

965

761528
W38

重点工程混凝土耐久性的 研究与工程应用



A0952952

中国建材工业出版社

前 言

混凝土耐久性是国际工程界关注的重大课题。全世界因混凝土丧失耐久性造成的经济和社会损失十分巨大，每年的修复和重建费用高达百亿甚至上千亿美元。我国正处于高速发展时期，大规模的建设使每年的混凝土用量达十多亿立方米，许多重点工程正在兴建和筹划，如三峡水利枢纽工程、跨海跨江的特大型桥梁、高等级公路、大中型飞机场等，都是国家投以巨资的项目，均要求高寿命，如能重视工程的质量和耐久性，将大大延长工程的使用寿命。国家“九五”重点科技攻关项目“重点工程混凝土安全性的研究”正是国家计委、国家科技部针对混凝土安全性存在的抗碱-集料反应性、耐腐蚀性、抗冻性、耐钢筋锈蚀性等问题，从材料的角度研究混凝土的耐久性。该项目自1996年立项开展工作以来，在国家计委、科技部和国家建材局领导下，在吴中伟院士、唐明述院士等老一辈科学家的指导、关心、支持和帮助下，经全国十多家科研院所、大专院校和工程单位的努力，十个专题、三十余个专题均已完成合同内容。

本项目组织了一大批专家进行了跨行业、跨部门的联合攻关，取得了大量成果，在国内外产生了重大影响。该项目的十个专题均通过了验收和鉴定，专家们认为各专题圆满完成合同规定的各项技术经济指标，关键技术有重大突破，科技成果重大，成果转化效果显著，产业化前景好，专题设置合理，方案论证科学，经费使用和管理规范合理，计划组织管理规划严格，研究成果达到国际先进水平，部分达到国际领先水平。本项目发表论文200余篇，部分论文在国际会议和国外刊物发表。利用研究成果，制订相关标准、规范、方法、技术条件16项。项目建成了相关生产线11条，有22个产品进行了产业化生产，形成了一定的生产能力。项目的成果在80多个工程中应用实施，特别是举世瞩目的三峡大坝工程、南京二桥、同三高等级公路、首都机场等许多国家重点工程都采用了本项目的技术和成果，取得了较好的技术经济效益，获得好评。

在完成本项目合同内容的同时，通过本项目的工作，培养了一大批人才，有大量的科研人员由于此项目的出色工作晋升为高级工程师、副教授、教授、博士生导师等，为本研究领域培养了一批新人。

总之，通过本项目的研究，为我国重点工程提供了一批新理论、新产品、新技术、新成果，对保证我国重点工程混凝土的安全性起到了一定的作用。同时，本项目的设立和研究产生了较大的社会效益，引起了业内人士对重点工程混凝土安全性、耐久性的进一步重视，在此期间，朱镕基总理对三峡工程的指示“千年大计，国运所系”正是本项目的指导思想。在本项目结束后，其成果将继续在各工程中推广应用，将产生长远的效益。

本书是根据本项目的研究、应用成果论文中选编而成的，旨在反映本项目的研究、开发和应用水平，并期望能对我国混凝土耐久性的研究工作有一定的指导作用。

编 者

二〇〇〇年十一月

第一章 碱 - 集料反应判定方法的研究

硅质集料碱活性新检测方法主要参数的研究

许仲梓 沈洋 卢都友 邓敏 兰祥辉 胡永临 唐明述

(南京化工大学材料科学与工程学院)

摘要 为克服现有国内外混凝土集料碱活性试验方法的缺陷,满足大规模的重点混凝土工程建设需要,本文较系统地研究了集料碱硅酸反应动力学和碱活性检测方法中的一些主要参数,其中包括反应温度、反应时间、养护碱浓度、灰砂比、水泥碱含量等。根据研究结果,选择了适宜的试验条件,为建立新的硅质集料碱活性试验方法确定的主要参数提供了理论依据。

关键词 新方法 集料 碱硅酸活性 混凝土 重点工程

碱集料反应(AAR)是造成混凝土结构破坏失效的重要原因之一,随着我国重点工程持续大规模地发展,预防碱集料反应破坏,延长工程的寿命已成为普遍关注、需迫切解决的问题,而预防的关键在于如何正确判断集料的碱活性。目前国内外已有一些检测硅质集料活性的方法,其中较有代表性的是快速化学法(ASTM C289)、砂浆棒测长法(ASTM C227)、中国压蒸快速法(CECS 48:93)和南非法(ASTM C1260)。国内外几十年的实践和研究表明,化学法干扰大,准确性低^[1~4]。砂浆棒法测试时间太长,且对工程中使用的大部分石英质集料不适用^[5~8]。压蒸快速法和南非法作为目前较广泛使用的快速方法,也存在一些问题^[9~10],我国工程界存在许多疑虑,需要进一步研究、优化。

我国混凝土工程使用的集料种类很多,其中有许多是硅质集料或含硅质矿物的其它集料,建立一种科学、快速和简单的硅质集料碱活性检测方法,是我国工程技术界提出的迫切要求,这对我国重点过程防止碱集料反应破坏具有十分重要意义。本项目的出发点在于,充分借鉴压蒸快速法和南非法的优点,通过对各主要参数的系统研究,克服其缺陷,提出更准确可靠的新方法。

1. 实验

1.1 实验原料

水泥:

江南小野田水泥公司生产的低碱525硅酸盐水泥(编号:JN),其化学组成列于表1。水泥细度为 $360\text{m}^2/\text{kg}$,初凝为134 min,终凝为201 min。经 150°C 压蒸试验,净浆膨胀率为0.01%。另外,为研究水泥品种的影响,还采用了邯郸硅酸盐中碱水泥(编号:HD),碱含量:0.87%(以等当量 Na_2O 计,下同);冀东硅酸盐高碱水泥(编号:JD),碱含量:1.24%。

集料:

A. 标准砂, 福建平潭标准砂厂生产, 其中 $\text{SiO}_2 > 96\%$ 。

B. 石英玻璃, 由江苏东海石英玻璃厂生产的石英玻璃破碎而成。考虑到石英玻璃碱性太高, 配制砂浆试样时, 10%集料是石英玻璃, 其余 90%集料是标准砂。

C. 北京集料, 由北京永定河卵石破碎而成, 其主要矿物组成为长石和石英, 其中部分石英为玉髓。北京重点工程用集料, 其它方法检测为活性集料, 工程中已出现破坏作用。

D. 三峡燧石, 由长江三峡地区江滩燧石破碎而成, 已用于三峡工程, 被国内多家研究单位检测为活性集料。燧石中 $\text{SiO}_2 = 82.73\%$, 主要矿物组成为隐晶质石英。

E. 花岗岩, 由长江三峡地区开采的花岗岩料破碎而成, 其中 $\text{SiO}_2 = 75.79\%$, 主要矿物组成为长石和石英。

F. 沸石化珍珠岩, 由山东掖县地区沸石化珍珠岩破碎而成, 高活性集料。

表 1 水泥的化学组成 (%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
64.6	22.1	4.76	3.28	0.82	2.60	0.07	0.59	0.91

G. 硅质岩, 由东北嫩江地区硅质岩石破碎而成。硅质岩中 $\text{SiO}_2 = 88.10\%$, 主要矿物组成为方石英和鳞石英, 其中部分石英为蛋白石, 为高活性集料。硅质岩结构较疏松, 含 32.4%孔隙, 使用硅质岩制备砂浆时, 必须先使岩石的孔湿润饱水。

化学试剂和碱溶液: 化学纯 NaOH 和 KOH 试剂。试验用试体养护碱溶液浓度一般为 1N NaOH, 但在试验碱溶液性质对反应和膨胀的影响时, 使用不同的碱溶液。

1.2 实验方法

砂浆成型时使用固定水灰比为 $W/C = 0.33$, 用尺寸为 $2\text{cm} \times 2\text{cm} \times 8\text{cm}$ 试模 (两端开有安装测头的孔, 试样成型时两端装有测头) 成型, 试件成型后在湿养护箱内养护 24h 后脱模; 用比长度仪测量试样初始长度; 然后将试样放入 70°C 或 80°C 恒温箱中升温、恒温 4 小时, 取出立即测量试样的零长度; 再将试样放入盛有按要求配制的浸泡碱溶液密封容器中, 并将试样与容器一起放入恒温箱内进行恒温; 最后按龄期取出试样测量长度变化, 试样从恒温箱取出到长度读数结束的过程必须控制在 10 ± 5 秒以内。测量后将试样放回恒温箱, 继续试验。

试验温度: 以 70°C 与 80°C 作对比, 文中除 70°C 标明外, 不标明的为 80°C 。

2. 研究结果与讨论

2.1 反应温度与硅质集料砂浆膨胀率的关系

碱集料反应是一种化学反应, 其反应速度必然受到温度影响, 集料性质不同, 温度对不同集料与碱之间的反应影响也可能不一样。中国压蒸法试验温度在 150°C , 高温高压下易改变砂浆性质, 可能引起常温不存在的问题, 因而将试验温度定在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 。同时, 分别选用高活性石英玻璃集料和标准砂进行研究, 以便确定反应温度与砂浆膨胀的关系。

图 1 示出在 70°C 和 80°C 碱溶液中, 掺入高活性石英玻璃集料砂浆膨胀率与时间的关系。结果表明, 掺高活性石英玻璃集料砂浆在 70°C 和 80°C 两种温度的碱溶液中经过较短时间 (1~2d) 后, 均出现较大膨胀 ($> 0.2\%$)。测试初期, 试样在 80°C 碱溶液中膨胀速度比在

70℃碱溶液中快；但6d以后，试样在80℃碱溶液和70℃碱溶液中膨胀率相近。因此，反应温度对高活性集料砂浆早期膨胀有影响，温度高，砂浆膨胀快，而对砂浆后期膨胀影响较小。对比两种温度，并考虑到判断集料碱活性的临界膨胀率为0.1%，可以认为，70℃或80℃对于高活性集料检测结果影响不大，均可以有效地检测出集料碱活性。

用标准砂作集料的砂浆（简称标准砂浆）试样在70℃和80℃碱溶液中膨胀情况示于图2。结果表明，在80℃碱溶液中，砂浆早期膨胀很小，10d时砂浆试样的膨胀率仅0.048%。但10d以后砂浆膨胀明显加速，14d时砂浆膨胀率为0.13%，已大于0.1%临界膨胀值。标准砂为非碱活性的，工程中已有很长期安全使用记录，若引用南非法以14d为测试周期进行判断，标准砂属于可疑的碱活性集料。因此，使用单级配集料砂浆试样，在80℃碱溶液中进行检测时，检测周期应缩短到10d以内。

目前国际上比较有影响的集料碱活性快速砂浆棒试验方法均采用80℃碱溶液浸泡，如美国ASTM C1260方法、南非NBRI方法、加拿大CSA A23.1—94方法等。从与国际标准接轨方面考虑，应选用80℃作为浸泡碱溶液温度。另一方面，从为实际工程服务考虑，在其它条件相同的情况下，选择较高的浸泡碱溶液温度，可以使测试速度更迅速，测试结果更敏感。因此，硅质集料碱活性试验方法应选用80℃为反应温度，且试验周期以7d为宜。

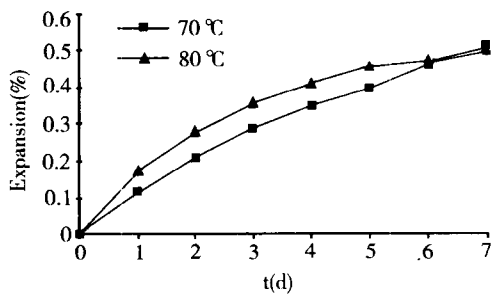


图1 玻璃集料砂浆试样膨胀率

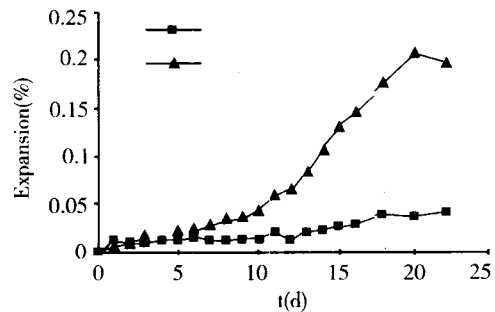


图2 标准砂浆试样膨胀率

2.2 胶砂比与砂浆膨胀的关系

胶砂比是测定集料碱活性最关键参数之一。碱集料反应理论研究结果已经表明：碱硅酸反应发生时，溶液中存在着最敏感的 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值（4.75左右），溶液中 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比接近此值时， SiO_2 与 Na_2O 之间反应最迅速。因此，建立碱硅酸反应试验方法时，不应仅从实际混凝土或砂浆配比范围中选择试样的胶砂比，而应着重寻找能使砂浆中溶液 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比接近最敏感比值的胶砂比，或在其它测试条件相同时，砂浆膨胀速度最快，膨胀率最大试样的胶砂比，使试验方法能更迅速、更准确地检测集料碱活性。

2.2.1 标准砂浆

标准砂浆试样在70℃下的膨胀率与砂浆胶砂比（C/S）的关系示于图3和图4，为便于比较，不掺集料的水泥净浆在碱溶液中膨胀情况也示于图3中。由图可见，标准砂浆膨胀率与砂浆胶砂比之间存在明显的对应关系，即胶砂比越小，试样中集料越多，试样的膨胀越大。由于标准砂颗粒较细，砂在碱溶液中的溶解比较快，与碱反应也比较快。因此，砂浆中胶砂比愈小，砂浆中集料含量愈高，膨胀率愈大。显然，选用低胶砂比试样有利于进行快速测试。图4示出在80℃反应温度下标准砂浆试样膨胀率与砂浆胶砂比的关系，在三种胶砂

比, 即 $C/S = 10$, $C/S = 2$ 和 $C/S = 1$ 条件下, 试样胶砂比越小, 试样的膨胀越大, 即选用低胶砂比试样有利于进行快速测试, 与在 70°C 浸泡碱溶液中的情况相一致。

但是, 进一步降低胶砂比到 $C/S = 1/2$, 砂浆膨胀率大小与胶砂比之间不再有明显的规律。由图 4 可见, 在早期试样 $C/S = 1/2$ 膨胀率比试样 $C/S = 1$ 膨胀率高。但大约到 12d 时试样 $C/S = 1$ 膨胀赶上试样 $C/S = 1/2$, 此时砂浆膨胀率为 0.11% 左右。随时间进一步延长, 试样 $C/S = 1$ 膨胀率比试样 $C/S = 1/2$ 高。这表明, 标准砂浆在 80°C 、 1mol/L NaOH 浸泡碱溶液中, 胶砂比为 $C/S = 1$ 时, 砂浆膨胀速度较快; 进一步降低砂浆胶砂比, 砂浆膨胀速度不再显著增加, 因此标准砂浆可以确定胶砂比 $C/S = 1$ 比较合适。

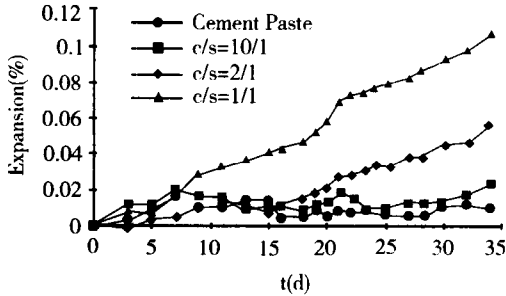


图 3 标准砂浆膨胀率与胶砂比的关系 (70°C)

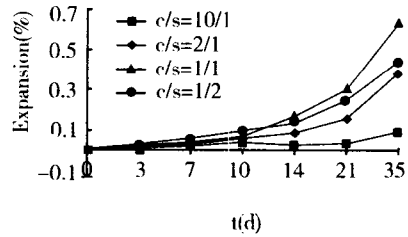


图 4 标准砂浆膨胀率与胶砂比的关系

2.2.2 花岗岩砂浆

花岗岩集料砂浆膨胀率大小与砂浆胶砂比的关系示于图 5。花岗岩非碱活性集料, 在 80°C 、 1mol/L NaOH 溶液中, 14d 时各种胶砂比的砂浆试样膨胀率都很小 ($< 0.04\%$)。因此, 胶砂比对这种集料碱活性测试结果影响不大。但是, 将砂浆在碱溶液中浸泡时间进一步延长, 在强碱和高温作用下, 花岗岩砂浆最终会发生膨胀。与标准砂情况相似, 花岗岩砂浆胶砂比愈低, 试样膨胀率愈大, 胶砂比 $C/S = 1$ 对于花岗岩集料比较适合。

2.2.3 河卵石集料砂浆

北京永定河集料砂浆具有一定的碱活性, 在 80°C 、 1mol/L NaOH 溶液中膨胀率大小与砂浆胶砂比的关系示于图 6。在碱溶液中浸泡 7d 后, 除胶砂比为 $C/S = 10$ 试样膨胀率胶低外, 其它胶砂比砂浆的膨胀率均胶高 ($> 0.18\%$)。与标准砂浆相似, 在三种胶砂比为 $C/S = 10$ 、 $C/S = 2$ 和 $C/S = 1$ 砂浆中, 砂浆膨胀率随胶砂比降低而增大, 降低胶砂比对快速测试集料碱活性是有利的。胶砂比 $C/S = 1/2$ 砂浆膨胀率低于胶砂比 $C/S = 1$ 砂浆。因此, 胶砂比 $C/S = 1/2$ 对北京河卵石集料不是最合适的。

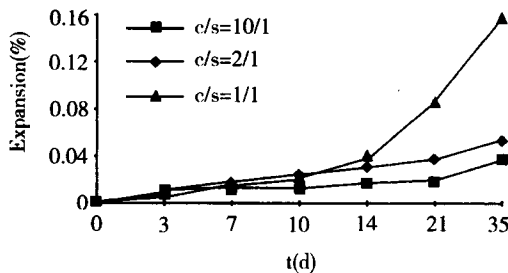


图 5 花岗岩砂浆膨胀率与胶砂比的关系

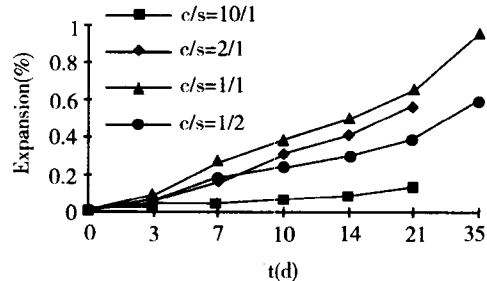


图 6 河卵石砂浆膨胀率与胶砂比的关系

2.2.4 燧石砂浆

长江三峡江滩燧石集料砂浆膨胀率大小与砂浆胶砂比的关系示于图 7。燧石集料的碱活性较高, 3d 时胶砂比 $C/S=2$ 和 $C/S=1$ 砂浆膨胀率已经超过 0.1%, 7d 时胶砂比 $C/S=10$ 砂浆膨胀率也超过 0.1%。比较胶砂比 $C/S=2$ 和 $C/S=1$ 两种砂浆膨胀率, 3d 时胶砂比 $C/S=1$ 砂浆膨胀率高, 7d 和 10d 时两种砂浆膨胀率相近, 10d 以后胶砂比 $C/S=2$ 砂浆膨胀率高。因此, 对燧石集料而言, 胶砂比 $C/S=2$ 和 $C/S=1$ 都应该进行测试。

2.2.5 沸石化珍珠岩砂浆

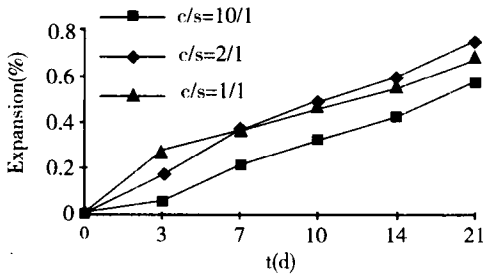


图 7 燧石砂浆膨胀率与胶砂比的关系

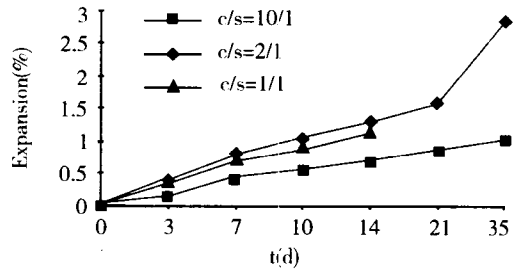


图 8 沸石化珍珠岩砂浆膨胀率与胶砂比的关系

沸石化珍珠岩集料砂浆膨胀率大小与砂浆胶砂比的关系示于图 8。沸石化珍珠岩碱活性很高。由图可见, 3d 时各中胶砂比砂浆膨胀率都大于 0.1%。沸石化珍珠岩砂浆胶砂比与膨胀率大小的关系与燧石砂浆相似, 3d 时胶砂比 $C/S=2/1$ 砂浆膨胀率与胶砂比 $C/S=1$ 砂浆相似, 3d 后胶砂比 $C/S=2$ 膨胀率大于胶砂比 $C/S=1$ 砂浆。因此, 胶砂比 $C/S=2$ 对沸石化珍珠岩集料比较合适。

砂浆试样膨胀与胶砂比之间的关系比较复杂, 这里研究了高、中、低和非活性集料。对于非碱活性集料, 如标准砂和花岗岩, 胶砂比 $C/S=1$ 比较合适; 对于低碱活性较高的集料, 如北京永定河卵石胶砂比 $C/S=1$ 比较合适, 而对于中和高碱活性集料, 如三峡地区江滩燧石和沸石化珍珠岩, 胶砂比 $C/S=2$ 比较合适。这些结果表明, 不存在一种对所有集料都很合适胶砂比, 即对不同活性的集料, 其“最不利配比”是不同的。因此, 集料在进行碱活性测试时, 至少做二种胶砂比 ($C/S=2$ 和 $C/S=1$) 试验, 以最大膨胀率为判定值。

2.3 浸泡碱溶液性质和浓度与砂浆膨胀率的关系

作为与集料反应的介质, 碱溶液性质必然会影响到碱集料反应的测试结果。压蒸方法使用 10% KOH 溶液, 这主要是考虑到一方面钾元素便于能谱仪等进行元素分析, 另一方面水泥中的碱大部分以钾盐形式存在, 但国际方法一般使用 1mol/L NaOH 溶液。本项目研究硅质集料砂浆包括四种碱溶液, 即: 1mol/L KOH (编号 PK)、1mol/L NaOH (编号 PN)、0.5mol/L KOH + 0.5mol/L NaOH (编号 P+) 和 10%KOH (编号 P), 通过研究不同集料在四种溶液中膨胀情况, 以确定比较合适的浸泡碱溶液。

2.3.1 掺高活性石英玻璃集料砂浆

在 70℃ 和胶/砂比 (C/S) 为 1 条件下进行试验。掺高活性玻璃集料砂浆在四种碱溶液中的膨胀情况示于图 9。结果表明, 砂浆在四种碱溶液中膨胀情况相似, 即随时间延长, 砂

浆迅速膨胀。由图可见，掺玻璃后集料活性很高，砂浆试样在很短时间（1~2d）内已有较大膨胀（2%~4%），而且砂浆在各种溶液中膨胀率大小相近。这表明对于高活性集料，使用这四种碱溶液均能有效地检测出集料碱活性。

2.3.2 标准石英砂浆

标准砂浆试样在 70℃ 碱溶液中的膨胀情况示于图 10。与高活性集料情况不同，碱溶液性质对标准砂试样膨胀有明显的规律。在相同浸泡时间内，按碱溶液顺序：1mol/L KOH，0.5mol/L KOH + 0.5mol/L NaOH，1mol/L NaOH，10% KOH，标准砂浆试样膨胀率逐渐增大。

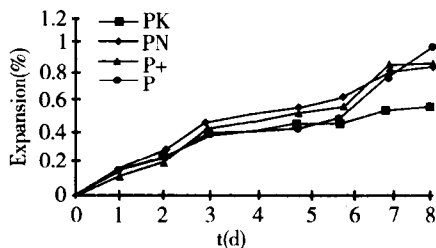


图9 玻璃砂浆膨胀率与碱溶液性质的关系

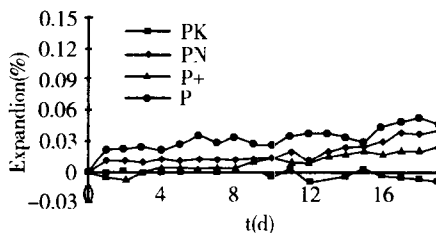


图10 标准砂浆膨胀率与碱溶液性质的关系

碱溶液对砂浆膨胀影响的规律与碱溶液性质有关，在四种碱溶液中，10% KOH 溶液碱浓度最大（相当于摩尔浓度 1.79mol/L），与砂浆反应最激烈，砂浆膨胀最大；1mol/L KOH、0.5mol/L KOH + 0.5mol/L NaOH 和 1mol/L NaOH 三种溶液虽然碱浓度相同，但溶液中碱金属离子活度不同。与钾离子相比，钠离子半径较小，活度较大，在相同的浓度下，钠离子的作用能力比钾离子大。因此，在 1mol/L KOH、0.5mol/L KOH + 0.5mol/L NaOH 和 1mol/L NaOH，三种溶液中，溶液碱活性按顺序增加。由此可见，标准砂浆在碱溶液中膨胀率大小与碱溶液的活性高低呈对应关系，即溶液碱浓度愈大、活性愈高，标准砂浆膨胀率愈大。

对标准砂浆在 80℃ 碱溶液中的膨胀情况也作了研究，其规律与 70℃ 是碱溶液影响规律相同，但影响程度更大些。由此得出结论，高活性集料砂浆在四种碱溶液中很快发生膨胀，膨胀率大小比较接近，碱溶液性质对集料碱活性测试结果影响较小。低活性集料砂浆在四种碱溶液中膨胀率差别较大，碱溶液性质对集料碱活性测试结果影响较大。选用 1mol/L NaOH 和 0.5mol/L KOH + 0.5mol/L NaOH 两种溶液比较合适，考虑到同国际标准接轨，可选用 1mol/L NaOH 溶液作用浸泡碱溶液。

2.4 水泥品种对砂浆膨胀的影响

水泥品种作为影响碱集料反应的影响因素在国际上已有许多报导，但在“南非法”中没有研究，方法中没有作出规定。对此，国际上和国内工程界提出过批评意见。事实上，水泥品种的影响上是明显的，为排除水泥中其他膨胀因素的干扰，一般规定要采用纯硅酸盐水泥，且 MgO 和 f-CaO 要低。因此，根据一致的国内外观点，在这一点上不需要进一步研究。

2.4.1 水泥本身的膨胀性能差异

将冀东、邯郸和江南小野田三种水泥在 80℃ 下和 10% KOH 溶液进行净浆膨胀试验，结果如图 11 所示。结果表明，相对比而言，高碱水泥一般比低碱水泥的膨胀要高，最大膨胀值可达 0.05%，而中碱含量的邯郸水泥的净浆膨胀率较低些，最大膨胀率在 0.04% 左右。

相反，由该图看见，用江南小野田低碱水泥，净浆的性能表现稳定，出现极其微小的收缩。因此，从这些结果来看，由于碱活性检测的活性判据一般在 0.1%，而高碱和中碱水泥本身的膨胀率过大，不适合用来进行工程实际集料的碱活性判定。

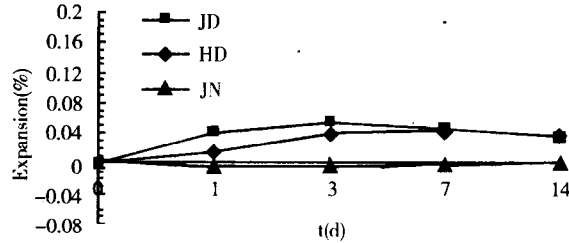


图 11 不同碱含量水泥在碱溶液中的净浆膨胀性能

2.4.2 中碱水平上水泥碱含量与外加碱对膨胀的影响

对比研究了江南小野田低碱水泥与冀东高碱水泥在中碱水平（碱含量为 1.24%）上对碱集料反应的影响，图 12 是将江南小野田低碱水泥外加碱，使其达到冀东水泥本身碱含量的条件下，用石英玻璃作的膨胀试验。由图可见，在反应早期两种水泥砂浆的膨胀行为没有明显区别，但在 3d 后，两者的膨胀明显不同，用低碱水泥的砂浆膨胀率明显高于高碱水泥砂浆。

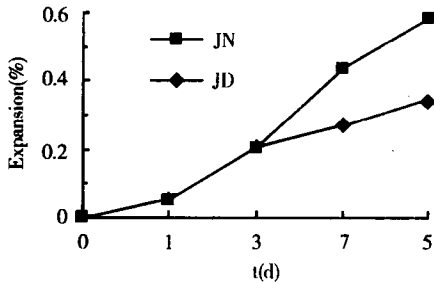


图 12 高碱和低碱水泥对玻璃砂浆膨胀的影响

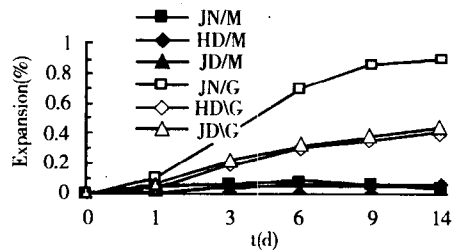


图 13 水泥品种对玻璃砂浆膨胀的影响

这一结果意味着，水泥内在的碱与外加碱的作用有一定的区别，其作用机理也可能不完全相同。从这里的研究结果看，外加的碱更有利于碱集料反应的膨胀，这也与国内外的一些研究结果相一致。其原因可能外加碱对水泥的水化有更快的促进作用，对集料的碱硅酸反应也有更快的促进作用。

2.4.3 在标准方法条件下水泥品种对膨胀的影响

在本方法试验条件下考察了水泥品种对碱集料反应膨胀的影响，将试验的三种水泥都外加碱到 1.5% Na₂O，采用石英玻璃砂浆和标准砂浆进行膨胀试验，结果示于图 13。图中标 M 样品为标准砂浆，G 为加玻璃的砂浆。由图看见，对高活性的石英玻璃砂浆而言，用低碱水泥时的膨胀率明显高于中碱和高碱水泥的，此结果与图 12 相一致。同时可见，在都外加碱的情况下，中碱水泥和高碱水泥砂浆的膨胀率没有明显差别。对于标准石英砂浆，在总碱含量为 1.5% 时，图 13 示出总体上没有大的膨胀，从膨胀的相对大小来看，也不显示出明显的

差别。

根据以上研究结果，采用低碱水泥外加碱的方法，不仅可以加快反应和促进膨胀，而且可以避免水泥本身膨胀给试验带来误差。因此，方法中应用低碱水泥为标准水泥。

3. 结论

通过以上研究结果与讨论，对硅质集料碱活性新试验方法的主要参数得出以下结论：

(1) 反应温度对砂浆膨胀率有较大影响。以 80℃ 为试验温度，可以使测试结果更迅速，同时又与国际现有标准一致。

(2) 对于碱活性不同的集料，存在不同的最适宜砂灰比。对于方法而言，至少采用 2:1 和 1:1 两个配比，取最大膨胀率来判定集料的碱活性。

(3) 浸泡碱溶液的浓度和种类与砂浆膨胀率存在相关性，使用 1mol NaOH/L 较适合。

(4) 在试验龄期内，低碱水泥在碱溶液中不膨胀，而高碱水泥有较明显膨胀。外加碱后，低碱水泥能更有效地促进反应和膨胀，方法中可采用低碱水泥为标准水泥。

参 考 文 献

- [1] Swamy R N. The Alkali - Silica Reaction. New York: Blackie and Son Ltd, 1992. 61
- [2] French W J. Improve Civil Engineering Structure — old and New. London: Geotechnical Publishing LTD, 1994. 86 ~ 90
- [3] Grattan - Bellew P E. Evaluation of test methods for alkali - aggregate reactivity. Proc. of 6th Inter. Conf. on AAR in Concrete. Copenhagen: Technical University of Denmark, 1983. 303 ~ 314
- [4] David Stark. Alkali - silica reaction in concrete. in: Klieger P and Lamond J F. Significance of Tests and properties of concrete and concrete - make materials. Fredericksburg, 1994, 368
- [5] Grattan - Bellew P E. Test Methods and criteria for evaluating the potential reactivity of aggregates. Proc. of 8th ICAAR. Kyoto: Society of Mat. Sci. of Japan, 1989. 279 ~ 294.
- [6] Berube M A, Fourier P, Mongeau P, et al. Effectiveness of the accelerated mortar bar method, ASTM C9 - Proposal P214 or NBRI, for assessing potential AAR in Quebec (Canada). Proc. of 9th Inter. Conf. on AAR in Concrete, London: 1992. 92 ~ 101
- [7] Mullick A K, Wason R C. NBRI tests on aggregates containing strained quartz. in: Shayan A. Proc. of 10th Inter. Conf. on AAR. Melbourne: CSIRO division of building construction and engineering, 1996. 340 ~ 347.
- [8] David Stark. Alkali - silica reaction in concrete. in: Klieger P and Lamond J F. Significance of Tests and properties of concrete and concrete - make materials. Fredericksburg, 1994, 367 ~ 368
- [9] Berube M A, Fourier P, Mongeau P, et al. Canadian experience with testing for alkali - aggregate reactivity in concrete. Cement and Concrete Composition, 1993, 15 (1): 27 ~ 47
- [10] Hooton R D. Recent development in testing for ASR in North America, in: Shayan A. Proc. of 10th Inter. Conf. on AAR. Melbourne: CSIRO division of building construction and engineering, 1996. 18 ~ 23

碱硅酸反应 (ASR) 抑制措施研究评述

卢都友 许仲梓 吕忆农 唐明述

(南京化工大学材料科学与工程学院)

摘要 评述了各种抑制碱硅酸反应 (ASR) 的方法。重点对粉煤灰抑制 ASR 的研究进行了评述, 并对研究中存在的问题, 如粉煤灰碱含量与有效值的关系, 抑制评估方法及抑制机理等进行了讨论。

关键词 碱集料反应 混凝土 混合材

碱集料反应 (AAR) 作为导致混凝土耐久性下降的重要原因之一, 半个世纪以来, 已在全球范围内造成巨大损失。混凝土 AAR 防治措施的研究是 AAR 研究的重点和热点之一。因碱碳酸岩反应 (ACR) 破坏事例远不及碱硅酸反应 (ASR) 普遍, 国际上对 ACR 及其防治措施的研究亦相应较少。文中所提 AAR 主要指 ASR。

1. 使用混合材是防治 AAR 的最实用、经济和有效的途径

目前防止 ASR 的措施主要有: (1) 使用非活性集料; (2) 控制混凝土碱含量; (3) 控制湿度和 (4) 使用混合材或化学外加剂。

使用非活性集料对防止 AAR 而言是最安全可靠的措施, 但由于活性集料特别是硅质活性集料分布广泛, 且集料资源亦非“取之不尽”的可再生资源, 随资源的不断消耗和受工程造价等因素影响, 集料的可选择余地愈来愈受到限制。另外, 目前对评定集料的碱活性特别是慢膨胀集料的潜在碱活性尚无绝对可靠的方法^[1], 正确判定集料的碱活性也并非易事。

控制混凝土碱含量主要是基于当混凝土碱含量低于一定值时 (通常认为 $3 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O eq}$), 混凝土孔溶液中 K^+ 、 Na^+ 和 OH^- 浓度便低于某临界值, AAR 便难于发生或反应程度较轻, 不足以使混凝土开裂破坏。在早期发生 AAR 破坏严重的国家, 如美国、英国、日本、新西兰等曾广泛采用碱含量低于 ($0.6\% \text{ Na}_2\text{O eq}$) 的水泥以降低混凝土中的碱含量, 并在一定程度上缓解了 AAR 问题^[2]。但研究表明^[3], 由于混凝土中碱能随水分的迁移而迁移富集, 此措施并不总是有效。而且, 对于混凝土孔溶液中 OH^- 浓度临界值的确认也尚不统一。P. J. Nixon^[4]认为混凝土孔溶液中 OH^- 浓度大于 250 mmol/l , AAR 才能持续进行。也有结果表明 OH^- 浓度大于 $195 \sim 215 \text{ mmol/l}$ AAR 即可发生^[5]。此阈值可能与集料的活性大小有关。高活性集料在混凝土碱含量大于 $2 \text{ kg/m}^3 \text{ Na}_2\text{O eq}$ 即可导致显著膨胀^[6]。另一方面, 随优质水泥原料的消耗及节约资源、降低成本和保护环境的压力增加, 世界范围内水泥的碱含量呈上升趋势^[7]。而且近年来由于对混凝土高强度的追求, 单位混凝土水泥用量的增加和多种早强外加剂 (大部分含碱) 的使用, 对混凝土碱含量的控制愈加困难。对存在外部碱源的混凝土工程, 如海工工程、暴露于盐碱地和使用去冰盐的混凝土工程, 即使混凝土碱含量较低也可发生 AAR^[8], 限制混凝土本身的碱含量意义亦不大。

有研究表明, 相对湿度降低, 可以降低 AAR 膨胀^[9], 但实际混凝土所处的湿度条件是不易人为控制的, 而且干湿循环、通电等因素还可以导致混凝土中碱的迁移, 并在局部富

集, 从而加剧 AAR^[10,11]。

一些初步的研究结果表明, 使用某些化学外加剂能有效抑制 AAR 膨胀^[12], 但其长期有效性尚未得到实际工程的证实, 抑制机理也不清楚。现有的化学外加剂的昂贵价格也使其推广应用受到极大限制。

综上所述, 在实践中采用上述措施均存在一定的局限, 而大量研究表明, 使用某些混合材 (SCM) 置换部分水泥, 不仅能够延缓或抑制 AAR, 而且对混凝土的其它性能也有一定的改善作用, 同时对节约资源、保护环境也有重要意义。因而对这一措施的应用和研究也最为广泛。大量的研究和实践已表明, 使用混合材抑制 AAR 是解决 AAR 问题的最实用、经济和有效的途径。混合材主要指具有潜在水硬活性的粉煤灰 (PFA)、高炉矿渣 (ggs) 和硅灰等。其中又以对粉煤灰的研究和应用最为普遍。本文主要对近年来粉煤灰抑制 AAR 研究和应用中的问题进行评述。

2. 粉煤灰抑制 AAR 的研究

迄今为止, 国际上对利用混合材特别是粉煤灰防治 AAR 已取得了大量经验, 一定量的粉煤灰能够有效抑制 AAR 膨胀, 已为大量研究和工程实践所证实。但由于也存在掺加近 20% 和 25% 粉煤灰却遭受 AAR 破坏的混凝土工程^[13,14], 因此, 有理由怀疑粉煤灰是仅仅延缓 AAR 还是彻底防治 AAR。大量研究内容涉及粉煤灰防治 AAR 的长期有效性、粉煤灰本身的品质, 如化学组成 (碱含量、CaO 含量) 和细度、置换率等对有效性的影响和活性集料种类与有效性的关系等。其中粉煤灰的碱含量最为关键。

2.1 粉煤灰碱含量

混合材的碱有不同的表示方法: 总碱 (酸溶性碱)、有效碱 (ASTM C311^[15]) 和水溶性碱 (ASTM C114^[16])。混合材中的碱经过较长时间应该能够全部释放至孔溶液中。孔溶液中的碱一方面可能进入火山灰反应产物, 另一方面可以存在溶液中为 AAR 所用。也就是说, 混合材释放的碱仅有一部分可为 AAR 所用, 大部分参与水化反应和火山灰反应。有效碱即指存在于孔溶液中的剩余碱。对于混合材有效碱量评估, 方法不一。Hobbs^[17,18] 总结掺和不掺混合材的含蛋白石的砂浆和混凝土试体的膨胀数据, 提出各混合材有效碱的量大概为: 粉煤灰为总碱含量 ($\text{Na}_2\text{O eq.}$) 的 17% (约 1/6), 矿渣 50%, 硅灰 100%。而混凝土协会^[19] 则按粉煤灰的水溶性碱计算混凝土碱含量。也有主张采用萃取孔溶液进行化学分析来确定有效碱量^[20]。研究表明^[20], 用水溶性碱表征有效碱是极不合适的, 目前唯一的分析有效碱的标准方法 ASTM C311 确定的有效碱量, 不能适用于所有品质的混合材, 对优质混合材结果偏大, 而对劣质混合材又偏保守, 采用萃取孔溶液进行化学分析来确定有效碱量则更接近实际。

对粉煤灰碱含量与抑制 AAR 有效性的关系, 矛盾结果也很多。Hobbs^[14,17,21] 认为粉煤灰的有效性或有效碱量依赖于水泥碱含量、置换率和粉煤灰总碱含量。粉煤灰有效碱随水泥碱含量和置换率增加而减少, 随粉煤灰总碱含量增加而增加。并基于高活性的蛋白石和方石英的实验结果提出了所谓“1/6 规则”, 即粉煤灰置换率超过 20% 时, 有效碱的释放约为其总碱含量的 17%。Thomas^[22,23] 则认为粉煤灰的有效性与置换率和活性集料种类有关, 从特定集料得出的有效碱的结果不能适用于含其它集料的混凝土, 不支持所谓的“有效碱”的概念。Farbiarz^[24] 也认为粉煤灰中的碱会溶解在孔溶液中促进 AAR。ASTM C618 限定的用于抑

制 AAR 的粉煤灰碱含量必须小于 1.5% 及 ASTM C150 限定的水泥碱含量小于 0.6% 均不能完全解决 AAR 问题^[25]。Perry 等^[26]的结果也表明, 粉煤灰碱含量增加, 抑制效果减小。并已证实高碱含量需要高置换率^[27,28]。而且, 即使在高置换率时, 过量碱的存在也会使粉煤灰彻底失效^[27], 因此, 越来越多的研究者建议将混凝土的碱含量 (available alkali content) 限制在 $3\text{kg}/\text{m}^3$ 以下, 且需考虑水泥、混合材、集料、混合水、化学外加剂各自的贡献。Swamy^[29]和 Dunstan^[30]则认为粉煤灰碱含量对 AAR 无影响。Berra 等^[5]的研究结果也表明粉煤灰的有效性与粉煤灰的总碱含量和有效碱量以及粉煤灰的物性 (细度、火山灰指数和比表面积) 无明显相关性。

粉煤灰对孔溶液的影响, Nixon^[31]研究了高碱粉煤灰 (K_2O 3.71%、 Na_2O 0.96%) 对不同碱含量水泥孔溶液 OH^- 浓度的影响, 结果表明 OH^- 浓度与水泥碱含量有关, 对高、中碱含量水泥 (碱含量分别为 0.96% 和 0.87% Na_2O eq) 早期 (28d) 增加, 而后期 (135d) 此效应减弱。对低碱含量水泥 (0.227% Na_2O eq) 粉煤灰使早期和后期浓度均有一净增加值。Kawamura^[32]和 Canham^[33]均认为粉煤灰总碱含量是影响孔溶液 OH^- 浓度的重要但不是唯一因素, 粉煤灰的比表面积和火山灰活性也有一定程度的影响。

2.2 粉煤灰 CaO 含量

一般认为, 碱硅酸凝胶中 Ca/Si 的高低影响其膨胀性, 但对粉煤灰中的 CaO 含量对反应产物的影响尚不清楚。Dunstan^[30]认为粉煤灰 CaO 含量高, 对 AAR 抑制作用越小。但此结论并没有得到后来研究者的支持^[26,28]。

2.3 细度

很多研究者^[32,33]认为粉煤灰细度是影响有效性的因素, Hobbs^[34]认为比表面积愈大, 效果愈好, Berra 等^[4]的研究结果则表明有效性与粉煤灰的物性 (细度、火山灰指数和比表面积) 无明显相关性, 并指出对抑制 AAR 而言, 粉煤灰的颗粒分布可能比比表面积更重要。

另外, 虽然也有学者认为粉煤灰的矿物组成 (玻璃体含量、 SiO_2 含量等) 对有效性可能有一定的影响, 但这方面尚未进行充分研究。

3. 粉煤灰抑制 AAR 机理

混凝土中 ASR 及其膨胀的发生、发展可分为两个阶段: 孔溶液中的碱与集料的活性组分之间发生化学反应生成碱硅凝胶和凝胶的吸水肿胀。在第一阶段包含孔溶液中的碱迁移至活性集料表面的物理过程和碱与活性组分反应生成凝胶的化学过程。虽然对整个过程的细节有不同的阐述^[36-38], 但体系中的碱含量和水泥水化生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 ASR 及其膨胀中的促进作用已被广泛认同^[37,39-42]。

粉煤灰对 AAR 的抑制作用表现为对混凝土中碱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用。可概括为粉煤灰对碱的物理稀释、吸附, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的火山灰反应减少甚至消除体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以及火山灰反应生成的低 Ca/Si 比产物对碱的吸附、滞留和对体系的致密化作用^[43]。可以看出, 粉煤灰对 AAR 的抑制是全过程的综合作用。但目前对各部分作用的过程及这些过程对整体效果的影响程度仍有很多未被认识的方面。

粉煤灰对体系内部碱的作用方面, 粉煤灰置换水泥并不总能使体系的碱度降低, 粉煤灰碱含量高于被置换水泥碱含量时还会使体系碱含量增高。有结果表明^[42], 在有充足碱源存在时, 足量粉煤灰对抑制 AAR 仍然有效, 能否说明粉煤灰对碱的稀释作用对整个效果的影

响并不显著？如果粉煤灰对碱的作用是物理吸附，在何种条件下会脱附？F型粉煤灰与高碱水泥制成的混合水泥，14年后仍保留了85%的总碱，而波特兰水泥仅保留了15%的碱^[44]，混合水泥中的碱是被粉煤灰吸附、被生成的低Ca/Si水化产物吸附还是与生成的低Ca/Si水化产物化学结合？也即碱在产物中的存在状态尚不清楚，既缺少肯定物理吸附的实验证据，又缺少化学结合的有力实验结果。

粉煤灰对外碱作用方面，粉煤灰本身的微集料效应及火山灰反应生成的低Ca/Si水化产物的致密化作用对混凝土扩散系数及离子迁移的影响程度有多大，以及致密化效应对AAR的影响程度都没有研究清楚。

粉煤灰的物理作用是固定体系内碱、阻止外碱使其不能参与碱集料反应或减少参与反应的碱量，从而使ASR不发生或反应程度降低。对掺和不掺粉煤灰的含活性集料体系在足量外碱存在条件下的研究表明^[42]，有的活性集料完全反应却没引起膨胀，说明反应和膨胀并不直接相关。微观结构研究表明，掺粉煤灰体系中，活性集料周围，没有富钙产物层。而富钙产物层本身膨胀及其阻止碱硅溶液扩散离开反应位置的半透性所产生的渗透压，对膨胀有重要作用^[36]。则可能是粉煤灰的化学作用，不仅改变了反应产物的化学组成，进而改变了其膨胀性质，而且改变了产物在局部位置的分布。而这种对产物分布的改变可能对膨胀的影响更显著。因此，对活性集料界面区产物组成和分布特征的研究，可能是阐明粉煤灰化学作用的重要途径。

4. 研究中存在的问题

4.1 粉煤灰碱含量和有效性

对粉煤灰中的碱——影响粉煤灰抑制AAR有效性的最重要因素之一，绝大多数研究者认为粉煤灰中的碱会溶解在孔溶液中，并对AAR产生影响，不同之处在于对AAR有效碱量的多少。从大多数研究者的结果看，此有效碱量除受粉煤灰本身品质指标如总碱含量、细度等影响外，还受混凝土中水泥置换率、水泥碱含量、活性集料种类、龄期等因素制约。因此，有效碱不能作为粉煤灰本身的一个品质指标。另外，目前也缺少十分完善的分析有效碱量的方法。所以，尽管从逻辑上有效碱量才是影响AAR的关键，但将有效性与有效碱量直接相关，尚不具备条件。反过来，从微观结构上对体系中的碱进行研究，确定进入产物的碱的量及其分布，研究粉煤灰掺入对产物形貌、结构及其膨胀性能的影响，可能是认识粉煤灰碱含量和有效性关系乃至阐明抑制机理的另一视角。

另外，研究粉煤灰对混凝土孔溶液的影响，仅能在一方面说明粉煤灰对AAR的作用，并不能表征粉煤灰的综合作用，即便使孔溶液碱度有一定程度提高，但如大大降低了扩散系数，仍能表现出延迟或抑制。将粉煤灰的某一品质指标或单一因素与抑制效果直接相关，一方面具有片面性，不能反映其综合作用。另一方面，由于单一因素与结果之间缺乏有机纽带，对阐明作用机制和指导应用并没有多大意义。

4.2 混合材抑制AAR的评估方法

研究方法一般是实验室膨胀实验、孔溶液化学分析以及对试体的微观结构研究，而膨胀实验大多是基于检测集料碱活性的实验方法ASTM C227或ASTM C441^[35]。大量的实验室结果怀疑有效性，而实际工程方面则是公认有效。表明实验室采用的用于推断预计现场混凝土的规范标准和实际混凝土之间，尚缺乏有机纽带。目前评价混合材抑制AAR有效性的唯一

标准方法 ASTM C441, 程序上也存在问题。该方法采用一定比例的水泥、矿物外加剂和硬质玻璃 (Pyrex Glass) 制备试体在 38℃ 养护。方法中采用的硬质玻璃与天然集料不同, 无孔且含有大量的碱, 其中的碱能够进入孔溶液中。而且胶结材用量 $600\text{kg}/\text{m}^3$, 远大于实际工程用量, 在此用量下, 混合材的活性和通常水泥用量时可能有根本的差别。另外, 方法认为即使膨胀率超过 0.05%, 只要膨胀率降低 75% 即认为有效, 因此方法仅能适用于特定配合比的砂浆或混凝土试体。建立科学、有效的粉煤灰乃至混合材抑制 AAR 的评估方法是指导工程应用的当务之急。而这一方法的建立很大程度上依赖于对粉煤灰对 AAR 作用机理的正确认识。

4.3 粉煤灰抑制 AAR 机理需全面研究

现有粉煤灰抑制 AAR 机理, 不能全面、清楚地阐明粉煤灰的作用, 也不能解释现有的实验室结果和工程实例。这与粉煤灰对 AAR 作用的复杂性有关, 受混凝土本身组成、使用环境、龄期等因素影响。要研究粉煤灰的抑制机理, 不仅要研究其化学作用, 如对孔溶液碱度的影响、对产物形貌、组成和膨胀性质的影响等, 而且应该研究粉煤灰对体系的物理效应。因为粉煤灰对混凝土的效应就包括形态效应、活性效应和微集料效应。在全面研究粉煤灰抑制机理的基础上, 建立粉煤灰的可靠控制品质指标与使用效能之间有机联系。

5. 结语

综上所述, 使用混合材抑制 AAR 是解决 AAR 问题的最实用、经济和有效的途径。早期发生 AAR 严重的国家, 如英国、美国、加拿大、日本等, 已经对粉煤灰抑制 AAR 进行了大量研究, 内容也已涉及到关键, 积累了大量的实验数据和经验, 但总的来说, 对问题的认识仍有很大差异。存在这些差异的原因, 一方面是粉煤灰的品质不同, 各研究者采用的实验方法也不完全相同, 但关键是对粉煤灰抑制 AAR 的机理尚不十分清楚。一些影响指导工程实践的关键问题, 如粉煤灰对 AAR 是延缓还是彻底抑制、如何抑制 (粉煤灰各品质组分的影响程度)、怎样评价等, 尚未解决。要建立指导工程实践的粉煤灰抑制 AAR 的理论和规范, 还需要对这些问题进行全面系统的研究。

参 考 文 献

- [1] 卢都友, 许仲梓, 吕忆农, 唐明述. 集料 ASR 活性检测方法评述, 南京化工大学学报, 1998, 20 (2): 86 ~ 92
- [2] 唐明述, 世界各国碱集料反应概况, 水泥工程, 1999 (4): 1 ~ 6
- [3] Butler W B, A critical look at ASTM C618 and ASTM C 311, Cement, Concrete and Aggregate. 1982, 1.4 (2): 68 ~ 72
- [4] Nixon P J, Page C. L, Pore solution chemistry and alkali aggregate reaction, K and B Mather int. conf. on concrete durability proceedings, 1987, ACI SP100 - 94.
- [5] Berra M, Mangialardi J, Paolini A E, Turriziani. R, Effect of fly ash on Alkali Silica Reaction. In: Alkali Aggregate Reaction in Concrete, Proceeding of 10th International Conference on AAR in Concrete, Edited by Shayan A, CSIRO division of building construction and engineering, Melbourne, Australia, Aug. 1996: 61 ~ 70
- [6] Colin D Johnston, Alkali silica reactivity in concrete important of cement and alkali equivalent. In: Proc. 7th International Conference on AAR in Concrete, Ottawa, Canada, Noyes Publ, Park Ridge, New Jersey, USA, 1986: 477 ~ 482
- [7] Davidocits J, High alkali cement for 21 century concrete. In: concrete technology, past, present and future, proc. of V Malhotra symposium, ACI SP144, edited by P K Mehta. Detroit, 1994: 383 ~ 394
- [8] 吕忆农, 卢都友, 施警玲等, 我国首例海工工程碱集料反应, 南京化工大学学报, 1998, 20 (1): 44 ~ 47
- [9] Hakon Clafsson, The effect of R. H. and temperature on alkali expansion of mortar bars. In: Proc. 7th International Conference on

AAR in Concrete, Ottawa, Canada, Noyes Publ, Park Ridge, New Jersey, USA , 1986: 461 ~ 465

- [10] Xu Zhongzi, R D Hooton, Migration of alkali ions in mortar due to several mechanisms. *Cement Concrete Research*, 1993 (33): 951 ~ 961
- [11] Page C L, Yu S W. Potential effect of electrochemical desalination of concrete on alkali silica reaction. *Magazine of Concrete Research*, Mar. 1994, 47 (170): 23 ~ 31
- [12] 卞庆汉, 集料的矿物学特性及其碱活性与抑制碱硅酸反应的两种方法, [博士学位论文], 南京: 南京化工大学, 1996
- [13] Hirosuke Inai, Takao Yamasaki, Hiroshi Maehara, Toyoki Myagawa. The deterioration by alkali silica reaction of Hanshin Expressway concrete structures—investigation and repair. In: Proc. 7th International Conference on AAR in Concrete, Ottawa, Canada, Noyes Publ, Park Ridge, New Jersey, USA , 1986: 131
- [14] Hobbs D W, Effect of mineral and chemical admixtures on AAR. In: Proceeding of 8th International Conference on AAR in Concrete, Society of materials science of Japan, Kyoto, Japan, 1989: 173
- [15] ASTM C311 Standard Method of Sampling and Testing Fly Ash of Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in portland Cement Concrete. Annual Book of ASTM standard, Vol, 04, 02, 1985: 234 ~ 241
- [16] ASTM C114 Standard Test Method for chemical Analysis of Hydraulic Cement , Annual Book of ASTM standard Vol, 04, 01, 1991, 79 ~ 95
- [17] Hobbs D W , Alkali Silica Reaction in Concrete, Thomas Telford, London, 1988: 183
- [18] Hobbs D W, Deleterious expansion of concrete due to alkali silica reaction: influence of pfa and slag, *Magazine of Concrete Research*, 1986, 38 (137): 191 ~ 205
- [19] Concrete Society, Alkali silica Reaction, Minimizing the risk of damage to concrete, concrete society technical report No. 30, 1987, concrete society Loridon.
- [20] Duchesne J, Berube M A, Available alkalies from supplementary cementing materials, *ACI Materials Journal*, May - June 1994, 90 (3): 289 ~ 299
- [21] Hobbs D W, The effectiveness of PFA in reducing the risk of cracking due to ASR in concrete containing cristobalite. *Magazine of Concrete Research*, Sept. 1994 46 (168): 167 ~ 175.
- [22] Thomas M D A, Blackwell B Q, Nixon P J. Estimating the alkali contribution from fly ash to expansion due to alkali aggregate reaction in concrete. *Magazine of Concrete Research*, Dec. 1996, 48, (177): 251 ~ 264.
- [23] Thomas M D A, Blackwell B Q. Summary of BRE research on the effect of fly ash on alkali silica reaction in concrete, In: *Alkali Aggregate Reaction in Concrete*, Proceedings of the 10th International conference on Alkali Aggregate Reaction in Concrete, Edited by Shayan A, CSIRO Division of Building Construction and Engineering, Melbourne, Australia. Aug. 1996, 554 ~ 561
- [24] Farbiarz J, Carrasquillo R L, Snow P G, Alkali aggregate reaction in concrete containing fly ash, In: Proc. 7th International Conference on AAR in Concrete, Ottawa, Canada, Noyes Publ, Park Ridge, New Jersey, USA , 1986: 55 ~ 59
- [25] Farbiarz J, Carrasquillo RL, Snow P G, Alkali aggregate reaction in fly ash, concrete. In: Proceeding of 8th International Conference on AAR in Concrete, Society of materials science of Japan, Kyoto, Japan, July, 1989: 241 ~ 246
- [26] Perry C, Day R L, Joshi R C, Langan B W, Gillott J E. The effectiveness of twelve Canadian fly ashes in suppressing expansion due to ASR. In: Proc. 7th International Conference on AAR in Concrete, Ottawa, Canada, Noyes Publ. , Park Ridge, New Jersey, USA , 1986: 93 ~ 97
- [27] Duchesne J, Bverube M A. Effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: another look at the reaction mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 1994, (24): 73 ~ 82
- [28] Carrasquillo R L, Snow P G. Effect of fly ash on alkali aggregate reaction in concrete. *ACI Materials Journal*, July - Aug, 1987, 84 (4): 299 ~ 305
- [29] Swamy R N , Al - Asali M M, Effectiveness of mineral admixtures in controlling ASR expansion, In: Proceeding of 8th International Conference on AAR in Concrete, Society of materials science of Japan, Kyoto, Japan, July, 1989: 205 ~ 210
- [30] Dunstan E R Jr, The effect of fly ash on concrete alkali aggregate reaction. *Cement Concrete Aggregate*, 1981, 3 (2): 101 ~ 104
- [31] Nixon P J, Page C L, Bollinghaus R, Canham I, The effect of a pfa with a high total alkali content on pore solution composition and alkali silica reaction. *Magazine of Concrete Research*. March 1986, 38 (134): 30 ~ 35

- [32] Mitsunori Kawamura, Kunio Takemoto, Correlation between pore solution composition and alkali silica expansion in mortars containing various fly ashes and blastfurnace slags. *The Int. Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, Nov. 1988, 10 (4): 215 ~ 223.
- [33] Canham I, Page C L, Nixon P J, Aspects of pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 1987, (17): 839 ~ 844.
- [34] Hobbs D W, Influence of pfa and granulated blastfurnace slag upon expansion caused by alkali silica reaction. *Magazine of Concrete Research*, 1982, 34 (119): 83 ~ 94.
- [35] ASTM C441, Standard test method for effectiveness of mineral admixtures in preventing excessive expansion of concrete due to alkali aggregate reaction, Annual book of ASTM standard, Vol. 04. 02, 1985: 283 ~ 286
- [36] Chatterji S, Mechanisms of alkali silica reaction and expansion, In: *Proceeding of 8th International Conference on AAR in Concrete*, Society of materials science of Japan, Kyoto, Japan, July, 1989: 101 ~ 105.
- [37] Wang H, Gillott J E, Mechanism of alkali silica reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cement and Concrete Research*, 1991 (21): 647 ~ 654
- [38] Wilson M, Cabrera J G, Zou Y, The process and mechanism of alkali silica reaction using fused silica as the reactive aggregate, *Advance in Cement Research*, 1994, 6 (23): 117 ~ 125
- [39] Tang M, Han S, Effect of Ca (OH) 2 on alkali - silica reaction, *Proc. of 7th international congress on the chemistry of cement*, Paris, 1980 (II): 94 ~ 99
- [40] Chatterji S, The role of Ca (OH) 2 in the breakdown of Portland cement concrete due to alkali - silica reaction, *Cement and Concrete Research*, 1979, 9: 185 ~ 188
- [41] Diamond S, ASR - another look at the mechanism, In: *Proceeding of 8th International Conference on AAR in Concrete*, Society of materials science of Japan, Kyoto, Japan, July, 1989: 83 ~ 94.
- [42] Blesznski R F, Thomas M D A, Microstructural studies of alkali - silica reaction in fly ash concrete immersed in alkaline solutions, *Advanced Cement Based Materials*, 1998, 7: 66 ~ 78
- [43] 杨德斌, 裹 - 掺混合材体系抑制碱集料反应及其与去冰盐、硫酸盐的协同作用, [博士学位论文], 南京: 南京化工大学, 1996。
- [44] Bhattu M, Greening N, Some long time studies of blended cements with emphases on alkali - silica reaction, In: *Proc. of 7th International Conference on AAR in Concrete*, edited by Grattan - Bellew P E, Ottawa, Canada, Noyes Publ., Park Ridge, New Jersey, USA, 1986: 85 ~ 92