

NEW

新型高性能混凝土 耐久性的研究与工程应用

姚
燕
主
编

中国建材工业出版社

新型高性能混凝土耐久性的研究与工程应用

姚 燕 主编

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型高性能混凝土耐久性的研究与工程应用/姚燕主编.
北京:中国建材工业出版社,2004.1

ISBN 7-80159-543-2

I. 高… II. 姚… III. 高强混凝土-耐久性-研究
IV. TU528.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 115112 号

内 容 摘 要

本书系国家“十五”科技攻关项目《新型高性能混凝土及其耐久性的研究》的最新研究成果,涉及矿物外加剂抑制碱-集料反应的评估方法和标准、高贝利特水泥生产技术及应用技术、中等强度等级高性能混凝土制备与应用、高性能轻集料混凝土制备及应用、混凝土安全性专家系统等,此外对我国混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制提出了建设性建议,具有较高的学术价值与使用价值。

本书适合于建筑材料领域的科研、开发、生产、应用和相关管理人员参考和使用。

新型高性能混凝土耐久性的研究与工程应用

姚燕 主编

出版发行: **中国建材工业出版社**

地 址: 北京市西城区车公庄大街 6 号院

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 40

字 数: 1024 千字

版 次: 2004 年 1 月第一版

印 次: 2004 年 1 月第一次

印 数: 1~3000 册

书 号: ISBN 7-80159-543-2/TU·277

定 价: **50.00 元**

本书如出现印装质量问题,由我社发行部负责调换。联系电话:(010) 68345931

《新型高性能混凝土耐久性的研究与工程应用》

编辑委员会

主任：姚 燕

委员：

许仲梓 胡曙光 隋同波 李金玉

王 玲 王武祥 赵顺增 宋 颖

邓 敏 文寨军 阎培渝 马保国

杨正宏 朱卫中 黄慧芳 王 元

何延树 谢永江 缪昌文

国家“十五”重点科技攻关项目“新型高性能混凝土及其耐久性的研究”课题、专题设置

项目：新型高性能混凝土及其耐久性的研究

课题一 抑制碱-集料反应评估方法及外加剂的研究

专题一 抑制碱-集料反应材料及评估方法研究

专题二 混凝土安全性专家系统的研究

课题二 高贝利特水泥的开发与应用研究

专题一 高贝利特水泥在新型干法窑系统的产业化生产技术研究

专题二 高贝利特水泥高性能混凝土的应用研究

专题三 高抗冻高抗裂新型大坝混凝土的开发及应用

课题三 新型高性能混凝土的研究和应用

专题一 新型高性能矿渣混凝土的研究和应用

专题二 C30~C50 大掺量粉煤灰高性能混凝土的研究和应用

专题三 不同强度等级水泥配制粉煤灰高性能混凝土的研究

课题四 高性能轻集料混凝土的研究与应用

专题一 高性能轻集料的制备和性能研究

专题二 高性能轻集料配制高性能混凝土的综合研究

专题三 轻集料混凝土的高性能化及其应用

专题四 高性能轻集料混凝土微观性能和耐海水侵蚀的研究

课题五 我国混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制的研究

**国家“十五”重点科技攻关项目
“新型高性能混凝土及其耐久性的研究”
承担单位及主要参加单位**

中国建筑材料科学研究院

南京工业大学

中国水利水电科学研究院

武汉理工大学

清华大学

同济大学

湖北大学

黑龙江省寒地建筑科学研究院

辽宁省建设科学研究院

西安建筑科技大学

铁道科学研究院铁道建筑研究所

江苏省建筑科学研究院有限公司

吉林省鑫安高新建筑有限公司等

序

近年来，混凝土耐久性问题受到政府部门和工程界的高度重视，成为材料科学领域的重大的研究课题。“九五”期间，在国家计委、国家科技部的支持下，由原国家建材局组织、中国建筑材料科学研究院牵头，针对影响混凝土耐久性的主要因素，开展了跨部门、跨行业的联合攻关，取得了大量具有国际领先或国际先进水平的科研成果，提高了我国在混凝土耐久性方面的研究水平，推动了水泥与混凝土材料学科及相关科学技术的发展，在国内外产生了较大影响。“十五”期间，混凝土耐久性的研究工作再次得到国家科技部的高度重视，设立了“十五”科技攻关项目“新型高性能混凝土及其耐久性的研究”，由中国建筑材料科学研究院组织和牵头，在进一步完善已有成果的基础上，基于材料科学技术的最新发展和工程建设需要，集中力量开展新型高性能混凝土及其耐久性研究。

本项目集中研究抑制碱-集料反应评估方法及外加剂、高贝利特水泥的开发与应用、新型高性能混凝土的研究和应用，并对我国混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制进行研究。通过近三年的系统研究，本项目取得大量成果，主要表现在：(1) 在研究矿物外加剂和化学外加剂抑制碱-集料反应的理论关系基础上，提出了矿物外加剂抑制碱-集料反应的评估方法和标准，研制出具有国际领先水平的抑制碱-集料反应的复合矿物外加剂和化学外加剂；(2) 在完善高贝利特水泥生产技术及应用技术基础上，实现高贝利特水泥在新型干法窑上稳定生产，实现高贝利特水泥混凝土高性能化，研制成功高抗冻、高抗裂新型大坝混凝土；(3) 研制成功更具实用价值的高性能混凝土——中等强度等级高性能混凝土和高性能轻集料混凝土，尤其在高性能轻集料和轻集料混凝土高性能化的制备技术方面取得重大突破；(4) 完善混凝土安全性专家系统，使该系统更具全面、适用、系统性；(5) 在全国范围内对已建混凝土工程运行状况、各行各业及各级在混凝土耐久性方面立项情况、国内外混凝土耐久性研究分析基础上，提出了我国此方面技术创新体制和机制建议。

我国是当今世界上基本建设规模最大的国家，混凝土是最重要的基本建筑材料，其安全性及耐久性对我国的经济建设将产生重要影响。为此，在完成全部研究工作之际，项目组决定将部分研究论文编辑成册，以期为我国的工程建设和混凝土耐久性控制提供指导，进一步推进我国混凝土耐久性的研究和工程应用。

项目通过近三年的工作，已完成预定目标。在此，将项目的部分研究论文

汇编成册，这是本项目全体成员辛勤劳动的结果，希望能够与同行共同深入探讨，为建筑工程应用提供参考，进一步推进我国混凝土耐久性的研究和工程应用。

项目从立项到完成得到了科技部相关领导、多位院士、行业内许多专家及工程单位的关心和支持，在此一并表示衷心感谢。

对项目全体成员的努力工作，表示敬意和谢意。

编者

2003年12月

目 录

第一部分 抑制碱-集料反应评估方法及外加剂的研究

1. 碱-集料反应研究的新进展	1
2. 国内外混凝土碱-集料反应研究综述	8
3. 国外预防碱-集料反应的规范及评估方法评述	16
4. Long-term Effectiveness of LiOH in Inhibiting Alkali-aggregate Reaction and Its Mechanism	23
5. 石英玻璃在不同碱性条件下的硅溶出研究	31
6. Studies of LiOH in Inhibiting Alkali-silica Reaction at 20 ℃	38
7. A Review of Alkali-carbonate Reaction	49
8. Alkali-carbonate Reactivity of Limestones at Triassic age by Different Test Methods	59
9. Thermodynamics of Alkali-carbonate Reaction	66
10. Alkali-Silica Reaction Inhibited by LiOH and Its Mechanism	73
11. Long-term Effectiveness and Mechanism of LiOH in Inhibiting Alkali-silica Reaction	79
12. Li_2CO_3 抑制碱-集料反应的研究	86
13. LiOH 抑制碱-集料反应长期有效性及机理的研究	90
14. 不同结构构造硅质集料的碱-硅酸反应模型	95
15. 不同因素对外加剂抑制碱-集料反应的影响	103
16. 粉煤灰对 ASR 的抑制及有效性评估	110
17. 粉煤灰品质与抑制 ASR 膨胀的能力	118
18. 高温下锂化合物抑制碱-硅酸反应的研究	125
19. 化学外加剂抑制碱-硅酸反应原理及进展	132
20. 集料的矿物学特征及其碱活性	139
21. 抑制 ASR 新型外加剂的研究	145
22. 锂盐抑制 ASR 的长期有效性研究	150
23. 华北某机场混凝土开裂破坏原因分析	158
24. 某桥梁芯样混凝土岩相分析及碱-硅酸反应评估	166
25. 混凝土安全性专家系统的设计	173
26. 混凝土抗硫酸盐侵蚀专家系统知识结构研究	180
27. 泵送专家系统与神经网络的集成应用	185
28. 虚拟机技术在抗锈蚀专家系统推理机中的应用	190
第二部分 高贝利特水泥的开发与应用研究	
1. Strength and Pore Structure of High Belite Cement	196

2. Study on High Belite Cement and Concrete	202
3. 高贝利特水泥的性能及其水化机理的研究	211
4. 高贝利特水泥高性能混凝土力学性能的研究	217
5. 高贝利特水泥及混凝土的水化放热特性	223
6. 高贝利特水泥混凝土性能的研究	229
7. 萘系高效减水剂对 HBC 和 PC 水泥浆体流变性的影响	236
8. HBC 低热高抗裂大坝混凝土的开发研究	242
第三部分 新型高性能混凝土的研究与应用	
1. 高强混凝土立方体抗压强度测试影响因素分析及尺寸系数研究	251
2. 泵送混凝土综合成本对比试验研究	258
3. 水泥颗粒级配对水泥与减水剂适应性的影响	266
4. 改善高强混凝土早期收缩开裂措施的试验研究	270
5. 磨细矿渣的应用及其对混凝土性能的影响	276
6. 高强高性能混凝土塑性收缩的研究	281
7. 高效减水剂和水泥之间适应性的影响因素	287
8. 高性能混凝土在冻结法混凝土井筒施工中的应用	295
9. 磨细矿渣对 HPC 工作性和强度的改善作用研究	301
10. CBM 新型高效减水剂的合成	307
11. 混凝土抗氯离子渗透性能试验方法的研究	311
12. Calorimetric Studies on Hydration of Shrinkage-compensating Binders with Different Compositions and Water-binder Ratios	315
13. Preparation of High Performance Concrete for the Subway Construction in Shenzhen, China	322
14. Kinetic Study on the Hydration of the Shrinkage-Compensating Binder	328
15. Mock-up Test of HPC Designed for Shenzhen Metro	336
16. 混凝土长墙结构中温度变化及其对内部变形发展的影响	344
17. 水胶比和组成对补偿收缩胶凝材料的水化反应的影响	350
18. 混凝土结构的裂缝与控制	357
19. 钢筋混凝土桥梁的耐久性与高性能混凝土	362
20. 水胶比和组成对补偿收缩胶凝材料水化程度与水化产物的影响	369
21. 低水化热高抗渗耐蚀高性能混凝土的配制与研究	377
22. 超高强 AAS 水泥和混凝土的制备与应用	381
23. 冬期施工中负温混凝土耐久性设计	391
24. 负温高性能混凝土抗氯离子渗透性试验研究	396
25. 复合功能掺合料在大体积混凝土中的应用	400
26. 高强、超高强免振捣微膨胀混凝土的配制	404
27. 高性能混凝土配合比设计	410
28. 高性能混凝土中矿物功能材料对氯离子的吸附固化及机理研究	416
29. 混凝土的渗透性能及测试方法的对比分析	424
30. 混凝土工程对冻土质地基热扰动的研究	428

31. 混凝土耐久性破坏经时模型 CDFT Model 的提出	434
32. 混凝土耐久性破坏经时模型计算及服役年限的预测	438
33. 矿物功能材料对混凝土氯离子渗透性的影响及其机理研究	444
34. 溶液气压法测试混凝土渗透性能的研究	453
35. 中低强度等级高性能混凝土的研究	459
36. 大减水高保坍羧酸系高效减水剂的试验研究	463
第四部分 高性能轻集料混凝土的研究与应用	
1. 高性能轻集料及轻集料混凝土的现状	468
2. 高性能轻集料混凝土的物理力学性能研究	473
3. 高性能轻集料的结构和性能初步研究	479
4. 高性能轻集料混凝土的耐久性试验研究	484
5. 轻集料在高性能混凝土中上浮性的研究	489
6. 高性能轻集料混凝土在上料皮带廊的应用	495
7. 高强轻集料混凝土的抗渗性能研究	499
8. 高强轻集料混凝土的干缩及体积增稳措施研究	504
9. 高强轻集料混凝土干燥收缩的试验研究	509
10. 轻集料的吸水率与预处理工艺对混凝土工作性的影响	513
11. 纤维和聚合物对轻集料混凝土的性能影响	519
12. 自密实高强轻集料混凝土的研究	524
13. 陶粒混凝土的渗流结构	530
14. 轻集料混凝土氯离子扩散性的交流阻抗研究	533
15. 轻集料混凝土气渗性的研究	538
16. 陶粒混凝土中钢筋锈蚀的电化学研究	544
17. 硫酸盐对混凝土侵蚀的交流阻抗研究	549
第五部分 我国混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制的研究	
1. 中国混凝土材料耐久性研究的新进展	554
2. 我国混凝土基础设施安全耐久性技术立项、研究开发、实施、管理的创新 体制和机制建议	560
3. 北京地区近年混凝土工程使用情况和现状	563
4. 加快耐久性国标制定, 促进我国混凝土质量的提高	565
5. 我国水工混凝土建筑物耐久性及其病害处理调查总结	568
6. 关于建立我国水工混凝土耐久性研究创新体系的探讨	579
7. 高寒地区混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制	586
8. 浅谈混凝土外加剂对混凝土耐久性的影响	592
9. 辽宁省混凝土设施耐久性的现状分析	595
10. 上海地区混凝土基础设施安全耐久性技术创新体制和机制的研究	599
11. 海洋混凝土工程管理体制的探讨	615
12. 陕西省混凝土基础设施安全耐久性现状及技术创新体制与机制	619
13. 国内外混凝土技术研发体制的对比	625

第一部分 抑制碱-集料反应评估 方法及外加剂的研究

碱-集料反应研究的新进展

唐明述 邓敏

(南京工业大学, 江苏, 南京 210009)

摘要: 本文着重介绍近年来碱-集料反应 (Alkali-aggregate reaction—AAR) 研究的一些最新成就。这包括集料中碱的析出、碱-集料反应的分类、集料活性的鉴定方法、湿度的影响及碱-碳酸盐反应 (Alkali-carbonate reaction—ACR)。由于在世界各地发生 AAR 的事例增多, 对工程的耐久性影响巨大, 近年来又重新引起重视。甚至研究最多、最早美国, 现在又重新进行研究。本文内容希望对重大工程的决策能有参考价值。

关键词: 集料; 碱; 分类; 水分; 碱-碳酸盐反应

1 关于碱的来源

1.1 集料中的碱

一般认为发生 AAR 必须具备三个条件: 碱、活性集料和水。这里所指的碱主要来源于水泥。特别需要说明的是, 有人认为应指的是 NaOH(KOH), 因为反应的本质是 OH^- 起作关键作用。因而不了解含碱盐, 如 NaCl、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 和萘磺酸钠等所起的作用。甚至认为长期浸泡在含有碱 (NaCl、KCl) 的海水中燧石并未发生化学反应, 从而怀疑是否存在碱-集料反应。这里特别需要阐明的是, 实质上水泥熟料中的碱也并不是以碱的氢氧化物形式存在, 也是以含碱盐的形式存在。如 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 NC_8A_3 和 $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ 等矿物形式存在。只是在水泥水化过程中, 液相中存在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的条件下, 所有含碱盐均变成氢氧化物, 同时使液相的 pH 值高达 13.0~13.7 [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液 $\text{pH} = 12.54$]。最重要的是必须了解, 任何含碱盐在水泥石的饱和氢氧化钙溶液中均会引发 AAR。

现在的问题是集料中若含有含碱盐的矿物, 这些碱在水泥石液相的条件下是否会析出来而引发 AAR。

根据统计资料, 如表 1 所示, 整个地球的岩石圈中均有含一定量的钾、钠。

除此之外, 火山玻璃体中也含有大量 K_2O 、 Na_2O 。由此可见, 按化学成份, 一般集料中的碱含量远大于水泥熟料中的碱含量。在探讨 AAR 问题时, 不得不考虑集料中的碱对碱-

集料反应的影响。早在上世纪 80~90 年代 Stark 和 Goguel 已提出集料中的碱会促进 AAR。但当时 Sims 还认为,许多岩石均含有碱,但在混凝土中仅有少量能析出,在英国一般是略而不计 (Many rock-forming minerals contain alkalis, but only a relatively small proportion of these alkalis are liable to be soluble or 'releasable' within concrete and in the UK their contribution is generally ignored)。

表 1 岩石圈中的钾、钠含量

Table 1 Contents of potassium and sodium of rock formation

Rock formation	Thickness of stratum (m)	Contents of K、Na (mass%)	
		K	Na
Sal stratum	0~60	2.6	2.8
Humite stratum	60~100		2
Olivine stratum	100~1 200		1.8

表 2 岩石中的主要含碱矿物

Table 2 Major minerals containing alkalis in rocks

Albite $\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$	Illite $\text{KAl}_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Potassium feldspar $\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_8]$	Aedilite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Muscovite $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$	Desmine (Na, Ca) $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Biotite $\text{K}[\text{Mg}, \text{Fe}]_3$	Cryolite Na_3AlF_6
Phlogopite $\text{KMg}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}, \text{F}]_2$	Aegirite $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
Hydromica	Hornblendite
$\text{K}_{<1}\text{Al}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_5(\text{OH}, \text{F})_2(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Si}_8\text{O}_{22})$
Glauconite	Carnallite $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_2 \text{ }_3[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}]$	Mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Nepheline $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	Alumite $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Sodalite $\text{Na}_4[\text{AlSiO}_4]_3\text{Cl}$	Halite NaCl
Ampgigene $\text{K}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$	Dawsonite $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Analcite $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Smectite $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	

但集料中的碱究竟会不会析出来又加剧 AAR, 仍然是人们一直担心而未得到准确结论的问题。这也是工程要达到百年寿命耐久性必须解决的问题。2000 年 6 月在加拿大魁北克城碱集料反应会议期间, 讨论集料碱活性鉴定标准时, Nixon 曾提出今后要研究的重点课题之一就是集料中碱的析出。实际上近几年来 Berube 等已进行了一系列工作, 其结论是集料中析出的碱可达 $0.1 \sim 12.7 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O}$, 平均可达 2.2 kg/m^3 , 足以引起充分重视。

Berube 等认为只用石灰溶液和水浸出得出的结果是低估了集料中碱的析出。他们用 38°C 热碱液 0.7 N KOH 和 0.7 N NaOH 来浸出, 则集料析出的碱要大得多。当集料粒度为 $1.25 \sim 5 \text{ mm}$ 时, 所得 578 d 的结果示于表 3 中。

Berube 还从长龄期的大坝中取出岩芯, 并研究碱的析出以计算出集料中碱的析出, 其结果在 $0 \sim 2.70 \text{ kg/m}^3$ 之间, 这一数量也是可观的。Durand 还设法直接证明集料中析出的碱会促进 AAR。当他用不会析出碱的集料与活性集料 (各 50%) 配制成混凝土试体, 其膨

胀值比用可析出碱的集料 [霞石正长岩-Nepheline syenite] 配合 (各 50%)，其膨胀值显著增加。

这些结果表明在建设重大工程时，仅考虑使用低碱水泥似乎是不够的，若集料中有活性组分，同时集料又会析出碱，则同样会引起 AAR 造成破坏。

但这一问题还有进一步深入研究的必要。在一定条件下集料的碱会析出是肯定的，特别是当我们要建长寿命的百年工程时更要注意。但这里有这样一个问题，集料可析出碱是事实，但对 AAR 而言这种碱是否与水泥熟料水化析出的碱同样有效是值得探讨的。水泥熟料中 CaO 含量高达 60% ~ 65%，水化后会有 20% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固相存在，在水化产物中其酸性氧化物全为 CaO 所饱和。在这种情况下，可以说 K^+ 、 Na^+ 是完全游离的，不被结合的。因此微量碱就可造成混凝土破坏。现在碱是从集料中来，以钾长石和钠长石 ($\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$) 为例，其化学式中 Al_2O_3 、 SiO_2 占有很高比例，从“碱度平衡”而言，它们对碱的亲合力远大于水泥水化产物 CSH, $\text{C}_3\text{A}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等，除非其中的 Al_2O_3 和 SiO_2 完全与水泥水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化合也生成碱度 (氧化钙与酸性氧化物之比) 高的水化产物。但这种反应在长龄期的大坝中能完成多少还不得而知，即使 Al_2O_3 、 SiO_2 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 发生了反应，很有可能形成的产物碱度也比较低，也具有一定的对碱的滞留作用。因此即使集料能析出碱，其有效性尚值得进一步研究。

表 3 集料在 38 °C 碱溶液中浸泡 578 d 后的析出碱

Table 3 Amount of alkalis released by the aggregates treated in 38°C alkali solution after 578 days

Aggregate	Total alkalis $\text{Na}_2\text{O}/\%$	Soluble alkalis $\text{Na}_2\text{O}/\%$	Released alkalis by the aggregate calculated based a total concrete aggregate content of 1 850 kg/m^3 (kg/m^3)
Phonolite	12.3	0.684	12.65
Granite	6.68	0.185	3.43
Rhyolite tuff	6.37	0.067	1.47
Granitic sand	5.25	0.030	0.73
Diorite	5.23	0.179	3.31
Granitic gneiss	4.89	0.139	2.57
Andesite	4.55	0.102	1.89
Lithic gravel	4.35	0.166	3.08
Greywacke	4.04	0.145	2.68
Shale	3.22	0.047	1.12
Dolostone	1.76	0.129	2.39
Dolostone Limestone	0.26	0.057	1.05
Siliceous limestone ^[1]	0.27	0.013	0.25
Pure limestone	0.16	0.017	0.42
Siliceous limestone ^[2]	0.09	0.009	0.16
Siliceous sandstone	0.04	0.011	0.20
Quartzite	0.04	0.004	0.06
Average	3.5	0.117	2.20

其次，试验方法是否合理也值得进一步推敲。Berube 用 0.7 N KOH 溶液使 Na^+ 析出，

用 0.7 N NaOH 溶液使 K^+ 析出, 很可能是发生了离子交换作用。以长石为例, 即 Na_2O 替换了 K_2O , 或相反 K_2O 替换了 Na_2O 。这种交换反应并不能使水泥石液相中的碱含量增加, 也不会加剧 AAR。

1.2 矿物混合材中的碱

实验室研究和现场试验结果一致证明矿物混合材可以有效的抑制碱-集料反应。但也有试验证明当用高碱粉煤灰而且掺量太少时, 后期反而促进 AAR。更为重要的是当建设大坝等重要工程时往往要限制每 $1 m^3$ 混凝土中的碱含量。问题是混合材中的碱含量如何计算。过去英国提出矿渣中的碱按 $1/2$ 计算, 粉煤灰的碱按 $1/5$ 计算。但研究证明混合材中碱的有效性掺量有关。掺量越大, 碱的有效性减少。故 1997 年英国重新提出标准, 即根据混合材的掺量来计算其有效碱。对矿渣当掺量低于 25% 时, 取全部碱有效计算, 当掺量为 25%~39%, 按 $1/2$ 计算, 当掺量达 40% 以上, 则略而不计。对粉煤灰, 当掺量小于 20% 时, 全计; 20%~24%, 按 $1/5$ 计算; 掺量大于 25% 时, 则略而不计。

这样的计算比过去的合理多了。早在 80 年代初我们曾撰文阐述过混合材对 AAR 的抑制机理, 从混合材的酸性 (Acidity of admixture), 水泥的碱度 (Basicity of cement), 反应历程 (Process of reaction) 以及电化学 (Electro-chemistry) 等方面来分析抑制机理。这在一定程度上能阐明上述标准规定的理论依据。

从水泥石的强度而言, 众所周知矿渣优于粉煤灰。但从上述规定看来, 对抑制 AAR, 对矿渣的要求严于粉煤灰, 其原因在于矿渣中含有大量 CaO , 其酸性低于粉煤灰, 因而同样的掺量, 对碱的“滞留”作用将低于粉煤灰。

把矿物混合材的碱含量依掺量不同而分别计算也比过去统一的计算要合理得多。因为掺量少时, 由于水泥中有 20% $Ca(OH)_2$, 将与混合材中的酸性氧化物结合成高碱度 (CaO 与酸性氧化物之比) 的水化产物, 则对碱的“滞留”作用减弱, 同时还会使混合材中的碱析出来, 从而促进 AAR。但当掺量大时, 实际上即使数十年之后, 混合材也不会全部反应掉, 即在水泥石中仍保留大量的酸性核, 则大大增强了对碱的滞留作用。故而掺量高时, 混合材中的碱可略而不计。以上是从平衡状态从理论上的探讨。但在实际工程中往往是不平衡的, 因此英国还规定矿渣中的碱含量应不大于 1%。粉煤灰碱含量不大于 5%。同时对高钙粉煤灰按矿渣的要求计算可能更为合理。

对重要的大型工程, 不仅应考虑混合材、集料、外加剂、水及环境中可能是碱的补充来源, 而且还应考虑在不同的环境下, 由于混凝土表面的蒸发作用或溶液的迁移作用造成局部碱的富集。因此对于重大工程最好能采用非活性集料及低碱水泥掺混合材, 以达到多重保险, 以确保长期安全性。

2 分 类

1940 年 Stanton 发现碱-集料反应的初期实质上指的就是碱-硅酸反应 (alkali-silica reaction-ASR)。到 1957 年 Swenson 又发现碱-碳酸盐反应 (alkali-carbonate reaction-ACR)。其后加拿大 (12) 又提出碱-硅酸盐反应 (alkali-silicate reaction)。1992 年我们曾撰文论述过碱-集料反应的分类。通过收集大量硅酸盐矿物研究其与碱的反应, 证明不会引起膨胀。从而否定碱-硅酸盐反应的存在。近年来大家一致认为所谓慢膨胀的碱-硅酸盐反应实质上是微晶石英分散分布于岩石之中, 从而延缓了反应的历程, 因而实质上仍为碱-硅酸反应。故现在一

致认为碱-集料反应可分为碱-硅酸反应和碱-碳酸盐反应。通过对我国实际工程中碱-集料反应破坏事例的研究，发现众多是 ASR 与 ACR 同时引起破坏作用的事例，这些结果也引起了国外学者的注意。这一问题不仅有理论上的意义，同时对工程建设也必须重视这一结果。因为两者的膨胀机理不同、抑制措施也不同。特别是最近 Sims 和 Nixon 将碱-集料反应做了以下的分类：

第 I 类 非活性集料 (very likely to be alkali-reactive)

第 II 类 潜在碱活性或碱活性尚未肯定 (potentially alkali-reactive or alkali-reactivity uncertain)

第 III 类 活性集料 (very likely to be alkali-reactive)

第 II、III 类又细分成：II (或 III) 类 碱-硅酸反应 (IIS 或 IIIS)

II (或 III) 类 碱-碳酸盐反应 (IIC 或 IIIC)

II (或 III) 类 碱-硅酸反应和碱-碳酸盐反应 (IISC 或 IIISC)

在这里特别值得注意的是把碱-硅酸反应和碱-碳酸盐反应的协同效应分为单独的一类，即 IISC 和 IIISC。若再细分还可分为以碱-硅酸反应为主的 (IISC、IIISC) 和以碱-碳酸盐为主的 (IICS、IIICS)。这在实践中是很有意义的。当前众多学者和工程师已注意到有的碱-碳酸盐反应中含有微晶石英，所以碱-硅酸反应也有可能起作用。但更重要的是可能被认为是碱-硅酸反应造成破坏的工程中，若集料的化学成分中也含有 MgO，则是否存在活性白云石条带也应引起注意。

3 集料碱活性的鉴定方法

鉴定集料碱活性是预防 AAR 的重要措施。鉴定方法很多，各国也不尽相同，为此设在法国巴黎的国际材料与建筑构造研究试验所联合会 (RILEM-Reunion Internationale de laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Materiaux et les Constructions, Paris) 成立了一个专门研究 AAR 和制定相应标准的技术委员会，现名为“RILEM Technical Committee TC ARP, Alkali reactivity & Prevention, Assessment, Specification & Diagnosis”。该委员会由英国科学家 P.J. Nixon 和 I.Sims 领导，有众多国家的科学家参加，我们也是成员之一。该委员会已工作多年，通过国际实验室共同反复验证现已形成一整套方法，其中有的方法正在进一步验证修改。这些方法是：

1. RILEM 建议试验方法 AAR-0, 探测集料的潜在碱活性
2. RILEM 建议试验方法 AAR-1, 探测集料潜在碱活性：岩相法
3. RILEM 建议试验方法 AAR-2, 探测集料潜在碱活性：A—快速砂浆棒法
4. RILEM 建议试验方法 AAR-3, 探测集料潜在碱活性：B—混凝土柱法
5. RILEM 建议试验方法 AAR-4, 探测集料潜在碱活性—快速混凝土柱法
6. RILEM/TC-ARP/02/11, AAR-5, 碳酸盐集料快速初选法

其中快速混凝土柱法拟将养护温度从过去的 38℃ 改为 60℃。碱碳酸盐快速法是我们提供的草案，故标明为基于南京化工大学提出的中国快速混凝土小棒法。该法的主要特点是加大集料尺寸，并采用单一粒径。这可能比传统方法借用强度测试方法采用 5 级配集料更加灵敏，目前正由几个国家的实验室共同测试。根据最近日本 Katayama 提供的数据，用该方法鉴定加拿大 Kingston 的活性碳酸盐集料是成功的。

基于对分类的认识和所发展的一系列 RILEM 方法，Sims 提出如下鉴定集料碱活性的流程图（图 1）。

该委员会工作还是比较认真的，可供应标准非活性集料和活性集料，并进行各实验室的对比试验，再反复进行修改，并定期开会征求各方面的意见。由于 2004 年 10 月将在我国北京召开 12 届国际碱-集料反应会议，该委员会也拟在会议召开期间召集有关标准的讨论会。

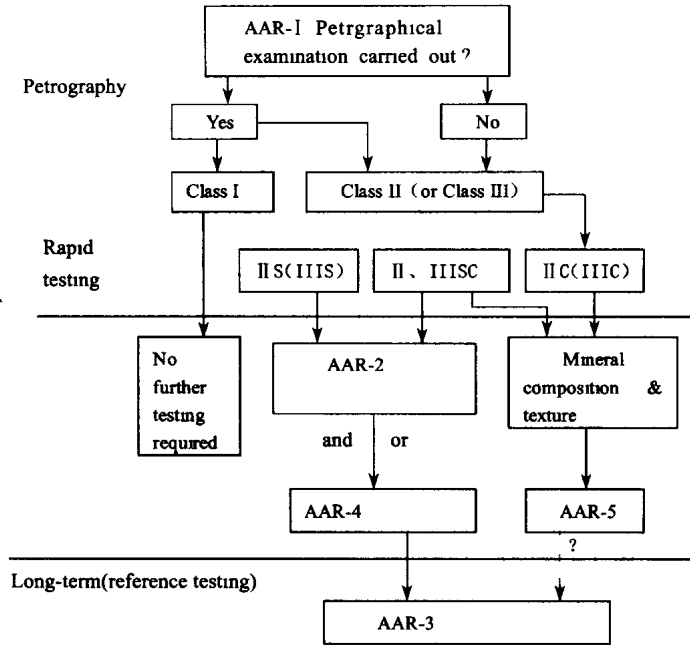


图 1 鉴定集料碱活性的流程图

Fig 1 Assessment scheme for identifying reactivity of aggregate

4 水分的影响

众所周知，AAR 发生的条件是碱、活性集料和水，但对水的理解可能差异很大。有的认为要大坝、港湾工程或水下建筑才会发生 AAR。干燥环境或室内混凝土梁柱不与水接触就没有问题。针对这个问题很多专家都讨论过。Swamy 认为：“现有的现场资料充分证明绝大部分混凝土构筑物在季节性气候变化的暴露条件下，其内部的相对湿度足以维持膨胀性 AAR，因此在沙漠地带的大多数公路、大坝以及干燥气候条件下的桥面和柱也可能保持内部湿度而断续发生膨胀反应。但同时控制环境条件下室内的大型混凝土构件也能长期维持适当的相对湿度”。这是因为当下雨或相对湿度较高时，混凝土的毛细管将充满水，这些水也不一定很快蒸发掉。因此我们必须注意的是不仅大坝、港湾工程等建筑物要注意 AAR 问题，即使是室内混凝土建筑也必须防止 AAR。笔者 1992 年考察英国东南部普利茅斯的圆形停车场，目睹室内梁柱因 AAR 而严重破坏。2000 年在加拿大魁北克城考察公路桥梁时，也观察到不受雨水作用的梁柱同样因 AAR 造成的膨胀而严重开裂。因此决不能理解为必须是水工建筑才会发生 AAR。当然也应该承认桥梁漏水处往往破坏加剧。防水也是减轻 AAR 破