DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201809130

Cl^- 渗透和碱集料反应作用下纳米混凝土的耐久性

张茂花,谢发庭,张文悦

(东北林业大学 土木工程学院,哈尔滨 150040)

摘 要: 海洋环境下,氯离子(Cl^-)渗透和碱集料反应是影响混凝土耐久性的重要因素.为此,在普通海工混凝土中掺加适量纳米 SiO_2 或纳米 Al_2O_3,研究纳米混凝土在 Cl^- 渗透和碱集料反应共同作用下的耐久性.结果表明:Cl^- 渗透和碱集料反应两种因素对混凝土耐久性的影响是相互促进的.不同掺量的纳米 SiO_2 或纳米 Al_2O_3 可以不同程度地抑制混凝土的 Cl^- 渗透和碱集料反应,提高混凝土在两种因素共同作用下的耐久性,纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 在混凝土中的最优掺量均为2.0%.Cl^- 总质量分数趋于平衡时,纳米 SiO_2 混凝土和纳米 Al_2O_3 混凝土的 Cl^- 总质量分数分别降低18.04%和11.60%;在第39周时,纳米 SiO_2 混凝土和纳米 Al_2O_3 混凝土的膨胀率分别降低28.75%和16.87%.纳米颗粒的加入能够改善混凝土的孔结构,提高混凝土的抗 Cl^- 渗透性,抑制 Friedels 盐的产生,从而减少混凝土的膨胀;此外,纳米颗粒能够促进水泥二次水化,降低过渡区 $Ca(OH)_2$ 晶体的富集程度,阻碍 $CaCl_2$ 的络合物产生和碱集料反应所需碱环境的形成.

关键词: 纳米混凝土;氯离子渗透;碱集料反应;共同作用;耐久性

中图分类号: TU528 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2019)02-0166-06

Durability of concrete with nano-particles under the influence of both Cl^- penetration and alkali aggregate reaction

ZHANG Maohua, XIE Fating, ZHANG Wenyue

(School of Civil Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In marine environment, chloride-ion (Cl^-) penetration and alkali aggregate reaction are important factors affecting the durability of concrete. In this paper, an appropriate amount of nano-SiO_2 or nano-Al_2O_3 was added to ordinary marine concrete to study the durability of concrete with nano-particles under the combined influence of Cl^- penetration and alkali aggregate reaction. The experimental results showed that Cl^- penetration and alkali aggregate reaction promoted the durability of the concrete mutually. Nano-SiO_2 or nano-Al_2O_3 of different amounts could inhibit the Cl^- penetration and alkali aggregate reaction of concrete to different degrees so that the durability of the concrete under the interaction of the two factors was improved. The optimum amount of nano-SiO_2 and nano-Al_2O_3 in concrete was both 2.0%. When the total content of Cl^- in concrete was basically stable, the total amount of Cl^- in concrete with nano-SiO_2 or nano-Al_2O_3 was decreased by 18.04% and 11.60%, respectively. In the 39th week, the expansion rate of concrete with nano-SiO_2 or nano-Al_2O_3 was reduced by 28.75% and 16.87%, respectively. The addition of nano-particles could improve the pore structure of concrete, enhance the Cl^- penetration resistance of concrete, inhibit the generation of Friedel's salt, thereby mitigating the expansion of concrete. Additionally, nano-particles can promote secondary hydration of cement, reduce the aggregation degree of $Ca(OH)_2$ crystal in the transition zone, and restrain the formation of $CaCl_2$ complex compound and alkaline environment required for alkali aggregate reaction.

Keywords: concrete with nano-particles; chloride-ion penetration; alkali aggregate reaction; interaction; durability

因特殊的服役环境,海工混凝土的耐久性受多重因素的考验,海水中的氯离子(Cl^-)渗透和碱集料反应的共同作用是影响海工混凝土耐久性的重要组合因素.海水中富含 Cl^-,导致海工混凝土会发生 Cl^- 侵蚀和钢筋锈蚀,进而影响混凝土结构的强度和耐久性.碱集料反应会使混凝土内部产生大量微裂纹,引起混凝土结构承载力下降,进而导致 Cl^- 等有害介质的侵入,造成次生灾害.因此,有必要进行海工混凝土在 Cl^- 渗透和碱集料反应共同作用下的耐久性研究.

有关 Cl^- 渗透或碱集料反应单一因素对混凝土

收稿日期: 2018-09-19
基金项目: 国家自然基金面上项目(51878130);黑龙江省博士后科研启动金项目(LBH-Q13001);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2013CBQ02)
作者简介: 张茂花(1977—),女,副教授,硕士生导师
通信作者: 张茂花,zmh7716@163.com

耐久性的影响，已经进行了大量的实验研究，但两者共同作用下对混凝土耐久性影响的研究较少且得出的结论矛盾重重. 詹炳根等[1-2]认为在 Cl^- 渗透和碱集料反应共同作用下混凝土中的 Cl^- 扩散速度减慢，而且碱集料反应大大降低了 Cl^- 的结合能力. Berube 等[3]认为 Cl^- 渗透和碱集料反应协同作用加速了 Cl^- 在混凝土中的扩散速度，且氯盐侵蚀会在一定程度上抑制碱集料反应的发生. Jensen[4] 和 Sibbick 等[5]认为氯盐渗透会促进碱集料反应的发生.

随着纳米技术的日趋成熟并结合未来混凝土结构的发展趋势，纳米技术与土木工程这一传统行业的结合必将更加广泛. 将纳米材料[6]掺入水泥混凝土中改善混凝土的强度和耐久性，已经成为研究的热点，并取得了一系列成果. 本文制备了纳米 SiO_2 混凝土和纳米 Al_2O_3 混凝土，通过试验研究了不同种类、不同掺量纳米材料对海工混凝土在 Cl^- 渗透和碱集料反应共同作用时的耐久性影响，并进行了机理分析.

1　试　验

1.1　试验材料

水泥选用哈尔滨亚泰集团生产的天鹅牌普通硅酸盐 P·O42.5 水泥、低碱 42.5 水泥以及高碱水泥，主要指标符合《通用硅酸盐水泥》(GB175—2007) 要求. 低碱水泥的碱质量分数不超过 0.6%，高碱水泥的碱质量分数为 3%，是在普通硅酸盐 P·O42.5 水泥中掺入 KOH 试剂、通过式(1)[7]调配而成，即

$$100\ \text{mL 水中加 KOH 克数} = \frac{1.5 - R}{0.182N}. \quad (1)$$

式中：R 表示水泥碱质量分数；N 表示 KOH 试剂中 KOH 质量分数.

细集料为河砂，级配良好的中砂，细度模数为 2.40. 粗集料的粒径为 5 ~ 31.5 mm，结合本试验具体要求，粗集料分别选用玄武岩碎石、石灰石(非活性)和沸石化珍珠岩(活性).

纳米材料选用唐山曹妃甸泰弘晟达新材料公司生产的纳米 SiO_2 和 γ 型纳米 Al_2O_3，均为活性材料，具体指标如表 1 所示. 减水剂为 FDN 型奈系高效减水剂.

表 1　纳米材料性能指标

Tab. 1　Performance indexes of nano-materials

种类	外观	粒径/nm	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	晶型
纳米 SiO_2	白色粉末	10 ~ 15	200 ~ 300	—
纳米 Al_2O_3	白色粉末	10 ~ 20	150 ~ 200	γ

1.2　混凝土配合比及制备

根据《混凝土结构耐久性设计规范》(GB/T50476—2008) 和《普通混凝土配合比设计规程》(JGJ55—2011)，在海洋氯化物环境下，环境作用等级为 III-c，混凝土强度等级选择 C45，砂率为 33%；结合坍落度要求，通过试配确定水灰比为 0.45，减水剂用量为水泥用量的 0.25%，消泡剂用量为减水剂用量的 4%. 纳米混凝土是在普通混凝土配合比的基础上，保持水灰比和单位用水量不变，用纳米材料等质量取代水泥，纳米材料的掺量选择 0.5%，1.0%，2.0%，3.0% 4 种. 各种混凝土的配合比如表 2所示.

表 2　混凝土配合比

Tab. 2　Mix proportion of concretes　　$kg \cdot m^{-3}$

混凝土类型	编号	水	水泥	砂子	石子	纳米 SiO_2	纳米 Al_2O_3	减水剂	消泡剂
普通混凝土	PC	205	455.5	588	1 176	—	—	1.13	—
纳米 SiO_2 混凝土	NS05	205	453.2	588	1 176	2.3	—	1.13	0.045
	NS10	205	450.9	588	1 176	4.6	—	1.13	0.045
	NS20	205	446.3	588	1 176	9.2	—	1.13	0.045
	NS30	205	441.7	588	1 176	13.8	—	1.13	0.045
纳米 Al_2O_3 混凝土	NA05	205	453.2	588	1 176	—	2.3	1.13	0.045
	NA10	205	450.9	588	1 176	—	4.6	1.13	0.045
	NA20	205	446.3	588	1 176	—	9.2	1.13	0.045
	NA30	205	441.7	588	1 176	—	13.8	1.13	0.045

1.3　试验方案

1.3.1　抗压强度试验

根据《普通混凝土力学性能试验方法标准》(GB/T50081—2002)，混凝土试块尺寸为 100 mm × 100 mm × 100 mm，按照表 2 中不同编号分组，共 9 组，每组 3 块. 在标准环境下养护，于龄期 28 d 进行

抗压强度试验.

1.3.2 Cl^-渗透试验和碱集料反应试验

本试验模拟中国渤海湾的海洋环境,海水中NaCl质量浓度为21.0 g/L.为研究不同海水质量浓度对混凝土耐久性的影响,用工业用盐配制了3种不同质量浓度的(0.5倍、1.0倍和2.0倍)人工海水.所有混凝土试块成型后,在养生室(20 ± 2)℃条件下及相应质量浓度的人工海水中浸泡养护.

1.3.2.1 Cl^-渗透试验

迄今为止,没有相关规范对Cl^-渗透试验的测试龄期做出明确规定.考虑到环境温度、整体试验进度的一致性等因素,在本试验中Cl^-渗透的测试龄期和碱集料反应一致.

根据《水工混凝土试验规程》(SL352—2006)中混凝土砂浆的Cl^-总质量分数测定方法进行试验,测试指标为砂浆样品中Cl^-总质量分数.混凝土试块尺寸为100 mm × 100 mm × 100 mm,每组3块.试验时用6 mm的合金钻头取样,钻取深度依次分为:0 ~ 5 mm,5 ~ 10 mm,10 ~ 15 mm,15 ~ 20 mm 4层.每层取样时,在立方体试块正对的两面上分别钻取粉末样品共约5 g作为1份,每层中六面共取3份做为一组,即每块试块共取4组12份样品.试验时记录各种化学试剂的用量,按照下式进行计算:

$$w = \frac{0.035\,45(c_{AgNO_3}V - c_{KSCN}V_1)}{m \cdot V_2/V_3} \times 100\%. \quad (2)$$

式中:w表示砂浆样品中的氯离子总质量分数(%);c_{AgNO_3}表示硝酸银标准溶液的浓度(mol/L);V表示加入滤液试样中的硝酸银标准溶液量(mL);c_{KSCN}表示硫氰酸钾标准溶液的浓度(mol/L);V_1表示滴定时消耗的硫氰酸钾标准溶液量(mL);V_2表示每次滴定时提取的滤液量(mL);V_3表示浸泡样品的水量(mL);m表示砂浆样品质量(g).

1.3.2.2 碱集料反应试验

根据《普通混凝土长期性与耐久性能试验方法》(GB/50082—2009),采用膨胀率作为衡量碱集料反应的指标.碱集料反应试验从拆模后养护的第1周、2周、4周、8周、13周、18周、26周、39周、52周分别进行,若试验进行中混凝土试块的膨胀率达到或超过0.04%,即使没有达到52周的测试龄期亦可停止试验.

混凝土试块尺寸为100 mm × 100 mm × 400 mm,每组3块.浇筑混凝土试块时,在两端中央预先埋入不锈钢金属测头,24 h拆模后进行编号,利用千分表及其支架测得混凝土试块的初始长度L_{n0};然后送入养护室在相应质量浓度的人工海水中浸泡养护,待下次试验时取出测量相应长度L_{nm}.膨胀率的计算公式如下:

$$K_{nm} = \frac{L_{nm} - L_{n0}}{L_{n0}}. \quad (3)$$

式中:K_{nm}表示编号为n的试块第m次测量时的膨胀率(%),精确至0.001%;L_{n0}表示编号为n的试块初始长度(mm);L_{nm}表示编号为n的试块第m次测量的长度(mm).

1.3.2.3 共同作用试验

1)Cl^-渗透与碱集料反应相互作用的验证

①Cl^-渗透与碱集料反应共同作用对混凝土Cl^-渗透行为的影响.进行高碱高活性混凝土(采用活性集料和高碱水泥配制,用A表示)和低碱低活性混凝土(采用非活性集料和低碱水泥配制,用N表示)的对比试验,制备混凝土试块,养护在淡水、0.5倍、1.0倍和2.0倍的人工海水中,试验样品共分0.5倍 – N、1.0倍 – N、2.0倍 – N、0.5倍 – A、1.0倍 – A、2.0倍 – A 6组,每组在每个龄期的试块均为3块,在不同龄期测得其Cl^-总质量分数,分析碱集料反应对Cl^-渗透的影响.

②Cl^-渗透与碱集料反应共同作用对混凝土膨胀行为的影响.制备混凝土试块,按不同海水质量浓度共分4组,每组3块,分别养护在淡水、0.5倍、1.0倍和2.0倍的人工海水中.在不同龄期测得其膨胀率,分析Cl^-渗透对碱集料反应的影响.

2)Cl^-渗透与碱集料反应共同作用对纳米混凝土耐久性的影响

①纳米材料对混凝土Cl^-渗透性能的影响.制备纳米混凝土试块,按照表2中不同编号分组,共分9组,每组在每个龄期的试块均为3块.养护在1.0倍的人工海水中,在不同龄期测得其Cl^-总质量分数,分析在二者共同作用下纳米混凝土的Cl^-渗透行为.

②纳米材料对混凝土碱集料反应性能的影响.制备纳米混凝土试块,按照表2中不同编号分组,共分9组,每组3块.养护在1.0倍的人工海水中,在不同龄期测得其膨胀率,分析在二者共同作用下纳米混凝土的膨胀行为.

2 试验结果分析

2.1 纳米材料对混凝土抗压强度的影响

图1为混凝土的28 d抗压强度.可以看出,掺入两种纳米材料后,混凝土的抗压强度皆较普通混凝土有不同程度的提高,而相同掺量的纳米SiO_2混凝土都较纳米Al_2O_3混凝土有更高的抗压强度.随着纳米材料掺量的增大,纳米混凝土的抗压强度呈现出先增大后减小的趋势,这就意味着纳米材料在

混凝土中存在一个最优掺量，而非掺量越大增强效果越好. 纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 的最优掺量皆为 2.0%，该掺量下混凝土的抗压强度分别提高 17.78% 和 12.58%.

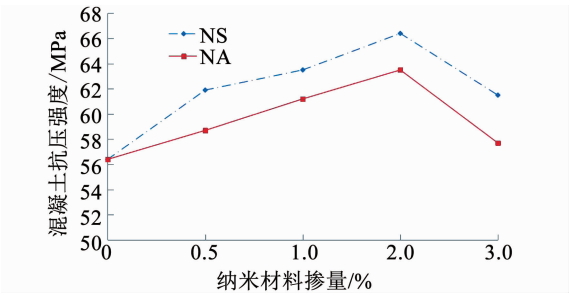

图 1　混凝土的抗压强度

Fig. 1　Compressive strength of concrete

2.2　Cl^- 渗透与碱集料反应相互作用的验证

图 2 为 Cl^- 渗透与碱集料反应相互作用的验证试验结果. 图 2(a)为不同质量浓度海水环境下混凝土的 Cl^- 总质量分数(以 0 ~ 5 mm 深度范围为例，其余深度范围有相同规律). 其中 N 表示采用非活性集料和低碱水泥制备的混凝土，A 表示采用活性集料和 3% 高碱水泥制备的混凝土. 由图 2(a)可以看出，在相同质量浓度养护环境下，采用活性集料制备的混凝土中的 Cl^- 总质量分数均高于采用非活性集料制备的混凝土，说明碱集料反应对氯离子渗透具有促进作用.

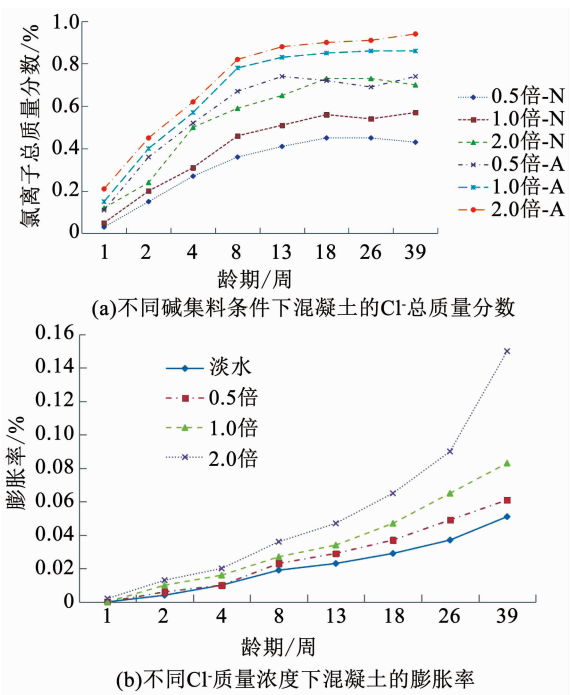

图 2　Cl^- 渗透与碱集料反应的相互作用

Fig. 2　Interaction between Cl^- penetration and alkali aggregate reaction

图 2(b)为不同质量浓度的海水环境下混凝土的膨胀率. 可以看出，养护环境中 Cl^- 质量浓度越高、混凝土的膨胀率越大，说明 Cl^- 渗透对混凝土的碱集料反应也具有促进作用.

Cl^- 渗透和碱集料反应相互促进的原因在于：①碱集料反应的发生在混凝土内部产生微裂纹[8]，为 Cl^- 渗透提供通道[1]. ②Cl^- 能与水泥中铝酸三钙(C_3A)和铁铝酸四钙(C_4AF)的水化产物六水铝酸三钙(C_3AH_6)发生化学反应形成 Friedels 盐($Ca_2Al(OH)_6(Cl,OH)\cdot 2H_2O$)[9]，Friedels 盐会使混凝土产生膨胀. ③混凝土在水化过程中产生大量 $Ca(OH)_2$，NaCl 对碱集料反应的膨胀作用与溶液中 $Ca(OH)_2$ 的量有关，$Ca(OH)_2$ 质量分数越高，则膨胀越大[10]. 在 $Ca(OH)_2$ 环境下 NaCl 可转化为 NaOH，促进了碱集料反应的发生，反应式如下[3]：

$$C_3A + 2NaCl + Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow C_3A\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O + 2Na^+ + 2OH^-. \quad (4)$$

这进一步在混凝土内部产生微裂纹，如此循环往复，不断促进 Cl^- 的渗透.

2.3　纳米材料对混凝土 Cl^- 渗透性能的影响

图 3 为 1.0 倍海水环境下纳米混凝土的 Cl^- 总质量分数(以 0 ~ 5 mm 深度范围为例，其余深度范围有相同规律). 可以看出：①随着龄期的增加，混凝土中的 Cl^- 总质量分数不断增加，但增加逐渐趋缓，且自第 13 周之后大致趋于稳定. ②各龄期时纳米混凝土的 Cl^- 总质量分数都要低于普通混凝土，说明掺入纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 后，混凝土的抗 Cl^- 渗透能力提高；这种能力既体现在对 Cl^- 渗透速度(同一龄期时 Cl^- 总质量分数的大小差异)的抑制上，也体现在对 Cl^- 总质量分数的抑制上. ③掺量不同的纳米材料抗 Cl^- 渗透能力不同，纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 都存在一个最优掺量(2.0%).

表 3 为在 1.0 倍质量浓度养护条件下，NS20 和 NA20 的 Cl^- 总质量分数(0 ~ 5 mm 深度范围)，以趋缓的第 13，18，26，39 周的总质量分数平均值为例. 可以看出，相同掺量的情况下，纳米 SiO_2 混凝土的抗 Cl^- 渗透效果要优于纳米 Al_2O_3 混凝土.

纳米混凝土抗 Cl^- 渗透能力优于普通混凝土的原因在于：

①通过添加纳米颗粒，混凝土的孔结构得以细化，抗 Cl^- 渗透性增强[11-12]. 纳米颗粒的掺入形成水化晶核，消耗 $Ca(OH)_2$ 并在其表面逐渐生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶[13]，促进并参与水泥的二次水化反应[14]，即

$$\begin{cases} xCa(OH)_2 + SiO_2 + mH_2O \rightarrow xCaO\cdot SiO_2\cdot mH_2O, \\ yCa(OH)_2 + Al_2O_3 + mH_2O \rightarrow yCaO\cdot Al_2O_3\cdot mH_2O. \end{cases} \quad (5)$$

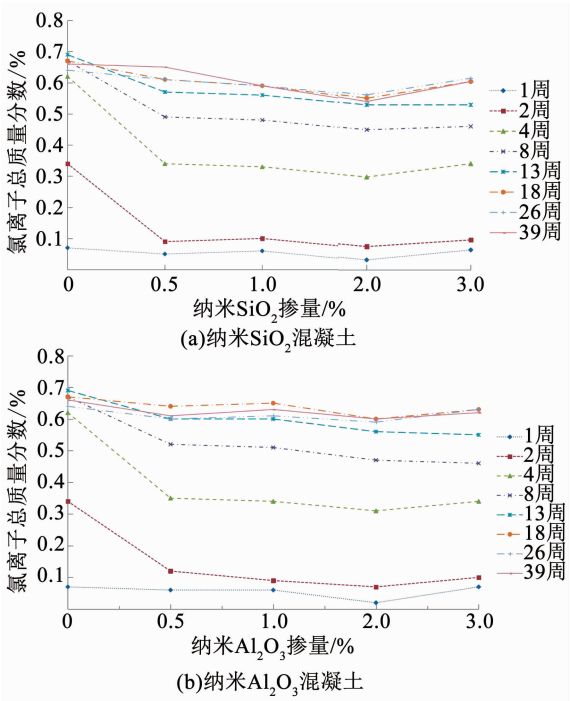

图 3 不同龄期纳米混凝土的 Cl^- 总质量分数(0 ~ 5 mm深度范围)

Fig. 3 Cl^- total content of concrete with nano-particles at different ages (in the depth range from 0 to 5 mm)

表 3 混凝土中 Cl^- 总质量分数及降低百分数

Tab. 3 Cl^- total content of concrete and its reduced extent %

混凝土类型	Cl^- 质量分数	降低百分数
PC	0.665 0	0
NS20	0.545 0	18.04
NA20	0.587 5	11.60

生成的 C-S-H 凝胶以纳米颗粒为晶核生长并形成网状结构,使混凝土内部结构更为密实.

②水泥中 C_3S 和 C_2S 的水化产物 $Ca(OH)_2$ 的晶体粗大且稳定性差[15],NaCl 易与之反应形成含 $CaCl_2$ 的络合物[2],即

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl \rightarrow CaCl_2 + Na(OH)_2. \quad (6)$$

Cl^- 渗透与混凝土对 Cl^- 的结合能力有关[2],因此,式(6)反应促进了 Cl^- 的渗透. 由于纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 促进水泥的二次水化,降低了过渡区 $Ca(OH)_2$ 的富集程度,减少了式(6)反应的发生,抑制了 Cl^- 渗透.

2.4 纳米材料对混凝土碱集料反应性能的影响

图 4 为 1.0 倍海水环境下纳米混凝土的碱集料反应情况,图 5 为 1.0 倍海水环境下 NS20 和 NA20 的膨胀率. 表 4 为 1.0 倍海水环境下 NS20 和 NA20 膨胀率的定量分析(以 39 周为例). 由图 4,5 和表 4 可以看出:①纳米混凝土在各龄期时的膨胀率都小于普通混凝土,即纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 对混凝土中碱集料反应的发生有抑制作用. ②纳米材料的掺量不同对混凝土中碱集料反应的抑制效果不同. 两种材料都存在一个最佳掺量 2%,且 NS20 的抑制效果要优于 NA20. ③随着时间增长,混凝土的膨胀率仍在不断增加,说明纳米材料虽然能抑制混凝土中碱集料反应的部分发生,但是并不能把混凝土的膨胀率控制在某一稳定水平.

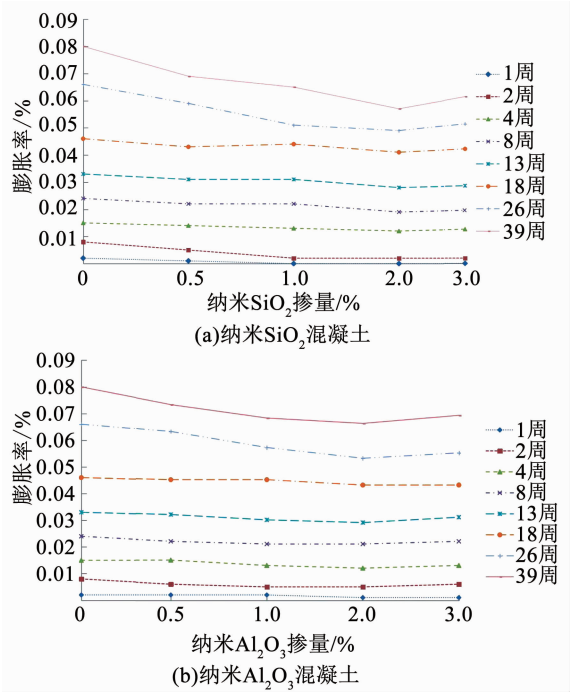

图 4 混凝土的膨胀率与纳米材料掺量的关系

Fig. 4 Relationship between the expansion rate of concrete and the content of nano-particles

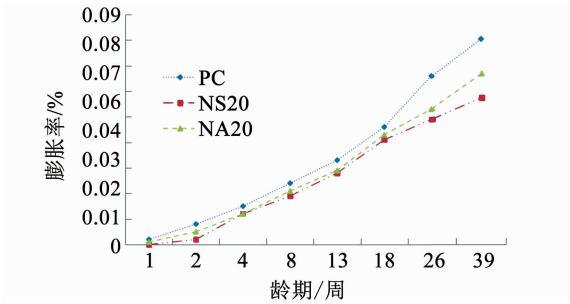

图 5 纳米混凝土(最优掺量时)与普通混凝土的膨胀率比较

Fig. 5 Comparison of expansion rate between concretes with or without nano-particles (optimum amount)

表 4 混凝土的膨胀率及降低百分数

Tab. 4 Expansion rate and reduced extent of concretes %

混凝土类型	膨胀率	降低百分数
PC	0.080 0	0
NS20	0.057 0	28.75
NA20	0.066 5	16.87

纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 对碱集料反应的发生有抑制作用,原因在于:①纳米混凝土的抗 Cl^- 渗透能

力优于普通混凝土，抑制了 Friedels 盐的产生，减少了混凝土的膨胀[3]；②纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 在二次水化过程中消耗了 $Ca(OH)_2$，而 NaCl 转化为 NaOH 需要在 $Ca(OH)_2$ 的环境下，即纳米材料限制了 NaOH 的产生，降低了混凝土的碱质量浓度，能有效地阻止膨胀型产物生成[16]，抑制了碱集料反应的发生. ③因为碱集料反应的发生必须具备 3 个条件：碱、活性集料、水. 纳米颗粒的比表面积大，更多的水将吸附在纳米颗粒的表面，使水泥颗粒之间的游离水量减少，阻碍了碱集料反应的发生.

2.5　Cl^-渗透和碱集料反应共同作用效应分析

关于普通混凝土的 Cl^-渗透和碱集料反应的相互作用在 2.2 部分已经进行了验证. 2.3 部分和 2.4 部分对纳米混凝土的 Cl^-渗透和碱集料反应性能进行了分析. 结果表明：纳米颗粒的掺入对海工混凝土的 Cl^-渗透和碱集料反应均起抑制作用，纳米混凝土在各龄期的 Cl^-总质量分数和膨胀率明显低于普通混凝土. 原因在于：纳米颗粒的加入改善了混凝土的孔结构，提高了混凝土的抗 Cl^-渗透性，抑制了 Friedels 盐的产生，从而减少了混凝土的膨胀；此外，纳米颗粒能够促进水泥二次水化，降低过渡区 $Ca(OH)_2$ 的富集程度，阻碍了 $CaCl_2$ 的络合物产生和碱集料反应所需碱环境的形成.

3　结　论

1）纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 均可提高海工混凝土 28 d 抗压强度. 纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 的最优掺量皆为 2%，在该掺量下海工混凝土 28 d 抗压强度分别提高 17.78% 和 12.58%.

2）Cl^-渗透和碱集料反应是相互促进的. 碱集料反应促进 Cl^-的渗入；Cl^-的存在一方面会使混凝土产生膨胀，另一方面促进有助于碱集料反应的环境形成.

3）纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 的掺入对混凝土的 Cl^-渗透和碱集料反应均起抑制作用. 纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 的最优掺量皆为 2%，且 NS20 的抑制效果要优于 NA20.

4）在 Cl^-渗透和碱集料反应共同作用下纳米混凝土的耐久性提高，因为纳米颗粒的加入既能改善混凝土的孔结构、又能促进水泥的二次水化，提高了混凝土的抗 Cl^-渗透性，减少了混凝土的膨胀.

参考文献

[1]詹炳根，孙伟. 碱硅酸反应作用下混凝土中氯离子扩散规律和结合能力[J]. 东南大学学报，2006，36(6)：956
ZHAN Binggen，SUN Wei. Diffusion law and binding ability of chloride ion in concrete under alkali-silicic acid reaction[J]. Journal of Southeast University，2006，36(6)：956

[2]詹炳根，孙伟. 氯离子腐蚀与碱集料反应双重破坏因素作用下混凝土膨胀行为的研究[J]. 工业建筑，2005，35(2)：77
ZHAN Binggen，SUN Wei. Study on the expansion behavior of concrete under the double failure factors of chloride-ion corrosion and alkali-aggregate reaction[J]. Industrial Construction，2005，35(2)：77

[3]BERUBE M A，DORION J F，DUCHESNE J，et al. Laboratory and field investigations of the influence of sodium chloride on alkali-silica reactivity[J]. Cement and Concrete Research，2003(33)：77. DOI:10.1016/s0008－8846(02)00926－2

[4]JENSEN A D，CHATTERJI S，CHRISTENSEN P，et al. An accelerated method for detection of alkali-aggregate reactivities of aggregates[J]. Cement and Concrete Research，1978(8)：647. DOI:10.1016/0008－8846(78)90047－9

[5]SIBBICK R G，PAGE C L. Mechanisms affecting the development of alkali-silica reaction in hardened concrete exposed to saline environments[J]. Magazine of Concrete Research，1998(MC50)：147. DOI:10.1680/macr.1998.50.2.147

[6]季韬，黄与舟，郑作樵. 纳米混凝土物理力学性能研究初探[J]. 混凝土，2003(3)：13
JI Tao，HUANG Yuzhou，ZHENG Zuoqiao. Study on physical and mechanical properties of nano-concrete[J]. Concrete，2003(3)：13

[7]沈洋，许仲梓，唐明述. 试验温度与水泥碱质量分数对硅质集料砂浆棒试样膨胀的影响[J]. 南京化工大学学报，1999，21(2)：5
SHEN Yang，XU Zhongzi，TANG Mingshu. Influence of test temperature and cement alkali content on swelling of silica aggregate mortar rod samples[J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology，1999，21(2)：5

[8]KRIVENKO P，DROCHYTKA R，GELEVERA A，et al. Mechanism of preventing the alkali-aggregate reaction in alkali activated cement concretes[J]. Cement and Concrete Composites，2014(45)：157. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2013.10.003

[9]BIRNIN-YAURI U A，GLASSER F P. Friedel's salt，$Ca_2Al(OH)_6(Cl,OH)\cdot H_2O$：Its solid solution and their role in chloride binding[J]. Cement and Concrete Research，1998，28(12)：1713. DOI:10.1016/s0008－8846(98)00162－8

[10]CHATTERJI S，CLAUSSON-KASS N F. Prevention of alkali-silica expansion by using slag-portland cement[J]. Cement and Concrete Research，1984(14)：816. DOI:10.1016/0008－8846(84)90006－1

[11]ZHANG Maohua. Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement[J]. Construction and Building Materials，2011(2)：608. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2010.07.032

[12]徐庆磊. 纳米二氧化硅对水泥基材料性能的影响及作用机理研究[D]. 杭州：浙江大学，2013：72
XU Qinglei. Effect of nano-silica on properties of cement-based materials and its mechanism[D]. Hangzhou：Zhejiang University，2013：72

[13]管申. 纳米材料对水泥基材料水化和性能的影响[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2017：83
GUAN Shen. Effect of nano-materials on hydration and properties of cement-based materials[D]. Harbin：Harbin Institute of Technology，2017：83

[14]李国新. 建筑材料[M]. 北京：机械工业出版社，2014
LI Guoxin. Building materials[M]. Beijing：Machinery Industry Press，2014

[15]KONG L J，HOU L R，WANG Y H，et al. Investigation of the interfacial transition zone between aggregate-cement paste by AC impedance spectroscopy[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)，2016，31(4)：865. DOI:10.1007/s11595－016－1460－2

[16]李固华. 纳米材料对混凝土耐久性的影响[D]. 成都：西南交通大学，2006：92
LI Guhua. Nano-materials impact on durability of concrete[D]. Chengdu：Southwest Jiaotong University，2006：92

（编辑　刘　彤）