

691  
M82

# КОРРОЗИЯ БЕТОНА

ЦЕМЕНТА НА КРЕМНЕЗЕМ ЗАПОЛНИТЕЛЯ

КОРРОЗИЯ БЕТОНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧЕЙ

АКАДЕМИЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И АРХИТЕКТУРЫ СССР  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

*д-р техн. наук В. М. МОСКВИН,  
канд. техн. наук Г. С. РОЯК*

59205 ✓

# КОРРОЗИЯ БЕТОНА ПРИ ДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧЕЙ ЦЕМЕНТА НА КРЕМНЕЗЕМ ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Библиотека  
Павлодарский индустриальный институт



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ  
И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ

Москва - 1962

## ВВЕДЕНИЕ

В условиях грандиозного строительства, осуществляемого в нашей стране, большое значение приобретают вопросы повышения долговечности бетона, железобетона и сооружений на их основе.

Важнейшей стороной в общей проблеме повышения долговечности бетона является изучение физико-химического существа коррозионных процессов.

До последнего времени изучалась обычно коррозия бетона, которая возникла при его взаимодействии с внешней средой. При наличии агрессивной внешней среды по отношению к бетону или к арматуре задача обеспечения долговечности сооружения из железобетона решается путем выбора соответствующих компонентов бетона, типа конструкции, защиты поверхности сооружения, а также осуществлением ряда других мероприятий. Обязательным при этом является знание характера и степени агрессивности внешней среды, а также условий ее взаимодействия с бетоном.

Рассматриваемый в книге вид коррозии бетона по своей сущности принципиально отличается от обычной коррозии тем, что разрушение вызывается не взаимодействием внешней среды с бетоном, а процессами, возникающими внутри тела бетона вследствие взаимодействия щелочей цемента с заполнителями, содержащими реакционноспособный кремнезем. Для коррозии этого вида характерно, что процесс взаимодействия, вызывающий разрушение бетона, начинается в контактных слоях у поверхности зерен заполнителя.

В мировой практике установлены случаи разрушения бетона в сооружениях, когда внешняя среда не обладала агрессивными свойствами. Характерным для этих случаев являлось то, что деструктивные процессы развивались не только в наружных, но преимущественно во внутренних слоях бетона и протекали не сразу после возведения сооружения, а спустя некоторое время.

Впервые такие случаи разрушения бетона были изучены в сороковых годах и было установлено, что основной причиной подобных процессов является взаимодействие щелочей цемента с заполнителями [48].

В настоящее время предупреждение этого вида коррозии приобретает у нас особенное значение, так как бетон и железобетон применяются повсеместно и во все увеличивающемся объеме. Реакционноспособный кремнезем часто содержится в породах, применяемых в качестве заполнителей, а количество щелочей в цементе на ряде цементных заводов сильно возрастет в связи с возвратом пыли, содержащей высокий процент щелочей, в печи для обжига.

Нельзя не упомянуть еще об одном факторе, также в известной мере способствующем возникновению реакций между щелочами и заполнителями в бетоне. До недавнего времени почти весь портландцемент, выпускаемый отечественной цементной промышленностью, содержал гидравлическую добавку в размере 10—15% от веса цемента. Наличие этой добавки в цементе уменьшало, а иногда и полностью исключало возможность развития указанных реакций. Расширение производства так называемого «чистого» портландцемента без всякой добавки хотя и дает определенный эффект в том случае, когда нужно получить более высокую прочность в ранние сроки, но будет увеличивать вероятность возникновения и развития этого вида коррозии.

Характерно, что в этом случае процесс коррозии нельзя приостановить либо замедлить, так как обычные способы защиты поверхности бетона не в состоянии повлиять на ход коррозионного процесса, протекающего в контактных слоях внутри бетона. Высокая эксплуатационная надежность в длительные сроки службы таких особенно ответственных сооружений, как мосты, тоннели, гидротехнические сооружения, дорожные и аэродромные покрытия, выполненные в бетоне и железобетоне, требует исключительного внимания к выбору заполнителей бетона и составу цемента с целью предотвращения возможности появления коррозии по этой причине. Между тем отсутствие достаточных представлений о механизме коррозии этого вида не позволяет рекомендовать надежные для всех случаев меры, обеспечивающие сохранение качества бетона во времени.

Несмотря на то, что за последние годы было опубликовано большое число работ, посвященных описанию случаев разрушения сооружений в различных странах и изучению этого вида коррозии, все же не имеется единой точки зрения по ряду существенных вопросов.

До последнего времени не определен предел допустимого содержания щелочей в цементе. Тот факт, что одной из главных причин разрушения являются щелочи цемента (при отсутствии поступления их извне), никем не опровергается. Но установление допустимого предела содержания их наталкивалось на трудности, ввиду отсутствия прямой зависимости роста деформаций и разрушения бетона от количества щелочей в цементе.

Такие же трудности возникали и при установлении предель-

но допустимого количества второго активного компонента, т. е. реакционноспособного кремнезема. Казалось бы, величина деформаций и разрушение бетона должны были линейно возрастать с увеличением количества второго компонента. Но и здесь часто встречались случаи, не подтверждавшие этого предположения.

Учитывая все особенности данной проблемы, авторы поставили перед собой задачу подвести некоторые итоги на основе исследований, проводившихся в НИИЖБ АСИА СССР и ЦНИИС Минтрансстроя, зарубежными авторами, и изложить в кратком виде основные сведения о сущности этого вида коррозии.

Данная работа, естественно, не исчерпывает всей этой сложной и многосторонней проблемы, для полного разрешения которой понадобятся усилия многих исследователей. Но уже из выполненных работ выясняется существо основных процессов коррозии и становится возможным предотвращение их разрушительного действия. Практическими рекомендациями, помещенными в заключительной части книги, авторы и заканчивают свою работу на данном этапе.

---

## Глава I

### ЩЕЛОЧИ В ЦЕМЕНТЕ

#### I ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ В ЦЕМЕНТ

Щелочи в портландцементе относятся к группе малых составляющих; количество их в цементе не превышает обычно 1—1,5%. Щелочи содержатся преимущественно в глинистом компоненте цементного сырья, где количество их достигает примерно 2—5%. В некоторых восточных районах Советского Союза, где развивается цементная промышленность, приходится ориентироваться на применение глины с более высоким содержанием щелочей — до 10—12% [31].\* При производстве портландцемента на ряде заводов взамен глины используются гранулированные доменные шлаки, содержание щелочей в которых, по нашим определениям, составляют величины, близкие к количеству щелочей в цементах. Цементный клинкер обогащается щелочами при замене глины нефелиновым шламом в сырьевой смеси. Использование высушенного нефелинового шлама, как гидравлической добавки, также повышает содержание щелочей в цементе.

Щелочи могут переходить в клинкер не только из сырья, но также и из золы топлива. Зольность твердого топлива, применяемого отдельными заводами, достигает в ряде случаев 14—30% у углей и даже 50% у горючих сланцев. Содержание окиси натрия в золе составляет 0,2—3,34%, а окиси калия 0,86—3,9%. Количественное содержание окиси калия, как правило, выше, чем окиси натрия.

Применение вращающихся печей длиной до 185 м с внутрипечными теплообменными и обеспыливающими устройствами, возвращение на обжиг пыли, уловленной электрофильтрами, приготовление шлама на морской воде также увеличивают содержание щелочных соединений в цементе.

В процессе обжига клинкера во вращающихся печах часть

---

\* Во всей земной коре, составленной преимущественно из силикатов и алюмосиликатов, по данным В. И. Вернадского [12], содержание калия и натрия составляет в среднем соответственно 2,4 и 2,6% от веса земной коры.

содержащихся в сырьевой смеси щелочей (40—75%) возгоняется и уносится газовым потоком.

Пыль, улавливаемая электрофильтрами после вращающихся печей, обогащается щелочами, количество которых, по данным К. Г. Каленовой [27], достигает 3—25%. При содержании щелочей в исходных сырьевых смесях в количестве не более 1% (в пересчете на прокаленное вещество) количество щелочей в пыли большинства заводов составляет 3—7%, причем преобладают калиевые щелочи. С увеличением количества щелочей в сырьевой смеси свыше 1% содержание их в пыли резко увеличивается, что, например, имеет место на заводе «Гигант», где доля щелочей в пыли при работе печи на угле составляет 10—14%, а при работе на газообразном топливе 20—25%. Увеличение содержания щелочей в пыли при работе печи на газе объясняется удлинением зоны спекания и, следовательно, более полной возгонкой щелочей из обжигаемого материала.

В табл. 1 приводятся данные по содержанию щелочей в исходном шламе и пыли на некоторых цементных заводах.

Таблица 1  
Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в шламе и пыли

Завод	Исследуемый материал	Содержание в %	
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$
Алексеевский . . . . .	{ Шлам	0,1	0,51
	{ Пыль	0,29	4,09
Себряковский . . . . .	{ Шлам	0,16	0,48
	{ Пыль	0,45	2,4
Стерлитамакский . . . . .	{ Шлам	0,2	0,6
	{ Пыль	0,29	2,6
„Комсомолец“ . . . . .	{ Шлам	0,26	0,41
	{ Пыль	0,5	4
„Гигант“ . . . . .	{ Шлам	0,97	1,28
	{ Пыль*	0,22	24

\* При работе печи на газе.

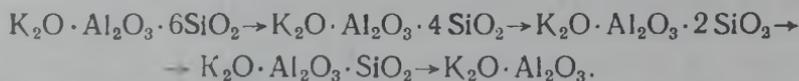
Часть щелочей, главным образом окиси калия, конденсируется в зольных кольцах вращающихся печей [50], а также задерживается в футеровке зоны спекания [104]. В шамотном кирпиче на глубине 7,5 мм от поверхности соприкосновения с клинкером было обнаружено до 8%  $\text{K}_2\text{O}$ . Содержащийся в сырьевой смеси сульфат кальция вступает в химическое взаимодействие с парами  $\text{K}_2\text{O}$ , в результате чего образуется  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . В дальнейшем, как показали химические анализы разрушившейся футе-

ровки, образуется двойной сульфат состава  $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ , являющийся главным компонентом новообразований внутри футеровки [90]. В хромомagneзитовом кирпиче может образоваться также щелочной хромат, причем щелочь проникает в хромомagneзитовый кирпич на большую глубину, чем в высокоглиноземистый [106].

Применение радиоактивного изотопа  $K^{42}$  позволило получить количественные данные о возгонке и конденсации щелочей во вращающейся печи длиной 135 м с цепной завесой и пылеулавливанием. Оказалось, что калий возгоняется в 125—130 м от холодного конца печи. На расстоянии 30—55 м от холодного конца окись калия конденсируется и только 20% от общего содержания попадают в клинкер и участвуют в процессах клинкерообразования [65].

## 2. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА ПРОЦЕССЫ КЛИНКЕРООБРАЗОВАНИЯ

Н. А. Торопов и А. И. Борисенко [45] изучали промежуточные химические соединения, образующиеся при обжиге щелочесодержащих смесей. При исследовании процессов клинкерообразования авторы определяли количество связанной извести и нерастворимого остатка; микроскопическому исследованию были подвергнуты возникающие при этом фазы. Процесс минералообразования в присутствии щелочей заключается, по их данным, в первичном распаде полевого шпата, перерождающегося в лейцитовое соединение, и связывании выделяющегося кремнезема в двухкальциевый силикат. Этот процесс ускоряется благодаря тонкодисперсной активной окиси кальция. Разложение полевого шпата представляется в следующем виде:

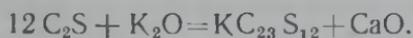


Образовавшийся алюминат калия принимает затем участие в последующих реакциях клинкерообразования.

С. Д. Макашев [31], затем С. М. Рояк, С. Д. Макашев и В. В. Мышляева [38] исследовали особенности процесса обжига клинкера из щелочесодержащего сырья и показали, что при содержании в сырье полевошпатных глин реакции клинкерообразования протекают медленнее, чем при наличии слюдистых глин. Реакции клинкерообразования значительно облегчаются при введении в сырьевую смесь фтористого кальция.

По Т. Ф. Ньюкэрку [36] наличие щелочных соединений в сырьевой шихте приводит к понижению температуры образования жидкой фазы и увеличению ее количества. Щелочи, реагируя в процессе обжига клинкера с другими компонентами, образуют новые соединения, которые не наблюдаются в бесщелочных системах.

Понижение температуры образования жидкой фазы, а также увеличение ее количества при введении в сырьевую смесь пиритных огарков ускоряют реакции клинкерообразования. При наличии щелочей в сырьевой смеси понижается температура образования жидкой фазы, но вместе с тем происходит увеличение содержания свободной окиси кальция ввиду протекания следующей реакции:



Образовавшаяся окись кальция может быть связана двухкальциевым силикатом с образованием трехкальциевого силиката. Скорость этой реакции зависит от концентрации двухкальциевого силиката в обжигаемой смеси. Аналогичные представления могут быть распространены и на окись натрия, которая, вступая в реакцию с трехкальциевым алюминатом, образует также свободную окись по уравнению:



Таким образом, при значительном количестве щелочей может нехватить двухкальциевого силиката для связывания всей окиси кальция при образовании  $\text{C}_3\text{S}$ ; в результате клинкер будет характеризоваться повышенным содержанием свободной окиси.

### 3. ЩЕЛОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЦЕМЕНТЕ

**Синтетические клинкеры.** Систематические исследования клинкерных систем, содержащих наряду с основными компонентами также и щелочные окислы, были начаты в 1932 г. Браунмиллер и Богг [66] при исследовании части системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) установили два тройных соединения, одно из которых  $\text{NC}_8\text{A}_3$  с точки зрения возможности возникновения и существования области портландцементного клинкера в разных системах подвергается изучению и в настоящее время.

$\text{NC}_8\text{A}_3$  представляет собой хорошо оформленные многогранники с гексагональными и октагональными очертаниями, причем двойникование обнаружено только у медленно охлажденных образцов. Найденное тройное соединение разлагается при  $1508^\circ\text{C}$  на окись кальция и жидкую фазу. Рентгенограмма  $\text{NC}_8\text{A}_3$  по ряду признаков идентична рентгенограмме  $\text{C}_3\text{A}$  и лишь несколько отличается от последней.

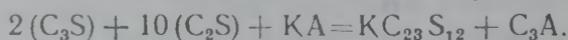
В более поздних работах было установлено, что соединение  $\text{NC}_8\text{A}_3$  устойчиво существует в четверных и пятерных системах. Эйбэнк и Богг [79] показали, что соединение  $\text{NC}_8\text{A}_3$  возникает как первичная фаза также в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а Эйбэнк [80] при исследовании части высококальциевой системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  установил, что  $\text{NC}_8\text{A}_3$ ,

$C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$  и железосодержащий твердый раствор могут находиться в равновесии с жидкой фазой. Эти исследования показали, что соединение  $NC_8A_3$  образуется и устойчиво существует в равновесных системах, лежащих в области портландцементного клинкера.

Было также замечено [86], что при высоких температурах окись натрия образует твердый раствор с  $\alpha$ - $C_2S$  и вызывает стабилизацию его высокотемпературной формы в присутствии незначительных количеств  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . При медленном охлаждении твердых растворов до температуры  $1100^\circ C$  возникла  $\beta$ -форма  $C_2S$  с накоплением внутри кристаллов натриевой фазы; температура перехода  $\alpha$ - $C_2S$  в  $\beta$ - $C_2S$  снижалась с  $1456^\circ C$  до  $1175$ — $1180^\circ C$ .

В работе Сузукава [129], синтезировавшего  $NC_8A_3$  из чистых препаратов углекислого кальция, соды и глинозема, оптические свойства  $NC_8A_3$  и температура инконгруэнтного разложения совпали с данными, полученными в работе [66]:  $n_a = 1,702$  и  $n_r = 1,710$ . Результаты рентгеновских исследований несколько отличались, однако было получено полное согласование с данными Грина и Богга [87].

Браунмиллер [67] исследовал систему  $K_2O$ — $CaO$ — $Al_2O_3$  и показал, что соединение КА в этой системе является единственным кристаллическим соединением окиси калия, которое образуется в равновесии с жидкой фазой в области цементного клинкера. Тейлор [130] отмечает, что КА стабилен в присутствии  $C_4AF$ . Он показал [131], что КА взаимодействует с  $C_3S$  и  $C_2S$  с образованием  $KC_{23}S_{12}$  по следующей реакции:



При температуре клинкерообразования  $C_2S$  и  $KCS$  вступают в реакцию также с образованием тройного соединения примерной формулы  $KC_{23}S_{12}$ .

Тейлор установил [132], что тройное соединение стабильно в смесях  $K_2O$ — $CaO$ — $MgO$ — $Al_2O_3$ — $Fe_2O_3$ — $SiO_2$ . Однако в железосодержащих смесях показатели светопреломления  $KC_{23}S_{12}$  имели более высокие значения, видимо, в связи с ограниченной растворимостью железистых соединений в  $KC_{23}S_{12}$ .

Влияние окиси натрия и окиси калия на структуру клинкера при одновременном присутствии в клинкерных смесях типа  $K_2O$ — $Na_2O$ — $CaO$ — $Al_2O_3$ — $Fe_2O_3$ — $SiO_2$  также подвергалось исследованию. В работах [25, 93] появление призматической фазы из окиси кальция, глинозема и щелочей с небольшим количеством  $C_4AF$  в твердом растворе объяснялось присутствием щелочей. Ньюкэрк [112] показал, что соединения  $NC_8A_3$  и  $KC_{23}S_{12}$  могут существовать вместе как продукты равновесной кристаллизации только в клинкере определенного состава. Одновременно было установлено, что эти соединения могут образовать твердые растворы с другими клинкерными фазами.

В работах [131] и [133] была высказана гипотеза о том, что  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$  и  $\text{NC}_8\text{A}_3$  могут вступать в реакцию с  $\text{CaSO}_4$ . Тейлор считает, что при температуре клинкерообразования  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$  взаимодействует с  $\text{CaSO}_4$  по уравнению:



Образующийся  $\text{K}_2\text{SO}_4$  устойчив в присутствии основных минералов и не смешивается с клинкерным расплавом. При нагревании смесей двухкальциевого силиката, сульфата натрия и калийсодержащей фазы [133] возникает твердый раствор между  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

В других смесях (с высоким отношением  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}$ ) образуется  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Ньюкэрк [112] обнаружил, что соединение  $\text{NC}_8\text{A}_3$  также неустойчиво и разлагается в присутствии гипса. Реакция  $\text{NC}_8\text{A}_3$  с гипсом идет по уравнению:



Образующийся сульфат натрия стабилен в присутствии основных клинкерных минералов и не смешивается с жидкой фазой.

Ньюкэрк также показал, что при нагревании смесей  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ ,  $\text{NC}_8\text{A}_3$  и  $\text{CaSO}_4$ , взятых в различных соотношениях, образуется щелочной сульфат, содержащий окислы обоих щелочных металлов. Соотношение щелочей в сульфате меняется в зависимости от состава смеси.

Таким образом, в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$ , приближающейся по составу к порландцементному клинкеру, щелочи в процессе обжига связываются с имеющимся  $\text{SO}_3$  и образуют щелочно-сульфатную фазу, которая содержит оба щелочных окисла в примерном молекулярном отношении  $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}=3$ .

Избыток окиси натрия сверх количества, связанного в сульфате, может присутствовать в клинкере как соединение  $\text{NC}_8\text{A}_3$ , как твердый раствор  $\text{NC}_8\text{A}_3$ , как твердый раствор с  $\text{C}_2\text{S}$  или другими клинкерными соединениями, как натрийсодержащая фаза в виде включений в  $\text{C}_2\text{S}$  или как компонент стекла. Избыток окиси калия сверх количества, связанного с  $\text{SO}_3$ , может присутствовать в клинкере как соединение  $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ , как твердый раствор с другими клинкерными соединениями или как компонент стекла.

Проведенные исследования чистых клинкерных систем позволили предложить уравнения для расчета минералогического состава цемента с учетом образования щелочесодержащих фаз. Уравнения для расчета минералогического состава разработаны Ньюкэрком по методу Даля [78] на основе результатов, полученных во время изучения образования щелочных фаз в смесях клинкерного типа при достижении ими полной равновесной кристаллизации. Составляя уравнения для расчета минерало-

гического состава, Ньюкэрк исходил из данных о влиянии отношения  $K_2O : SO_3$  на состав кристаллических фаз, что явилось развитием работ Тейлора [36], который показал, что в составе клинкеров присутствует фаза, идентифицированная как  $K_2SO_4$ . Им было также установлено, что содержание окиси калия в клинкере возрастает по мере увеличения в нем количества  $SO_3$ .

При меньшем молярном содержании  $SO_3$  по сравнению со щелочами все количество  $SO_3$  содержится в щелочносульфатной фазе, в которой отношение окиси калия и окиси натрия составляет величину, близкую к трем. При избытке окиси натрия и окиси калия, как отмечалось выше, последние вступают в реакцию с  $C_2S$  и  $C_3A$ , образуя соединения  $NC_8A_3$  и  $KC_{23}S_{12}$ .

В то же время Ньюкэрк выражает некоторое сомнение в том, что характеристики состава щелочносульфатной фазы, образующейся при нагревании чистых смесей  $KC_{23}S_{12}$ ,  $NC_8A_3$  и  $CaSO_4$ , могут быть распространены и на заводские клинкеры.

Для клинкеров, не содержащих свободной извести, расчет может производиться по формулам:

$$C_3S = 4,0710 CaO - 6,7187 Al_2O_3 - 1,4296 Fe_2O_3 - 7,6024 SiO_2 - \\ - 2,8516 SO_3 + 3,6826 Na_2O + 2,4238 K_2O.$$

$$C_2S = 5,0683 Al_2O_3 + 1,0784 Fe_2O_3 + 8,6024 SiO_2 + \\ + 2,1511 (12 K_s + 1) SO_3 - 2,7780 Na_2O - 23,769 K_2O - \\ - 3,0710 CaO.$$

$$C_3A = 2,6504 Al_2O_3 - 1,6918 Fe_2O_3 + 10,124 (1 - K_s) SO_3 - \\ - 13,074 Na_2O$$

$$C_4AF = 3,0430 Fe_2O_3;$$

$$NC_8A_3 = 13,170 Na_2O - 10,198 (1 - K_s) SO_3;$$

$$KC_{23}S_{12} = 22,345 K_2O - 26,290 K_s(SO_3);$$

$$Na_2SO_4 = 1,7743 (1 - K_s) SO_3;$$

$$K_2SO_4 = 2,1765 K_s(SO_3).$$

Для клинкеров со свободной известью расчет производится по формулам:

$$Своб. CaO = CaO - 1,6504 Al_2O_3 - 0,3512 Fe_2O_3 - 2,8012 SiO_2 - \\ - 0,7005 (12 K_s + 1) SO_3 + 0,9046 Na_2O + 7,7399 K_2O$$

$$C_3S = 3,8012 SiO_2 + 34,219 K_s(SO_3) - 29,085 K_2O.$$

$$C_3A = 2,6504 Al_2O_3 - 1,6918 Fe_2O_3 + 10,124 (1 - K_s) SO_3 - 13,074 Na_2O \\ C_4AF = 3,0430 Fe_2O_3.$$

$$NC_8A_3 = 13,170 Na_2O - 10,198 (1 - K_s) SO_3.$$

$$KC_{23}S_{12} = 22,345 K_2O - 26,290 K_s(SO_3).$$

$$Na_2SO_4 = 1,7743 (1 - K_s) SO_3; K_2SO_4 = 2,1765 K_s(SO_3).$$

Значения  $K_s$  подсчитывались по формулам, приведенным ниже.

Формулы для расчета состава щелочных сульфатов в портландцементном клинкере

Если $r$ равно или меньше 1	Если $r$ больше 1, а $K_c$ лежит в пределах		
	от 0 до $\frac{0,75}{r}$	от $\frac{0,75}{r}$ до $\frac{r-0,25}{r}$	от $\frac{r-0,25}{r}$ до 1
$K_s = K_c$	$K_s = rK_c$	$K_s = 0,75$	$K_s = 1 - r(1 - K_c)$

Расчет  $r$  (молекулярное отношение  $R_2O : SO_3$  в цементе) производился по формуле:

$$r = \frac{(0,8500 K_2O + 1,2915 Na_2O)}{SO_3}$$

Расчет  $K_c$  (молярная фракция  $K_2O$  в сумме щелочей) производился по формуле:

$$K_c = \frac{(0,8500 K_2O)}{r(SO_3)}$$

**Заводские клинкеры.** Современные методы исследования позволяют более точно определять химико-минералогический состав цементного клинкера. В настоящее время установлено, что все основные минеральные образования цементного клинкера являются преимущественно твердыми растворами или содержат в твердом растворе небольшие примеси [39]. Состав твердых растворов определяется при данном химическом составе клинкера условиями обжига и кристаллизации, которая зависит при прочих равных обстоятельствах от скорости охлаждения. В клинкере содержатся также и метастабильные соединения. Наблюдаемые изменения в составе твердых растворов объясняются особенностями процесса спекания и охлаждения, при котором наряду с кристаллизацией минералов из жидкой фазы последняя продолжает взаимодействовать с минералами, ранее образовавшимися при реакциях в твердом состоянии. По этой причине состав жидкой фазы изменяется по неравновесной кривой кристаллизации. Одновременно имеются и другие компоненты, содержащиеся в незначительных количествах, способные внедряться в кристаллические решетки основных клинкерных минералов. На изменение состава основных фаз клинкера при производстве его в заводских условиях могут влиять возврат улавливаемой пыли, колебания температуры обжига, состав золы топлива, скорость охлаждения. Эти обстоятельства могут изменить условия формирования структуры клинкера, а также привести к колебаниям его состава по сравнению с синтетическими фазами, получаемыми в лабораторных условиях. Состав

щелочных фаз в заводских клинкерах поэтому может быть иным, чем это было показано для чистых клинкерных систем в условиях достижения ими равновесного состояния [36]. Определение состава твердых растворов в клинкере связано с экспериментальными трудностями; особенно это относится к выявлению щелочных фаз.

Оптические методы в большинстве случаев не дают положительных результатов, несмотря на то, что в заводском клинкере с высоким содержанием щелочей можно обнаружить  $KC_{23}S_{12}$ . Однако единичные результаты недостаточны для исчерпывающих выводов, ввиду имеющихся разноречивых данных о существовании  $KC_{23}S_{12}$  как индивидуального химического соединения, а также отсутствия параметров решетки монокристалла. В ряде случаев идентификация щелочных фаз цемента рентгеноструктурным анализом также не приводит к положительным результатам.

Г. С. Рояк для исследования распределения содержания щелочей в отдельных фазах цементного клинкера использовал химические методы. Были выбраны пробы клинкеров, различавшиеся химическим составом, содержанием щелочей,  $SO_3$ , расчетным минералогическим составом, структурой основных минералов, размером их зерен и характером кристаллизации. Химический анализ клинкеров был выполнен в параллельных пробах, причем повторно определяли щелочные окислы и  $SO_3$  (табл. 2).

Таблица 2

Результаты химического анализа заводских клинкеров

Номер клинкера	Содержание в %									
	нерастворимый остаток	п. п. п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	0,09	0,45	26,35	3,89	4,29	62,89	0,92	0,32	0,12	0,5
2	0,24	1,37	20,95	6,23	4,03	63,39	3,39	0,38	0,1	0,64
3	0,15	0,98	23,1	4,22	4,35	63,67	0,98	0,64	0,18	0,64

Клинкер 1 характеризовался мелкой довольно отчетливой кристаллизацией и неравномерным распределением минералов (рис. 1). Образец имел пористую структуру.

Клинкер содержал 20% алита, 55% белита и 25% промежуточного вещества. В кристаллах алита встречались включения зерен белита, хотя алит имел довольно правильную форму кристаллов, размер которых колебался в пределах от 10 до 40 мк. Белит имел кристаллы округлой формы размером от 10 до 30—35 мк. Промежуточное вещество было представлено алюмоферритами кальция и тонкозернистой бурой массой. В составе

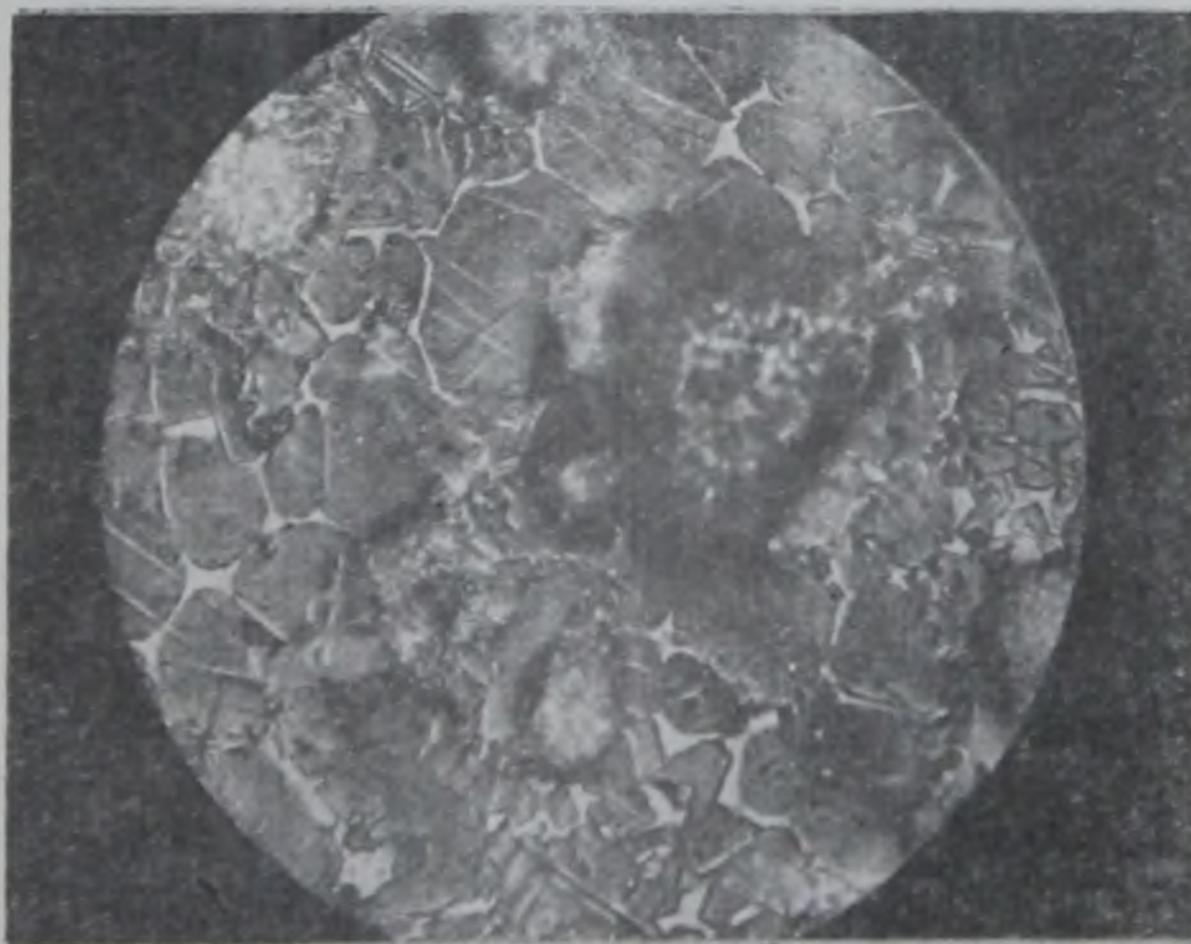
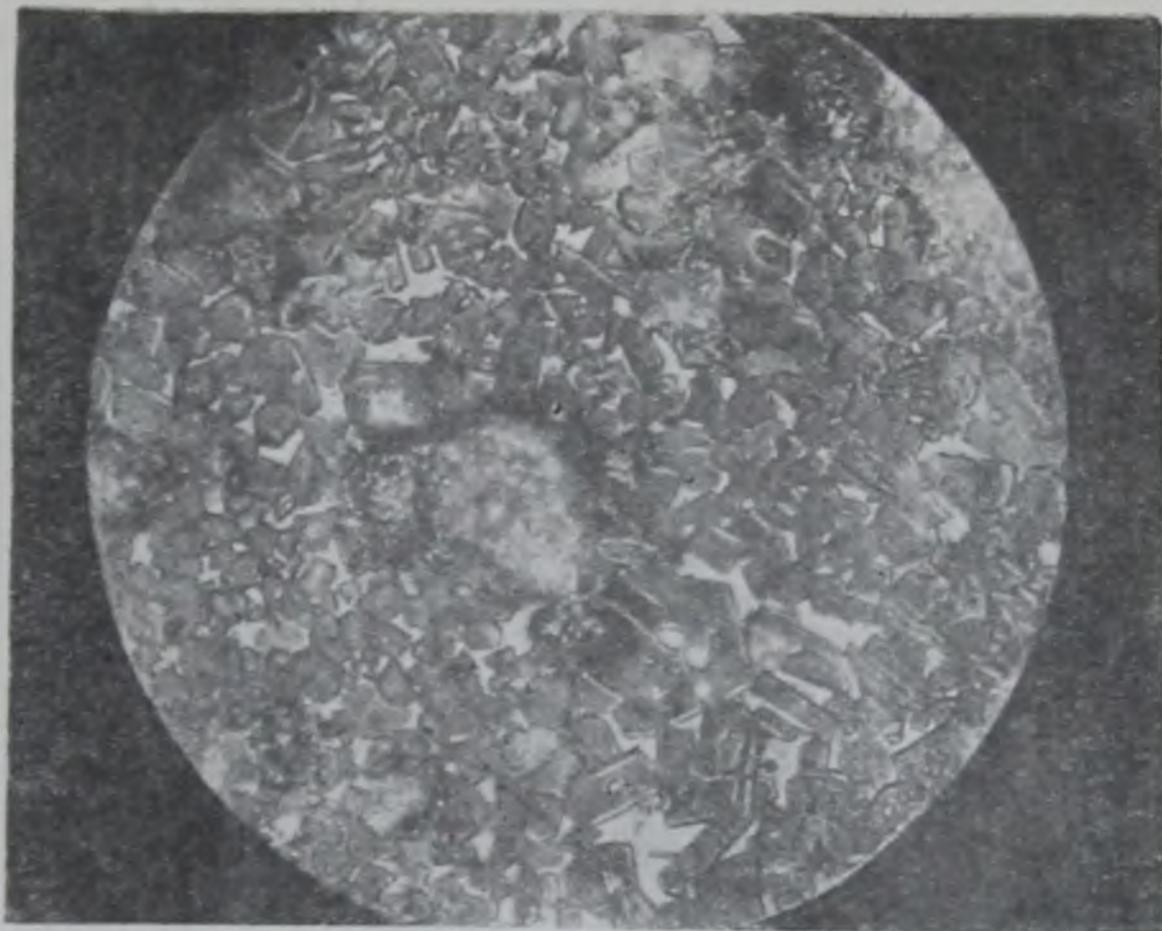


Рис. 1. Микроструктура клинкера 1

промежуточного вещества содержалось 9—10%  $C_3A$ . Микрохимической реакцией свободная известь не обнаружена.

*Клинкер 2.* Образец клинкера 2 характеризовался недостаточно отчетливой кристаллизацией и неравномерным распределением минералов (рис. 2) и содержал 60—65% алита, 10% белита и 21—30% промежуточного вещества. В кристаллах алита наблюдаются остаточные зерна белита. Кристаллы алита имели

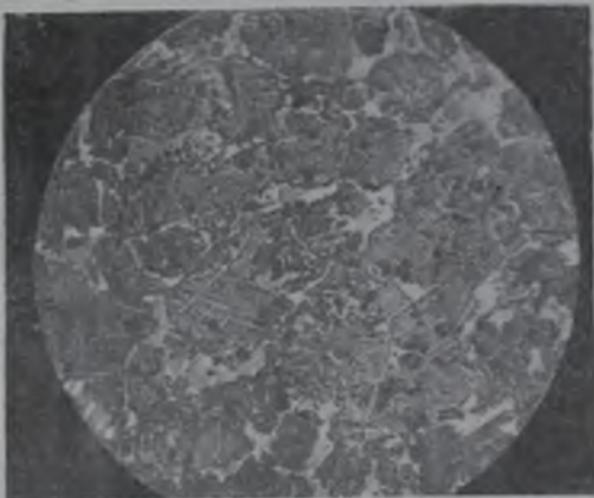


Рис. 2. Микроструктура клинкера 2

неправильную вытянутую форму, размеры их от 15 до 55  $\mu$ к. Белит имел разорванные края, реже встречались кристаллы округлой формы размером от 5 до 50  $\mu$ к. Промежуточное вещество представлено тонкозернистой бурой массой и алюмоферритами кальция. В составе промежуточного вещества находилось приблизительно 8—9%  $C_3A$ .

Микрохимической реакцией было обнаружено большое количество свободной извести.

*Клинкер 3.* Образец был очень пористый; характеризовался довольно отчетливой кристаллизацией и неравномернозернистой структурой (рис. 3); содержал 45—50% алита, 20—25% белита и 30% промежуточного вещества. В кристаллах алита наблюдались остаточные зерна белита. Форма кристаллов алита была вытянутая; размеры — в пределах от 10 до 55  $\mu$ к. Белит имел округлые кристаллы размером от 5 до 25—30  $\mu$ к. Промежуточное вещество было представлено также алюмоферритами кальция и тонкозернистой бурой массой. В промежуточном веществе содержалось 5—6%  $C_3A$ . Микрохимической реакцией свободной извести практически не обнаружено.

Петрографическое исследование показало, что не имеется заметных изменений в петрографии исследуемых щелочесодержащих клинкеров, если не считать разорванных краев у белита в клинкере 2; часть же белита у этого клинкера была представлена кристаллами округлой формы. Между тем в клинкере 3, в котором содержание щелочей даже несколько выше, чем в



Рис. 3. Микроструктура клинкера 3

клинкере 2, разорванных краев у белита не наблюдалось. Поэтому некоторое перерождение кристаллов белита не являлось достаточным основанием для выводов об образовании в клинкере 2 соединения  $KC_{23}S_{12}$ , хотя в отдельных работах [1, 8 и 64] этому признаку устанавливали присутствие щелочной фазы.

Был рассчитан минералогический состав клинкера по общепринятому в отечественной практике методу (табл. 3) и методу,

Таблица 3

Данные расчета минералогического состава клинкера без учета влияния щелочных соединений

Номер клинкера	Содержание в %			
	$C_2S$	$C_1S$	$C_3A$	$C_4AF$
1	23	58	3	13
2	51	21	10	12
3	49	29	4	13

Библиотека  
Павлодарский индустриальный институт

Данные расчета минералогического состава клинкера с учетом влияния щелочных соединений

Номер клинкера	Содержание в %							
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	NC <sub>3</sub> A <sub>2</sub>	KC <sub>23</sub> S <sub>12</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	24	54	2	13	1,3	3,5	0,14	0,52
2	70	0	9	12	0,3	7,3	0,16	0,62
3	82	0	0,5	13	3,6	4,8	0,28	1,04

учитывающему влияние щелочных соединений (табл. 4). Сопоставление полученных данных показывает, что методы расчета, учитывающие влияние щелочных соединений, приводят к совершенно другим результатам. Так, например, в клинкерах 2 и 3 отсутствует двухкальциевый силикат, ввиду образования KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>; значительно возрастает содержание трехкальциевого силиката. Таким образом, в зависимости от метода расчета одному и тому же клинкеру можно приписать различный минералогический состав.

Если полагать, что щелочные соединения действительно приводят к тем изменениям, которые следуют из выполненных расчетов, то это обстоятельство не может не сказаться на физико-механических и других основных технических характеристиках цемента, ввиду имеющих различий, например, в свойствах двухкальциевого силиката и KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>.

Если предположить, что KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub> гидратируется быстрее, чем двухкальциевый силикат, тогда перевод части или даже всего количества двухкальциевого силиката в KC<sub>23</sub>S<sub>12</sub>, вероятно, полезен. Тем самым медленно твердеющие белитовые цементы будут переведены в разряд обычных или даже быстротвердеющих цементов, чему также будет способствовать увеличение содержания и трехкальциевого силиката. Между тем расчетные данные не подтверждаются результатами петрографического анализа, который позволяет все же количественно определить содержание основных клинкерных минералов с достаточной степенью точности. Поэтому следует предположить, что выполненные по Ньюкэрку расчеты, видимо, подчеркивают те изменения в составе, которые могут иметь место вследствие участия щелочных соединений в образовании новых фаз, увеличивая разницу между расчетным и фактическим минералогическим составом клинкера. Поэтому для уточнения распределения щелочных фаз в цементных клинкерах были использованы методы химического анализа.

Фазовый химический анализ [40] основан на способности некоторых кислот избирательно растворять отдельные фазы клинкера в строго установленных условиях опыта. Методы фазового

анализа позволяют определить кристаллические силикаты кальция —  $C_3S$  и  $C_2S$ , незакристаллизованный двухкальциевый силикат, остающийся в стекле при резком охлаждении клинкера, а также отделить закристаллизованную алюмоферритную фазу от алюминатов и алюмоферритов кальция, находящихся в стекловидном и скрытокристаллическом состоянии.

Методика выполнения фазового химического анализа заключалась в следующем. Навески клинкера в количестве около 1 г обрабатывались в 100 мл 5%-ного раствора борной кислоты. Осадки отфильтровывались и промывались 2—3 раза 2,5%-ной борной кислотой и затем обрабатывались 1 н. раствором уксусной кислоты. Для предотвращения процессов гидролиза борнокислые вытяжки подкислялись соляной кислотой (табл. 5).

Таблица 5

Химический состав растворенных фаз в %

№ клинкера	Борнокислая вытяжка		Уксуснокислая вытяжка			SO <sub>3</sub>	CaO <sub>своб</sub>
	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO		
1	Нет	56,78	1,36	1,24	1,07	0,32	Нет
2	.	52,28	2,63	1,71	4,71	0,38	1,24
3	.	56,99	0,75	1,09	0,64	0,64	0,06

Содержание силикатов кальция рассчитывали по формулам:

$$\% C_2S = (S - 0,357 C) 8,6,$$

где С — CaO борнокислая (CaO свободная + 0,7 SO<sub>3</sub>).

$$\% C_3S = (C + S) - \% C_2S.$$

Результаты расчета представлены в табл. 6.

Из данных табл. 6 следует, что рациональный фазовый химический анализ и расчет минералогического состава на его основе не подтверждают изменений в минералогическом составе, которые следовало ожидать на основе расчетов по Ньюкэрку.

Поскольку в исследуемых клинкерах 1 и 2 (см. табл. 2) отношение R<sub>2</sub>O : SO<sub>3</sub> было значительно больше 1, а у клинкера 3 близко к 1, можно было предположить, что щелочные окислы у клинкеров 1 и 2 будут находиться в основных фазах.

Если считать, что окись калия главным образом содержится в C<sub>2</sub>S, а окись натрия в C<sub>3</sub>A, то в борнокислой вытяжке, извле-

Таблица 6  
Содержание силикатов в %  
по данным рационального фазового анализа

Клинкер	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S
1	31	52
2	49	22
3	55	24

кающей только кристаллические силикаты кальция, окись натрия должна отсутствовать или содержаться в количестве, соответствующем содержанию в клинкере  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , присутствующему в виде отдельной фазы или в составе комплексного сульфата. И, наконец, в уксуснокислой вытяжке окись калия должна отсутствовать, так как она полностью должна быть извлечена борной кислотой. Содержание щелочей в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$  может быть установлено после определения этих фаз в этиленгликолевой вытяжке. В этом случае одновременно со свободной известью должны раствориться сульфаты щелочных металлов, так как при определении свободной извести по методу Шлепфер-Буковского [119] растворимая часть содержит, наряду с окисью кальция, также щелочи и  $\text{SO}_3$ .

Количественное определение содержания щелочей в борной, уксуснокислой и этиленгликолевых вытяжках было выполнено Г. С. Рояком пламеннофотометрическим способом (табл. 7).

Таблица 7

Содержание в фазах щелочей, извлеченных химическим методом

Номер клинкера	Количество $\text{K}_2\text{O}$ в %				Количество $\text{Na}_2\text{O}$ в %			
	HCl (общее)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	этиленгликоль	HCl (общее)	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	этиленгликоль
1	0,5	0,11	0,385	0,01	0,12	0,035	0,065	0,006
2	0,64	0,165	0,475	0,02	0,1	0,025	0,055	0,005
3	0,64	0,255	0,255	0,07	0,18	0,045	0,075	0,02

Полученные результаты показали, что сложившиеся представления о том, будто основное количество калиевых щелочей содержится в  $\text{C}_2\text{S}$ , не подтверждаются. Во всех исследованных клинкерах количество окиси калия, найденное в уксуснокислой вытяжке, которая была выполнена для фазы, не растворившейся в борной кислоте, или превышает количество окиси калия, найденное в борнокислой вытяжке, или равно ему. Отсюда можно было сделать вывод, что основное количество калиевых щелочей находится в стекле и  $\text{C}_3\text{A}$ , что согласуется с данными Сузукава [129] о возможности содержания окиси калия в  $\text{C}_3\text{A}$ . Примечателен тот факт, что количество окиси калия при одинаковом исходном содержании  $\text{K}_2\text{O}$  в клинкерах 2 и 3, найденное в уксуснокислой вытяжке, различно, так как эти клинкеры отличались различным расчетным содержанием  $\text{C}_3\text{A}$ . Это обстоятельство является дополнительным доказательством наличия калиевых щелочей в алюминатных фазах.

Рассмотрение результатов определения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  позволяет сделать вывод о том, что наряду с вхождением в алюминатные фазы часть окиси натрия (10—30%) присутствует

и в силикатах кальция. Разница в количестве щелочей, найденных в вытяжках соляной, борной и уксусной кислот, что не имело место для  $K_2O$ , указывает на возможное присутствие окиси натрия в кристаллическом  $C_4AF$ . Светлое промежуточное вещество, определенное при петрографическом исследовании как «бурая тонкозернистая масса», представляет собой, очевидно, серию твердых растворов  $2CaO \cdot Fe_2O_3 - 6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ , включающих определенные количества натриевых щелочей. Щелочные соединения все же в основном фиксируются в кристаллических фазах, поскольку имеются данные о том, что щелочи и другие малые составляющие не увеличивают заметным образом количества стекла в заводском клинкере по сравнению с простой четырехкомпонентной системой.

До работ Тейлора и Ньюкэрка полагали, что  $SO_3$  преимущественно присутствует в клинкере в виде  $CaSO_4$ . Последние показали, что  $KC_{23}S_{12}$  и  $NC_8A_3$  могут вступать в реакцию с сернокислым кальцием с образованием сернокислых калия и натрия, устойчиво существующих в присутствии основных клинкерных минералов и не смешивающихся с клинкерным расплавом. Одновременно было показано, что при определенных условиях в клинкере может образоваться смешанный щелочной сульфат. Соотношение щелочей в сульфатной фазе меняется в зависимости от состава клинкера.

Среди исследуемых клинкеров отношение  $K_2O : SO_3$ , близкое к единице, было у клинкера 3. Поэтому следовало предположить, что, обрабатывая этот клинкер этиленгликолем, можно будет извлечь практически все количество содержащегося в клинкере  $SO_3$ , поскольку он должен быть связан, преимущественно, со щелочными окислами.

Наряду с определением щелочей в этиленгликолевых вытяжках (1 : 100 при  $t = 70^\circ C$ ) было определено содержание  $SO_3$  осаждением в виде  $BaSO_4$  при двукратном разведении водой исходного раствора этиленгликоля. Результаты определения содержания щелочей,  $SO_3$  и окиси кальция в этиленгликолевых вытяжках даны в табл. 8.

Содержание  $SO_3$  оказалось больше того количества окиси

Таблица 8

Содержание  $SO_3$  щелочей и окиси кальция в этиленгликолевой вытяжке

№мер клинкера	Содержание в этиленгликоле в %			Расчетное количество $SO_3$ , % в виде		Расчетное количество $CaO$ в % в виде $CaSO_4$
	$SO_3$	$K_2O$	$CaO$	$K_2SO_4$	$CaSO_4$	
1	0,1	0,04	0,154	0,034	0,066	0,044
2	0,19	0,1	0,672	0,085	0,105	0,074
3	0,25	0,11	0,616	0,094	0,156	0,109

калия, которое необходимо для образования сульфата калия. Оно составляет от 30 до 50% от общего содержания  $\text{SO}_3$  в клинкере. Растворенные в этиленгликоле щелочи составляли всего лишь 8—20% исходного количества щелочей в клинкере. Наблюдалось также увеличение извлекаемой этиленгликолем окиси калия с повышением содержания в клинкере  $\text{SO}_3$ .

Извлеченное количество окиси кальция превышало то эквивалентное количество, которое может быть связано с  $\text{SO}_3$ . Эти результаты позволяют считать, что даже в клинкере, имеющем отношение  $\text{K}_2\text{O}:\text{SO}_3$ , близкое 1,  $\text{SO}_3$  не весь связан со щелочами. Часть  $\text{SO}_3$ , очевидно, присутствует в виде  $\text{CaSO}_4$ .

Эти данные указывают на несколько иное распределение и связывание щелочей в отдельных фазах клинкера по сравнению с синтезируемыми в лабораторных условиях чистыми клинкерными системами, достигавшими равновесного состояния.

Полученные Г. С. Рояком результаты и примененные химические методы нашли подтверждение в большой экспериментальной работе Г. Н. Бабачева и К. К. Радева [54]. Соглашаясь с высказанной точкой зрения о трудности определения щелочных фаз оптическими методами в заводских клинкерах, авторы, применяя те же химические методы, исследовали распределение щелочных фаз в 23 заводских клинкерах. Общее содержание щелочей в клинкерах определялось после отделения кремниевой кислоты пламеннофотометрическим методом, который применялся также для определения щелочей в борнокислых и уксуснокислых вытяжках. Количество  $\text{K}_2\text{O}$  в значительной части клинкеров было больше в уксуснокислых вытяжках, чем в борнокислых. Этот факт еще раз подтверждает присутствие  $\text{K}_2\text{O}$  в фазе трехкальциевого алюмината, причем с увеличением содержания трехкальциевого алюмината в клинкере росло, соответственно, содержание  $\text{K}_2\text{O}$  и в уксуснокислой вытяжке. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в процентном отношении было больше в уксуснокислой вытяжке, чем в борнокислой. Значительная часть  $\text{Na}_2\text{O}$  была определена также в борнокислой вытяжке. Г. Н. Бабачев и К. К. Радева полагают, что это — часть  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержащаяся в виде простого или двойного сульфата, или, возможно, находящаяся в силикатных фазах в форме определенного химического соединения подобно тому, как в этих же фазах присутствует  $\text{K}_2\text{O}$ . Была подтверждена также наша точка зрения о возможности вхождения  $\text{Na}_2\text{O}$  в кристаллическую фазу четырехкальциевого алюмоферрита [27].

#### 4. ГИДРАТАЦИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Щелочные соединения, содержащиеся в составе клинкерных минералов, оказывают известное влияние на скорость и степень гидратации цемента. Изучение процессов гидратации цемента ввиду многокомпонентности его состава связано с известными

трудностями. Поэтому ряд ученых исследовал процессы гидратации чистых синтетических клинкерных минералов.

В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт и В. В. Мышляева [49] изучали свойства  $КС_{23}S_{12}$ , синтезированного при разных условиях. Они показали, что щелочесодержащие минералы на основе  $C_2S$  отличаются более замедленным, а на основе  $C_3S$  — более ускоренным схватыванием по сравнению с чистыми исходными силикатами. При введении 3% полуводного гипса схватывание резко ускоряется. Щелочесодержащий минерал  $КС_{23}S_{12}$  схватывается быстрее, чем двухкальциевый или трехкальциевый силикаты. Щелочесодержащие минералы менее водостойки, чем чистые силикаты кальция. Однако добавление 3% полуводного гипса к щелочесодержащим минералам в ряде случаев увеличивало их прочность и водостойкость. Минерал  $КС_{23}S_{12}$ , полученный из карбоната кальция, молотого песка и поташа, показал небольшую прочность при водном хранении и несколько более высокую при хранении во влажной среде, а также при добавлении 3% полуводного гипса.

Реакции щелочесодержащих фаз с водой и участие их в общем процессе твердения цемента до сих пор мало исследованы. Имеются данные о скорости растворения щелочей, цемента в воде, причем ряд работ появился в период, когда не были еще известны щелочные соединения в цементе.

Ли и Деш [105], исследуя растворимость щелочей цемента, взбалтывали 15 г его с 150 мл воды в течение 48 ч и нашли, что от 25 до 85% общего содержания щелочей в цементе составляют водорастворимые щелочи.

Андерегг, Пейффер, Иуди и Хубер [51] изготовили образцы из цементного теста и в возрасте 24 ч поместили их на 30 мин в воду: 0,11—0,67% щелочей были водорастворимыми, что составляло от 24 до 100% общего содержания щелочей в цементе.

Калоусек, Джемпер и Трегонинг [97] применили другой метод: из цементного теста, имевшего  $B/C=0,35$ , отжимался избыток жидкой фазы через 7 мин и через 2 ч с момента затворения. Затем было определено содержание в экстракте водорастворимых щелочей, которое через 2 ч составляло от 4 до 34%  $Na_2O$  и от 6 до 62%  $K_2O$ .

Определение водорастворимых щелочей по методу ASTM (С 114-47) было выполнено Лерчем и Фордом [109] при длительных испытаниях цементов. По этому методу водорастворимые щелочи определялись в виде сульфатов, но общий результат выражался в пересчете на  $Na_2O$ . Содержание водорастворимых щелочей подсчитывалось по формуле:

$$B = \frac{A}{x+0,807y} 100,$$

где  $A$  — процент водорастворимых щелочей, определенных в соответствии с С 114-47;

$x$  — общее содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

$y$  — общее содержание  $\text{K}_2\text{O}$ .

Эти исследования показали, что водорастворимые щелочи составляют от 4 до 68% общего содержания щелочей в цементе.

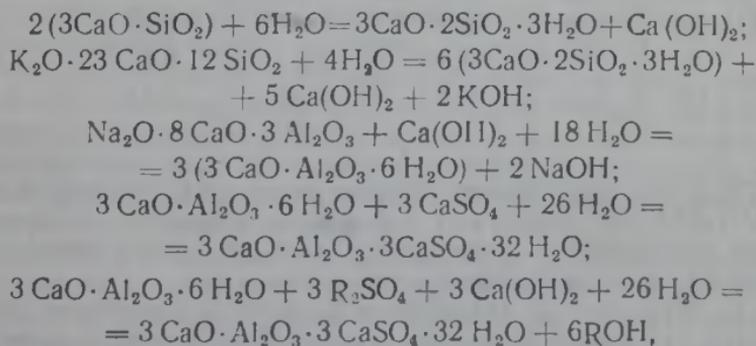
Гиллиланд и Бартлей [85] провели исследования по определению количества водорастворимых щелочей с применением пламенного фотометра фирмы Перкин-Эльмер, модель 52А. Методика гидратации цемента и определения водорастворимых щелочей заключалась в следующем. 10 г цемента помещали в небольшую ампулу, заполняли ее дистиллированной водой и смесь взбалтывали. Затем ампулу герметизировали и устанавливали в помещение с температурой  $37,8^\circ \text{C}$ . Гидратация цемента осуществлялась при периодическом введении воды в ампулу. Через определенное время ампулу разбивали. Затвердевший образец извлекали из ампулы и помещали в 250-мл стакан, куда немедленно добавляли 100 мл дистиллированной воды. Экстрагирование при взбалтывании продолжалось в течение 30 мин. Затем жидкую фазу фильтровали в 250-мл мерную колбу. В фильтрат добавляли 10 мл 1 : 10  $\text{HCl}$  и в мерную колбу доливали дистиллированную воду до метки. Водорастворимые щелочи определялись на пламенном фотометре с применением калибровочных кривых, построенных фотометрированием растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ . Результаты исследования показали, что через три месяца в вытяжке присутствовало от 92 до 93% общего содержания  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Ю. М. Бутт, В. В. Мышляева и Т. А. Осокина [10] определили водорастворимые щелочи в четырех клинкерах по методу И. Б. Подъячевой. Пробы клинкеров растирали до полного прохождения через сито № 0085 и обрабатывали водой в литровых колбах при соотношении цемента и воды 1 : 50. Навеску в 10 г заливали 500 мл дистиллированной воды. Суспензию взбалтывали на механической мешалке в течение 6 ч и затем давали отстояться до полного осветления раствора. Шестичасовое взбалтывание с последующим отстаиванием рассматривалось как один цикл. После каждого цикла из раствора отбирали для анализа пробу объемом 100 мл и доливали в раствор 100 мл дистиллированной воды. Пробы раствора анализировали на содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  в мг/л, затем пересчитывали это количество на щелочи, экстрагированные из клинкера за каждый цикл, в процентах к исходному содержанию их в клинкере. Опыты показали, что в начальные сроки наиболее легко переходят в водную вытяжку калиевые щелочи, а после 36-часового взаимодействия извлекается примерно одинаковое количество натриевых и калиевых щелочей. С увеличением содержания  $\text{SO}_3$  в клинкере наблюдается более ускоренное растворение щелочей. По аналогичному методу [54] было исследовано растворение щелочей ряда заводских клинкеров. После первого цикла перешло в раствор от 20 до 60% общего содержания  $\text{K}_2\text{O}$ . Однако

авторы полагают, что быстрое растворение объясняется не только присутствием сульфатов, но и быстрым гидролизом и гидратацией калийсодержащих фаз клинкера. Чем выше содержание  $C_3A$  в клинкере, тем быстрее растворяются калийсодержащие соединения клинкера. Соединения  $Na_2O$  в начальный момент взаимодействия растворяются медленнее: переходит в раствор всего лишь от 12 до 35%  $Na_2O$ . В это количество прежде всего входит сульфат натрия.

Данные о скорости и степени перехода в раствор так называемых «водорастворимых» щелочей не полностью характеризуют процесс, так как за время взбалтывания порошка цемента с водой в раствор перейдет лишь часть щелочей, содержащихся в негидратированном цементе в виде сульфатов и части щелочных соединений, которые успеют перейти в раствор за это время. Длительное взаимодействие может привести к полной гидратации цемента и, следовательно, извлечению всех содержащихся щелочей. Экспериментальным путем можно показать, что при действии воды на цемент при значительном водоцементном отношении, превышающем, например 50, в условиях, препятствующих схватыванию и твердению цемента, можно полностью разложить клинкерные соединения на свободные гидраты окислов. Поэтому эти методы определения щелочей в негидратированном цементе не соответствуют практическим условиям твердения цемента в бетоне и взаимодействия воды со щелочесодержащими фазами в процессе твердения.

При твердении цемента клинкерные минералы в результате реакций гидратации и гидролиза образуют некоторые соединения, характеризующиеся различной растворимостью в жидкой фазе:



где R—Na или K.

В процессе твердения образуются  $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ;  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ;  $Ca(OH)_2$ ; NaOH и KOH.

Растворимость в воде первых четырех соединений значительно меньше, чем растворимость последних двух. Таким образом, в процессе твердения будет идти постепенное накопление в жидкой фазе главным образом гидрата окиси кальция и щело-

Содержание растворимых щелочей в твердеющих цементах  
в пересчете на окислы

Щелочь	Цемент	Содержание в %				
		исходное	через 2 суток	через 4 суток	через 8 суток	через 25 суток
Na <sub>2</sub> O	1	0,12	0,02	0,03	0,03	0,04
	2	0,1	0,01	0,02	0,02	0,05
	3	0,1	0,01	0,02	0,02	0,07
	4	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02
	5	0,07	0,01	0,02	0,02	0,02
	6	0,08	0,01	0,02	0,03	0,04
	7	0,07	0,01	0,02	0,03	0,04
	8	0,6	0,08	0,13	0,15	0,32
	9	0,6	0,12	0,2	0,19	0,32
	10	0,18	0,03	0,05	0,06	0,08
K <sub>2</sub> O	1	0,5	0,09	0,13	0,16	0,35
	2	0,6	0,19	0,4	0,35	0,5
	3	0,6	0,06	0,32	0,35	0,48
	4	0,4	0,11	0,1	0,35	0,4
	5	0,49	0,16	0,2	0,16	0,39
	6	0,43	0,08	0,13	0,19	0,29
	7	0,41	0,09	0,07	0,19	0,33
	8	0,41	0,08	0,07	0,29	0,43
	9	0,64	0,39	0,5	0,5	0,6
	10	0,64	0,2	0,45	0,47	0,6

чей. Скорость образования гидрата окиси кальция при гидратации и твердении отдельных минералов и цемента экспериментально изучалась в ряде работ, в то же время аналогичные данные для щелочей весьма ограничены.

Г. С. Рояк изучал накопление щелочей в цементном камне в процессе твердения десяти цементов. Химический и минералогический состав клинкеров и результаты физико-механических испытаний цементов на их основе даны в табл. 34 и 35.

В определенные сроки производилось экстрагирование щелочей водой в течение 1–2 мин из растертого гидратирующегося цемента. В табл. 9 приведены результаты определения растворимых щелочей для разных сроков твердения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что фазы, содержащие K<sub>2</sub>O, гидратируются более интенсивно, чем содержащие

окись натрия. К 25 суткам и в дальнейшем к 5 месяцам твердения почти все количество окиси калия переходит в водорастворимое состояние, а в те же сроки количество окиси натрия составляло лишь 40—60% от исходного его содержания в цементе. Эти данные еще раз позволяют заключить, что калиевые щелочи распределены в подавляющем количестве в быстрогидратирующихся фазах цемента — в сульфатах, в стекле и трехкальциевом алюминате, что согласуется с данными определения окиси калия в уксуснокислых вытяжках.

Кинетика гидратации щелочесодержащих фаз при твердении цемента отражает в некоторой степени и минералогическую характеристику исходных цементов, что видно из сравнения накопления щелочей при твердении белитового и алитового портландцементов.

При одинаковом исходном содержании окиси калия в цементах 9 и 10 накопление щелочей при твердении цемента 9 через двое суток было более значительным, чем при твердении цемента 10. Содержание  $SO_3$  в клинкере цемента 10 было в 2 раза больше, чем в клинкере цемента 2. Поэтому казалось, что скорость накопления щелочей при твердении цемента 10 должна была бы быть более высокой. Однако этого не наблюдалось вследствие того, что  $SO_3$  в клинкере цемента 10 связан не только со щелочами, но и с окисью кальция.

Более высокая скорость растворения при твердении цемента 9 объясняется также и тем, что этот цемент получен в условиях возвращения щелочесодержащей пыли в печь, что, видимо, привело к фиксации основного количества щелочей в поверхностных слоях частиц клинкера. В последующие сроки твердения различия между отдельными цементами (в пределах точности выполненных определений) практически исчезают.

Наряду с изучением кинетики накопления щелочей в естественных условиях твердения цементов было определено влияние температуры твердения ( $175^{\circ}C$ ) и давления на гидратацию щелочесодержащих фаз. Методика изготовления образцов и определения щелочей оставалась такой же, как при исследовании нормального твердения цементов.

Результаты показали, что автоклавная обработка не переводит щелочи в соединения, не растворимые в воде. Однако наблюдалось некоторое снижение скорости накопления щелочей в процессе последующего твердения цементного камня, что объясняется более медленными процессами взаимодействия с водой.

Проведенные исследования, а также работы других ученых, применявших химический метод определения фаз, опровергли имевшиеся ранее представления о распределении щелочей в цементе.

Окись калия преимущественно содержится в фазе трехкальциевого алюмината и в меньшей степени — в кристаллах двух-

кальциевого силиката. Окись натрия содержится практически почти во всех фазах клинкера, включая алюмоферриты кальция. Величина отношения  $K_2O : SO_3$  не всегда, как полагают, определяет характер распределения щелочей в клинкере, так как сульфат кальция также может существовать в виде равновесной фазы наряду с сульфатами щелочных металлов.

В процессе гидратации цемента калиевые щелочи переходят в жидкую фазу быстрее, чем натриевые. К месячному сроку твердения основное количество окиси калия переходит в раствор; окись натрия обнаруживается в растворе за тот же срок в меньших количествах. Процесс перехода щелочей в жидкую фазу протекает особенно интенсивно при гидратации высокоалюминатных клинкеров.

## 5. ВНЕШНИЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ

Щелочи, как компоненты, вступающие в реакцию с реакционно-способными составляющими заполнителей, могут накапливаться в бетоне не только в результате гидратации растворения щелочесодержащих фаз цемента, но и вследствие обменных реакций с некоторыми солями натрия (растворенными, например, в природных водах) и прежде всего сульфатом натрия. Сульфаты встречаются в большинстве природных вод. В пресных озерах и реках содержание  $SO_4^{2-}$  обычно не превышает 60 мг/л и редко доходит до 100 мг/л; в минерализованных грунтовых водах содержание  $SO_4^{2-}$  может достигать значительно большей величины. В морской воде при солёности 33—35 г/л количество  $SO_4^{2-}$  составляет 2,5—2,7 г/л. В природных водах наличие  $SO_4^{2-}$  обусловлено растворением сульфатов кальция, натрия и магния. Наличие сульфатов в воде, омывающей цементный камень, в значительной степени может повысить растворимость составных частей цементного камня. Кроме того, сульфаты, и в том числе сульфат натрия, могут вступать в обменные реакции с гидратом окиси кальция с замещением катиона в сульфате на ион  $Ca^{2+}$  и накоплением иона  $Na^+$  в цементном камне. Условно такое взаимодействие может быть выражено реакцией, имеющей обратимый характер:



Вследствие меньшей растворимости образующегося гипса он может при определенных физико-химических условиях в виде твердой фазы накапливаться в цементном камне.

Условия образования гипса в подобного рода системе известны, в то время как экспериментальных данных о накоплении ионов натрия недостаточно. Между тем косвенным образом было показано, что такое накопление может иметь место и при определенных условиях может вызвать развитие химических

реакций при наличии в заполнителях реакционноспособных составляющих. Но не только природные воды могут явиться источником накопления щелочей в цементном камне.

В ряде химических производств применяются щелочные растворы, которые могут привести к насыщению бетона щелочами. Это относится к практике эксплуатации сооружений химических производств, связанных с применением щелочных растворов. Исследования, проведенные одним из авторов [33], показали, что в процессе капиллярного подсоса или фильтрации при небольшом давлении растворов NaOH различной концентрации через цементный камень имеет место адсорбция NaOH в цементном камне, а также на поверхности зерен заполнителя. Поэтому поступление щелочей извне является реальным фактором, который необходимо учитывать при оценке присутствия в бетоне щелочи, как агрессивного компонента по отношению к реакционноспособным составляющим заполнителей.

Следует отметить, что некоторые составляющие заполнителей, такие как цеолиты, содержащие в своем составе щелочи, могут также явиться источником образования водорастворимых щелочей, вступая в обменные реакции с гидратом окиси кальция. В условиях протекания этой реакции ион кальция вытесняет соответствующие ионы одновалентных щелочных металлов, занимая их место в решетке цеолита.

## Глава 2

### КРЕМНЕЗЕМ В ЗАПОЛНИТЕЛЯХ

В качестве заполнителей для тяжелого бетона применяются главным образом гравий и песок, образующиеся в природных условиях, а также щебень и песок, получаемые дроблением горных пород.

По характеру своего происхождения горные породы, применяемые в качестве заполнителей бетона, разделяются на изверженные, осадочные и метаморфические, различающиеся между собою по химическому составу и ряду физико-химических свойств.

Почти все эти группы горных пород характеризуются значительным содержанием кремнезема в виде силикатов, кварца и других его модификаций. Для рассматриваемого нами вопроса это обстоятельство является исключительно важным, так как данные химического анализа выделений, образовавшихся в бетоне в результате реакции между щелочами цемента и заполнителями, показали, что значительная доля вещества, возникшего при этом взаимодействии, состоит из  $\text{SiO}_2$ . Микроскопическое изучение прокорродировавших зерен заполнителей позволило

установить также, что реакционноспособными составляющими в породах являлись некоторые модификации кремнезема.

### 1. КРЕМНЕЗЕМ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

В табл. 10 приводятся основные типы изверженных пород, различающихся по содержанию  $\text{SiO}_2$  и условиям остывания. Глубинные породы, сформировавшиеся в благоприятных условиях образования кристаллической фазы, состоят из минералов, имеющих типичную кристаллическую структуру. В этих породах кремнезем содержится в свободном состоянии, главным образом в виде кварца, а также в связанном — в виде силикатов.

Таблица 10

Кремнезем в изверженных породах

Характеристика пород	Содержание $\text{SiO}_2$ в породах в %				
	более 75	от 75 до 65	от 65 до 52	от 52 до 45	менее 45
Глубинные	Аляски- ты	Граниты Гранодиорит Аплиты Пегматиты	Диориты Сиениты Нефелипо- вые сиениты	Габбро Лабрадорит Апортозит	Перидоти- ты Пироксе- ниты Дуниты
Излив- шиеся		Липариты-рио- литы Кварцевый пор- фир Вулканические стекла Обсидиан Смоляной ка- мень (пехштейн) Липаритовые и кварцпорфиро- вые туфы Вулканические туфы Вулканические пеплы Трасс (уплот- ненный пепел)	Андезиты Порфириты Трахиты Ортофиры	Базальты Диабазы	

При остывании магмы в зависимости от ее химического состава и условий охлаждения — температуры и давления — возникали фазы, содержащие кремнезем в кристаллическом

состоянии, а также в виде стекла. Чем быстрее шло охлаждение магмы, тем в большем количестве образовывалась стекловидная фаза. Поэтому в излившихся породах, в отличие от глубинных, кремнезем содержится не только в виде кристаллической фазы, но входит в состав стекловидной фазы. В этих породах могут присутствовать также такие кристаллические модификации кремнезема, как тридимит и кристобалит, отличающиеся от кварца значительно меньшей плотностью. Редко встречается волокнистая модификация кремнезема — халцедон. В связанном состоянии кремнезем входит, как и в глубинных породах, в состав всех основных породообразующих минералов.

По данным Н. А. Торопова и Л. Н. Булака [45] кварц вместе с минералами-силикатами, содержащими кремнезем в связанном виде, составляет основное содержание изверженных пород.

**Содержание главных минералов  
в изверженных породах в %**

Кварц . . . . .	12
Полевые шпаты . . . . .	60
Амфиболы и пироксены . . . . .	17
Слюды . . . . .	4
Прочие силикаты . . . . .	6
Остальные минералы (не силикаты) . . . . .	1

В этих породах кремнезем может находиться в различных модификациях<sup>1</sup>.

**Кварц ( $\beta$ -кварц).** Плотность — 2,65. Содержится в значительном количестве в горных породах в виде небольших кристаллов, лишь иногда достигающих значительных размеров. Кварц заполняет промежутки между другими породообразующими минералами, например в граните — между кристаллами полевого шпата и слюды. В жеодах и жилах кристаллы кварца встречаются в изолированном виде с хорошо выраженными геометрическими формами.

**Тридимит ( $\alpha$ -тридимит, плотность — 2,26).** Встречается исключительно в изверженных излившихся породах — андезитах, трахитах и т. п. В них тридимит заполняет жеоды и образует кристаллы. Может образоваться также в процессе расстекловывания кислых силикатных стекол.

**Кристобалит ( $\alpha$ -кристобалит, плотность — 2,30).** Редко встречается в изверженных горных породах, однако имеется указание Л. С. Белянкина и В. П. Петрова о том, что кристобалит был обнаружен в изверженных породах Кавказа.

**Стекло кремнеземистое, плавный кварц.** Кремнеземистое стекло в чистом виде — лешательерит — было обнаружено в природных условиях, но встречается редко.

<sup>1</sup> Обозначение модификаций кремнезема принято по классификации акад. А. Е. Ферсмана.

В изверженных породах могут присутствовать и такие модификации кремнезема, как опал и халцедон. Однако они чаще встречаются в осадочных породах и будут рассмотрены ниже.

## 2. КРЕМНЕЗЕМ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Осадочные породы образовались в иных условиях, чем изверженные, являясь часто перемещенными продуктами разрушения горных пород. По генезису они отличаются от изверженных пород, так как образовались в условиях обычной температуры и давления, характерных для поверхности земли. Осадочные породы, как отметил А. Н. Заварицкий [20], отличаются от изверженных, «как по источнику вещества, из которого они образовались, так и по источнику энергии, за счет которой происходили процессы их образования».

Осадочные породы, применяемые в качестве заполнителей бетона, в зависимости от условий образования могут быть отнесены к двум основным группам: 1) обломочным, 2) химическим и органогенным (табл. 11).

Кремнезем в грубообломочных осадочных породах может присутствовать в тех же модификациях, в которых он содержится в изверженных породах.

Так, например, в гравии в зависимости от источника и условий образования могут содержаться халцедон, кремнезем в вулканическом стекле, реже тридимит и кристобалит. Вулканическое стекло встречается в песчаниках, вулканическом туфе и ряде других пород.

Вулканические туфы и туфобрекчии характеризуются высоким содержанием вулканического стекла.

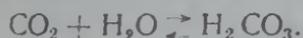
### Кремнезем в осадочных

грубообломочные		среднеобломочные		Обломоч	
наименование породы	вид кремнезема	наименование породы	вид кремнезема	наименование породы	тонко
Дресва Щебень Глыбы Гравий Галька Валуны	Опал, халцедон, стекло, тридимит, кристобалит	Пески	Опал, халцедон, стекло	Аргиллиты	
		Песчаники			
		Кварциты			
		Аркозы	Силикаты, кварц, халцедон, опал	Глинистые сланцы	
		Граувакки	Кварц, силикаты, опал, халцедон, стекло	Аспидные (шиферные) сланцы	

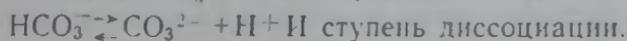
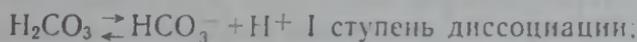
В песчаниках кремнистый цемент может состоять из кварца, халцедона и опала; эти модификации кремнезема встречаются в известняках и доломитах и в других твердых плотных породах, которые применяют в качестве заполнителей бетона. Халцедон и опал встречаются как в обломочных, так и в химических и органогенных осадочных породах.

Эти модификации кремнезема образовались из веществ, освободившихся при химическом выветривании или вынесенных из глубин и выпавших в осадок в результате выпаривания или химических реакций; кроме того, водный кремнезем может образоваться при биохимических процессах.

В процессе химического выветривания пород разрушающее действие воды возрастает вследствие растворения в ней ряда неорганических и органических кислот, главным образом угольной. Из общего количества растворенной в воде уголекислоты лишь небольшая часть ее (около 1%) находится в виде угольной кислоты, остальная — в виде молекулярно растворенного газа. Между  $H_2CO_3$  и  $CO_2$  в воде существует подвижное равновесие:



В свою очередь между  $H_2CO_3$ , гидрокарбонатным ионом  $HCO_3^-$  и карбонатным ионом  $CO_3^{2-}$  в растворе также существует равновесие:



В растворе с кислой реакцией при рН менее 4 гидрокарбонатный ион практически отсутствует; при рН от 7 до 10 он является основной формой уголекислых соединений. Карбонатный ион

Таблица 11

породах

обломочные		вулканические		Химические и органогенные	
вид кремнезема	наименование пород	вид кремнезема	наименование пород	вид кремнезема	
Опал, халцедон, кварц Опал, халцедон, кварц, силикаты То же	Вулканические туфы и туфобрекчии	Опал, халцедон, тридимит, кристобалит, стекло	Известняки	Опал, халцедон, кварц	}
			Доломиты		
			Диатомиты Трехлопастники Опоки		
			Кремнистые сланцы		
			Кремнистые туфы	Опал, халцедон, стекло, кварц	

появляется в растворе при увеличении рН до 9 и выше, т. е. когда раствор имеет ярко выраженную щелочную реакцию. Вода, содержащая значительное количество углекислоты, энергично вступала в реакцию с первичными алюмосиликатами и карбонатами, вызывая их разложение.

Аналогично действуют и другие неорганические кислоты. Гуминовые кислоты также способствуют разложению силикатов, из которых они вытесняют катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , образуя гумматы, причем натрий и калий переходят в раствор.

Кремнезем при распаде первичного минерала растворяется, затем образует коллоидный раствор и при определенных значениях рН выпадает в осадок, образуя гелеобразный водный кремнезем.

В процессе осаждения кремнезема из раствора могут участвовать и живые организмы. Интересно, что накопление кремнекислоты в диатомовых водорослях, явившихся источником образования одной из разновидностей водного кремнезема, идет не только путем простого поглощения  $\text{SiO}_2$  из воды, но и вследствие реакций фотосинтеза. Так, например, глинистые частицы, поглощенные из воды диатомовыми водорослями для построения панциря, расщеплялись при действии солнечного света, поглощаемого зелеными клетками фитопланктона.

Однако с течением времени происходят постепенная дегидратация геля кремнезема, его уплотнение и кристаллизация. Могут развиваться также и процессы, ведущие к замещению первоначальной массы осадка новым веществом. Иногда на месте карбонатного ила находили пласты водного кремнезема без следов присутствия карбоната кальция, а на месте органического диатомового ила — твердую опоку без следов организмов и с зернами глауконита.

Природный водный кремнезем встречается в различном виде, часто имеет примеси. В табл. 12 приводится химический состав наиболее известных представителей группы водного кремнезема.

**Опал** —  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  имеет твердость 5,5—6,6; бесцветный или окрашен примесями, содержит 2—15% и более  $\text{H}_2\text{O}$ . Встречается в виде сплошной породы, цементирующего вещества в песчаниках и в виде включений в других осадочных породах, выполнения пустот натечных форм, мельчайших (0,003 мм) шариков — «глобул», свойственных осадкам гелей, а также в виде скелетных частей организмов. Опал является первичной формой выделения осадочного кремнезема — в виде геля или скелетного элемента. Обезвоживаясь и кристаллизуясь, он переходит в халцедон и кварц. Большие объемы кристаллизуются весьма медленно. В присутствии углекислого кальция кристаллизация с переходом опала в халцедон идет особенно быстро и в известняках опал почти не встречается. Показатель преломления

Химический состав модификаций природного водного кремнезема

Минерал или порода	Содержание в %						
	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Щелочи	CaO+MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Битуминозные вещества
Опал . . . . .	92	7,75	—	—	—	0,25	—
Гиалит . . . . .	96	3	0,34	—	—	0,57	—
Гейзерит . . . . .	87,67	10,4	0,82	0,4	—	0,71	—
Менилит . . . . .	85,5	11	—	0,5	1	0,5	0,33
Трепел . . . . .	81	10,9	0,3	0,91	3,41	2	1,3
Опока . . . . .	83,5	7,7	—	0,4	5,8	2,4	—

опала возрастает с дегидратацией геля; иногда в нем уже заметны анизотропность и зачатки кристаллизации. Он легко растворяется в щелочных водах и мигрирует, вследствие чего может идти окремнение пород. Резкая шагреневая поверхность позволяет отличить его в шлифе от глинистых минералов.

**Гиалит** — прозрачная разновидность водного кремнезема, содержит мало воды, что приближает его к халцедону.

**Гейзерит** — имеет волокнистое строение, осаждается при испарении воды горячих источников.

**Менилит** — встречается в виде серых включений в мергелистых глинах и гипсовых отложениях.

**Трепел** — состоит из панцирей диатомий. Наиболее чистый трепел содержит до 85% SiO<sub>2</sub>, 10% воды и 2% основных окислов.

**Опока** — аморфный водный кремнезем, образующий слои различной плотности.

Одна из особенностей водного кремнезема заключается в том, что соотношение между водой и кремнеземом изменяется не только у разных представителей, но и у одного и того же в зависимости от внешних условий, температуры и влажности.

**Халцедон.** К группе халцедона принадлежит большое количество разновидностей кремнезема, отличающихся по условиям происхождения, внешнему виду, но обладающих близкими физико-химическими свойствами.

Разновидностями халцедона являются кремнь, агат и др. Редкие разновидности — лютецит, кварцит, псевдохалцедон — отличаются от собственно халцедона расположением волокон по отношению к кристаллографическим осям — знаком удлинения или углом оптических осей. В табл. 13 приводится химический состав отдельных разновидностей халцедона.

Минералы этой подгруппы обычно являются продуктом кристаллизации опала. Нередко друзы и пачки их обладают сфе-

Химический состав разновидностей халцедона

Разновидность	Содержание в %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	H <sub>2</sub> O	сумма
Сердолик . . . . .	94	3,5	0,75	0,05	—	1	99,30
Агат . . . . .	98,8	—	0,53	—	0,62	0,2	100,15
Кремень . . . . .	95,2	—	—	0,1	0,78	4	100,08

рической формой, отражающей первоначальную форму глобул и натеков опала. Они могут, вероятно, образоваться и непосредственно из растворов, не проходя стадию опала. Часто переходят в кварц, от которого в более крупных и типичных разновидностях отличаются характерным волокнистым строением и более низким показателем преломления; в микрозернистых и переходных разновидностях иногда трудно отличимы. В редких случаях они могут возникать в результате гидратации кварца. При микроскопическом исследовании видно, что халцедон имеет ярко выраженное волокнистое строение, обычно не похожее на игольчатое строение гипса, и отличается от него немного более высоким показателем преломления.

Несомненно, что образование халцедона имело место в более поздние времена, о чем свидетельствует присутствие посторонних веществ и окаменелостей. Наиболее вероятно образование халцедона водным путем при низкой температуре. Халцедон присутствует в осадочных породах — известняках, песчаниках, а также в древних изверженных породах, встречается также в рудоносных жилах вместе с кварцем. Во многих известняках имеются прослойки кремня. Халцедон не является веществом вполне плотным; процесс перехода от опала к халцедону продолжается и дальше вплоть до образования кварца. Встречаются зерна кварца, образовавшиеся в результате поступления растворенного или опалового геля, в который оно было погружено. Одновременно возможен и обратный процесс. В некоторых случаях осадок кремнезема может раскристаллизоваться в кварц, минуя стадию образования халцедона. Опал образуется при быстром выпадении кремнезема, кварц — при его медленном поступлении в виде слабых растворов.

По мнению М. С. Швецова [46], не исключено, что значительно большая, чем обычно думают, часть кварца в осадочных породах является не обломочной (реликтовой), а представляет собой осадочное новообразование.

Нормальный ход развития осадочного кремнезема, переходящего от опалового геля в тригональный кварц, может в некоторых редких случаях сменяться процессом обратного характе-

ра — растворением, а также гидратацией кварца, замещением его халцедоном и опалом или другими минералами, особенно железистыми.

### 3. КРЕМНЕЗЕМ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Метаморфические горные породы состоят из минералов, образовавшихся в результате перекристаллизации осадочных или изверженных пород, возникших в результате выветривания, а также веществ, образовавшихся за счет действия гидротермальных и пневматолитических факторов. Основные виды метаморфических горных пород и содержащиеся в них модификации кремнезема представлены в табл. 14. В этих породах кремнезем присутствует в связанном и свободном состоянии. В яшмах основными породообразующими минералами являются тонкозернистый кварц и халцедон. Кварцы и полевые шпаты являются обычными компонентами большинства метаморфических горных пород.

Таблица 14  
Кремнезем в метаморфических горных породах

Породы	Кремнезем	Породы	Кремнезем
Гнейсы	Силикаты, кварц	Кварциты	Кварц
Сланцы	Силикаты, кварц, опал, халцедон	Яшмы	Кварц, халцедон, опал
Филлиты	Силикаты, вторичный кварц, халцедон	Серпентиниты	Силикаты
Мрамор	Примеси силикатов и кварца	Грейзены	Силикаты, кварц

Далее, в табл. 18 приводятся данные о заполнителях, применявшихся в сооружениях, разрушившихся вследствие реакции щелочей цемента с заполнителями. Можно констатировать, что реакционноспособными составляющими в заполнителях перечисленных сооружений явились такие модификации кремнезема, как опал и халцедон, а также кремнезем, содержащийся в вулканических стеклах средних и кислых эффузивных пород.

В работе М. Б. Григоровича [15] приводятся данные о распространении на территории СССР различных типов излившихся пород, которые могут вступать в реакцию со щелочами цемента (табл. 15).

Рассмотрение данных показывает, что кислые излившиеся породы имеют наибольшее распространение на территории Казахстана (43%), в Западной Сибири и на Дальнем Востоке (по 14%).

Районы распространения излившихся пород

Районы СССР	Распространение эффузивных* пород в %			Итого
	кислые	основные	щелочные	
Кавказ . . . . .	4,7	61,1	0,1	65,9
Украина . . . . .	Незначительный	1,2	—	1,2
Северо-Запад Европейской части СССР . . . . .	0,3	9,5	—	9,8
Урал . . . . .	4,5	39,3	—	43,8
Казахстан (Средняя Азия) .	43	4,3	0	47,3
Западная Сибирь . . . . .	14	14,1	—	28,1
Восточная Сибирь . . . . .	1	5,7	—	6,7
Дальний Восток . . . . .	14	62,7	—	76,7

\* Проценты даются по отношению к общей площади распространения глубинных и излившихся пород в данном районе.

В Казахстане и в Западной Сибири кислые излившиеся породы относятся в основном к палеозою, а на Дальнем Востоке — к мезозою.

Обобщающие данные о распространении осадочных и метаморфических пород, содержащих реакционноспособные модификации кремнезема, отсутствуют. Можно только отметить, что кремнистые сланцы различного типа широко развиты на Урале.

### Глава 3

## СЛУЧАИ РАЗРУШЕНИЯ БЕТОНА В СООРУЖЕНИЯХ

Разрушение бетона в результате взаимодействия щелочей цемента с заполнителями было впервые обнаружено Стэнтоном [122]. Опубликование этой работы положило начало серии исследований стойкости бетона в связи с обнаружением неизвестных ранее явлений, которые при определенных условиях привели к снижению прочности бетона и его разрушению. Многие случаи разрушения бетона, при которых происходило изменение его структуры, объяснялись неравномерностью изменения объема цемента из-за содержания в нем значительных количеств свободной извести, либо другими причинами. Иногда они объяснялись запоздалой гидратацией окиси магния, которая могла содержаться в цементе в значительном количестве. В ряде случаев эти разрушения могли быть вызваны реакцией щелочей

цемента с кремнеземом заполнителя. Как отмечает Мейснер [110], некоторые исследователи считали, что обнаруженные случаи разрушения бетона можно рассматривать как следствие исключительных условий и необычного стечения обстоятельств. Однако возможность существования подобных условий при использовании заполнителей, содержащих компоненты, способные взаимодействовать со щелочами цемента, стала теперь совершенно очевидной. Об этом свидетельствуют данные о наблюдавшихся случаях частичного или даже полного разрушения бетона по этой причине в различных сооружениях, находившихся уже в стадии эксплуатации.

**Дороги.** Стэнтон [122] первый наблюдал разрушение бетонного покрытия дороги вследствие, как заметил автор, «чрезмерного» расширения бетона, вызванного реакцией щелочей цемента с кремнистыми породами. Кремнистые и глинистые сланцы присутствовали в гравии, а также песке. Цемент содержал около 1% щелочей в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}^*$ . Разрушения были замечены на протяжении более 10 км, причем интенсивное расширение, сопровождающееся растрескиванием бетона, проявилось через два года после окончания строительства.

Расширение лабораторных образцов бетона, изготовленных на песке, включавшем около 10% кремнистых сланцев, и цемента с содержанием  $\text{Na}_2\text{O} = 0,98\%$ , хранившихся во влажных условиях, составляло 0,32%.

Разрушение бетона дорог, имевшее место в США, было описано Тремпером [135]. В качестве заполнителей применялись гравий и два вида песка — крупный и мелкий, из трех различных карьеров. Цемент, пошедший на изготовление бетона, содержал высокий процент щелочей. Дорога была построена в 1930—1931 гг. Через два года после окончания укладки дороги температурные швы шириной около 4 см закрылись, а через девять лет наблюдались разрушения — в виде выколов бетона, которые в значительной степени обуславливались взаимодействием заполнителей со щелочами цемента.

Разрушение бетона дорог наблюдалось также в штате Небраска [123]. Дорога была уложена в 1931 г. из бетона, изготовленного на цементе, содержащем щелочи в количестве 1,35%.

Через один год после окончания строительства наблюдалось такое интенсивное расширение бетона, которое привело к закрытию температурного шва. В последующие годы бетон продолжал разрушаться вследствие расширения. В дальнейшем удалось установить, что в гравии и песке [116] присутствовали в небольших количествах халцедон, опал, риолит и пемза. Лабораторные испытания показали значительную реакционную

---

\* Содержание щелочей в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  подсчитывается по формуле  $\% \text{Na}_2\text{O} = a + 0,658b$ , где  $a$  — содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в %,  $b$  — содержание  $\text{K}_2\text{O}$  в %.

способность заполнителей, о чем свидетельствовала величина расширения образцов-балочек из бетона, приготовленного на этих заполнителях и цементе с высоким содержанием щелочей: через пять месяцев влажного твердения при температуре  $38^{\circ}\text{C}$  расширение составило  $0,3\%$ .

**Мосты.** Значительное внимание привлекли разрушения бетона, которые были зафиксированы в конструкциях моста, построенного в 1919—1920 гг. [125]. Стальные фермы были установлены на опоры из бетона. Через три года после окончания строительства в опорах появились ярко выраженные трещины. Такие же трещины наблюдались в других конструкциях моста. Через десять лет бетонные опоры моста в значительной степени были пронизаны трещинами.

Тремпер [135] сообщил о разрушении моста, расположенного в штате Вашингтон, США. Результаты изучения заполнителей, применявшихся в бетоне для моста, опубликованы в сообщении Бюро рекламаций [116] и статье Коомбса [74].

В одной из статей Тремпер [135] сообщил о состоянии бетона 16 мостов, для которых применялись реакционноспособные заполнители, добываемые из реки Коулитц в штате Вашингтон. Бетоны десяти мостов, возраст которых в 1948 г. (к моменту опубликования статьи Тремпера) составлял от 11 до 23 лет, изготовленные на цементе с низким содержанием щелочей, находились в удовлетворительном состоянии. Бетон, приготовленный на цементе с высоким содержанием щелочей, был разрушен вследствие взаимодействия заполнителей со щелочами цемента. Исполствованные для приготовления бетонов гравий и песок характеризовались высокой реакционной способностью.

Исследования заполнителей в лабораторных условиях показали, что песок в сочетании с цементом, характеризующимся высоким содержанием щелочей, вызвал расширение в  $0,5\%$  через 6 лет при наблюдавшейся средней скорости расширения в  $0,1\%$  в течение одного года, а гравий через 7 лет вызвал расширение образцов, составившее  $0,3\%$ , со средней скоростью расширения только в  $0,06\%$  в течение одного года.

Джексон [94] опубликовал результаты обследования и выяснения причин (выполненных группой инженеров ряда заинтересованных организаций) повреждения мостов, построенных в Западных штатах США — Вайоминге, Орегоне, Вашингтоне и Калифорнии. Разрушения бетона мостов были вызваны разными причинами, среди которых имело место взаимодействие заполнителей со щелочами цемента.

Свенсон [126] опубликовал данные измерений расширения отдельных конструкций моста в Южной Канаде, продолжавшегося более 25 лет. Мост состоял из отдельных пролетов, установленных на каменные и бетонные опоры. Бетонное покрытие моста, уложенное на стальные прогоны, составлялось из плит длиной  $24,4\text{ м}$  и шириной  $11,3\text{ м}$ . Ширина продольного температур-

ного шва между плитами 6 см, а поперечного 1,5 см. За этот период по результатам замеров было замечено значительное расширение бетона покрытий (рис. 4); было установлено, что через 7 лет после укладки покрытия многие температурные швы закрылись и их пришлось снова восстанавливать. Продолжавшееся расширение бетона приводило к необходимости проведения периодических ремонтов. В 1952 г. пришлось полностью заменить битумную изоляцию из-за искривления и разрушения бетонного покрытия. Было обнаружено, что секции моста (мост состоял из двух секций) подвергались разному расширению, так как применялись разные заполнители и цементы. Кроме того, имели место и климатические воздействия в виде попеременного замораживания и поттаивания бетона.

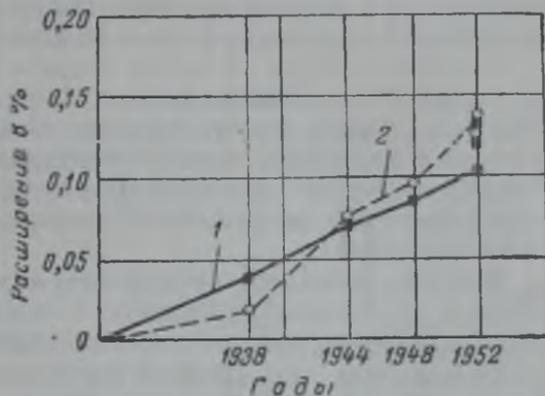


Рис. 4. Расширение бетона покрытий моста  
1 — секция 1; 2 — секция 2

При выяснении источников получения заполнителей было установлено, что крупный заполнитель был получен дроблением больших глыб и валунов, образовавшихся вследствие флювиогляциальных явлений. Значительное количество заполнителя подверглось выветриванию. Почти половина материала, как это было установлено на основе петрографического исследования, была представлена породами, которые оказались потенциально реакционноспособными по отношению к цементам с высоким содержанием щелочей. К таким породам принадлежали филлиты, халцедоновые песчаники, халцедоновые известняки. Использованный темно-серый филлит был мягкий, слоистый, пластинчатый; в филлите содержался халцедон. В крупном заполнителе присутствовали песчаники, кварциты, известняки, кварц, сланцы, аргиллит. Мелкий заполнитель добывался из осадочных отложений тех же областей, содержал те же породы, что и крупные фракции крупного заполнителя. Тонкие фракции состояли из зерен отдельных минералов, которые рассматривались как не способные к взаимодействию с цементом с высоким содержанием щелочей.

Крупный заполнитель, примененный в бетоне другой секции моста, относился к палеозойским отложениям и состоял из известняков, доломитов и сланцев. Последующее петрографическое исследование, выполненное в лаборатории отдела рекламаций в США, позволило уточнить, что известняки были ча

стично доломитизированы и в них было обнаружено небольшое количество халцедона. Однако эти заполнители рассматривались как не вызывающие разрушения при применении с высокощелочным цементом. В качестве мелкого заполнителя применялся флювиальный песок, крупные фракции которого состояли в основном из гранита, гнейса, песчаника, кварцита и других кристаллических пород. В мелких фракциях содержались, преимущественно, зерна отдельных минералов. Реакционноспособные породы — филлит, халцедоновый песчаник, халцедоновый сланец — находились в песке в количестве всего лишь около 1% и, по мнению автора, не могли оказать существенного влияния на свойства бетона. Свенсен же приходит к выводу, что разрушение бетона покрытия моста явилось следствием реакции щелочей цемента с филлитом, присутствовавшим в крупном заполнителе. Петрографическое исследование отобранных образцов бетона непосредственно подтверждает возникновение и развитие этого взаимодействия.

**Здания.** Один из интересных случаев разрушения в результате длительного характера взаимодействия щелочей цемента с кремнеземом заполнителя имел место на гидроэлектростанции в Бак [99]. Бетон значительное время находился во влажных условиях. Начиная с 1922 г., через 10 лет после окончания строительства, в бетоне появились незначительные трещины, размеры и количество которых затем увеличивались. Комиссия, обследовавшая состояние бетона, отметила, что продолжающееся ухудшение качества бетона может привести к срыву эксплуатации станции.

На протяжении почти 20 лет велись наблюдения за состоянием бетона и развитием в нем трещин. В 1935 г. проф. Хольден по данным петрографического изучения заполнителей, применявшихся в бетоне, констатировал, что «в результате взаимодействия некоторых составляющих сланцев и цементов имело место увеличение объема бетона и его ослабление». В 1936 г. Массачузетский технологический институт начал проводить исследования с целью выявления причин образования трещин в бетоне фундаментов гидроэлектростанции в Бак. Было установлено, что крупный заполнитель изготовлялся на месте из пород типа филлита, имевшего следующий химический состав в %:  $\text{SiO}_2$  — 60,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 7,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 19,1;  $\text{CaO}$  — 1,1;  $\text{MgO}$  — 1,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 4,1; п.п.п. — 3,8.

Применявшийся песок оказался вполне пригодным для изготовления бетона. Между тем, как отмечают авторы, филлит, как крупный заполнитель, по основным своим свойствам был пригоден для бетона. Филлит показал незначительное термическое расширение и изменение объема при увлажнении и высушивании. К недостаткам филлита, по мнению автора, следовало отнести чешуйчатый характер его зерен, что приводило к некоторому увеличению водопотребности бетона. Образцы раствора,

изготовленные на заполнителе из филлита и цементах с различным содержанием щелочей, были подвергнуты испытанию на морозостойкость и деформативные изменения при твердении их в различных температурно-влажностных условиях. Было установлено, что твердение образцов бетона при  $21,9^{\circ}\text{C}$  в течение 3 и 6 месяцев не привело к заметному изменению их линейных размеров. Бетоны, твердевшие на воздухе при относительной влажности 50%, показали усадку, составившую 0,098%, а находившиеся в течение года в 1%-ных растворах NaOH и KOH имели через 1 год относительные деформации расширения 0,14%.

Проведенные исследования позволили авторам прийти к заключению, что в течение 29 лет твердения бетона имело место химическое воздействие щелочей цемента на филлитовый заполнитель. Зерна филлита были изменены с поверхности, а гелеобразные продукты реакции можно было наблюдать даже визуально.

По данным Бюро рекламаций [116] в штате Канзас использовались для фундаментов двух станций заполнители и цементы, вызвавшие растрескивание бетона. Разрушение бетона произошло в сравнительно короткий срок после окончания строительства. Содержание щелочей в цементах составляло 0,6—0,8%. В той же статье [116] приводятся данные об обнаружении в бетоне сооружений (штат Айдахо) взаимодействия заполнителей со щелочами цемента, вызвавшего образование белых гелеобразных продуктов и растрескивание бетона. В применявшихся заполнителях — песке и гравии — содержался риолит.

**Плотины.** В надводной части плотины Паркер [61, 62, 110] вследствие реакции между цементом с высоким содержанием щелочей (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  количество щелочей составляло 1,42%) и заполнителем было обнаружено значительное количество трещин уже через два года после завершения строительства. Трещины образовались на поверхности предохранительной решетки контрфорса, а также по всей поверхности плотины, включая парапет, проезжую дорогу, проход в верхней части плотины и участки между водосливами. Тонкие трещины бетона располагались в зоне переменного уровня над поверхностью воды. В массивном бетоне трещины образовались из-за различного изменения объема отдельных его слоев вследствие реакции щелочей цемента с заполнителями. Были определены относительные деформации усадки и расширения в отдельных местах массивного бетона и получены количественные результаты, позволяющие выявить кинетику развития деформаций.

В бетоне одного из контрфорсов плотины были выбурены в непосредственной близости три вертикальных отверстия диаметром 7,6 см и глубиной в 0,75, 1,5 и 3 м. В эти отверстия устанавливались и заливались стержни из инвара, снабженные в верхней части измерительным прибором для регистрации изме-

нения объема бетона. Отверстия заполнялись изолирующим материалом для устранения циркуляции воздуха и высыхания бетона. Одновременно устанавливались термометры сопротивления для записи температуры бетона. На глубине 0,75 м от поверхности наблюдалась усадка бетона, на глубине от 0,75 до 1,5 м уже имело место расширение, которое в интервале 1,5—3 м достигало значительной величины в 0,35% (рис. 5). Как показали исследования, эти деформации были вызваны не температурными изменениями в процессе твердения бетона, а реакцией заполнителей со щелочами цемента. На основе экспериментального

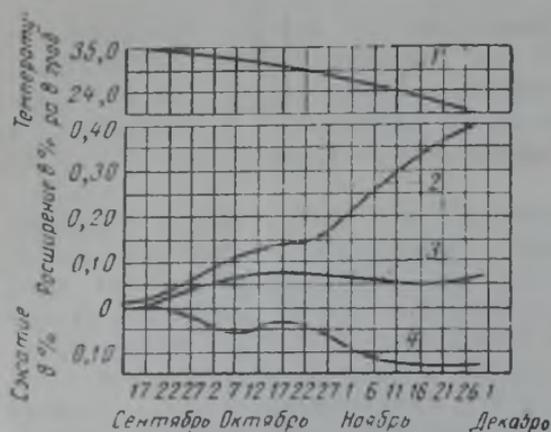


Рис. 5. Температура и объемные изменения бетона контрфорса плотины Паркер Дам

1 — средняя температура бетона на глубине 0,6 и 4,9 м от поверхности; 2 — расширение на глубине 1,5—3 м от поверхности; 3 — то же, на глубине 0,75—1,5 м; 4 — сжатие на глубине 0,75 м

исследования было установлено значительное расширение внутренних слоев бетона; относительно тонкая внешняя оболочка бетона при этом растягивалась. Поэтому совершенно неизбежным было образование трещин на внешних слоях бетона, подвергающихся усадке. Толщина этих слоев не была точно определена, но по глубине трещин, наблюдавшихся в образцах бетона, было установлено, что толщина ее не превышала 0,3 м. Падение температуры до некоторой степени про-

тиводествовало расширению бетона на глубине от 0,75 до 1,5 м. Однако на глубине последних 1,5 м расширение продолжалось непрерывно со значительной скоростью. Выбуренные из тела плотины образцы бетона в условиях последующего влажного хранения показали прогрессирующее во времени снижение прочности и динамического модуля упругости.

При исследовании бетона плотины Паркер были обнаружены скопления продуктов реакции около зерен красного цеолитного туфа. В красной нецеолитной породе присутствовали прожилки халцедона, опала, кварца. Прожилки опаловидного кремнезема внутри зерен заполнителя были твердые, без каких-либо признаков изменения, но на наружной поверхности кремнезем был сильно размягчен. Чаще всего гель находили у поверхности заполнителя типа андезита, не содержавшего цеолитных включений. Андезит — твердая вулканическая порода — в большинстве

случаев оставался неповрежденным в бетоне; однако много зерен, находившихся внутри тела бетона, с поверхности были размягчены. Мейснер отмечает, что был обнаружен заполнитель большого диаметра в виде плотного риолитового порфира с фенокристаллами полевого шпата, кварца и слюды на основной мелкокристаллической породе. В этом заполнителе реакция со щелочью прошла на глубину до 3 мм. Возможно также, что поверхность породы изменилась бы и в полевых условиях в результате окисления минералов, содержащих железо. Однако такое изменение должно было бы сопровождаться некоторыми различными признаками (например, такими как изменение окраски), которые не были обнаружены в разложившемся слое. Химические анализы этой породы и ее наружного слоя приведены в табл. 16.

Таблица 16

Химический состав андезита и риолита, использованных в качестве заполнителя бетона при строительстве плотины Паркер

Исследуемый материал	Содержание в %							п. п. п
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Андезит . . . . .	58	16,7	6,1	6,6	3,5	2,2	4	2,7
Прожилки опала в разложившем андезите . . . . .	83	6,6	2,6	1,2	0	2,7	2,1	2
То же, прокорродировавший образец . . . . .	69,6	5,1	5,5	2,7	0	7,8	4,1	6,7
Исходный риолит .	70,2	15,1	2,6	2	0,64	3,4	3,8	1
Измененный наружный слой риолита	68,2	13,8	3,7	2,6	0,64	3,8	4,8	1,2

При строительстве плотины использовали песок двух сортов — естественный, в котором находились частицы андезита в количестве до 3% по весу, а также песок, состоявший главным образом из чистых кварцевых зерен.

Были использованы низкотермичные цементы, поставлявшиеся четырьмя заводами. Цемент применялся в том виде, в каком он поступал на стройку. В верхних частях водослива (гребень) и некоторых предохранительных решетках контрфорса было обнаружено растрескивание бетона. Анализ примененных цементов показал, что все сорта, за исключением одного, содержали значительное количество щелочей (табл. 17). Наиболее высокий процент щелочей составлял 1,42%.

По данным Блэнкса и Кеннеди [5], обследования одной арочной плотины в Калифорнии показали, что верхняя часть арки плотины сместилась на 125 мм за 9 лет, прошедших после постройки. За шесть лет бетон расширялся в среднем на 0,015%

## Химический и минералогический состав цементов, примененных при строительстве плотины Паркер

Показатели	Цементы			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Химический состав в %:				
SiO <sub>2</sub> . . . . .	26,6	22,71	22,72	22,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9,14	5,17	5,71	5,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,53	5,07	5,74	5,45
CaO . . . . .	69,71	59,89	59,84	58,97
MgO . . . . .	2,12	9,06	1,16	4,27
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,76	2,04	2,07	4,68
Потери при прокаливании . . . . .				
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,13	0,69	0,81	0,82
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,42	0,56	0,61	0,31
N <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O . . . . .	0,55	1,25	1,42	1,13
Нерастворимый остаток . . . . .				
Свободная известь . . . . .	0,2	0,16	0,35	0,18
Минералогический состав в %:				
C <sub>3</sub> S . . . . .	28	23,6	17,9	23,6
C <sub>2</sub> S . . . . .	54,5	47,1	51,6	45,6
C <sub>3</sub> A . . . . .	5,7	5,1	5,4	4,7
C <sub>4</sub> AF . . . . .	4,6	15,4	17,4	16,6
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	3	3,5	3,5	2,9

в год по вертикали и на 0,013% в год по горизонтали вдоль арки плотины.

В статье Блэнкса и Мейснера [63] приводятся данные о разрушениях бетона, имевших место на плотинах Джин Уош и Каппер Бейен, расположенных в юго-восточной части Калифорнии. Плотины были построены в конце 1937 — начале 1938 г. В качестве крупного заполнителя для бетона применялся гравий из месторождений района слияния рек Билл Вильямс и Колорадо. Общее содержание щелочей в цементе составляло 1,44%. Через два — три года после окончания комплектации станций наблюдалось значительное расширение бетона и беспорядочное образование трещин. Испытание песка на расширение в образцах-балочках показало его реакционную способность.

Плотина Ауихи в штате Орегон была построена в 1932 г. Через пять лет после окончания строительства беспорядочное образование трещин наблюдалось в ряде мест. Но уже к 1943 г. признаки разрушения значительно прогрессировали, а повреж-

дения появились в новых местах. Использованный песок по данным испытания на расширение оказался очень реакционноспособным. Содержание щелочей в цементе не было установлено.

В бетоне плотины Кулидж (штат Аризона) преимущественно применялся низкощелочной цемент; однако там, где попадал высокощелочной цемент, бетон растрескивался вследствие расширения. Результаты петрографического исследования заполнителей и бетона, примененного в этой плотине, приводятся в статье Мак-Коннелла [73]. Испытания на расширение подтвердили высокую реакционную способность использованных песка и гравия.

Плотина Фолс в штате Айдахо была построена в 1929 г. Через четыре года после окончания строительства на поверхности бетона была обнаружена кристаллизация карбоната натрия, а в 1940 г. стали проявляться признаки взаимодействия заполнителей со щелочами цемента. В бетоне плотины Боулдер, расположенной на границе штатов Аризона и Невада, также было обнаружено взаимодействие заполнителей со щелочами цемента.

Типы горных пород, вызывающих разрушения бетона в результате реакций между щелочами и заполнителями, представлены в табл. 18.

Восстановление ряда сооружений, разрушившихся главным образом вследствие взаимодействия заполнителей бетона со щелочами цемента, привело к значительным капитальным затратам. На ремонт плотины Паркер было израсходовано более 1 млн. долларов.

Перечень сооружений, подвергшихся разрушению, мог бы быть продолжен. В Дании разрушение бетона, вызываемое этой причиной, приняло настолько массовый характер, что был создан Национальный комитет по проблеме щелочестойкости бетона, в котором принимают участие ряд организаций во главе с Датской Академией технических наук и Национальным институтом по строительству. Отдельные случаи разрушения бетона ряда сооружений вследствие реакций щелочей цемента с заполнителем были довольно обстоятельно исследованы [96].

Рассмотренные случаи разрушения сооружений и результаты измерений расширения бетона во времени показывают, что процесс расширения бетона может медленно развиваться во времени (см. рис. 4) и до появления явных признаков разрушения оставаться незамеченным. Этим, возможно, и объясняются возникающие трудности обнаружения деструктивных процессов, протекающих в бетоне вследствие реакций щелочного взаимодействия. Трудность выявления основной причины разрушения может быть обусловлена также часто сопутствующим влиянием других, главным образом природных, агрессивных факторов. Реакция между заполнителями и щелочами в бетоне, приводящая к расширению бетона и появлению в нем трещин, естественно, при одновременном действии других коррозионных факто-

Типы горных пород, вызвавших разрушения бетона в результате реакций между щелочами и заполнителями

Сооружения	Типы пород, обуславливающие реакционную способность заполнителя	
Плотины: Паркер, Джин Уош, Коппер	Риолитовые и андезитовые вулканические породы	Кремнистый известняк и халцедоновые сланцы
Райент, Кулидж, шт. Аризона	Андезиты, риолитовые и андезитовые вулканические породы	
Стюэд Мацитин, шт. Невада	То же	Халцедоновые сланцы
Дорожное покрытие, Бредли, шт. Калифорния	Опаловые и глинистые сланцы	Риолитовые и андезитовые вулканические породы
Бак и Центральная электростанция шт. Виргиния	Филлит	
Покрытия улиц, Кимбол, шт. Небраска	Риолит и пемза	Халцедоновые и опаловые сланцы, туфовые известняки
Дорожные покрытия шт. Вашингтон	Андезиты	
Американ Фолс, шт. Айдахо	Андезиты и риолиты	Халцедоновые сланцы
Проезд под полотном железной дороги	Обсидиан	Риолиты, андезиты и кремнистые известняки
Ауихи, шт. Орегон	Андезиты и риолиты	Халцедоновые сланцы

ров вызывает ускоренное разрушение бетона. Образующиеся в бетоне трещины открывают пути для проникновения в бетон газообразной и жидкой агрессивной сред, содержащих компоненты, вступающие в реакцию с составляющими бетона, и тем самым ускоряют коррозию. В то же время, если деструктивные процессы начали проявляться в условиях суммарного воздействия целого ряда агрессивных факторов, то характер разрушения может быть настолько сложным, что трудно выяснить его главную причину.

В последние годы был обнаружен новый вид взаимодействия, который привел к разрушению бетона. Свенсон [127] в 1957 г. опубликовал работу, из которой следовало, что значительное разрушение бетона наблюдалось в Канаде в таких бетонных конструкциях, как фундаменты, цементно-бетонные дороги, бортовой камень. Было установлено, что одна из причин разрушения бетона вызвана применением аргиллитового доломитизированного известняка, взаимодействовавшего с цементным кам-

нем. Петрографическое изучение проб разрушившегося бетона указало на отсутствие признаков, характерных для взаимодействия щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом — не было характерной каймы, образующейся обычно вокруг зерен реакционноспособного кремнезема, а также выделения геля. Испытание реакционной способности доломитизированного известняка со щелочами цемента дало отрицательные результаты. Это позволило Свенсону предположить, что разрушение бетона было следствием нового типа взаимодействия, внешнее проявление которого в некоторой степени походило на взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом. Так, значительное расширение цементного бетона одной из дорог привело, как и в случае взаимодействия с реакционноспособным кремнеземом, к закрытию температурных швов, а затем вызвало в бетоне трещины, появившиеся через шесть месяцев после укладки бетона. Трещины образовали узоры в виде шестигранников и глубоко проникли в бетон. Из заполнителей, применявшихся в бетоне дороги, были изготовлены бетонные призмы. В процессе длительного твердения велись наблюдения за изменением линейных размеров этих призм, которые показали, что при относительных линейных деформациях, близких к 0,1%, на образцах появились трещины. Бетонные призмы, изготовленные на неакционноспособном крупном заполнителе, не показали расширения. Таким образом, путем сравнения удалось показать, что расширение бетона и его растрескивание были вызваны применением доломитизированного известняка с примесями аргиллита. При этом было замечено, что в естественных условиях службы цементно-бетонного покрытия развивались также процессы объемного расширения, вызванные разницей во влажности нижней части плиты, соприкасающейся с влажным грунтом, и верхней части, подвергавшейся высушиванию на воздухе. Было установлено, что применение в качестве крупного заполнителя доломитизированного известняка с примесями аргиллита приводит к значительному расширению бетона и его растрескиванию, особенно в случае, когда твердение бетона сопровождается попеременным увлажнением и высушиванием. Скорость и степень расширения бетона возрастали с увеличением содержания щелочей в цементе.

\* \*

\*

В отечественной литературе не описаны случаи разрушения бетона вследствие реакций заполнителей со щелочами цемента, очевидно, не потому, что подобные разрушения невозможны в наших условиях. Скорее всего это объясняется тем, что не всегда производился достаточно полный и тщательный анализ причин разрушений, а также необходимые лабораторные исследования образцов бетона. Сложность выявления основных причин раз-

рушения бетона объясняется часто тем, что развитие коррозионных процессов в бетоне зависит от целого ряда факторов и их определенного сочетания.

В последнее время в литературе появились сообщения о разрушении фундаментов опор контактной сети на одной из железных дорог [7, 16]. Частично или полностью оказались разрушенными около 600 бетонных фундаментов опор контактной сети. По данным И. С. Брунича, разрушившиеся бетонные фундаменты представляли собою бетонные призмы с поперечным сечением  $0,65 \times 0,4$  м. Глубина заложения фундаментов составляла 2,5—3 м. Толщина защитного слоя достигала 35—40 мм. Фундаменты опор устанавливались в заболоченных грунтах, причём слой торфа мощностью 0,8—1,5 м залегал на глубине около 1,5—1,8 м от поверхности. После установки фундаменты были засыпаны грунтом с большим содержанием торфа. Опоры имели глухое заземление к тяговому рельсу.

И. М. Ершов и В. И. Иванова, изучавшие причины коррозии бетонных фундаментов опор на том же участке, приводят данные о содержании щелочей в различных местах бетонного фундамента (табл. 19).

Таблица 19

Количество щелочей  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , определенное в бетонных фундаментах опор контактной сети в зонах различных потенциалов рельсов

Место отбора пробы бетона	Содержание щелочей в %	
	в катодной зоне	в анодной зоне
Над землей . . . . .	1,9 — 3,7	0,97 — 3,7
На границе:		
с землей . . . . .	1,33 — 2,78	1,34 — 4,01
с анкерным болтом . . . . .	1,37 — 6,1	1,03 — 4,3

Обращает на себя внимание чрезвычайно высокое содержание щелочей в бетоне, значительно превышающее содержание щелочей в сооружениях, которые разрушились вследствие взаимодействия заполнителей со щелочами цемента. Как удалось установить, в фундаментах применялся бетон марки 110, изготовленный на местных заполнителях и портландцементе, завод-изготовитель которого остался неизвестен.

Разрушение бетона фундаментов опор заключалось в появлении трещин в надземной и подземной частях; наблюдались также поперечные трещины, выкрашивание отдельных участков бетона и растрескивание его вдоль анкерных болтов. Интенсивное разрушение структуры бетона, вызвавшее значительную потерю прочности, имело место на ряде фундаментов.

По мнению И. С. Брунича, основная причина разрушения фундаментов заключалась в агрессивном действии воды, посту-

## Химический анализ воды-среды у бетона фундаментов опор контактной сети (по данным Сибгипротранса)

Показатели	Фундамент № 1	Фундамент № 2
Содержание ионов в мг/л:		
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> . . . . .	218,5	284,28
Ca <sup>++</sup> . . . . .	177	176
Mg <sup>++</sup> . . . . .	173,85	26,21
Cl <sup>-</sup> . . . . .	357,95	196,49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	136,17	114,78
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . . . . .	1201,7	915
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	Нет	—
Свободная CO <sub>2</sub> . . . . .	220	66
Жесткость:		
общая в град . . . . .	64,74	30,6
карбонатная в град . . . . .	55,16	30,6
Щелочность в мг НСl 0,1 N . . . . .	19,7	15
Агрессивная CO <sub>2</sub> в мг . . . . .	Нет	Нет
Окисляемость в O <sub>2</sub> в мг . . . . .	33,36	—

павшей к фундаменту из расположенных рядом болот, и коррозии анкерных болтов, усиленной прохождением по ним сравнительно больших токов утечки. Через трещины с большим раскрытием вдоль анкерных болтов, образовавшиеся вследствие интенсивного их ржавления, проникала вода с высоким содержанием щелочей.

На основании опубликованных данных можно констатировать, что разрушение бетона было вызвано его расширением вследствие интенсивного ржавления анкерных болтов в анодной зоне потенциалов рельсов и агрессивным воздействием грунтовых вод. В то же время характер разрушения бетона фундаментов опор, случаи разрушения его также и в катодной зоне потенциалов рельсов, высокое содержание щелочей в бетоне дают основания предполагать, что имели место дополнительные факторы, заключающиеся в коррозионном воздействии щелочей на заполнители бетона. Действительно, если обратиться к результатам химического анализа воды, взятой у двух опор (табл. 20), и сопоставить их с нормами для оценки степени агрессивности воды-среды с учетом условий омывания бетона, то оказывается, что вода ни по одному из признаков, за исключением общекислотной агрессии, не является агрессивной в отношении бетона,

приготовленного на любом цементе, в том числе и на портландцементе. Хорошее состояние анкерных болтов в фундаментах, расположенных в катодной зоне потенциалов рельсов, а также образование в бетоне трещин, являющихся признаком его расширения, заставили обратиться к исследованию минералогического состава крупного заполнителя. Разрушение бетона вследствие попеременного замораживания и оттаивания в этом случае казалось маловероятным, так как в течение 10 лет эксплуатации климатические особенности места службы не связаны были с большим числом циклов попеременного замораживания и оттаивания; кроме того, внешняя картина состояния бетона не характерна для разрушений этого типа.

Крупный заполнитель был подвергнут петрографическому исследованию в прозрачных шлифах. Было установлено, что в качестве заполнителя бетона применялся песчаник с карбонатной связкой, характеризующийся неравномерно зернистой псаммитовой структурой; обломочный материал был представлен зернами кварца, полевого шпата, эффузивных пород, а также зернами опала, халцедона и кремния. Частично опал был раскристаллизован в халцедон, а обломки кремния сложены радиально лучистым халцедоном и вторичным кварцем (табл. 21). Размер зерен обломочного материала составлял 0,05—2 мм, средний диаметр находился в пределах 0,3—0,6 мм.

Результаты петрографического анализа показали, что в заполнителе, применявшемся для бетона перегонных опор, содержались зерна пород и минералов, потенциально способных вызвать ослабление структуры бетона при действии щелочей цемента. Базальный характер связки песчаника, его тонкозернистое строение и невысокая плотность допускали возможность поступления щелочи к поверхности обломочных зерен. Процесс разрушения бетона возникает в том случае, когда в заполнителе бетона содержатся компоненты, вступающие в реакцию со щелочами, и когда бетон находится в условиях сравнительно высокой влажности. В рассматриваемом случае проникновение почвенных вод создавало условия для взаимодействия, особенно в фундаменте, расположенном в земле. Действительно, в бетоне фундаментов, расположенных в катодной и знакопеременных зонах потенциалов рельсов, трещины наблюдались только в подземной части на глубине 1—1,5 м от поверхности земли.

Возможность коррозионного воздействия щелочей на песчаник с неопаловидным цементирующим веществом была доказана в исследованиях И. Ф. Пономарева и Р. А. Азелицкой [37]. В образцах полуторогодичного возраста, изготовленных на цементах с различным содержанием щелочей и малоактивном заполнителе — песчанике, наблюдалось разъедание зерен заполнителя даже при низком содержании щелочей в цементе, составлявшем 0,3%. В образцах, изготовленных на цементах с

Характеристика обломочного материала песчаника, использованного в бетоне фундаментов опор контактной сети

№ образца	Содержание минералов в %							Размер зерна в мм	Преимущество* вн. раз- мер зерен в мм
	кварц	полево- шпат	эффузив- ные	опал	халце- дон	кре- мень	сланец		
1	42	9	6	—	3	—	—	0,1—1,5	0,6
2	20	25	5	—	Отдельные зерна			0,07—1,2	0,4
3	26	14	3	2	5	—	—	0,06—2	0,3
4	45	5	4	Отдель- ные зерна	—	1	—	0,05—1	0,6
5	25	9	Отдельные зерна		7	—	Отдель- ные зерна	0,08—1	0,3
6	21	11	14	—	—	1	1	0,1—4	0,6
7	29	10	6	—	8	—	3	0,1—1,5	0,3
8	38	6	Отдель- ные зерна	—	4	—	5	0,1—0,9	0,5
9	30	4	13	—	—	2	Отдель- ные зерна	0,1—1,5	0,6
10	33	6	12	—	3	—	2	0,2—1,5	0,5

более высоким содержанием щелочей, наблюдалось более сильное разъедание зерен.

Можно полагать, что массовое разрушение бетона фундаментов опор контактной сети, эксплуатировавшейся всего лишь десять лет, было вызвано совместным действием электрокоррозии и ослабления контактов заполнителя в результате взаимодействия со щелочами, концентрация которых могла возрасти в процессе прохождения тока.

Рассмотренные случаи разрушения бетона сооружений позволяют наметить некоторые общие внешние признаки, характеризующие развитие процессов коррозии при взаимодействии щелочей цемента с заполнителями.

При твердении бетона во влажных условиях в результате коррозионных процессов взаимодействия щелочей цемента с некоторыми минеральными составляющими заполнителей одним из первых признаков, свидетельствующих о наличии такого взаимодействия, является возникновение в отдельных точках на поверхности бетона жидких, вначале прозрачных, выделений,

которые затем при высыхании превращаются в белую фарфоровидную массу, придающую поверхности бетона «пятнистость».

На рис. 6 показано типичное изменение поверхности бетона в результате химического взаимодействия щелочей с заполнителем, наблюдаемое визуально. Студенистые, гелеобразные отложения белого цвета наблюдаются как на поверхности бетона, так и в его внутренних слоях, особенно в порах и вблизи частиц заполнителей, представленных реакционноспособными по отношению к щелочам модификациями кремнезема.



Рис. 6. Изменение поверхности бетона вследствие взаимодействия щелочей цемента с кремнеземом заполнителя

В условиях твердения в воде или при действии на поверхность бетона дождя или снега, выделения — продукты реакции — становятся менее видимыми, а иногда могут быть полностью смыты.

В результате длительного взаимодействия щелочей с заполнителем на поверхности бетона появляются видимые трещины, различные по своей конфигурации и достигающие в отдельных случаях значительных размеров. Трещины в массивном бетоне имеют большую ширину на поверхности бетона и проникают внутрь тела бетона на глубину до 0,5 м. В местах поверхности, расположенных вблизи реакционноспособного заполнителя, возможно вспучивание и шелушение поверхностных слоев. И, наконец, в процессе дальнейшего развития процессов взаимодействия щелочей с заполнителем отдельные трещины объединяются, образуя сетку трещин, что указывает на серьезное разрушение бетона (рис. 7).

Данные наблюдений свидетельствуют о том, что разрушение бетона может наступать через 10—15 лет после начала взаимодействия. Процессы эти развиваются в бетоне медленно, и, если им сопутствуют другие коррозионные явления, то все вместе действующие факторы могут привести к ускорению разрушения, причем выявить действительную причину и особенности, типичные для взаимодействия заполнителей со щелочами, без деталь-

ного химического, петрографического и физико-механических исследований поврежденного бетона будет очень трудно. Знание типичных особенностей реакции щелочь — заполнитель позволит при натуральных обследованиях визуально установить развитие коррозионных процессов и выполнить требуемые физико-химические исследования.

Скорость процессов коррозии бетона и связанных с нею объемных изменений, внешним признаком которых является возникновение трещин на его поверхности, в железобетонных и бетонных конструкциях может быть различной. Она будет зависеть от содержания щелочей в цементе, вида реакционно-способных составляющих в заполнителях, толщины конструкции, качества бетона, а также температурно-влажностных условий его твердения и службы.

Рассмотренные выше случаи разрушения бетона сооружений в реальных условиях его службы являются достаточным подтверждением высказанных соображений. Действительно, на плотине Паркер большие трещины на поверхности бетона образовались через два года после завершения строительства, а в бетоне плотины в Бак значительное расширение было замечено лишь спустя 10—15 лет после окончания строительства. Быстрое начальное расширение бетона может потом замедляться и

даже прекратиться в зависимости от конкретных условий. Расширение, протекающее более медленно, не свидетельствует о благополучном состоянии сооружения, так как может прогрессировать в течение длительного времени и вызвать значительные разрушения. Невозможность борьбы с такого вида коррозионными явлениями в процессе их проявления заставляет весьма осмотрительно выбирать материалы для бетона уже на стадии проектирования, а также проводить тщательные лабораторные исследования, результаты которых должны позволить сделать правильный прогноз о возможной реакционной способности заполнителей бетона по отношению к щелочам цемента.



Рис. 7. Типичная сетка трещин в результате расширения бетона

## ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧЕЙ ЦЕМЕНТА С КРЕМНЕЗЕМОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

### 1. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАЗРУШИВШЕМСЯ БЕТОНЕ

При исследовании новообразований, найденных непосредственно в разрушившемся бетоне, было установлено, что продукты взаимодействия щелочей цемента с заполнителем мигрировали по капиллярам, заполняли пустоты и поры в бетоне, отличаясь преимущественно светлым цветом и различной вязкостью. Иногда эти выделения были заметны даже при визуальном осмотре бетона; на поверхности бетона они появлялись в виде прозрачных, часто полупрозрачных образований, которые после затвердевания превращались в белую фарфоровидную массу.

Мейснер [110] на основании данных химического анализа пришел к заключению, что эти гелеобразные выделения в значительной степени являлись кремнекислым натрием.

В табл. 22 приведены результаты химического анализа продуктов реакции щелочей цемента с заполнителями в бетоне, отобранных из разных мест поврежденного бетона [98]; эти ве-

Таблица 22

**Химический состав новообразований, найденных в бетонах  
с реакционноспособным заполнителем**

Авторы	Содержание в %							Потери при прокаливании
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Мейснер [110] . . . . .	81,9	0,7	1,1	0	0	4	2	10,5
Коомбс* [74] . . . . .	85	2,2	2	0	0	4,4	1,9	16,1
Стэнтон [124] . . . . .	53,4	7,8	2,6	0,8	0	12,8	Пересчитано на Na <sub>2</sub> O	16,7***
Стэнтон** [124] . . . . .	53,9	6,8	2,9	0,6	0	12,1	То же	22,4
Мейснер [110] . . . . .	53,4	1,5	4,7	0	0	12,7	4,5	20,5
Блэнкс . . . . .	58,7	0,5	0	0	0	19,9	6,5	13,8
Мейснер [110] . . . . .	51,2	0	0	0	0	16,8	Пересчитано на Na <sub>2</sub> O	—
Ханна . . . . .	50	0,5	2,8	0,2	2,6	24,7	8,2	11

\* Анализ водорастворимой части, составившей 90,9% от общего количества (на прокаленное вещество); потери при прокаливании определены в исходном геле.

\*\* Анализ показал присутствие углекислоты в количестве 3,9% и хлора в количестве 0,5%.

\*\*\* Входит содержание воды и примесей органического происхождения.

щества, как следует из приведенных данных, имеют переменный состав и не являются метасиликатом натрия. Обращает на себя внимание, что у продуктов взаимодействия отношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  находится в пределах 2—20. Вещества, образовавшиеся в различных условиях развития реакции, существенно различаются по своему составу.

В одной из работ [92] приведены результаты химических анализов гелеобразных веществ, обнаруженных в бетоне дороги. Заполнители бетона содержали в своем составе около 5% водного кремнезема. Как было установлено, применялся цемент типа I (по американскому стандарту). Содержание окиси калия в нем составляло 1,03%, окиси натрия — 0,29%.

В табл. 23 приводятся результаты химического анализа гелеобразного вещества, извлеченного из двух выбуренных кернов цементно-бетонного покрытия дороги.

Таблица 23

Химический анализ гелеобразного вещества, образовавшегося в бетоне покрытия дороги

Компонент	Содержание в % в пробе	
	I	II
Нерастворимый остаток (песок) . . . . .	27,8	25,54
$\text{SiO}_2$ (растворенная в $\text{HCl}$ ) . . . . .	34,2	37,46
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,76	1,89
$\text{CaO}$ . . . . .	13,85	15
$\text{MgO}$ . . . . .	0,22	0,44
$\text{SO}_3$ . . . . .	0,09	0,16
Влажность бетона (высушивание при 105) . .	4,66	11,84
Потери в весе в результате нагрева от 105 до 1000° . . . . .	8,84	—
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	2,4	3,48
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	7,3	6,96

Для того чтобы выразить состав гелеобразного вещества, образовавшегося при взаимодействии, количество силиката определялось количеством окиси кальция и кремнекислоты, найденной в солянокислом растворе, а калия — оставшимся количеством кремнекислоты (табл. 24 и 25). Такой расчет кажется обоснованным, ввиду возможного образования дисиликатов кальция (в первую очередь) и калия.

Методика определения водорастворимых щелочей заключалась в следующем. Образец бетона дробили, просеивали через сито 0,15 мм, переносили на бумажный фильтр и промывали холодной дистиллированной водой. Общий объем фильтра до-

Таблица 24

Расчет количеств силиката кальция и силиката калия в гелеобразном веществе, образовавшемся в бетоне в результате взаимодействия

Силикат кальция			Силикат калия		
показатель	пробы		показатель	пробы	
	I	II		I	II
Химический состав в %:			Химический состав в %:		
CaO . . . . .	13,85	15	Na <sub>2</sub> O общее количество . . . . .	2,4	3,48
SiO <sub>2</sub> , растворимая в HCl . . . . .	34,2	37,46	K <sub>2</sub> O общее количество . . . . .	7,3	6,96
SiO <sub>2</sub> , вошедшая в силикат кальция	29,67	32,13	SiO <sub>2</sub> оставшаяся . . . . .	4,53	5,33
SiO <sub>2</sub> оставшаяся . . . . .	4,53	5,33	K <sub>2</sub> O:		
CaO:SiO <sub>2</sub> . . . . .	1:2,31	1:2,33	использованная . . . . .	3,55	3,75
CaO·2SiO <sub>2</sub> в % . . . . .	43,52	47,13	оставшаяся . . . . .	4,18	2,78
			K <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub> . . . . .	8,08	9,15

Таблица 25

Результаты определения водорастворимых щелочей и кремнезема

Соединения	Содержание в %		
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
Водорастворимые . . . . .	2,6	1,8	0,44
Растворимые в соляной кислоте . . . . .	0,68	3,48	34,98
Всего . . . . .	3,28	5,28	35,42

водили до 100 мл. Было установлено, что только 0,44% кремнекислоты от общего ее количества растворилось в воде.

Оценивая приведенные результаты, которые были получены при определении состава веществ, найденных в бетоне, следует учитывать, что не всегда удается осуществить отбор выделений из бетона в чистом виде без вовлечения материала цементного камня или заполнителя, которые могут изменить действительный состав продуктов реакции; это относится прежде всего к окиси кальция. Обращаясь к табл. 22, можно видеть значительное количество глинозема, найденное в некоторых случаях. Следует предположить, что щелочи, вступая в реакцию с заполнителями, переводили в растворимое состояние не только кремнезем, но и другой «кислый» компонент пород — глинозем, который в отличие от кремнезема содержится в породах, обычно используемых в качестве заполнителя, в связанном состоянии.

## 2. ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Для оценки результатов, полученных при изучении продуктов взаимодействия, найденных в разрушившемся бетоне, рассмотрим состав продуктов реакции, образующихся в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ .

Из рассмотрения диаграммы тройной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  следует, что растворимый кремнекислый натрий образует соединения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . По данным Хармана моносиликат натрия имеет три гидратные формы, содержащие девять, шесть и две с половиной молекулы воды [91].

Поэтому диаграмма должна включать не менее семи ветвей растворимости с учетом исходных компонентов —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{NaOH}$  (рис. 8). Экспериментально удалось установить шесть ветвей растворимости; седьмая ветвь имела гипотетический характер.

В левой части диаграммы резко выражена ветвь растворимости девятиводного дисиликата натрия. Максимум растворимости сдвинут влево от сингулярной секущей, отвечающей отношению  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2$ . Протяженность этой ветви охватывает растворимые силикаты натрия с модулями от 3,1 до 1,6; при модуле меньше 1,6 появляется новая ветвь кривой, отвечающая девятиводному моносиликату натрия.

Это — длинная изогнутая кривая, максимум которой сдвинут вправо от сингулярной секущей, что указывает на далеко идущий гидролиз. Ветвь эта вправо и влево от максимума спадает резко вниз. Еще правее расположены ветви гидратов  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Затем идет ветвь безводного моносиликата натрия и последний участок кривой — весьма короткая ветвь  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Как следует из рис. 8, область ненасыщенных растворов весьма невелика и располагается в виде узкой каймы вдоль двойной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ . Далее область ненасыщенных растворов образует полосу, протянувшуюся непосредственно до

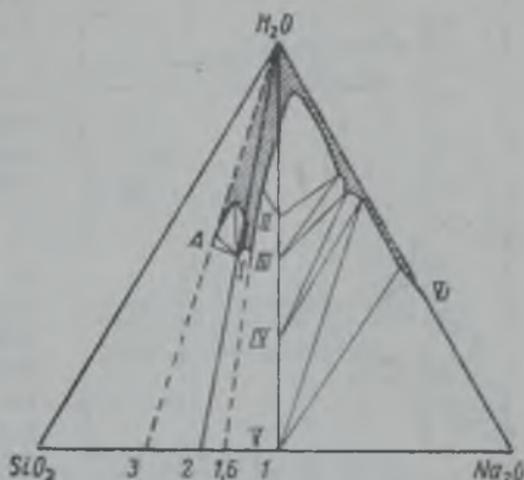


Рис. 8. Диаграмма растворимости в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

- I —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; II —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ;  
 III —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; IV —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  
 V —  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ; VI —  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

кривой растворимости девятиводного дисиликата натрия (60%  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Калоусек [98] исследовал часть четырехкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Применялись: раствор кремнекислого натрия с отношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,34$ , раствор гидрата окиси натрия, не содержащий примесей карбонатов и гидрокиси кальция с размером зерен менее 1 мк. Гидрат окиси кальция был получен осаждением из щелочных растворов. За-

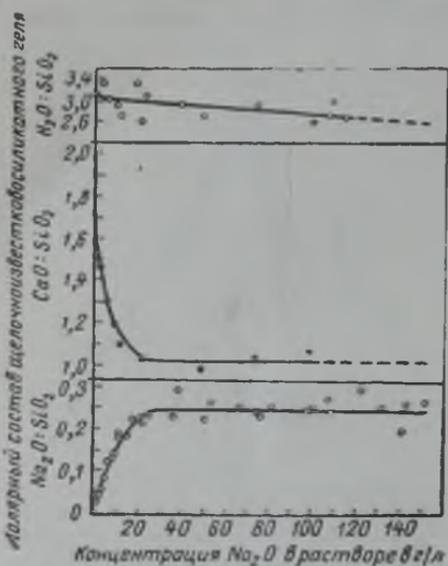


Рис. 9. Состав твердых фаз, образующихся в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидкой фазе

данные составы готовились смешиванием раствора кремнекислого натрия и суспензии гидрата окиси кальция в растворе  $\text{NaOH}$ . Взаимодействие компонентов осуществлялось в закрытых сосудах, покрытых изнутри церезином при температуре  $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ . Затем в сроки от 2 до 18 недель жидкая фаза отфильтровывалась от твердой и каждая фаза в отдельности подвергалась химическому анализу на содержание окиси натрия, окиси кальция и кремнекислоты. При подготовке к анализу твердая фаза отмывалась от жидкой смесью этилового спирта и воды, содержащей  $\text{SiO}_2$ , после чего осадки высушивались над этиловым эфиром; гидратная вода определялась по разнице. Содержание окиси натрия в фильтрате при незначительном содержании в нем  $\text{SiO}_2$  (1% от веса твердой фазы) определялось ацидометрическим титрованием соляной кислотой по метил-роту. В присутствии гидрата окиси кальция окись натрия определялась осаждением в виде цинкуранилацетата. Окись кальция осаждалась в виде оксалата кальция. При содержании в жидкой фазе окиси натрия в количестве 50 г/л окись кальция осаждалась в виде фосфата, переводилась в сульфат, а затем осаждалась в виде оксалата по методу, разработанному В. Гиллебрандом и Е. Лунделлом [14]. Кремнекислоту определяли весовым методом.

На рис. 9 показано изменение состава твердых фаз, образующихся в этой четырехкомпонентной системе, в зависимости от концентрации окиси натрия в жидкой фазе. Отношение в твердой фазе  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  при изменении концентрации окиси натрия в жидкой фазе от 20 г/л и выше достигает постоянного значения 0,25 и затем не возрастает с повышением концентрации окиси

натрия в растворе. Отношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  от 0 до 20 г/л изменилось от 2 до 1, и затем оставалось постоянным, независимо от увеличения содержания в растворе окиси натрия. Отношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  с увеличением концентрации окиси натрия в растворе уменьшалось. Калоусек полагает, что рассматриваемые результаты получены в условиях равновесного состояния системы. Сопоставление состава фаз, образовавшихся в четырехкомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , с результатами, характеризующими составы гелеобразных веществ в бетоне, образовавшихся в результате взаимодействия щелочей цемента с кремнеземом заполнителя, по мнению Калоусека, позволяет сделать следующие выводы.

В четырехкомпонентной системе в твердой фазе, наряду с кристаллической фазой гидрата окиси кальция, видимо, образуется двухкальциевый гидросиликат, который с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе переходит вследствие поглощения щелочи в соединение вида  $0,25\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 10 изображены составы гелеобразных веществ, образовавшихся в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при изменении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе от 6 до 96 г/л, а также пересчитанные составы веществ, образовавшихся в бетоне и вызвавших его разрушение. Из табл. 22 следует, что вещества, образовавшиеся в бетоне, состоят преимущественно из кремнезема, щелочей и воды (потери при прокаливании), а также небольших количеств  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{SO}_3$ . На рис. 10 они представлены только в молярных процентах  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ . Сопоставление состава фаз, образовавшихся в четырехкомпонентной системе, с составом веществ, обнаруженных в бетоне, показывает, что последние содержат значительно меньше окиси кальция, так как их составы располагаются вблизи стороны треугольника  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Одновременно содержание в них  $\text{Na}_2\text{O}$  или больше, или,

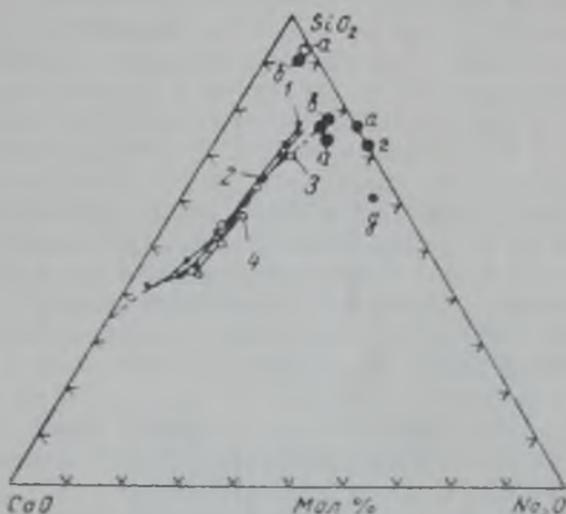


Рис. 10. Составы гелей, образовавшихся в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  1—6 г/л; 2—13 г/л; 3—50 г/л; 4—96 г/л. Составы гелей, обнаруженных в бетоне:

а — Мейсснером; б — Коомбсом; в — Стентоном; г — Бленксом; д — Ханна

наоборот, меньше, чем в комплексном соединении. Меньше  $\text{Na}_2\text{O}$  было найдено только в двух составах, приведенных в исследованиях Мейснера и Коомбса.

Определение состава продуктов, образующихся в системах подобного типа, является сложной задачей, так как коллоидные продукты реакции трудно идентифицируются обычными химико-аналитическими и структурными методами. Интерпретация результатов исследования коллоидных систем, достигших равновесного состояния, с точки зрения правила фаз может быть сделана при допущении, что процессы изменения степени дисперсности и структуры в коллоидных системах проходят значительно медленнее, чем процессы, ведущие к равновесию.

Г. С. Рояк исследовал состав твердых фаз, образовавшихся через три месяца взаимодействия растворов КОН разной концентрации с образцом водного кремнезема — силикагелем марки КСК-3. Взаимодействие осуществлялось при избытке силикагеля в твердой фазе по отношению к количеству  $\text{K}_2\text{O}$ , находившемуся в растворе, в котором наряду с  $\text{K}_2\text{O}$  содержался также  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве, не превышающем 2% от количества силикагеля. Реакция осуществлялась в ампулах из щелочестойкого стекла.

При заливке ампул растворами гидрата окиси калия и кальция строго соблюдалось отношение твердой фазы к объему раствора, составлявшее 3 : 100.

В связи с высокой адсорбционной способностью силикагеля производилось быстрое взвешивание примерных навесок. При этом сохранялось постоянное отношение между твердой и жидкой фазами. Самая высокая исходная концентрация  $\text{K}_2\text{O}$  в растворе была близка 0,2 м/л, а  $\text{CaO}$  — 22 мМ/л.

Навески силикагеля в ампулах заливались раствором гидрата окиси кальция и раствором гидрата окиси калия пяти разных исходных концентраций при соотношении их объемов 1 : 4; 2 : 3; 4 : 1; и 4,5 : 0,5. Ампулки после заполнения были запаяны и помещены в термостат с температурой  $20 \pm 2^\circ$ . В соответствующие сроки жидкая фаза отделялась от твердой в условиях, исключаящих воздействие углекислоты воздуха. Содержание  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  в жидкой фазе определялось пламеннофотометрическим методом, а растворенного кремнезема — весовым.

Отношение поглощенной окиси калия к кремнезему в твердой фазе рассчитывалось по формуле:

$$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \frac{P_0 - P}{m - \Delta m},$$

где  $P_0$  — количество окиси калия, внесенное в ампулу, в мМ;  
 $P$  — количество окиси калия в равновесном растворе в мМ;  
 $m$  — количество кремнезема, внесенное в ампулу, в мМ;  
 $\Delta m$  — количество кремнезема, найденное в равновесном растворе, в мМ.

Взаимодействие  $K_2O$  и  $Ca(OH)_2$  с силикагелем; продолжительность реакции — 90 суток

Исходная концентрация $C_0$ в $мМ/л$	Равновесная концентрация $C$ в $мМ/л$	$\Delta t$ в г	Поглощение $K_2O$ в $мМ/г$	$\frac{K_2O}{SO_2}$
43,40	20,25	0,0322	0,80	1:20
86,50	38,30	0,0895	1,77	1:10
129,00	39,90	0,0922	2,66	1:7
173,00	36,65	0,3372	4,63	1:4
194,00	117,00	0,4250	5,90	1:3

В табл. 26 приведены результаты реакций силикагеля с растворами гидратов окисей калия и кальция, показывающие концентрации  $K_2O$  в жидкой фазе, а также количество поглощенной  $K_2O$  на весовую единицу твердой фазы. В жидкой фазе было обнаружено значительное количество растворенного кремнезема, достигшее через 90 суток взаимодействия — 280  $мМ/л$  при концентрации  $K_2O$  в растворе, равной 117  $мМ/л$ .

В этих опытах гидрат окиси кальция, вводимый в ампулку, содержался по отношению к кремнезему в небольших количествах и быстро переходил в твердую фазу, на что указывала концентрация  $CaO$  в жидкой фазе, составлявшая через 2 суток 0,25—1,3  $мМ/л$  и сохранившая это значение через 90 суток.

Эти исследования показали, что при взаимодействии растворов гидрата окиси калия с водным кремнеземом имело место как растворение части  $SiO_2$ , возраставшее с увеличением концентрации  $K_2O$  в жидкой фазе, так и поглощение  $K_2O$  твердой фазой, которое также возрастало с увеличением исходной концентрации  $K_2O$ . Расчеты по полученным экспериментальным данным показали, что 1 моль  $SiO_2$  поглощает при данных концентрациях  $K_2O$  в растворе 0,05 до 0,33 моля  $K_2O$ . Следует заметить, что наблюдавшееся изменение поглощения  $K_2O$  твердой фазой находится в линейной зависимости от увеличения концентрации  $K_2O$  в растворе.

Кроме того, исследовалась степень кристаллизации образовавшихся твердых фаз, а также возможность образования определенных химических соединений в условиях проведенной реакции. Существование гидросиликатов калия казалось сомнительным вследствие плавного характера изменения концентрации  $K_2O$  в процессе реакции, что указывало скорее на адсорбцию, чем на образование химического соединения в твердой фазе.

Осадки, возникшие через 90 суток взаимодействия силикагеля с гидратами окиси калия и кальция, были рассмотрены на электронном микроскопе ЭМ-3, а отдельные наиболее характерные участки были сфотографированы.

Препараты готовились из суспензии твердой фазы в спирте при соотношении 1 : 10. Капля суспензии помещалась на коллодиевую подложку сетки с последующим выдерживанием ее в течение нескольких часов в эксикаторе. Отдельно готовились препараты для просмотра и фотографирования электронограмм.

На рис. 11 отчетливо видно, что исходные частицы силикагеля под воздействием щелочи сильно диспергируются, причем

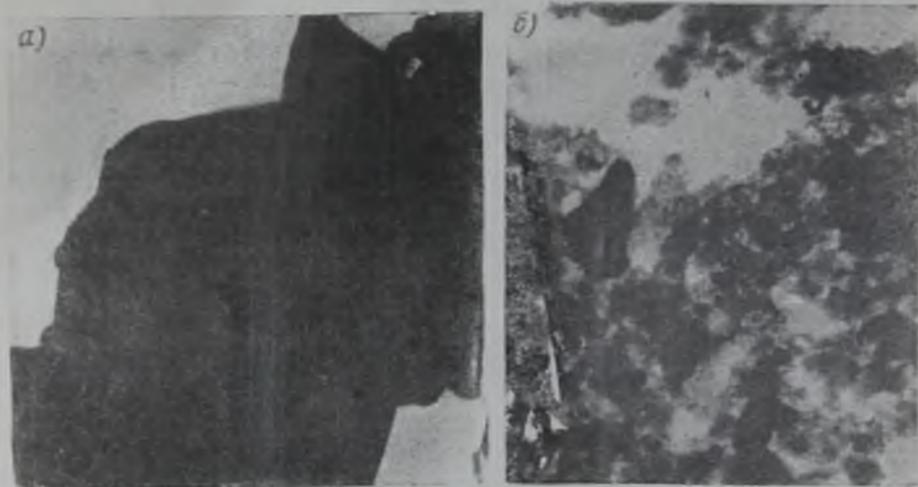


Рис. 11. Снимки под электронным микроскопом

*а* — исходные частицы силикагеля; *б* — продукты взаимодействия  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с силикагелем при  $\text{K}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 20$

поверхность частиц покрывается большим количеством проросших кристалликов в виде тонких иголок. Острые зубцы кристаллов хорошо заметны на краях толстых непрозрачных частиц. Снятые для этих фаз электронограммы указали на кристаллический характер образовавшихся фаз.

Эти же осадки были исследованы на рентгеновской установке для структурного анализа с ионизационной регистрацией типа УРС-50 по методу порошков.

Состав жидких фаз, соответствующих пяти осадкам, указан в табл. 26. Рентгенограммы показали, что в процессе взаимодействия  $\text{KOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с водным кремнеземом образовалась единственная кристаллическая фаза, идентифицируемая по линии  $3,04 \text{ \AA}$ , как принадлежащая, очевидно, одному из гидросиликатов серии  $\text{CSH}(1)$  по Берналу. По его данным [4], гидросиликаты этой серии имеют отношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  в пределах от 1 до 1,5, а по данным Калоусека [26], низкоосновные гидросиликаты кальция, получаемые при нормальной температуре, харак-

теризуются отношением  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  от 0,8 до 1,5 и имеют, независимо от основности, волокнистое строение при переменном содержании воды от 0,5 до 2,5 молекул на молекулу  $\text{SiO}_2$ .

По мере понижения концентрации в жидкой фазе гидрата окиси кальция при одновременном повышении содержания гидрата окиси калия наблюдается уменьшение интенсивности линии гидросиликата кальция.

На этой рентгенограмме кристаллические гидросиликаты калия не обнаружены. Рентгенограммы осадков, образовавшихся при взаимодействии  $\text{KOH}$  с  $\text{SiO}_2$  в течение 90 суток, также не показали присутствия в них кристаллической фазы.

Для исследования продуктов в короткие сроки были сняты рентгенограммы твердых фаз, образовавшихся через двое, четверо и шесть суток реакции  $\text{KOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с силикагелем (рис. 12). С целью повышения содержания новообразований твердые фазы для одних и тех же исходных концентраций были объединены. Этот прием не должен был исказить результаты, так как, начиная с двух суток реакции, в остальные сроки была зафиксирована постоянная концентрация гидрата окиси кальция в жидкой фазе.

Не следовало ожидать, что в течение последующих четырех суток реакции могло иметь место заметное изменение степени кристаллизации образовавшихся фаз. Полученные рентгенограммы показали, что уже и в эти сроки образуется гидросиликат кальция  $\text{CSH}(I)$  с характерной линией 3,04 А.

Термографическое изучение осадков было выполнено на усовершенствованной модели пирометра Курнакова — пирометре дневного света ПК-52, имеющего приспособление для одновре-

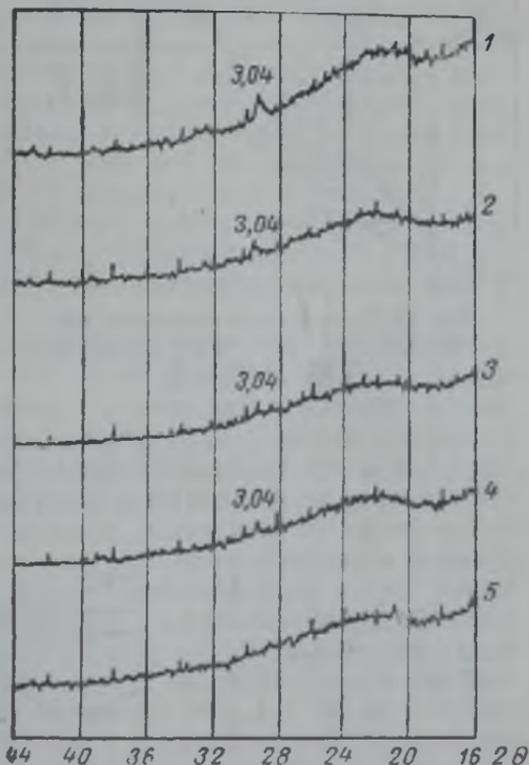


Рис. 12. Рентгенограммы продуктов взаимодействия  $\text{KOH}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  силикагелем в течение 2, 4 и 6 суток при отношении  $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$

1—1:20; 2—1:10; 3—1:7; 4—1:4; 5—1:3

менной записи кривой изменения веса образца при его непрерывном нагревании. Одна из термограмм твердых фаз, образовавшихся при взаимодействии в течение 3 месяцев гидрата окиси калия с силикагелем в

отсутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , представлена на рис. 13. Характерными для термограмм являются экзотермические эффекты в диапазоне температур 290—456°C и 869—879°C.

На рис. 14 приведены термограммы твердых фаз, образовавшихся при взаимодействии в течение 3 месяцев гидратов окисей калия и кальция с силикагелем. Термические эффекты в интервале низких температур аналогичны тем эффектам, которые были получены для

продуктов реакции КОН с силикагелем. Экзотермический эффект в области температур 800—1 000°C с повышением концентрации извести в исходной жидкой фазе передвигается в сторону более высоких температур и достигает значения 910°C. В одной из работ Калоусек показал, что кривые ДТА твердых фаз с отношением  $\text{C}:\text{S}$  0,8 и 1 характеризуются экзотермическим эффектом при  $830 \pm 5^\circ\text{C}$ , а при отношении  $\text{C}:\text{S}$  1,25 и 1,33 — экзотермическими эффектами при  $865 \pm 5^\circ\text{C}$  и  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Присутствие в анализируемой пробе свободного кремнезема в количестве, превышающем 5%, приводит к более пологому экзотермическому эффекту и некоторому повышению температуры его возникновения. Видимо полученные эффекты также указывают на образование кристаллических гидросиликатов кальция с основностью выше единицы, однако вслед-

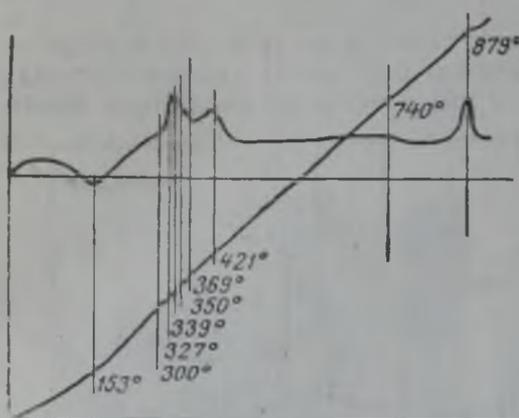


Рис. 13. Термограмма продуктов взаимодействия КОН с силикагелем при  $\text{K}:\text{S}=1:5,5$

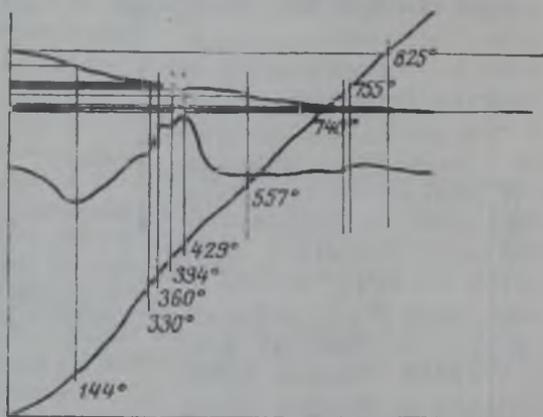


Рис. 14. Термограмма продуктов взаимодействия КОН,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с силикагелем при  $\text{K}:\text{S}=1:20$

ствие их малого содержания полученные на термограммах эффекты все же характеризуют в основном изменения, происходящие при нагревании фаз, содержащих окись калия. Приведенные данные рентгеновских и термографических исследований, характеризующие твердые фазы, получены при участии в реакции малых количеств гидрата окиси кальция. Поэтому были проведены опыты, в которых окись кальция в твердом виде содержалась в количестве около 14% по отношению к кремнезему против 2% в опытах с силикагелем.

В этих исследованиях применялся образец природного водного кремнезема — опал, петрографический состав которого приводится в главе 5. Прокаленная окись кальция в количестве 0,22 г в твердом виде вместе с 2,0000 г опала фракции 2,5—0,3 мм вводилась в ампулы по вышеописанной методике. Ампулы заливались растворами гидрата окиси натрия пяти разных концентраций, в пределах от 75 до 1 500 мМ/л в расчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ . Соотношение твердой фазы (опала) и жидкой (растворов  $\text{NaOH}$ ) составляло 1 : 40.

Определение состава жидкой фазы после ее отделения от твердой производилось через 21, 35, 49, 91 и 125 суток с момента закладки ампул в термостат, в котором поддерживалась температура  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Полученные результаты, приведенные в табл. 27, показывают, что равновесная концентрация гидрата окиси кальция устанавливается сравнительно медленнее, чем в случае реакции с силикагелем, так как реакция гидрата окиси кальция с растворенной кремнекислотой осуществлялась после растворения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из твердой фазы. Значение равновесной концентрации составляло 0,5—1 мМ/л и совпадало с результатами, полученными при взаимодействии силикагеля с  $\text{KOH}$ . Несмотря на значительное содержание окиси кальция в твердой фазе, концентрация растворенного кремнезема в жидкой фазе достигала 250 мМ/л и оказалась близкой значениям, полученным для аналогичного диапазона концентраций гидрата окиси калия при реакциях с силикагелем.

Интерпретация полученных результатов может быть произведена на основе применения правила фаз с учетом особенностей, характерных для коллоидных систем, в которых равновесие достигается быстрее, чем изменяется степень дисперсности и структура образующихся фаз. Изотермы поглощения гидрата окиси натрия (рис. 15) имеют характер адсорбционных кривых и не установятся со временем перпендикулярными оси равновесных концентраций. Это обстоятельство указывает на отсутствие образования определенного химического соединения, включающего все реагирующие компоненты.

Данные по изменению состава жидкой фазы позволили определить расчетным путем изменение состава твердых

### Изменение состава жидкой фазы в процессе

Начальные концентрации в жидкой фазе в мм/л			Изменение концентрации в жидкой					
			Na <sub>2</sub> O					21 сутки
Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	21 сутки	35 суток	49 суток	91 сутки	125 суток	
1497	0	0	1459	1459	1453	1445	Нет данных	7,1
784	0	0	755	752	748	745	742	3,7
302	0	0	269	269	269	266	262	1,3
151	0	0	151	151	145	127	115	1,6
75	0	0	75	75	75	72	Нет данных	1,8

фаз в процессе реакции для выбранной области концентраций.

В опытах с опалом изменение состава твердых фаз во времени было более значительным, также как и при переходе на более высокие концентрации. При содержании Na<sub>2</sub>O в жидкой фазе в 1500 мм/л отношение Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> в твердой фазе состав-

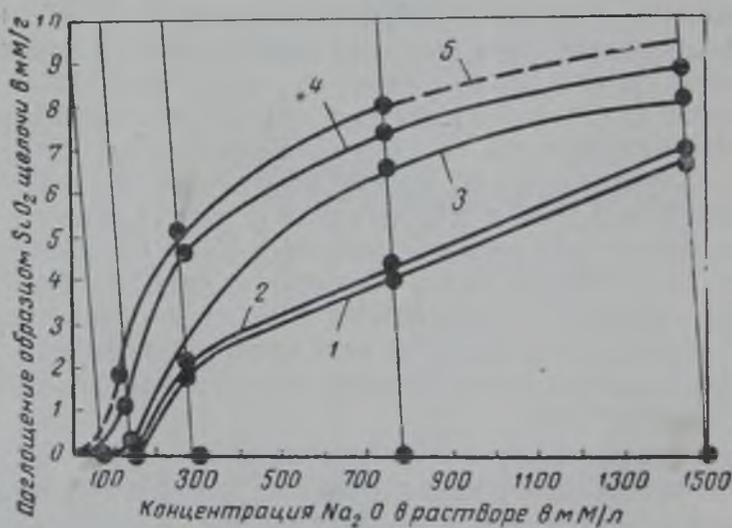


Рис. 15. Изотермы поглощения NaOH опалом

1 — через 21 сутки; 2 — через 35 суток; 3 — через 49 суток;  
4 — через 91 сутки; 5 — через 125 суток

ляло около 1 : 2, а при концентрации 75 мм/л это отношение составляло около 1 : 100.

Как следует из приведенных выше данных, силикаты щелочных металлов с отношением Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> выше 1 : 2 не могут кристаллизоваться из водного раствора в условиях атмосферного давления. Бэкер, Юи и Уиллс [55] выделили «тетрасиликат» 3Na<sub>2</sub>O · 13SiO<sub>2</sub> · 11H<sub>2</sub>O. Затем Мак-Каллох [76] открыл два кри-

взаимодействия NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> с опалом

фазе в м.м.л при различной длительности реакции

CaO				SiO <sub>2</sub>				
35 суток	49 суток	91 сутки	125 суток	21 сутки	35 суток	49 суток	91 сутки	125 суток
7,1	3,9	1	Нет данных	246	250	259	243	Нет данных
3,8	2,1	0,4	0	221	131	149	253	254
1,3	0,9	0,4	0,6	49	75	175	212	210
3,2	1,2	0,5	0,6	2	—	0,5	4	11,5
6,6	6,6	6,6	Нет данных	0	0,3	0,7	0,6	Нет данных

сталлических гидросиликата с еще более высоким соотношением Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>, доходящим до 1 : 11,1, но образование их происходило при температуре выше 100°C.

Данные о составе твердых фаз, полученные Г. С. Рояком, указывают на образование щелочных гидросиликатов с отношением Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = 1 : 2; 1 : 3

Наряду с этими соединениями в исследованных системах должны присутствовать гидросиликаты кальция, образующиеся ввиду наличия в жидкой фазе значительных количеств растворимого кремнезема.

Результаты изучения твердых фаз под электронным микроскопом, образовавшихся при взаимодействии NaOH и Ca(OH)<sub>2</sub> с

опалом, указывают на отчетливую кристаллизацию новообразований, представляющих волокна, радиально расположенные у краев частицы кремнезема (рис. 16).

Были сделаны снимки под электронным микроскопом продуктов взаимодействия опала с гидратом окиси натрия без извести.

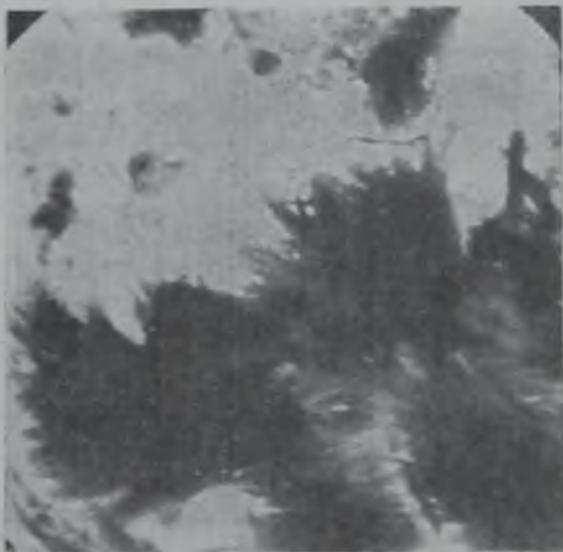


Рис. 16. Снимок под электронным микроскопом продуктов реакции NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> с опалом

В этом случае новообразования не имели четко выраженной кристаллизации, возникающей в случае одновременного воздействия щелочей и гидрата окиси кальция.

Твердые фазы, образовавшиеся при взаимодействии опала с растворами гидратов окиси натрия и кальция при более высоких

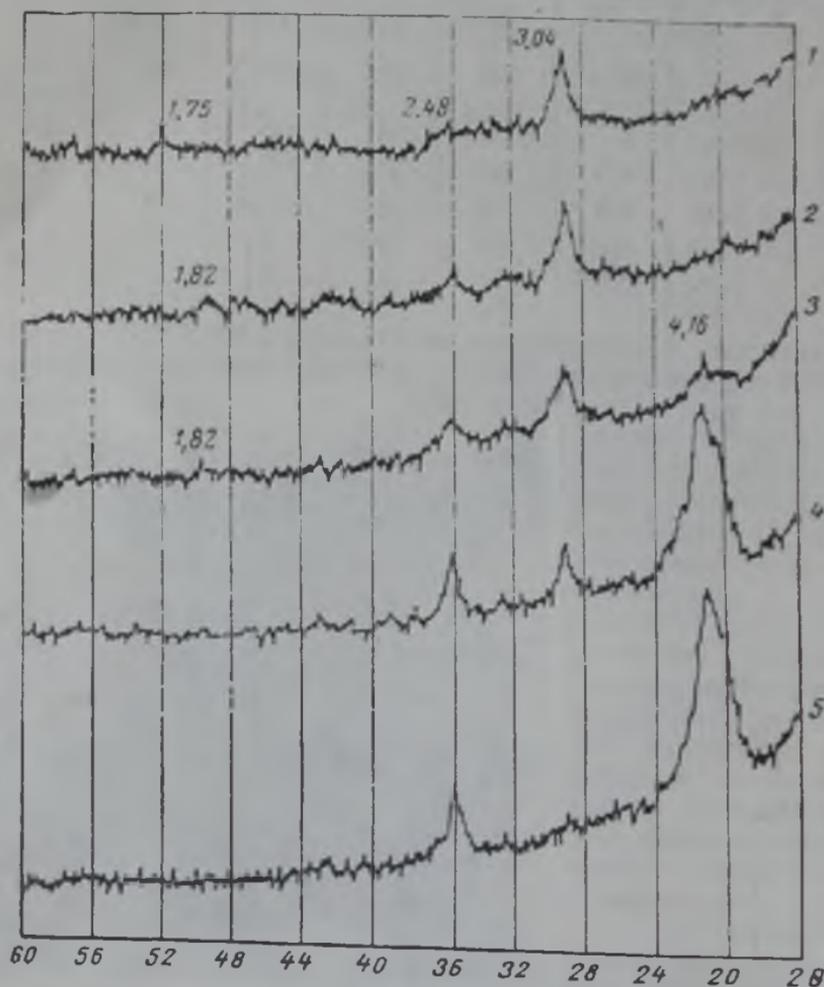


Рис. 17. Рентгенограммы твердых фаз, образовавшихся при взаимодействии  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с опалом; концентрация  $\text{NaOH}$  в  $\text{мМ/л}$

1 — 1497; 2 — 784; 3 — 302; 4 — 151; 5 — 75

концентрациях, чем в опытах с силикагелем, были подвергнуты рентгеноструктурному анализу. На рис. 17 помещены рентгенограммы твердых фаз, образовавшихся при взаимодействии растворов  $\text{NaOH}$  разной концентрации в течение сорока девяти суток с опалом.

С уменьшением концентрации щелочи происходит ослабление интенсивности либо даже исчезновение одних линий и появление других.

Интенсивность линий 3,04 и 1,825 Å, характеризующих низкоосновные волокнистые гидросиликаты кальция CSH (I), снижается с уменьшением концентрации щелочи в жидкой фазе. Одновременно появляются линии 2,48 и 4,16—4,10 Å, характеризующие, очевидно, возникающие новые фазы при концентрации 300 мМ/л окиси натрия в жидкой фазе, причем линии 4,16—4,10 и 2,48 Å принадлежат одной фазе, так как они одновременно меняют свою интенсивность с изменением концентрации щелочи.

Для расшифровки кристаллических фаз, которым могут принадлежать линии, рассмотрим некоторые опубликованные данные, относящиеся к условиям образования и физико-химическим характеристикам гидросиликатов кальция.

Бессэй [60] изобразил гипотетическую фазовую диаграмму  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , которая принципиально не отличается от диаграммы Бернала [4]; она также не дает количественных характеристик пограничных кривых и возможных инвариантных точек. Вместе с тем эти диаграммы показывают, что при обычных температурах гидросиликат кальция (I) занимает большую часть поля по сравнению с двухкальциевым гидросиликатом. При уменьшении растворимости гидрата окиси кальция гидросиликат II становится менее устойчивым.

Двухкальциевый гидросиликат (II), по Калоусеку, характеризуется отношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,7 - 1,8$ . Дж. Бернал отмечает, что оба гидросиликата (I и II) имеют одинаковые линии на рентгенограмме, что затрудняет их идентификацию.

Калоусек заметил, что в препаратах с отношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  от 1,46 до 1,62 появляются слабые по интенсивности линии, отличающиеся от гидросиликата кальция (I) [26].

Тэйлор [134] показал, что рентгенограмма твердой фазы с отношением  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  около 2 несколько отличается от рентгенограммы CSH (I) и не обнаруживает присутствия  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Таким образом, возможность определения CSH (I) или CSH (II) по данным рентгенограмм окончательно не выяснена.

Рассматривая полученные нами рентгенограммы, следует отметить, что в условиях реакций при температуре 20°C степень кристаллизации образующихся фаз при взаимодействии кремнезема с гидратом окиси кальция в щелочном растворе менее значительна, чем у фаз, образующихся при автоклавном синтезе. Это обстоятельство, возможно, является причиной ограниченного количества линий, появляющихся на рентгенограммах, что усиливает трудности, возникающие при идентификации новых фаз. Линия 2,48 Å, интенсивность которой уменьшается с увеличением концентрации щелочи в жидкой фазе, не принадле-

жит, видимо, гелеобразной твердой фазе, содержащей 0,25 моля щелочи, о которой упоминал Калоусек [98]. Интенсивность линии 4,16—4,10 Å так же, как и линии 2,48 Å, с увеличением концентрации щелочи уменьшается. Образовавшаяся новая твердая фаза находилась в равновесии с жидкой фазой, содержащей около 1,8 мМ/л гидрата окиси кальция. При такой концентрации, по данным Бессея, Кюля и Манна [103], устойчиво могут существовать гидросиликаты состава  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot aq$ .

Последующие наши рентгеноструктурные исследования показали, что образующийся гидросиликат кальция CSH (I) устойчиво существует во времени в растворе NaOH концентрации 1500 мМ/л. Образовавшийся гидросиликат CSH (I) устойчив во времени и при более низкой концентрации щелочи, между тем как новая фаза, характеризующаяся линиями 4,10 и 2,48 Å, устойчива во времени при концентрации щелочи в 150 мМ/л.

Термограммы твердых фаз, образовавшихся при взаимодействии гидратов окисей натрия и кальция с опалом, показали полное связывание CaO, введенной в виде твердой фазы, и тем самым подтвердили результаты химических исследований (рис. 18). Рассматривая возникшие эффекты, можно констатировать, что с уменьшением концентрации щелочи в жидкой фазе экзотермические эффекты твердых фаз передвигаются в направлении более высоких температур, при которых они не носят ярко выраженный характер. С изменением состава фаз наблюдается снижение потерь в весе одновременно с уменьшением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в образовавшихся твердых фазах.

Резкое изменение в содержании воды, удаляемой в процессе нагревания, имеет место при такой концентрации щелочи, когда наблюдается появление новых фаз, выявленных на рентгенограммах. Это указывает, видимо, на образование гидросиликатов натрия с характерным для них значительным количеством связанной воды. Термические эффекты исследованных фаз возникали в условиях протекания процессов силикатообразования, характерных для составов известково-щелочных стекол. Поэтому при достижении температуры 900°C некоторые исследуемые фазы в процессе термического анализа расплавились.

Что касается известково-щелочных гидросиликатов, то в природных условиях были найдены в 1944 и 1950 гг. тройные соединения [32]: пектолит —  $\text{HNaCa}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$  в Норвегии и мизерит  $\text{HKCa}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$  в США. Наиболее интенсивные линии у пектолита: 2,89 Å (10); 2,08 Å (9); 3,28 Å (7); 2,31 (7); у мизерита: 3,15 Å (10); 2,94 Å (8); 2,68 Å (6); линии, полученные нами, не принадлежат этим соединениям.

В последние годы Тило, Функ и Вихман [44] в работе, посвященной изучению средних и кислых солей низкомолекулярных кремневых кислот и продуктов их конденсации, указали на воз-

возможность образования известково-натриевого гидросиликата  $\text{CaNa}[\text{HSiO}_4]$ . Они установили, что это соединение можно получить путем нагревания при  $180^\circ\text{C}$  гидросиликата  $\text{CSH}(\text{B})$  в 5%-ном растворе едкого натра. Кроме того, они получили метастабильную форму путем гидролиза  $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4$  водой при  $20^\circ\text{C}$  с образованием при действии большого количества воды  $\text{CSH}(\text{B})$ .

Ю. М. Бутт и Л. Н. Рашкович [11] ссылаются на работу Гарда и Тейлора, которые описали новые известково-щелочные гидросиликаты — родзент  $(\text{Ca}, \text{Na}_2\text{K}_2)_8\text{Si}_{16}\text{O}_{40} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и мантанит  $(\text{Ca}, \text{Na}_2\text{K}_2)_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . На термограммах установлены два эндотермических эффекта около  $340$  и  $735^\circ\text{C}$ .

Вместе с тем в своих опытах Ю. М. Бутт и Л. Н. Рашкович указывают, что присутствие 0,2—0,5%  $\text{NaOH}$  положительно влияет на гидротермальную реакцию образования гидросиликата кальция в плотных образцах.

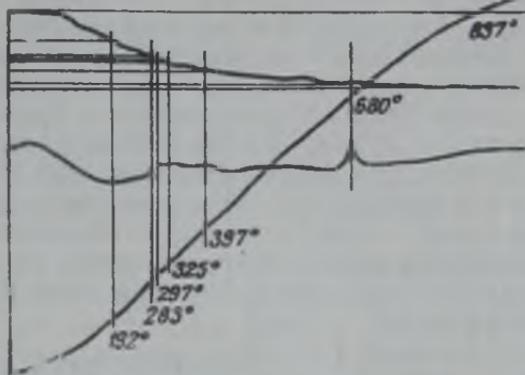


Рис. 18. Термограмма продуктов взаимодействия  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с опалом

## Глава 5

### ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ РАСШИРЕНИЯ БЕТОНА

Для выяснения причин разрушений бетона, обнаруженных в эксплуатируемых сооружениях, отбирали образцы разрушившегося бетона и подвергали тщательному физико-химическому исследованию. Такое изучение позволило установить количество щелочей в цементах, вызывавших разрушение, выявить реакционноспособные составляющие в заполнителях, определить состав продуктов реакции, образовавшихся в процессе коррозионного взаимодействия.

Совершенно естественной казалась попытка целого ряда исследователей также и в лабораторных условиях воспроизвести взаимодействие щелочей цемента с заполнителями и изучить влияние ряда факторов с целью определения прежде всего условий, при которых можно безопасно сочетать в бетоне цементы и заполнители, содержащие реакционноспособный кремнезем.

Особое внимание было обращено на выявление тех минералов и пород, которые при взаимодействии со щелочами цемента способны вызывать коррозию.

Для изучения этих явлений были предложены некоторые методы. Все они характеризовались одним общим недостатком — они не воспроизводили в достаточно полной мере особенности реакции взаимодействия кремнезема со щелочами цемента, которые имеют место в естественных условиях [52, 118, 120].

Нужен был метод, который позволял бы максимально моделировать взаимодействие, протекающее в реальных условиях службы бетона в сооружении, а также имел бы приемлемые сроки испытания. Таким методом явилось определение взаимодействия по степени развития относительных линейных деформаций расширения образцов, изготовленных на исследуемых цементах и заполнителях при твердении их в определенных температурно-влажностных условиях. Оценка развития процессов коррозии производилась при этом по расширению образцов во времени.

### 1. ВЛИЯНИЕ ВИДА ПОРОДЫ

Стэнтон в своей первой работе [122] сообщил о результатах исследований в этой области. Были испытаны овражные, речные, горные пески, содержавшие в своем составе сланцы и кремнистые породы в количестве от 0,8 до 9,7%. Удельный вес кремнистых примесей в среднем был 2,3. Естественные пески, использованные при приготовлении бетона для дорсжных покрытий, состояли главным образом из зерен гранита, кварца, полевого шпата и песчаника. Для исследования расширения изготавливались образцы-балочки состава 1:3 на цементе с содержанием щелочей 0,98%. Через 11 месяцев расширение образцов достигло 0,32%. Изготавливались также образцы-цилиндры состава 1:2, твердевшие в течение 7 месяцев во влажных условиях. Песок содержал 4,7% глинистого и 5% кремнистого сланцев. Образцы показали интенсивное расширение, аналогичное наблюдавшемуся в бетоне дорожных покрытий.

Стэнтон, Портер, Медер и Николь [123] испытали пески трех групп. Изготавливались образцы состава 1:3 на цементе с содержанием щелочей 1,14%. Образцы твердели в течение трех лет.

Пески первой группы состояли в основном из гранитных пород и песчаников. Кварциты, риолиты, андезиты, алевриты и известняки содержались в количестве менее 15%, кремнистые сланцы составляли от 4 до 15%. Пески в основном состояли из кварца и полевого шпата; пироксен, амфибол, слюда, магнетит, гематит, лимонит, серпентин и кальцит содержались в количестве менее 10%.

Пески второй группы состояли из гранита, гнейса и песчаника; базальт, андезит, кварцит и яшма составляли менее 10%, кремнистые сланцы — менее 1% от общего количества песка.

Пески третьей группы состояли из диорита и кварца.

Наибольшее расширение показали пески первой группы, в которых реакционноспособными породами явились главным образом кремнистые сланцы, а также риолиты и андезиты. Из второй группы заметное расширение было зафиксировано только для одного песка.

Аналогичному исследованию были подвергнуты пески, использованные в бетоне плотины Паркер [110]. Образцы изготовлялись из раствора состава 1 : 3, твердели над водой в герметически закрытых металлических сосудах при температуре 38°C.

В бетоне плотины применялся песок двух видов — естественный, содержащий андезит в количестве 3%, и чистый кварцевый, вводившийся в бетон для улучшения гранулометрического состав заполнителей. Содержание щелочей в цементе достигало 1.13%.

Наибольшее расширение было у образцов, приготовленных на песке, использованном при строительстве плотины Паркер: через пять месяцев оно составило более 0,04%. На образцах были обнаружены выделения вязкого вещества, напомиавшего по внешнему виду вещество, найденное в ядрах бетона, высверленных из тела плотины.

В исследованиях Свенсона [126] приводятся данные о влиянии заполнителей, применявшихся при строительстве моста в Канаде, на свойства бетона. Характеристика использованных заполнителей приведена в табл. 28.

Характеристика заполнителей

Таблица 28

№ заполнителя	Вид заполнителя и место использования его в сооружении	Объемный вес	Водопоглощение в %	Остаток в % после испытания в $MgSO_4$
1	Дробленый валун, использованный для бетона южной секции моста . . . . .	2,67	1,43	13,8
2	Дробленый известняк: использованный в бетоне северной секции моста . . . . .	2,7	0,42	8,1
3	нереакционноспособный (для сравнения)	2,61	0,75	13,4
4	Естественный песок: использованный в бетоне южной секции моста . . . . .	1,58	0,64	14,8
5	использованный в бетоне северной секции моста . . . . .	2,63	0,12	6,5
6	нереакционноспособный (для сравнения)	2,47	0,66	10
7	Естественные гравий и песок, реакционно-способные (для сравнения) . . . . .	2,5	0,68	8

Заполнители испытывались в бетоне состава 1 : 2<sup>1</sup>/<sub>4</sub> : 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> и В/Ц=0,6 (табл. 29).

## Предел прочности бетона при сжатии

Цемент—крупный заполнитель—песок (см. табл. 28)	Осадка конуса в см	Предел прочности при сжа- тии в кг см <sup>2</sup> образцов в возрасте	
		28 суток	6 мес.
М*—3—6 . . . . .	7,5	300	371
Е*—3—6 . . . . .	7,5	346	357
М—1—4 . . . . .	10	272	266
Е—1—4 . . . . .	5	298	278
М—2—5 . . . . .	16	195	238
Е—2—5 . . . . .	12,5	227	254
М—3—7 . . . . .	11,0	Нет данных	
Е—7—6 . . . . .	8,5	То же	

\* М — цемент, содержащий 1,05% щелочи в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ; Е — цемент, содержащий 0,45% щелочи в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Бетонные призмы  $10 \times 10 \times 40$  см, твердевшие при 100% относительной влажности и температуре около  $55^\circ\text{C}$ , характеризовались одинаковым расширением.

Образцы серий М—2—5 и М—1—4, которые были изготовлены на заполнителях, применявшихся в бетоне северной и южной секций моста, показали более значительное расширение, чем образцы, изготовленные на нереакционноспособных заполнителях. Однако величина линейного расширения через 21 месяц твердения не превышала 0,1%. В то же время такое расширение непосредственно в бетоне моста имело место через значительно больший отрезок времени.

Для сопоставления влияния вида пород, применявшихся при строительстве плотин и вызвавших разрушение бетона, было исследовано расширение образцов-балочек, изготовленных на этих заполнителях и цементе с высоким содержанием щелочей. Поражает исключительно высокое расширение, которое было вызвано заполнителями, применявшимися при строительстве плотин Ауихи, Кулиджа, Фрайент, Фелс и Паркер в США [5].

Карлсон [71] исследовал влияние ряда пород и минералов на расширение; состав образцов-балочек размером  $4 \times 4 \times 16$  см был 1:2,  $V/C=0,47$ . Исследуемые породы вводились в бетон в виде фракций 5—0,3 мм. Для улучшения гранулометрического состава добавлялся молотый известняк, проходивший через сито 0,15 мм. Образцы твердели при температуре  $21^\circ\text{C}$ . Были испытаны граувак, плавленный каолин, слюда-мусковит в смеси с песком, розовый кварц, пироксен, гранит, доломит, доломитизированный известняк, содержащий 5%  $\text{SiO}_2$ , андезит, использованный при

строительстве плотины Паркер, филлит и сланец. В течение двух лет замерялись деформации расширения; наибольшее расширение показали образцы, содержавшие андезит, доломитизированный известняк и доломит.

Значительное расширение заполнителей, примененных в бетоне плотины Паркер, выявлено также в исследованиях Р. Ф. Бленкса и Х. С. Мейнера.

В работе Мак Коннела, Миленца, Голланда и Грина [72] было исследовано влияние горных пород и минералов на расширение бетона.

Изготавливались образцы-балочки размером  $2,54 \times 2,54 \times 25,4$  см. Гранулометрический состав пород и минералов включал пять фракций песка, взятых в равных весовых количествах. Образцы твердели в течение 12 месяцев при  $21^\circ\text{C}$ . Незначительное расширение образцов, приготовленных на цементе с высоким содержанием щелочей, наблюдалось при использовании таких породообразующих минералов, как полевой шпат, пироксен, амфиболы, цеолиты, кварц.

По мнению авторов, не вызывают опасения такие минералы, как кварц, миклоктин, альбит, олигоклаз, андезин, нефелин, авгит, оливин, биотит, флогопит, мусковит, вермикулит, хлорит, альмандин, каолин, монтмориллонит, серпентин, тальк, стильбит, эпидот, доломит, анальцит и апатит.

Значительное расширение, зафиксированное по результатам замеров деформаций в течение двух лет, показали туфовидный известняк, сланец, риолит (рис. 19), а также смоляной камень, андезит, обсидиан.

Значительный интерес представляет исследование Гаскина, Джонса и Вивиана [83], посвященное изучению реакционной способности различных модификаций кремнезема и вызываемого ими расширения. В опытах применялись модификации кремнезема, установленные по показателям светопреломления, — кварц, кристобалит, тридимит, а также халцедон. Кристобалит был приготовлен путем нагревания кварца до температуры  $1600^\circ\text{C}$ , выдержкой при этой температуре в течение 30 мин, охлаждения, а затем повторного нагревания до  $1600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

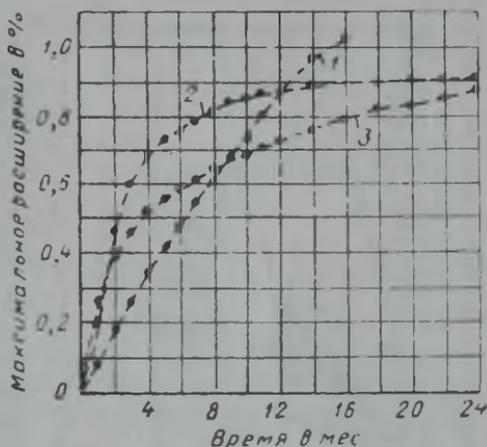


Рис. 19. Расширение бетонов по времени, вызываемое различными породами

1 — туфовидный известняк; 2 — сланец; 3 — риолит

Тридимит готовился из кварца, плавня и сульфата калия нагреванием до температуры  $1\ 150^{\circ}\text{C}$  и выдержкой при этой температуре в течение 72 ч. Затем образец отмывался от сульфата калия, высушивался и вновь нагревался до температуры  $1\ 350^{\circ}\text{C}$ , при которой выдерживался еще в течение 48 ч. Образец содержал не менее 90% тридимита.

Кроме перечисленных выше четырех видов кремнезема, было исследовано стекло «пайрекс», плавненный кварц, роговик и кремль.

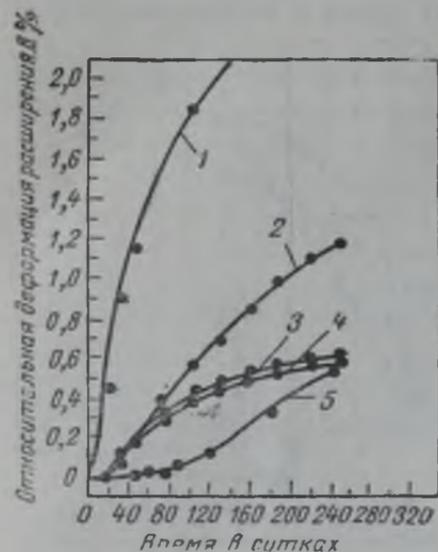


Рис. 20. Влияние вида кремнезема на расширение

1 — опал; 2 — плавненный кварц; 3 — силикат-глыба; 4 — стекло «пайрекс»; 5 — роговик

риалов, содержащих различные виды кремнезема. Образцы твердели в воде при температуре  $38^{\circ}$  и вводились в состав раствора взамен 6% нормального песка. Значительное расширение в течение около года показали опал, плавненный кварц, силикат-глыба, стекло «пайрекс» (рис. 20).

Нами было исследовано влияние ряда минералов и пород на расширение бетона. Образцы-балочки состава 1:2 с  $V/C=0,5$  были изготовлены на цементе с содержанием щелочей 1,02% (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и породах, которые вводились в виде пяти фракций в пределах 5—0,15 мм, взятых в равном весовом отношении. В другой серии образцов халцедон и туф фракций 2,5—0,3 мм были введены в количестве 10%, а обсидиан, липарит и андезит тех же фракций в количестве 20% от веса песка. Эти минералы и породы были выбраны потому, что принадлежали к группам, которые, судя по опубликованным данным,

Исследуемые минералы и породы, раздробленные до размера зерен 1—0,3 мм, вводились в состав однофракционного (размер зерен 0,7 мм) кварцевого песка, который был принят за эталон нереакционноспособного материала. Образцы-балочки  $2,54 \times 2,54 \times 25,4$  см были изготовлены из раствора 1:2 с  $V/C=0,5$  и твердели при комнатной температуре. Линейные деформации расширения замерялись на протяжении четырех лет (табл. 30).

Проведенные исследования убедительно показали, что все модификации кремнезема, кроме кварца, вызывают расширение.

Пайк и Хаббард исследовали влияние на расширение целого ряда материалов,

содержащих различные виды кремнезема. Образцы твердели в воде при температуре  $38^{\circ}$  и вводились в состав раствора взамен 6% нормального песка. Значительное расширение в течение около года показали опал, плавненный кварц, силикат-глыба, стекло «пайрекс» (рис. 20).

Линейные деформации расширения образцов, содержащих различные модификации кремнезема

Вид кремнезема	Линейная деформация расширения в % через 4 года	Состояние образцов
Кристобалит . . . . .	0,737	Пятна, следы реакции много открытых трещин
Тридимит . . . . .	0,595	Маленькие пятна, тонкие открытые трещины
Опал . . . . .	0,55	Много пятен и тонких трещин
Кремнистый сланец (криптокристаллический кварц) .	0,04	Несколько небольших пятен и несколько трещин
Флинт (халцедон и криптокристаллический кварц) .	0,924	Много пятен и открытых трещин
Стекло „пайрекс“ . . . . .	0,707	То же
Плавленый кварц . . . . .	1,993	+

вызывали или не вызывали расширение. В табл. 31 приводится химический состав этих пород, ниже дается их петрографическая характеристика<sup>1</sup>.

**Кремень.** Порода сложена криптокристаллическим халцедоном, среди которого повсеместно рассеяны тончайшие частички углистого вещества и зернышки рудного минерала.

**Халцедон. Чистый.** Структура радиально-лучистая, реже сферолитовая.

**Опал** представляет собой коломорфные натечные образования. Нередко он раскристаллизовывается в халцедон. Последний образует или правильные сферолиты или же участки в виде бластов. Иногда наблюдается весьма слабая раскристаллизация в виде расходящихся радиально полос. Возможно, халцедон полностью заместил бывшие здесь обломки. Встречаются редкие скопления гидрослюдистого минерала. Халцедон неравномерно покрашен гидроокислами железа.

**Обсидиан.** В минерале присутствуют примеси, по-видимому, авгита и в незначительном количестве — апатита. Кристаллики авгита — менее 0,02 мм. Угасание косое. Некоторые зерна имеют структуру песочных часов. В центре почти каждого зерна авгита присутствуют точечные скопления рудного минерала. Предполагаются минералы прослоями, к ним не приурочены полосы рудного или органического происхождения, состоящие из мельчайших темных прозрачных точек.

<sup>1</sup> Петрографические исследования выполнены Н. В. Тунцевой и О. С. Борисовой

Минерал или порода	Содержа			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	CaO
Кремень . . . . .	95,52	2,2	0,34	0,24
Халцедон . . . . .	94,12	2,8	0,24	0,34
Опал . . . . .	81,82	0,08	8,9	0,58
Обсидиан . . . . .	73,44	14,95	1,77	1,24
Яшма . . . . .	72,98	10,52	4,28	9,32
Липарит . . . . .	71,4	15,13	1,27	2,14
Туф вулканический . . . . .	65,1	18,28	4,28	2,93
Андезит . . . . .	62,52	18,05	4,53	5,07
Базальт . . . . .	50,2	19,39	10,77	9,28

**Яшма.** Структура микрозернистая. Порода сложена микрозернистым кварцем, среди которого повсеместно распределяется тонкозернистый агрегат эпидота. Количество кварца и эпидота примерно равное. Породу секут прожилки вторичного более крупнозернистого кварца, ориентированные в одном направлении. Эпидот обогащает породу не равномерно, а полосами. Одни полосы более обогащены, другие менее. Прожилки вторичного кварца ориентированы перпендикулярно слоистости, образуемой распределением эпидота.

**Липарит.** Порода сложена преобладающей массой раскристаллизованного вулканического стекла и характеризуется микрогранобластовой структурой. Вкрапленники (20%) представлены кристаллами кварца, плагиоклаза, санидина и единично — биотита и роговой обманки. Размеры вкрапленников от 0,1 до 2—2,5 мм. Кристаллы санидина прозрачные, по краям замутнены. Зерна плагиоклаза свежие, форма таблитчатая. Зерна кварца изометричные, нередко с притупленными углами. Роговая обманка темно-зеленая, размеры ее кристаллов 0,1—0,3 мм. Биотит присутствует в виде пластинок от 0,07×0,25 до 0,2×0,25 мм. В качестве аксессуарного минерала присутствует титанит, он встречен в количестве двух зерен размером 0,1×0,2 мм. Как примесь встречается рудный минерал с размером зерен 0,05—0,1 мм.

**Туф вулканический.** Пелито-витротуф, пористый. Основная масса стекла равномерно изменена с образованием глинистого минерала, хлорита и бурых гидроокислов железа. Все три минерала тонкодисперсные и составляют плотный агрегат, развивающийся по вулканическому стеклу. Пластическая примесь представлена в основном плагиоклазами, в меньшей мере пироксенном.

## пород и минералов

ние в %

MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	п. п. п.	сумма
0,33	0,07	0,22	0,23	0,02	1,08	100,25
0,45	0,07	0,34	0,31	0,02	1,4	100,09
1,16	0,1	0,14	0,06	3,46	3,74	100,04
0,56	0,06	4	4,1		Нет	100,12
1,48	0,06	0,22	0,22	0,06	1,38	100,52
0,4	0,08	5	3,8	0,16	0,80	100,18
0,67	0,06	5	3,8		Нет	100,12
1,79	0,02	4	1	Нет	3,56	100,54
5,99	0,08	3,6	1	.	Нет	100,42

Плагиноклазы (около 20%) интенсивно проплавлены. Образовавшиеся при этом отверстия и бухточки заполнены вулканическим стеклом. По последнему развивается хлорит. Пироксен (до 3%) представлен авгитом; отдельные его зерна по краям несут следы проплавленности. В качестве примеси встречаются зерна рудного минерала. Структура породы витропластическая.

**Андезит.** Андезитовый порфирит. Порода сложена микрозернистой массой, в состав которой входят плагиноклазы, калиевые полевые шпаты, хлорит и рудный минерал. Вкрапленники (около 30%) представлены измененными кристаллами плагиноклаза и темноцветного минерала. Плагиноклазы изменены с образованием альбита, хлорита, кальцита и менее пренита. Темноцветные изменены до хлорита с выделением рудного минерала. Судя по габитусу реликтовых зерен, темноцветный, по-видимому, был представлен роговой обманкой. Структура — порфировая.

**Базальт.** Порода состоит из идиоморфного плагиноклаза, образующего беспорядочно расположенные призмы и тонкие таблицы, в промежутках между которыми присутствуют зерна авгита и рудного минерала. Структура диабазовая.

Неожиданными оказались результаты (табл. 32), которые свидетельствовали о том, что такие породы, как обсидиан, липарит, туф и андезит, введенные в оптимальном количестве, не привели к расширению.

Породы, принадлежащие к группе обсидиана, липарита, туфа и андезита, по данным зарубежных исследователей, вызывали в более короткие сроки значительные расширения. Такое расхождение в результатах можно объяснить, видимо, различием в возрасте исследованных пород и в условиях раскristаллизации стекла. Это и вызвало снижение реакционной способности.

Влияние вида минералов и пород на расширение

Минерал или порода	Расширение через 4 года в %	
	при полной замене песка	при замене части песка
Кремень . . . . .	Меньше 0,05	—
Халцедон . . . . .	0,01	Разрушился
Опал . . . . .	0,1	—
Обсидиан . . . . .	0,048	0,087
Яшма . . . . .	0,045	—
Липарит . . . . .	—	0,1
Туф . . . . .	—	0,12
Андезит . . . . .	0,049	0,082
Базальт . . . . .	0,057	—

Если обратиться к результатам петрографического анализа, то можно видеть, что использованный липарит является кварцевым порфиром, причем основная масса породы имела микрофельзитовую структуру. Использованный андезит являлся андезитовым порфиром и характеризовался порфировой микрозернистой структурой. Примененный туф имел витропластическую структуру, а основная масса стекла была равномерно изменена с образованием глинистого минерала, хлорита и бурых гидроокислов железа, тонкодисперсных и развивавшихся по вулканическому стеклу.

Характерным продуктом девитрификации (расстекловывания) кислых стекол является микрофельзит, состоящий обычно на три четверти из щелочного полевого шпата и на одну четверть из кварца. Такой переход может быть связан с неустойчивым — метастабильным состоянием стекла. Поэтому в древних породах богатое кремнеземом стекло переходит в микрофельзит и фельзит, являющиеся уже устойчивыми кристаллическими фазами. Однако с точки зрения генезиса не всегда легко решить, в какие моменты образования породы проходила раскристаллизация и являлась ли она особым видом кристаллизации при остывании очень вязких стекол или же значительно более поздним вторичным процессом расстекловывания.

Как показали последующие химические исследования, такое предположение получило определенное подтверждение. Отсутствие расширения при применении кремня можно объяснить его высокой плотностью, а также переходной формой существования кристаллов халцедона, приближающихся к кварцу.

## 2. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

Из первых опубликованных исследований вытекало, что для данного цемента, состава бетона и определенной температуры твердения, расширение не возрастало с увеличением количества

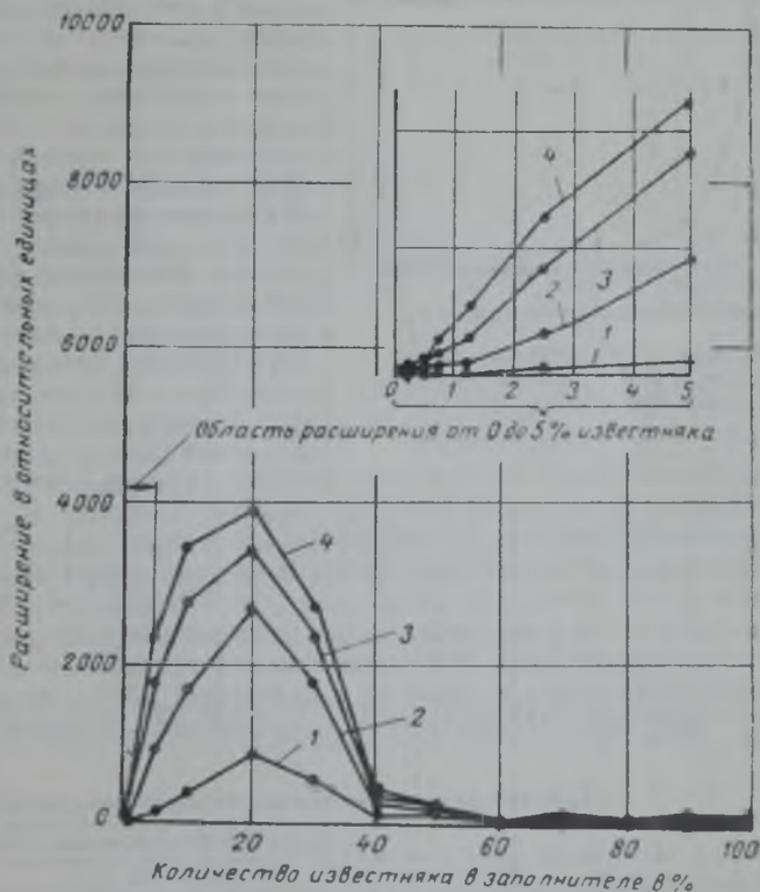


Рис. 21. Влияние количества реакционноспособного заполнителя на расширение

1 — 28 суток; 2 — 2 месяца; 3 — 3 месяца; 4 — 4 месяца

содержащегося в бетоне реакционноспособного заполнителя. По данным Стэнтон [124], опалосодержащий доломитизированный известняк вызвал максимальное расширение не при полной замене песка, а лишь при замене 20%. Начиная с 40% и, наконец, при полной замене песка известняком, расширение резко уменьшалось (рис. 21). По другим данным, были получены близкие результаты при содержании опала в доломитизирован-

ном опаловидном известняке в количестве 10%. В последующих исследованиях результаты подтверждались, однако никаких объяснений этому явлению не было дано.

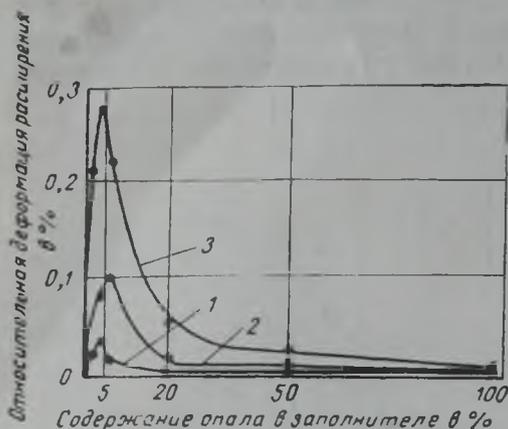


Рис. 22. Влияние количества опала, введенного в песок, на расширение образцов в возрасте

1 — 1 месяц; 2 — 1,5 месяца; 3 — 3 месяца

Нами было исследовано [35] влияние разных количеств таких реакционноспособных модификаций кремнезема, как опала и халцедона, на деформации расширения. Для измерения деформаций изготовлялись образцы-балочки состава 1:2 с *V/D*, равным 0,5, при полной и частичной замене опалом и халцедоном стандартного Вольского песка. Опал и халцедон вводились в виде фракции 2,5—0,3 мм.

На рис. 22 и 23 показана зависимость относительных деформаций расширения от количества содержащегося в песке реакционноспособного

кремнезема. Кривые рис. 22 свидетельствуют о том, что при введении опала относительные деформации расширения образцов возрастали только в тех случаях, когда количество опала составляло не более 5% от веса песка. Дальнейшее увеличение содержания опала приводило к уменьшению деформаций расширения. При полной замене песка опалом, т. е. при содержании опала в образцах в количестве 200% по отношению к весу цемента, длительное пребывание образцов во

#### Влияние количества реакционноспособного кремнезема

Время твердения	Расширение в % при различном содержании					
	2% опала			4% опала		
	0,61 % $\text{Na}_2\text{O}$	0,89 % $\text{Na}_2\text{O}$	1,02 % $\text{Na}_2\text{O}^*$	0,61 % $\text{Na}_2\text{O}$	0,89 % $\text{Na}_2\text{O}$	1,02 % $\text{Na}_2\text{O}$
7 суток . .	0,003	0,004	0,007	0,002	0,016	0,004
1 месяц . .	0,003	0,005	0,042	0,002	0,016	0,056
2 " . .	0,005	0,005	0,097	0,012	0,016	0,143
5 " . .	0,036	0,037	0,168	0,09	0,088	0,275
6 " . .	0,036	0,044	0,169	0,115	0,109	0,296

\* Размер фракции опала, вводимый в состав растворов, приготовленных на цементе с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  0,61 и 0,89%, вводилась фракция опала 2,5-0,3 мм.

влажных условиях при температуре  $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  не сопровождалось расширением. В то же время при введении халцедона максимум расширения имел место при большем его количестве, составившем 20%. Введение 30% халцедона приводило к уменьшению деформаций расширения, а при полной замене песка на халцедон, так же как и в случае опала, расширения не было. Однако при введении 15% халцедона абсолютное значение расширения было меньше, чем у образцов, содержащих опал и твердевших в течение одного и того же промежутка времени, отсчитываемого с начала изготовления образцов. Максимальное расширение, вызываемое опалом, при переходе на цементы с другим исходным содержанием щелочей наблюдалось при разном количестве опала (табл. 33).

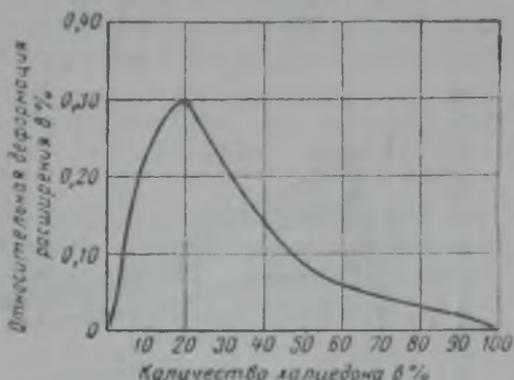


Рис. 23. Влияние количества халцедона, введенного в песок на расширение бетона (6 месяцев твердения)

При использовании других реакционноспособных пород максимальное расширение будет наблюдаться для других количеств вводимого заполнителя.

### 3. ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

В работе Стэнтона [124] приводятся данные о влиянии крупности заполнителя на расширение бетона. 5% песка заменяли

Таблица 33

на расширение при использовании различных цементов

опала в заполнителе и  $\text{Na}_2\text{O}$  в цементе

6% опала			8% опала		
0,61 % $\text{Na}_2\text{O}$	0,89 % $\text{Na}_2\text{O}$	1,02 % $\text{Na}_2\text{O}$	0,61 % $\text{Na}_2\text{O}$	0,89 % $\text{Na}_2\text{O}$	1,02 % $\text{Na}_2\text{O}$
0,002	0,016	0,023	0	0,002	0,002
0,003	0,016	0,069	0,005	0,029	0,048
0,03	0,016	0,222	0,013	0,029	0,116
0,089	0,158	0,304	0,036	0,249	0,191
0,092	0,188	0,308	0,058	0,31	0,198

жанием  $\text{Na}_2\text{O}$  1,02%, составлял 0,3–0,15 мм. В состав растворов, приготовленных на цементях

доломитизированным с опаловидными включениями известняком следующих фракций 6,35—2 мм; 2—0,6 мм; 0,6—0,18 мм и фракция с размером зерна 0,18 мм. Максимальное расширение было получено для фракций 0,6—0,18 мм.

Влияние крупности заполнителя на расширение бетона изучали Келли, Шуман и Хорнибрук [100]. При введении опала в количестве 2,5% от веса заполнителя и при содержании щело-

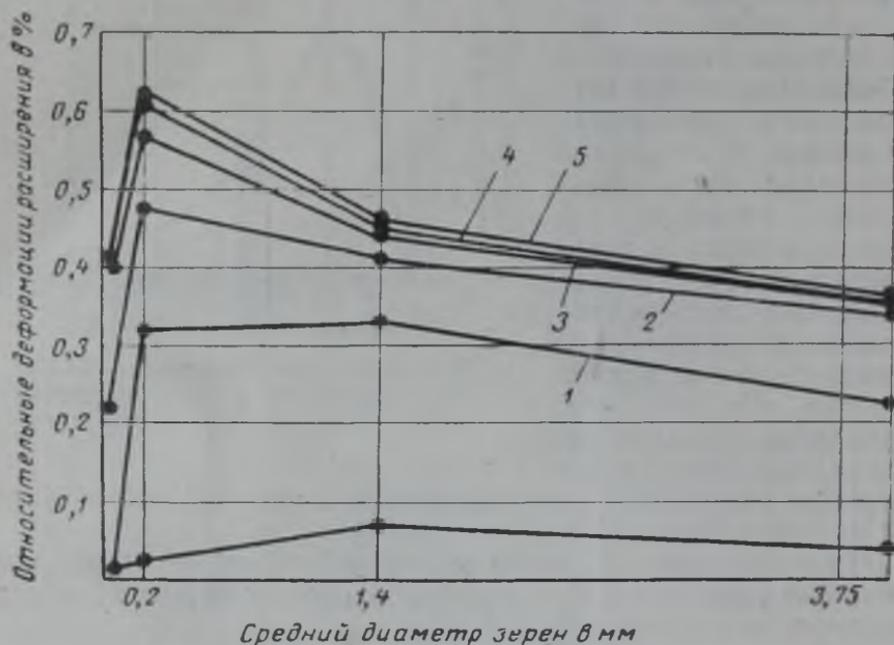


Рис. 24. Влияние размера зерен опала на расширение бетона в различные сроки

1—3 месяца; 2—5 месяцев; 3—7 месяцев; 4—9 месяцев; 5—12 месяцев

чей в цементе в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 0,83%, максимальное расширение было получено при введении фракции 0,6—0,18 мм.

В работе Пайка, Хаббарда, Инслея [114] на образцах-балочках, имевших состав 1 : 2,  $V/\text{Ц}=0,5$  и приготовленных на высокощелочном цементе при замене 8% стандартного песка раздробленным стеклом «пайрекс», было исследовано влияние размера зерна заполнителя на расширение бетона. Образцы хранились в воде в течение 113 суток при температуре 38°C. Максимальное расширение было получено для зерен, имевших средний диаметр 0,15 мм.

Легко заметить, что во всех трех работах максимальное расширение возникало при введении одинаковых фракций. Зерна реакционноспособного кремнезема, приближающиеся по своему диаметру к 2,38 мм, вызывали несколько меньшее расширение.

Пайк, Хаббэрд и Инслей не объяснили причину разного расширения, возникающего с изменением размера зерен реакционноспособного заполнителя.

В наших опытах [35] было исследовано влияние на расширение фракций опала 0,2—0,15 мм, 2,5—0,3 мм и 5—2,5 мм. Опал вводился в количестве 8% от веса заполнителя. Состав раствора — 1:2,  $V/C$  — 0,5; содержание  $Na_2O$  в цементе составляло 0,88%. Максимальное расширение вызвала фракция, в которой средний размер зерен составлял 0,2 мм (рис. 24). Значительное расширение наблюдалось также при введении фракций 2,5—0,3 мм.

Свенсон и Гиллот [128] показали, что скорость и степень расширения бетона, изготовленного на аргиллитовом доломитизированном известняке и цементе с высоким содержанием щелочей, понижаются с уменьшением максимального размера зерен заполнителя.

#### 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОВЛАЖНОСТНЫХ УСЛОВИЙ ТВЕРДЕНИЯ

Расширение бетона вызывается химической реакцией щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя, а поэтому естественно, что такие факторы, как температура и влажностные условия твердения, влияют на кинетику расширения и его величину.

Стэнтон сравнивал расширение (или усадку) образцов, хранившихся в различных влажностных условиях. Расширение образцов, твердевших четыре месяца во влажных условиях, было во много раз больше, чем у образцов, твердевших в воде, а на воздухе расширение вообще не имело места, наблюдалась усадка. Однако автор не объясняет, почему при твердении в воде расширение было меньше.

В отдельных работах было исследовано влияние температуры на величину расширения. Карлсон [70] первый обратил внимание на то, что температура может ускорить развитие коррозионных процессов. В США влияние температуры на развитие коррозионных процессов в бетоне изучалось в ряде научно-исследовательских организаций. Постановка таких работ диктовалась желанием создать ускоренный метод определения потенциальной реакционной способности заполнителей.

Экспериментальные работы по этому вопросу показали, что оптимальная температура не одинакова для различных щелочей в цементах и различных реакционноспособных заполнителей, а общее максимальное расширение является функцией как температуры, так и реакционноспособных характеристик цементов и заполнителей. В одной из работ при замене 10% песка реакционноспособным заполнителем повышение температуры до 55°

приводило к увеличению расширения в основном в случае применения цементов, содержащих щелочи в количестве до 0,6%. При более высоком содержании щелочей повышение температуры не приводило к увеличению расширения и, следовательно, ускорению коррозионного взаимодействия.

Г. С. Рояк [43] исследовал сравнительное влияние на кинетику и степень расширения различных влажностных условий твердения. Образцы хранились в воде, в термостатах с относительной влажностью

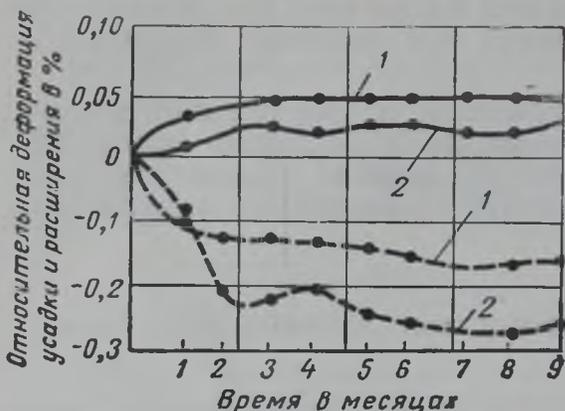


Рис. 25. Влияние условий твердения бетонных образцов на расширение

1 — содержание щелочи в цементе 0,89%; 2 — то же, 1,02%. Сплошные кривые — твердение в воде; пунктирные — на воздухе

следует, что максимальное расширение имело место при твердении в условиях высокой относительной влажности; при водном хранении было зафиксировано сравнительно небольшое расширение, а на воздухе при 50—55% относительной влажности наблюдалась усадка, которая по абсолютной величине деформаций превышала деформации расширения, возникавшие у образцов, твердевших в воде. Эти опыты показали, что коррозионные процессы при взаимодействии щелочей цемента с заполнителями наиболее интенсивно будут развиваться в условиях твердения бетона на воздухе с высокой относительной влажностью.

Свенсон и Гиллот [128] экспериментально выявили влияние влажности на развитие взаимодействия щелочи с аргиллитовым доломитизированным известняком. Бетон, твердевший на воздухе при температуре 23° и относительной влажности, близкой к 50%, показал усадку. Затем после помещения этих же образцов бетона в воду было зафиксировано значительное расширение, причем при достижении расширения, равного 0,08%, появились трещины.

Влияние температуры на расширение показано на рис. 26; образцы бетона изготовлялись на цементах с малым и высоким

содержанием щелочей и выдерживались при 100% относительной влажности и температурах 23, 38 и 55°C. При применении цемента с высоким содержанием щелочей влияние температуры было таким же, как и при взаимодействии щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом. Расширение бетонов, приготовленных на цементе с низким содержанием щелочей, возрастало с увеличением температуры. Переменный режим твердения образцов, заключающийся в насыщении бетона водой при

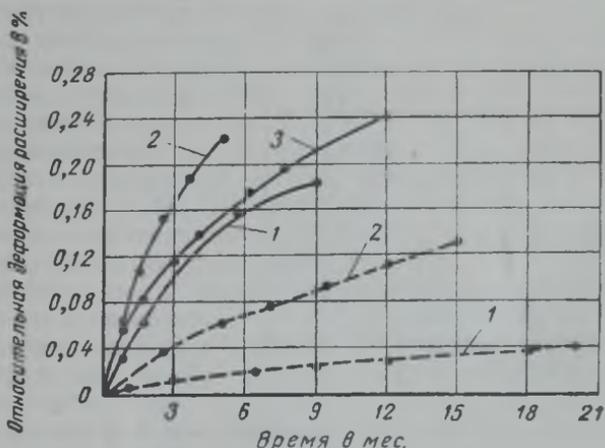


Рис. 26. Влияние температуры на расширение бетона, в котором в качестве заполнителя применялся аргиллитовый доломитизированный известняк

1 — выдержка при 23°C; 2 — то же при 38°C; 3 — то же при 55°C. Сплошные кривые — образцы на высокощелочном цементе, пунктирные — на низкощелочном

комнатной температуре и высушивании при 55° в течение 6 ч, привел к несколько большему расширению по сравнению с расширением в условиях 100%-ной относительной влажности и температуре 23°C. Расширение образцов, подвергнутому замораживанию на воздухе и последующему оттаиванию, было значительно меньше.

## 5. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ВОДОЦЕМЕНТНОГО ОТНОШЕНИЯ

В опубликованных зарубежных работах мы не встретили экспериментальных данных о влиянии водоцементного отношения на расширение. Можно было бы предположить, что с увеличением  $V/C$  при прочих равных условиях расширение должно уменьшаться, так как с ростом значения  $V/C$  при сохранении постоянного расхода цемента уменьшается концентрация щелочей, образующихся в жидкой фазе твердеющего цементного

камня. Однако полученные результаты подтвердили высказанное соображение не для всех исследованных значений  $V/C$ . На рис. 27 показана зависимость расширения через два месяца взаимодействия от разных значений  $V/C$ , на которой имеется ясно выраженная область максимального расширения для  $V/C$ , находящихся в пределах 0,4—0,45.

Уменьшение расширения с увеличением  $V/C$ , т. е. ход правой ветви кривой, находит объяснение, которое было изложено выше. Уменьшение расширения с уменьшением  $V/C$ , выражаемое

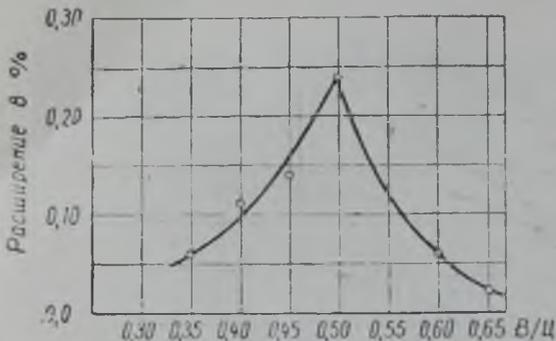


Рис. 27. Влияние величины  $V/C$  на расширение бетона

левой половиной кривой, недостаточно понятно. Полученные результаты можно объяснить исходя из следующих соображений. Во-первых, с уменьшением  $V/C$  возрастает плотность и прочность цементного камня, а поэтому изменяются условия для диффузии ионов, принимающих участие в реакции, и кроме того, изменяются структурные свойства полупроницаемой перегородки. Во-вторых, в случае постоянной величины контактных напряжений, возникающих в цементном камне, деформация, видимо, должна возрастать с уменьшением прочности.

Максимальное расширение, наблюдавшееся через два месяца взаимодействия, стабильно сохранилось в условиях последующего твердения.

Свенсон и Гиллот [128] показали, что скорость и степень расширения бетона, изготовленного на аргиллитовом доломитизированном известняке, практически не меняется с изменением  $V/C$  от 0,44 до 0,7. Влажность заполнителей незначительно влияла на расширение. Воздухововлечение, так же как и изменение методов уплотнения бетонной смеси, не сказалось заметно на расширении.

## 6. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЩЕЛОЧЕЙ ЦЕМЕНТА

Выяснение этой зависимости позволило бы дать ответ на один из основных вопросов о том, каким должно быть предельно допустимое содержание щелочей в цементах, позволяющее применять заполнители, содержащие в своем составе реакционно-способный кремнезем.

Уже Стэнтон заметил разницу в величине расширения у образцов, приготовленных на цементах с различным содержа-

нием щелочей. При обследовании бетона разрушившихся сооружений [110] было установлено, что в большинстве случаев в бетоне применялись цементы, содержащие более 1% щелочей в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  от веса цемента. Поэтому за границей, особенно в США, цементы стали делить в зависимости от содержания щелочей на высокощелочные цементы с содержанием щелочей в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  более 1% и низкощелочные —  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 1%, устанавливая тем самым границу опасного и безопасного использования цементов с породами, содержащими потенциально реакционноспособные заполнители.

В отечественных нормах, например ГОСТ 4797—56 «Бетон гидротехнический», записано, что «при использовании местных заполнителей, содержащих опал и другие аморфные видоизменения кремнезема, а также кремнистые сланцы, при приготовлении бетона наружных частей сооружений зоны переменного горизонта воды должен применяться портландцемент с содержанием щелочей не более 0,6%». Таким образом, отечественные нормы ориентируют строителей на вполне определенные пределы по допустимому содержанию щелочей.

Между тем такое ограничение не кажется достаточно обоснованным, так как и при малом исходном количестве щелочей в цементах концентрация щелочей в жидкой фазе может оказаться достаточной, чтобы вызвать развитие коррозионных процессов, даже и не сопровождающихся заметным расширением, но способных нарушить сцепление реакционноспособных участков зерен заполнителей с цементным камнем. Казалось бы, такое естественное мероприятие, предупреждающее коррозию, как производство бесщелочных цементов или цементов с резко пониженным содержанием щелочей, не может быть практически реализовано из-за трудностей, возникающих в связи с удалением щелочей при обжиге и ограниченных возможностей сырьевой базы.

В цементах, которые будут производиться в ближайше годы, особенно в восточных районах СССР, не следует ожидать существенного снижения содержания щелочей. Применение длинных вращающихся печей с электрофильтрами, улавливающими пыль из отходящих газов, может привести к увеличению содержания щелочей в цементе. Обычно такая пыль, особенно тонкодисперсные ее фракции, могут содержать до 30—40% щелочей. Возврат, хотя бы и частичный, пыли непосредственно во вращающуюся печь будет содействовать концентрации щелочей в клинкере. Кроме того, предполагается использование сырьевых материалов с повышенным содержанием щелочей — глины восточных районов СССР и отходов промышленности — нефелинового шлама.

Г. С. Рояк [43] изучал зависимость расширения бетона от количества содержащихся щелочей в цементах и реакционно-способного кремнезема в заполнителях. Было исследовано де-

Клинкер	Химический						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
К-I . . .	26,76	4,87	3,73	61,27	1,32	0,12	0,5
К-II . . .	22,48	4,64	4,8	63,79	1,46	0,18	0,64
К-III . . .	20,16	7,17	3,69	61,99	3,54	0,1	0,64
К-IV . . .	21,2	7,52	4,16	62,16	3,51	0,6	0,64
К-V . . .	21,4	7,32	4,08	62,74	2,43	0,6	0,44

сять цементов с различным исходным содержанием щелочей: от 0,31 до 1,02%. Химическая и физико-механические характеристики использованных цементов приводятся в табл. 34, 35. Расширение определялось на образцах-балочках, изготовленных из раствора 1:2,  $B/C=0,5$  и при содержании в песке 1; 3 и 5% опала фракции 0,3—2,5 мм. Для получения более плотного раствора часть стандартного вольского песка замещалась отмытым горным песком хорошей гранулометрии. Результаты определения расширения во времени приводятся в табл. 36.

Из рассмотрения полученных данных следует, что расширение при некотором определенном количестве реакционноспособного кремнезема во всех случаях возрастает с повышением содержания щелочей в цементе.

Но, с другой стороны, в исследованиях было установлено, что при содержании всего лишь 1% опала расширение при применении цемента с содержанием  $Na_2O=0,5\%$  было выше, чем расширение раствора на цементе с содержанием  $Na_2O=0,69\%$ , а а у образцов на цементе с содержанием  $Na_2O=0,89\%$  было выше расширения, полученного при использовании цемента, содержавшего 1,02%  $Na_2O$ .

При применении цемента 2, содержавшего  $Na_2O$  меньше 0,6%, т. е. ниже предела, принятого в США и записанного в отечественные нормы, расширение при содержании 1% опала через 3 месяца достигло величины, близкой 0,09% и было выше, чем у цемента 9, содержавшего в 2 раза больше щелочей.

При переходе к более высокому количеству опала в заполнителе расширение образцов на цементе 2 резко уменьшалось и при содержании 5% опала составляло всего лишь 0,01% в то время, как для цемента 9 расширение достигло величины 0,13%. Малое расширение наблюдалось у образцов на цементе 1, однако и в этом случае максимальное расширение было получено при содержании 1% опала.

При примерно одинаковом исходном количестве щелочей в цементах 1 и 2 расширение образцов на цементе 2 и заполнителе

## состав клинкеров

состав в %		Минералогический состав в %					
нераствори- мый оста- ток	п. л. п.	CaO своб	сумма	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
0,14	0,46	0,17	99,3	8	71	7	11
0,56	1,92	0,087	99,8	54	24	4	15
0,55	2,71	1,56	99,47	44	25	13	11
1	0,49	0	92,73	42	26	12,9	12,7
1	0,33	0	99,68	45	25	12,5	12,4

с 1% опала от веса песка было в 7,5 раз больше, чем у образцов на цементе 1.

Из рассмотрения данных по кинетике накопления щелочей в твердеющих цементах (табл. 9), следует, что в цементе 1 при гидратации наблюдается более медленное накопление щелочей, чем в цементе 2. Цемент 1 по минералогическому составу принадлежит к белитовым портландцементам.

У образцов на цементах 8, 9 и 10 с более высоким содержанием щелочей максимальное расширение было получено при содержании опала в количестве 3%. При увеличении количества опала до 8% расширение уменьшается для всех трех цементов.

Полученные результаты позволяют констатировать, что расширение, вызываемое процессом химического взаимодействия, не зависит однозначно ни от количества содержащихся в цементе щелочей, ни, тем более, от количества кремнезема, способного вступать в химическую реакцию со щелочами цемента.

В исследованиях Свенсона и Гиллота были установлены некоторые особенности, характеризующие взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом заполнителя. На рис. 28,а показана зависимость расширения бетона от содержания щелочей в цементе. Для измерения расширения изготавливались призмы бетона размером 7,5×7,5×25 см состава 1:2¼:2⅓ с В/Ц=0,47, в которых в качестве заполнителя применялся аргиллитовый доломитизированный известняк с максимальной крупностью зерен 1,3 см.

Призмы бетона твердели при температуре 23°С и относительной влажности воздуха, равной 100%. Кривые, изображенные на рис. 28, построены по средним результатам, полученным при измерении двух призм, и убедительно свидетельствуют об увеличении расширения с повышением содержания щелочей в цементе. Трещины, образовавшиеся в бетоне в результате его расширения, становились видимыми при расширении, достигшем 0,06—0,1%. Бетон, приготовленный на нереакционноспособном

## Результаты физико-механических испытаний цементов

№ п/п	Цемент	Удельная поверхность в см <sup>2</sup> /г	Нормальная густота	Сроки схватывания		Предел прочности в кг/см <sup>2</sup> при					
				начало	конец	сжатии			разрыве		
						3 суток	7 суток	28 суток	3 суток	7 суток	28 суток ]
1	ЦК-I . . . . .	3168	23,75	3,4	5,2	130	167	342	15,5	16,1	21,9
2	ЦК-III+гипс . . . . .	3110	24,5	2,15	5,3	367	489	535	18,6	18,5	23,4
3	ЦК-III+30% основ- ного шлака . . . . .	3760	28,25	2,5	4,35	280	391	527	16,8	21,3	27,8
4	70% ЦК-III+30% песка . . . . .	3710	28,3	4,35	7,2	288	382	446	18,5	21,8	24,3
5	90% ЦК-III+10% тре- пела . . . . .	4409	29	4,1	6,3	258	353	549	21,6	22,7	35,4
6	80% ЦК-III+20% тре- пела . . . . .	5447	33,5	3,4	7,1	178	276	467	18,7	20,6	35,3
7	70% ЦК-III+30% тре- пела . . . . .	5543	35,5	3,55	7,15	138	244	442	15,7	21,9	39,7
8	ЦК-IV . . . . .	2953	24,25	3,5	5,2	331	315	366	24,8	23,7	30,1
9	ЦК-V . . . . .	3273	28,75	2,5	3,4	286	315	366	26,4	20,8	26,1
10	ЦК-II . . . . .	3031	23,6	4,2	5,1	415	419	600	24	28,5	30,2

## Кинетика расширения бетона в зависимости от количества щелочей в цементе и опала в заполнителе

№ цемента (см. табл. 35)	Расширение в % при содержании опала в заполнителе								
	1%			3%			5%		
	1 ме- сяц	2 меся- ца	3 меся- ца	1 ме- сяц	2 ме- сяца	3 ме- сяца	1 ме- сяц	2 ме- сяца	3 ме- сяца
1	0,005	0,006	0,012	0,002	0,005	0,007	0,004	0,003	0,002
2	0,007	0,039	0,085	0,009	0,024	0,034	0,003	0,007	0,011
4	0,004	0,004	0,005	0,003	0,004	0,004	0,009	0,015	0,016
8	0,033	0,108	0,142	0,122	0,14	0,298	0,074	0,086	0,185
9	0,016	0,026	0,03	0,046	0,091	0,13	0,029	0,092	0,126
10	0,012	0,027	0,032	0,017	0,043	0,07	0,004	0,017	0,038

заполнителе, имел ничтожное расширение, такое же, как бетон на цементе, содержащем 0,1% щелочи. Было также установлено, что введение щелочи в состав бетона в виде гидратов окисей калия и натрия приводило к увеличению расширения (рис. 28, б). При повышении содержания щелочей в бетоне более сильное влияние на расширение оказал гидрат окиси натрия, чем калия. Полученные результаты еще раз показали, что щелочь является тем компонентом, который вызвал расширение бетона вследствие взаимодействия с доломитизированным известняком.

Это заключение было подтверждено исследованиями расширения

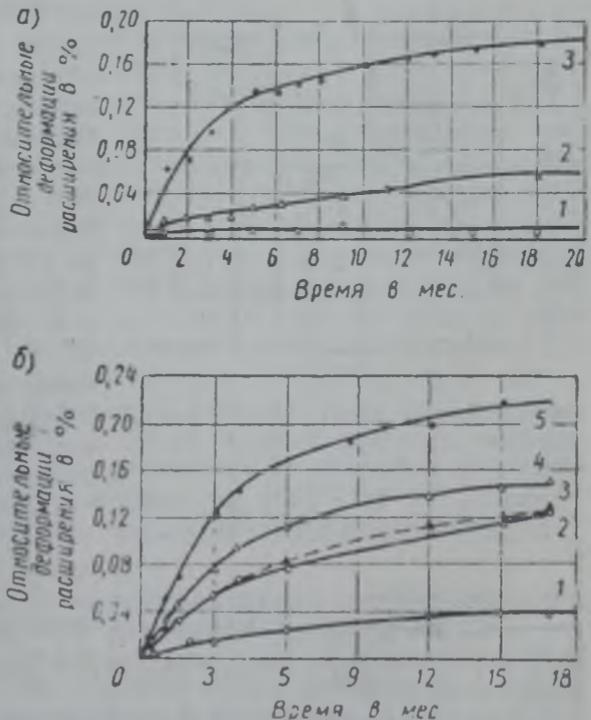


Рис. 28. Влияние содержания щелочей в цементе на расширение бетона с заполнителем — аргиллитовым доломитизированным известняком

а — при содержании в цементе щелочей: 1 — 0,1%; 2 — 0,52%; 3 — 0,99%; б — при дополнительном введении щелочей: 1 — исходное содержание 0,31%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2 — добавка 0,71%  $\text{NaOH}$ ; 3 — то же,  $\text{KOH}$ ; 4 — добавка 1,11%  $\text{KOH}$ ; 5 — то же,  $\text{NaOH}$

при применении 15 цементов, различавшихся по составу и тонкости помола, причем было установлено, что принятый в США предел содержания щелочи в цементе 0,6% в случае применения в бетоне доломитизированного известняка с примесью аргилита не обеспечивает сохранения качества бетона во времени.

## Глава 6

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧЕЙ ЦЕМЕНТА С КРЕМНЕЗЕМОМ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

Взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя в бетоне протекает в присутствии гидрата окиси кальция, который накапливается в процессе твердения цемента и оказывает влияние на развитие коррозионных явлений. Расчетом можно показать, что в бетоне, приготовленном при обычно принятых расходах цемента 100—800 кг/м<sup>3</sup>,  $V/C=0,25-1$  и содержании щелочей в цементе до 1,5% в пересчете на  $Na_2O$ , концентрация щелочей в жидкой фазе может достигнуть 50 г/л. По мере развития процесса твердения и химического связывания воды концентрация щелочей в жидкой фазе цементного камня будет возрастать.

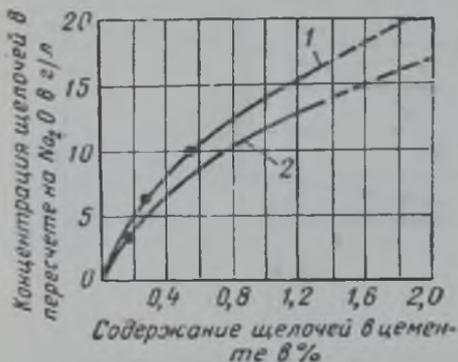


Рис. 29. Концентрация  $Na_2O$  в жидкой фазе цементного камня в зависимости от исходного его содержания в цементе

1 —  $V/C=0,45$ ; 2 —  $V/C=0,65$

Данные о кинетике накопления щелочей в процессе твердения цементного камня, полученные Г. С. Рояком [42], показывают, что уже к месяцу твердения 80—100% общего содержания  $K_2O$  переходит в раствор, количество  $Na_2O$  в тот же срок составляет около 50%.

Пауэрс и Стейнор [115] на основе экспериментальных данных дают зависимость концентрации щелочей в пересчете на  $Na_2O$  в твердеющем цементном камне от общего их содержания в цементе для двух значений водоцементных отношений (рис. 29). Поскольку влияние гидрата окиси кальция на развитие коррозионных явлений имеет, по мнению ряда исследователей [35, 115], большое значение, рассмотрим последовательно химиче-

скую и физическую стороны процесса взаимодействия щелочей с кремнеземом в зависимости от присутствия гидрата окиси кальция. Вначале рассмотрим особенности растворения кремнезема в воде

## 1. РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В ВОДЕ

Механизм растворения кремнезема в воде нельзя считать окончательно установленным. Можно согласиться с мнением Айлера Р. К. [2] о том, что отчетливо не определена молекулярная форма, в которой кремнезем существует в растворе, и еще не выяснены факторы, обуславливающие растворимость различных его модификаций. Можно считать, что кварц не растворим в воде при температурах ниже  $150^{\circ}$  [102], хотя и имеются данные о его чрезвычайно малой растворимости, составляющей  $0,0006\%$  [81] или  $0,003\%$  [108] при комнатной температуре. Несколько более растворим в воде аморфный кремнезем, однако и его растворимость незначительна. Растворимость аморфного кремнезема, взятого в виде геля при  $94^{\circ}$ , составляет около  $0,04\%$ , но быстро возрастает с увеличением pH. При комнатной температуре растворимость составляет от  $0,01$  до  $0,015\%$ . Шилл, Флейшер и Клемперер [121] проверяли растворимость аморфного кремнезема в воде при  $38^{\circ}$  C. Нейтрализуя разбавленный раствор силиката натрия кислотой, они получили раствор кремнезема, содержащий  $220 \text{ мг SiO}_2$  в  $1 \text{ л}$ . Количество кремнезема в истинном растворе, определенное колориметрическим методом, составляло  $165 \text{ мг/л}$ . При перемешивании суспензии кремнезема в воде в течение некоторого периода времени концентрация растворимого кремнезема постепенно достигла  $170 \text{ мг/л}$ , т. е.  $0,017\%$ . Данные о растворимости в воде других модификаций кристаллического кремнезема отсутствуют.

Растворимость кварца будет зависеть от размера его частиц и может значительно повыситься с уменьшением их размеров. Растворимость кварца должна значительно возрасти в том случае, когда диаметр его частиц меньше  $10 \text{ мк}$  [2]. Но это не распространяется на аморфный кремнезем, так как установлена устойчивость его коллоидных растворов, содержащих частицы от  $10$  до  $20 \text{ мк}$ .

## 2. РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В ЩЕЛОЧАХ

В присутствии гидратов одновалентных металлов в водном растворе растворимость кремнезема существенно возрастает. Абсолютные значения, полученные в работах Г. Яндера и Хейкесховена [95] и В. Клема [101], нельзя сопоставить, так как исходные размеры частиц кремнезема в каждом случае не были одинаковы. При достижении pH более 9 растворимость быстро повышается и продолжает возрастать с дальнейшим увеличением щелочности среды. По данным Айлера, Александра, Хестона [53]

растворимость чистого аморфного кремнезема в воде изменялась в зависимости от значения рН следующим образом.

рН	Растворимость аморфного кремнезема при температуре 25°С в %
1,0	0,014
2,0	0,015
3,0	0,015
4,2	0,013
5,7	0,011
7,7	0,01
10,26	0,049
10,60	0,112

По данным Болтиса [58], скорость растворения кремнезема в 0,01н растворе щелочи при рН близком к 12 зависит от удельной поверхности частиц кремнезема.

В работе Бина и Трегонинга [59] приводятся данные о степени растворимости ряда горных пород и минералов в растворах щелочей различной концентрации. Взаимодействие осуществлялось в течение 1—4 ч при температуре 122°С, концентрация растворов изменялась от 1 до 50%. Сравнительная растворимость различных пород и минералов, встречающихся в заполнителях, приводится в табл. 37.

Таблица 37

Растворимость минералов и пород в растворах щелочей

Порода или минерал	Растворимость в растворе	
	NaOH	KOH
Опал . . . . .	1	1
Халцедон . . . . .	0,501	0,421
Обсидиан 1 . . . . .	0,089	0,043
Риолит . . . . .	0,081	0,036
Базальт . . . . .	0,026	0,011
Обсидиан 2 . . . . .	0,017	0,009
Магнезит . . . . .	0,011	0,006
Кальцит . . . . .	0,006	0,006
Доломит . . . . .	0,005	0,005
Известняк . . . . .	0,005	0,003
Микроклип . . . . .	0,005	0,001
Олигоклаз . . . . .	0,003	0,0004

Наряду с определением сравнительной растворимости приводятся данные об изменении химического состава жидкой фазы, вызываемого переходом в раствор также других компонентов пород.

Образцы пород в количестве 2 г, пропущенные через сито с диаметром отверстия 0,044 мм, были помещены в 30-мл сосуды и залиты 25 мл 15%-ного раствора NaOH. Взаимодействие осуществлялось при взбалтывании в течение 24 ч при температуре 21° С. Фильтрат анализировали на содержание кремнекислоты, полуторных окислов и окисей кальция и магния. Остаток нерастворившейся породы промывали, высушивали и снова помещали в раствор щелочи на 7, 28 и 35 суток.

В табл. 38 приводятся данные о накоплении в растворе щелочи отдельных компонентов, извлекаемых из пород и минералов. Из этих данных следует, что преимущественно растворяются «кислые» компоненты породы — кремнекислота и глинозем.

Таблица 38

Растворимость некоторых пород и минералов в 15%-ном растворе NaOH

Порода	Время в сутках	Содержание окислов в растворе в % от веса исходной навески			
		SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Базальт	1	0,3	0,2	0	0
	7	0,7	0,2	0	0
	28	1,4	0,2	0	0,2
	35	1	0,3	0,1	0,1
Обсидиан	1	0,9	0,3	0	0
	7	3,5	0,9	0,1	0,1
	28	8,4	1,8	0	0,1
	35	11	2,2	0,1	0,1
Смоляной камень	1	1	3	0	0
	7	5,6	1,2	0,1	0
	28	10,3	1,8	0	0,1
	35	11,3	2	0,1	0,1
Риолит	1	1	0,4	0	0
	7	3,2	0,9	0	0,1
	28	6,3	1,3	0	0,2
	35	8,9	1,7	0,2	0,2
Микроклин	1	0,2	0,1	0,1	0
	7	0,2	0,1	0,1	0
	28	0,2	0,2	0	0,2
	35	0,3	0,2	0,1	0,3
Олигоклаз	1	0,1	0,2	0	0
	7	0,2	0,2	0	0
	28	0,1	0,2	0	0,1
	35	0,2	0,1	0,2	0,2

В опытах, выполненных Г. С. Рояком и Е. И. Черномордик, была исследована кинетика растворения ряда минералов и пород фракции 0,3—0,15 мм в однонормальном растворе гидрата оки-

си натрия при температуре 80° С и отношении твердой и жидкой фаз 1 : 1. Результаты, приведенные в табл. 39, указывают на сравнительно быстрое растворение опала и халцедона и более медленное растворение других пород. Кривая растворимости опала сравнительно быстро становится параллельной оси времени, что указывает на установление равновесия. Это не наблюдается у других пород, у которых соответствующие участки кривых имеют тенденцию к возрастанию с увеличением продолжительности процесса взаимодействия. Несколько неожиданной была малая растворимость у андезита и липарита. По данным Милленца, Бентона и Грина [111], в близких условиях опыта растворимость трех образцов андезита составляла соответственно 235, 600, 720 мМ/л, что в десятки раз превышало полученные нами значения. Это можно объяснить, по-видимому, различием в содержании и степени кристаллизации стекла, слагающего породы. Исследованный андезит, точнее — андезитовый порфирит, характеризовался микрозернистой структурой основной массы. Липарит состоял преимущественно из раскристаллизованного вулканического стекла (см. главу 5).

Таблица 39

Растворимость кремнезема при взаимодействии с раствором NaOH

Порода или минерал	Растворимость SiO <sub>2</sub> в мМ л через				
	2 ч	4 ч	8 ч	16 ч	24 ч
Кремень . . . . .	33	92,5	120,5	260,9	353,4
Халцедон . . . . .	240	380	499,9	519,8	607,0
Опал . . . . .	606	678,2	688,2	606,4	703,5
Обсидиан . . . . .	18,6	47,3	66,6	98,5	81,9
Липарит . . . . .	21	28	45,3	38,6	25,9
Туф . . . . .	63,2	87,2	182,4	344,8	372,7
Андезит . . . . .	10	23,3	12,6	16,0	19,3

Не растворимым в условиях опыта оказался образец яшмы, который, по данным петрографического анализа, был сложен главным образом мелким кварцем.

Различие в скорости растворения зависело не только от содержания, состава и степени кристаллизации стекловидной фазы кремнезема, но и от плотности зерен, лимитирующей диффузионное проникновение щелочи к внутренним поверхностям частиц. В данных условиях опыта это было заметно, так как реакция проводилась на зернах сравнительно крупного размера: от 0,3 до 0,15 мм.

Представляло интерес исследовать сравнительную растворимость опала в зависимости от изменения отношения жидкой фазы раствора щелочи к твердой фазе — опалу. В практических ус-

ловиях применения заполнителей в бетоне этот фактор, как правило, не бывает постоянным. Цементы содержат различное количество щелочей, заполнители — различное количество реакционноспособного кремнезема.

Растворимость была исследована по методу, описанному выше, при продолжительности реакции 4 ч и замене части опала кварцем той же фракции. Растворимость кварца, определенная так же, как и для других пород, составила через 4 ч 20 мМ/л. Одновременно ацидометрическим титрованием 0,05н соляной кислотой по метилоранжу определялось уменьшение концентрации ионов  $\text{OH}^-$ , сопровождавшее растворение опала. Ввиду того что процесс растворения кремнезема одновременно приводит к поглощению ионов Na, можно было по результатам ацидометрического титрования определить перераспределение компонентов в твердой и жидкой фазах, а также уменьшение размера зерен опала вследствие его растворения.

Аналогичные опыты в тех же условиях были выполнены и с халцедоном, который вводился в состав твердой фазы в количестве 5, 10, 15 и 20% вместо кварца (так же, как и в опытах с опалом).

Данные об изменении состава жидких и твердых фаз в результате 4-часовой реакции раствора 1н NaOH с опалом и халцедоном приведены в табл. 40 и 41.

Таблица 40

Растворимость опала в зависимости от содержания его в твердой фазе

Содержание опала в %	Содержание в жидкой фазе в М/л		Содержание в твердой фазе в М/л		Расчетная глубина радиального поражения зерен в мк
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	
100	0,350	0,700	0,300	15,900	1,3
10	0,573	0,470	0,077	1,190	10,6
5	0,598	0,360	0,052	0,470	18,1
3	0,624	0,260	0,026	0,238	20,6
1	0,634	0,150	0,016	0,016	58,5

Полученные результаты показывают, что с уменьшением содержания опала в твердой фазе относительная растворимость его возрастала. Так, например, с уменьшением его количества в твердой фазе в 100 раз растворимость уменьшалась примерно в 5 раз. Поэтому радиальное уменьшение размера зерен при малом содержании опала было более значительным, чем в том случае, когда он присутствовал в большом количестве.

С уменьшением количества халцедона по отношению к раствору щелочи относительная растворимость его также возрастала при одновременном радиальном уменьшении размера его зерен. По абсолютному значению растворимость и, соответственно, поглощение были меньше, чем у опала.

Растворимость халцедона в зависимости от содержания его в твердой фазе

Содержание халцедона в %	Содержание в жидкой фазе в М л		Содержание в твердой фазе в М л		Расчетная глубина радиального поражения зерна в мк
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	
100	0,540	0,380	0,110	16,220	1
20	0,610	0,168	0,040	3,132	2
15	0,615	0,192	0,035	2,308	3
10	0,620	0,127	0,030	1,533	3
5	0,625	0,070	0,025	0,760	3

### 3. ВЛИЯНИЕ ГИДРАТА ОКСИ КАЛЬЦИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ КРЕМНЕЗЕМА В ЩЕЛОЧАХ

Взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя в бетоне, как мы это уже отмечали, происходит в присутствии гидрата окиси кальция, который содержится в бетоне в твердой и жидкой фазах и может вступать в реакцию с кремнеземом. В жидкой фазе твердеющего бетона, содержащей гидраты окисей щелочных металлов, растворимость гидрата окиси кальция значительно уменьшается вследствие присутствия одноименных гидроксильных ионов. Уменьшение растворимости при 20° С с увеличением концентрации щелочи в жидкой фазе, находящейся в равновесии с твердым гидратом окиси кальция, иллюстрируется данными табл. 42.

Таблица 42

Растворимость гидрата окиси кальция в растворах щелочей разной концентрации при 20°С

Концентрация раствора щелочи в г/л	Растворимость СаО в % в растворе	
	КОН	NaOH
0,4	1,05—1,06	0,96—1,04
1,6	0,73—0,75	0,49—0,61
2,5	0,57—0,57	0,36—0,44
5,0	0,34—0,32	0,18—0,24
8,0	0,23—0,20	0,10—0,11
20,0	0,10—0,11	0,02—0,05

Парсонс и Инслей [113] помещали минералы и горные породы в 10%-ные растворы гидратов окисей натрия и калия, серно-

кислого калия, а также в насыщенный раствор гидрата окиси кальция и водные вытяжки цементов. Образцы минералов и горных пород в виде полированных шлифов выдерживались в этих растворах разное время при температурах 21, 40 и 90° С, а затем подвергались микроскопическому исследованию. В процессе испытания принимались меры, предотвращающие взаимодействие щелочных растворов с углекислотой воздуха.

Авторы отмечают, что при комнатной температуре насыщенный раствор гидрата окиси кальция не протравил опал даже через 8 месяцев. Иные результаты были получены для образцов опала, хранившихся в водных вытяжках цемента, в которые были введены разные щелочные соединения. Водная вытяжка, содержащая гидрат окиси калия, полностью протравила опал уже через 10 дней; образовался гель. Вытяжка, содержащая в небольших количествах гидрат окиси натрия, совершенно не разрушила опал через 8 месяцев. Насыщенный раствор гидрата окиси кальция при комнатной температуре заметно не реагировал с халцедоном, а при 40° С следы протравления были установлены только через 9 месяцев. Водная вытяжка цемента вызвала лишь слабое изменение поверхности халцедона. Образцы микрокристаллического кварца и кремнистого сланца не подверглись никаким изменениям независимо от срока взаимодействия, вида раствора и температуры.

Авторы приходят к выводу, что «насыщенные растворы гидрата окиси кальция не вступают в реакцию с веществом заполнителя в течение краткого отрезка времени даже при температуре 90° С и в течение длительного периода времени при комнатной температуре».

Результаты выполненных исследований качественно характеризуют поведение минералов и пород в различных щелочных растворах, но не дают количественных представлений о скорости процессов взаимодействия и составе продуктов реакции.

Для получения количественных данных о механизме процессов, протекающих на контакте цементного камня и заполнителя, нами были проведены исследования в условиях, в известной степени моделирующих эти процессы.

В наших исследованиях в качестве образца кремнезема был выбран опал с размером зерен 5—2,5 мк. Концентрация  $K_2O$  в растворах составляла 21,5—85 мМ/л и  $CaO$  соответственно 17,5—1,9 мМ/л. Навески опала помещались в стеклянные цилиндры и заливались растворами щелочи и гидрата окиси кальция в условиях, предупреждающих доступ углекислоты воздуха. Отношение твердой фазы к жидкой составляло 1 : 50.

По результатам опытов построены изотермы для различных промежутков времени реакции в системе координат, принятых при изучении адсорбционных процессов. На оси ординат откладывались величины поглощения окисей калия и кальция в миллимолях на 1 г вещества, на оси абсцисс — соответствующие

концентрации растворов после опыта в миллимолях на 1 л. В растворе определялось содержание кремнекислоты весовым методом. Для получения сопоставимых результатов и контроля производимых определений соотношения между навеской вещества, объемами и концентрацией исходных растворов гидратов окиси калия и кальция всегда были постоянными. При этом условии все точки, соответствующие одной начальной исходной концентрации, должны были ложиться на прямую линию, которая соединяет точку на абсциссе, выражающую исходную концентрацию залитого раствора, с точкой на ординате, вычисленной в предположении полного извлечения всей СаО из раствора.

Результаты определения изменений концентрации жидкой фазы и, соответственно, степени поглощения приведены в табл. 43. Построенные по этим данным изотермы поглощения окиси кальция изображены на рис. 30.

Таблица 43

**Изменение состава жидкой фазы в процессе реакции растворов гидратов окисей калия и кальция с опалом**

Начальная концентрация в мм.л		Продолжительность реакции в сутках	Изменение концентрации компонентов в процессе реакции в мм.л		
K <sub>2</sub> O	CaO		K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
21,50	17,50	1	20,20	11,50	0,13
		4	19,00	10,50	0,47
		7	19,45	8,54	0,67
		14	19,85	6,50	1,00
53,75	1,79	1	50,00	0,89	1,00
		4	47,90	0,19	1,74
		7	50,00	0,00	2,93
		14	46,00	0,00	19,55
62,50	8,75	1	58,50	4,95	0,27
		4	58,20	1,02	0,40
		7	55,70	0,63	0,80
		14	52,70	0,24	3,14
85,00	4,30	1	80,00	1,22	0,54
		4	77,20	0,47	2,40
		7	72,30	0,00	5,06
		14	69,10	0,00	10,65

Рассмотрение экспериментальных данных показывает, что с течением времени наблюдается значительное снижение концентрации гидрата окиси кальция в жидкой фазе, оказывающееся вне чувствительности метода, примененного для определения СаО. Поглощение СаО из более концентрированных растворов протекало с большой скоростью. Однако время связывания гидрата окиси кальция возрастало в связи с большей его концентрацией в жидкой фазе и меньшей исходной концентрацией КОН. Наряду с поглощением СаО имеет место также поглощение из жидкой фазы гидрата окиси калия, которое увеличивалось с повышением концентрации исходного раствора.

Присутствие щелочи в растворе обуславливает интенсивное растворение опаловидного кремнезема, содержание которого в растворенном состоянии бу-

дет зависеть от концентрации в жидкой фазе гидрата окиси кальция. Последний вступает в реакцию с растворенным кремнеземом и образует сравнительно мало растворимые гидросиликаты кальция. Этот процесс протекает во времени и должен продолжаться до достижения равновесия, при котором могут устойчиво существовать образующиеся новые твердые фазы.

Наблюдающееся полное исчезновение гидрата окиси кальция в растворе, т. е. присутствие его в жидкой фазе в таких количествах, которые не поддаются аналитическому определению, является результатом продолжающегося интенсивного растворения кремнезема, концентрация которого в жидкой фазе достигала 10—20 мМ/л.

Из рассмотрения изотерм поглощения гидрата окиси кальция следует, что их форма существенно не отличается от изотерм, полученных К. Г. Красильниковым [28] при исследовании кинетики сорбции гидрата окиси кальция силикагелем из водных растворов. Полученные результаты выявляют тенденцию к выпрямлению изотерм поглощения гидрата окиси кальция, указывающую на процесс, идущий в сторону образования новых соединений.

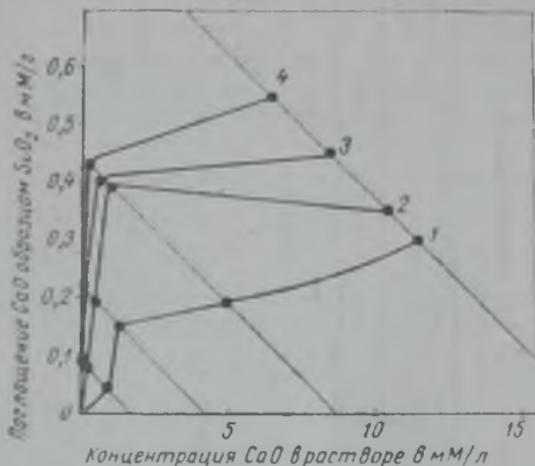


Рис. 30. Изотермы поглощения гидрата окиси кальция опалом

1 — через 1 сутки; 2 — через 4 суток; 3 — через 7 суток; 4 — через 14 суток

Таблица 44

Изменение состава жидкой фазы в процессе реакции растворов гидратов окисей калия и кальция с некоторыми породами  
в мм/л

Порода	Исходная концентрация в мм/л		Изменение концентрации компонентов в процессе реакции в мм/л через								
			1 сутки			4 суток			60 суток		
	K <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
Песчаник	21,40	4,40	21,20	2,90	0,20	21,20	2,83	0,2	22,80	0,83	0,4
	53,60	1,75	53,50	0,63	0,14	53,20	0,47	0,14	52,60	0,43	0,7
	64,0	8,80	63,50	4,57	0,14	64,10	3,99	0,14	63,30	1,22	1,60
Андезит	21,40	4,40	21,10	2,90	0,07	21,50	1,53	0,42	21,10	1,30	0,42
	53,60	1,75	52,70	0,59	0,14	53,00	0,39	0,20	53,00	0,28	1,80
	64,0	8,80	62,50	4,28	0,14	63,50	2,28	0,14	63,50	1,30	0,42
Базальт	21,40	4,40	21,20	2,83	0,14	21,20	2,00	0,14	20,80	1,89	0,14
	53,60	1,75	53,20	0,59	0,28	53,50	0,39	0,20	53,20	0,28	1,47
	64,0	8,80	64,00	4,27	0,20	63,00	2,28	0,14	64,00	1,30	0,20

Таблица 45

Растворимость минералов и пород в растворах гидратов окисей калия и кальция

Порода	Изменение концентрации в растворе в г/л								
	K <sub>2</sub> O			CaO			SiO <sub>2</sub>		
	1 сутки	4 суток	60 суток	1 сутки	4 суток	60 суток	1 сутки	4 суток	60 суток
Кремль . . . . .	8,09	8,02	8,05	0,075	0,062	0,031	0,008	0,008	0,016
Халцедон . . . . .	8,06	8,00	7,96	0,068	0,060	0,007	0,008	0,008	0,240
Яшма . . . . .	8,07	0,05	8,07	0,079	0,063	0,029	0,008	0,008	0,024
Липарит . . . . .	8,06	8,05	6,07	0,069	0,062	0,029	0,012	0,008	0,024
Туф . . . . .	8,05	8,08	0,09	0,081	0,048	0,029	0,008	0,008	0,040
Андезит . . . . .	—	8,06	8,07	—	0,059	0,026	0,004	0,008	0,040
Базальт . . . . .	8,07	0,06	8,09	0,073	0,057	0,029	0,008	0,008	0,024

Дальнейшие исследования были посвящены изучению (по принятой в нашей работе методике) процессов поглощения гидрата окиси кальция из щелочных растворов образцами пород, значительно менее растворимых в щелочах. Были взяты песчаник, андезит и базальт с размером зерна 0,3—0,15 мм. Длительность взаимодействия равнялась 60 суткам.

Концентрация щелочи в растворе составляла 21—66 мМ/л и окиси кальция 1,75—8,8 мМ/л. В этих условиях следовало ожидать ослабления влияния высокой концентрации растворенного кремнезема, затрудняющего при анализах весовым способом определение равновесной концентрации окиси кальция. Получен-

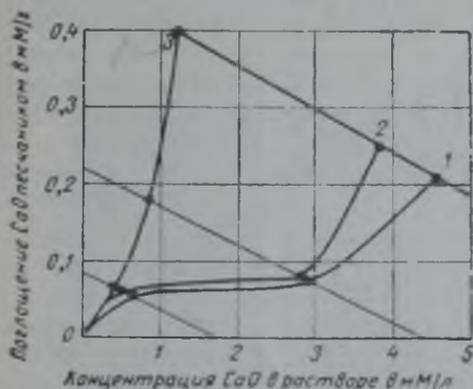


Рис. 31. Изотермы поглощения гидрата окиси кальция песчаником

1 — через 2 суток; 2 — через 4 суток; 3 — через 60 суток

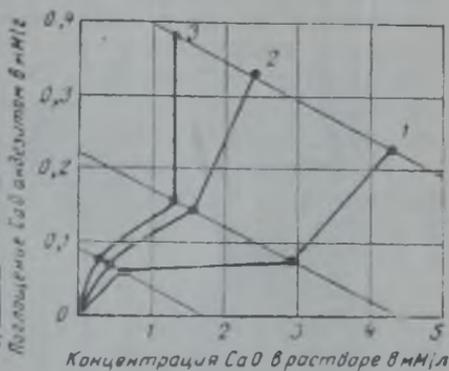


Рис. 32. Изотермы поглощения гидрата окиси кальция андезитом

Обозначения те же, что и на рис. 31

ные результаты приведены в табл. 44, а изотермы — на рис. 31, 32 и 33.

Кривые изотерм поглощения имеют в области малых концентраций СаО типичный адсорбционный характер, причем, по мере увеличения срока взаимодействия, они постепенно распрямляются и в состоянии, близком к равновесию, идут в направлении, перпендикулярном оси концентраций.

Эти данные показывают, что избыток кремнезема породы, не вошедший в реакцию, и образовавшиеся продукты реакции находятся в равновесии с раствором только определенной постоянной концентрации.

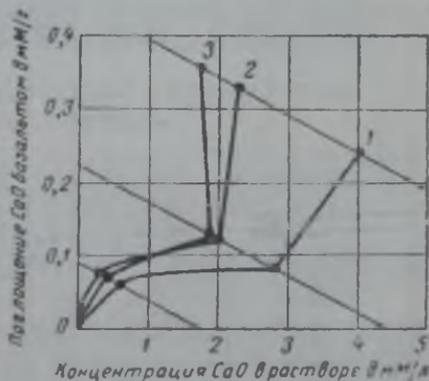


Рис. 33. Изотермы поглощения гидрата окиси кальция базальтом

Обозначения те же, что и на рис. 31

Значения равновесных концентраций окиси кальция в жидкой фазе в опытах со всеми породами составили 1—2 мМ/л. Наименьшая величина равновесной концентрации — менее 1 мМ/л — наблюдалась у опала, а затем равновесная концентрация возросла по мере понижения реакционной способности кремнезема породы по отношению к щелочам.

Исходя из значения  $V/C$  бетона 0,5, мы выбрали для исследования реакции взаимодействия с породами также раствор с концентрацией окиси калия 8 г/л и соответствующей равновесной концентрацией окиси кальция 0,2 г/л. Средний размер зерен пород составлял 2,5—1,2 мм. Соотношение твердой и жидкой фаз равнялось 1 : 50. На каждый срок готовился отдельный сосуд с раствором, который ежедневно взбалтывался. Полученные результаты приведены в табл. 45, из которой следует, что через два месяца концентрация гидрата окиси кальция в растворе, взаимодействовавшем со всеми породами, кроме халцедона, была практически одинаковой и составила примерно 0,6 мМ/л.

Концентрация щелочи в жидкой фазе незначительно уменьшилась через 4 суток и почти достигла исходной через 60 суток. Заметное понижение концентрации щелочи наблюдалось только в реакции с халцедоном. Концентрация растворимого кремнезема во времени росла и спустя 60 суток была примерно одинаковой для всех пород за исключением халцедона, для которого она была выше почти в 10 раз. Такая разница в значениях концентрации объясняется полным отсутствием гидрата окиси кальция в жидкой фазе, находившейся в равновесии с халцедоном. Среднее значение величин концентраций в растворе для всех пород, кроме халцедона, составляло около 0,5 мМ/л. Полуторные окислы были в ничтожно малых количествах определены при взаимодействии с андезитом и не обнаружены в растворах, реагировавших с остальными породами.

#### 4. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧЕЙ И ГИДРАТА ОКИСИ КАЛЬЦИЯ С КРЕМНЕЗЕМОМ

Изложенные результаты экспериментальных исследований позволяют выдвинуть некоторые положения о механизме реакций гидратов окисей одновалентных металлов и гидрата окиси кальция с реакционноспособным кремнеземом в бетоне.

Щелочи находятся в жидкой фазе бетона в виде гидратов окисей натрия и калия, образуясь главным образом из щелочных соединений цемента. Кроме того, накопление щелочей в цементном камне может также иметь место вследствие обменных реакций гидрата окиси кальция с щелочесодержащими составляющими цеолитов, находящихся в заполнителях, или некоторыми солями воды-среды, омывающей бетон.

К реакционноспособному кремнезему мы относим такие его модификации, как водный кремнезем и, прежде всего, опал, халцедон, тридимит, кристобалит, а также кремнезем в стекловид-

ном состоянии, содержащийся преимущественно в средних и кислых молодых эффузивных породах.

Как показали микроскопические наблюдения ряда исследователей и наши экспериментальные данные по кинетике поглощения гидратов окисей одновалентных металлов и гидрата окиси кальция минералами и породами, содержащими различные модификации кремнезема, реакция щелочей с частицами кремнезема начинается с поверхности, захватывая в процессе развития все более глубокие слои. Наглядное представление об этих процессах можно получить, рассматривая под микроскопом зерна реакционноспособного заполнителя в разрушившемся бетоне. Вокруг такого зерна образуется слой, свидетельствующий о радиальном распространении реакции (рис. 34). В зависимости от

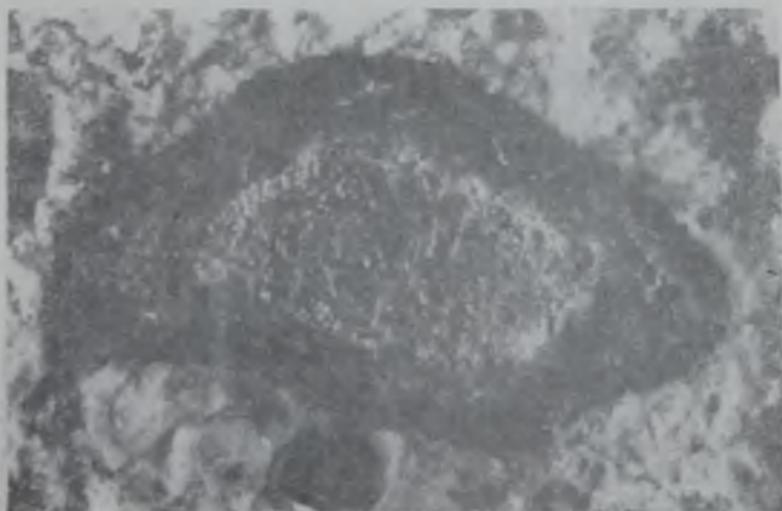


Рис. 34. Микрофотография зерна, вокруг которого образовался слой продуктов реакции

величины  $V/C$  и содержания щелочей в цементе продукты взаимодействия щелочей с кремнеземом могут образоваться в твердом состоянии, в виде мягкого студенистого, гелеобразного вещества, имеющего консистенцию золя; при малом количестве растворенного кремнезема могут образоваться истинные растворы.

Рассмотрение кристаллохимических особенностей структуры различных модификаций кремнезема позволило составить представление о характере протекающего процесса.

На основании работ академика Н. В. Белова [3] можно считать, что важнейшие свойства кремнезема, а также силикатов зависят в первую очередь от их структуры. Структура кремнезема во всех модификациях образована тетраэдрами  $SiO_4$ , соединенными между собой через вершины. Связь ионов кислоро-

да с кремнием сильнее, чем с другими металлами, играющими роль катионов в кристаллических структурах силикатов.

Размеры кремнекислородных тетраэдров постоянны, а расстояние Si—O составляет 1,6 Å. Данные рентгенометрических определений указывают на ковалентность связи Si—O. Ион  $\text{Si}^{4+}$  всегда находится в четверном окружении ионов  $\text{O}^{2-}$ , расположенных по вершинам тетраэдра. Каждая вершина такого тетраэдра одновременно служит вершиной другого смежного тетраэдра. Таким образом, кристаллические структуры этих минералов состоят как бы из каркасов сцепленных друг с другом тетраэдров, которые могут образовывать кольца, цепи, листы или непрерывную сетку.

Структура кристаллических силикатов и кремнезема образована правильной трехмерной решеткой; для стекла характерна случайная решетка. Структуры кварца, тридимита, кристобалита, а также аморфных форм кремнезема — кварцевого стекла и силикагеля — различаются между собой лишь ориентацией тетраэдров и их взаимным расположением. Характер сцепления тетраэдров во всех модификациях один и тот же — через вершины, но ориентировка и общая симметрия в расположении их различны. Так, например, у  $\beta$ -кварца угол между связями кремний — кислород — кремний близок к  $150^\circ$ , а у кристобалита — равен  $180^\circ$ . В целом упаковка ионов кислорода неплотная; в каркасах имеются пустоты между тетраэдрами. В низкотемпературных модификациях они обладают малыми размерами, а в высокотемпературных, более «рыхло» построенных, модификациях они крупнее. В прямой зависимости от этого находятся и их свойства. Общий признак для всех модификаций кремнезема заключается в том, что каждый ион кислорода связан с двумя ионами кремния.

Это обстоятельство, наряду с представлениями об общей структуре, позволяет, на наш взгляд, подойти к объяснению различий в растворимости и кинетике растворения у свободного кремнезема различных модификаций и кремнезема, находящегося в связанном состоянии.

Для силикатов, в которых наряду с кремнекислородными тетраэдрами содержатся тетраэдры  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , а пустоты заполнены крупными ионами вроде  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , такое объяснение является весьма приближенным, так как в этих случаях механизм взаимодействия со щелочными растворами более сложен.

У кремнезема в поверхностных слоях кислород связан только с одним ионом кремния и несет отрицательный заряд, а ион кремния, который не обеспечен ионом кислорода, несет положительный заряд. Таким представляется механизм завершения тетраэдров на поверхности кремнезема при соприкосновении с водой.

Положительно заряженный водородный ион  $\text{H}^+$  компенсирует отрицательный заряд кислорода. Отрицательно заряженный

гидроксильный ион  $\text{OH}^-$  компенсирует положительный заряд кремния. Вода рассматривается в этом случае как адсорбированная в количестве, пропорциональном поверхности кремнезема, а не общему количеству кремнезема. Поверхность любой модификации кремнезема в присутствии воды гидратируется (рис. 35), но степень гидратации у разных модификаций может резко различаться между собой. По мере увеличения поверхности кремнезема, особенно приближающейся к коллоидной степени дисперсности, гидратация возрастает. Поверхностные гидраты устойчивы и начинают разрушаться лишь при воздействии высоких температур.

Таким образом, поверхность кремнезема оказывается покрытой группами  $\text{OH}^-$ . Однако в водной среде вследствие поверхностной диссоциации образуются свободные ионы водорода, в связи с чем поверхность частиц кремнезема носит слабокислый характер. Поверхностная диссоциация может протекать по схеме:

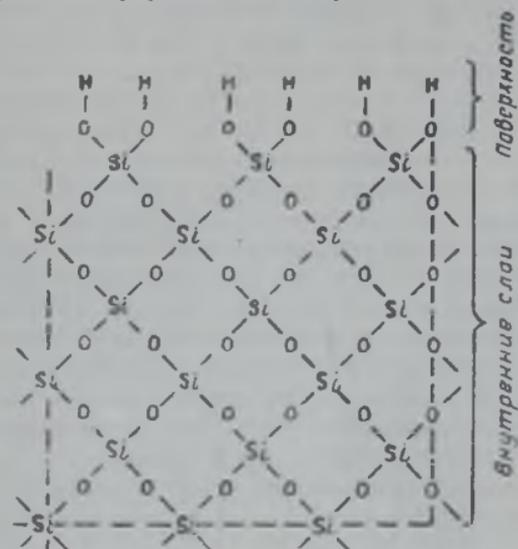
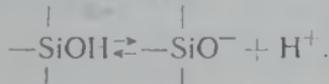


Рис. 35. Схематическое изображение строения поверхностного гидратированного слоя кремнезема

У частиц кремнезема макроскопических размеров, что обычно связано с малой удельной поверхностью, кислотность поверхности незначительна, так как число ионов  $\text{OH}^-$ , приходящихся на один моль  $\text{SiO}_2$ , чрезвычайно невелико. С уменьшением размера частиц кремнезема возрастает адсорбция воды, что приводит в свою очередь к увеличению числа свободных ионов  $\text{OH}^-$ , приходящихся на 1 моль кремнезема, и росту его реакционной способности. В условиях механического дробления максимальное количество гидроксильных ионов на единицу поверхности может соответствовать количеству связей  $\text{Si—O—Si}$ , разорванных при образовании поверхности. С. П. Жданов и А. В. Киселев [18] подсчитали, что это количество гидроксильных не превышает  $9,9\text{—}12,6 \cdot 10^3 \text{ M/m}^2$ . С. П. Жданов [19] показал, что количество гидроксильных ионов, образующихся при дегидратации поверхности

кварца, может в несколько раз превышать эту величину, что объясняется наличием воды в толще кварца — в гидратированных микротрещинах, не проницаемых для азота, применяемого для определения удельной поверхности. Однако совершенно понятно, что должен существовать предел возрастания кислых свойств поверхности. Это имеет место в том случае, когда раздробление приводит к образованию гидратированного одиночного тетраэдра, который по своему составу соответствует ортокремневой кислоте  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Рассмотренный механизм взаимодействия кремнезема с водой указывает на то, что в результате механического дробления и растворяющего воздействия воды кремнезем, который в конечном итоге представляет собой неорганический полимер, деполимеризуется до существования в мономерной форме в виде одиночного гидратированного тетраэдра.

Таким образом, рассмотренный процесс — обратный процесс образования в природе водного кремнезема — опала вследствие цепочечной конденсации молекул ортокремневой кислоты, образующих весьма большие молекулы поликремневых кислот.

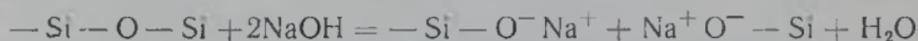
В щелочных растворах процесс пептизации — диспергирования протекает значительно интенсивнее.

Реакция растворов щелочи с кремнеземом по Карману, Пауэрсу и Стейнору [115], протекает в две стадии. Первая стадия заключается в нейтрализации поверхности кремнезема



В этом случае водородный ион  $\text{H}^+$  поверхности кремнезема соединяется с гидроксильным ионом  $\text{OH}^-$  воды и образуется молекула воды. Оставшийся некомпенсированный отрицательный заряд кислорода позволяет присоединиться положительному иону натрия  $\text{Na}^+$ . Для такой реакции достаточен щелочный раствор слабой концентрации.

Вторая стадия заключается в разрыве кремнекислородных связей:



и проходит в условиях избытка щелочи по сравнению с количеством, необходимым для нейтрализации кислой поверхности кремнезема. Разрыв кремнекислородных связей является процессом, противоположным постоянной тенденции к образованию этих связей путем конденсации.

Реакция вызывает интенсивное диспергирование кремнезема и образование частиц коллоидной степени дисперсности; образуется силиказоль. Чем выше исходная концентрация щелочного раствора, тем мельче образующиеся частицы, и когда концентрация кремнекислоты в таком коллоидном растворе достигнет определенных значений, создаются условия для выделения из

него новой твердой фазы — гидросиликатов одновалентных щелочных металлов.

Высказанные соображения о механизме реакции щелочи со свободным кремнеземом могут быть распространены на все его модификации. Наблюдаемое различие в кинетике растворения макрозерен разных модификаций кремнезема зависит не только от упаковки кристалла, но и от микроструктуры, степени и характера пористости, размера зерен при остальных равных условиях, характеризующих раствор щелочи.

Механизм реакции гидрата окиси кальция с кремнеземом по существу мало отличается от механизма реакции его со щелочами. До недавнего времени различие в кинетике реакций с гидратом окиси кальция таких кремнеземистых пород как диатомиты, трепелы, опоки, глиежи, туфы, трассы, применяющиеся в качестве активных минеральных добавок к цементам, объясняли существованием особой «активной» формы кремнезема. К «активной» форме относили кремнезем, химически не связанный с другими компонентами и находящийся в состоянии чрезвычайно тонкой дисперсности. Кремнезем в виде стекла, а также получаемый обезвоживанием водного кремнезема, считался также «активным». По данным С. Д. Четверикова, различная активность осадочных и изверженных пород по отношению к гидрату окиси кальция объяснялась тем, что в первых кремнезем содержится в виде «опалового вещества», а в изверженных — в виде вулканического стекла или продуктов его раскристаллизации. В действительности, как это правильно отметил К. Г. Красильников [28], «активной» кремнекислоты как таковой не существует, также как и совершенно «неактивной». Непосредственными опытами было установлено, что и кристаллический кварц взаимодействует с гидратом окиси кальция.

Реакция гидрата окиси кальция с кремнеземом также начинается с поверхности зерен и захватывает более глубокие слои вследствие разрыва кремнекислородных связей. Однако из-за меньшей щелочности растворов гидрата окиси кальция, а также образования в результате реакции менее растворимых соединений, концентрация растворенной кремнекислоты оказывается ниже тех значений, которые могут быть получены при реакции гидратов одновалентных щелочных металлов с кремнеземом.

При одновременном присутствии в растворе ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{OH}^-$  содержание ионов кальция будет зависеть от концентрации щелочи. Как это было показано выше, с увеличением последней концентрация гидрата окиси кальция в растворе будет уменьшаться. Поверхность кремнезема вследствие более высокой концентрации ионов одновалентных щелочных металлов и их большей подвижности будет ими «атакована» в первую очередь. На поверхности кремнезема осуществится реакция; ион кальция будет взаимодействовать с растворенным кремнеземом, что приведет к образованию гидросиликата кальция, как это было пока-

зано в наших экспериментальных исследованиях. Гидросиликаты кальция образуются в первую очередь, так как они менее растворимы, и равновесные концентрации, необходимые для существования их в виде твердой фазы, достигаются быстрее. После того, как будут исчерпаны ионы кальция, могут образоваться гидросиликаты одновалентных щелочных металлов. Не исключено, что гидросиликаты кальция поглотят из жидкой фазы одновалентные ионы и образуют адсорбционный комплекс, включающий все компоненты.

## 5. МЕХАНИЗМ РАСШИРЕНИЯ

Несмотря на значительные усилия, предпринятые для изучения природы расширения бетона, мы еще не располагаем данными, которые позволили бы удовлетворительно объяснить это явление. Представления о природе сил, вызывающих значительные деформации, превышающие предельную растяжимость бетона, трещины и разрушение бетона в процессе развития коррозионных процессов, являются в значительной мере дискуссионными.

Хансен [88] опубликовал работу о механизме расширения бетона, которая и теперь находит больше последователей, чем противников. При изложении соображений о механизме расширения приводится сравнение рассматриваемого коррозионного взаимодействия с реакциями гидратации в цементном камне  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

Из данных Брауна и Свейза следует, что в процессе гидратации  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  продукты реакций не мигрируют в бетоне. Поэтому Хансен полагает, что  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  образуют соответствующие гидраты в результате гидратации в твердой фазе.

Процесс такого перехода окисей в гидраты приводит к расширению бетона и его растрескиванию, так как окиси магния и кальция занимают меньший объем, чем образующиеся в результате гидратации гидраты этих окисей. Гидратация  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  в твердой фазе возможна еще и потому, что нет условий для гидратации в жидкой фазе, так как она насыщена гидратом окиси кальция. В пользу соображений о гидратации в твердой фазе, по его мнению, говорят также и данные о возможности гидратации  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в парах воды. Сравнивая реакции гидратации  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в цементном камне, ведущие к его разрушению, с реакцией щелочи с кремнеземом, он видит основное их различие в том, что для прохождения последней необходимо присутствие жидкой фазы, которая в процессе реакции не насыщается щелочным силикатом — продуктом реакции щелочи и кремнезема. Образование щелочного силиката, способного мигрировать в цементном камне, не должно привести к расширению, так как исходные реагирующие вещества ( $\text{KOH}$  и  $\text{SiO}_2$ ) занимают меньший объем, чем образующийся в результате этой реакции гидро-

силикат, например, такого состава —  $K_2O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ . Поэтому Хансен выдвигает следующую гипотезу о причинах расширения бетона в процессе реакции щелочей цемента с кремнеземом заполнителя. «Вероятнее всего, что ионы силиката в растворах силикатов щелочей имеют тенденцию объединяться в комплексные ионы. Поэтому эти ионы вряд ли могут диффундировать через затвердевшую цементную пасту. Если это так, то цементная паста будет полупроницаемой мембраной для иона силиката». И далее — «в этих условиях любой силикат щелочи, образовавшийся на поверхности частицы заполнителя, будет стремиться извлекать жидкую фазу и образует ячейку в цементном камне, которая будет осуществлять гидростатическое давление на цементный камень, ограничивающий эту ячейку».

Хансен считает, что растворимый силикат щелочи, образующийся из части кремнезема, занимает больший объем, чем исходная доля кремнезема, вступившая в реакцию. Поглощение воды будет способствовать развитию реакций и, следовательно, повышению давления в осмотической ячейке. Несмотря на различие между процессом гидратации окисей кальция и магния и взаимодействием щелочей с реакционноспособным кремнеземом, можно видеть объединяющий их признак — стремление слоев цементного камня, прилегающих к месту взаимодействия, заключить продукты реакции в объеме, который первоначально был занят кремнеземом. Свою гипотезу Хансен пытался подтвердить экспериментальным путем.

В первых опытах была поставлена задача установить, действительно ли цементный камень полупроницаем по отношению к растворам силиката натрия. Сосуд из цементного камня, заполненный раствором силиката натрия, помещали в сосуд с дистиллированной водой. Через некоторое время уровень жидкости в сосуде с силикатом натрия перемещался, поднятие уровня составило несколько сантиметров. Хансен наблюдал также, что поры цементного камня, который расширился вследствие взаимодействия, были заполнены жидкостью различной вязкости. Вязкость жидкости возрастала на воздухе и она превращалась в прозрачное твердое вещество.

Дальнейшие исследования для экспериментального подтверждения гипотезы были выполнены Мак Коннелл, Миленц, Голланд и Грин [72], которые помещали высушенные шарики жидкого стекла в цементные образцы. В результате хранения цементных образцов во влажных условиях они покрывались сеткой трещин, а шарики становились мягкими, приближаясь по консистенции к жидкости. Появление трещин на образцах, содержащих высушенные шарики жидкого стекла, позволило заключить, что последние вследствие поглощения воды становились источником осмотического давления и приводили к разрушению образцов.

В других опытах жидкое стекло (41° Боме) помещали в полый бетонный цилиндр, который герметически закрывали, остав-

ляя стеклянный капилляр, сообщавшийся с атмосферой. Почти сразу после погружения цилиндра в воду уровень жидкого стекла в капилляре начинал подниматься, а через 195 суток после начала опыта достиг около 240 см.

Эти опыты подтвердили существование полупроницаемости цементного камня по отношению к растворам силиката натрия: результаты совпали с полученными Хансеном.

Затем были сделаны попытки измерить осмотическое давление. К полому бетонному цилиндру, заполненному жидким стеклом, присоединяли манометр. Однако в этих опытах измерения были неудовлетворительными, так как объем раствора (растворимое вещество + растворитель) изменялся в процессе опыта; давление достигало  $17,5 \text{ кг/см}^2$ , а при более высоком давлении цилиндры лопались.

Более точные измерения были выполнены при помощи специальной камеры с гибкой диафрагмой. Раствор силиката натрия 38%-ой концентрации вызвал повышение давления до  $38,5 \text{ кг/см}^2$ .

Воспроизводимые результаты были получены только в изотермических условиях. Расчеты по результатам уменьшения давления паров воды в растворах концентрации  $41^\circ$  Боме дают значения, достигающие  $30 \text{ кг/см}^2$ . Эти расчеты сделаны в предположении, что перегородка непроницаема для силиката натрия, раствор не сжимается и не происходит его разбавление.

В наших опытах было выявлено возникновение осмотических явлений в случае, когда в качестве полупроницаемой перегородки применяется цементный камень, а коллоидный ион, не проникающий через цементную перегородку, образуется при взаимодействии гидрата окиси натрия с реакционноспособным кремнеземом. Было показано, что осмотическое давление линейно изменяется в зависимости от отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  в коллоидном электролите, однако для достижения равновесия требуется длительное время.

Было также установлено, что скорость осмотической фильтрации зависит от структурной характеристики цементного камня — его проницаемости, определяемой водоцементным отношением. В реакциях  $\text{NaOH}$  с кремнеземом развивается несколько более высокое осмотическое давление по сравнению с КОН.

Парсонс и Инслей [113] провели петрографическое исследование продуктов взаимодействия и получили экспериментальные данные, подтверждающие, по их мнению, гипотезу Хансена. Были изготовлены образцы из цементного теста, содержавшие зерна опала. Опал вводился в количестве 5—10% от веса цемента в виде зерен размером менее 0,17 м, от 0,17 до 0,6 м и более 0,6 м. Так же готовились образцы-кубики размером  $5,1 \times 5,1 \times 5,1 \text{ см}$  состава 1 : 2 со стандартным (для США) оттавским песком. Часть стандартного песка в количестве 25% от веса заменяли фракцией опала крупностью 4,8—2,4 м. Через определен-

ные промежутки времени образцы подвергались петрографическому изучению. После пропитки отобранных кусочков в расплавленном гликольфталате готовились прозрачные шлифы для микроскопических наблюдений.

Применялся цемент с содержанием  $K_2CO_3$ , равным 1,2%. Цемент имел следующий минералогический состав:  $C_3S$  — 40%,  $C_2S$  — 33%,  $C_3A$  — 8%,  $C_4AF$  — 10% и  $CaSO_4$  — 3%. Опал состоял из осколков зеленовато-желтого цвета, характеризовался восковым блеском и имел показатель светопреломления 1,42—1,44.

Образцы — лепешки и кубики — хранились над водой при температуре 21°. Наиболее удобными для исследований оказались образцы, содержавшие 5% опала с размером зерен более 0,6 м.м, так как с их помощью надежно удалось идентифицировать возникновение химических реакций, а также вызванное им расширение. Первым свидетельством реакции было выделение клейкой гелеобразной жидкости.

Такая жидкость была замечена на образцах через 5 суток после того, как они были помещены в условиях влажного хранения. В основном эта жидкость состояла из воды с небольшим содержанием геля. С течением времени содержание растворенного вещества значительно возросло. После помещения таких образцов на воздух влажные полупрозрачные гелеобразные выделения на поверхности образцов меньше чем через час становились твердыми, белыми, непрозрачными. Микроскопическое исследование показало, что они состояли из смеси кристаллических и аморфных веществ. Кристаллы были определены как  $CaCO_3$  и  $Ca(OH)_2$ ; аморфный гель имел показатель преломления в пределах 1,47—1,52. Последовательность наблюдаемых изменений была одинаковой в образцах обоих видов, однако в образцах из чистого цементного теста эти изменения протекали быстрее.

Микроскопическое исследование внутренних зерен опала показало, что реакция взаимодействия начинается с поверхности зерна и постепенно захватывает внутренние слои. Уже через три недели взаимодействия Парсонс и Инслей наблюдали тонкую оболочку размягченного гелеобразного вещества на поверхности зерен опала, которая по их мнению увеличивалась в объеме и заполняла близлежащие поры в цементном камне. Кайма образовавшегося гелеобразного вещества быстро затвердевала на воздухе. Показатель светопреломления составлял 1,48, т. е. превышал показатель светопреломления опала, равный 1,42—1,44.

Длительные наблюдения показали, что зерна малого диаметра полностью изменились, а в центре крупных зерен сохранялся опал, не вступивший в реакцию.

Парсонс и Инслей отмечают довольно интересный на наш взгляд факт, заключающийся в том, что наряду с образовав-

шимся в результате взаимодействия гелеобразным веществом присутствуют также кристаллы свободного гидрата окиси кальция, так как в скрещенных николях центр вещества, заполнившего пору, поляризует. Сам гель имел аморфный характер и показатель светопреломления больший, чем гель, образовавший оболочку, соприкасающуюся со стенками поры. На рис. 36 отчетливо видна трещина, берущая начало от поры, заполненной

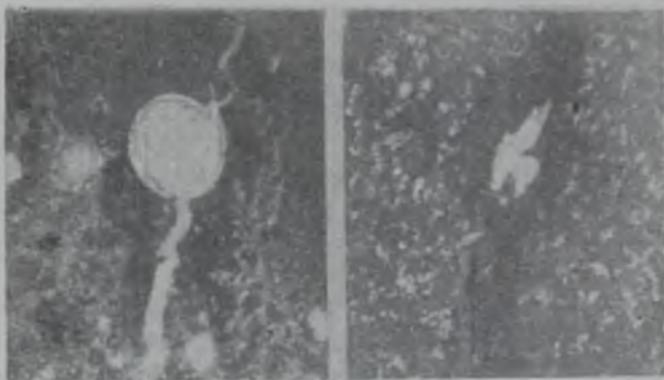


Рис. 36. Трещина берет начало от поры

гелеобразным веществом. В этих порах встречаются также кристаллы углекислого кальция. Внешняя оболочка имеет показатель светопреломления несколько меньший, чем показатель светопреломления гелеобразного вещества, содержащегося в центре поры.

По мнению Парсонса и Инслея, давление внутри поры вызвало образование трещины. Они приходят к выводу, что продукты реакции щелочей цемента с заполнителем в виде гелеобразного вещества вследствие его разжижения и набухания заполняют поры цементного камня. После заполнения пор и каналов гелеобразное вещество вступает в химическую реакцию с веществом стенки поры, в результате чего образуется полупроницаемая мембрана, которая пропускает воду и растворы  $\text{NaOH}$  в пору. Вследствие этого в поре возрастает давление, которое носит осмотический характер и приводит к разрыву стенок, т. е. к образованию трещины. Появившиеся трещины затем заполняются гелеобразным веществом.

Парсонс и Инслей указали на необходимость продолжения исследований, так как одним из слабых мест, как они заметили, является вопрос образования «силиката натрия—кальций» в процессе взаимодействия гелеобразного вещества со стенками пор, т. е. по существу с цементным камнем.

Мак Конелл, Миленц, Голланд и Грин, на работу которых ссылались Парсонс и Инслей для подтверждения высказанной

ими точки зрения, выступили с критикой этих выводов, соглашаясь, однако, с совпадением в экспериментальных данных. Они не были согласны прежде всего с выводами о том, что трещины берут свое начало только из пор, заполненных гелеобразным веществом. По их мнению, большинство трещин начинается от зерен опала, а гелеобразное вещество в поверхностном слое заполнителя образует полупроницаемую перегородку. В то же время они не отрицали, что трещина может взять начало и от поры, заполненной гелеобразным веществом, но эти явления, по их мнению, носят не определяющий, а подчиненный характер. Появление трещин, проходящих через поры, вполне закономерно, так как в результате возникновения напряжения разрыв происходит прежде всего в слабых сечениях, т. е. там, где есть поры и каналы. Как показали наблюдения под микроскопом, большинство трещин проходит через поры, не заполненные гелеобразным веществом. Это служит дополнительным доказательством того, что давление, возникающее у поверхности частицы реакционноспособного заполнителя, является очагом возникновения напряжений. Подтверждается это также и радиальным расположением трещин, рас-

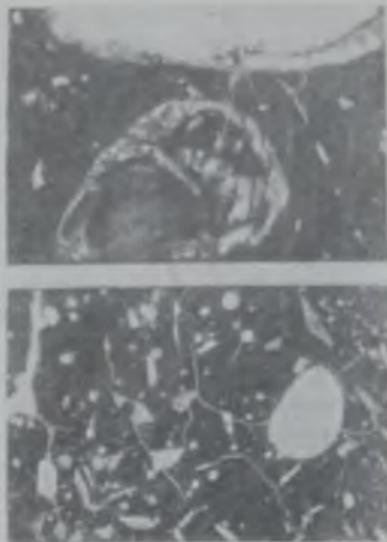


Рис. 37. Трещины берут начало от частицы реакционноспособного заполнителя

пространяющихся от зерен опала (рис. 37). Из 685 микроскопических наблюдений образцов разрушившегося бетона, выполненных ими, в 90% случаев трещины пересекали частицы реакционноспособного заполнителя. На рисунке видно, что трещина, взяв начало у поверхности частицы, проходит через пору, заполненную гелеобразным веществом. Мак Конелл и др. заключают, что исследование Ольдермана, Гаскина, Джонса и Вивиана подтверждает их выводы, а мнение о том, что заполненные гелем поры являются единственным источником осмотического давления, противоречит высказываниям большинства исследователей, занимавшихся изучением этого вопроса.

Мак Конелл и др. не соглашались также с точкой зрения Парсонса и Инслея о том, что вначале образуется жидкое гелеобразное вещество, которое проникает через поры и каналы, вызывая разрушения. По их наблюдениям, уже в первоначальный период взаимодействия образуются вязкие гели со значи-

тельным содержанием  $\text{SiO}_2$  и малым количеством воды. Этот гель может развить большое осмотическое давление, которое и приводит к появлению микротрещин, часто наблюдаемых около частиц реакционноспособного заполнителя в разрушившемся бетоне. Мак Конелл и др. полагают, что менее вязкий гель образуется после разрушения, когда гель может свободно впитывать воду и разбухать. Причем менее вязкий гель не может создать такое же давление, так как величина осмотического давления есть функция концентрации.

Пауэрс и Стейнор [115] развивают гипотезу осмотического давления Хансена, привлекая для объяснения механизма расширения результаты экспериментальных исследований Калоусека, Вивиана и Ван-дер-Бурга, а также некоторые общие представления о набухании дисперсных систем. Сущность представлений Пауэрса и Стейнора заключаются в том, что они распространяют гипотезу осмотического давления на случай, когда образуются относительно твердые продукты реакции, способные поглощать воду и вызвать расширение бетона по тому же осмотическому механизму, что и жидкие продукты реакции. Если в результате реакции образуются жидкий комплекс щелочь—кремнезем<sup>1</sup>, то давление возникает в соответствии с гипотезой, предложенной Хансеном: расширение вызывается гидравлическим давлением, сопровождающим осмотические явления при обязательном существовании полупроницаемой перегородки. Если в результате реакции образуются твердые продукты, то расширение вызывается набуханием слоя, образовавшегося у поверхности частицы реакционноспособного кремнезема, вследствие поглощения воды. В этом случае необходимость в полупроницаемой мембране отпадает, так как осмотический характер проявляется вследствие различной дисперсности и растворимости частиц в жидкой фазе студня. По мнению Пауэрса и Стейнора, образование комплекса щелочь—кремнезем в бетоне на первый взгляд кажется невозможным, так как в бетоне всегда присутствует гидрат окиси кальция, который может вступать в реакцию со щелочными гидросиликатами и образовать относительно нерастворимые продукты. Они полагают, что было бы трудно объяснить возможность существования комплекса щелочь—кремнезем, когда в цементном камне содержится гидрат окиси кальция, не привлекая для объяснения экспериментальные данные Калоусека о составе продуктов, образующихся при достижении равновесия в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$  (см. главу 4). Опыты Вивиана и Ван-дер-Бурга, по мнению Пауэрса и Стейнора, подтверждают результаты, полученные Калоусеком.

Вивиан заполнял открытую трубку вязким гелем силиката

<sup>1</sup> Под комплексом щелочь—кремнезем Пауэрс и Стейнор имеют в виду соединения типа  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot aq$  с различным отношением  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  и разным содержанием воды; под комплексом известь—щелочь—кремнезем—соединения типа  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot aq$ . Нами при изложении гипотезы Пауэрса и Стейнора оба комплекса обозначаются в виде  $\text{NaSaq}$  и  $\text{CNaSaq}$

натрия, которую затем помещал в раствор, насыщенный гидратом окиси кальция. Через некоторое время образовался белый осадок в слое раствора гидрата окиси кальция. Линия раздела между раствором гидрата окиси кальция и гелеобразным осадком оставалась неизменной в течение всего опыта. Исходный вязкий гель силиката натрия постепенно размягчался и, в конце концов, становился жидким. Этот опыт показывал, что силикат натрия способен диффундировать через слой продуктов реакции и вступать в реакцию с гидратом окиси кальция, в то время как гидрат окиси кальция не диффундирует заметно в щелочно-силикатный слой.

Ван-дер-Бург приготовил силикагель из силиката натрия и соляной кислоты. При этом образовывался хлористый натрий, содержащийся как примесь в силикагеле. Он помещал такой гель, не отмытый от хлористого натрия, в воду, насыщенную гидратом окиси кальция. Над силикагелем при этом образовался белый слой продуктов реакции, толщина которого в течение нескольких недель не увеличивалась. Микроскопическое исследование показало, что под этим слоем толщиной 0,5 мм образовался также и жидкий слой в 1 мм.

При повторении опыта с силикагелем, отмытым от NaCl, слои расположились в обратном порядке: к твердому слою продуктов реакции примыкал жидкий слой. Эти опыты натолкнули Ван-дер-Бурга на мысль, что после образования (в первом опыте) твердого слоя из гидросиликата кальция ионы  $\text{Ca}^{2+}$  уже не могут проникнуть через этот слой, который, однако, проницаем для других ионов. Так, например, в опытах с неотмытым от NaCl силикагелем, диффузия через твердый слой ионов  $\text{OH}^-$  и вытеснение ионов  $\text{Cl}^-$  привели к образованию гидрата окиси натрия, растворившего силикагель и образовавшего жидкий слой, доступ к которому для ионов кальция был закрыт слоем твердых продуктов реакции. Однако Ван-дер-Бург полагал также, что твердый слой продуктов реакции, контактирующий с раствором гидрата окиси натрия, может образовать комплексное соединение, включающее  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

Нами было исследовано влияние гидрата окиси кальция на объем возникающих новых твердых фаз. В присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  реакция NaOH с опалом приводила к увеличению объема новообразований по сравнению с реакцией раствора NaOH, не содержавшего гидрата окиси кальция. Это увеличение объема можно было наблюдать даже визуально.

На основании данных о составе продуктов реакции, кинетики реакций растворов щелочей и гидрата окиси кальция с реакционноспособным кремнеземом мы пришли к выводу, что гидрат окиси кальция играет решающую роль в возникновении и развитии осмотических явлений.

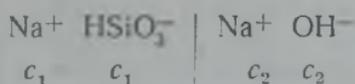
Рассмотрим явления, которые развиваются у поверхности частицы реакционноспособного кремнезема. Как известно, цемент-

ный камень является капиллярно-пористым телом; наполнитель в зависимости от вида реакционноспособного кремнезема также отличается разной пористостью, причем пористость цементного камня обычно выше чем наполнителя. Поэтому можно считать, что контакт поверхностей реакционноспособного кремнезема и цементного камня есть контакт двух пористых тел. В отличие от пор кремнезема поры цементного камня, представляющие собой преимущественно капилляры<sup>1</sup>, в условиях достаточной относительной влажности заполнены растворами гидратов окисей натрия, калия и кальция. Первые два являются агрессивной средой в отношении тех участков наполнителя, которые состоят из реакционноспособного кремнезема. Как только создаются условия для соприкосновения жидкой фазы с поверхностью наполнителя, сразу же начинается химическая реакция, ход которой был нами уже рассмотрен. Однако в условиях развития реакции у контакта цементного камня и наполнителя образующиеся тонкодисперсные гидросиликаты кальция, обладающие высоко развитой удельной поверхностью, осаждаются в порах цементного камня и наполнителя, образуя в зоне контакта слой, отличающийся по физическим свойствам и составу от прилегающих слоев. Этот момент, на наш взгляд, является определяющим для развития последующих коррозионных явлений. Казалось бы, на первый взгляд, что поступление гидрата окиси кальция в зону реакции является положительным фактором, поскольку образуется соединение, не способное вызывать расширение бетона. Однако, если действительно в первоначальный момент реакции образование гидросиликата кальция при замещении иона натрия в растворенных гидросиликатах не вызывает, видимо, расширения, то уже в последующие периоды времени гидросиликат натрия является тем слоем, который не преодолеть ионам  $\text{Ca}^{2+}$ , по крайней мере, путем обычной диффузии в жидкой фазе. Между тем, ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{Na}^+$  продолжают свою разрушительную работу, диспергируя или, точнее, деполимеризуя поверхностные слои  $\text{SiO}_2$  и переводя его в растворимое состояние; это создает дополнительное препятствие для поступления ионов  $\text{Ca}^{2+}$  к месту реакции — к внутренней поверхности образовавшегося слоя продуктов реакции. Наши исследования, касающиеся изменения состава жидких и твердых фаз, в процессе взаимодействия  $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  с  $\text{SiO}_2$  показали, что концентрация  $\text{NaOH}$  в жидкой фазе уменьшается. Таким образом, в чрезвычайно тонких порах гидросиликата кальция, заполненных жидкой фазой, концентрация ионов  $\text{Na}^+$  оказывается меньше, чем в прилегающих слоях цементного камня. Это создает условия для диффузионного перемещения ионов натрия вследствие проявления осмотических сил, а следовательно, и воды в поры образовавшегося слоя. Изменение величины

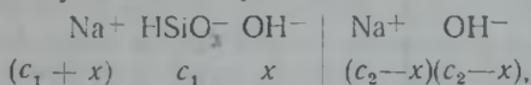
<sup>1</sup> Имеются в виду макропоры и капилляры, а не поры геля, размеры которых определены Пауэрсом.

осмотического давления в такой поре, видимо, будет определяться в соответствии с эффектом Донанна, характеризующим изменение давления коллоидных растворов, находящихся в равновесии с электролитом и имеющих с ним одноименный ион.

Применительно к рассматриваемому случаю эффект Донанна может быть представлен следующим образом. На внутренней поверхности слоя в порах геля образуется содержащий ион  $\text{Na}^+$  коллоидный электролит, для которого гидросиликат кальция является полупроницаемой мембраной. Вне мембраны находится нормальный электролит, имеющий общий с коллоидным ион  $\text{Na}^+$ . При незначительной концентрации  $\text{SiO}_2$  в растворе можно полагать, что коллоидный электролит полностью диссоциирован, и тогда начальное состояние такой системы можно выразить по следующей схеме:



Здесь ион  $\text{HSiO}_3^-$  не проходит через полупроницаемую перегородку, а ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  диффундируют через перегородку до тех пор, пока не установится равновесие:



где  $x$  — количество  $\text{NaOH}$ , прошедшее через мембрану.

Если обозначить концентрацию ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  в осмотической ячейке и вне ее соответственно через  $[\text{Na}^+]_1$ ,  $[\text{OH}^-]_1$  и  $[\text{Na}^+]_2$ ,  $[\text{OH}^-]_2$ , то работа, затраченная на перенос  $dn$  молей этих ионов, выразится:

$$+dn RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} \text{ и } -dn RT \ln \frac{[\text{OH}^-]_2}{[\text{OH}^-]_1}$$

Рассматриваемый процесс — изотермический, обратимый и поэтому протекает без уменьшения свободной энергии:

$$dn RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} + dn RT \ln \frac{[\text{OH}^-]_2}{[\text{OH}^-]_1} = 0$$

и

$$[\text{Na}^+]_1 [\text{OH}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 [\text{OH}^-]_2$$

Подставляя в это уравнение значения концентраций из вышеприведенной схемы равновесия, получим:

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2$$

откуда

$$x = \frac{c_2^2}{2c_2 + c_1}$$

Теперь можно найти отношение между концентрациями оставшихся и продиффундировавших ионов, т. е. коэффициент распределения:

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}$$

Из рассмотрения этого уравнения вытекает следующее. Если концентрация гидросиликата натрия  $c_1$  в осмотической ячейке мала по сравнению с концентрацией NaOH, или  $c_2$ , то величиной  $c_1$  можно пренебречь и NaOH равномерно распределяется по обе стороны мембраны, т. е.

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_2}{c_2} = 1 \text{ и } c_2 - x = x,$$

и в этом случае нет препятствий для диффузии NaOH через полупроницаемую перегородку. Если, наоборот, концентрация NaOH ( $c_2$ ) вне ячейки мала по сравнению с концентрацией гидросиликата натрия ( $c_1$ ), то распределение выражается уравнением  $\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1}{c_2}$ , и в этом случае наличие раствора гидросиликата натрия препятствует диффузии NaOH через мембрану.

С изменением отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  в жидкой фазе будет меняться величина осмотического давления, которая является суммой двух видов давлений — давления, выражаемого уравнением  $P = cRT$ , т. е. истинным осмотическим давлением с поправкой на эффект Донанна, и давления набухания вследствие дальнейшего взаимодействия частиц  $\text{SiO}_2$  с NaOH, которое протекает во времени и выражается формулой  $P_1 = ac^n$ , где  $a$  и  $n$  — постоянные.

Таким образом, общее давление будет выражаться суммой двух давлений

$$P_{\text{общ}} = P + P_1 = cRT + ac^n.$$

Давление набухания в случае коррозионного взаимодействия щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя возможно. Некоторые экспериментальные факты, полученные при исследовании деформаций расширения, на наш взгляд, косвенно подтверждают высказанное соображение.

Если обратиться к исследованной нами зависимости относительных деформаций расширения от количества содержащегося реакционноспособного кремнезема (см. рис. 22), то видно, что она имеет максимум в узкой области количеств реакционноспособного кремнезема. Следовательно, с увеличением содержания в системе реакционноспособного кремнезема расширение возрастает, а затем начинает уменьшаться. Из условий проведения опыта легко определить величины молекулярного отношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ , которые вызвали максимальное расширение. Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидкой фазе определялась с учетом данных

по кинетике накопления щелочей в процессе твердения (табл. 9), а также с учетом количества химически связываемой воды в процессе твердения цемента по данным Пауэрса и Стейнора [115]. При введении реакционноспособного водного кремнезема—опала максимальное расширение через три месяца взаимодействия было достигнуто при изменении отношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  от 1 : 3,75 до 1 : 7,5 и отношения жидкой и твердой фаз от 23,5 : 1 до 4,7 : 1. Из данных изменения состава жидких и твердых фаз в процессе взаимодействия  $\text{NaOH}$  с водным кремнеземом при близком исходном отношении  $\mathcal{J} : T$ , равном 20 : 1, отношение  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  в растворе составляло 1,35 : 1, а в твердой фазе — 1 : 9 при исходном до реакции отношении  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1,92$ ; таким образом 43% исходного количества было растворено в процессе реакции.

Если в порах присутствует преимущественно мало вязкий коллоидный раствор, то расширение будет развиваться по осмотическому механизму.

При увеличении содержания реакционноспособного кремнезема осмотическое давление вследствие изменения отношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  в жидкой фазе будет уменьшаться, однако расширение все же будет иметь место вследствие проявления второго фактора — давления набухания. Переходя к рассматриваемому микрообъему, можно утверждать, что общее количество растворенного кремнезема будет возрастать в случае увеличения в системе содержания реакционноспособного кремнезема, что связано с увеличением доступной для реакции поверхности, однако давление набухания будет уменьшаться вследствие меньшего вовлечения в реакцию  $\text{SiO}_2$ , извлекаемого из одной частицы (табл. 40, 41).

С повышением концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе расширение должно возрастать, а затем при значительном увеличении концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  — уменьшаться. Высказанные соображения можно распространить на все модификации кремнезема. В том случае, когда будут достигнуты одинаковые отношения  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  в жидкой фазе, при всех прочих равных условиях расширение, вызываемое разными модификациями кремнезема, должно быть довольно близким.

На рис. 38 показана выявленная нами зависимость относительных деформаций расширения от содержания щелочей в цементах через 4 года взаимодействия при содержании в заполнителе опала в количестве 1 и 5%. С увеличением содержания щелочей в цементе расширение возрастает, проходит через максимум, а затем начинает уменьшаться. При увеличении содержания реакционноспособного кремнезема характер зависимости не меняется, только максимум сдвигается в область более высоких значений  $\text{Na}_2\text{O}$ . При содержании в заполнителе реакционноспособного кремнезема другого вида — халцедона расширение возрастало с увеличением содержания щелочей в цементах, од-

нако и в этом случае наблюдалась тенденция к уменьшению скорости расширения с увеличением содержания щелочей в цементе (рис 39).

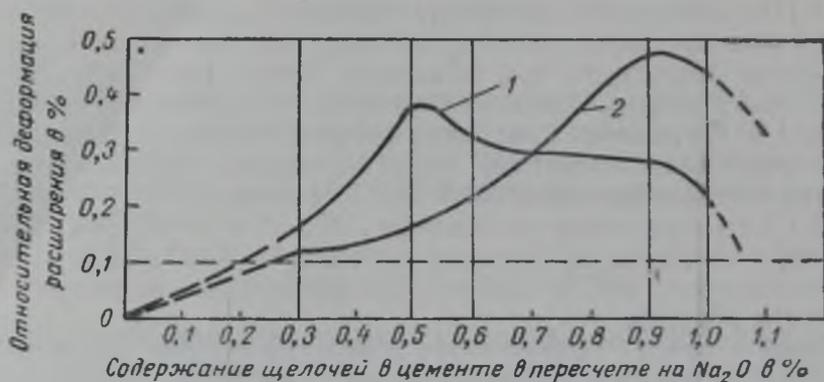


Рис. 38. Расширение бетона через 4 года в зависимости от содержания щелочей в цементе и опала в заполнителе

1 — 1% опала в заполнителе; 2 — 5% опала в заполнителе

При определенном содержании щелочей в цементе и определенном количестве реакционноспособного кремнезема скорость расширения в первоначальный период возрастает, а затем начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что возникающее давление растет во времени вследствие изменения состава продуктов реакции, распределяющихся в жидкой и твердой фазах.

Изотермы поглощения Na<sub>2</sub>O во времени (см. рис. 15) показывают эти изменения. Развивающееся во времени давление при достижении максимального значения приводит соответственно к максимальному необратимому расширению. Этот момент характеризуется наименьшим значением модуля упругости бетона. Уменьшение степени расширения во времени объясняется, видимо, появлением трещин, нарушающих

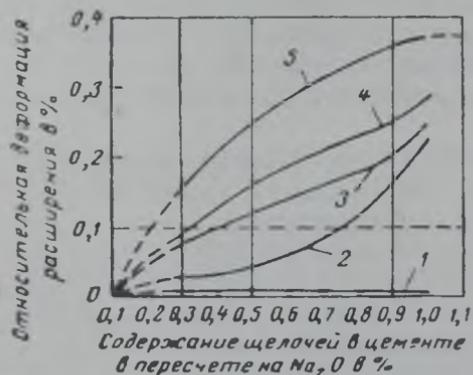


Рис. 39. Расширение бетона в зависимости от содержания щелочей в цементе при использовании халцедона в качестве заполнителя

1 — через 1 месяц; 2 — через 3 месяца; 3 — через 6 месяцев; 4 — через 35 месяцев; 5 — через 45 месяцев

герметичность осмотических ячеек, возникающих вокруг большинства зерен реакционноспособного кремнезема. Экспериментальные кривые показали, что скорость расширения во времени действительно уменьшается.

Полученные экспериментальные данные позволяют наметить определяющую сторону механизма коррозионных явлений, заключающуюся в том, что скорость и степень расширения бетона не определяются однозначно количественным содержанием щелочей в цементе. Оба эти фактора зависят от молекулярного отношения  $R_2O$  цемента и реакционноспособного  $SiO_2$  заполнителя, которое в конечном итоге определяют состав образующихся продуктов реакции, величину осмотического давления и, следовательно, расширение бетона. Экспериментальное подтверждение определяющей роли гидрата окиси кальция в развитии коррозионных явлений было получено в ряде опытов. Так, например, при введении добавок, связывающих гидрат окиси кальция, расширение бетона уменьшалось с увеличением количества вводимой добавки. Расширение не было обнаружено в образцах, прошедших автоклавную обработку (8 ат, 12 ч) и затем твердевших в условиях высокой влажности. Бетон, приготовленный на глиноземистом цементе и реакционноспособном заполнителе, в состав которого дополнительно вводился  $NaOH$ , не показал явлений расширения. В то же время значительная разница в кинетике расширения была получена на цементах, отличавшихся по содержанию  $C_3S$ , но имевших одинаковое количество  $Na_2O$ . Введение в состав бетона ионов  $Ca^{2+}$  привело к увеличению расширения [43].

Другой точки зрения придерживаются Пауэрс и Стейнор [115]. Они полагают, что гидрат окиси кальция играет положительную роль, обеспечивая при определенных условиях безопасное протекание реакции.

В гипотезе Пауэрса и Стейнора [115] рассматриваются условия образования «расширяющегося» и «не расширяющегося» геля, с которым связываются «безопасные» и «опасные» условия развития взаимодействия. В начале процесса взаимодействия, по их мнению, возникает тонкий слой комплексного соединения, состав которого можно выразить, используя результаты Калоусека, полученные им при изучении четырехкомпонентной системы  $Na_2O-CaO-SiO_2-H_2O$ . Этот тонкий слой комплекса  $CNaSaq$  не способен к расширению. Внешняя поверхность слоя в части содержания  $Na_2O$  и  $CaO$  будет стремиться к состоянию равновесия с жидкой фазой, соприкасающейся с ним. В то же время внутренняя поверхность слоя, прилегающая к непрореагировавшей части  $SiO_2$ , содержит больше  $Ca(OH)_2$  и  $NaOH$ .

Образовавшийся комплекс  $CNaSaq$  может быть в процессе взаимодействия в зависимости от условий «расширяющимся» или «не расширяющимся» гелем. Условие, которое определяет способность к расширению этого комплекса, — количественное содержание в нем  $CaO$ .

При этом Пауэрс и Стейнор замечают, что они не располагают данными о максимальном содержании  $CaO$  в комплексе, при котором последний не обладает способностью к расшире-

нию, но полагают, что это количество  $\text{CaO}$  меньше наименьшего содержания  $\text{CaO}$  в комплексе  $\text{CNaSaq}$  (по Калоусеку), существующем в жидкой фазе, насыщенной  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Поэтому комплекс, который не будет расширяться, возникает лишь в самый первоначальный момент взаимодействия, либо в конце взаимодействия, т. е. через такой промежуток времени, который достаточен для поступления  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в зону реакции в необходимом количестве. Образующийся комплекс по своим свойствам отличается от продуктов твердения цемента, так как имеет огромную развитую внутреннюю поверхность. Кроме того, он проницаем для воды и водных растворов электролитов. Однако возможность поступления  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$  в зону реакции не может быть объяснена диффузией через жидкую фазу, так как даже в условиях «безопасного» развития реакции образуется комплекс, содержащий больше  $\text{CaO}$ , чем  $\text{Na}_2\text{O}$ , в то время как концентрация  $\text{NaOH}$  в жидкой фазе может быть в десятки раз выше концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Объяснить этот факт можно, по мнению Пауэрса и Стейнора, исходя из представлений о возможности поступления ионов путем «поверхностной диффузии», зависящей в свою очередь от степени насыщения поверхности. Поэтому количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{NaOH}$ , достигающих места реакции, будут определяться количеством их на внешней поверхности слоя продуктов реакции, зависящим от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидкой фазе. В случае, когда концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидкой фазе, соприкасающейся с внешней поверхностью, превышает 20 г/л, количество извести в слое продуктов реакции практически становится равным нулю и поэтому  $\text{NaOH}$  достигает поверхность частиц  $\text{SiO}_2$  быстрее, чем  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом образуется продукт взаимодействия — «расширяющийся» гель. С другой стороны, при малой концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидкой фазе количество  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержащегося на внешней поверхности слоя продуктов реакции, будет в 10 раз выше, чем  $\text{Na}_2\text{O}$ . Это означает, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  поступил к месту реакции с «необходимой» скоростью и в «достаточном» количестве и образовал слой продуктов реакции — «не расширяющийся» гель.

Таким образом, делается вывод о том, что реакция щелочи с кремнеземом протекает «безопасно», т. е. не вызывает расширения в таких условиях, когда  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  поступает в зону реакции достаточно быстро для взаимодействия с половиной количества кремнезема, растворенного  $\text{NaOH}$ . Это возможно только тогда, когда концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на внешней поверхности слоя продуктов реакции в течение всего времени достаточна вы-сока.

Подводя итог, можно констатировать, что основное расхождение с точкой зрения зарубежных исследователей заключается в оценке влияния гидрата окиси кальция на развитие коррозионных процессов. Нам кажется, что имеет место недооценка некоторых фактов, связанных с поступлением гидрата окиси каль-

ция в зону реакции. Она заключается, как мы показали, в образовании гидросиликатов кальция, усиливающих полупроницаемость цементного камня. Поступление гидрата окиси кальция, возможно, и задерживает возникновение осмотических явлений, но не исключает их.

Однако правильность той или другой точки зрения может быть установлена дальнейшими экспериментальными исследованиями.

## Глава 7

### СПОСОБЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ КОРРОЗИИ

Одновременно с изучением различных вопросов этого вида коррозии были выполнены исследования по изысканию мер, предупреждающих развитие коррозионных явлений.

Уже в первых работах рекомендовалось [122] ограничить общее содержание щелочей в цементах, которые в силу складывающихся конкретных условий будут применяться в сочетании с реакционноспособными заполнителями, пределом 0,5% в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ . В соответствии с этими рекомендациями заинтересованные организации в США изменили технические условия на цементы для дорожных покрытий по содержанию щелочей.

Пауэрс и Стейнор [115] считают, что общее содержание щелочей в цементах в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ , применяемых в сочетании с реакционноспособными заполнителями, следует ограничить верхним пределом 0,6%. Этой же точки зрения придерживаются Гаскин, Джонс и Вивиен [83].

Наряду с рекомендациями о необходимости уменьшения содержания щелочей в цементах естественной казалась попытка изыскать вещества, которые можно было бы вводить в бетон с целью уменьшения коррозии при взаимодействии щелочей цемента с заполнителями бетона. Кажущийся на первый взгляд простым способ предотвращения коррозии этого вида, заключающийся в применении цементов с пониженным содержанием щелочей, или вовсе не содержащих их, не всегда можно осуществить. В современных условиях, когда возвращение пыли, улавливаемой из отходящих газов вращающихся печей является обязательным, весьма трудно получить цемент с малым содержанием щелочей.

#### 1. ЗАМЕДЛИТЕЛИ ПРОЦЕССОВ РАСШИРЕНИЯ

Большую экспериментальную работу, задачей которой явилось изыскание веществ, способных уменьшить или полностью предотвратить развитие коррозии при взаимодействии щелочей цемента с реакционноспособными заполнителями, выполнили Мак Кой и Колдуэлл [75]. Возможность изыскания таких ве-

ществ, которые в небольших добавках могли бы предупредить или уменьшить развитие деструктивных процессов, не казалась сомнительной, если обратиться к фактам существования ингибиторов для других реакций. Действительно, известен классический пример тормозящего влияния небольших количеств кислорода на реакцию образования хлористого водорода. Многие химические вещества препятствуют окислению железа, а также коррозии стекол.

Мак Кой и Колдуэлл вводили в состав бетона различные неорганические и органические вещества в количестве не более 1—2% от веса цемента. Развитие коррозионных явлений было вызвано применением цемента с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  более 1% и заполнителя — стекла «пайрекс», используемого в США в качестве эталона заполнителя, обладающего высокой реакционной способностью. Влияние добавок оценивалось по расширению образцов-балочек, измеренному через 2, 4, 6 и 8 недель после их изготовления. Для сравнения были изготовлены образцы на цементах, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в которых было меньше 1%.

Были исследованы соли алюминия, бария, кальция, хрома, меди, калия, лития, натрия, магния, свинца, сурьмы, стронция, цинка, некоторые из этих металлов в виде порошков, а также такие вещества как адипиновая, бензойная, борная, молочная, линолевая, олеиновая, щавелевая, пальмитиновая, кремневая, стеариновая, сульфаниловая, дубильная, винная и титановая кислоты, пирогаллол, соединения трехвалентного мышьяка, технический крезол, различные масла (в количестве девяти видов), такие материалы как ацетон, фенол, глицерин, целлюлоза и др., а также разные клеи, протеины, воздухоовлекающие добавки и др.

Из всего огромного перечня исследованных веществ заметный эффект был получен только при добавлении солей лития и, в частности, углекислого лития, а также альбумина (табл. 46).

Т а б л и ц а 46

Расширение образцов-балочек, изготовленных на цементе с  $\text{Na}_2\text{O}=1,24\%$  и содержащих опал в количестве 2,5%, а также альбумин, протеин и воздухоовлекающие добавки

Добавка	Содержание воздуха в образце в %	Расширение в % образцов в возрасте				
		2 недели	4 недели	6 недель	8 недель	12 недель
Без добавки . . . . .	10,2	0,02	0,093	0,278	0,696	0,842
Альбумин — 0,65 % . . . . .	20,2	0,016	0,017	0,022	0,03	0,037
Протеин — 0,035 % . . . . .	20,2	0,014	0,017	0,024	0,038	0,232
Воздуховлекающая добавка по ASTM:						
0,02 % . . . . .	20,1	0,014	0,015	0,023	0,055	0,2
0,06 % . . . . .	20,6	0,014	0,018	0,026	0,154	0,386

являющегося интенсивным воздухововлекающим веществом. Другие воздухововлекающие вещества, применяемые в США в соответствии со стандартами американского общества по испытанию материалов и вызывающие равный эффект по воздухововлечению, как и альбумин, не способствовали значительному уменьшению расширения.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все же существуют вещества, которые, будучи добавлены в небольших количествах, не вызывают воздухововлечения и значительно ослабляют развитие коррозии. Некоторые вещества вызвали обратный эффект — привели к увеличению расширения. К ним принадлежали углекислый барий, хлористый кальций, хлорное железо, нитрат никеля, порошкообразный алюминий, уксуснокислый аммоний, свинец, цинк, адипиновая кислота, молочная кислота, фенол и триэтаноламин.

Авторы работы, исследуя влияние огромного количества различных веществ, не обосновали их выбор, а также не объяснили механизм ингибирующего действия соли лития. Введение в таких же количествах углекислого натрия не только не оказывало ингибирующего действия, но, наоборот, приводило к увеличению расширения. Положительное влияние солей лития, уменьшающих расширение, объясняется, видимо, тем, что в результате реакции с кремнеземом образуются гидросиликаты лития, не поглощающие воду. В специальной литературе имеются данные о том, что силикаты лития почти не растворимы. Возможно, что при одновременном присутствии лития, натрия и калия образуются нерастворимые силикаты лития, причем гидрат окиси кальция способствует образованию нерастворимых силикатов. С точки зрения реакции на поверхности кремнезема казалось, что литий должен играть такую же роль как натрий или калий. Однако, если образовавшийся силикат не будет поглощать воду, то расширение в этом случае должно быть гораздо меньше [117].

Хансен [89] попытался использовать соли бария для торможения реакций щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя. В предварительных опытах была определена способность ионов  $Ba^{2+}$  к миграции в цементном камне. Для этого были изготовлены два образца-балочки состава 1:2, размером  $2,54 \times 2,54 \times 25,4$  см со стандартным песком, в которые соответственно вводили 2,1 и 4,2% хлористого бария. Содержание окисей бария, натрия и калия приводится в табл. 47.

Образцы через сутки после изготовления поместили в воду, залитую в полиэтиленовые сосуды. Воду периодически ме-

Таблица 47  
Содержание  $BaO$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$  в цементном камне

Образец	Содержание в %		
	$BaO$	$Na_2O$	$K_2O$
№ 1 . .	1,1	0,82	0,4
№ 2 . .	2,89	0,8	0,39

няли и затем определяли содержание в ней окиси бария, окиси натрия и окиси калия.

Эти опыты показали, что ион  $Ba^{2+}$  так же, как и одновалентные ионы, способен мигрировать в цементном камне к поверхности заполнителя, содержащего активный кремнезем. Для выявления эффективности солей бария как замедлителя коррозии изготавливались образцы-балочки, в которых в качестве реакционноспособного заполнителя применялось раздробленное стекло «пайрекс». Так как для изготовления образцов брали цементы, не содержащие гипса, то в них добавляли хлористый кальций. Хлористый барий вводили в таком же количестве, что и хлористый кальций. Было исследовано также влияние добавок гидроксиды бария, ацетата бария, нитрата бария и хромата бария. Оказалось, что растворимые соли бария весьма эффективно уменьшают расширение, при этом ацетат и нитрат бария более активны, чем хлорид или гидроокись бария. При введении солей бария, видимо, образуется нерастворимый силикат бария по реакции



и вследствие обменных реакций с гидратом окиси кальция и трехкальциевым алюминатом возникают соединения:  $3CaO \times Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot xH_2O$ ,  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaNO_3 \cdot xH_2O$  и  $3CaO \cdot Al_2O_3 \times Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ , а также  $Ba(OH)_2$ .

Различия в эффектах торможения при взаимодействии щелочей цемента с заполнителями бетона, которую проявляют разные соли бария, определяется разной растворимостью бариевых солей и их способностью в результате обменных реакций образовывать гидрат окиси бария. По мнению Хансена, удовлетворительные результаты без снижения прочности могут быть получены при введении в состав бетона хлористого бария совместно с хлористым кальцием.

Гаскин [82] для предотвращения реакции между щелочью и заполнителем рекомендует обрабатывать схватившийся раствор углекислотой. Агрессивные гидраты окисей щелочей, образовавшиеся в результате гидратации цемента, вступают в реакцию с  $CO_2$  с образованием менее агрессивных карбонатов щелочных металлов.

В наших опытах изучалось влияние кремнефтористого натрия, хлористого кальция, абиетата натрия и кремнеорганического соединения ГКЖ-94 на расширение бетона. Кремнефтористый натрий был выбран из соображений использования его способности к гидролитическому разложению в водной или щелочной среде с образованием фтористоводородной кислоты, которая должна была бы нейтрализовать содержащиеся в жидкой фазе щелочи. Казалось возможным использовать гидролитическое разложение  $Na_2SiF_6$ , который, как известно, вызывает твердение вяжущего на основе жидкого стекла.

Кремнефтористый натрий был введен с водой затворения (растворимость кремнефтористого натрия равна 6,5 г/л) в количестве 0,3% от веса цемента. Для сопоставления в состав раствора в отдельной серии образцов вводился абьетат натрия в количестве 0,02% от веса цемента. В качестве реакционноспособного заполнителя применялся опал фракций 1,2—0,3 мм в количестве 6% от веса заполнителя. Цемент содержал 0,89%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Состав раствора был 1 : 2,  $V/C=0,4$ .

Данные об относительных деформациях расширения приведены в табл. 48. Из рассмотрения результатов следует, что ни кремнефтористый натрий, ни абьетат натрия не привели к значительному снижению расширения, хотя некоторое уменьшение его все же имело место. Может быть более значительный эффект был бы получен при введении больших количеств кремнефтористого натрия. Кремнефтористый натрий мог бы быть введен в больших количествах от веса цемента в твердом виде. Однако это казалось нецелесообразным ввиду невозможности равномерно распределить его в бетонной смеси. Не исключено также, что введение кремнефтористого натрия в больших количествах могло бы привести к необходимому уменьшению расширения.

Таблица 48

Влияние добавок кремнефтористого натрия и абьетата натрия на расширение

Возраст образцов в месяцах	Расширение в % образцов		
	без добавок	с кремнефтористым натрием	с абьетатом натрия
0,5	0,006	0,032	0,009
1	0,012	0,027	0,014
1,5	0,015	0,024	0,018
2,5	0,056	0,043	0,023
4	0,124	0,098	0,047
5	0,154	0,101	0,085
6	0,163	0,106	0,091
7	0,166	0,12	0,097
8	0,163	0,123	0,106
9	0,166	0,127	0,125

При введении абьетата натрия в количестве 0,04% от веса цемента был получен лучший результат, который все же не свидетельствовал о достижении нужного эффекта в уменьшении развития коррозионных явлений. Образцы были изготовлены на цементах с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}=0,89\%$  и  $\text{Na}_2\text{O}=1,02\%$ . Опал

фракции 2,5—0,3 мм был введен в количестве 8% от веса заполнителя, состав раствора был 1 : 2,  $B/C=0,5$ .

В образцах-балочках этого же состава было изучено влияние кремнеорганической добавки ГКЖ-94 (табл. 49), введенной в количестве 0,1% от веса цемента. Введение кремнеорганического соединения должно было дать лучший эффект по сравнению с абиеатом натрия, так как наряду с выделением водорода, который образуется в результате реакции ГКЖ-94 с гидратами окисей натрия, калия и кальция, могла иметь место гидрофобизация поверхности реакционноспособного кремнезема с образованием полисилоксановых связей, защищающих его поверхность. Кремнеорганическое соединение ГКЖ-94 — это гидролизованый этилдихлорсилан с элементарной ячейкой, имеющей структуру вида

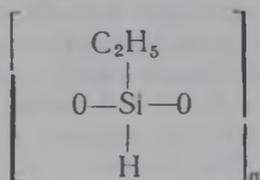
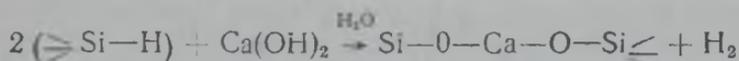


Таблица 49

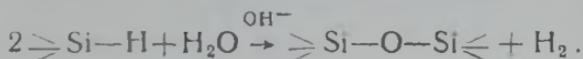
Влияние абиеата натрия, ГКЖ-94 и хлористого кальция на расширение

Количество $\text{Na}_2\text{O}$ в %	Возраст образцов в месяцах	Расширение в % при введении		
		хлористого кальция	абиеата натрия	ГКЖ-94
0,89	0,7	0,018	0,0033	0,001
	1	0,038	0,02	0,006
	2	0,164	0,096	0,048
	3	0,198	0,133	0,074
	4	0,228	0,148	0,084
	5	0,218	0,144	0,082
	6	0,237	0,15	0,087
	9	0,29	0,16	0,09
1,02	0,7	0,016	0,012	0,003
	1	0,048	0,014	0,002
	2	0,145	0,056	0,023
	3	0,188	0,06	0,034
	4	0,198	0,06	0,036
	5	0,198	0,057	0,04
	6	0,2	0,058	0,04

со значениями  $n$ , находящимися в пределах 3—10. Полиэтил-гидросилоксановая жидкость вступает в реакцию с гидратами окисей кальция (или натрия, калия) по уравнению:



с выделением водорода, образующего в бетоне дополнительное количество пор. Кроме того, не исключена возможность, что при введении полиэтилгидросилоксановой жидкости возникает гидрофобизирующий эффект, так как при гидролизе связей  $\text{Si}-\text{H}$  в щелочной среде происходит сцепление полисилоксановых цепей:



Гидролизованый этилдихлорсилан, химически связанный с поверхностью кремнезема, защищает ее от воздействия агрессивной среды, а также препятствует поступлению воды и, следовательно, ионов, способных вызвать разрыв кремнекислородных связей. Возможно, что в первый период реакции ион водорода замещается ионами одновалентных щелочных металлов  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ , которые затем вытесняются ионом  $\text{Ca}^{2+}$ . Поры в процессе взаимодействия могут заполняться продуктами реакции.

## 2. УМЕНЬШЕНИЕ РАСШИРЕНИЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ АКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ (ГИДРАВЛИЧЕСКИХ) ДОБАВОК

Результаты ряда исследований показывают, что введение тонкомолотого, приближающегося к степени дисперсности цемента, водного кремнезема в растворы и бетоны, изготовленные на цементе с высоким содержанием щелочей и реакционноспособном заполнителе, приводит к уменьшению коррозионных явлений и прежде всего уменьшению деформаций расширения. Аналогичные действия оказывают обожженная глина, сланцы и другие вещества, содержащие в своем составе реакционноспособный кремнезем, известные в СССР как активные минеральные добавки или пуццолановые материалы. Введение такого типа добавок может не только уменьшить деформацию расширения, но и улучшить сопротивляемость материала появлению трещин. В то же время вопрос о сохранении длительной прочности бетона в условиях стабилизации коррозионных процессов остается открытым.

Можно заранее утверждать, что стабилизация коррозионных явлений не будет одинакова при добавлении пуццолановых веществ, отличающихся своей активностью, оцениваемой по поглощению гидрата окиси кальция из его насыщенных растворов.

Беннет и Вивиап [56] исследовали влияние тонкомолотых осадочных опаловидных материалов на расширение цементных рас-

творов, содержащих реакционноспособный наполнитель. Для изготовления образцов применялся цемент с содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$ —0,45%,  $\text{K}_2\text{O}$ —0,81%. В качестве реакционноспособного наполнителя вместо части кварцевого песка вводился опал с размером зерен 2,5—0,3 мм. Состав раствора был 1:2,  $V/C=0,5$ . Изготовленные образцы-балочки размером  $2,54 \times 2,54 \times 25,4$  см хранились над водой при комнатной температуре. В качестве гидравлических добавок применялись тонкомолотые кремнеземистый сланец и опал, размер зерен которых не превышал 43 мк. Эти вещества вводились вместо части цемента. Одновременно изготавливались образцы для определения прочности на растяжение. Полученные результаты представлены в табл. 50.

Таблица 50

Влияние тонкомолотых пуццолоновых добавок на расширение цементного раствора; возраст образцов 1 год

Добавки в цементе		Деформации и прочностные характеристики раствора 1:2 на			
		нереакционноспособном наполнителе		реакционноспособном наполнителе	
Материал	количество в %	расширение в %	растяжение в $\text{кг/см}^2$	расширение в %	растяжение в $\text{кг/см}^2$
Кварц . . . . .	0	—0,01	36,6	1,548	7
	20	—1,012	32,3	1,669	7
	40	—0,004	23,1	0,772	11,2
Опал . . . . .	20	0,006	35	0,015	40
	40	—0,003	34,5	—0,042	32,3
Опалосодержащий сланец	20	0,009	35,7	0,758	18,2
	40	0,001	40,1	0,002	34,5

Рассмотрение данных показывает, что введение тонкомолотого опала в количестве 40% вместо соответствующей части цемента привело к резкому уменьшению расширения при почти полном сохранении предела прочности при растяжении. Образцы цементного раствора на нереакционноспособном наполнителе, но содержавшие тонкомолотый опал, в годичном возрасте имели наиболее высокую прочность на растяжение.

Тонкомолотая добавка в количестве 20% не во всех случаях вызвала уменьшение расширения. Введение тонкомолотого кварца в основном приводило к таким результатам по расширению

и по прочности, которые можно объяснить «разбавлением» исходного цемента. Сушка тонкомолотого опала при температурах до 900°C вызвала некоторое уменьшение его эффективности как стабилизатора коррозии.

В наших опытах было исследовано влияние на расширение однофракционной опоки, имевшей средний размер зерен 0,2 мм и содержащейся в количестве 3, 6, 9, 12 и 15% от веса заполнителя (табл. 51). Кроме того, было исследовано влияние тонкомолотых трепела и шлака. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в цементе — 0,84%. Опал фракции 2,5—0,3 мм вводился в количестве 8%, состав раствора 1 : 2,  $B/C=0,4$ .

Введение опоки со степенью дисперсности, соответствующей верхнему пределу дисперсности цемента, т. е. тем фракциям, которые остаются обычно на сите 900 *отв/см*<sup>2</sup>, не приводит к уменьшению расширения (табл. 51).

Таблица 51

Влияние добавки опоки

Возраст образцов в месяцах	Расширение в % при введении опоки в % от веса цемента				
	3	6	9	12	15
0,3	0,007	0,002	0,006	0,004	0,004
0,7	0,01	0,002	0,005	0,007	0,002
1	0,037	0,008	0,009	0,016	0,004
2	0,904	0,065	0,042	0,026	0,007
3	0,15	0,157	0,092	0,026	0,019
4	0,18	0,168	0,119	0,041	0,031
5	0,168	0,178	0,132	0,055	0,046
6	0,167	0,183	0,139	0,062	0,058
7	0,166	0,18	0,121	0,055	0,064

Применение в наших исследованиях тонкомолотых пуццолановых добавок в виде порошка трепела с дисперсностью, соответствующей степени дисперсности цемента, привело к значительному уменьшению расширения. На рис. 40 показана зависимость расширения бетона от содержания щелочей в цементах, близких по минералогическому составу (цементы 2, 4, 8 и 9)\*, и количества щелочей в цементах, содержащих в своем составе 10, 20, 30% трепела (цемент 5, 6 и 7) и 30% шлака (цемент 3). В качестве реакционноспособного кремнезема образцы состава 1 : 2 с  $B/C=0,4$  содержали в количестве 10% от веса заполнителя халцедон фракции 2,5—0,3 мм. В состав образцов с водой затворения при изготовлении их на цементах 3, 5, 6 и 7 дополнительно вводился гидрат окиси натрия в количестве 0,22, 0,31 и 0,4% от веса цемента. При изготовлении об-

\* Характеристика цементов приведена в табл. 35.

разцов на цементах 6 и 7 В/Ц составляло соответственно 0,5 и 0,67. Дополнительное введение гидрата окиси натрия в цементы, содержащие трепел и шлак, осуществлялось для повышения исходного содержания щелочей в них, так как смешанные цементы готовились из клинкера с исходным количеством  $\text{Na}_2\text{O} = 0,6\%$ , которые вследствие разбавления цементов тонкомолотыми добавками уменьшалось. На

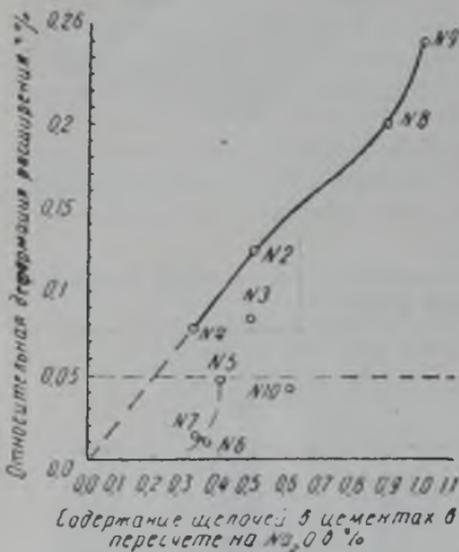


Рис. 40. Влияние содержания щелочей в цементе и вида цемента на расширение бетона в возрасте 6 месяцев

Номера точек соответствуют номерам цемента в табл. 9.

60% от веса цемента расширение, вызванное реакцией щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя, значительно уменьшалось. Близкие результаты были получены Ю. М. Буттом и Г. А. Осокиной [9].

Нами было исследовано также влияние автоклавной обработки (8 атм, 12 ч) на расширение бетона. Образцы изготовлялись на цементе с содержанием  $\text{Na}_2\text{O} = 1,02$ , а также при содержании в заполнителе опала фракций 5—2,5; 0,3—0,15 и 0,15—0,004 мм в количестве 8%. Известно, что в процессе тепловлажностной обработки интенсивно связывается гидрат окиси кальция и одновременно образуется кристаллическая структура гидратирующихся соединений. Возникал вопрос — не связываются ли щелочи в процессе автоклавной обработки в соединения, менее растворимые в воде, чем исходные фазы, содержащиеся в цементе. Как показали опыты по экстрагированию щелочей из образцов, автоклавная обработка не приводит к переводу ще-

лочей в нерастворимые в воде соединения. Поэтому связывание гидрата окиси кальция и образование на поверхности частиц защитных слоев, состоящих из гидросиликатов кальция или, возможно, других соединений, должны были свести к минимуму развитие коррозионных процессов, несмотря на наличие в камне щелочей, способных переходить и в этом случае в водный раствор.

Можно было также предположить, что превращение тонкодисперсных гелеобразных структур в заметно кристаллические структуры приведет к потере полупроницаемости [48]. В табл. 52 приведены результаты расширения образцов, прошедших автоклавную обработку и твердевших затем во влажных условиях еще 8 месяцев. В образцах содержалось 8% опала от веса заполнителя. Из этих данных следует, что величина расширения образцов не изменилась в условиях последующего влажного твердения.

Таблица 52

Влияние автоклавной обработки на расширение

Возраст образцов в месяцах	Расширение в % при введении опала крупностью			
	5—2,5 мм	0,3—0,15 мм	>0,2 мм	0,2—0,1 мм
1	0,051	0,048	0,042	0,044
2	0,051	0,046	0,038	0,043
3	0,051	0,05	0,043	0,046
4	0,043	0,048	0,044	0,05
5	0,039	0,042	0,044	0,054
6	0,039	0,041	0,071	0,053
8	0,04	0,042	0,074	0,052

Таким образом, результаты этих опытов позволяют наметить еще один практически возможный путь предупреждения развития коррозионных процессов между щелочами цемента и реакционноспособным кремнеземом заполнителей бетона.

Подводя итог рассмотренным работам, можно констатировать, что проблема уменьшения расширения путем введения некоторых веществ в небольших количествах не может считаться окончательно решенной. Определенный практический интерес могут иметь порошок алюминия и различные гидрофобизирующие, воздухововлекающие или газовыделяющие добавки. Для практического применения можно было бы рекомендовать хлористый барий, который не может, однако, заменить гипс или хлористый кальций в цементе.

Поэтому хлористый барий следует вводить в цемент одновременно с хлористым кальцием, который обеспечит нормальные сроки схватывания и твердения. При этом необходимо при-

менять клинкер с минимальным содержанием  $\text{SO}_3$ , ибо в противном случае хлористый барий не окажет своего действия, так как выпадет в осадок в виде сернокислой соли.

При проведении дополнительных исследований, а также выборе новых веществ с целью предупреждения взаимодействия следует руководствоваться тем общим правилом, в соответствии с которым гидроксиды этих веществ должны хорошо растворяться в воде и в то же время образовывать нерастворимые силикаты. Проведенные исследования позволяют заключить, что основной способ предупреждения коррозии бетона вследствие реакций щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителей заключается в применении тонкомолотых гидравлических добавок высокой активности, превыщающих по своей дисперсности тонкость помола цемента.

Принятая в некоторых странах норма по допускаемому содержанию в цементе 0,6% щелочей (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ) не подтверждается нашими экспериментальными данными. Устойчивое отсутствие расширения наблюдалось при меньшем содержании щелочей, составлявшем около 0,3% (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Таким образом, при применении в бетоне цементов с содержанием щелочей более 0,3% и заполнителей, содержащих реакционноспособный кремнезем, необходимость защиты определяется после непосредственного испытания цементов с данным заполнителем. В случае невозможности отказа от применения цемента или заполнителя, сочетание которых приводит к расширению, следует применять активные тонкомолотые гидравлические добавки в количестве не менее 15%.

Введение тонкомолотых пуццолановых материалов для торможения расширения при взаимодействии щелочей цемента с аргиллитовым доломитизированным известняком оказалось эффективным только в ранние сроки. Добавление хлористого лития в количестве 1% от веса цемента, являющегося эффективным ингибитором реакции щелочи с кремнеземом, не оказало тормозящего действия ни на ранней, ни на поздней стадиях взаимодействия с аргиллитовым доломитизированным известняком. Это показывает, что меры, предупреждающие расширение в случае применения аргиллитового доломитизированного известняка, еще не найдены.

## Глава 8

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ БЕТОНА

Определению реакционной способности заполнителей бетона должно предшествовать установление содержания щелочей в цементах и реакционноспособных модификаций кремнезема в заполнителях.

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\text{Na}_2\text{O}$ И $\text{K}_2\text{O}$ В ЦЕМЕНТАХ

До 1958 г. отечественные стандарты на методы химического анализа портландцемента, например ГОСТ 5382—50, не предусматривали определения содержания щелочей в цементах и только в ГОСТ 5382—58 в п. 24 регламентируется определение суммы окисей щелочных металлов. Метод основан на определении щелочей, осаждаемых в виде сульфатов.

По американскому стандарту на методы химического анализа портландцемента С 114—53 метод раздельного определения содержания щелочей в цементах основан на выделении их в виде сульфатов, а окиси калия — в виде хлорплатината калия. Прямое определение окиси натрия не производится, содержание ее находится по разности. В качестве необязательного метода рекомендуется определение окиси натрия осаждением в виде цинкуранилацетата натрия, а окиси калия — в виде хлорплатината калия.

Бурглен и Лонгье [68] предложил химический метод определения содержания щелочей в цементных сырьевых материалах и в клинкерах объемным окислительно-восстановительным методом при осаждении натрия в виде цинкуранилацетата и окиси калия в виде тетрафенилбората.

Однако указанные стандартные методы, являясь по существу измененными классическими методами определения щелочей в силикатах [14], все же весьма трудоемки и длительны. Опубликованные в последние годы методы определения щелочей в цементах и стеклах [29, 30], несколько улучшенные по сравнению с классическими, страдают теми же недостатками, что и стандартные. Раздельное определение щелочей химическими методами затруднительно, особенно при малом содержании их в анализируемой пробе.

Разрабатываемые в последние годы спектральные методы определения, основанные на фотографическом измерении интенсивности линий спектра, возбуждаемого дуговым или искровым способом, хотя и применимы во всей области спектра, тоже длительны и сложны. При этом для количественного определения содержания щелочных металлов необходимо иметь также для каждой разновидности образцов свои эталоны, проанализированные тщательным образом в нескольких химических лабораториях или, по крайней мере, разными аналитиками. Это осложняет, а при большом разнообразии образцов делает исключительно трудным их анализ. Предложенный сравнительно недавно метод определения щелочей в цементах и других силикатных материалах по способу «добавок» [6], избавляющий от необходимости иметь специально подобранные для каждого типа образцов стандарты, все же основан на фотографическом способе измерения интенсивности и поэтому не лишен недостатков, принципиально характерных для этого способа.

Стилоскопический метод определения щелочей, основанный на визуальном наблюдении спектральных линий анализируемой пробы и линий сравнения, может применяться лишь для качественных определений.

В последние годы в литературе были описаны более быстрые способы определения щелочей в разных материалах, основанные на измерении интенсивности спектральных линий электронными

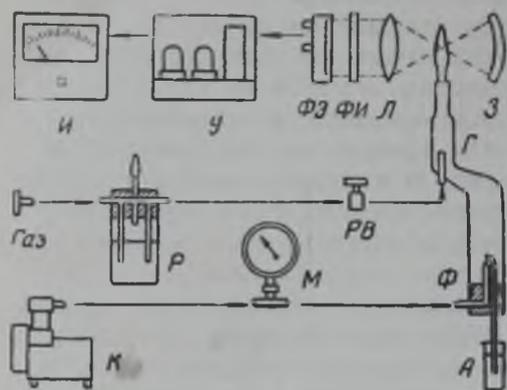


Рис. 41. Схема пламенного фотометра

А — анализируемый раствор; К — компрессор; М — манометр; Ф — форсунка; Р — регулятор давления газа; РВ — регулировочный вентиль; Г — горелка; З — зеркала; Л — конденсорная линза; ФИ — фильтр интерференционный; ФЭ — фотоэлемент; У — усилитель; И — измерительный прибор

умножителями и фотоэлементами при использовании пламенного метода возбуждения спектра, который имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами эмиссионного спектрального анализа. Эти преимущества заключаются в том, что температура пламени ниже температуры дуги и искры и поэтому в пламени будут возбуждаться главным образом основные линии спектра, а линии, соответствующие более высокой энергии возбуждения атомов, имеют значительно меньшую интенсивность. Увеличение интенсивности спектральных линий при анализе растворов, содержащих несколько элементов, в пламенных спектрах наблюдается значительно реже, чем в дуговых и искровых спектрах, что в ряде случаев облегчает проведение анализа. Отказ от монохроматора и применение интерференционных светофильтров вместо обычных цветных стекол или пленочных светофильтров позволяют выделить сравнительно узкие спектральные области, при этом фотоэлемент в меньшей степени реагирует на усиление фона спектра, возбуждаемого пламенем. Кроме того, выделение узкой спектральной полосы в интерференционном светофильтре происходит со значительно меньшими потерями света.

Для пламеннофотометрического определения щелочей могут быть использованы пламенные фотометры любой конструкции. Обычно они состоят из систем подачи анализируемого раствора в пламя (компрессор, форсунка), оптической (вогнутое зеркало, конденсорная линза, интерференционный светофильтр, фотоэлементы) и электрической цепи (усилитель, измерительный прибор силы тока, включающий устройство для грубого и точного регулирования силы тока). Схематическое устройство пламенного фотометра показано на рис. 41.

В СССР для пламеннофотометрического определения щелочей выпускается установка ГП21А, предназначенная для пламеннофотометрического определения различных элементов в растворе, которые вводятся при помощи распылителя в ацетиленовоздушное пламя. Конструкция пламенного фотометра была разработана на основе работ Д. Н. Иванова [21, 22, 23], по данным которого применение ацетиленового пламени для возбуждения спектра щелочных металлов обеспечивает достаточное постоянство условий возбуждения и равномерность поступления исследуемого раствора в источник.

В установке ГП21А для измерения интенсивности излучения, выделенного при помощи соответствующего интерференционного светофильтра, применяется фотоэлемент и зеркальный гальванометр. Отличие от большинства заграничных приборов заключается в том, что установка снабжена двумя независимыми каналами для одновременного определения двух элементов при помощи двух зеркальных гальванометров. Использование прибора ГП21А обеспечивает возможность компенсации влияния одного или двух элементов, излучение которых проникает через светофильтр определяемого элемента.

Метод компенсации применяется в тех случаях, когда часть излучения мешающего элемента проникает через светофильтр искомого, но излучение искомого элемента не влияет на излучение мешающего.

Для компенсации используется компенсирующий фотоэлемент со светофильтром, пропускающим излучение мешающего элемента в другой области спектра, желательна в области максимального излучения этого элемента. Фотоэлемент искомого элемента и компенсирующий фотоэлемент подключаются к гальванометру в обратной полярности.

Д. Н. Иванов [22] показал, что применение интерференционных светофильтров и компенсация фототока, вызываемого полосой кальция в результате некоторой немонохроматичности светофильтров для натрия и калия, позволяет определять натрий в присутствии кальция [22, 24]. По его данным градуировочные графики для натрия и калия, построенные на растворах, не содержащих и содержащих кальций, полностью совпали. Использование этого приема при анализе почв оказалось возможным, как указывает Д. Н. Иванов, вследствие простоты спектра элементов почв в ацетиленовом пламени, состоящем из небольшого числа линий, различающихся между собой длиной волны. В НИИЦементе разработан и освоен пламеннофотоэлектрический метод отдельного определения содержания калия и натрия в цементном сырье и клинкере [41].

В нашей работе [34] описан способ определения щелочей в цементах в присутствии кальция на основе применения для возбуждения спектра пропаново-воздушного пламени, которое поз-

воляет получить отчетливый спектр щелочных металлов и практически не возбуждает спектра тяжелых металлов.

При определении щелочей в растворе, как правило, присутствуют одновременно кальций, алюминий, железо, магний, иногда марганец, содержание которых в пересчете на окислы будет находиться в следующих пределах:  $\text{CaO}$  64—67%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4—7%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2—4%;  $\text{MgO}$  1—3%;  $\text{SO}_3$  0,3—1%;  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  0—1%.

Во многих цементах имеются примеси титана, хрома и других элементов, в сумме иногда достигающие 0,5%.

Из рассмотрения характеристических линий спектра элементов, сопутствующих щелочам в цементе, следует, что на интенсивность линий щелочей, помимо кальция, могут оказывать влияние главным образом марганец, железо, литий (на показания натрия) и рубидий, цезий (на показания калия).

По мнению некоторых авторов [107], использовавших пламя для возбуждения спектра, определение щелочей в цементах в присутствии кальция при значительном его содержании вообще невозможно без его предварительного отделения.

Поэтому мы пришли к выводу о необходимости использовать для возбуждения спектра не ацетилен-воздух, а пропановоздушное пламя, которое позволяет получать отчетливый спектр щелочей и практически не возбуждает спектр тяжелых металлов. Таким образом, исключается влияние таких металлов как железо, алюминий, магний, марганец, титан и хром. Содержание рубидия и цезия настолько мало, что опасаться заметного увеличения интенсивности для линий калия практически не следует. Необходимо было избежать влияния кальция.

При разработке метода без выделения кальция или его компенсации мы исходили из следующих экспериментальных данных и соображений. Было установлено, что солянокислые растворы кальция с концентрацией до 1000 мг/л не влияют на интенсивность излучения калия. Это может быть объяснено значительной разницей в длине волн калия и кальция при достаточно хорошей монохроматичности примененного для калия интерференционного светофильтра.

Было также показано, что при совместном присутствии калия и натрия и отсутствии кальция интенсивность излучения каждого из элементов при содержании их в растворе до 1000 мг/л не изменяется. Интенсивность излучения натрия возрастала в присутствии кальция с увеличением его концентрации в растворе. При содержании кальция в растворе до 250 мг/л увеличение интенсивности излучения приводило к искажению результатов, не превышающему точность измерений. При концентрациях более 250 мг/л наблюдалось значительное увеличение интенсивности, способное привести к серьезным ошибкам при определении натрия особенно при содержании его в растворе до 50 мг/л. Присутствие калия в растворе не вызывало дополнительного увеличения интенсивности излучения.

В обычных портландцементях наблюдаются незначительные колебания в содержании окиси кальция. При переводе навесок цемента в раствор различные количества щелочей, содержащиеся в цементях, будут находиться в растворе с практически одинаковым количеством кальция. Поэтому при разработке метода достаточно было получить контрольные кривые зависимости интенсивности от концентраций натрия и калия в растворе, охватывающие возможное содержание их в цементях, принятое нами в пределах 0,1—1%. В присутствии Са, концентрация которого соответствовала выбранному среднему значению окиси кальция в цементях, равному 63%, была определена зависимость интенсивности излучения для области концентраций щелочей в растворе, характеризующей заводские цементы (рис. 42). Методика приготовления стандартных растворов, по которой были построены градуировочные кривые, должна заключаться в следующем [34].

Стандартный раствор хлористого кальция готовится путем растворения 112,5 г химически чистого углекислого кальция в 500 мл соляной кислоты удельного веса 1,18 при добавлении 300 мл дистиллированной воды. После завершения реакции раствор охлаждается и переносится в литровую мерную колбу, в которую добавляют дистиллированную воду до метки. Приготовленный раствор содержит 63 г окиси кальция в 1 л. Растворы хлористого натрия и калия готовятся в литровой мерной колбе из предварительно высушенных при 105—110°C в течение нескольких часов навесок хлористого натрия (1,8858 г) и хлористого калия (1,583 г). Растворы содержат в пересчете на окись калия и натрия 1 г/л каждой соли. Стандартные растворы составляются из раствора хлористого кальция и раствора, содержащего хлористый натрий и хлористый калий в соотношениях, приведенных в табл. 53.

Методика подготовки пробы цемента для фотометрирования заключается в следующем.

Навеску цемента в 1,000 г помещают в 150—250-миллиметровый химический стакан и заливают 25 мл дистиллированной воды при постоянном помешивании. Затем в стакан добавляют

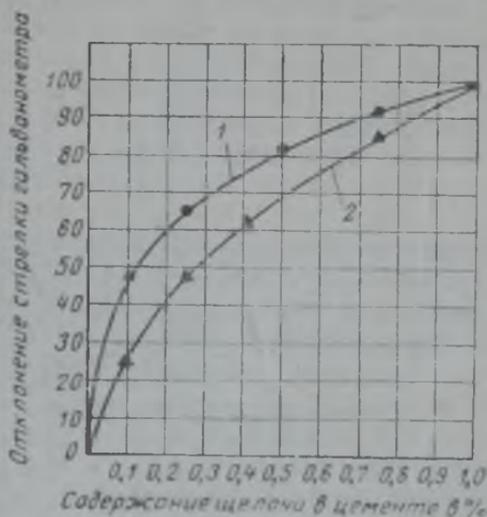


Рис. 42. Контрольные кривые для определения щелочей в цементях  
1 — содержание Na<sub>2</sub>O; 2 — содержание K<sub>2</sub>O

Состав стандартных растворов

№ раствора	Концентрация щелочей в растворе, соответствующая содержанию в цементе $\text{Na}_2\text{O}$ , в %	Состав стандартных растворов в мл		Окончательный объем раствора в мл
		$\text{CaCl}_2$	$\text{NaCl}$	
1	1	100	100	1 000
2	0,75	100	75	1 000
3	0,5	100	50	1 000
4	0,25	100	25	1 000
5	0,1	100	10	1 000

5 мл соляной кислоты удельного веса 1,18 и 20 мл дистиллированной воды. стакан помещают на водяную баню на 15 мин, после чего содержание стакана фильтруют на обычной воронке в 100-миллиметровую мерную колбу, куда после окончания фильтрования добавляют дистиллированную воду до метки. Приготовленный раствор заливают в стеклянный стаканчик (см. рис. 41) и сжатым воздухом при давлении 0,6 атм от компрессора в виде тумана подают в пропано-воздушное пламя горелки. Интенсивность характеристических линий, возбуждаемых в пламени элементов, измеряется после соответствующего интерференционного светофильтра фотоэлектрически с помощью фотоэлемента, усилителя и измерительного прибора. Разработанный метод позволяет отдельно определить щелочные окислы в цементах с точностью, не уступающей точности анализов по классическому методу.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОГО КРЕМНЕЗЕМА В ЗАПОЛНИТЕЛЯХ

Определение реакционноспособного кремнезема в породах необходимо производить уже на стадии геологических изысканий сырьевых баз минеральных заполнителей.

Следует подчеркнуть, что при подсчете запасов разведанного месторождения крайне важно учитывать все качественные показатели, нормируемые стандартами на заполнители, и в том числе весьма важный показатель — количественное содержание реакционноспособного кремнезема.

В отечественные ГОСТы на заполнители не включены методы их петрографического исследования. Однако при разведке сырьевых баз и, в частности, гравийных месторождений геологические экспедиции обычно осуществляют петрографическую разборку проб сырья, обращая внимание на вредные примеси, ко-

которые фиксируются главным образом стандартами на заполнители для гидротехнического бетона. Петрографические исследования следует производить с целью определения на представительных пробах вида пород, их физических и химических свойств. Ценность любого петрографического исследования зависит как от представительности пробы, так и от полноты геологических сведений о ней. Поэтому определение реакционноспособного кремнезема следует производить в процессе изучения материалов геологоразведочных работ, когда обеспечивается надежный отбор представительных проб. Не останавливаясь на вопросах отбора проб, которые являются обычно предметом специальных работ [13], следует отметить, что если для определения используется отдельная проба, должно быть указано место ее отбора, глубина взятия, краткое описание, вес пробы и другие подробные сведения. Как было замечено выше, определение реакционноспособных модификаций кремнезема следует производить в процессе петрографического исследования. При этом можно рекомендовать следующие количества фракций, которые должны быть исследованы каждая в отдельности:

40—20	мм . . . . .	4 000	г
20—10	" . . . . .	1 000	"
10—5	" . . . . .	200	"
5—2,5	" . . . . .	100	"
2,5—1,2	" . . . . .	50	"
1,2—0,6	" . . . . .	25	"
0,6—0,3	" . . . . .	25	"
0,3—0,15	" . . . . .	25	"
и меньше 0,15	" . . . . .	10	"

Исследование надо начинать с больших зерен, содержащихся во фракции, так как породы легче распознаются в больших обломках. Отдельные породы могут быть легко определены с помощью бинокулярной лупы. Количество зерен каждой фракции, которые должны быть рассмотрены, зависит от требуемой точности оценки компонентов, присутствующих в малых количествах. Однако можно полагать, что не меньше 300 зерен от каждой просеянной фракции должны быть рассмотрены и подсчитаны. Для точного определения малых количеств требуется изучение большего числа зерен. При петрографическом описании наряду с выявлением реакционноспособных модификаций и содержащих их пород следует также сообщить о форме частиц, характере поверхности, текстуре и структуре, упаковке зерен и т. д. В целом при оценке отдельных зерен должны быть определены принадлежность их к породе, физические свойства и возможная реакционная способность ее по отношению к щелочам. Тонкая фракция, проходящая через сито 0,15 мм, должна быть исследована в иммерсионных жидкостях с целью определения присутствия в ней веществ, способных взаимодействовать со щелочами цемента. В качестве примера такого петрографического

Петрографический анализ крупного заполнителя

Породы	Содержание фракции в % по весу						Описание типа пород	Оценка
	I		II		III			
	40—20 мм	20—10 мм	40—20 мм	20—10 мм	40—20 мм	20—10 мм		
Граниты	40,8	64,1	52,7	58,5	37	69,4	Слегка выветрелые, крупнозернистые	Безвредные
Выветрелые граниты	13,2	6,4	12,1	4,5	11,7	3,1	Крупнозернистые	.
Сильно выветрелые граниты	3	1,3	—	2,4	9,1	3	Крупнозернистые, трещиноватые, рыхлые	.
Песчаники с карбонатным цементом	21,2	13,7	23,6	16,5	23,0	13,7	Слегка выветрелые, крупные и мелкие зерна	.
Выветрелые песчаники	2,9	0,7	—	1,6	4,1	4,3	Крупно- и мелкозернистые	.
Сильно выветрелые песчаники	1,7	0,2	—	—	1,2	—	Крупно- и мелкозернистые, трещиноватые	.
Кварц	12,4	9,4	2,9	7,1	11,6	4,7	Твердый, гладкий	.
Риолиты	—	0,9	—	0,7	—	1,4	Слегка выветрелые; афанитовая, порфировая структура	Вредные
Риолитовые порфиры	1,6	1,6	8,7	1,7	—	—	Слегка выветрелые; тонкозернистая, афанитовая структура	Безвредные
Андезиты	—	—	—	1,8	—	—	Слегка выветрелые; афанитовая, порфировая структура	Вредные
Андезитовые порфиры	—	0,9	—	1,1	—	—	Слегка выветрелые, тонкозернистые; порфировая структура	Безвредные
Выветрелые андезитовые порфиры	—	—	—	1,3	—	—	Тонкозернистая порфировая структура	.
Сланцы кремнистые	3,2	0,8	—	2,8	—	0,4	Твердые, халцедоновые	Вредные
Конгломерат	—	—	—	—	2,3	—	Крупно- и тонкозернистый халцедоновый	.

исследования крупного и мелкого заполнителей приведем данные, помещенные в табл. 54, 55.

Т а б л и ц а 55

Петрографический анализ песка

Породы и минералы	Фракции песка; содержание в %				Оценка
	5— 2,5 мм	2,5— 1,2 мм	1,2— 0,5 мм	0,3— 0,15 мм	
Гранитные <sup>1</sup> породы . . . . .	10,3	21,6	22,6	—	Безвредные
Гнейсы . . . . .	9,8	6,3	12,2	—	"
Риолиты . . . . .	7,5	8,7	8,6	—	Вредные
Риолитовые туфы:					
без опала . . . . .	9,8	8,7	7	—	"
содержащие опал . . . . .	4,6	1,2	0,9	—	"
Авгитовые андезиты . . . . .	3,4	3,5	2,5	—	"
Очень измененные андезиты . . . . .	5,7	5,9	4,9	—	"
Оливиновый базальт . . . . .		2,8	0,9	—	Безвредные
Песчаники . . . . .	4	2	2,5	—	"
Известняки . . . . .	20,1	11,4	7,9	3,4	"
Халцедоновые известняки . . . . .	8	9,8	7,6	—	Вредные
Опалосодержащие известняки . . . . .	14,1	0,8	0,3	—	"
Халцедоновый сланец . . . . .	12,1	15,3	19,6	—	"
Опалосодержащий сланец . . . . .	0,6	2	2,5	—	"
Кварц . . . . .	—	—	—	64,5	Безвредный
Калиевые полевые шпаты . . . . .	—	—	—	9,2	"
Плагиоклазы . . . . .	—	—	—	4,5	"
Опал . . . . .	—	—	—	0,2	Вредный
Тяжелые минералы . . . . .	—	—	—	2,7	Безвредные
Неопределенные . . . . .	—	—	—	15,5	

<sup>1</sup> Включая отдельные индивидуальные зерна кварца и полевых шпатов.

При микроскопическом определении реакционноспособных модификаций кремнезема не следует забывать, что с изменением содержания воды в опале изменяются его плотность и показатель светопреломления. Показатель светопреломления у опала близок к 1,45 и редко превышает 1,46 или опускается ниже 1,40. Низкий показатель светопреломления является одним из диагностических признаков для его определения.

Определить халцедон и отличить его от кварца можно по показателю светопреломления, который у халцедона всегда мень-

ше 1,54, а у кварца всегда больше 1,54. Однако определение должно производиться с высокой степенью точности, так как халцедон имеет показатель светопреомления, близкий к 1,539. Кроме того, типичная волокнистая форма кристаллов халцедона и часто радиальное распределение позволяет отличить халцедон от кварца.

Тридимит может быть определен по показателю светопреомления, находящемуся в пределах 1,469—1,473. Стекло может быть также определено по показателю светопреомления. Кислые и средние вулканические стекла, которые содержат больше 55% кремнекислоты, имеют показатель светопреомления ниже 1,57. Основные вулканические стекла имеют показатель светопреомления более 1,57. В одной из работ было показано [84], что определение содержания кремнезема в природных стеклах может быть выполнено в среднем с точностью 3,4% по показателям светопреомления, определенным иммерсионным способом. Оптические и физические характеристики модификаций кремнезема приводятся в табл. 56 [17].

Таблица 56

Оптические и физические характеристики модификаций кремнезема

Модификация	Кристаллическая система	Внешние формы	Показатель светопреомления		Плотность
			$N_g$	$N_m$	
$\beta$ -кварц	Тригональная	Призмы	1,553	1,544	2,65
$\alpha$ -кварц	Гексагональная	Бипирамиды	1,540	1,539	2,60
$\gamma$ -тридимит	Ромбическая	Пластинки двойники	1,473	1,470 1,469*	2,27
$\beta$ -тридимит	Тригональная	—	1,470	—	—
$\alpha$ -тридимит	Гексагональная	—	—	—	—
$\beta$ -кристобалит	Триклиническая	Зерна двойники	1,487	1,487 1,484*	2,32
$\alpha$ -кристобалит	Кубическая	Октаэдры	1,466	—	2,21
Водный кремнезем	—	—	—	—	1,9
Опал	—	—	—	1,406— 1,460	2,3
Халцедон**	Не установлена	Кристаллы в виде волокон	1,540	1,532 1,530*	2,55 2,58
Стекло кварцевое	—	—	—	1,458	2,20

\* Значения  $N_p$ .

\*\*  $N_g - N_p = 0,010 - 0,008$ , удлинение отрицательное.

Обнаружение в породах реакционноспособных модификаций кремнезема не является достаточным для выводов о потенциальной реакционной способности заполнителей.

Как было показано в главе 5, целый ряд факторов определяет возможность развития процессов взаимодействия, приводящих к разрушению бетона; при определенных условиях присутствие пород, содержащих реакционноспособные модификации кремнезема, может и не вызвать его разрушения. Поэтому наряду с петрографическим определением необходимо изучить действительную реакционную способность породы.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ПО РАСШИРЕНИЮ БЕТОНА

Для оценки реакционной способности заполнителей следует рекомендовать непосредственное определение степени расширения во времени образцов раствора; последний должен быть



Рис. 43. Расширение балочек из раствора 1:2,  $B/C=0,5$ , превышающее 0,1% через 12 месяцев, сопровождается появлением трещин

изготовлен на цементах с разным исходным содержанием щелочей и заполнителях в виде песка, приготовленного дроблением исследуемых пород. Степень и скорость развития процессов взаимодействия, оцениваемые по величине расширения, превышающей через 6 месяцев твердения образцов во влажных условиях 0,05%, а через год — 0,1%, обычно свидетельствуют о деструктивных процессах, приводящих к разрушению (рис. 43).

В НИИЖБ АСИА СССР и ЦНИИС Минтранстроя были сконструированы формы, термостат с автоматическим регулирова-

нием и переносной прибор для измерения деформаций расширения бетона, характеризующих степень развития в нем коррозионных процессов. Для этих определений изготавливаются образцы-балочки размером  $2,54 \times 2,54 \times 25,4$  см\*. Съемные торцовые вкладыши формы несут упоры из нержавеющей стали, остающиеся в образцах и являющиеся опорными точками для измерения деформаций. Образцы после изготовления твердеют в термостатах над водой при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Регулирование температуры в термостатах может осуществляться по простой схеме с использованием электроконтактных термометров типа ЭКТ-100 и реле переменного тока типа РПТ. В термостаты образцы устанавливаются в вертикальном положении таким образом, чтобы вес образца не передавался на упор. Для этого образец устанавливают на поддон с отверстиями, в которые проходят упоры балочек. Первый замер производится через  $24 \pm 2$  ч после изготовления образцов, последующие — через 1; 3; 6 и 12 месяцев.

Относительная деформация расширения выражается в процентах и подсчитывается по формуле:

$$E = \frac{\Delta l_n \pm \alpha - \Delta l_1}{l_0} 100,$$

где  $E$  — относительная деформация расширения в %;

$\Delta l_1$  — результат отсчета, произведенного через  $24 \pm 2$  ч после изготовления образцов, в мм;

$\Delta l_n$  — результат отсчета, произведенного в последующие сроки, в мм;

$\pm \alpha$  — поправка на начало отсчета, определенная измерением металлического эталона (+ когда значение по эталону меньше первоначального, — когда значение по эталону больше первоначального);

$l_0$  — база измерения — расстояние между внутренними поверхностями упора в мм.

Линейное расширение подсчитывают как среднее арифметическое деформаций четырех образцов.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ ПО ХИМИЧЕСКОМУ МЕТОДУ

Несмотря на то, что метод определения реакционной способности заполнителя, основанный на определении деформаций расширения, дает удовлетворительные результаты, он обладает и одним недостатком, которого, кстати, не лишены и другие методы определения коррозионной стойкости — длительностью испыта-

\* Такой размер образцов был выбран для обеспечения возможности сравнивать результаты исследований вследствие стандартизации таких образцов в ряде зарубежных стран

ния. Поэтому исследователи стремились разработать более быстрый метод определения реакционной способности. Разрушение бетона вызывается действием водорастворимых щелочей. Поэтому реакционная способность заполнителей может быть определена на основе изучения поведения их в щелочном растворе.

В главе 6 были изложены результаты сравнительной растворимости пород и минералов в растворах щелочей разного вида, концентрации и температуры. Приведенные данные убедительно показали, что такие реакционноспособные модификации кремнезема, как опал или халцедон, обладают наибольшей растворимостью, однако не для всех пород может быть установлена связь между растворимостью и реакционной способностью. Так, например, по данным Миленса, Грина и Бентона [111] обсидиан терял 0,4% своего веса через 4 месяца нахождения в 5 н растворе NaOH, в то время как базальт, который не вызывает расширения и разрушения бетона, потерял 3,1% веса в тех же условиях. На аналогичные данные указывается в одной из работ [59]; реакционноспособный доломитизированный кремнистый известняк увеличил свой вес при погружении в 10%-ный раствор NaOH, а реакционноспособный филлит, вызвавший расширение бетона на гидроэлектростанции в Бак, имел незначительные потери.

Как мы указывали в гл. 6, степень протравления породы в щелочных растворах не может служить характеристикой ее реакционной способности.

Была сделана также попытка установить связь между реакционной способностью минералов и пород и изменением величины pH воды, в которой они находились. Однако это не привело к положительным результатам. Наиболее удовлетворительные результаты, легшие в основу химического метода определения реакционной способности, стандартизованного в США, были получены Миленцем, Грином и Бентоном. Им удалось показать, что реакционная способность породы зависит от ее способности «отдавать» в раствор щелочи кремнезем и поглощать из раствора ионы  $\text{OH}^-$ . Реакционная способность породы оценивается по величине отношения  $S_c/R_c$ , где  $S_c$  — количество  $\text{SiO}_2$ , определенное в растворе,  $R_c$  — уменьшение концентрации ионов  $\text{OH}^-$  или, соответственно, уменьшение концентрации NaOH в растворе, который в условиях опыта взаимодействует с породой или минералом. Если величина отношения  $S_c/R_c$  больше единицы, то можно считать, что порода или минерал обладают реакционной способностью в отношении щелочей цемента и могут вызвать, находясь в составе заполнителей, разрушение бетона. На рис. 44 показаны результаты химических испытаний нескольких десятков пород и минералов, которые в сопоставлении с данными по расширению позволили выделить область значений  $S_c/R_c$ , характеризующих заполнители как вызывающие и не вызывающие разрушение бетона. Совсем недавно Чейкин и Холстэд [69] сопоставили сходимость результатов при определении по-

тенциальной реакционной способности заполнителей по методу расширения и химическому методу по данным испытания 52 образцов заполнителей, главным образом песка и гравия. Эти испытания указали на удовлетворительную сходимость результатов, полученных по обоим методам, однако химический метод определения не во всех случаях позволил сделать правильные выводы.

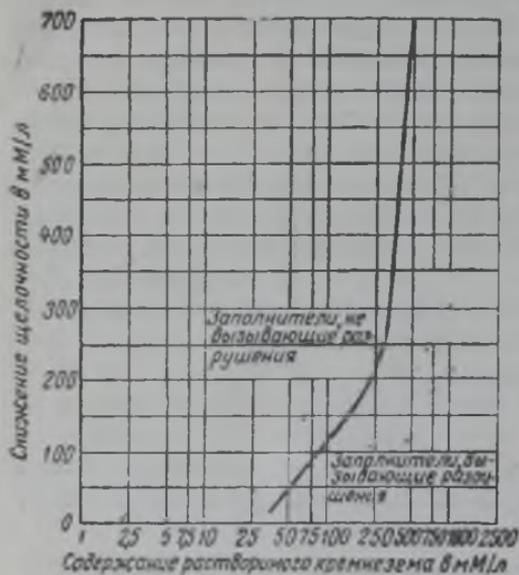


Рис. 44. Характеристика реакционной способности заполнителя

ности заполнителя может быть выполнено в условиях, аналогичных рекомендуемым американским Обществом испытания материалов, при сокращении времени взаимодействия с 24 до 4 ч и выборе в качестве критерия реакционной способности только величины растворимого кремнезема в 50 мМ/л.

При оценке потенциальной реакционной способности следует рекомендовать применение всех рассмотренных выше методов, так как использование только одного из них может привести к неправильным выводам о пригодности сырья.

В качестве примера рассмотрим оценку реакционной способности гравия девяти песчано-гравийных месторождений четвертичного возраста Московской, Ярославской, Владимирской и Калининской областей.

Первые четыре месторождения (табл. 57) являются флювиогляциальными, последующие пять — аллювиальными, они отличаются наиболее высоким содержанием кремния. Петрографическая дифференциация<sup>1</sup> проб рядового гравийного материала

<sup>1</sup> Выполнена петрографами И. В. Тунцовой и О. С. Борисовой.

Петрографический состав гравийных материалов

№ п/п	Месторождения	Содержание пород в %, по весу								
		кремни	ополки	песчаники	известняки	доломиты	метаморфические породы	кварциты	граниты	основные породы
1	Карашское . . .	8,6	Отдельные зерна	4,4	16,5	17,6	14,2	5,4	18,9	10,7
2	Парфеновское	7,2	—	23,7	50,8	—	0,5	—	17,8	—
3	Сычевское . . .	21,4	—	1,5	39,6	15,1	—	1,2	21,2	—
4	Мансуровское .	26,5	Отдельные зерна	2,7	33,9	14,3	5,2	0,4	14,9	—
5	Заднее Поле .	32,1	—	0,6	57,8	2,9	1,9	0,3	4,4	—
6	Балабановское .	40,3	Отдельные зерна	8,7	6,7	5,3	13,5	5,3	17,8	—
7	Ржевское . . . .	59,4	—	1,8	22,4	4,9	0,8	0,7	8,6	—
8	Дубровское . . .	73,9	—	3,4	2,2	16,8	1,1	0,9	0,2	—
9	Малаховское . .	68,6	Отдельные зерна	4,9	Отдельные зерна	—	3,9	2,9	15,1	—

девяти месторождений показала, что в песчано-гравийных отложениях значительную долю составляют кремни, известняки, доломиты и граниты; в небольшом количестве присутствуют роговики, кварциты, глинистые сланцы и фосфориты.

Шлифы пород всех основных типов, включая и известняки, которые легко могут подвергаться окремнению, были изучены под микроскопом Сальниковым Н. С. Петрографическое исследование показало следующее.

В известняках и доломитах в некоторых участках наблюдается или полное замещение карбонатных минералов зернами кварца или относительно равномерное распределение небольших кристаллов кварца среди карбонатов по всему окремнелому участку.

Песчаники представлены различными типами; наибольшее значение имеют песчаники-кварциты с кварцевым цементом, кварц-полевошпатовые и кварц-полевошпатовые с мусковитом. Последние два типа характеризуются глинистыми цементами соприкосновения и заполнения пор; встречается цемент, состоящий из тонкого и частично перекристаллизованного материала, в котором можно обнаружить зерна кварца и чешуйки серицита.

Для выяснения возможной реакционной способности, безусловно, наибольший интерес представляли кремнистые породы. В рассматриваемых месторождениях главной составной частью кремнистых пород является кремень, макроскопически представляющий светло-серую, серую или буроватую скрытокристаллическую породу. В шлифе было видно, что кремень сложен мельчайшими (0,03 мм и менее) сферолитами халцедона, зернами кварца и неясно индивидуализированным кристаллическим агрегатом. Встречаются мелкие зерна кальцита и гидроокислы железа; в виде отдельных мелких зерен в некоторых образцах присутствует опал. Обращает на себя внимание раскристаллизация, заключающаяся в том, что в некоторых участках кристаллы кварца и халцедона становятся более крупными, увеличиваясь в размере более чем в 10 раз, достигая 0,2—0,3 мм. Характерно, что почти во всех шлифах встречаются трещинки и миндалинки, выполненные ясно волокнистым халцедоном и зернами кварца размером до 0,4 мм. По минералогическому составу и количественному соотношению можно было выделить халцедоновые, кварц-халцедоновые, халцедон-кварцевые и кварцевые кремни. Граниты, кварциты и основные породы не являются реакционноспособными составляющими гравия, а в метаморфических не были обнаружены реакционноспособные модификации кремнезема.

Проведенный петрографический анализ различных типов горных пород, слагающих данные месторождения, позволил установить, что реакционноспособными составляющими во всех месторождениях могут являться фракции кремней, тождественные для разных месторождений по своему минералогическому составу — преимущественно халцедон-кварцевые и кварц-халцедоновые и, следовательно, содержащие значительное количество халцедона. Можно было также предположить, что различие в возможной интенсивности коррозионных процессов в бетоне при применении гравия разных месторождений при всех прочих равных условиях будет определяться различием в содержании кремней (см. табл. 57).

Однако, как это уже обсуждалось выше, по результатам петрографического исследования нельзя еще сделать окончательного вывода о реакционной способности сырья и его пригодности. Поэтому из навесок, измельченных до фракций 0,3—0,15 мм и отобранных квартованием из представительной пробы, были определены по химическому методу количество растворимого кремнезема и расширение (табл. 58).

Рассмотрение результатов показывает, что наблюдаемое некоторое увеличение величины растворимого кремнезема с увеличением содержания в пробе кремния не является закономерным. В то же время величина растворимого кремнезема для всех проб не достигает 50 мг/л. Это указывает на то, что реакционноспособные породы, выявленные при петрографическом ис-

## Реакционная способность гравийных материалов

Месторождения (см. табл. 57)	Растворимый кремнезем в $ММ/л$	Расширение в % при использовании цемента с $Na_2O$		
		0,53%	0,84%	1,1%
1	6,7	0,01	0,01	0,01
2	5,3	0,02	0,01	0,02
3	7,3	0,01	0,01	0,01
4	19,3	0,01	0,01	0,01
5	16,7	0,01	0,01	0,01
6	20,0	0,02	0,01	0,01
7	33,0	0,01	0,01	0,02
8	4,7	0,01	0,01	0,01
9	20,0	0,01	0,01	0,02

следовании, не должны привести к разрушению бетона. Величина линейного расширения, не превышающая через 6 месяцев 0,05%, подтверждает прогноз, полученный при оценке реакционной способности по химическому методу.

Эти исследования положили начало составлению петрографической карты для выявления районов распространения реакционноспособных пород. Следует рекомендовать определять реакционную способность материалов, предполагаемых к применению в качестве заполнителей бетона, уже на стадии геологоразведочных работ при обязательном использовании комплекса методов, так как каждый в отдельности метод дает сведения, недостаточные для правильной оценки качества заполнителей бетона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При производстве портландцемента по существующей технологии в его составе почти всегда будут содержаться щелочные соединения. Проведенные исследования показали, что основное количество окиси калия входит в фазу трехкальциевого алюмината. Окись натрия найдена почти во всех фазах клинкера. Серный ангидрид не связывает все щелочи в сульфаты даже при отношении  $R_2O : SO_3 = 1$ .

Скорость гидратации щелочесодержащих фаз и накопление щелочей в жидкой фазе определяется минералогическим составом клинкера. В ранние сроки твердения калиевая щелочь растворяется быстрее, чем натриевая. Интенсивный переход окиси калия в жидкую фазу наблюдается также при гидратации высокоалюминатных клинкеров.

Механизм взаимодействия щелочи с кремнеземом и его растворения заключается в замещении ионами щелочных металлов водорода гидроксильных групп, находящихся на поверхности кремнекислородных тетраэдров, в разрыве кремнекислородных связей. Скорость растворения кремнезема зависит от его структуры, определяемой ориентацией и взаимным расположением кремнекислородных тетраэдров. Наибольшая скорость наблюдается при растворении кремнезема, находящегося в опаловидном, криптокристаллическом и стекловидном состояниях.

Рентгеноструктурные и термографические исследования показали, что образующиеся твердые фазы являются низкоосновными гидросиликатами кальция серии CSH (I) (по Берналу), устойчиво существующими при концентрации щелочи более 20 г/л. Полученные экспериментальные данные не позволяют согласиться с существующим мнением об образовании в этих условиях четырехкомпонентного комплекса. Наряду с CSH (I), образуются гидросиликаты натрия и калия переменного состава, т. е. с разным отношением  $K_2O : SiO_2$ .

Взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособным кремнеземом заполнителя приводит в условиях высокой относительной влажности к возникновению деформаций расширения вследствие главным образом осмотических явлений, усиливаемых реакцией гидрата окиси кальция с растворенным кремнеземом. Образование гидросиликатов кальция у поверхности заполнителя повышает полупроницаемость цементного камня.

Скорость развития деформации расширения и, соответственно, коррозионных процессов зависит преимущественно от величины отношения количества щелочей в цементе к количеству реакционноспособного кремнезема в заполнителе.

Допускаемый предел содержания щелочей в цементе 0,6%, принятый в ряде технических условий как обеспечивающий безопасное применение реакционноспособных заполнителей, может быть рекомендован не во всех случаях. При содержании щелочей в цементе менее 0,6%, но неблагоприятной величине отношения  $R_2O : SiO_2$ , возникали значительные деформации расширения. В то же время при большом содержании реакционноспособного кремнезема в заполнителе, либо щелочей в цементе, когда величина отношения  $R_2O : SiO_2$  выходит из области опасных значений, деформация расширения намного меньше. Породы, содержащие реакционноспособные модификации кремнезема, встречаются в различных районах СССР. Дать прогноз об их географическом расположении на основе общих геологических данных пока не представляется возможным. Поэтому следует рекомендовать при изучении месторождений заполнителей для бетона определять их реакционную способность, применяя изложенные методы. При этом целесообразность применения заполнителей следует оценивать по содержанию в них растворимого кремнезема. При содержании растворимого кремнезема

более 50 мМ/л заполнитель следует рассматривать как потенциально способный к коррозионному взаимодействию со щелочами цемента.

Решать вопрос о возможности сочетания в бетоне реакционноспособных заполнителей, содержащих более 50 мМ/л растворимого кремнезема, с цементами, в которых количество щелочей составляет менее 0,6%, следует только после соответствующих испытаний измерения деформаций расширения бетона, которые не должны превышать 0,05% через 5 месяцев и 0,1% через 12 месяцев.

Целесообразно предусмотреть в ГОСТах и технических условиях на заполнители и бетоны определение содержания щелочей в цементе, растворимого кремнезема в мелком и крупном заполнителе и выявление коррозионного взаимодействия заполнителей с цементами по изложенным выше методам.

Одним из мероприятий, предупреждающих развитие деформаций расширения, является применение тонкодисперсного высокореакционного кремнезема в таком количестве, при котором после связывания гидрата окиси кальция создается избыток кремнезема, изменяющий величину отношения  $R_2O : SiO_2$ . Автоматическая обработка бетона также способствует уменьшению деформаций расширения при последующем твердении. Введение добавки гидролизованного этилдиоклорсилана в количестве 0,1% от веса цемента приводит к увеличению объема пор бетона и соответственно уменьшению деформации расширения.

Необходимо принять во внимание, что при выборе цемента и заполнителей для бетона, работающего в агрессивных сульфатных средах, нельзя ограничиться требованиями только к сульфатостойкости цемента; присутствие в заполнителях реакционноспособного кремнезема может привести к разрушению бетона (так как обменная реакция сульфатной среды и гидрата окиси кальция бетона вызовет накопление щелочей в бетоне) и появлению деформаций расширения с возможным последующим разрушением.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. Азелницкая Р. Д. «Цемент», 1953, № 3.
2. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, 1959.
3. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд. АН СССР, 1961.
4. Бернал Дж. Статья в сборнике «Третий международный Конгресс по химии цемента». Госстройиздат, 1958.
5. Блэнкс Р. и Кеннеди Г. Технология цемента и бетона. Промстройиздат, 1957.
6. Богданова И. В., Массильян Т. К. Гипроцемент. Научные сообщения. Госстройиздат, 1958.
7. Брунич И. С. «Электрическая и тепловозная тяга», 1957, № 9.
8. Бутт Ю. М., Мышляева В. В., Осокина Т. А. «Цемент», 1957, № 5.
9. Бутт Ю. М., Мышляева В. В., Осокина Т. А. «Строительная промышленность», 1958, № 4.
10. Бутт Ю. М., Мышляева В. В., Осокина Т. А. Научные сообщения НИИЦементов № 6 (337). Госстройиздат, 1959.
11. Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. Госстройиздат, 1961.
12. Вернадский В. М. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат, 1934.
13. Викторов А. М. Выбор минеральных заполнителей гидротехнического бетона. Госстройиздат, 1952.
14. Гиллебранд В., Химия силикатов. Научн. химико-техн. изд., 1929.
15. Григорович М. Б. «Разведка и охрана недр», 1960, № 11.
16. Ершов И. М., Иванова В. И. Всесоюзный научно-исслед. ин-т железнодорожн. транспорта, сообщение 15. 1959.
17. Евстропьев К. С., Торопов Н. А. Химия кремния и физическая химия силикатов. Промстройиздат, 1950.
18. Жданов С. П., Киселев А. В. Ж. Ф. Х., 31 (10), 2213, 1957.
19. Жданов С. П. ДАН, 123(4), 716, 1959.
20. Заварицкий А. Н. Введение в петрографию осадочных горных пород. Госуд. научно-техн. изд-во, 1932.
21. Иванов Д. Н. «Почвоведение», 1949, № 7.
22. Иванов Д. Н. «Почвоведение», 1953, № 1.
23. Иванов Д. Н. Журнал аналитической химии, 1954, № 6.
24. Иванов Д. Н., Каплан Б. Я. «Заводская лаборатория», 1956, № 5.
25. Инслей Х. Статья в сборнике «Третий Международный конгресс по химии цемента». Госстройиздат, 1958.
26. Калоусек Г., Статья в сборнике «Третий Международный конгресс по химии цемента». Госстройиздат, 1958.
27. Колонова К. Г., Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1962.
28. Красильников К. Г. Труды совещания по химии цемента. Промстройиздат, 1956.
29. Красновский О. В. Методы ускоренного анализа. Информ. сообщение МПСМ СССР. Промстройиздат, 1955.

30. Красновский О. В. Методы химического анализа технологических стекол. Информ. сообщение МПСМ СССР. Промстройиздат, 1956.
31. Макашев С. Д. Труды Гипроцемента, вып. II, 1940.
32. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолотехиздат, 1957.
33. Москвин В. М. Коррозия бетона. Госстройиздат, 1952.
34. Москвин В. И., Рояк Г. С. «Строительные материалы», 1958, № 1.
35. Москвин В. М., Рояк Г. С. Известия Академии стронт. и архит. СССР, 1961, № 4.
36. Ньюкэрк Т. Ф. Статья в сборнике «Третий Международный конгресс по химии цемента» (пер. с англ.). Госстройиздат, 1958.
37. Пономарев И. Ф., Азелицкая Р. Д. «Бетон и железобетон», 1961, № 8.
38. Рояк С. М., Макашев С. Д., Мышляева В. В. НИИЦемент, Информ. сообщения, 1950, № 5.
39. Рояк С. М., Научные сообщения, НИИЦемент, № 1(33), 1958.
40. Рояк С. М., Нагерова Э. И., Корниенко Г. Г. Научн. сообщения НИИЦемент, № 2 (33), Госстройиздат, 1958.
41. Рояк С. М. Кельцева З. А. Современные методы исследования силикатов и строительных материалов. Сб. ст. Госстройиздат, 1960.
42. Рояк Г. С. «Цемент», 1958, № 5.
43. Рояк Г. С. «Бетон и железобетон», 1959, № 7.
44. Тило Э., Функ Г. и Вихман Е. М. Физическая химия силикатов. Сб. ст. под ред. Торопова Н. А. Изд. Ин. лит., 1956.
45. Торопов Н. А., Борисенко А. И. «Цемент», 1950, № 5.
46. Торопов Н. А., Булак Л. Н. Курс минералогии и петрографии. Промстройиздат, 1950.
47. Швецов М. С. Петрография осадочных пород. Госгеолтехиздат, 1958.
48. Шейкин А. Е. Труды МИИТ, вып. 69. Трансжелдориздат, 1946.
49. Шестоперов С. В. Долговечность бетона. Автотрансиздат, 1960.
50. Юнг В. Н., Бутт Ю. М., Мышлякова В. В. «Цемент», № 6, 1951.
51. Alégre R. Revue des matériaux, 1958, № 509.
52. Anderegg F. O., Peffer H. C., Judy P. R. and Huber L. Bull. № 33, Engineer. Exper. station Purdue Univ. sept, 1928
53. Alderman A. R., Gaskin A. I. and Vivian H. E. Journ., Council for scientific and industr. research, v. 18, 1945, № 4
54. Alexander G. B., Heston W. M. and Jler R. K. J. Phus. chem. 58, 453 (1954).
55. Babatschev G. N., Radeva K. K., Silikattechnik, 1961, № 1.
56. Baker G. L., Jue L. R., Wills I. H., J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 5369.
57. Bennet, Vivian H. Austr., Journ. of the Appl. Sci, v. 6, 1955, № 1.
58. Balthis J. H. US, patent 2614995 (1952).
59. Bean L., Tregoning J. J. ACI Journ., sept. proc. v. 1944.
60. Bessey G. E. National Bulding Studies. Spec. Report, 1948, № 3. London.
61. Blanks R. F. Discussion of Ref. 1, ASCE. Proc., 1941, 67, 904.
62. Blanks R. F. Eng. News-Record. 1941, 126, 46—9.
63. Blanks R. F. and Meissner H. S. ACI Journ., vol. 17, № 5, april, 1946; ASCE. Proc. 1945, 71, 3—18.
64. Brown, ACI Journ., 1948, 19.
65. Brisbane S., Segnit T., Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, № 5.
66. Brownmiller L. T. and Bogue R. H. Journ. of the Res.. of the Nat. Bur. of Stau., vol. 8, 1932, p. 289, Rp. 414.
67. Brownmiller L. T., Am. J. Sci. 1935, 26.
68. Burglen L., Lanquet P. Revue des matériaux. November, 1959, N 530.

69. Chaiken B., Holstead W. I., *Public Roads*, vol. 30. N 8, June, 1959.
70. Carlson R. W. *ACIJ*, 1944, 15 (Proc 40).
71. Carlson R. W. *Proceedings, Am. Soc. civil Engrs.*, 1941. Febr.
72. McConnell D., Mielenz R. G., Holland W. Y., Green K. T. *ACI Journ.*, oct, 1947, Proc., v. 44.
73. McConnell D., *Petrographic Laboratory Report N pel.* — 70, Bureau of Reclam., Denver, Colorado, May, 1945.
74. Coombs H. A., *Am. J. Sci.*, 1942, 240.
75. McCoy, Caldwell A. G., *ACI Journ.*, May, 1951, Proc v. 47.
76. McCulloch L., *J. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2453.
77. Cox H. P., Coleman R. B., White L. W. *Pit and Quarry*, v. 43, 1950, № 5.
78. Dahl L. A. *Journ. of Physikal and coll. chemistry*, v. 52, 1948.
79. Eubank W. R., Bogue R. H. *J. of R. of the Nat. Bur. of Stand.*, 1948, v. 40, RP 1867.
80. Eubank W. R. *J. of the Nat. Bur. of Stand.*, 1950, v. 44, RP 2069.
81. Gardner L. U., *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pubs.* № 929 7 (1938).
82. Gaskin A. I., *ACIJ*, 1950, v. 21, N 8.
83. Gaskin A., Jones A. I., Vivian H. E., *Austral. J. of the Appl. Sci.* 1955, v. 6, N 1.
84. George W. O. *Journal of Geology*, vol. XXXII. July — august, 1924
85. Gilliland J. L., Bartley T. R. *ACI Journ.* October, 1950.
86. Green K. T. *Journ. of Research of the Nat. Bur. of St.*, v. 32, 1944, RP 1570.
87. Green K. T., Bogue R. H. *J. of Res. NBS*, v. 36, 1946, RP 1699
88. Hansen W. C., *ACIJ*, v. 15, 1944, № 3.
89. Hansen W. C., *ACIJ*, v. 31, 1960, № 9.
90. Huggem L., *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1957, № 3.
91. Harman R. W., *Journ. Phys. Chem.* 1926, 30, 360—368.
92. Hester J. A., Smith O. F. *Alabama State Higway Departament.*
93. Insley H., McMurdie H. F. *Journ Res of the Nat. Bur. of Stand.* 1938, 20.
94. Jackson F. H. *Public Roads*. 1945, 24(4), 98—111.
95. Jander G., Heukeshoven W. *Z. anorg. u allgem. Chem.* 201, 301, 1931.
96. Jessing J., Aice Kjaer, Larsen G., Truds E. Rilem, *Durability of Concrete*, Praha, 1961.
97. Kalousek G. L., Jumper C. H., Tregoning J. J. *Journ. of Res.*, NBS, 30, 215, 1943, RP 1530.
98. Kalousek G. L. *Journ. of Res. NBS*, v. 32, June, 1944.
99. Kammer H. A., Carlson R. W. *JACI*, June, 1941.
100. Kelly T. M., Schuman L., Hornibrook B. *ACI Jour.* 1948, № 1
101. Klemm W. *FIAT Review of German Science, 1939—1946, Part I. Inorganic Chemistry*, Washington (1948).
102. Kennedy G. C. *Econ. Geol.*, 45, 1950, 629—653.
103. Köhl H. *Zement — Chemie*, band II, VT, Berlin, 1956.
104. Lach V., *Stavivo (чешск.)*, 1955, № 9.
105. Lea F. M., Desch C. H. *The Chemistry of cement and concrete*, 1935
106. Lehman W., Plassman E. *Zement — Kalk — Gips.* 1957, № 3
107. Lehman H. *Tonindustrie — Zeit. und Keram. Rund.* 1952.
108. Lenher V. and Merrill H. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 2630—2639 (1917).
109. Lerch W. and Ford C. L. *ACI Journ.* Apr., 1948, proc. v. 44.
110. Meissner, Harman S. *ACI Journ.*, apr., 1941, proc v. 37.
111. Mielenz R. C., Benton, Green K. T. *Journ. of the Am. Concr. Inst.*, 1947, v. 19, № 3.
112. Newkirk T. F., *Journ. of Res NBS*, 1951, 47.

113. Parsons W. H. and Insley. ACI Journ. Jan, 1944, proc., v. 41.
114. Pike R. G., Hubbard D., Insley H. ACI Journ., 1955, v. 27, № 1.
115. Powers T. C. and Steinour H. H. ACIJ, 1955, v. 26, N 8, 1955, № 4.
116. Progress Report N Ce 40, Bureau of Reclam, Denver, Colorado, July, 1942.
117. Pike R. G., Hubbard D., Newman E. S. Highway Res. Board Bull., 1960, № 275.
118. Runner D. G., Public Roads, v. 24. 1944, p. 47.
119. Schläpfer, Bukowski. Ber. d. eig. Materialprüfungsanstalt. Zürich, 1933, N 63; 1937, № 109.
120. Scholer C. H., Proc. Am. Soc. Test. Mat., v. 49, 1949.
121. Scheel L. D., Fleischer E., Klemperer F. W. Ind. Hyg. and Occynational Med., 8, 1953, 564.
122. Stanton T. E., Engineering News-Record, Feb. 1, 1940.
123. Stanton T. E., Porter O. J., Meder L. C., Nicol A. ACI J., 1942, 13 (Proc. 38), 209—36.
124. Stanton T. E. Trans. Am. Soc. Civ. Eng. 107, 54, 1942.
125. Stanton T. E. Proc. of the Amer. Soc of Civil Eng., v. 66, 1940.
126. Stanton T. E. Proc. Am. Soc. Test. Mat., v. 43, 1943.
127. Swenson E. G. ASTM Bulletin. December, 1957, № 226.
128. Swenson E. G., Gillott I. E., Bulletin, 275, Highway Reslarch Board.
129. Suzukava Y. Zement-Kalk-Gips, 1956, № 8.
130. Taylor W. C., Res. Nat. Bur. Stand., 1938, 21.
131. Taylor W. C. Res. Nat. Bur. Stand., 1941, 27, Rp 1421.
132. Taylor W. C., Res. Nat. Bur. Stand., 1942, 29.
133. Taylor W. C., Portland Cement Association Fellowchip report. January 20, 1944.
134. Taylor W. C., Journal of the cemical Society, 1950.
135. Tremper B., ACI J., 1945, 12 (Proc. 37), 673.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава 1. Щелочи в цементе . . . . .	6
Глава 2. Кремнезем в заполнителях . . . . .	29
Глава 3. Случаи разрушения бетона в сооружениях . . . . .	38
Глава 4. Продукты взаимодействия щелочей цемента с кремнеземом заполнителей . . . . .	56
Глава 5. Изучение явлений расширения бетона . . . . .	73
Глава 6. Физико-химические исследования процессов взаимодействия щелочей цемента с кремнеземом заполнителей . . . . .	96
Глава 7. Способы предупреждения коррозии . . . . .	129
Глава 8. Определение реакционной способности заполнителей бетона	140
Заключение . . . . .	157
Литература . . . . .	160

Владимир Михайлович Москвин  
ГЕНРИХ СОЛОМОНОВИЧ РОЯК  
КОРРОЗИЯ БЕТОНА  
ПРИ ДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧЕЙ ЦЕМЕНТА  
НА КРЕМНЕЗЕМ ЗАПОЛНИТЕЛЯ

\* \* \*

*Гостройиздат*  
Москва, Третьяковский проезд, д. 1

\* \* \*

Редактор издательства И. Л. Глезарова  
Оформление художника Б. А. Школьника  
Технический редактор А. А. Михеева  
Корректор Л. С. Рожкова

Сдано в набор 13 IX-1962 г. Подписано к печати 20 XI-1962 г.  
Т-12292 Бумага 60×90<sup>1</sup>/<sub>32</sub>—5,12 бум. л.—10,25 печ. л. (10,4уч.-изд. л.).  
Тираж 3200 экз. Изд. № VI-6377. Зак. № 2042. Цена 52 к.

Типография № 1 Государственного издательства литературы  
по строительству, архитектуре и строительным материалам,  
г. Владимир

## О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
9	16 снизу	существования области	существования в области
17	11 сверху	этому	по этому
28	17 сверху	гидратации растворе- ния	гидратации и раство- рения
52	19 сверху	кремния	кремния
65	Подпись под рис. 12	Ca(OH) <sub>2</sub> силикагелем	Ca(OH) <sub>2</sub> с силикагелем
77	18 снизу	миклоклин	микроклин
101	22 сверху	хальцедоном	халцедоном
102	10 снизу (голов- ка табл. 42)	Растворимость CaO в %	Растворимость CaO в г/л
161	7 сверху	Москвин В. И.	Москвин В. М.