

# Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя

(Обзор)



**Розенталь Николай Константинович,**

доктор технических наук,  
заведующий сектором коррозии бетона,  
НИИЖБ (Москва)

**Розенталь А. Н.,  
Любарская Г. В.**

Бетон является самым распространённым строительным материалом. В зависимости от состава и структуры пор бетон может обладать широким спектром свойств. Одно из важнейших свойств — способность его противостоять различным физическим и химическим воздействиям. Эта особенность позволяет создавать строительные конструкции, обладающие большой долговечностью. Тем не менее, в некоторых условиях эксплуатации бетон может преждевременно разрушаться. Исследование этих условий и процессов, происходящих в бетонах, является важной научно-технической задачей. Одна из форм повреждения — расширение бетона с образованием трещин — может быть вызвана внутренними процессами. К таким процессам относятся:

- взаимодействие щелочей цемента и химических добавок с карбонатом магния из состава доломита и доломитизированного известняка с образованием нерастворимого гидроксида магния и растворимых щелочей, которые вновь вступают во взаимодействие с доломитом;
- взаимодействие примеси гипса в заполнителе с алюминатами цементного камня с образованием этtringита  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , имеющего объём больший, чем объём исходных твёрдых продуктов; данный процесс опасен в случае, если он развивается в порах затвердевшего бетона;
- процессы перекристаллизации  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в этtringит  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , так называемое позднее образование этtringита;
- образование таумасита  $\text{CaSiO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{CaCO}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$  и другие процессы.

Названные процессы относят к процессам внутренней коррозии — взаимодействию компонентов бетона без обменных реакций с внешней средой.

Наиболее распространённым процессом внутренней коррозии является взаимодействие щелочей цемента и химических добавок с диоксидом кремния из состава заполнителей (реакции щелочей с кремнезёмом — РЩК). Данная статья посвящена коррозии бетона вследствие РЩК.

## Случаи коррозии, вызванной РЩК

Названный вид коррозии впервые описан в 1940 г. в США Т. Стентоном [1] по результатам исследования причин повреждения плотины в Калифорнии. Затем процессы коррозии бетона от РЩК описывались в 1947 г. Боггом [2] и в 1952 г. Кюлем [3]. Отмечены случаи разрушения вследствие РЩК конструкций из бетона в Великобритании, США, Японии, Канаде, Дании, Ирландии, Новой Зеландии, Южной Африке и в других странах. В 1968 г. в Любеке (Германия) установлено растрескивание конструкций моста. FIB (Federation Internationale du Beton) проанализировал около 100 случаев повреждения конструкций из бетона, связанных с РЩК, через 6-10 и 20-30 лет после начала эксплуатации, в том числе в гидротехнических сооружениях, дорожных и аэродромных покрытиях, мостах, тоннелях, шпалах, фундаментах и в других конструкциях. В работе [4] приведены результаты обследования Федеральным ведом-

ством по гидротехническим сооружениям в г. Карлсруе (Германия) шлюзов, плотин, мостов, находившихся в эксплуатации в течение 30-50 лет, имевших повреждения вследствие РЩК. В 77% случаев повреждение бетона было связано с наличием в бетоне гравия, в том числе в 17% случаях в заполнителе были обнаружены реакционноспособные породы: риолиты, грауваки, сланцы, в 9% риолиты, граниты, метаморфические породы, в 6% — грауваки.

В работе [5] сообщается о 38 случаях повреждения аэродромных покрытий от РЩК, вызванного воздействием щёлочесодержащих противогололёдных реагентов в аэропортах, принадлежащих США, о 22 случаях повреждений водопроводных сооружений.

В нашей стране исследование этого вида коррозии впервые выполнили В. М. Москвин и Г. С. Рояк. В книге [6] подведены итоги исследований, выполненных в СССР по состоянию на 1962 г. В последующем этот вопрос рассматривался в ряде других отечественных и зарубежных работ по проблеме долговечности бетона и железобетона [7, 8, 9, 10 и др.]. Вопросу коррозии бетона, вызванному РЩК,

посвящена докторская диссертация Г.С. Рояка [11]. Большой объём исследований выполнен РИЛЕМ (Международный союз лабораторий и специалистов в области испытаний строительных материалов, систем и конструкций). За прошедшие годы в мире опубликованы многие сотни работ по названному вопросу. Установлены основные закономерности процессов взаимодействия щелочей цемента и добавок с реакционноспособными заполнителями, разработаны методы испытаний заполнителей, включённые в ГОСТ 8269.0-97, определён перечень реакционноспособных пород и дана оценка сырьевой базы. В настоящее время продолжается разработка методов защиты бетона от коррозии, вызываемой реакцией щелочей с кремнезёмом заполнителей. В рамках РИЛЕМ в течение более 10 лет разрабатываются методы определения реакционной способности заполнителей и способы предотвращения коррозии от РЩК.

К реакционноспособным относятся минералы, содержащие аморфный и скрыто-кристаллический кремнезём (опал, халцедон, тридимит, кристобалит, цеолиты, иллит, содержащие некристаллизованное вулканическое стекло). К горным породам, содержащим реакционноспособные со щелочами минералы, относятся: базальты, андезиты, кремни, песчаники, кварциты и другие. В последние годы в работах РИЛЕМ обращено внимание на возможность РЩК при использовании ранее считавшихся безопасными карбонатных пород. В известняках обнаруживаются примеси кремнезёма, распределённые по всей массе или в виде отдельных включений, в том числе в реакционноспособных формах. Например, в работе [12] исследовали повреждение бетона двух взлётно-посадочных полос, вызванное взаимодействием щелочей с карбонатами.

В настоящее время в технологии бетона вместо термина «кремнезём» нередко применяется термин «диоксид кремния» (далее ДК).

В РФ проблема коррозии бетона от РЩК возникла в ряде городов, где при строительстве жилых домов использовались заполнители, содержащие включения реакционноспособного ДК, и цементы с высоким содержанием щелочей. Известно повреждение фундаментных конструкций, плит безрулонной кровли, тротуарных плит, железобетонных шпал, резервуаров.

Известен случай повреждения бетона от РЩК в Самаре. В Татарстане большой объём используемых заполнителей представлен песчано-гравийной смесью, добываемой на реках Кама и Вятка, содержащей аморфный кремнезём [13]. Содержание растворимого ДК в этих заполнителях достигает 112-254 ммоль/л, что значительно превышает регламентируемое ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 8736-93 количество растворимого в щелочах ДК 50 ммоль/л. В заполнителях имеются кремни, кварциты, известняки, песчаники, сланцы.

НИИЖБом выполнены исследования заполнителей основных поставщиков, обеспечивающих материалами московские предприятия. Выявлены карьеры, заполнители из которых содержат растворимый в щелочах ДК в количестве более 50 ммоль/л. Многие из заполнителей исследованы методом измерения деформаций образцов по ГОСТ 8269.0.

Несмотря на проведенные в последние годы обширные исследования, остаётся немало нерешённых проблем, связанных с указанным видом коррозии бетона. Сравнительно небольшое число случаев коррозии от РЩК в отечественной строительной практике обусловлено тем, что внешне её проявления нередко мало отличаются от повреждений бетона при циклическом замораживании и оттаивании, при воздействии сульфатов, других солей. Происходит растрескивание и последующее разрушение бетона. Для достоверной идентификации коррозии, вызванной РЩК в конструкциях из бетона, необходимы специальные методы анализа.

## Реакционноспособный диоксид кремния в заполнителях

При оценке возможности коррозии вследствие РЩК говорят о потенциально реакционноспособном (ПРС) диоксиде кремния. Потенциально реакционноспособным является диоксид кремния в аморфной, скрытокристаллической форме и с деформированной кристаллической решёткой. Подобными свойствами могут обладать:

- изверженные, осадочные и метаморфические минералы: опал, тридимит, кристобалит, халцедон, криптокристаллический и микрокристаллический кварц, кварц с деформированной кристаллической решёткой;
- песчаники с опаловым, опало-халцедоновым и халцедоно-кварцевым связующим, породы с прослойками опала, халцедона и смеси этих минералов, кремнистые сланцы;
- известняки, доломитизированные известняки и доломиты окремнелые;
- кремни, кремнистые сланцы, кварциты, яшмы;
- витрофировые вулканические породы и минералы: риолиты, дациты, обсидианы, перлиты, липариты, кварцевые витрофиры, андезито-дациты, андезиты, их аналоги и туфы этих пород;
- алевролиты туфогенные;
- кремнистые, глинисто-сланцевые сланцы, филлиты и аргиллиты;
- метаморфические породы: гнейсы, сланцы с кварцевой слюдой;
- вулканические породы: гранодиориты, некоторые граниты и базальты [6, 14, 15, 16].

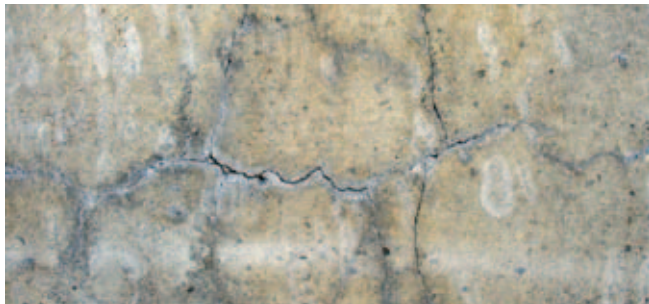
В работе Золотых Е.Б. [17] приведен перечень горных пород и минералов, включённый в рекомендации [15] в виде следующей таблицы.

Таблица 1. Горные породы, которые могут содержать минералы, способные реагировать со щелочами [15].

Горные породы	Минералы, способные реагировать со щелочами
<b>Изверженные (эффузивные)</b>	
Граниты Гранодиориты	Кварц с деформированной решёткой волнистого погасания, полевшпатовые выветрелые минералы, открытые контакты зёрен
Риолиты Дациты Андезиты Трахаандезиты Базальты Обсидианы Вулканические: туфы, шлаки Ретиниты Кварцевый порфир Перлиты	Силикатные стёкла или базальтовые стёкла в разной степени девитрифицированные, тридимит, кристобалит, опал
<b>Метаморфические</b>	
Гнейсы Слюдослоистые	Кварц волнистого погасания, вторичный микрокварц, открытые контакты зёрен, полевшпатовые и слюдяные минералы
Кварциты Роговые обманки	Кварц, сцементированный кварцевым или опаловым цементом, вторичный микрокварц. Филлосиликаты. Кварц волнистого погасания или микротрещиноватый кварц
<b>Осадочные</b>	
Песчаники Кварциты Грауваки Кварцевые сланцы Силициты	Кремнезёмистый цемент, плохо закристаллизованный. Филлитовые минералы. Микрокристаллический опал.
<b>Силиксы</b>	
Известняки Доломитизированные Известняки Доломиты	Кремнезём типа опала в микрозёрнах или диффузно в решётке, соединённой или нет с осадочными соединениями серы и филлитами

В стандарте ГОСТ 8269.0-97 указаны основные породы и минералы, содержащие кремнезём и способные реагировать со щелочами цемента в бетоне. Растворимость аморфных форм кремнезёма (7-15) · 10<sup>-3</sup>%. Основные минералы и породы, содержащие ПРС кремнезём:

Кварц — безводная полнокристаллическая форма кремнезёма. Кварц выветрелый деформированный встречается в кварце-



вых витрофирах, кварцитах, песчаниках, вулканических и метаморфических кислых породах. Имеет плотность около  $2655 \text{ кг/м}^3$ . Растворимость кварца в воде по разным данным — до  $0,0006\%$ , в порошке с размером частиц  $3 \text{ нм}$  при температуре  $25-30 \text{ }^\circ\text{C}$  — около  $0,093\%$  [18].

Опал — аморфный полигидрат диоксида кремния с общей формулой  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Содержит воды  $3-13\%$ , иногда до  $30\%$ , чаще  $4-9\%$ . При старении может терять воду и превращаться в халцедон со скрытокристаллической волокнистой структурой. Может содержать примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ . Растворяется в щелочах. Присутствует в базальтах и других лавах, в известняках, роговиках, опаловидных сланцах. Исследуя микроморфологию Diamond, [19] показал, что опал представлен сферическими образованиями, размер которых около  $150 \text{ нм}$ . В работе [20] приведен следующий состав опала, %:  $\text{SiO}$  —  $92,6$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $2,7$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  —  $0,1$ ;  $\text{CaO}$  —  $0,16$ ;  $\text{MgO}$  —  $0,01$ ;  $\text{K}_2\text{O}$  —  $0,12$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $0,10$ ; п. п. —  $3,3$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  —  $3-5\%$ .

Халцедон — минерал со скрытокристаллической волокнистой структурой, содержит  $1-1,5\%$  воды, плотность  $2570-2640 \text{ кг/м}^3$ . Может содержать примеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Встречается в кремнях, известняках, доломитах, песчаниках с опалохалцедоновым и халцедоно-кварцевым цементом, в яшмах и роговиках.

Тридимит — редкий кристаллический минерал, встречается в пустотах молодых эффузивных пород, в туфах. Плотность  $2282-2326 \text{ кг/м}^3$ . Растворим в насыщенном растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Кристобалит — минерал мелкокристаллический, встречается в магматических породах — андезитах, риолитах, трахитах. Плотность  $2200-2320 \text{ кг/м}^3$ .

Вулканическое стекло — нераскристаллизованный продукт быстро остывшей лавы, состоит из агрегатов структурных элементов размерами  $10^{-2}-10^{-3} \text{ мм}$ . Обсидиан, перлит, пемза и некоторые другие породы почти целиком состоят из вулканического стекла. Обсидиан содержит менее  $1\%$  связанной воды, перлит — до  $3-5\%$ .

Кремни — обширный и сложный петротип, состав от халцедоновых до кварцевых, прочность высокая, пористость практически отсутствует.

Базальт — содержит вкрапления плагиоклаза, оливина и пироксена. Базальт в основной своей массе не раскристаллизован, имеет строение от тонкозернистого до стекловатого, плотность  $2750-3100 \text{ кг/м}^3$ .

Согласно результатам исследований [21], в растворе  $3 \text{ н NaOH}$  опал более растворим, чем кристобалит, который в свою очередь более растворим, чем тридимит.

В естественных условиях испарение раствора кремнезёма приводит к образованию насыщенных и перенасыщенных растворов с образованием монокремнёвой кислоты, её полимеризацией с образованием коллоидного раствора и геля.

Большинство указанных минералов (кроме кварца) находится в термодинамически неустойчивом состоянии. Растворимость аморфного кремнезёма при комнатной температуре  $0,01-0,015\%$  и быстро увеличивается при повышении pH. При  $\text{pH}=10,6$  растворимость аморфного кремнезёма составляет  $0,112\%$ . Растворение происходит с одновременной гидратацией и деполимеризацией. В присутствии хлорида натрия и карбонатов растворение кремнезёма ускоряется. Кислые соли замедляют растворение. С повы-

шением плотности кремнезёма скорость растворения его сильно замедляется. Присутствие алюминия понижает растворимость кремнезёма. В свою очередь присутствие кремнезёма замедляет растворение глинозёма. Предполагается, что растворению препятствует образование малорастворимого силиката алюминия на поверхности частиц. При температуре немного ниже  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  растворимость аморфного кремнезёма приближается к нулю [18].

В работе В. М. Москвина и Г. С. Рояка [22] максимальное расширение бетона наблюдалось при введении в заполнитель  $5\%$  опала растворимостью  $704 \text{ ммоль/л}$  или  $20\%$  халцедона растворимостью  $607 \text{ ммоль/л}$ . Отмечено, что с увеличением количества ПРС заполнителя деформации увеличиваются и с достижением максимума уменьшаются. При введении в цемент  $15\%$  реакционно-способного кремнезёма, размолотого до дисперсности цемента, деформации расширения уменьшаются. Авторами предложено эмпирическое выражение для оценки уменьшения расширения бетона у в зависимости от уменьшения щёлочности х минеральной добавкой в щелочном растворе в присутствии извести:

$$y=32,77+0,287x-0,000353x^2$$

Лучшие результаты получены при введении Брянского трепела.

В числе указанных ПРС заполнителей указаны кремни. Содержание их в заполнителях из месторождений флювиогляциального происхождения достаточно велико. Так, по данным Н. С. Левковой, в заполнителях различных месторождений обнаружено следующее количество кремней:

- Мансуровское месторождение —  $29\%$ ,
- Неверовское месторождение —  $25\%$ ,
- Орешкинское месторождение —  $21,6\%$ .

В НИИЖБ определяли содержание растворимого диоксида кремния в заполнителях из различных месторождений Северо-Запада РФ. По этим данным в заполнителях, добытых из флювиогляциальных отложений в указанном регионе, содержание растворимого в щелочах диоксида кремния составляет от  $40$  до  $680 \text{ ммоль/л}$ .

По данным М. И. Лопатникова и Н. С. Левковой, официально учитываемая сырьевая база производства щебня и песка насчитывает  $195$  месторождений, из них эксплуатируются  $128$  месторождений.

Золотых Е. Б. [17] указывает, что на территории России находится  $105$  месторождений изверженных (эффузивных) пород,  $199$  месторождений метаморфических пород и  $82$  песчано-гравийного месторождения, которые учитывались Государственным балансом СССР.

В Германии [5] в  $77\%$  случаев коррозию от РЩК вызывали щебни смешанного состава, содержащие риолиты, грауваки, сланцы, граниты, известняки с примесью кремнезёма, метаморфические породы и другие компоненты с плохо закристаллизованным кварцем.

## Современные представления о процессе коррозии бетона, вызванном РЩК

Г. С. Рояк выполнил обширные исследования процессов коррозии бетона, вызванной взаимодействием щелочей с кремнезёмом заполнителя. В работе [24] на основании экспериментов с  $10$  различными цементами он показал следующее:

- в бетоне на цементах с содержанием щелочей  $0,89-1,02\%$  деформации образцов увеличиваются (до  $0,25\%$ ) с увеличением содержания щелочей. В бетонах на цементах с содержанием щелочей  $0,31-0,61\%$  деформации образцов не более  $0,1\%$ , при этом не наблюдается прямой зависимости деформаций бетона от содержания щелочей в этом диапазоне;
- деформации бетона на высокощелочном цементе ( $0,89\% \text{ R}_2\text{O}$ ) почти линейно возрастают с увеличением содержания опала в бетоне в ряду  $2, 4, 6, 8\%$ ;
- деформации возрастали при увеличении дисперсности частиц опала в ряду  $2,5-5, 0,3-2,5, 0,15-0,2 \text{ мм}$ ;
- в диапазоне  $V/\text{Ц}$  от  $0,5$  до  $0,35$  деформации бетона уменьшались с уменьшением величины  $V/\text{Ц}$ ;
- при хранении образцов в течение  $9$  месяцев в воде деформации бетона на высокощелочных цементах не превышали  $0,05\%$ .

В работе объяснения этому не дано. Можно предполагать, что деформации не развиваются вследствие выноса щелочей из бетона или изменения вязкости геля. Эти предположения требуют специальной проверки. Бетон, хранившийся на воздухе, претерпел усадочные деформации от 0,17 до 0,28%;

- введение добавок оказало влияние на величину деформаций. После 9 месяцев испытаний наибольшие деформации (около 0,3%) наблюдались у бетона с добавкой 1,5%  $\text{CaCl}_2$ , несколько меньше (0,25%) — с 6% трепела, далее (0,15%) с 0,1% абьетата натрия и меньше всего (0,1%) с 0,1% ГКЖ-94; в другой части работы указано, что при увеличении количества трепела с 3 до 6, 9, 12 и 15% деформации систематически снижались;

- бетоны, подвергшиеся автоклавной обработке, и бетоны на глинозёмистом цементе не показали расширения. Это косвенно свидетельствует о том, что уменьшение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне уменьшает опасность внутренней коррозии бетона.

Автор указывает, что нельзя согласиться с рекомендациями использовать цементы с содержанием щелочей 0,6-0,8%, если в составе заполнителя имеется реакционноспособный кремнезём.

Из результатов, полученных в этой работе, следует, что требуется дополнительно исследование роли хлоридов, минеральных и воздухововлекающих добавок.

В цитируемой работе отмечено также, что в отсутствие реакционноспособного заполнителя бетон на цементе с высоким содержанием щелочей имел удовлетворительную морозостойкость, тогда как при введении 8% опала морозостойкость снижалась и при введении 10% опала уменьшалась сульфатостойкость бетона. Снижение морозостойкости и сульфатостойкости можно объяснить увеличением проницаемости бетона при развитии внутренней коррозии бетона. Зависимость проницаемости бетона от трещинообразования при РЩК показана в работе [60]. Взаимосвязь РЩК и морозостойкости бетона исследовалась в немецких работах последних лет.

В работе [25] сказано, что само по себе образование геля ещё не вызывает разрушения. Оно происходит, если в геле имеются щёлочи, которые создают условия для возникновения осмотического давления. Процесс развивается медленно и вызывает разрушение бетона через месяцы или годы после изготовления бетона. Установлено [26], что активную роль в процессе играют ионы кальция, которые в объёме геля силикатов натрия и калия образуют силикаты кальция и увеличивают вязкость геля. При высокой вязкости затрудняется отток геля через капилляры бетона от места образования, что в свою очередь, затрудняет релаксацию напряжений.

Вещества, которые уменьшают образование геля и /или снижают осмотическое давление, понижают опасность коррозии бетона, вызываемой взаимодействием диоксида кремния со щелочами цемента.

Согласно представлениям [27] механизм взаимодействия кремнезёма со щелочами состоит в проницании ионов  $\text{OH}^-$  в заполнитель и разрыве силоксановых связей ( $\text{Si-O-Si}$ ) в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  или реакции с концевыми кислотными силанольными группами (группы  $\text{Si-O-H}$  на поверхности кремния). Наличие отрицательного заряда предопределяет электрический баланс с положительно заряженными ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Образуется гель силиката натрия и калия. Гель поглощает воду, расширяется, заполняет поры и трещины, создаёт гидравлическое давление и образование трещин в прилежащем бетоне. Кроме того, негативное влияние имеют образующиеся при переменном увлажнении и высушивании бетона усадочные трещины. Такие трещины при увлажнении бетона также заполняются гелем.

По современным представлениям, процесс протекает в несколько стадий. Происходит разрыв кислородных связей, образуется гель  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Образовавшийся гель реагирует со щелочами и образует силикат щелочного металла. Далее в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется силикат кальция, при этом щёлочь освобождается и может участвовать в процессе вновь. Конечным продуктом является гидросиликат кальция  $\text{C-S-H}$ . В действительности указанные процессы протекают одновременно, хотя на микроуровне

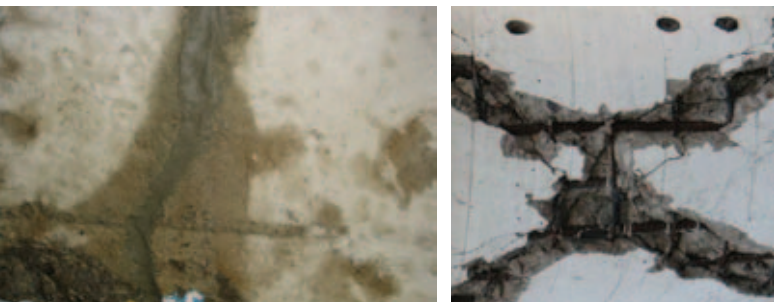


могут быть пространственно разделены. В образующемся в бетоне геле имеются все перечисленные компоненты.

Скорость процесса коррозии бетона вследствие РЩК зависит от ряда факторов, в том числе от:

- вида и структуры (аморфная, скрытокристаллическая, кристаллическая) минералов и горных пород, их пористости, количества, размера частиц заполнителя — всё это предопределяет его реакционную способность. Чем лучше выражено кристаллическое строение минерала, тем с меньшей скоростью растворяется диоксид кремния. В принципе совершенно нерастворимых минералов не существует, однако хорошо закристаллизованный кварц растворяется столь медленно, что практического значения этот процесс не имеет. С наибольшей скоростью растворяется аморфный диоксид кремния (опал), с меньшей скоростью растворяются минералы криптомикроструктурного строения. Если опал может вызвать повреждение бетона через 1-2 года после изготовления бетона, то минералы криптомикроструктурного строения могут вызвать растрескивание через 15-20 лет эксплуатации;
- вещественного и минералогического состава цемента, вида и количества химических добавок — общего содержания щелочей и количества растворимых щелочей в бетоне. С повышением рН скорость процесса увеличивается. Содержание щелочей в жидкой фазе бетона зависит от количества растворимых щелочей и содержания влаги в бетоне;
- температуры и влажности бетона.

С учётом низкой растворимости и малой концентрации в растворе кремнекислородных ионов и высокой растворимости и концентрации ионов натрия и калия можно полагать, что процесс растворения ПРС кремнезёма заполнителя ограничен скоростью диффузии кремнекислородных ионов. Это означает, что образующаяся на поверхности зерна оболочка из силикатного геля нарастает преимущественно со стороны зерна и в меньшей степени со стороны жидкой фазы бетона. При этом ионы натрия и калия проникают через оболочку, которая оказывает определённое сопротивление диффузии этих ионов. Очевидно, чем меньше проницаемость этой оболочки, тем медленнее развивается процесс коррозии. Рассматривая процесс коррозии таким образом, необходимо учитывать, что присутствие других ионов может существенно изменять свойства силикатного геля.



Вопрос о механизме образования геля в трещинах мог бы быть темой специального физико-химического исследования. При этом нужно было бы учесть скорость диффузионного переноса ионов кремнекислоты, гидроксил-ионов, ионов щелочных металлов, кальция, воды, изменения состава и вязкости геля по длине трещины, оценить величину давления, возникающего в трещине. Имеются данные о коэффициентах диффузии ионов в разбавленных растворах:  $\text{OH}^-$  —  $5,273 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\text{Na}^+$  —  $1,334 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\text{K}^+$  —  $1,957 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  —  $0,792 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Из этого следует, что скорость проникания названных ионов уменьшается в последовательности:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ . Однако отсутствуют данные о диффузии кремнекислородных ионов.

## Источники щелочей в бетоне

Щёлочи в цементе. Щёлочи имеются в составе цементного клинкера. В процессе обжига сырьевой смеси в цементной печи при температуре 700–1200 °С щелочные алюмосиликаты, входящие в состав глин, разлагаются с выделением  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . При понижении температуры ниже 900 °С они частично конденсируются на обжигаемом материале. В клинкере щёлочи представлены преимущественно сульфатами натрия и калия [28]. Кроме того, щёлочи в различном количестве имеются в силикатах, алюминатах и алюмоферритах цементного камня, в основном в алюминатах кальция и белите. Щёлочи в цементе присутствуют в  $\text{C}_3\text{S}$  в виде  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$  и  $\text{NC}_{23}\text{S}_{12}$  и их твёрдых растворов, в  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$  в виде  $\text{KC}_8\text{A}_3$  и  $\text{NC}_8\text{A}_3$  и их твёрдых растворов. Около 60–80% щёлочей в цементном клинкере находятся в виде сульфатов, остальные связаны в минералах портландцементного клинкера. Сульфаты щелочных металлов при затворении бетона водой быстро переходят в жидкую фазу. Щёлочи из состава минералов цементного камня переходят в водный раствор постепенно, по мере гидратации минералов. Считается, что в жидкую фазу бетона переходит около 75% щелочей, имеющих в портландцементном клинкере. Г.С. Рояк [24] указывает, что через месяц в раствор переходит почти 90% щелочей. Указано также, что концентрация щелочей в жидкой фазе бетона в зависимости от содержания щелочей в цементе может достигать 50 г/л (0,8 моль/л по КОН) и увеличиваться по мере гидратации цемента и связывания воды. Процесс протекает в несколько стадий, включающих в том числе разрыв кремнекислородных связей, и заканчивается образованием силиката кальция. В присутствии гидроксида кальция содержание кремнекислоты в растворе становится весьма малым. Со ссылкой на Ю.С. Малинина, выполнившего рентгеноструктурные исследования, Г.С. Рояк указывает, что при избытке кремнезёма и концентрации в растворе щёлочи  $\text{K}_2\text{O}$  до 20 г/л и  $\text{Na}_2\text{O}$  до 95 г/л образуется низкоосновный гидросиликат кальция  $\text{CSH}(\text{I})$ . Образование тонкодисперсного гидросиликата способствует образованию полупроницаемой перегородки на зёрнах заполнителя. Освободившаяся щёлочь может вновь участвовать в процессе растворения кремнезёма. Часть щёлочи будет проникать через указанную перегородку, которая обуславливает диффузионное ограничение процесса.

В цементах отечественных заводов-изготовителей количество щелочей варьируется в основном в пределах 0,5–1,2%. В отдельных случаях содержание щелочей может достигать 2%. Последнее обусловлено качеством цементного сырья, а также способом

производства цемента, предусматривающим возврат в технологическую линию улавливаемой фильтрами цементной пыли, содержащей большое количество щелочей. При указанном содержании щелочей в цементе и расходе цемента 350–600 кг/м<sup>3</sup> количество щелочей, вносимое цементом в бетон, может достигать 7–12 кг на 1 м<sup>3</sup>.

Немецкие нормы DIN 1164 предусматривают выпуск низкощелочных цементов. Содержание щелочей  $\text{R}_2\text{O}$  в таких цементах следующее:

- портландцементы — до 0,6%,
- портландцементы CEM II/B-S с содержанием шлака 21–35% — до 0,7%,
- шлакопортландцементы CEM III/A с содержанием шлака 36–49% — до 0,95%.

СНиП 2.03.11-85 при использовании реакционноспособного заполнителя ограничивает содержание щелочей в портландцементе величиной 0,6%. В Германии [29] в дорожном строительстве содержание щелочей в цементе марки CEM 1 ограничено величиной 0,8%. Штарк и Вихт [30] считают, что в шлакопортландцементе с содержанием доменного шлака не менее 65% максимальное допустимое содержание щелочей составляет 2%, а в шлакопортландцементе с содержанием доменного шлака 50–60% — 1,1%. При содержании шлака менее 50% содержание щелочей должно быть не более 0,6%.

В высокопрочных бетонах ввиду повышенного содержания цемента количество щелочей может оказаться повышенным. В связи с этим в работе [31] такие бетоны рекомендуется готовить на неактивных заполнителях, применять низкощелочные цементы или заменять до 30% цемента доменным шлаком.

Щёлочи в шлаке и золе-уносе. Барлоу и Джексон [32] сообщают, что около 90% щелочей в шлаке и золе-уносе находится в стеклообразных фазах. Лишь при гидратации или реакции стеклообразных фаз как пуццолановых добавок возможен переход содержащихся в них щелочей в раствор. По их данным щёлочи из состава доменного шлака переходят в раствор частично. Называются значения 30–35% от общего их количества в шлаке. Однако Шефер и Менг [33] указывают, что оценить количество щелочей, переходящих в жидкую фазу бетона достаточно трудно, т.к. одновременно протекает процесс связывания щелочей.

Согласно ГОСТ 25818-91 в золах — уноса, применяемых для изготовления тяжёлого бетона, количество щелочей не должно превосходить 3% в кислых золах и 1,5% в основных золах в расчёте на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Кислые зола должны содержать не более 10%  $\text{CaO}$ , основные — не менее 10%  $\text{CaO}$ .

По данным ОАО «НИИЦемент», применяемые в Московской области зола Рязанской и Каширской ГРЭС имеют следующие характеристики (таблица 2).

Таблица 2. Характеристика золы Рязанской и Каширской ГРЭС

Характеристика	Зола Рязанской ГРЭС		Зола Каширской ГРЭС (кислая)
	основная	кислая	
Содержание щелочей, %			
$\text{Na}_2\text{O}$	0,73	0,84	0,46
$\text{K}_2\text{O}$	0,58	1,16	2,22
Содержание $\text{CaO}$ , %	26,03	5,48	3,90
Содержание $\text{SiO}_2$ , %	36,10	53,46	51,83
Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	3520	3370	5930

В кислых золах количество свободного  $\text{CaO}$  не нормируется, в основных — не более 5%.

Выделение щелочей заполнителями. В работе [34] изучали выделение щелочей из гранита, гнейса и полевого шпата. Щёлочи экстрагировали дистиллированной водой и пересыщенным раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Щёлочи выделялись с большей скоростью и в большем количестве при повышенной температуре в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Наибольшее количество щелочей выделялось из гнейса.

Щёлочи химических добавок. Многие химические добавки содержат в своём составе натрий и калий. Особенно большое количество щелочей вводится в бетон с добавками-электролитами (хлориды, сульфаты, нитриты, нитраты и др.).

Щёлочи из окружающей среды. В окружающей среде имеется много источников щелочей. К ним относятся противогололёдные реагенты, морские соли, соли из засоленных грунтов, различные технические продукты. Хлорид натрия может вступать в обменные реакции с компонентами цементного камня и образовывать гидроксид натрия.

В работе [35] показано, что при проникании щелочей в бетон из окружающей среды, например, при действии на конструкции противогололёдных реагентов, разрушение бетона может быть более интенсивным, чем при действии щелочей цемента.

## Химические и физико-химические процессы

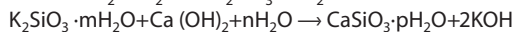
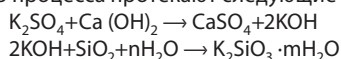
В. М. Москвин и Г. С. Рояк [6] на основании собственных исследований и анализа зарубежных работ сделали вывод, что расширение и в дальнейшем растрескивание бетона происходит вследствие возникновения осмотического давления, при этом необходимым условием растрескивания является образование силикатов кальция, что является предпосылкой появления осмотического давления и повышения вязкости геля. При выдавливании геля в поверхностные слои происходит его карбонизация, что ещё более повышает вязкость геля. В большинстве опубликованных гипотез о щелочной коррозии бетона указывается, что реакционноспособный кремнезём в высокощелочной среде бетона образует гель щелочного силиката кремния, способный поглощать воду, расширяться и создавать высокое внутреннее напряжение. В заполнителях с повышенной пористостью гель постепенно заполняет поры и лишь после их заполнения возникает внутреннее напряжение.

В работе [36] приведен обзор результатов испытаний образцов при различном соотношении содержания щёлочи и опала. При повышении этого соотношения от 0,1 до 0,4-0,5 расширение образцов увеличивается, затем наблюдается постепенное уменьшение деформаций. При введении в бетон поташа  $K_2CO_3$  деформации увеличивались с увеличением дозировки добавки поташа до 3%. При дальнейшем увеличении дозировки добавки деформации уменьшались. Высказано предположение, что при высоком содержании щелочей вязкость геля уменьшается, что уменьшает внутреннее давление и деформации бетона.

В работе [37] щёлочи в бетоне подразделяются на общие щёлочи, водорастворимые и эффективные. Последние — это те, которые вступают в реакцию с реакционноспособным кремнезёмом заполнителя и вызывают расширение бетона. Приведены три существующие теории механизма защитного действия минеральных добавок (на примере доменного шлака):

- теория снижения содержания эффективных щелочей;
- комбинированная теория, согласно которой ионы  $Ca^{2+}$  реагируют со шлаком с образованием низкоосновных силикатов, связывающих ионы  $K^+$  и  $Na^+$  с образованием малорастворимых продуктов типа цеолитов;
- теория расширения, согласно которой тонкомолотый порошок шлака быстро реагирует со щелочами со снижением содержания щелочи в жидкой фазе и с равномерным распределением продуктов реакции без расширения бетона.

По современным представлениям, при развитии коррозионного процесса протекают следующие реакции:



Аналогичные реакции протекают с участием сульфата натрия.

В первоначально образующемся силикате щелочных металлов калий и натрий замещается кальцием с образованием малорастворимого силиката кальция, реакция смещена вправо. В реальном геле одновременно присутствуют силикаты натрия, калия и кальция.

Анализ представленных в опубликованных работах микроснимков свидетельствует о том, что процесс разрушения зависит от особенностей строения зерна заполнителя. Процесс взаимодействия со щелочами может протекать:

- на поверхности зерна;
- с разрывом зерна;
- с образованием трещин, параллельных поверхности зерна;
- может развиваться во всём объёме зерна.

Можно полагать, что схема разрушения зерна в большой степени зависит от проницаемости зерна для щелочей. В плотном зерне процесс развивается на поверхности, в пористом — во всём объёме зерна. Кроме того, определённую роль играют имеющиеся в зерне трещины, которые могут развиваться и разрушать зерно заполнителя.

Вид заполнителя имеет решающее значение. В экспериментах [38] показано, что при воздействии щелочей цемента в зёрнах умеренно реакционноспособного метариолита образуются тонкие концентрические трещины, параллельные поверхности зерна. Очевидно, щёлочи проникают в этот минерал на некоторую глубину и там вступают в химическое взаимодействие с диоксидом кремния. Расширение зерна приводит к образованию в цементной матрице радиальных трещин. Иная картина повреждения бетона наблюдается при использовании в качестве заполнителя зёрен опала. В этом случае зерно заполнителя растворяется с поверхности, что в конечном счёте также приводит к образованию трещин в растворной части бетона.

Процесс взаимодействия реакционноспособного ДК заполнителей со щелочами цемента и добавок, вызывающий разрушение бетона, можно представить в виде отдельных более простых последовательных и/или одновременно протекающих процессов:

- диффузия щелочей в микропористую структуру зерна заполнителя;
- химическое взаимодействие щелочей с ДК с образованием на поверхности, в трещинах и порах низковязкого геля силиката натрия/калия,
- превращение части силикатов калия и натрия в силикат кальция,
- образование во внешнем слое геля и в устьях трещин силиката кальция,
- повышение вязкости геля, в первую очередь на входе в трещину;
- образование полупроницаемой перегородки (проницаемой для воды, ионов  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и непроницаемой для геля);
- продолжение диффузии воды, ионов  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ;
- увеличение объёма геля и возникновение осмотического давления;



- затруднённый отток в капиллярах малого сечения вязкого геля из трещин и от поверхности зерна вглубь растворной части бетона и возникновение внутренних напряжений;
- образование трещин и /или расширение трещин при давлении, превышающем прочность зёрен заполнителя и бетона на растяжение;
- развитие трещин в зернах заполнителя и цементной матрице.

## Роль пористости бетона

Считается, что степень повреждения бетона зависит от его пористости. Имеющиеся в бетоне поры в начальный период коррозии могут вмещать образующийся гель, при этом внутреннее напряжение бетона не увеличивается. На этом основании существует рекомендация вводить в бетон воздухововлекающие добавки. Эта рекомендация требует проверки, поскольку образующиеся от воздухововлекающих добавок поры считаются условно замкнутыми, т.е. поры в их стенках имеют весьма малый размер. Следовательно, перемещение геля в эти поры возможно лишь при высоком давлении.

Представляется важным вопрос — возможно ли прекращение РЩК в случае, если бетон изготовлен с весьма низким водоцементным отношением и проницаемость его весьма мала. В работе [38] экспериментально показано, что в бетонах на разных заполнителях процесс коррозии от РЩК при снижении В /Ц развивается по-разному. В бетоне с медленно реагирующими заполнителями (метариолит) снижение В /Ц с 0,5 до 0,28 не вызвало существенного уменьшения деформаций бетона. В бетоне с высокой потенциальной реакционной способностью (опал) при снижении В /Ц деформации уменьшаются, однако процесс расширения не прекращается. Количество цемента в бетоне важно в той степени, насколько увеличение расхода цемента увеличивает содержание щелочей в бетоне и в какой степени снижается проницаемость бетона. Авторами сделан вывод, что высокопрочные бетоны с высоким содержанием цемента и низким В /Ц вследствие их способности к самовысушиванию могут несколько замедлять процесс коррозии, но не исключать его полностью. При этом важную роль играет диффузионная проницаемость такого бетона, которая может лимитировать осмотический процесс ввиду замедленного подвода воды к месту реакции.

## Состав геля

Химический состав геля достаточно сложен. Силикатный гель, полученный взаимодействием опала с раствором, содержащим 1 моль NaOH и 1 моль KOH в литре, имел состав, %: SiO<sub>2</sub> — 24,3; Na — 6,6; K — 8,2; Al — 0,2; O — 31,8 [20].

По данным Токарева Н. Я. [39], гель в бетоне состоит из смеси гидросиликатов натрия, калия и кальция и содержит 50-80% SiO<sub>2</sub>, 0,5-20% Na<sub>2</sub>O, 0,5-20% K<sub>2</sub>O, 0,3-22% CaO. В работе [5] приведен химический состав геля, накопившегося в поре бетона из конструкции. По сечению поры состав геля не одинаков (таблица 3).

Таблица 3. Химический состав геля в поре [5]

Компоненты	Содержание, %	
	внутри поры (1)	по периферии (2)
SiO <sub>2</sub>	57,9	49,2
CaO	21,1	40,2
K <sub>2</sub> O	17,5	8,4
Na <sub>2</sub> O	3,5	2,2

Отжатым внутри поры гель содержит большое количество кремния и щелочей и пониженное количество CaO. Можно полагать, что такой гель имеет меньшую вязкость и более подвижен. На контакте с цементным камнем в геле обнаружено большое количество кальция.

При испытании в НИИЖБ растворных образцов, приготовленных на песке Малкинского карьера и хранившихся в 1н раство-

ре NaOH при температуре 80 °С в растворе щёлочи, обнаружен большой объём геля. Анализ геля спектральным рентгеновским методом дал следующие результаты (таблица 4).

Таблица 4. Результаты анализа геля\*

Аналит	Значение, %	Погрешность
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,6910	1,92E-02
MgO	2,7445	9,01E-02
CaO	9,8575	5,67E-02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1032	2,89E-03
Na <sub>2</sub> O	26,3598	1,312207
K <sub>2</sub> O	0,6511	5,71E-02
TiO <sub>2</sub>	0,0012	3,32E-02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1651	1,10E-02
MnO	0,0018	5,05E-04
S	0,2534	3,15E-03
SiO <sub>2</sub>	22,0713	5,60E-02
	72,8999	

\*анализ геля выполнен И. В. Зверевым.

Анализ геля показал, что он имеет достаточно сложный состав, однако преобладают в нём в порядке убывания Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO. Соотношение количества Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> равно 1,19:1. В геле содержится значительное количество алюминия и кальция. Как известно, алюминаты хорошо растворяются в щелочах. Количество калия в геле не велико — соотношение K<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> равно 0,029:1. В составе геля сравнительно много кальция. Соотношение CaO и SiO<sub>2</sub> равно 0,446:1.

Ранее (таблица 3) были приведены данные Штарка о составе геля в порах бетона, подвергшегося РЩК в естественных условиях. Состав его значительно отличается от полученного в условиях ускоренного испытания (таблица 5). Отмечено пониженное количество калия, что можно объяснить тем, что испытание образцов выполняли в растворе NaOH.

В порах бетона из конструкций гель содержит значительно большее количество калия и кальция и меньше натрия, что примерно соответствует соотношению натрия и калия в цементном камне. Большое количество кальция указывает на возможность перехода силикатов щелочных металлов в силикаты кальция. Повышенное количество силиката кальция должно сопровождаться увеличением вязкости геля. Из сопоставления указанных результатов следует, что в ускоренных испытаниях процесс коррозии развивается иначе, чем в естественных условиях.

Растворимые силикаты натрия включают в себя:

- ортосиликат Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>,
- метасиликат Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,
- дисиликат Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

а также продукты с более высоким содержанием кремния, соотношение в которых приближается к Na<sub>2</sub>O:4SiO<sub>2</sub> [18]. Приведенные выше в таблицах результаты указывают на то, что в естественных условиях в бетоне преобладают высококремнезёмистые продукты, в условиях ускоренных испытаний образуются мета- и дисиликаты. Айлер указывает, что при pH выше 13,6 устойчивым является метасиликат, соответствующий мономеру; при pH=13,6-10,9 основным является дисиликат. При pH 10,9 дисиликат превращается в полисиликат. При отсутствии хлоридов и сульфатов натрия, калия, лития вызывает полимеризацию силиката калия, при этом литий адсорбируется в наименьшей степени. Предполагается, что коагулируют коллоидные и полисиликатные ионы высокого молекулярного веса. Отмечается, что литий обладает наибольшим стабилизирующим действием в качестве противоиона. Добавление соли поливалентного металла вызывает образование силиката металла. По мнению Айлера, силикат натрия не реагирует с гидроокисью алюминия, не образует алюмосиликата натрия. Айлер отмечает, что хлорид натрия вызывает выпадение осадка силиката натрия с повышенным количеством кремния. При концентрации иона натрия более 0,1 н отрицательно заряженный золь превращается в гель. В небольшом количестве хлорид, сульфат и карбонат натрия повышают вязкость растворов силиката

натрия. Указано, что поверхностно-активные вещества с удлинением углеводородной цепи и увеличением гидрофобности уменьшают количество щёлочи, необходимое для изменения знака заряда и, таким образом, могут влиять на вязкость геля. В работе [13] отмечено уменьшение деформаций бетона от РЩК при введении в состав бетона добавки С-3, содержащей производные нафталина.

**Таблица 5.** Соотношение количества кремния, щелочей и кальция в геле в ускоренных испытаниях и в геле из бетона конструкций

Соотношения	Значения	
	в геле из раствора щёлочи в ускоренных испытаниях	внутри пор в бетоне из конструкций (по данным Штарка)
Na <sub>2</sub> O: SiO <sub>2</sub>	1,19:1	0,060:1
K <sub>2</sub> O: SiO <sub>2</sub>	0,029:1	0,362:1
CaO: SiO <sub>2</sub>	0,446:1	0,729:1

Адсорбцию катионов на кремнезёме представляют как вторичную адсорбцию. На поверхности предварительно должен адсорбироваться ион OH<sup>-</sup>. На поверхности геля из аммиачного раствора может адсорбироваться медь, при этом гель окрашивается в тёмно-синий цвет. Таким способом при микроскопических исследованиях выявляют наличие силикатного геля. Соотношение ионов с NH<sub>4</sub>:Cu в аммиачном растворе должно быть не более 4:1.

При замораживании раствора коллоидного кремнезёма повышается его концентрация и происходит коагуляция, образуется осадок.

Айлер пишет, что при сушке происходит капиллярное сжатие геля. В капиллярах диаметром около 1,5 нм давление может достигать 70,8 МПа, а в капиллярах 15 нм — 14,2 МПа.

### Роль размера зёрен заполнителя

По данным В. М. Москвина и Г. С. Рояка [6], наиболее интенсивно РЩК развивается, если размер зёрен заполнителя составляет около 0,2 мм. Согласно [40] расширение зёрен опала начинается, если зёрна опала имеют размер более 0,05 мм.

Если потенциально реакционноспособная порода вводится в виде тонкомолотой добавки, то гель образуется на поверхности большого числа микроскопических частиц, равномерно распределяясь по объёму бетона и не вызывая высоких внутренних напряжений. Существует экстремальная зависимость деформаций бетона от размера частиц ПРС заполнителя. По разным данным, частицы размером 0,1-0,5 мм вызывают наибольшее разрушение. Более крупные зёрна ПРС заполнителя вызывают меньше деформации бетона.

В работе [41] показано, что расширение бетона может развиваться даже при введении микрокремнезёма, если частицы кремнезёма слипаются и образуют глобулы.

В работе [42] исследовали растворение SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в щелочах в зависимости от крупности заполнителя (грауваки и риолиты). Испытания выполняли при соотношении заполнитель: щёлочь = 1:10 при концентрации NaOH 0,1 и 1 моль/л при температуре 20 и 40 °С. Использовали фракции заполнителя 0,08-0,5 мм, 0,5-1 мм, 1-2 мм и 4-8 мм. Определяли количество растворённого SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Испытания показали, что к 12 месяцам испытаний насыщение растворов не было достигнуто. Для всех фракций количество растворённого вещества увеличивается с увеличением концентрации NaOH. Отмечено значительное растворение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количество растворённого вещества увеличивается с увеличением дисперсности заполнителя.

По данным Лохера и Шпрунга [44], удлинение образцов в испытаниях также зависит от размера и количества зёрен реакционноспособного заполнителя. Максимальное удлинение — около 20 мм/м — наблюдалось при использовании опала фракций 0-0,09 и 0,09-0,2 мм в количестве 5%. При дальнейшем увеличении содержания опала указанных фракций удлинение образцов уменьшалось и при содержании опала 10% удлинения образцов не наблюдалось. Фракция опала 1-3 мм в количестве около 5% вызыва-

ла удлинение образцов до 5 мм/м и при дальнейшем увеличении дозировки опала удлинение уменьшалось. Фракция 3-7 мм вызывала то же удлинение образцов при дозировке 7-8%, при дальнейшем увеличении количества опала удлинение также уменьшалось. По данным Штарка и Вихта [30] особенно неблагоприятно при использовании опалового песчаника содержание 10-20% фракции размерами 2-8 мм. За рубежом точку, обозначающую на кривой «содержание реакционноспособного минерала — удлинение образцов» максимальное значение удлинения, обозначают термином «пессимум» (наихудший результат).

Согласно приближённому расчёту [36] наибольшую опасность расширения бетона представляют случаи, когда соотношение количества щелочей и кремнезёма составляет от 2 до 4. В экспериментальной работе [43] максимальное расширение наблюдали при соотношении щёлочи и опала около 0,4, а минимальное — при соотношении менее 0,1%.

### Роль трещиностойкости бетона

На микроснимках повреждённого бетона наблюдаются трещины, проходящие через прочные зёрна крупного заполнителя. Можно полагать, что эти трещины образуются вследствие расклинивающего действия геля в существующих поверхностных трещинах в зёрнах заполнителя. Увеличивающиеся в размерах зёрна заполнителя разрушают прилегающую к ним растворную часть бетона. Растрескивание зёрен заполнителя из прочных горных пород свидетельствует о большой величине внутренних напряжений.

В работе [45] исследовано влияние трещин, образующихся вследствие усадки бетона на развитие коррозии от РЩК. По методике ASTM C-1260 образцы выдерживали в 1 н растворе NaOH при 80 °С. Длительность испытаний — 41 сутки. Образцы представляли собой призмы размерами 2,5×2,5×28,58 см, армированные по продольной оси стержнем из стекла, исполнявшим роль реакционноспособного заполнителя. Для повышения трещиностойкости часть образцов содержала 7% стальной фибры. В процессе испытаний оценивали ширину раскрытия трещин и на поперечном срезе — толщину реакционной каймы. На образцах с фиброй трещины в процессе испытаний не появились. На образцах без фибры трещины средней шириной 56,5 мкм обнаружены уже через 6 суток испытаний, а после 37-41 суток ширина раскрытия трещин равнялась 195,2-287,1 мкм. По истечении 41 суток испытаний толщина реакционной каймы на образцах без фибры составила 249,3 мкм, на образцах с фиброй — 74,7 мкм. Сделан вывод о замедлении коррозии от РЩК при повышении трещиностойкости бетона. В то же время в отдельных источниках [30] сообщается, что давление от расширения геля может достигать 20 МПа, тогда как прочность бетона на растяжение составляет 2-5 МПа. Влияние дисперсного армирования на трещиностойкость бетона при протекании РЩК требует дальнейших исследований.

### Роль минеральных добавок

Рояк Г.С. [46] считает, что молотый тонкодисперсный шлак поглощает ионы OH<sup>-</sup> и вследствие этого понижает или исключает опасное расширение бетона. Согласно [47] минеральная добавка считается оптимальной, если уменьшает расширение бетона не менее чем на 75%.

В работах [48, 49, 50] показано, что с увеличением количества добавки шлака расширение образцов уменьшается. При содержании шлака 65% содержание щёлочи в цементе может быть повышено до 2% без разрушения бетона.

### Влияние количества и вида щёлочи

В работе [51] исследовано влияние натрия и калия на процесс щелочной коррозии заполнителя. Использовали цемент с содержанием R<sub>2</sub>O 0,54%. Дополнительное количество щелочей вводили с водой затворения. Исследовали влияние отношения K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O на скорость щелочной коррозии при высоком (1-1,3% от массы цемента) и умеренном (0,8-1,0%) общем содержании щелочей

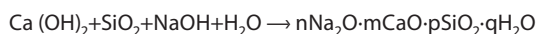


в растворных образцах. Отношение  $K_2O/Na_2O$  равнялось от 1 до 8,1. Использовали быстро реагирующие со щелочами заполнители (песчаник с опаловым цементом) и медленно реагирующие (гравуаки, кварцевый порфир). Испытания выполняли в воде при температуре 60 °С до 6 месяцев, во влажной камере при температуре 40 °С (до 1 года) и на открытом стенде — до 8 лет. В процессе испытаний фиксировали деформации расширения и появление трещин. Расход цемента составлял 400 и 500 кг/м<sup>3</sup>, водоцементное отношение 0,45 и 0,55. Вымывание щелочей из образцов уменьшали обертыванием образцов в фольгу. Исследования показали, что деформации образцов были тем больше, чем больше было щелочей в бетоне. Для обоих видов заполнителей при высоком общем содержании щелочей расширение образцов было тем большим, чем большую долю в щелочах составлял гидроксид натрия. При содержании щелочей менее 1% отношение  $K_2O/Na_2O$  не имело значения. Испытания на производственных цементах подтвердили эти выводы. Следует отметить, что в испытаниях в воде при 60 °С скорость роста деформаций со временем уменьшалась, но за 6 месяцев испытаний увеличение деформаций не прекратилось. Во влажной камере при температуре 40 °С рост деформаций прекратился после 180 суток испытаний. В натуральных условиях рост деформаций в основном прекратился через 3 года. Во всех кубиках размерами 30×30×30 см трещины шириной раскрытия 0,2 мм и более образовались после 6 месяцев испытаний. К этому моменту деформации расширения балочек размерами 10×10×50 см равнялись 0–0,5 мм/м.

На большую опасность  $Na_2O$  при равных концентрациях с  $K_2O$  указано в работе [42].

## Роль кальция в развитии процесса коррозии

В 1958 году Плум и Поулсен [52] указали на участие кальция при образовании геля в процессе щелочной коррозии заполнителя по реакции:



Для выявления роли кальция авторы [53] сравнивали расширение бетона на портландцементе и на вяжущем, представляющем собой низкокальциевую ( $CaO$  3,21%) золу-унос, активированную щёлочью (8М NaOH). Заполнитель в обоих случаях был одинаковый и содержал слюду, плагиоклаз и деформированный кварц как потенциально реакционноспособные минералы. Испытания выполняли по ускоренному методу ASTM C 1260-94 в 1н растворе NaOH. В отличие от методики ASTM C 1260-94 температура раствора равнялась 85 °С, а не 80 °С, продолжительность испытаний — 90 суток. К 16 суткам испытаний деформации раствора на портландцементе составили около 0,3% (критическое значение 0,1%) и к 90 суткам достигли 1,1%. Раствор на активированной щёлочью золе к 90 суткам имел деформации менее 0,1%. Продукты реакции у поверхности заполнителя характеризовались:

- в цементно-песчаном растворе соотношениями  $Ca/Si=1,38$ ,  $Na/Si=1,70$ ;



- в растворе на активированной щёлочью золе-уносе  $Ca/Si=0,2$ ,  $Na/Si=0,77$ . При этом в растворе на золе образуются кристаллические цеолиты.

Различие в деформациях образцов авторы объясняют низким содержанием кальция в растворе на активированной золе и высоким — в растворе на портландцементе.

## Роль влажности среды

Процесс коррозии бетона развивается при наличии влаги в бетоне. В сухой среде коррозионный процесс не развивается. Имеет значение массивность конструкций. Если бетон в тонкостенных конструкциях в сухой среде относительно быстро теряет влагу и коррозия прекращается, то в массивных конструкциях влага может удерживаться длительное время, что создаёт благоприятные условия для развития коррозии даже в сухой среде.

В работе [23] описано повреждение бетона вследствие РЩК в пяти плотинах в США, возведенных в период 1928-1949 гг. На повреждённых участках заполнитель был представлен андезитом и риолитом. Применялся цемент с высоким содержанием щелочей. Исследования показали, что на глубине более 2,5-5 см относительная влажность воздуха, как правило, превышала 90%. Это подтвердило сделанные другими авторами выводы, что РЩК и разрушение развивается при влажности, превышающей 85%. Разрушались в первую очередь неармированные элементы и наружные слои бетона, где деформации не были ограничены: парапеты стен, бордюры, лестницы, пирсы водосливов.

Считается, что при влажности среды менее 60% коррозионный процесс не развивается.

## Осмотическое давление как причина повреждения бетона.

Большинство авторов считает, что повреждение бетона происходит вследствие возникновения внутренних напряжений, обусловленных осмотическим давлением при поглощении воды образующимся силикатным гелем. Естественно, возникает вопрос о соотношении осмотического давления и прочности бетона на растяжение. Из коллоидной химии известно, что осмотическое давление  $\Pi$  может быть рассчитано по формуле

$$\Pi = CRT,$$

где  $C$  — концентрация растворённого вещества,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура. Формула отражает принцип Вант-Гоффа «Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывает растворённое вещество, если оно, находясь в состоянии идеального газа при той же температуре, занимает тот же объём, который занимает раствор». Осмотическое давление в клетках различных растений равно от 2 до 49 бар, в клетках животных — от 3,6 до 23 бар. Осмотическое давление зависит от концентрации растворённого вещества. Для морской воды, отделённой от пресной воды полупроницаемой перегородкой, осмотическое давление по разным данным равно 2,7-25 бар. Это позволило в конце 2009 г. построить в Норвегии пилотную электростанцию мощностью 2-4 квт, основанную на использовании осмотического давления на контакте морской и пресной воды, разделённых полупроницаемой перегородкой.

Для раствора силиката натрия с модулем 2,5-4 и плотностью 1,3-1,5, содержащего 50-70% воды, ориентировочный расчёт даёт величину осмотического давления 3,6-7,5 МПа. Эта величина находится на уровне или превышает прочность бетона на растяжение. Однако следует иметь в виду, что часть геля занимает имеющиеся в бетоне поры, что снижает внутреннее давление геля. В связи с неопределённостью концентрации раствора в бетоне и релаксацией давления за счёт оттока геля в поры точный расчёт осмотического давления затруднителен.

Таблица 6. Меры защиты бетона от воздействия РЩК

Принципиальные пути повышения стойкости бетона и конструкций	Основные защитные мероприятия	Конкретные меры защиты
Уменьшение внутренних напряжений	Уменьшение объёма продуктов коррозии	Снижение количества щелочей в бетоне: <ul style="list-style-type: none"> <li>ограничение содержания щелочей в цементе (применение низщелочных клинкеров, применение разбавляющих минеральных добавок, в частности молотого доменного шлака),</li> <li>ограничение расхода цемента,</li> <li>ограничение количества добавок, содержащих щёлочи,</li> <li>ограничение применения заполнителей, содержащих водорастворимые щёлочи.</li> </ul> Введение в состав бетона добавок, предотвращающих образование вязкого геля (соединения лития). Ограничение проникания в бетон щелочей из окружающей среды (противогололёдные реагенты, другие технические продукты, морская вода) применением бетонов низкой проницаемости и защитных покрытий. Нанесение водонепроницаемых покрытий с целью ограничения проникания в бетон воды и самовысыхания бетона.
	Равномерное распределение геля по объёму бетона	Применение тонкодисперсных минеральных добавок, реагирующих со щелочами (природные пуццоланы, зола-унос, микрокремнезём, метакаолин)
	Создание условий для оттока геля	Введение минеральных добавок, уменьшающих количество гидроксида кальция, уменьшающих возможность образования силиката кальция в объёме геля и понижающих, таким образом, вязкость геля. Введение воздухововлекающих и микрогазообразующих добавок для создания резервной пористости
Увеличение прочности бетона	Повышение прочности бетона к растягивающим напряжениям	Введение в состав бетона металлической и неметаллической фибры
Ограничение расширения бетона внешним армированием	-	Создание прочных оболочек, способных выдержать расширение бетона.

## Способы предотвращения коррозии, вызванной РЩК

Принципиально для замедления или полного прекращения разрушения бетона, вызываемого взаимодействием реакционно-способных заполнителей и щелочей цемента и химических добавок, необходимо использовать меры, направленные на уменьшение внутренних напряжений и /или повышение прочности бетона к внутренним напряжениям, возникающим при образовании продуктов взаимодействия кремнезёма и щелочей. Основные защитные мероприятия указаны в таблице 6.

Указанные меры частично приведены в источниках [54, 55]. Эффективность большинства этих мер подлежит дополнительному исследованию и количественному уточнению.

В работе [56] не гарантируется, что снижение содержания щелочей в цементе до уровня 0,6% исключит РЩК при наличии ПРС заполнителя.

Рояк Г. С. и Грановская И. В. [57] указывают, что введение в состав цемента кислых и основных шлаков в количестве 50-70% от массы цемента позволяет предотвратить опасное расширение бетона, содержащего реакционноспособные заполнители.

Равномерное распределение по объёму бетона продуктов коррозии может быть достигнуто введением в бетон высокодисперсного реакционноспособного ДК. Во многих работах отмечено положительное влияние добавок пуццоланы и микрокремнезёма.

Например, в работе [58] в состав цемента при помеле вводили 35, 45 и 55% вулканического туфа. При этом в ускоренных испытаниях отметили значительное уменьшение расширения бетона от РЩК.

В работе [59] указано, что высокопрочный бетон вследствие высокого содержания цемента и, как следствие, щелочей более склонен к повреждению от РЩК, чем рядовой бетон. Ввиду этого автор рекомендует применять неакционноспособный заполнитель, использовать низкощелочной цемент и заменять клинкер доменным шлаком в количестве до 30%.

Можно полагать, что контролирующим процессом коррозии является диффузия щёлочи в зерне заполнителя. Если коэффициент диффузии щёлочи в плёнке геля — порядка  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, в бетоне  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, то коэффициент диффузии в зерне заполнителя, например кремня, может составлять на 1-2 порядка меньшую величину, т. е. около  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Снижение скорости контролирующего процесса может происходить вследствие колюматации макро- и микропор в объёме зерна заполнителя, что может быть достигнуто предварительной обработкой заполнителя продуктами, блокирующими микропоры зёрен заполнителя колюматующими или гидрофобизирующими продуктами, затрудняющими проникание растворов щелочей в микропоры. В то же время, как показывают современные исследования коррозии высокопрочных бетонов, замедление диффузии щёлочи за счёт снижения проницаемости цементного камня оказывается недостаточным для предотвращения коррозионного процесса.

В литературе указывается на возможность уменьшения деформаций бетона от РЩК путём создания системы равномерно распределённых по объёму бетона воздушных (газовых) пор. Предполагается, что при возникновении давления часть геля может перемещаться в объём пор, что должно сопровождаться релаксацией напряжения. Поскольку вовлечение в бетонную смесь дополнительного объёма воздуха или газа снижает прочность бетона, общий объём газа должен быть ограничен. Учитывая практику изготовления морозостойких бетонов с воздухововлекающими и микрогазообразующими добавками, количество вовлечённого газа не должно превышать 4-6% от объёма бетона. Применяемые для указанных целей добавки создают так называемую условно замкнутую пористость. Средний размер таких пор 50-100 мкм. Поры в этом случае соединяются друг с другом капиллярами диаметром примерно на порядок меньшими, чем в остальном объёме цементного камня. Для перемещения геля в таких порах требуется большое давление. Очевидно, что эффективность указанного мероприятия требует дополнительной проверки.

Имеются данные о том, что при введении в состав бетона солей лития может преимущественно образовываться гель с малой вязкостью, что облегчает отток геля от поверхности заполнителя и предотвращает возникновение давления в структуре бетона. Величина положительного эффекта в зависимости от вида заполнителя, соли лития, её дозировки изучена слабо.

Наконец, уменьшение содержания и скорости подвода к гелю воды может замедлить образование геля и, таким образом, снизить опасность разрушения бетона. Уменьшить подвод воды можно понижением влажности среды, созданием бетонов низкой проницаемости, созданием на поверхности бетона непроницаемого покрытия. Во всех этих случаях влажность бетона со временем будет понижаться за счёт испарения влаги и /или химического высущивания бетона вследствие продолжения гидратации цемента и связывания жидкой воды в кристаллогидраты. Процесс коррозии бетона должен прекратиться при высушивании бетона. При относительной влажности среды 60% и менее коррозия не развивается.

В мировой литературе названы следующие способы предотвращения повреждения бетона вследствие РЩК:



- исключение из применения заполнителей, содержащих ПРС диоксид кремния, или снижение содержания потенциально опасных пород и минералов за счёт частичной замены их заполнителями, не содержащими ПРС диоксида кремния;
- ограничение содержания щелочей в бетоне количеством не более  $3 \text{ кг/м}^3$ ;
- применение высокодисперсных минеральных добавок: микрокремнезём, пуццоланы, золы-уноса, молотого доменного шлака. Необходимо количество минеральных добавок зависит от их активности — способность связывать щёлочи. Например, добавка микрокремнезёма применяется в количестве 5-20%, зола-унос — 20-30%, доменного шлака — 40-50%. Во всех случаях требуемая дозировка минеральной добавки уточняется лабораторными испытаниями.

В последнее время за рубежом для предупреждения повреждения бетона от ПРС заполнителей применяют добавки солей лития или гидроксида лития. При этом нередко для большей гарантии защиты бетона используют одновременно несколько названных выше мер.

Ряд мероприятий по снижению опасности разрушения бетона приведен в СНиП 2.03.11-85. Нормы предусматривают следующие способы предотвращения коррозии, вызываемой РЩК:

- подбор состава бетона с минимальным расходом цемента (уменьшается общее содержание щелочей в бетоне);

- применение портландцемента с содержанием щелочей в пересчёте на  $\text{Na}_2\text{O}$  — не более 0,6% от массы цемента;
- изготовление бетона на портландцементе с минеральными добавками, на пуццолановом портландцементе и шлакопортландцементе;
- введение в состав бетона гидрофобизирующих и микрогазообразующих добавок.

При наличии реакционноспособного диоксида кремния в заполнителях не допускается введение в бетон в качестве добавок солей натрия и калия.

На практике такие рекомендации, как снижение расхода цемента, применение цементов с низким содержанием щелочей, отказ от заполнителей, содержащих реакционноспособный со щелочами кремнезём, во многих случаях трудно выполнимы. В ряде регионов основной, поставляемый заводами цемент, содержит большое количество щелочей. В тех же регионах ряд заполнителей содержит повышенное количество потенциально реакционноспособного диоксида кремния (карьеры на базе флювиогляциальных отложений на северо-западе Европейской части России, песчано-гравийные отложения р. Камы, речные отложения и вулканические породы Сибири).

Проблема коррозии бетона, вызванной РЩК, требует дальнейшего изучения.

## Список литературы

- Stanton T. E. Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate. — Proc. Amer. Soc. Civil Engineers, vol. 66, №10, Dec. 1940, pp. 1781-1811.
- Bogue R. H. The chemistry of portland cement. 1947.
- Kühl H. Zement-Chemie. B. 3. 1951.
- Reschke T. Untersuchungen und Instandsetzung von Wasserbauwerken, die infolge einer Alkali-Kieselsäure-Reaktion geschädigt sind // Beton. 2004. 54, №1, S. 14-21.
- Stark J., Freyburg E., Seyfarth K., Giebson C., Erfurt D. 70 Jahre AKR und keine Ende in Sicht? / International Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2009.
- Москвин В. М., Рояк Г. С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезём заполнителя. — М.: Госстройиздат, 1962. -164 с.
- Москвин В. М., Иванов Ф. М., Алексеев С. Н., Гузев Е. А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. — М.: Стройиздат. 1980. -536с. (с. 274-285).
- Розенталь Н. К., Чехний Г. В., Любарская Г. В., Розенталь А. Н. Защита бетона на реакционноспособном заполнителе от внутренней коррозии. // Строительные материалы, № 3, 2009, С. 68-71.
- Helmuth R., Stark D., Diamond S., 1993; Helmuth R., Stark D., Diamond S., Moranville-Regourd M. Alkali-Silica Reactivity: An Overview of Research. SHRP-C342 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC 1993.
- Swamy R. N. Alkali-aggregate reaction — the bogyman of concrete/Concrete technology past, present and future. ACI SP-144. 1994, pp. 105-139.
- Рояк Г. С. Внутренняя коррозия бетона/Автореф. дис. на соиск. уч. степ. д. т. н. — М.: ЦНИИС, 2003. -78 с.
- Tong L., Tang V. A case study of two airport runways affected by alkali-carbonate reaction // Cem. And Concr. Res. -1997. — 27, № 3. — pp. 321-328, 329-336.
- Морозова Н. Н., Хозин В. Г., Матенюнас А. И., Захарова Н. А., Акимова Э. П. Проблема щелочной коррозии бетонов в Республике Татарстан и пути её решения // Известия КГАСУ, 2005, № 2, С. 58-63.
- ГОСТ 8269.0-97. Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. Рекомендации по предотвращению внутренней коррозии бетона в результате взаимодействия щелочей цемента и реакционноспособного заполнителя. ВНИИ транспортного строительства, 1980.
- Рояк Г. С. Внутренняя коррозия бетона. Тр. ЦНИИС, 2002, № 210, 156 с.
- Золотых Е. Б. Типизация потенциально-реакционноспособных минералов месторождений нерудных строительных материалов. НТО ВНИИ-ПИСтромсырьё, М., 1990.
- Айлер П. К. Коллоидная химия кремнезёма и силикатов. М., 1959.
- Diamond S. Beltane opal, its alkali reaction product, and some synthetic alkali-silica gels. A brief look at micromorphology. Proceedings fourth international conference on the effects of alkalis in concrete.
- Purdue University, 1978, pp. 181-197.
- Harrison A., Varma S., Winter N. Alkali-Silica gel formation at an early age through solution. Concrete durability. Kathrine and Bryant Mather International Conference. 1987. ACI SP-100, v. 2, pp. 1743-1757.
- Gitteridge W. A., Hobbs D. W. Some chemical and physical properties of Beltane opal rock and its gelatinous alkali silica reaction product // Cement and Concrete Research. V. 10, № 2, 1980, pp. 183-193.
- Москвин В. М., Рояк Г. С. Коррозионные процессы в бетоне и способы их предотвращения // Транспортное строительство, № 9, 1979, с. 47-48.
- Stark D., DePuy G. Alkali-silica reaction in five dams in Southwestern United States. Concrete durability. Kathrine and Bryant Mather International Conference. 1987. ACI SP-100, v. 2, pp. 1759-1786.
- Рояк Г. С. Щёлочи в цементах и стойкость бетона // Бетон и железобетон. № 7, 1959, с. 259-299.
- Hudes P. P. Chemical treatments and additives for controlling alkali reactivity. International workshop on alkali-aggregate reactions in concrete: occurrences, testing and control. CANMET. Halifax, May. 1990.
- 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.-V. 9. — № 2, pp. 185-188.
- Dent-Glasser L. S., Kataoka N. The chemistry of alkali-silica reactions. Proceedings, Conference on alkali-aggregate reactions in concrete. Cape Town, 1981.
- Ньюкерк Т. Щелочные фазы в портландцементном клинкере. Третий Международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат. 1958
- Verein Deutscher Zementwerke e. V. Forschungsinstitut der Zementindustrie/Activity Report 2005-2007, pp. 112-116.
- Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона. Киев. ОРАНТА. 2004. 295 с.
- Young-jin K. A study on the alkali-aggregate reaction in high-strength concrete with particular respect to the ground granulated blast-furnace slag effect // Cem. and Concr. Res., 2005. 35, № 7, pp. 1305-1313.
- Barlow D. F., Jackson P. J. The release of alkalis from pulverized fuel-ashes and ground granulated blast-furnace slags in the presence of portland cements // Cem. and Concr. Res. 1988, 18, № 2, p. 235-248.
- Schäfer E., Meng B. Einfluss von Zement und Zusatzstoffen auf das Alkalieangebot für eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion. Betontechnische Berichte. 2001-2003. Verein Deutscher Zementwerke e. V. Forschungsinstitut der Zementindustrie.
- Duyou L., Xiaoling Z., Zhongzi X., Xianghui L., Mingshu T., Benoit F. Evaluation of laboratory test method for determining the potential alkali contribution from aggregate and the ASR safety of the Three-Gorges dam concrete // Cem. and Concr. Res. 2006. 36, № 6, pp. 1157-1165.
- Stark J., Seyfarth K. Secure prevention of ASR deterioration — concepts, practical application // Betonwerk + Fertigteil-Technik. 2007, 73, № 2, pp. 92-93.
- Алексеев С. Н., Иванов Ф. М., Модры С., Шисль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат, 1990. С 76-136.
- Zhao Q. L., Stark J., Freyburg E., Zhou M. K. The mechanism of granulated blast-furnace slag preventing alkali aggregate reaction / International Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2009.
- Lagerblad B., Trägardh J. Alkali-silica reaction in high strength concrete / Durability of high performance concrete. Proceedings of the RILEM International Workshop. Vienna. February 14-15, pp. 143-153, 1994.
- Токарев Н. Я. Связь реакционной способности заполнителей для бетона с генетическими и петрографическими особенностями горных пород. Автореферат канд. дисс. М., 1972.
- Diamond S., Rhaulov N. A study of expansion due to alkali-silica reaction as conditioned by the grain size of the reactive aggregate // Cem. and Concr. Res., 1974. V. 4, pp. 591-607.
- Брыков А. С. Ультрадисперсные кремнезёмы в технологии бетона. Учебное пособие. Санкт-Петербургский Гос. технологический институт. 2009.
- Hübner C., Hünger K.-J. Untersuchungen zum Löseprozess von Gesteinskörnung im alkalischen Medium // International Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2009.
- Wolf D. O. Reaction of aggregate with low alkali cement / Public Roads. 1952. V. 27.
- Locher F. W., Sprung S. Ursache und Wirkungsweise der Alkali-Reaktion // Betontechnische Berichte. Düsseldorf. Betonverlag. 1974. S. 101-123.
- Ostertag C. P. Alkali silica reaction: effect of cracks on gel formation / Concrete durability and service life planning. Proceedings of the International RILEM-JCI seminar. 2006, pp. 112-118.
- Рояк Г. С. Реакционная способность песков и наполнителей из различных видов горных пород при производстве сухих смесей. 6-я Международная научно-техническая конференция «Современные технологии сухих смесей в строительстве, 23-25 ноября 2004 Москва». Сборник докладов, М., 2004. С. 16-18.
- Рояк Г. С., Грановская И. В. Руководство по предотвращению внутренней коррозии бетона в бетонных и железобетонных конструкциях мостов, тоннелей и других транспортных сооружений. Корпорация «Транстрой» НИИ транспортного строительства (ЦНИИС), М., 1992.
- Рояк Г. С. Предотвращение внутренней коррозии бетона. Научные труды ОАО ЦНИИС, вып. № 217, М., 2003.
- Рояк Г. С., Чрдилили О. Г. К вопросу о реакционной способности щёлочесодержащих шлакопортландцементов с кремнезёмом заполнителей бетона. Труды НИИЩемента, № 22, М., 1967.
- Смольчик Х. Г. Структура и характеристика шлаков. VII Международный конгресс по химии цемента. Париж. 1980.
- Borchers I., Müller Ch. Einfluss von Natrium und Kalium auf eine schädigende AKR in Abhängigkeit von der Gesteinskörnung // International Baustofftagung IBAUSIL. Weimar, 2009.
- Plum D. W., Poulsen E. Preliminary survey of alkali reaction in concrete / Ingenium Int. Ed. Danemark, 2. 1958, pp. 26-32.
- Лодейро Г. И., Паломо Ф., Фернандес-Хименес А. Щелочная реакция заполнителя в активированном щелочью бетоне на золе-уносе // Всероссийская (Международная) конференция по бетону и железобетону «Бетон и железобетон — пути развития. 5-9 сентября 2005 года, Москва». Т. 4. С. 452-462.
- СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии.
- Брыков А. С. Ультрадисперсные кремнезёмы в технологии бетона. Учебное пособие. Санкт-Петербургский Гос. технологический институт. 2009.
- AAR-7 International specification to minimize damage from alkali reaction in concrete. RILEM/Draft-March 2005.
- Swamy R. N. Alkali-aggregate reaction — the bogyman of concrete/Concrete technology past, present and future. ACI SP-144. 1994, pp. 105-139.
- Рояк Г. С., Грановская И. В. К вопросу применения доменного гранулированного шлака для предотвращения внутренней коррозии бетона // Технология, прочность и долговечность строительных материалов для транспортного строительства. М. НИИ транспортного строительства. 2007, с. 39-42.
- Suranli L., Uzal B., Bektaş F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements // Cem. and Concr. Res. 2005. 35, № 6, pp. 1106-1111.
- Kwon Y. A study on the alkali-aggregate reaction in high-strength concrete with particular respect to the ground granulated blast-furnace slag effect // Cem. and Concr. Res. 2005. 35, № 7, pp. 1305-1313.
- Torrijos M. C., Giassio G., Zerbino R. Internal cracking and transport properties in damaged concrete // Materials and Structures. 2010, pp. V 43, 109-121.