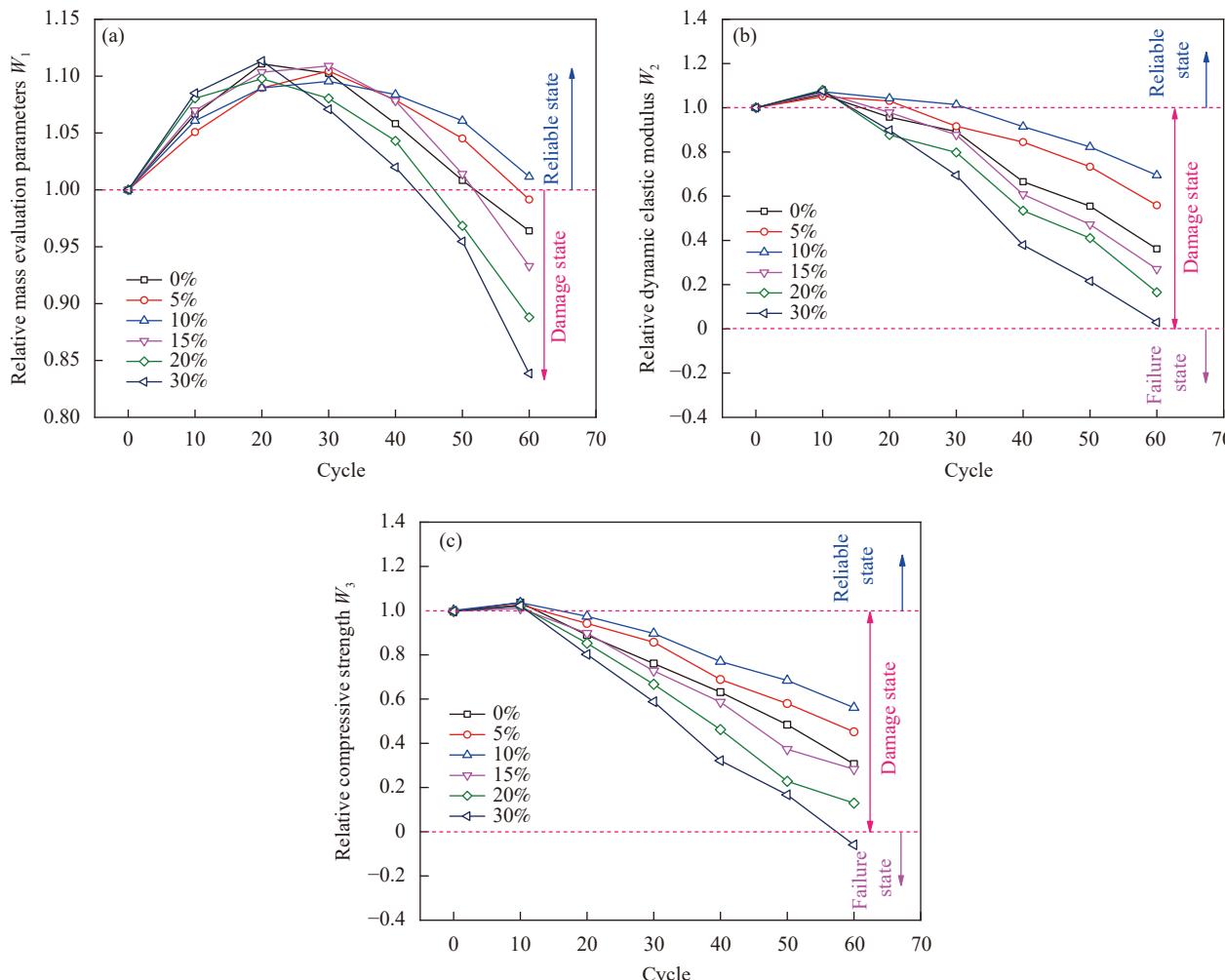


图 2 盐卤侵蚀环境 HBSA-MOCM 的耐久性评价参数

Fig. 2 Durability evaluation parameters of HBSA-MOCM in salt lake brine erosion environment

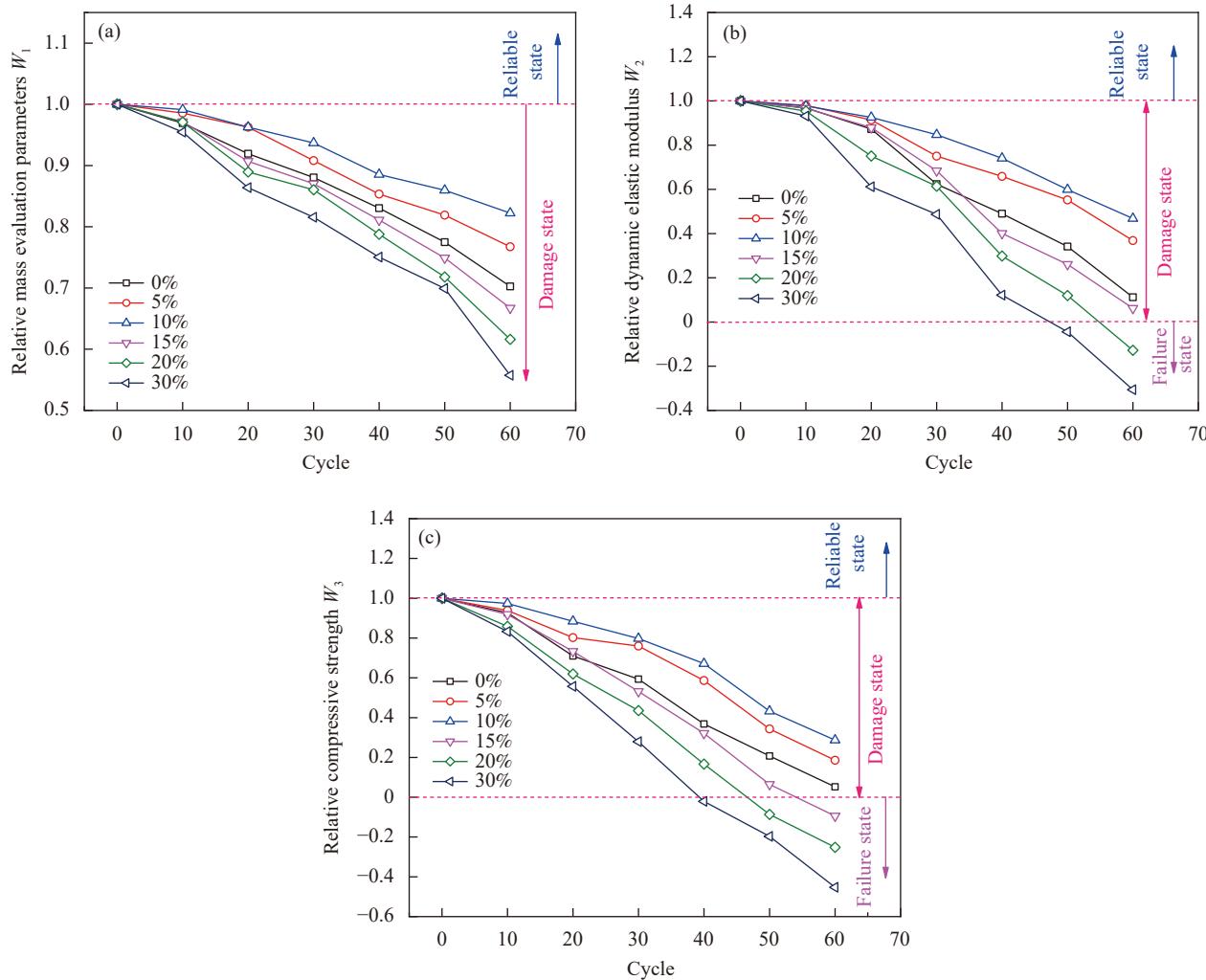


图3 冻融循环侵蚀环境 HBSA-MOCM 的耐久性评价参数

Fig. 3 Durability evaluation parameters of HBSA-MOCM in freeze-thaw cycle erosion environment

随着冻融次数的增加, W_1 、 W_2 和 W_3 均逐渐减小。经过 60 次冻融循环以后, MOCM 试件的质量损伤程度较弱, 相对动弹性模量损伤较明显, 而抗压强度损伤最为严重。随着冻融循环次数的增加, MOCM 内部孔隙水在反复的冻融过程中, 造成试件内部孔隙的膨胀压和渗透压不断积累。试件内部的膨胀压力造成微小孔隙逐渐转变成较大的孔隙, 渗透压使凝胶水向毛细孔中渗透, 使毛细孔中的渗透压力进一步增大, 形成微裂纹。当膨胀压和渗透压超过混凝土的抗拉强度时, 造成混凝土开裂, 使耐久性损伤加剧。经过 60 次冻融循环以后, HBSA 摊量为 10wt% 以内的 MOCM 的耐久性损伤程度小于未摊 HBSA, W_1 、 W_2 和 W_3 均处于损伤状态。HBSA 摊量超过 15wt% 的 MOCM 的耐久性损伤程度大于未摊 HBSA, W_1 处于损伤状态, W_2 和 W_3 处于失效状态。HBSA 摊量为 10wt%

的 MOCM 的耐久性损伤程度最小, 冻融循环作用下的耐久性能最优。摊入 30wt%HBSA 的 MOCM 经过 40 次冻融循环后, W_3 处于失效状态, 耐久性能最差。与未摊 HBSA 时相比, 摊入 10wt%HBSA 的 MOCM 经过 60 次冻融侵蚀后 W_1 、 W_2 和 W_3 分别增加了 0.12、0.36 和 0.23。采用对耐久性损伤最为敏感的相对抗压强度评价指标来表征耐久性能的变化, 则摊入 10wt%HBSA 的 MOCM 在冻融循环侵蚀条件下的耐久性能比未摊 HBSA 时提高了 23.48%。

2.1.3 盐冻耦合侵蚀

MOCM 试件在盐冻耦合侵蚀下的耐久性评价参数随冻融循环次数的变化规律, 如图 4 所示。随着冻融循环次数的增加, W_1 先略有增加然后逐渐减小, W_3 不断减小, W_2 的变化趋势与 HBSA 摊量有关。经过 60 次盐冻耦合侵蚀以后, W_1 、

W_2 和 W_3 的损伤程度与盐卤侵蚀及冻融侵蚀环境下相似, 相对质量损伤最弱, 相对动弹性模量损伤较明显, 相对抗压强度损伤最为严重。由于融化的过程是在盐湖卤水中进行的, 盐离子通过孔隙进入 MOCM 内部, 填充了部分孔隙, 使 W_1 在冻融早期有所增加, 这与单一冻融侵蚀不同。随着冻融循环次数的增加, MOCM 内部孔隙溶液中除了水还有部分盐离子, 使冻融过程中的膨胀压增大, 造成耐久性能显著下降。HBSA 摹量超过 20wt% 的 MOCM 试件, 盐冻耦合侵蚀下冻融前期的耐久性损伤更明显, 冻融后期的耐久性损伤速率变缓。这可能是由于 HBSA 摹量超过 20wt% 的 MOCM 内部含有更多的大孔隙, 使冻融初期更多的盐离子进入内部孔隙, 增大了孔壁的膨胀应力, 加速了微裂纹的形成。随后, 微裂纹逐渐发展成宏观裂缝, 盐离子在裂缝间堆积, 填充了部分微

裂纹, 使结构的密实性有所增加。当 HBSA 摳量在 10wt% 以内时, 经过 60 次盐冻耦合侵蚀后 MOCM 的耐久性损伤程度小于未掺 HBSA 时, 耐久性能提高。当 HBSA 摳量为 10wt% 时, 盐冻耦合侵蚀后 MOCM 的耐久性损伤程度最小, 耐久性能比未掺 HBSA 时显著提高。与未掺 HBSA 时相比, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 经过 60 次盐冻耦合侵蚀后 W_1 、 W_2 和 W_3 分别增加了 0.07、0.29 和 0.19。采用对耐久性损伤最敏感的相对抗压强度评价指标来表征耐久性能的变化, 则掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 在盐冻耦合侵蚀条件下的耐久性能比未掺 HBSA 时提高了 18.91%。

综上所述, 不同 HBSA 摳量对 MOCM 耐久性损伤程度的影响显著不同。当 HBSA 摳量为 10wt% 以内时, 耐久性评价参数显著大于未掺 HBSA, 耐久性能提高。当 HBSA 摺量不小于 15wt% 时,

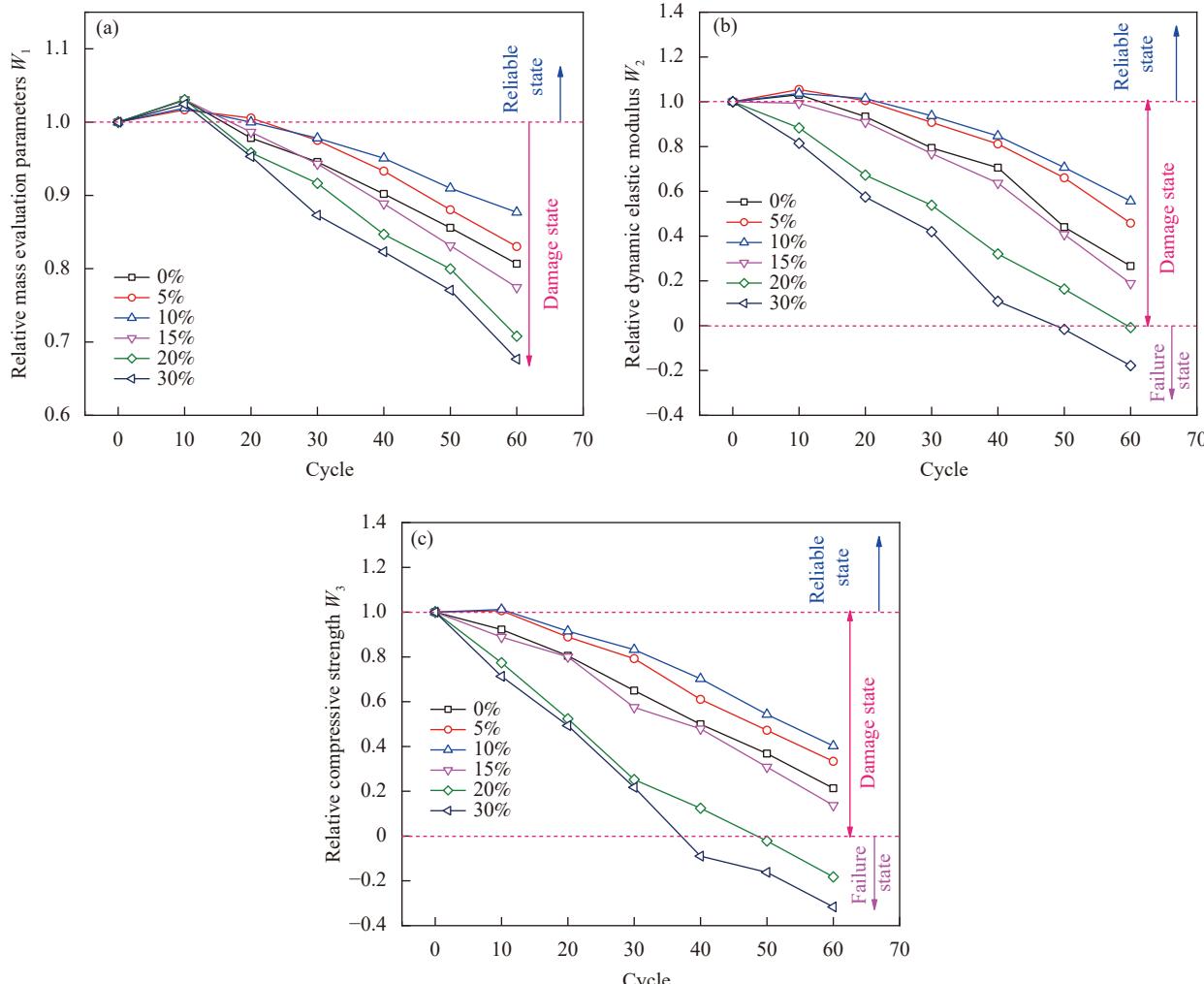


图 4 盐冻耦合侵蚀环境 HBSA-MOCM 的耐久性评价参数

Fig. 4 Durability evaluation parameters of HBSA-MOCM in salt-frozen coupling erosion environment

耐久性评价参数小于未掺 HBSA，耐久性能降低。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 在盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后的耐久性损伤程度均最小，耐久性能最优。此外，可以看出 MOCM 在盐冻耦合侵蚀后的耐久性优于单一冻融侵蚀，这里表现出与普通硅酸盐水泥显著不同的特点。采用对耐久性损伤最为敏感的相对抗压强度评价指标来表征耐久性能的变化，未掺 HBSA 的 MOCM 在冻融侵蚀后的耐久性能比盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀条件下分别降低了 25.37% 和 16.13%，掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 在冻融侵蚀后的耐久性能比盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀条件下分别降低了 23.13% 和 11.56%。因此，冻融侵蚀对 MOCM 造成的耐久性损伤最为严重，掺入 10wt%HBSA 能够减轻冻融损伤的程度。这是由于 MOC 本身具有较强的抗盐卤侵蚀性能，在卤水溶液中五相晶体比在水环境下具有更高的强度和稳定性。使 MOCM 内部孔隙结构更加稳定，孔壁能够承受更大的膨胀压力和渗透压力，延缓了裂缝的产生。

2.1.4 表观形貌

不同侵蚀条件下 MOCM 的表观形貌，如图 5 所示。经过 60 天盐卤侵蚀以后，不同 HBSA 掺量的 MOCM 的表观形貌差异显著。HBSA 掺量在 10wt% 以内及未掺 HBSA 时，MOCM 表面无明显的裂缝形成，试件表面较完好。当 HBSA 掺量不小于 15wt% 时，试件表面产生了肉眼可见的裂缝。掺入 20wt%HBSA 的试件表面产生了贯穿型裂缝，掺入 30wt%HBSA 的试件表面产生了纵横向交错的裂缝。可见，HBSA 掺量在 10wt% 以内时，MOCM 表观形貌良好，试件表面无明显损伤。经过 60 次冻融循环侵蚀以后，MOCM 试件表面均产生了明显的裂缝。未掺 HBSA 的试件表面出现了纵、横向分布的贯穿裂缝和交叉裂缝，试件的耐久性损伤程度较严重。当 HBSA 掺量在 10wt% 以内时，MOCM 试件表面也出现了贯穿型裂缝。掺入 5wt% HBSA 的试件表面还出现了小范围的交叉裂缝，掺入 10wt%HBSA 的试件表面只有横向的贯穿裂缝，而且裂缝宽度最小。当 HBSA 掺量不小于 15wt% 时，试件表面不仅出现了纵横向分布的贯穿裂缝，而且在多处出现了交叉裂缝。随着 HBSA 掺量增加，MOCM 试件表观形貌呈现出更多、更宽的裂缝，掺入 30wt%HBSA 的试件损伤程度最严重。因此，HBSA 掺量在 10wt% 以内的 MOCM 试件比未

掺 HBSA 时具有更好的抗冻融侵蚀性能。HBSA 掺量为 10wt% 时，MOCM 的抗冻融性能最好。HBSA 掺量为 30wt% 时，试件的冻融损伤程度最为严重。经过 60 次盐冻耦合侵蚀以后，未掺 HBSA 的 MOCM 试件表面出现了细小的裂缝，并且未贯穿试件表面。HBSA 掺量为 10wt% 以内的试件表面基本完好，尚未出现肉眼可见的宏观裂缝。当 HBSA 掺量不小于 15wt% 时，试件表面出现了纵、横向分布的贯穿裂缝及交叉裂缝。随着 HBSA 掺量的增加，裂缝的数量增多，裂缝的宽度增大。掺入 30wt%HBSA 的 MOCM 表面裂缝最为密集，损伤程度最为严重。由此可见，当 HBSA 掺量在 10wt% 以内时，能够有效提高 MOCM 的耐久性能，降低了试件的耐久性损伤程度。通过冻融侵蚀后的表观形貌可以看出，掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 耐久性能最优。此外，冻融侵蚀对 MOCM 造成损伤程度比盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀更严重，MOCM 在盐卤侵蚀条件下的损伤程度最轻，这与耐久性评价参数的测试结果一致。然而，孔隙结构与 MOCM 的耐久性能具有显著的关联性，故需要进一步对不同侵蚀环境下 MOCM 的孔隙结构研究。

2.2 HBSA-MOCM 孔隙特征

2.2.1 开口孔隙率

不同 HBSA 掺量的 MOCM 在各种侵蚀环境下的开口孔隙率测试结果，如图 6 所示。随着 HBSA 掺量的增加，未侵蚀、盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀环境下 MOCM 的开口孔隙率均表现出先减小后增加的变化趋势。当 HBSA 掺量在 10wt% 以内时，MOCM 的开口孔隙率小于未掺 HBSA 时。当 HBSA 掺量超过 15wt% 时，MOCM 的开口孔隙率大于未掺 HBSA 时。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 的开口孔隙率最小，使内部结构更加致密，减小了水分及盐离子的传输面积和传输速率。与未掺 HBSA 时相比，掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 在盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后的开口孔隙率分别减小了 4.26%、5.04% 和 4.46%。由于开口孔隙的减少，降低了盐卤侵蚀过程中盐离子在孔隙中堆积造成的结晶压力，减小了冻融过程中孔壁所承受的膨胀压力和渗透压力。从而延缓了微裂纹的产生，降低了耐久性损伤速率。此外，MOCM 试件在不同侵蚀环境下的开口孔隙率不同。可见，不同的侵蚀环境对 MOCM 造成的耐久性损

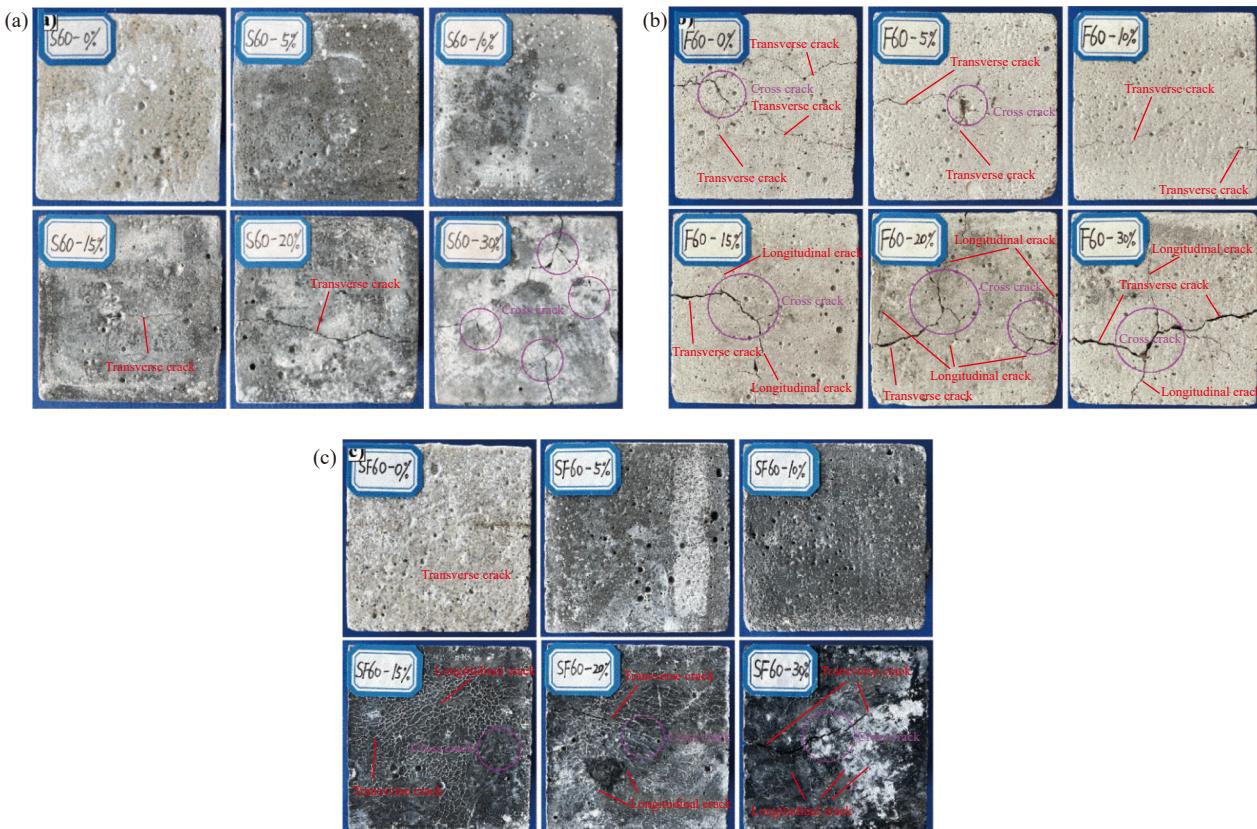


图 5 不同侵蚀条件下 HBSA-MOCM 的表观形貌

Fig. 5 Apparent morphologies of HBSA-MOCM under different erosion conditions

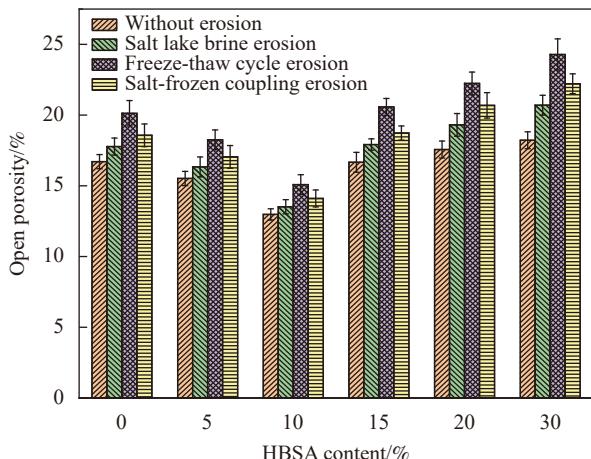


图 6 不同 HBSA 掺量的 MOCM 的开口孔隙率

Fig. 6 Opening porosities of MOCM with different HBSA contents

伤程度不同。未受侵蚀的 MOCM 的开口孔隙率最小, 经过盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀的 MOCM 的开口孔隙率均增大。冻融侵蚀后的 MOCM 的开口孔隙率大于盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀, 且显著高于未受侵蚀的 MOCM。因此, 冻融侵蚀后的 MOCM 的耐久性损伤程度最为严重, 这与耐久性评价参数的测试结果一致。在冻融侵蚀

过程中, 由于结构内部孔隙水在反复的冻融作用下, 使孔壁所承受的渗透压和膨胀压不断增加, 更多的微小孔隙逐渐转变成较大的孔隙, 微裂纹逐渐发展成裂缝, 使耐久性能损伤加剧。

2.2.2 介孔结构分析

采用气体吸附技术分别对未受侵蚀、盐卤侵蚀(60天)、冻融侵蚀(60次)及盐冻耦合侵蚀(60次)条件下 HBSA 掺量为 0wt% 和 10wt% 的 MOCM 的介孔结构进行测试, 得到 MOCM 的吸脱附曲线(图 7)。可以看出, HBSA 掺量为 0wt% 和 10wt% 的 MOCM 在不同侵蚀条件下的吸脱附曲线, 均表现出典型的多孔材料的吸脱附特征^[29]。在相对压力 p/p_0 大于 0.4 的范围内, 吸脱附曲线不重叠, 均产生了明显的滞回环, 这是由于 MOCM 内部孔隙发生毛细凝聚所造成的。当 p/p_0 接近 1 时, 毛细凝聚在大孔上发生, 吸附曲线迅速上升。吸脱附曲线分离点所对应的 p/p_0 越大, 说明发生毛细凝聚时的临界孔径越大^[30]。可见, 未受侵蚀的 MOCM 试样发生毛细凝聚时的临界孔径最小, 盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后临界孔径逐渐增大, 冻融侵蚀后的临界孔径最大。

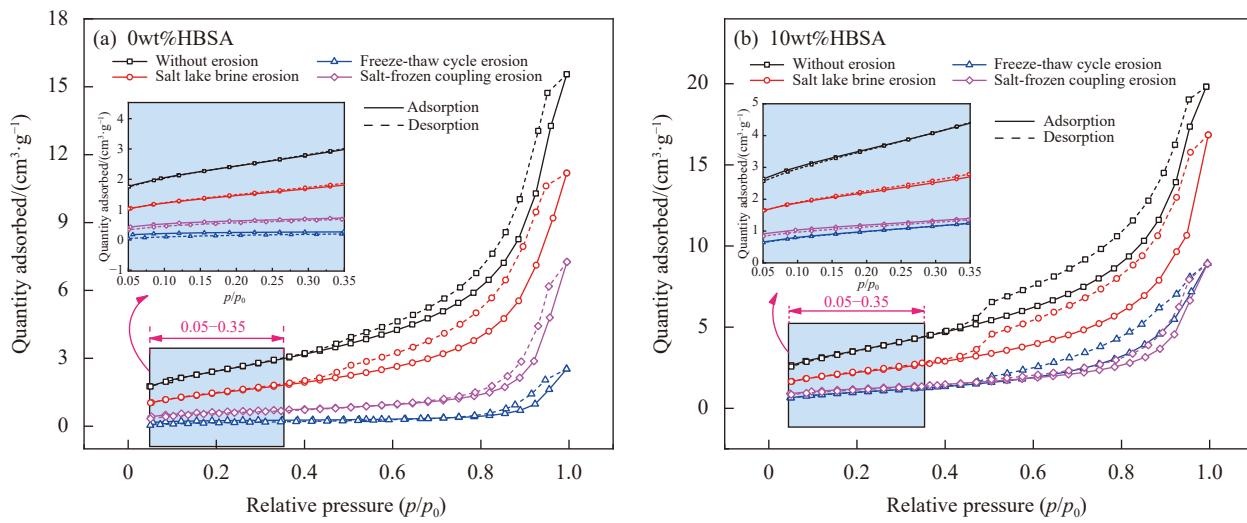


图 7 HBSA-MOCM 的吸脱附曲线

Fig. 7 Adsorption-desorption curves of HBSA-MOCM

而且,掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 试样发生毛细凝聚时的 p/p_0 小于未掺 HBSA 时,因此掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 中可能具有更小的孔隙。

当 p/p_0 小于 0.05 时,不易建立吸附平衡。当 p/p_0 大于 0.35 时,会发生毛细凝聚现象^[31]。取 p/p_0 为 0.05~0.35 之间的气体吸附量与 p/p_0 之间建立拟合关系,如图 8 所示。采用 BET 方法结合图 8 的线性拟合参数计算得到 MOCM 的比表面积,见表 5。未受侵蚀的 MOCM 比表面积较大,说明结构内部含有更多的介孔和微孔。经过盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后,MOCM 的比表面积均减小,说明其内部的介孔和微孔减少,转变成了更多的大孔。经过冻融侵蚀后 MOCM 的比表面

积与未受侵蚀时相比显著减小,而且小于盐卤侵蚀和盐冻耦合侵蚀,说明 MOCM 内部的介孔比例最少。结合图 6 中开口孔隙率的测试结果,冻融侵蚀后 MOCM 的开口孔隙率最大。可见,冻融侵蚀后 MOCM 中更多的介孔转变成了大孔,使有害孔隙比例显著增加,严重削弱了 MOCM 的耐久性能。相同侵蚀条件下,HBSA 摊量为 10wt% 的 MOCM 的比表面积大于未掺 HBSA,说明掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 孔隙结构更加细化,有害孔隙比例减小,结构更加致密。

根据孔径大小,可以将孔隙分为无害孔(凝胶孔, $<20\text{ nm}$)、少害孔($20\sim50\text{ nm}$)、有害孔($50\sim200\text{ nm}$)

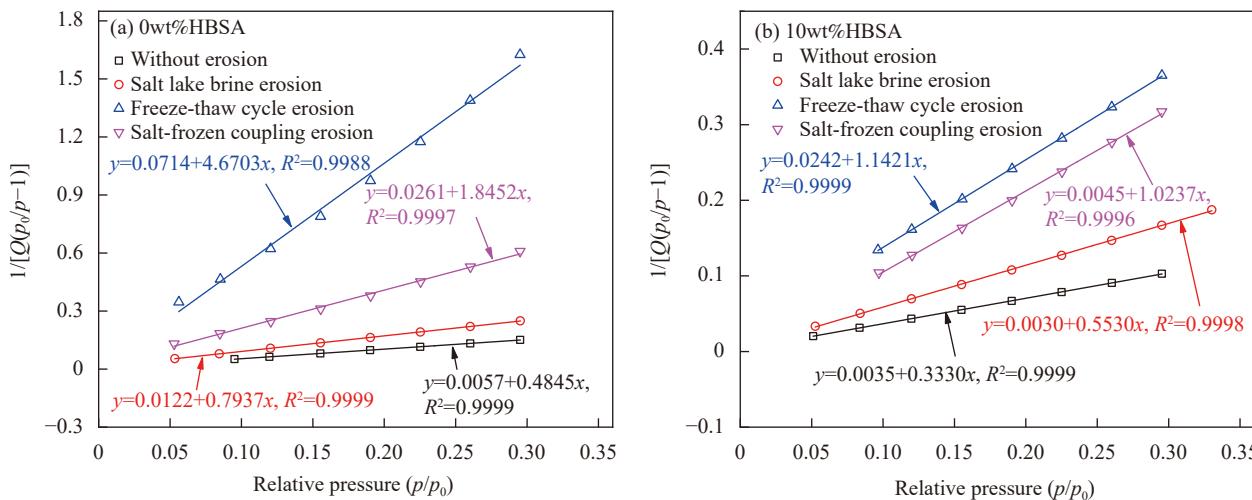
Q—Gas adsorption capacity; p_0 —Saturation pressure of the gas; p —Gas pressure in equilibrium with the sample

图 8 HBSA-MOCM 的比表面积拟合关系

Fig. 8 Fitting relationships of specific surface area of HBSA-MOCM

表 5 HBSA-MOCM 的比表面积计算结果

Table 5 Calculation results of specific surface area of HBSA-MOCM

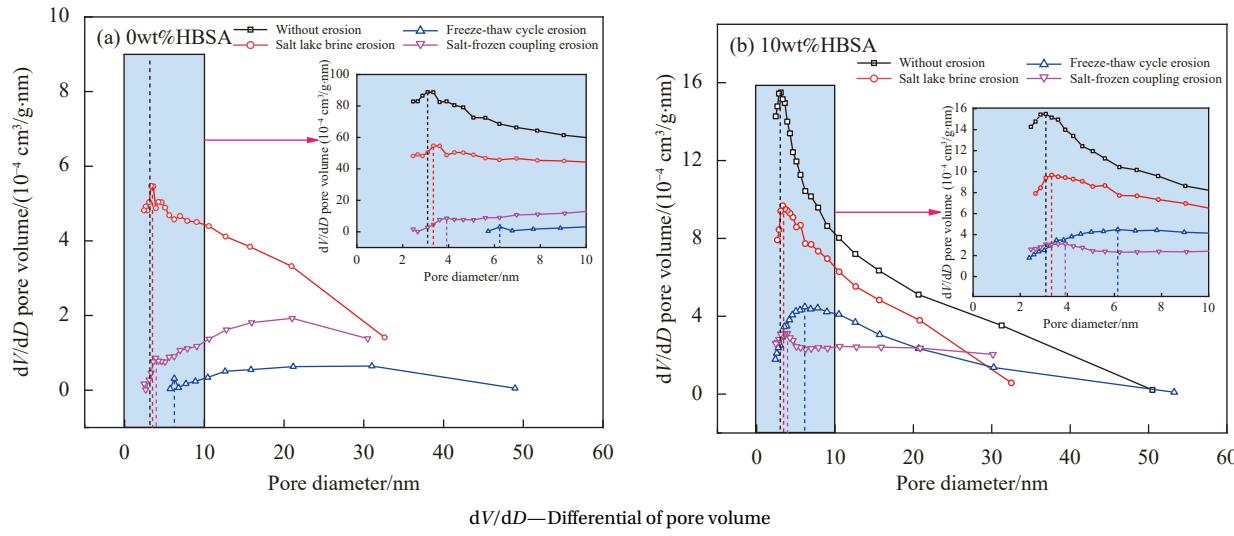
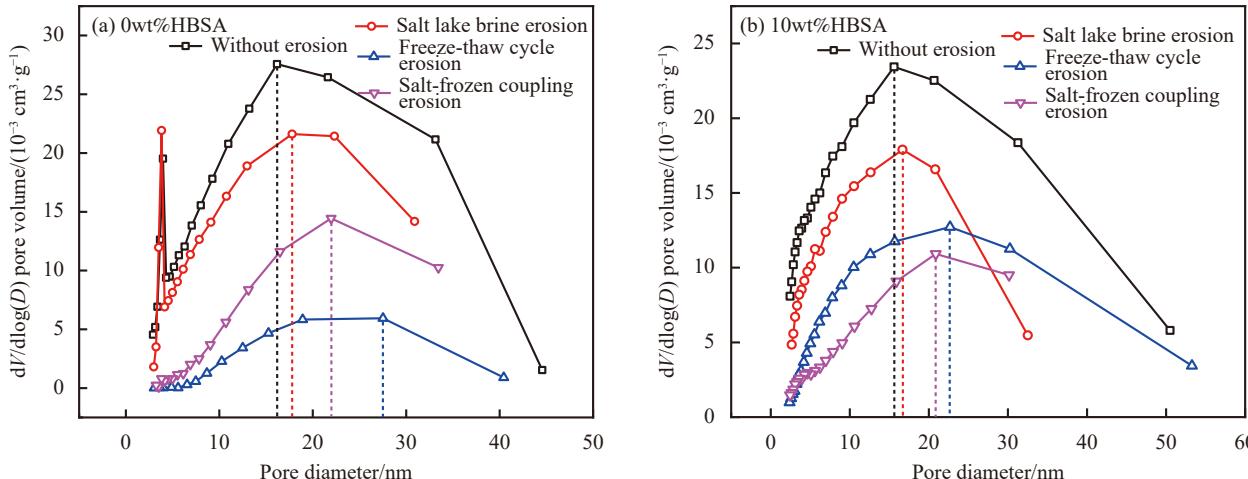
Specimen number	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	C	$\text{SSA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Specimen number	$V_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	C	$\text{SSA}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
0%HBSA-MOCM(N0)	2.04	86.60	8.88	10%HBSA-MOCM(N0)	2.97	95.34	12.93
0%HBSA-MOCM(S60)	1.24	66.19	5.40	10%HBSA-MOCM(S60)	1.80	159.03	7.41
0%HBSA-MOCM(F60)	0.21	66.44	0.92	10%HBSA-MOCM(F60)	0.86	48.25	3.73
0%HBSA-MOCM(SF60)	0.53	71.57	2.33	10%HBSA-MOCM(SF60)	0.97	227.62	4.23

Notes: V_m —Amount of gas required to complete monolayer adsorption on the surface; C —Constant; SSA —Specific surface area.

及多害孔 ($>200 \text{ nm}$)^[32]。根据 BJH 模型得到不同侵蚀条件下 MOCM 的孔径分布结果, 如图 9 和图 10 所示。不同侵蚀条件所对应的孔径分布曲线显著不同, 最可几孔径也随之发生变化。盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后的 MOCM 与未受侵蚀相比, 最可几孔径增大。冻融侵蚀后 MOCM 在较

小孔径及较大孔径范围的最可几孔径均达到最大, 显著大于盐卤侵蚀及盐冻耦合侵蚀时。经过侵蚀以后, MOCM 的最可几孔径增大, 表明 MOCM 原有的小孔隙逐渐转变成了较大的孔隙。

不同侵蚀条件下 MOCM 的较小最可几孔径 d_a 、较大最可几孔径 d_b 、平均孔径 d_m 及平均孔隙宽

图 9 HBSA-MOCM 的较小孔径分布 ($\leq 10 \text{ nm}$)Fig. 9 Smaller pore diameter distribution of HBSA-MOCM ($\leq 10 \text{ nm}$)图 10 HBSA-MOCM 的较大孔径分布 ($> 10 \text{ nm}$)Fig. 10 Larger pore diameter distribution of HBSA-MOCM ($> 10 \text{ nm}$)

度 d_w 的测试结果, 见表 6。介孔 ($<50 \text{ nm}$) 范围内的孔隙主要包括无害孔和少害孔。因此, 介孔的最可几孔径越小, 对结构越有利。未受侵蚀的 MOCM 的 d_a 、 d_b 和 d_m 均小于盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后的 MOCM。可见, 侵蚀过程造成了介孔的最可几孔径和平均孔径变大, 使大孔隙的数量增多, 孔隙结构劣化。盐卤侵蚀后 MOCM 的最可几孔径及平均孔径均小于 20 nm , 说明介孔的分布以无害孔隙为主, 耐久性损伤程度较轻。冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后 MOCM 的最可几孔径 d_b 均大于 20 nm , 说明大部分无害孔转变成了少害孔, 耐久性损伤程度增加。未掺 HBSA 的 MOCM 冻融侵蚀后的最可几孔径及平均孔径均大于 20 nm , 无害孔数量显著减少, 耐久性损伤程度最严重。这与耐久性评价指标的测试结果一致。相同侵蚀条件下, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 与未掺 HBSA 时相比最可几孔径和平均

孔径均减小, 且平均孔径均位于无害孔隙范围。因此, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 孔隙结构更加细化, 无害孔隙的比例增加。MOCM 中含有更多的凝胶孔, 可以使侵蚀过程中毛细水结冰膨胀产生的压力过渡到凝胶孔中得到缓解, 减小孔壁承受的膨胀压力, 延缓了耐久性损伤速率。此外, 平均孔隙宽度 d_w 对 MOCM 的渗透率有着较大的影响。侵蚀后 MOCM 的 d_w 与未掺 HBSA 相比均有所增加, 渗透率增大。冻融侵蚀后 MOCM 的 d_w 最大, 渗透率最高, 水分及盐离子更容易渗透到内部孔隙中。冻融过程中对孔壁所产生的膨胀压力更大, 孔结构更容易破坏, 耐久性损伤程度更高。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 侵蚀后的 d_w 均大于未掺 HBSA 时, 可见掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 的渗透率减小。使相同侵蚀条件下 MOCM 中孔隙结构所承受的渗透压力减小, 孔隙结构更加稳定, 不易转变成较大的孔隙。

表 6 HBSA-MOCM 试件的各类孔径测试结果

Table 6 Test results of various pore diameters of HBSA-MOCM specimens

Specimen number	d_a	d_b	d_m	d_w	Specimen number	d_a	d_b	d_m	d_w
0%HBSA-MOCM(N0)	3.13	16.21	12.54	0.724	10%HBSA-MOCM(N0)	3.06	15.57	10.86	0.722
0%HBSA-MOCM(S60)	3.52	17.78	15.55	0.730	10%HBSA-MOCM(S60)	3.33	16.66	11.23	0.725
0%HBSA-MOCM(F60)	6.31	27.57	21.92	0.749	10%HBSA-MOCM(F60)	6.12	22.69	13.72	0.737
0%HBSA-MOCM(SF60)	3.96	21.95	17.94	0.738	10%HBSA-MOCM(SF60)	3.88	20.79	12.95	0.732

Notes: d_a —Most probable pore diameter ($\leq 10 \text{ nm}$); d_b —Most probable pore diameter ($> 10 \text{ nm}$); d_m —Average pore diameter; d_w —Average pore width.

不同侵蚀条件下 MOCM 的累计孔隙体积和累积孔隙表面积测试结果, 如图 11 所示。盐卤侵蚀、冻融侵蚀及盐冻耦合侵蚀后的 MOCM 与未受侵蚀相比, 累积孔隙体积和累积孔隙表面积均减小, 表明介孔的数量减少。减少的这部分孔隙并不是消失了, 而是在侵蚀作用下转变成了更大的孔隙。可以看出, 冻融侵蚀后 MOCM 的累计孔隙体积和累积孔隙表面积最小, 说明含有的介孔数量最少, 大部分孔隙已经转变成了大孔。冻融侵蚀后 MOCM 的开口孔隙率最大, 恰好证实了这一点。HBSA 掺量为 10wt% 的 MOCM 在相同的侵蚀条件下比未掺 HBSA 时具有更高的累积孔隙体积和累积孔隙表面积, 说明其含有更多的无害孔和少害孔。而且, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 的开口孔隙率小于其他掺量。因此, HBSA 掺量为 10wt% 的 MOCM 中无害孔和少害孔的比例更高, 有害孔

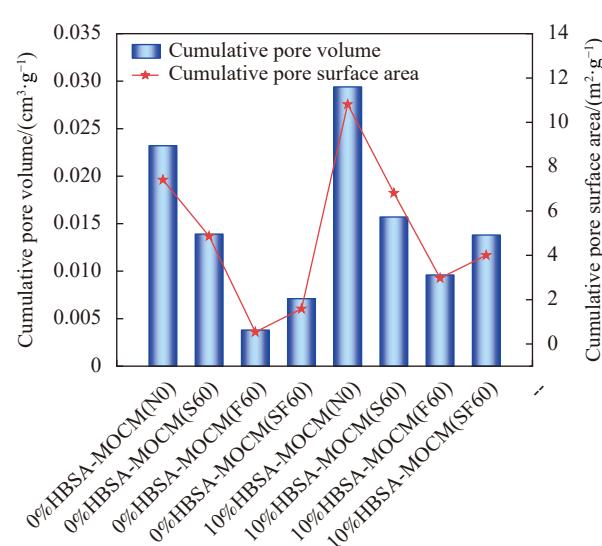


图 11 HBSA-MOCM 的累计孔隙体积和累积孔隙表面积

Fig. 11 Cumulative pore volume and cumulative pore surface area of HBSA-MOCM

和多害孔的比例更低。这将使 MOCM 的孔隙结构更加细化, 从而减小了水分及盐离子的渗透率, 缓解了内部孔隙结构中孔壁的膨胀压力和渗透压力, 提高了 MOCM 的耐久性能。

2.3 HBSA-MOCM 微观结构

MOCM 的 SEM 测试结果如图 12 所示。可以明显的看出, 未掺 HBSA 的 MOCM 水化产物主要以针束状的五相晶体为主。五相晶体相互交错, 为 MOCM 提供了力学性能的同时, 也造成了大量的孔隙形成。此外, MOCM 中还存在少量的水化硅酸镁 (M-S-H) 凝胶, 这是由于砂砾中活性成分与水化产物 $Mg(OH)_2$ 发生反应形成的。较大、较多的孔隙使未掺 HBSA 的 MOCM 在侵蚀环境下的水分及盐离子更容易渗透到结构内部, 加速了耐久性损伤。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 的微观形貌中生成了大

量的 M-S-H 凝胶及针束状的五相晶体, 而且 M-S-H 凝胶均匀的包裹在五相晶体表面, 形成凝胶-晶体共聚物, 从而有效填充了五相晶体相互交错所形成的大量孔隙。这是由于 HBSA 中含有较高的活性 SiO_2 含量, 能够与 MOCM 的水化产物 $Mg(OH)_2$ 发生二次水化反应, 生成 M-S-H 凝胶。M-S-H 凝胶是一种具有较高的比表面积和微纳米孔隙度, 相干长度大约为 1.2 nm 的层状硅酸盐结构, 而且具有较高的热稳定性和力学性能^[33]。M-S-H 凝胶的无序性及较大的比表面积, 能够有效的填充及包裹五相晶体表面, 形成凝胶晶体共聚物。从而增强了结构的密实性, 减小了 MOCM 内部的孔隙率, 也引入了一部分微小的凝胶孔隙。因此, 掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 中有害孔和多害孔的数量明显减少, 凝胶孔的数量增加, 细化了孔隙结构, 增强了耐久性能。

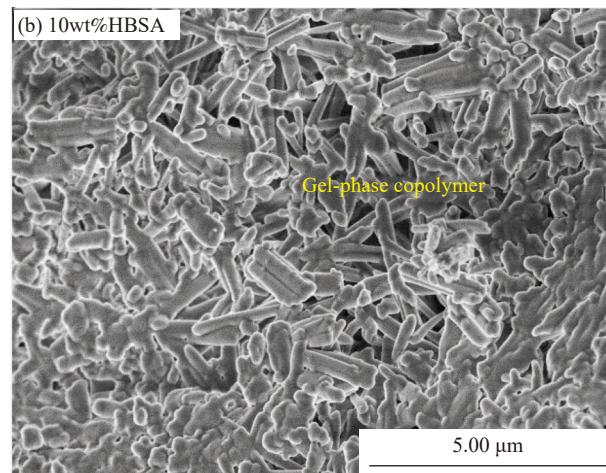
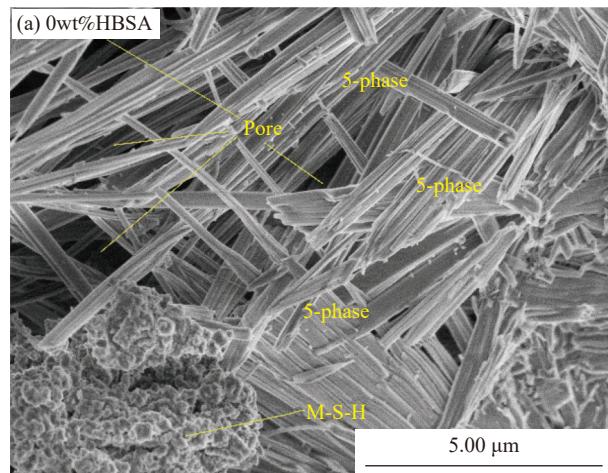


图 12 HBSA-MOCM 的 SEM 图像

Fig. 12 SEM images of HBSA-MOCM

3 结论

采用青稞秸秆灰 (HBSA) 来改善氯氧镁水泥砂浆 (MOCM) 的耐久性, 通过相对质量、相对动弹性模量、相对抗压强度等耐久性评价参数来反映 MOCM 的耐久性损伤劣化规律, 对比分析了盐湖卤水侵蚀、冻融及盐冻耦合侵蚀条件下 MOCM 的耐久性损伤劣化程度。通过孔隙结构测试和形貌表征探究了 HBSA 掺入 MOCM 中对其耐久性能影响的细、微观结构发展及作用机制, 并得出以下主要结论:

(1) 不同侵蚀条件下 MOCM 的耐久性损伤规律差异显著, 冻融循环侵蚀对 MOCM 造成的耐久性损伤程度最为严重。与盐卤侵蚀及盐冻耦合侵

蚀条件相比, 耐久性评价参数衰减更快, 这与普通硅酸盐水泥的耐久性损伤规律显著不同。试件的表观形貌中出现了更多、更宽的宏观裂缝, 严重削弱了耐久性能;

(2) HBSA 掺量对 MOCM 在不同侵蚀条件下的耐久性具有显著影响。HBSA 掺量在 10wt% 以内时, MOCM 在 3 种侵蚀条件下的耐久性损伤均小于未掺 HBSA。掺入 10wt%HBSA 的 MOCM 耐久性能最优, 在盐湖卤水侵蚀、冻融循环侵蚀及盐冻耦合侵蚀条件下的相对抗压强度分别比未掺 HBSA 时提高了 21.24%、23.48% 和 18.91%;

(3) 与未掺 HBSA 的 MOCM 相比, 掺入 10wt% HBSA 的 MOCM 在盐湖卤水侵蚀、冻融循环侵蚀

及盐冻耦合侵蚀条件下的开口孔隙率分别减小了4.26%、5.04%和4.46%。此外，MOCM的比表面积增大，最可几孔径、平均孔径及孔喉宽度减小。掺入HBSA使MOCM的孔隙结构更加细化，有效缓解了侵蚀过程中内部孔隙承受的压力，延缓了裂缝的产生，提高了耐久性能。

参考文献：

- [1] WU D Y, YU L W, GUO L, et al. Effect of highland barley on rheological properties, textural properties and starch digestibility of chinese steamed bread[J]. *Foods*, 2022, 11(8): 1091-1109.
- [2] 白婷, 靳玉龙, 朱明霞, 等. 西藏地区不同青稞品种秸秆饲用品质分析[J]. *饲料工业*, 2019, 40(12): 59-64.
- BAI Ting, JIN Yulong, ZHU Mingxia, et al. Analysis of feeding quality of highland barley cultivars in Tibet[J]. *Feed Industry*, 2019, 40(12): 59-64(in Chinese).
- [3] 李海朝, 徐贵钰, 汪航. 青稞秸秆化学成分及纤维形态研究[J]. *生物质化学工程*, 2010, 44(2): 40-42.
- LI Haichao, XU Guiyu, WANG Hang. Research on chemical composition and fiber morphology of barley straw[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2010, 44(2): 40-42(in Chinese).
- [4] OBADI M, QI Y J, XU B. Highland barley starch (Qingke): Structures, properties, modifications, and applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 725-738.
- [5] ZHANG T W, WANG Q, LI J R, et al. Study on the origin traceability of Tibet highland barley (*Hordeum vulgare L*) based on its nutrients and mineral elements[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128928.
- [6] TOOPER B, CARTZ L. Structure and formation of magnesium oxychloride sorel cements[J]. *Nature*, 1966, 211: 64-66.
- [7] LI K, WANG Y S, YAO N N, et al. Recent progress of magnesium oxychloride cement: Manufacture, curing, structure and performance[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 255: 119381.
- [8] LI R Q, LIU C L, JIAO P C, et al. The present situation, existing problems, and countermeasures for exploitation and utilization of low-grade potash minerals in Qarhan Salt Lake, Qinghai Province, China[J]. *Carbonates Evaporites*, 2020, 35(10): 128-145.
- [9] 肖学英, 郑卫新, 黄青, 等. 抗腐蚀氯氧镁水泥混凝土在高寒、高盐渍地区的研究及应用[J]. *盐湖研究*, 2018, 26(3): 7-13.
- XIAO Xueying, ZHENG Weixin, HUANG Qing, et al. Study and application of anti-corrosion magnesium oxychloride cement concrete in high cold and high salinity areas[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2018, 26(3): 7-13(in Chinese).
- [10] SCRIVENER K L, JOHN V M, GARTNER E M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low- CO_2 cement-based materials industry[J]. *Cement and Concrete Research*, 2018, 114: 2-26.
- [11] 王健, 肖俊华, 左迎峰, 等. 稻秆/氯氧镁水泥无机轻质复合材料制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3162-3171.
- WANG Jian, XIAO Junhua, ZUO Yingfeng, et al. Preparation and properties of straw/magnesium oxychloride cement inorganic light mass composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3162-3171(in Chinese).
- [12] AVANISH S, RAKESH K, PANKAJ G. Factors influencing strength of magnesium oxychloride cement[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 303: 124571.
- [13] GUO Y Y, ZHANG Y X, SOE K. Effect of sodium monofluorophosphate and phosphates on mechanical properties and water resistance of magnesium oxychloride cement[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2022, 129: 104472.
- [14] 李学梅, 王继辉, 翁睿, 等. EVA乳胶液对纤维增强氯氧镁水泥界面性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2003(4): 67-71.
- LI Xuemei, WANG Jihui, WENG Rui, et al. Effect of EVA emulsoid on the interfacial strength of the glass fiber reinforced magnesium oxychloride cement composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003(4): 67-71(in Chinese).
- [15] HUANG Q, ZHENG W X, XIAO X Y, et al. A study on the salt attack performance of magnesium oxychloride cement in different salt environments[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 320: 126224.
- [16] YAN Z B, YANG P W, HUANG J X, et al. Promoting effect and mechanism of several inorganic salts on hydration reaction of magnesium oxychloride cement at low temperature[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 317: 126171.
- [17] ZHONG D Q, WANG S G, GAO Y, et al. Experimental study on freeze-thaw resistance of modified magnesium oxychloride cement foam concrete[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1885: 032009.
- [18] HUANG Q, WEN J, LI Y, et al. The effect of silica fume on the durability of magnesium oxychloride cement[J]. *Ceramics-Silikáty*, 2019, 63(3): 338-346.
- [19] ZHONG D Q, WANG S G, GAO Y, et al. Influence of rubber powder modification methods on the mechanical and durability properties of rubberized magnesium oxychloride cement[J]. *Crystals*, 2021, 11: 1323-1336.
- [20] MA C, CHEN G G, GAO L, et al. Effects and mechanisms of waste gypsum influencing the mechanical properties and

- [20] durability of magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 339: 130679.
- [21] CAO F, QIAO H X, LI Y K, et al. Effect of highland barley straw ash admixture on properties and microstructure of concrete[J]. Construction and Building Materials, 2022, 315: 125802.
- [22] 曹锋, 谭镇, 乔宏霞, 等. 青稞秸秆灰掺入氯氧镁水泥中的活性与作用机理[J]. 功能材料, 2021, 52(12): 12196-12202, 12209.
- CAO Feng, TAN Zhen, QIAO Hongxia, et al. Activity and mechanism of highland barley straw ash added into magnesium oxychloride cement[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(12): 12196-12202, 12209(in Chinese).
- [23] WANG J J, LIU E G. Upcycling waste seashells with cement: Rheology and early-age properties of portland cement paste[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2020, 155(C): 104680.
- [24] XIE J H, HUANG L, GUO Y C, et al. Experimental study on the compressive and flexural behaviour of recycled aggregate concrete modified with silica fume and fibres[J]. Construction and Building Materials, 2018, 178: 612-623.
- [25] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑砂浆基本性能试验方法标准: JGJ/T 70—2009[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test method of basic properties of construction mortar: JGJ/T 70—2009[S]. Beijing: China Building Industry Press, 2009(in Chinese).
- [26] 乔宏霞, 麻红卫, 王金磊, 等. 干燥和浸水环境下基于无损检测方法的镁水泥砼最佳配合比研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(4): 1258-1265.
- QIAO Hongxia, MA Hongwei, WANG Jinlei, et al. Optimum mix ratio of magnesium cement concrete based on nondestructive testing method under different environment[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(4): 1258-1265(in Chinese).
- [27] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土物理力学性能试验方法标准: GB/T 50081[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Standard for test method of concrete physical and mechanical properties: GB/T 50081[S]. Beijing: China Building Industry Press, 2019(in Chinese).
- [28] MANTELLATO S, PALACIONS M, FLATT R J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67: 286-291.
- [29] 中国国家标准化管理委员会. 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第2部分: 气体吸附法分析介孔和大孔: GB/T 21650.2[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2008.
- Standardization Administration of China. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption-Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption: GB/T 21650.2[S]. Beijing: China Building Industry Press, 2008(in Chinese).
- [30] PANG Y, WANG S, YAO X Y, et al. Evaluation of gas adsorption in nanoporous shale by simplified local density model integrated with pore structure and pore size distribution[J]. Langmuir, 2022, 38: 3641-3655.
- [31] 陈金妹, 谈萍, 王建永. 气体吸附法表征多孔材料的比表面积及孔结构[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(2): 45-49.
- CHEN Jinmei, TAN Ping, WANG Jianyong. Characterization of pore structure and specific surface area based on gas adsorption applied for porous materials[J]. Powder Metallurgy Industry, 2011, 21(2): 45-49(in Chinese).
- [32] WANG J, LIU M, WANG Y, et al. Synergistic effects of nano-silica and fly ash on properties of cement-based composites[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120737.
- [33] BERNARD E, LOTHENBACH B, CHLIQUE C, et al. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H)[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 116: 309-330.