

辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土碱硅酸反应特性的影响

王德辉, 张奇志, 龚青南, 罗素蓉

(福州大学土木工程学院, 福州 350116)

摘 要: 近些年, 海水海砂混凝土的特性是一个研究热点, 鲜有人关注海水海砂混凝土的碱硅酸反应。为了阐明辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土碱硅酸反应特性的影响, 采用单一质心法设计了水泥-偏高岭土-粉煤灰-矿粉四元胶凝材料, 研究辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土的碱硅酸反应(Alkali-silica reaction- ASR)产物、孔结构、孔溶液 pH 值和碱离子含量、膨胀率的影响。结果表明: 海水海砂混凝土碱硅酸反应的非晶态产物 $\text{ASR-P1}(\text{K}_{0.52}\text{Ca}_{1.16}\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{2.84}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ 和晶态产物 $\text{Na-shlykovite}(\text{NaCaSi}_4\text{O}_8(\text{OH})_3\cdot 2.3\text{H}_2\text{O})$ 的含量与其辅助性胶凝材料中活性 SiO_2 、 Al_2O_3 含量成反比。在不同胶凝材料组成下, 25%偏高岭土+25%粉煤灰+50%水泥制备浆体的 pH 值最低, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 含量最小, ASR-P1 和 Na-shlykovite 含量最低, 孔隙率最大, 有害孔和多害孔含量最低, 14 d 和 28 d 膨胀率均为最小。本研究可为海水海砂混凝土的胶凝材料组成设计提供理论参考, 并提高海洋工程海水海砂混凝土结构的使用寿命。

关键词: 海水海砂混凝土; 碱硅酸反应; 无定形产物; 结晶型产物; 膨胀率

中图分类号: TU528 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)11-2955-11

网络出版时间: 2023-08-15



Influence of Supplementary Cementitious Materials on Alkali-Silicate Reaction Characteristics of Seawater and Sea Sand Concrete

WANG Dehui, ZHANG Qizhi, GONG Qingnan, LUO Surong

(College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: The characteristics of seawater sea sand concrete become a recent research issue, while the alkali-silica reaction (ASR) of seawater sea sand concrete is still unclear. To clarify the influence of supplementary cementitious materials on the alkali-silica reaction characteristics of seawater and sea sand concrete, the cement-metakaolin-fly ash-slag cementitious materials were designed by a simplex centroid design method. The effect of supplementary cementitious materials on the ASR products, pore structure, pore solution pH value, alkali ion content and expansion rate of seawater and sea sand concrete was investigated. The results show that the content of the amorphous product $\text{ASR-P1}(\text{K}_{0.52}\text{Ca}_{1.16}\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{2.84}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O})$ and the crystalline product Na-shlykovite $(\text{NaCaSi}_4\text{O}_8(\text{OH})_3\cdot 2.3\text{H}_2\text{O})$ in seawater and sea sand concrete are inversely proportional to the content of active SiO_2 and Al_2O_3 in supplementary cementitious materials. Among the seawater and sea sand concretes with different cementitious materials, the pH value of paste prepared with 50% cement+25% metakaolin+25% fly ash and the contents of Na^+ , K^+ and Ca^{2+} are the minimum values. As a result, the content of ASR-P1 and Na-shlykovite, the content of harmful pores and multi-harmful pores are the minimum values, as well as the porosity is the maximum value, thus resulting in the minimum expansion rate of the paste prepared with 25% metakaolin+25% fly ash +50% cement at 14 d and 28 d. This paper can provide a theoretical basis for the design of cementitious material composition of seawater and sea sand concrete, and improve the service life of seawater and sea sand concrete structure in marine engineering.

Keywords: seawater sea sand concrete; alkali silicate reaction; amorphous product; crystalline product; expansion

收稿日期: 2023-05-05。 修订日期: 2023-05-29。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51608187); 国家自然科学基金面上项目(52078139)。

第一作者: 王德辉(1983—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 罗素蓉(1963—), 女, 教授。

Received date: 2023-05-05. Revised date: 2023-05-29.

First author: WANG Dehui (1983—), male, Ph.D., Associate Researcher.

E-mail: dhwang@fzu.edu.cn

Correspondent author: LUO Surong (1963—), female, Professor.

E-mail: lsr@fzu.edu.cn

目前,随着海洋强国和远海开发战略的实施,海岛建设关系到国家甚至是全球的可持续发展。为了满足海岛建设的需求,过度开采河砂已导致我国许多河床岸出现了严重的生态环境问题,河砂和淡水稀缺导致的供需矛盾日趋严重,严重拉长了施工工期,使运输成本飞涨,因此需要寻找合适的替代品推动海洋工程的发展。与河砂相比,海砂具有资源储量大、开采难度小和运输成本低等优势^[1-2]。卢予奇等^[3]发现海砂与河砂颗粒细长程度、棱角及内凹曲面显著程度均非常接近,颗粒形态不存在本质差异。此外,X射线衍射(X-ray diffraction)和岩石学分析表明,海砂的地质来源与混凝土中常用的河砂类似^[4],具有替代河砂在混凝土中应用的潜力。陈宗平等^[5]通过对比海水与淡水拌养混凝土性能发现,试件初始轴压刚度、延性系数以及耗能系数受拌养用水的影响不大,海水可取代淡水作为混凝土拌和用水。我国海域辽阔,海岸线狭长,海砂储量丰富,使用海水海砂混凝土有望缓解淡水河砂资源短缺问题。

海水海砂中富含大量离子,其中 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 能与海砂的活性组分发生碱硅酸反应(ASR),生成的碱硅酸凝胶吸水膨胀,在混凝土中产生内应力导致水泥硬化的浆料和骨料破裂,损失强度和耐久性^[6],形成不易修复的网状型裂缝,素有混凝土“癌症”之称。碱硅酸反应一般发生在活性骨料的界面过渡区,硅质活性组分、浆体中含有足量的碱和较高的湿度是引起 ASR 发生的必要条件^[7]。ASR 产物曾被认为是一种具有流动性的无定形凝胶,但近些年在混凝土中发现了结晶型 ASR 产物的存在^[8]。从微观尺度上,可将 ASR 产物分为晶态和非晶态 2 种,非晶态产物主要为 ASR-P1($\text{K}_{0.52}\text{Ca}_{1.16}\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_{2.84} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$),产物 ASR-P1 多孔疏松,呈无定形状态,相关研究^[9]也认为混凝土的宏观膨胀是由于无定形 ASR 产物吸水膨胀导致。晶态产物的晶体结构与天然矿物 shlykovite 相似,当碱来源为 NaOH 时,晶相反应产物以 Na-shlykovite ($\text{NaCaSi}_4\text{O}_8(\text{OH})_3 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$) 为主。相关研究表明^[10],在高 Ca/Si 比下,晶态 ASR 产物 Na-shlykovite 可转化为 ASR-P1,并进一步转化为二次水化硅酸钙(C-S-H)凝胶,从而影响构件的膨胀程度。一旦发生碱硅酸反应,混凝土的完整性就会遭到破坏,而且与钢筋锈蚀、碳化和盐蚀等劣化过程相互耦合,加剧混凝土结构的破坏^[11]。朱德举、王德辉等^[12-13]指出,海水海砂混凝土存在大量碱性离

子,在海岛建设潮湿环境下,存在碱骨料反应风险,应重视海水海砂混凝土的碱硅酸反应,但这方面的研究仍处于空白阶段。

为了降低混凝土的碱硅酸反应风险,往往通过辅助性胶凝材料改善混凝土的微观结构和性能。辅助性胶凝材料通常含有二氧化硅和三氧化二铝,二氧化硅可与水泥水化过程中产生的氢氧化钙(CH)反应生成二次水化硅酸钙(C-S-H)^[14]。形成的 C-S-H 凝胶可固化碱离子,降低孔溶液碱度。氧化铝可以使有害的 ASR 产物转化为非膨胀性的沸石类矿物,同时 Al^{3+} 取代后的水化硅酸钙产物具有一定的阳离子交换能力,可吸收一定数量的 Na^+ 和 K^+ ,从而降低溶液中的碱性离子数量,抑制 ASR。在混凝土中掺入辅助性胶凝材料,可以抑制混凝土的 ASR 进程。偏高岭土的掺入大幅度降低了 C-S-H 中的 Ca/Si 比^[15],使带负电荷的酸性硅醇(Si-OH)位点数量增多,从而在孔隙溶液中吸收碱性阳离子 Na^+ 、 K^+ ,并抑制了 ASR。粉煤灰中大量无定形二氧化硅的存在消耗了孔隙溶液中的硅酸盐,并消耗氢氧化钙导致碱度降低,从而抑制 ASR^[16]。Chen 等^[17]认为,矿渣除了水化形成较低 Ca/Si 比的 C-S-H 凝胶外,还生成了类水滑石的富 Al-Mg 相产物,后者在碱结合中有着更关键的作用。

迄今为止,辅助性胶凝材料对普通混凝土碱硅酸反应的影响研究已经很多,但是关于辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土碱硅酸反应特性的影响研究仍未见报道。为了解决这个问题,采用单一质心法设计水泥-偏高岭土-粉煤灰-矿粉四元胶凝材料,选取三角形顶点、三边中点和中心点共 15 点作为试验数据点,测试每个数据点的性能,并采用软件绘制三角形等值线图,从而研究胶凝材料组成对水泥基材料性能的影响^[18-19]。通过 X 射线衍射仪(XRD)、差热分析、压汞法、离子测试仪、快速砂浆棒法等试验方法,阐明辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土 ASR 腐蚀产物孔结构、孔溶液 pH 和碱离子含量的影响机理,以及它们对海水海砂混凝土膨胀值的影响规律,为海水海砂混凝土在海洋工程中的胶凝材料组成设计提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料和配合比

原材料: P·I 42.5 基准水泥,偏高岭土规格为 1250 煅烧高岭土(MK)、II 级粉煤灰(FA)、S95 级矿粉(S)。水泥的 3 d 和 28 d 抗压强度分别为 28.0 MPa 和 53.5 MPa。胶凝材料化学成分见表 1。海砂取

自福建泉州海底海砂，采用 XRF 测定海砂的化学成分，见表 2。依据 ASTM D1141-98(2021)^[20]配

制人工模拟海水。表 3 为模拟海水的化学组成。表 4 为水泥-偏高岭土-粉煤灰-矿粉四元配合比。

表 1 水泥、偏高岭土、粉煤灰和矿粉的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition (mass fraction w) of Cement, MK, FA and S											w/%
Binder	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI
Cement	64.38	21.51	5.08	3.74	2.48	0.52		0.53			1.80
Metakaolin	0.03	53.01	44.09	0.30	0.08		0.01		0.04	0.60	10.86
Fly ash	4.01	53.97	31.15	4.16	1.01	0.73	0.05	0.89	2.04	1.13	0.81
Slag	41.20	30.70	14.00	0.40	9.90		0.30	0.50	0.40	1.40	0.95

w is mass fraction.

表 2 海砂的化学成分

Table 2 Chemical composition of sea sand						
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
87.41	4.64	1.98	1.02	0.51	0.34	0.25

表 3 海水化学组成

Table 3 Chemical composition of seawater					g/L
NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	
24.53	5.20	4.09	1.16	0.69	

表 4 水泥-偏高岭土-粉煤灰-矿粉四元胶凝组成设计

Table 4 Design of cementitious materials composition of cement-metakaolin-fly ash-slag binder				
Number	Mix proportion w/%			
	Cement	Metakaolin	Fly ash	Slag
1	100.0	0	0	0
2	50.0	50.0	0	0
3	50.0	0	50.0	0
4	50.0	0	0	50.0
5	75.0	25.0	0	0
6	75.0	0	25.0	0
7	75.0	0	0	25.0
8	50.0	25.0	25.0	0
9	50.0	25.0	0	25.0
10	50.0	0	25.0	25.0
11	67.0	17.0	17.0	0
12	67.0	17.0	0	17.0
13	67.0	0	17.0	17.0
14	50.0	17.0	17.0	17.0
15	62.5	12.5	12.5	12.5

1.2 方法

制样方法：试件水胶比控制在 0.47，于 25.4 mm×25.4 mm×285 mm 金属模中成型，成型后放入湿度 95%以上的养护室中养护 24 h，从养护室中取出试件，拆模后放入盛满纯水的养护筒中，将养护筒放入养护箱。从 80 ℃的碱骨料反应箱中取出砂浆试件破型，取试件核心部分砂浆试块，用异丙醇溶液终止水化后研磨成粉，过 45 μm 筛，置于真空干燥箱 (40 ℃)将过筛粉末干燥至质量恒定。

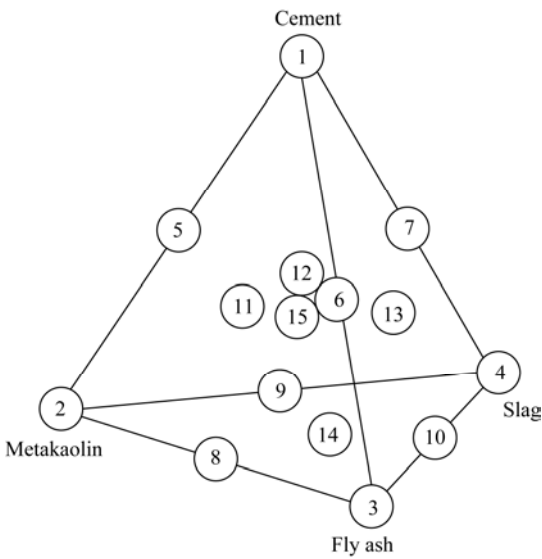


图 1 水泥-偏高岭土-粉煤灰-矿粉胶凝材料组成设计
Fig. 1 Cement-metakaolin-fly ash-slag cementitious material composition design

1) X 射线衍射分析(XRD):采用 Miniflex 300 X 射线衍射仪，X 射线衍射仪扫描的范围、步宽和速度分别为 5°~80°、0.02°和 2 (°)/min，仪器电压和电流分别采用 30 kV 和 10 mA。

2) 差热分析：采用耐驰 STA449F3 同步热分析仪定量分析样品中的侵蚀产物含量，试验的保护气为纯 N₂(≥99%)，气体流量为 20 mL/min，热分析过程中仪器以 10 ℃/min 的升温速率从 30 ℃升至 1 000 ℃。称取(10±0.1) mg 样品放入 Al₂O₃ 坩埚中。实验结束可得到 TG 和 DTG 曲线，在分析软件 Proteus Analysis 中利用 DTG 曲线确定 TG 曲线中拐点的位置，从而得出特定分解峰对应的质量损失，以此计算结晶型产物 Na-shlykovite 和 Ca(OH)₂ 的含量。

3) 孔结构(MIP)：采用美国康塔 PoreMaster 60GT 压汞仪，该仪器低压和高压阶段压力值分别

为 $7.10 \times 10^{-3} \sim 1.72 \times 10^{-1}$ MPa 和 $3.45 \times 10^{-2} \sim 3.45 \times 10^2$ MPa, 可测孔径范围为 3 nm~1 080 μm 。称取 1 g 样品放入玻璃管, 开口处用真空脂进行密封; 先进行低压分析, 之后将样品管送入高压仓样品室进行高压分析。测试结束后, 结合高压和低压阶段的曲线, 可得样品孔结构分析数据。

4) 碱离子(Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+})和 pH 值: 参照《离子色谱分析方法通则》^[21], 使用 ICS-600 离子色谱仪, 最小检测浓度 $\leq 0.02 \mu\text{g/mL}$, 定性重复性 $\leq 1.5\%$, 定量重复性 $\leq 3\%$, 仪器线性 ≥ 0.995 。然后取 1 g 粉放入锥形瓶, 加入 250 mL 水, 密封后使用磁力搅拌机搅拌 1 h 后过滤, 测定滤液的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 浓度; 参照 Rasanen 等^[22]所述 pH 测量方法加以改进, 使用 PHS-3CB 型 pH 计测定 pH 值, 测定范围为(-2.00~19.99) pH 值, 适用环境湿度 $\leq 85\%$ 。基本误差为 ± 0.02 pH 值; 温度补偿范围为: 0~80 $^{\circ}\text{C}$, 误差 ± 0.02 pH 值。称取 1.5 g 真空干燥后的粉末放入锥形瓶中, 加入 15 g 去离子水混合配置成溶液, 锥形瓶充分密封后, 使用磁力搅拌机搅拌 1 h, 之后置于振筛机上振动 1 h, 振动完成后将溶液密封, 于常温环境中静置 36 h。测溶液 pH 值前对 pH 计进行二次标定, 之后对静置 36 h 后的溶液进行测定, 将温度电极和 pH 电极放入溶液, 待 10 min 后读数稳定, 记录下 pH 值。

5) 膨胀率: 根据 ASTM 标准 C1260-14^[23]采用快速砂浆棒试验方法测定砂浆膨胀率。采用快速砂浆棒法测定砂浆试件的宏观膨胀率, 从测定基准长度之日起, 使用碱骨料测长仪测定砂浆试件 3、7、14 和 28 d 的长度 L_t , 并使用式(1)计算砂浆试件的膨胀率。

$$\varepsilon_t = \frac{L_t - L_0}{L_0 - 2\Delta} \times 100 \quad (1)$$

其中: ε_t 为试件在 t 天龄期的膨胀率, %; L_t 为试件在 t 天龄期的长度, mm; L_0 为试件的基准长度, mm; Δ 为金属测头的长度, mm。

2 结果与讨论

2.1 辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土 ASR-P1 含量的影响

如图 2a 和图 2b 所示, 偏高岭土和粉煤灰的掺入降低了 ASR-P1 的含量。当侵蚀龄期从 3 d 增大至 28 d, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 ASR-P1 衍射峰的峰高逐渐变弱, 表明掺 25%偏高

岭土+25%粉煤灰可抑制海水海砂混凝土的 ASR。50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组含有较低的 CaO 含量, 且含有较高的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 可能是 ASR-P1 衍射峰持续减弱的主要原因。相关研究也表明^[24], CaO/SiO_2 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的增大显著提高了试件的膨胀率。当粉煤灰掺量大于 35%时, 试件的膨胀率显著降低。

海水海砂混凝土中的 ASR-P1 含量与其辅助性胶凝材料中活性 SiO_2 、 Al_2O_3 含量成反比。从图 2c 和 2d 可以看出, 66%水泥+17%偏高岭土和 17%粉煤灰组的 ASR-P1 晶包峰强度最高, 表明 66%水泥+17%偏高岭土和 17%粉煤灰组中产生了较多数量的 ASR-P1 产物。和其他组相比, 该组胶凝体系中的 Ca/Si 较高, 碱固化能力较弱, 孔溶液含有高浓度的 Na^+ 和 K^+ 。另外, 该组胶凝体系中的铝相含量最低, 只有少量的 ASR-P1 产物转化为无害的沸石类矿物, 因此生成的 ASR-P1 晶包峰强度最高。和 66%水泥+17%偏高岭土和 17%粉煤灰组相比, 50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组 ASR-P1 的晶包峰强度有所降低。随着偏高岭土的掺入, 胶凝体系中的氧化钙含量减少, 二氧化硅含量增加, 火山灰与水泥水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成更多的 C-S-H, 降低了 ASR 反应程度。相较于 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 ASR-P1 衍射峰高度更低, 表明偏高岭土比矿粉对 ASR-P1 产物的抑制效果更好。和 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组相比, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 Ca/Si 比较低, 形成的 C-S-H 凝胶具有更高的碱结合能力, 显著固化了孔溶液中的碱离子。另外, 火山灰反应降低了 ASR 产物形成所需的 Ca^{2+} 浓度, 消耗了水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在增加水泥密实度的同时, 也降低了活性骨料的碱骨料反应程度, ASR-P1 衍射峰高度明显减弱, 因此, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 ASR-P1 衍射峰高度最低。Yi^[24]研究发现, 当粉煤灰掺量为 25%~40%时, 能有效抑制 ASR 膨胀的发生。其他研究也表明, 掺 20%的偏高岭土或 25%的粉煤灰均可有效抑制混凝土的 ASR, 且偏高岭土更有效^[25-26]。

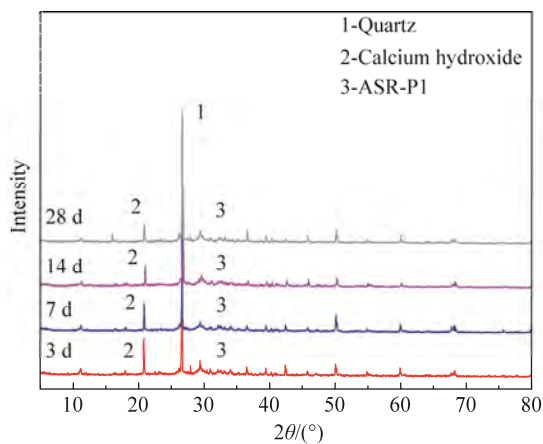
2.2 辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土 Na-shlykovite 含量的影响

海水海砂混凝土中的 Na-shlykovite 含量与辅助性胶凝材料中的活性 SiO_2 、 Al_2O_3 含量成反比, 3 种

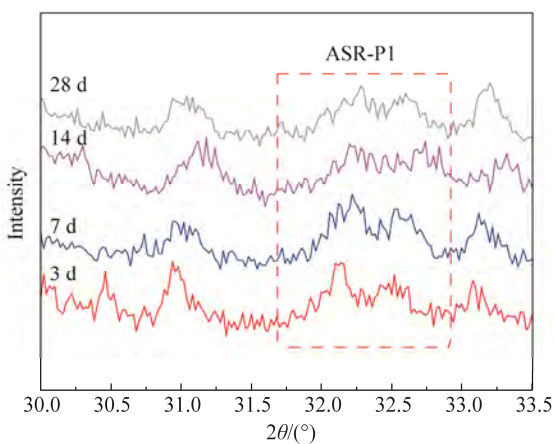
胶凝材料中偏高岭土的碱固化能力最强, 有更多的 ASR 产物转化为非膨胀性产物。辅助性胶凝材料生成的二次 C-S-H 对 Na^+ 有较强的吸附能力, 可以有

效减少生成物中 Na-shlykovite 含量。

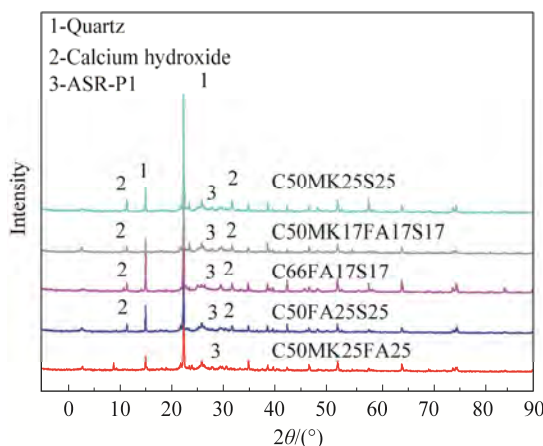
图 3 为 ASR 侵蚀后不同胶凝材料组成下代表性试件的 TG-DTG 曲线。和 66% 水泥+17% 粉煤灰和



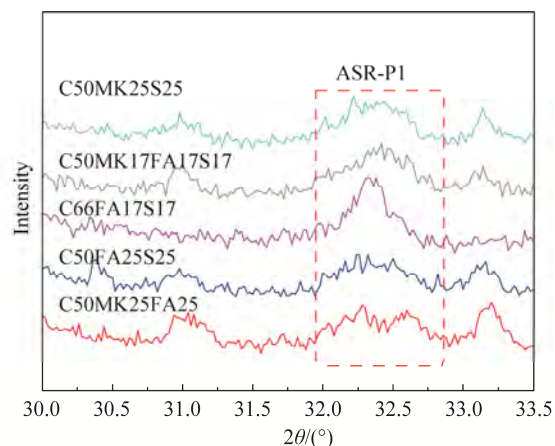
(a) 50% cement+25% metakaolin+25% fly ash group at different ages



(b) Enlarged Fig.2a



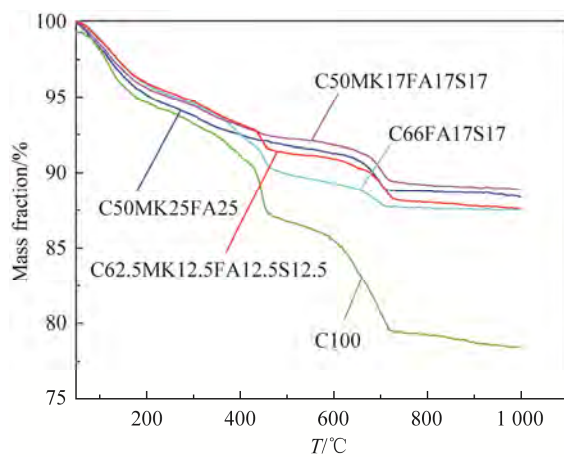
(c) Each group under different cementitious materials



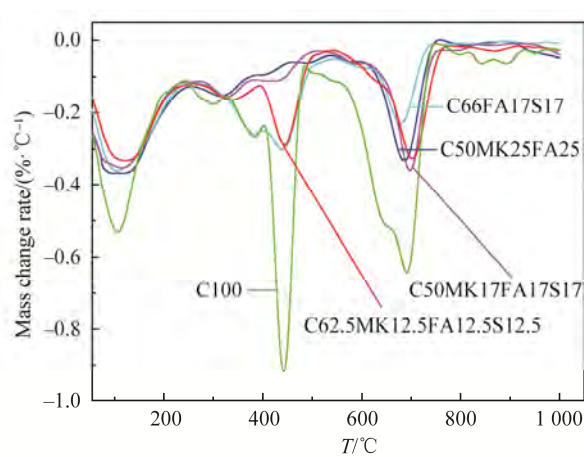
(d) Enlarged Fig. 2c

图 2 不同胶凝组成下海水海砂混凝土的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of seawater and sea sand concrete under different cementitious compositions



(a) TG



(b) DTG

图 3 不同胶凝材料下试件的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of specimens under different cementitious materials

表 5 ASR 侵蚀 28 d 后不同胶凝组成下试件中 Na-shlykovite、Ca(OH)₂ 含量Table 5 Contents of Na-shlykovite and Ca(OH)₂ in specimens with different cementitious compositions after 28 days of ASR erosion

Samples No.	Mass loss at 400 °C/%	Na-shlykovite/%	Mass loss at 450 °C/%	Mass loss at 650 °C/%	w(Ca(OH) ₂)/%
100% Cement	1.88	24.66	3.61	6.23	25.32
50% Cement+25% MK+25% FA	0.46	6.03	1.33	1.13	7.37
66% Cement+17% FA+17% S	0.66	8.65	1.20	2.95	9.89
50% Cement+17% MK+17% FA+17% S	0.52	6.82	1.35	1.21	7.59
62.5% Cement+12.5% MK+12.5% FA+12.5% S	0.63	8.26	1.83	2.82	12.27

17%矿粉组相比, 50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组的 Na-shlykovite 含量降低了 1.83%。这是因为偏高岭土二次水化生成的 C-S-H 凝胶 Ca/Si 较低, 碱的固化能力较强, 能吸附孔隙溶液中的较多数量的 Na⁺, 导致 Na⁺浓度降低。而且, 偏高岭土的铝相含量较高, 可以使更多 ASR 产物转化为非膨胀性产物^[27], ASR 产物含量也进一步减少。偏高岭土通过与 Ca(OH)₂ 反应, 生成的二次 C-S-H 黏贴在水泥石表面, 降低了水泥的渗透性, 限制了碱金属和水分通过致密的黏贴膜和界面过渡区, 从而减少了 Na-shlykovite 生成^[28]。Andreas Leemann^[28]还发现掺入偏高岭土混凝土的孔隙溶液中存在 Al³⁺, 限制了无定形二氧化硅的溶解, 降低了孔隙溶液的 pH 值, 抑制了 ASR 进程, 减少了 Na-shlykovite 生成。除了降低碱活性骨料中的二氧化硅溶解度和 pH 值外, Al₂O₃ 还能够消耗溶解的钙^[29–30]。在 3 种辅助性胶凝材料中, 偏高岭土的 Ca/Si 比最低, 铝相含量最高, 其次是粉煤灰。因此, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组偏高岭土和粉煤灰的掺量最大, 碱固化能力最强, 有更多的 ASR 产物转化为非膨胀性产物, 因此 Na-shlykovite 含量最低。

2.3 辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土孔结构的影响

辅助性胶凝材料的掺入, 可以在一定程度上降低海水海砂混凝土的孔隙率, 然而, 当掺量过大时, 反而会提高海水海砂混凝土的孔隙率。如图 4a、图 4b 和表 6 所示, 100%水泥、66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组、50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组、50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组、62.5%水泥+12.5%偏高岭土+12.5%粉煤灰和 12.5%矿粉孔隙率分别为

12.17%、10.82%、13.47%、14.97%、13.56%。50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰+17%矿粉组和 50%水泥+25%偏高岭土+25%粉煤灰组辅助性胶凝材料掺量最大, 当氢氧化钙全部反应完后, 多余的辅助性胶凝材料可能仅充当填充料的作用^[31], 从而增大了孔隙率。

辅助性胶凝材料的掺入, 可以改善海水海砂混凝土的孔结构。按照吴中伟院士的分类方法^[32], 孔径小于 20 nm 为无害孔, 孔径 20~50 nm 为少害孔, 孔径 50~200 nm 为有害孔, 孔径大于 200 nm 为多害孔。由表 6 可知, 与 100%水泥组相比, 66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组、50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组、50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组、62.5%水泥+12.5%偏高岭土+12.5%粉煤灰和 12.5%矿粉组无害孔数量分别增大了 33.43%、33.50%、33.63%和 31.24%, 多害孔数量分别降低了 22.54%、17.25%、16.76%和 19.01%。与 66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组相比, 50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组无害孔提升了 0.07%, 少害孔提升了 0.86%, 有害孔的数量下降了 1.42%。一方面, 偏高岭土的颗粒较细, 可以填充孔隙, 使基体更致密^[33]。另一方面, 辅助性胶凝材料可以通过二次水化, 形成 C-S-H 凝胶, 显著细化孔结构^[34]。相关研究表明, 偏高岭土的火山灰反应可以细化孔隙结构, 提高混凝土的抗渗性, 抑制水进入混凝土, 从而防止 ASR 膨胀^[35]。50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组偏高岭土掺量最大, 活性 Al₂O₃ 含量最高, 其无害孔数量最高, 多害孔数量最低。Miriam^[36]等合成了不同铝含量的碱硅凝胶, 发现铝可以以 4 倍和 6 倍配位的方式结合到碱-硅胶结构中, 从而增加凝胶骨架内的连接性和聚合度。

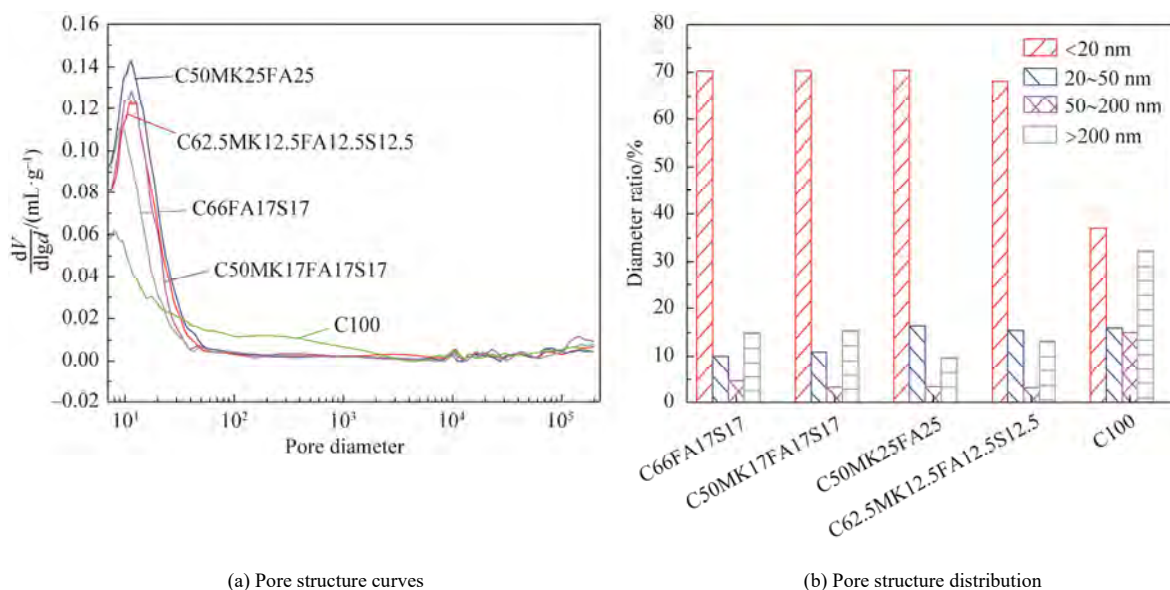


图 4 不同胶凝材料下试件的孔结构

Fig. 4 Pore structure of specimens under different cementitious materials

表 6 ASR 侵蚀 28 d 后试件的孔结构特征参数

Table 6 Pore structure characteristic parameters of the specimens after 28 days of ASR erosion.

Sample No.	Total porosity/%	Pore structure distribution/%			
		<20 nm	20~50 nm	50~200 nm	>200 nm
100%Cement	12.17	36.84	15.93	14.97	32.26
66% Cement+17% FA+17% S	10.82	70.27	10.02	4.70	15.01
50% Cement+17% MK+17% FA+17% S	13.47	70.34	10.88	3.28	15.50
50% Cement+25% MK+25% FA	14.97	70.47	16.37	3.44	9.72
62.5% Cement+12.5% MK+12.5% FA+12.5% S	13.56	68.08	15.51	3.16	13.25

2.4 辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土 pH 和碱离子含量的影响

辅助性胶凝材料的掺入可以产生更多的 C-S-H, 并降低 C-S-H 中的 Ca/Si 比, 有利于 C-S-H 的碱吸收, 降低了孔隙溶液的 pH 和碱离子浓度^[37]。总的来说, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 pH、Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度降幅最大。如图 5 所示, 经过 28 d 的侵蚀, 66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉、50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉、50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰、50%水泥+25%偏高岭土和 25%矿粉、50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组 pH 值分别下降了 0.09、0.17、0.24、0.27、0.12。如图 6a、图 6b 和图 6c 所示, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度分别下降了 15.89%、4.06%、60.81%, 这可能与偏高岭土的低 Ca/Si 比和碱固化能力有关。

由图 5 和图 6 可知, 经过 28 d 的侵蚀, 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组 pH 值、Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度分别下降了 0.12、13.79、2.45、37.52 mg·L⁻¹。

50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 pH 值、Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度分别下降了 0.24、15.89、4.06、60.81 mg·L⁻¹。50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组组碱性阳离子浓度和 pH 值下降幅度均大于 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组。一方面, 相较于粉煤灰, 偏高岭土水化生成的 C-S-H 凝胶 Ca/Si 更低, 结合碱的能力更强。另一方面, 粉煤灰中含有大量可溶性的碱, 水化过程中会逐渐溶解并释放到孔溶液中。研究表明^[38], 偏高岭土中虽也有较高含量的碱, 但并不会释放到孔溶液导致 pH 值升高。同时, 偏高岭土中较高的铝相含量也降低了孔溶液中碱离子浓度。Komarneni S 等^[39]的实验证明, Si⁴⁺被 Al³⁺取代后, 导致电价不平衡, 反应产物带负电荷, 吸引较多数量的碱性阳离子, Al³⁺取代后的水化硅酸钙产物具有一定的阳离子交换能力, 可吸收一定数量的 Na⁺和 K⁺。66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组 pH、Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓度分别下降了 0.09、17.77、2.06、30.02 mg·L⁻¹。50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组 pH 值、Na⁺、K⁺、Ca²⁺浓

度分别下降了 0.17、13.52、3.46、50.98 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组 Na^+ 浓度下降幅度较大, 这是因为其孔隙率较高, 外界侵蚀溶液中有更多的 Na^+ 进入到试件内部, 提供了充足的离子来源。研究表明, ASR 凝胶在高钙含量下可转化为 C-S-H^[10], 同时孔溶液中高浓度的 Na^+ 会取代 ASR-P1 中的 K^+ , 使 ASR-P1 转化为 Na-shlykovite, 从而消耗掉孔溶液中大量的 Na^+ 并使 ASR-P1 中的 K^+ 重回游离状态^[40]。因此, 和 50%水泥+17%偏高岭土+17%粉煤灰和 17%矿粉组相比, 66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组含有较高的 Ca^{2+} 和 K^+ 含量。

2.5 辅助性胶凝材料对海水海砂混凝土膨胀率的影响

辅助性胶凝材料的掺入可以降低胶凝体系的 Ca/Si, 有效抑制 ASR 宏观膨胀。为了便于比较分析, 取 6 组测试结果作为代表试样, 如图 7 所示。从图 7 可以看出, 5 种复掺组合均能将试件的 14 d 膨胀率降低到《SLT352—2020 水工混凝土规程》^[41] 限定的 0.1% 以内, 其中 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的膨胀率最低, 14 d 膨胀率为 0.015%, 28 d 膨胀率为 0.026%, 这是因为 50%水泥+25%偏

高岭土和 25%粉煤灰组中有最多的氢氧化钙被火山灰反应消耗, 降低氢氧化钙含量可以有效抑制 ASR 膨胀, 较高的铝相含量又使生成的 ASR 产物转化成非膨胀性的沸石类矿物, 进一步抑制了 ASR 宏观膨胀。

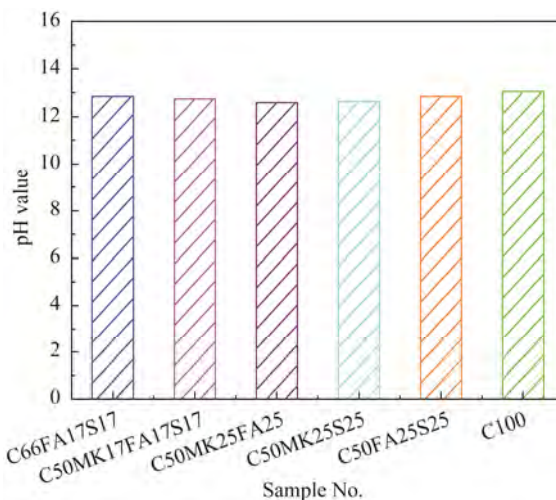


图 5 不同辅助性胶凝材料复掺对 ASR 侵蚀 28 d 后试件 pH 值的影响

Fig. 5 Effects of different supplementary cementitious materials on the pH value of specimens after 28 days of ASR erosion

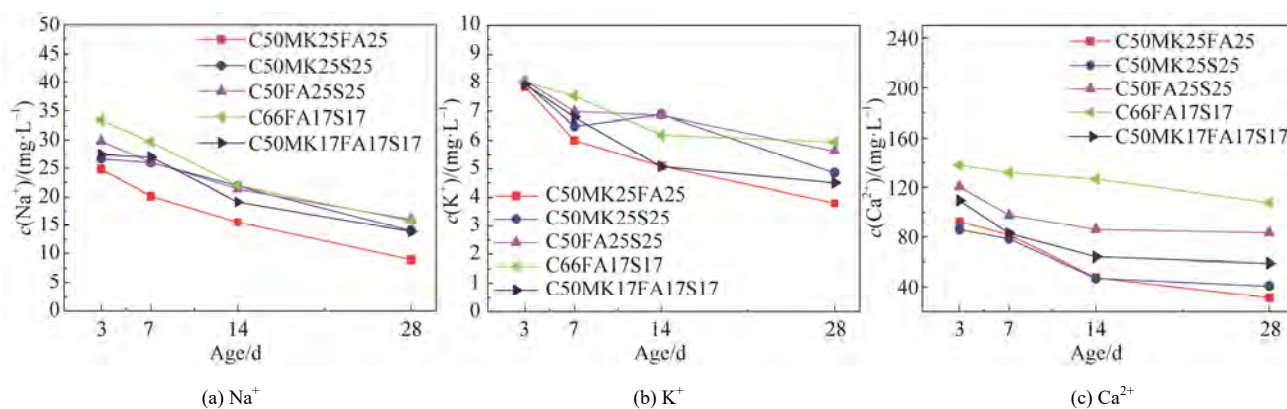


图 6 不同胶凝材料组成下试件中离子浓度

Fig. 6 Ion concentration in the specimens under different cementitious materials

由图 7 和表 8 可知, 侵蚀龄期 28 d 时, 与 66%水泥+17%偏高岭土和 17%矿粉组相比, 66%水泥+17%偏高岭土和 17%粉煤灰组膨胀率下降了 0.04%, 这是因为 66%水泥+17%偏高岭土和 17%粉煤灰组 Ca/Si 比更低为 1.33, 生成了 Ca/Si 比更低的水化产物, 固化了孔液中大量的 Na^+ 和 K^+ , 导致其生成的有害 ASR 产物更少。有研究表明粉煤灰中含有较高比例的二氧化硅和三氧化二铝, 较低比例的碱和钙氧化物, 对降低 ASR 最为有效^[28]。也有研究表明, 粉煤灰减少了 ASR 凝胶中的钙和碱, 从而限

制了其膨胀和破坏行为^[42]。相较于 66%水泥+17%粉煤灰和 17%矿粉组, 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组加大了粉煤灰和矿粉的掺量, 进一步减小了 Ca/Si 比, 获得了更小的膨胀率。50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 28 d 膨胀率为 0.026%, 相较于 50%水泥+25%粉煤灰和 25%矿粉组下降了 0.02%。一方面, 随着 Ca/Si 的降低, 化学结合水逐渐增多, 物理结合水逐渐减少^[35], 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 Ca/Si 最小, 物理结合水最少, 对 ASR 的抑制效果最强; 另一方面, 如表 7 所

示, 偏高岭土中值粒径为最小的 $7.64\ \mu\text{m}$, 较小的粒径可以减少有害离子的进入, 能与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的反应更彻底, 抑制 ASR 效果最佳。同时 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组 Al_2O_3 含量高达 21.35%, 这使更多的 ASR 产物转化为非膨胀性的沸石类矿物, 抑制 ASR 的效果最好。Yuan^[43]提出, 活性骨料可能会因铝的释放而减缓溶解速率。Bagheri^[44]证实, 在高 pH 值下, 铝显著降低了活性骨料在不同温度下的溶解速率, 抑制了 ASR 进程和宏观膨胀。

图 8a 和图 8b 分别显示了水泥-偏高岭土-粉煤灰胶凝组成体系的 14 d 和 28 d 膨胀率三角形等值线图。当偏高岭土和粉煤灰的掺量都超过 10% 时, 试件的 28 d 膨胀率降至 0.1% 以下。对于水泥-偏高岭土-矿粉的胶凝组成体系, 如图 8c 和图 8d, 偏高岭土和矿粉的掺量分别需要达到 15% 和 10%, 才能将试件的 28 d 膨胀率降低至 0.1% 以下。这表明同等掺量下, 偏高岭土和粉煤灰复掺对试件 ASR 的抑制效果要好于偏高岭土和矿粉复掺。图 8e 和图 8f 水泥-粉煤灰-矿粉胶凝组成体系下, 粉煤灰和矿粉的掺量需要都超过 15% 才能将 ASR 膨胀率减少到 0.1% 以下。这表明当粉煤灰和矿粉复掺时, 需要更高的掺量才能充分抑制 ASR, 这是因为矿粉在 3 种

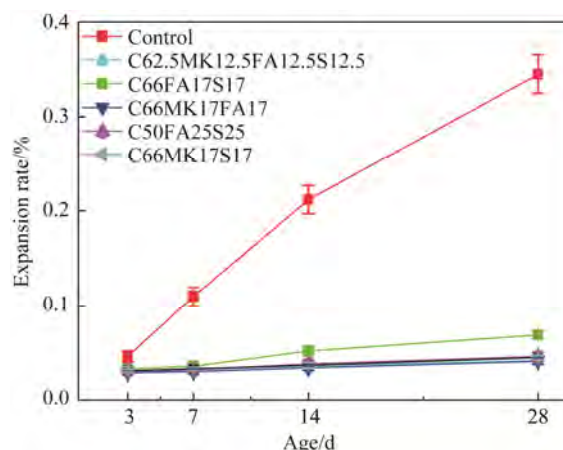


图 7 ASR 对不同胶凝材料组成下试件膨胀率的影响

Fig. 7 Effects of ASR on the expansion rate of specimens under different cementitious materials

表 7 胶凝材料粒径分布中的 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 数值

Table 7 D_{10} , D_{50} and D_{90} in particle size distribution of cementitious materials

Binder	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
Metakaolin	1.82	7.64	21.33
Fly ash	2.55	12.37	26.97
Slag	4.12	15.37	37.16

Note: Particle size of D_{10} , D_{50} and D_{90} is defined as 10%, 50% and 90% of the particle size in the sample is less than the particle size.

表 8 不同胶凝组成下试件的 Ca/Si 比和 Al_2O_3 含量

Table 8 Content of Ca/Si ratio and Al_2O_3 of specimens under different cementitious materials

Sample No.	Mass fraction w/%			Molar ratio of Ca/Si
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	
66% Cement+17% FA+17% S	50.18	28.59	11.03	1.76
66% Cement+17% MK+17% S	49.50	28.43	13.23	1.74
62.5% Cement+12.5% MK+12.5% FA+12.5% S	45.89	30.66	14.33	1.50
50% Cement+25% FA+25% S	43.49	31.92	13.83	1.36
66% Cement+17% MK+17% FA	43.18	32.38	16.14	1.33
50% Cement+25% MK+25% FA	33.20	37.50	21.35	0.89

Note: Content of each chemical composition in the table=the quality of chemical composition/the total quality of cementitious materials.

胶凝材料中 Ca/Si 比以及铝相含量最低, 导致矿粉对碱性离子的固化能力较弱, ASR 产物转化率较低, 试件的宏观膨胀量最大。

3 结论

1) 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 ASR-P1 晶包峰强度最低, 随着侵蚀龄期的增大, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组的 ASR-P1 晶包峰的强度逐渐变弱。25%偏高岭土和 25%粉煤灰复掺组火山灰反应更彻底, 高含量的 Al_2O_3 使较多 ASR-P1 产物转化成无害的沸石类

矿物。

2) Na-shlykovite 含量与其辅助性胶凝材料中活性 SiO_2 、 Al_2O_3 含量成反比。各胶凝组成体系中, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组水化后孔溶液中的 Na^+ 浓度最低, 生成的 Na-shlykovite 含量最低为 6.03%。将 25%偏高岭土和 25%粉煤灰复掺可以提高 C-S-H 的碱吸附能力, 降低孔溶液 pH 的同时减缓活性二氧化硅的溶解, 水化形成生成的二次 C-S-H 凝胶限制了碱金属和水分通过致密的黏贴膜和界面过渡区, 有效降低了产物中 Na-shlykovite 的含量。

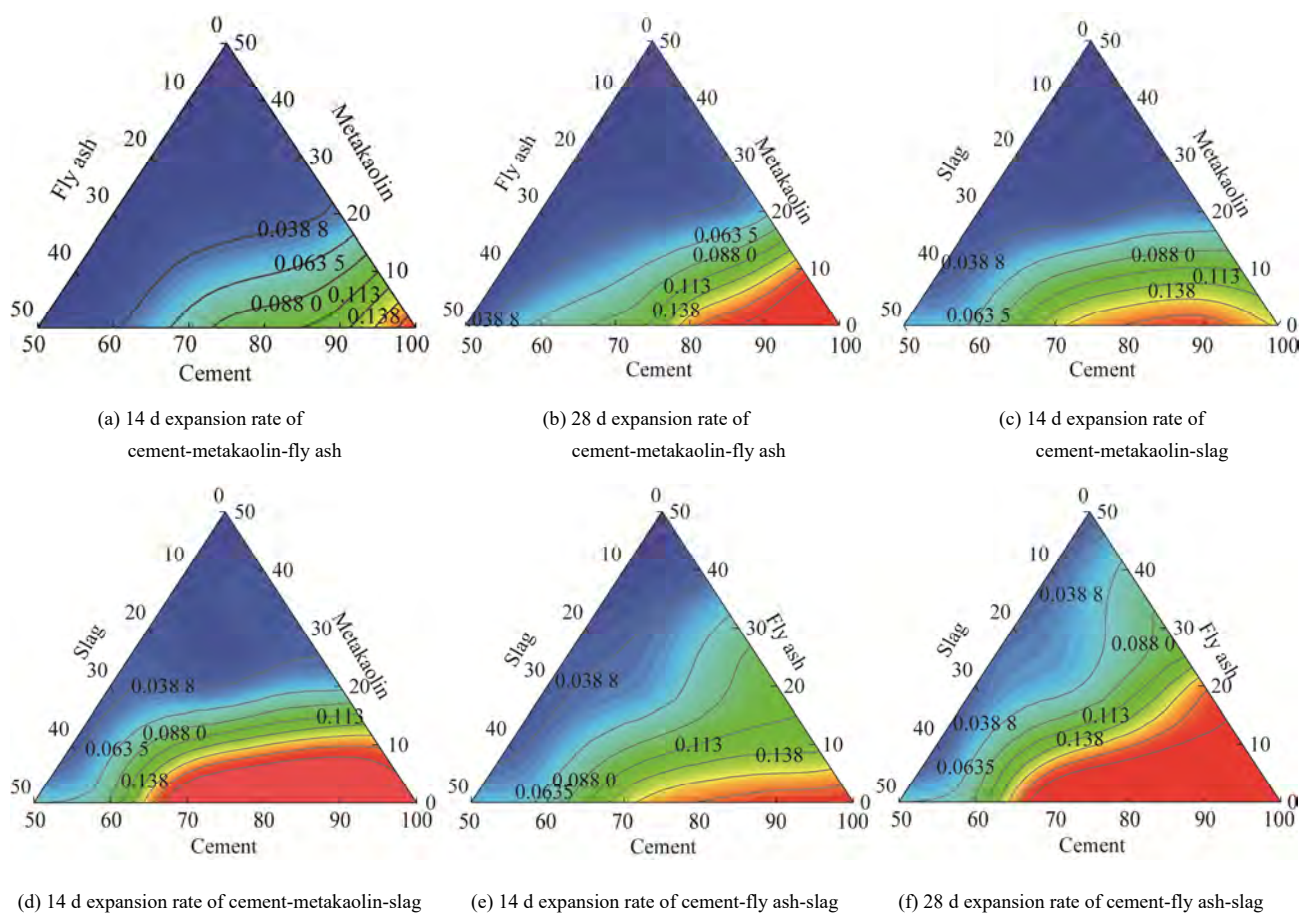


图 8 不同胶凝材料组成下试件的 ASR 膨胀率三角形等值线

Fig. 8 ASR expansion rate triangle contour map of specimens under different cementitious materials

3) 各胶凝材料组成中, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组无害孔数量最高, 达到 70.47%, 多害孔数量达到最低的 9.72%。相较于矿粉, 偏高岭土和粉煤灰的碱固化能力更强, 水化生成的 C-S-H 凝胶可以显著细化孔结构, 抑制水进入混凝土引发的 ASR 膨胀。

4) 各胶凝材料组成中, 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰抑制 ASR 膨胀效果最好, 可将试件 14 d 的 ASR 膨胀率降低至 0.015%。50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组水化产物 Ca/Si 比最低, 生成有害 ASR 产物最少。同时 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰组较高的 Al_2O_3 含量使较多的 ASR 产物转化为非膨胀性沸石, 对 ASR 膨胀抑制效果显著优于其他复掺组。建议采用 50%水泥+25%偏高岭土和 25%粉煤灰胶凝组成, 不仅能显著降低海水海砂混凝土膨胀率, 抑制 ASR 产物生成, 并且能够显著细化海水海砂混凝土孔结构, 提高海水海砂混凝土耐久性, 有利于海水海砂混凝土在海岛建设中的应用与推广。

参考文献:

- [1] GUO M H, HU B, XING F, et al. Characterization of the mechanical properties of eco-friendly concrete made with untreated sea sand and seawater based on statistical analysis[J]. Constr Build Mater, 2020, 234: 117339.
- [2] LIMEIRA J, ETXEBERRIA M, AGULLÓ L, et al. Mechanical and durability properties of concrete made with dredged marine sand[J]. Constr Build Mater, 2011, 25(11): 4165–4174.
- [3] 卢予奇, 赵羽习. 海砂颗粒形态评价与海拌混凝土性能研究[J]. 海洋工程, 2020, 38(6): 124–130.
- [4] LU Yuqi Q, ZHAO Yu Xi. Ocean Eng (in Chinese), 2020, 38(6): 124–130.
- [5] HASDEMIR S, TUĞRUL A, YILMAZ M. The effect of natural sand composition on concrete strength[J]. Constr Build Mater, 2016, 112: 940–948.
- [6] 陈宗平, 王心月, 陈宇良, 等. 海砂海水混凝土力学性能试验研究[J]. 混凝土, 2020(11): 1–7.
- [7] CHEN Zongping, WANG Xinyue, CHEN Yuliang, et al. Concrete (in Chinese), 2020(11): 1–7.
- [8] 莫祥银, 许仲梓, 唐明述. 国内外混凝土碱集料反应研究综述[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 128–132.
- [9] MO Xigyanin, XU Zhongzi, TANG Mingshu. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2002, 20(1): 128–132.
- [10] 康小鹏, 卢都友, 许仲梓. 高性能混凝土构件中碱硅酸反应与延迟性钙矾石形成共存破坏[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1091–1097.
- [11] KANG Xiaopeng, LU Duyou, XU Zhongzi. J Chin Ceram Soc, 2016,

- 44(8): 1091–1097.
- [8] SHI Z G, SHI C J, ZHAO R, et al. Comparison of alkali-silica reactions in alkali-activated slag and Portland cement mortars[J]. *Mater Struct*, 2015, 48(3): 743–751.
- [9] RAJABIPOUR F, GIANNINI E, DUNANT C, et al. Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 130–146.
- [10] SHI Z G, LOTHENBACH B. The role of calcium on the formation of alkali-silica reaction products[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 126: 105898.
- [11] 潘坚文, 蔡小莹, 张楚汉. 混凝土碱骨料反应力学性质劣化机理研究[J]. *水利学报*, 2014, 45(增刊 1): 38–42.
PAN Jian Wen, CAI Xiao Ying, ZHANG Chu Han. *J Hydraul Eng*(in Chinese), 2014, 45(S1): 38–42.
- [12] LI S, GUO S C, YAO Y M, et al. The effects of aging in seawater and SWSSC and strain rate on the tensile performance of GFRP/BFRP composites: a critical review[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 282: 122534.
- [13] WANG D, GONG Q, YUAN Q, et al. Review of the Properties of Fiber-Reinforced Polymer-Reinforced Seawater-Sea Sand Concrete [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2021, 33(10): 0003894.
- [14] HOMAYOONMEHR R, RAMEZANIANPOUR A A, MIRDARSOLTANY M. Influence of metakaolin on fresh properties, mechanical properties and corrosion resistance of concrete and its sustainability issues: a review[J]. *J Build Eng*, 2021, 44: 103011.
- [15] HONG S Y, GLASSER F P. Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels[J]. *Cem Concr Res*, 2002, 32(7): 1101–1111.
- [16] SAHA A K, KHAN M N N, SARKER P K, et al. The ASR mechanism of reactive aggregates in concrete and its mitigation by fly ash: a critical review[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 171: 743–758.
- [17] CHEN W, BROUWERS H J H. A method for predicting the alkali concentrations in pore solution of hydrated slag cement paste[J]. *J Mater Sci*, 2011, 46(10): 3622–3631.
- [18] SHI C J, WANG D H, WU L M, et al. The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement-silica fume-slag binder[J]. *Cem Concr Compos*, 2015, 61: 44–52.
- [19] 史才军, 王德辉, 安晓鹏, 等. 基于多种性能要求的混凝土组成设计方法[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 230–238.
SHI Caijun, WANG Dehui, AN Xiaopeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 230–238.
- [20] 替代海水制备的标准规程: ASTM D6257-98[S].
- [21] 中华人民共和国教育部. 离子色谱分析方法通则: JY/T 0575—2020[S]. 北京: 2020.
- [22] RÄSÄNEN V, PENTTALA V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension[J]. *Cem Concr Res*, 2004, 34(5): 813–820.
- [23] ASTM C1260-Standard test method for potential alkali reactivity of aggregates (mortar-bar method). 2012.
- [24] YI L, MAO Z Y, DENG M, et al. Rapid test method for evaluating inhibiting effectiveness of supplementary cementitious materials on alkali-silica reaction expansion of concrete[J]. *Materials*, 2022, 15(9): 3202.
- [25] 邢锋, 刘伟, 陆晗, 等. 偏高岭土抑制 ASR 效果试验研究[J]. *混凝土*, 2004(4): 45–47.
XING Feng, LIU Wei, LU Han, et al. *Concrete* (in Chinese), 2004(4): 45–47.
- [26] MOSER R D, JAYAPALAN A R, GARAS V Y, et al. Assessment of binary and ternary blends of metakaolin and Class C fly ash for alkali-silica reaction mitigation in concrete[J]. *Cem Concr Res*, 2010, 40(12): 1664–1672.
- [27] SHI Z G, MA B, LOTHENBACH B. Effect of Al on the formation and structure of alkali-silica reaction products [J]. *Cem Concr Res*, 2021, 140: 106311.
- [28] LEEMANN A, BERNARD L, ALAHRACHE S, et al. ASR prevention—effect of aluminum and lithium ions on the reaction products[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 76: 192–201.
- [29] SZELES T, WRIGHT J, RAJABIPOUR F, et al. Mitigation of alkali-silica reaction by hydrated alumina[J]. *Transp Res Rec*, 2017, 2629(1): 15–23.
- [30] FIGUEIRA R B, SOUSA R, COELHO L, et al. Alkali-silica reaction in concrete: mechanisms, mitigation and test methods[J]. *Constr Build Mater*, 2019, 222: 903–931.
- [31] TAHWIA AHMED M, ELGENDY GAMAL M, MOHAMED A. Durability and microstructure of eco-efficient ultra-high-performance concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 303: 124491.
- [32] 吴中伟, 廉慧珍. 高性能混凝土[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1999.
- [33] MANSOUR A M, AL BIAJAWI M I. The effect of the addition of metakaolin on the fresh and hardened properties of blended cement products: a review[J]. *Mater Today Proc*, 2022, 66: 2811–2817.
- [34] LI J Q, WU Z M, SHI C J, et al. Durability of ultra-high performance concrete—A review[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 255: 119296.
- [35] ZHOU J, ZHENG K R, LIU Z Q, et al. Chemical effect of nano-alumina on early-age hydration of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 116: 159–167.
- [36] KRÜGER M E, HEISIG A, HILBIG H, et al. Effect of aluminum on the structure of synthetic alkali-silica gels[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 166: 107088.
- [37] BERNARD E, YAN Y R, LOTHENBACH B. Effective cation exchange capacity of calcium silicate hydrates (C-S-H)[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106393.
- [38] KALINA R D, AL-SHMAISANI S, SERAJ S, et al. Role of alkalis in natural pozzolans on alkali-silica reaction[J]. *ACI Mater J*, 2021, 118(3): 83–89.
- [39] KOMARNERI S, ROY D M, ROY R. Al-substituted tobermorite: shows cation exchange[J]. *Cem Concr Res*, 1982, 12(6): 773–780.
- [40] SHI Z G, GENG G Q, LEEMANN A, et al. Synthesis, characterization, and water uptake property of alkali-silica reaction products[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 121: 58–71.
- [41] 中华人民共和国水利部. 水工混凝土试验规程: SL/T 352—2020[S]. 北京: 中国水利水电出版社, 2020.
- [42] GUO S C, DAI Q L, SUN X, et al. Reduced alkali-silica reaction damage in recycled glass mortar samples with supplementary cementitious materials[J]. *J Clean Prod*, 2018, 172: 3621–3633.
- [43] YUAN G H, CAO Y C, SCHULZ H M, et al. A review of feldspar alteration and its geological significance in sedimentary basins: from shallow aquifers to deep hydrocarbon reservoirs[J]. *Earth Sci Rev*, 2019, 191: 114–140.
- [44] BAGHERI M, LOTHENBACH B, SHAKOORIOSKOOIE M, et al. Effect of different ions on dissolution rates of silica and feldspars at high pH[J]. *Cem Concr Res*, 2022, 152: 106644.