

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 624.01/.04

А. А. ВАСИЛЬЕВ, кандидат технических наук, Д. Н. ШЕВЧЕНКО, кандидат технических наук, М. Г. ОСМОЛОВСКАЯ, инженер, В. П. КУЦ, инженер, Е. О. АДАРЧЕНКО, студентка гр. ПС-52, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ БЕТОНА ПОСЛЕ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ С УЧЕТОМ СТЕПЕНИ ГИДРАТАЦИИ ЦЕМЕНТА

Выполнено исследование карбонизации образцов бетона с различными водоцементными отношениями (В/Ц) сразу же после их изготовления с применением тепловлажностной обработки (ТВО). Получены экспериментальные зависимости распределения карбонатной составляющей (КС) по сечению бетона. Для каждого значения В/Ц рассчитаны степени карбонизации (СК) с использованием предельной величины карбонизации (ПВК) и построены экспериментальные зависимости изменения по сечению бетона КС и СК. Исследованы изменения степени гидратации цемента (α) по сечению образцов с различными В/Ц сразу после ТВО. Доказано, что α не является величиной постоянной, ее изменение по сечению описывается двумя кусочно-заданными функциями. Приведены экспериментальные зависимости изменения по сечению бетона показателя α . Показано, что при определении степени гидратации цемента необходимо учитывать ее изменение по сечению в зависимости от В/Ц. Исследовано изменение показателя СК по сечению бетона с учетом степени гидратации цемента. Оценена кинетика изменения карбонизации в зависимости от степени гидратации цемента.

Введение. Карбонизация является самым распространенным видом коррозии бетона. При карбонизации изменяется содержание карбонатной составляющей, по мере увеличения которой происходят структурные изменения цементного камня, вызывающие деградацию бетона, приводя к снижению его защитных свойств по отношению к арматуре. Развиваясь во времени, она способствует возникновению коррозии арматуры, приводя в итоге к потере конструкцией несущей способности и возникновению аварийной ситуации. Таким образом, карбонизация напрямую определяет долговечность железобетонных конструкций (ЖБК), эксплуатирующихся в воздушных средах. Карбонизацию ученые во всем мире исследуют в основном на отвержденных (в условиях нормального твердения) образцах бетона. Причем при оценке карбонизации

бетона принимается, что она развивается линейно вглубь бетона, жестко деля его на карбонизированный и «здоровый». Карбонизация рассматривается как конечный процесс и во времени, и по сечению бетона [1, 2].

Поскольку подавляющее большинство ЖБК изготавливают в заводских условиях с использованием ТВО, представляет значительный интерес исследование карбонизации бетона сразу после ТВО с учетом степени гидратации цемента.

Основная часть. Для определения начальных параметров карбонизации исследовали кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм, выполненные из бетонов по составу на колонны с В/Ц = 0,25...0,4 ориентировочных классов по прочности $C^{12}/_{15} - C^{30}/_{37}$ (таблица 1).

Таблица 1 – Составы бетона для различных В/Ц

В/Ц	Ориентировочный класс бетона по прочности на сжатие	Состав смеси, кг/м ³				
		Ц	П	Щ	В	С-3, К=10 %
0,25	$C^{30}/_{37}$	540	570	1270	135	37,8
0,3	$C^{25}/_{30}$	420	620	1270	135	29,4
0,35	$C^{20}/_{25}$	365	650	1270	135	25,6
0,4	$C^{12}/_{15}$	255	720	1270	115	17,9

Было изготовлено по три образца каждого В/Ц. Образцы были подвержены тепловлажностной обработке в заводских условиях по стандартному режиму: подъем температуры до 70 °С – 2 часа, выдержка – 6 часов, остывание – 1,5 часа, что позволило их максимально приблизить к реальным конструкциям. По сечению каждого образца отбирали высверливанием пробы цементно-песчаной фракции массой $3 \pm 0,1$ г до глубины 50 мм. Показатель КС рассчитывали по методике [3]. Результаты определения показателя начальной карбонизации ($КС_0$) представлены на рисунке 1. Полученные зависимости показывают, что распределение карбонизации бетона по сечению подчиняется сложной экспоненциальной зависимости. Ее развитие для различных В/Ц носит схожий характер. Однако в бетонах с более высоким В/Ц она по абсолютным значениям КС ниже, но скорость дегра-

затель КС рассчитывали по методике [3]. Результаты определения показателя начальной карбонизации ($КС_0$) представлены на рисунке 1. Полученные зависимости показывают, что распределение карбонизации бетона по сечению подчиняется сложной экспоненциальной зависимости. Ее развитие для различных В/Ц носит схожий характер. Однако в бетонах с более высоким В/Ц она по абсолютным значениям КС ниже, но скорость дегра-

дации бетона в них выше. Развитие карбонизации по сечению оценивали с учетом полученной ранее модели развития карбонатной составляющей по сечению бетона [4], описываемой пятипараметрическим уравнением вида

$$КС(l) = \beta_0 + \beta_1 e^{-\left(\frac{l-\beta_2}{\beta_3}\right)^{\beta_4}}, \quad (1)$$

где $\beta_0 - \beta_4$ – параметры, определяемые методом наименьших квадратов; l – толщина защитного слоя бетона, мм.

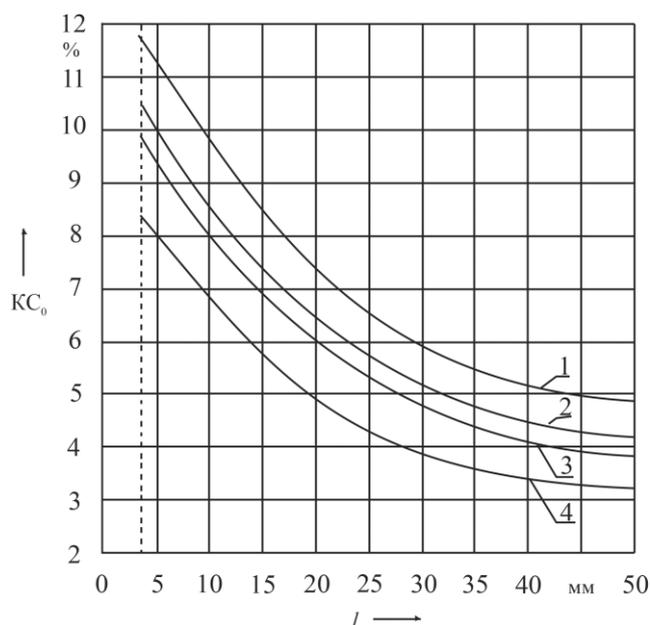


Рисунок 1 – Изменение показателя КС по сечению бетона сразу после ТВО:

1–4 – средние значения из трех образцов соответственно для В/Ц = 0,25; В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

Для приведенных зависимостей получены следующие выражения:

$$\text{В/Ц} = 0,25 \quad КС(l) = 2,51 + 12,34 e^{-\left(\frac{l}{23}\right)^{0,7}}; \quad (2)$$

$$\text{В/Ц} = 0,3 \quad КС(l) = 2,12 + 10,99 e^{-\left(\frac{l}{23}\right)^{0,7}}; \quad (3)$$

$$\text{В/Ц} = 0,35 \quad КС(l) = 1,73 + 10,7 e^{-\left(\frac{l}{23}\right)^{0,7}}; \quad (4)$$

$$\text{В/Ц} = 0,4 \quad КС(l) = 1,38 + 9,21 e^{-\left(\frac{l}{23}\right)^{0,7}}. \quad (5)$$

Приведенные зависимости позволяют оценить количество образовавшегося карбоната кальция по сечению бетона сразу после ТВО. Однако они не дают возможность определять степень карбонизации (СК) бетона сразу после изготовления конструкции. Степень карбонизации показывает процент гидроксида кальция и гидратированных клинкерных материалов, перешедших в карбонаты на разной глубине бетона. Значение СК можно определить, используя предельную величину карбонизации (ПВК). Под ПВК следует понимать содер-

жание карбонатов в бетоне в массовых процентах при условии, что весь СаО цемента перейдет в СаСО₃. Значения ПВК рассчитывали по известным массам каждого компонента, входящего в состав бетонной смеси по следующей методике:

1) определяли массу СаО ($m_{СаО}$) в цементе для приготовления 1 м³ бетона:

$$m_{СаО} = m_{ц} \cdot 0,6, \quad (6)$$

где $m_{ц}$ – масса цемента, используемая для приготовления 1 м³ бетона;

2) рассчитывали массу СаСО₃ (m) при карбонизации $m_{СаО}$ в 1 м³ бетона из пропорции

$$M_{СаО} - M_{СаСО₃},$$

$$m_{СаО} - m_{СаСО₃},$$

$$m_{СаСО₃} = \frac{m_{СаО} \cdot M_{СаСО₃}}{M_{СаО}}, \quad (7)$$

где $M_{СаО}$ – молекулярная масса СаО (56 г/моль, или 56 кг); $M_{СаСО₃}$ – молекулярная масса СаСО₃ (100 г/моль, или 100 кг); $m_{СаО}$ – масса СаО в 1 м³ бетона;

3) определяли массу цементно-песчаной фракции $m_{цп}$, кг, в 1 м³ бетона с учетом привеса за счет полного превращения СаО в СаСО₃:

$$m_{цп} = 1,15Ц + П + (m_{СаСО₃} - m_{СаО}), \quad (8)$$

где Ц и П – массы, соответственно цемента и песка, кг, в 1 м³ бетона;

4) вычисляли значение ПВК, %, из пропорции

$$m_{цп} - 100\%,$$

$$m_{СаСО₃} - \text{ПВК},$$

$$\text{ПВК} = \frac{m_{СаСО₃} \cdot 100}{m_{цп}}. \quad (9)$$

Полученные по представленной методике значения ПВК для различных В/Ц представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения ПВК для различных В/Ц

В/Ц	Ориентировочный класс бетона по прочности на сжатие	ПВК, %
0,4	C ¹² / ₁₅	23,9
0,35	C ¹⁸ / _{22,5}	31,5
0,3	C ²⁵ / ₃₀	34,6
0,25	C ³⁰ / ₃₇	39,5

По полученным значениям ПВК степень карбонизации получали из пропорции

$$\% \text{ ПВК} - 100\% \text{ СК},$$

$$\% \text{ КС} - X\% \text{ СК},$$

$$X\% \text{ СК} = \frac{\% \text{ КС} \cdot 100}{\% \text{ ПВК}}. \quad (10)$$

Полученные зависимости степени карбонизации бетона ($СК_0$) сразу после ТВО представлены на рисунке 2. Они показывают, что уже после изготовления бетона по стандартному режиму степень карбонизации в зоне расположения арматуры (5–20 мм) достигает 20–35 %. Они позволяют оценить степень карбонизации по сечению бетона сразу после ТВО, но необходимо обратить внимание, что в реакцию карбонизации вступает только часть цемента, поскольку при его гидратации, особенно сразу после затворения, остается значительное количество не прореагировавших зерен цемента в качестве уже не заполнителя, а микронаполнителя.

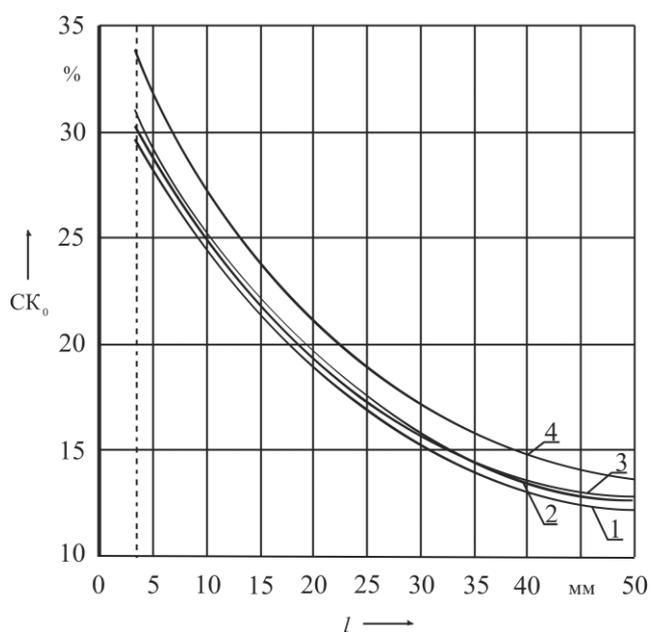


Рисунок 2 – Изменение показателя СК по сечению бетона сразу после ТВО

1 – 4 – средние значения из трех образцов соответственно для В/Ц = 0,25; В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

Степень гидратации цемента (α) обычно определяется для возраста 28 суток. Согласно модели профессора В. В. Бабицкого скорость изменения гидратации цемента (ее относительная величина в % в долях от значения в возрасте 28 суток) может быть описана следующим образом;

$$\alpha_{\text{отн}} = \frac{1 - \frac{C_3 S}{100} e^{-\beta_1 \tau K_\Phi} - \left(1 - \frac{C_3 S}{100}\right) e^{-\beta_2 \tau K_\Phi}}{1 - \frac{C_3 S}{100} e^{-\beta_1 \cdot 28 K_\Phi} - \left(1 - \frac{C_3 S}{100}\right) e^{-\beta_2 \cdot 28 K_\Phi}}. \quad (11)$$

В выражении (11) величина K_Φ представляет собой произведение коэффициентов, учитывающих влияние разнообразных факторов на скорость гидратации цемента:

$$K_\Phi = k_i k_\tau k_R k_S k_{SO_3} k_{В/Ц} k_{Дп} k_{Ду} k_{Дт}. \quad (12)$$

Таким образом, в соответствии с выражениями (11) и (12) величина $\alpha_{\text{отн}}$ определяется временем

(τ), температурой (коэффициент k_τ) и влажностными условиями (коэффициент k_Φ) твердения цементного камня (бетона), видом (коэффициент β_1), активностью (k_R), тонкостью помола (k_S) и минералогическим составом цемента [содержание C_3S , C_3A учитывается коэффициентом (β_2), гипса – k_{SO_3}], начальным водосодержанием цементного теста ($k_{В/Ц}$), видом и количеством пластифицирующих добавок ($k_{Дп}$), добавок ускорителей твердения ($k_{Ду}$), а также тонкомолотых минеральных добавок ($k_{Дт}$).

Необходимо отметить, что независимо от способов определения исследователями величина α_0 принимается постоянной в любой точке сечения бетона. Поэтому особый интерес представляет исследование начальной величины α_0 (сразу после ТВО) по сечению бетона и оценка степени карбонизации бетона с учетом величины α_0 .

Для определения α_0 исследовали кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм, изготовленные из цемента марки ПЦ 500 активностью 339 кг/см^2 , нормальной плотностью $27,0 \%$ с В/Ц = $0,25 \dots 0,4$. Для каждого значения В/Ц испытывали по три кубика.

Степень гидратации цемента определяли по содержанию гидратной воды:

$$\alpha = \frac{n}{W}, \quad (13)$$

где W – количество, г, неиспаряющейся воды, присоединяемой 1 г цемента при его полной гидратации в условиях заданной температуры; n – количество, г/г, неиспаряющейся воды при $105 \text{ }^\circ\text{C}$ и присоединенной 1 г исходного цемента к тому или иному сроку твердения,

$$n = \frac{b - b_0}{b_0}, \quad (14)$$

где b – масса навески затвердевшего цемента, высушенного при $105 \text{ }^\circ\text{C}$, г; b_0 – то же, после прокаливания при $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты исследований α_0 по сечению образования цементного камня представлены на рисунке 3. Они показывают, что сразу после ТВО величина α_0 по сечению образцов непостоянна и подчиняется сложной зависимости. Для различных В/Ц зависимости носят схожий характер (α_0 максимальна на поверхности, затем – резкое снижение до глубины 5 мм, на глубине 10–15 мм – подъем и уже постоянное плавное снижение).

Несмотря на различие в В/Ц, модели развития степени гидратации по сечению образцов иден-

тичны. Полученные данные можно рассматривать следующим образом: в начальный период твердения смеси вяжущего с водой идет образование гидратов с той скоростью, которая зависит от свойств самого вяжущего, водовяжущего отношения и температурно-влажностных условий. Эти показатели приблизительно постоянны. Предлагаемая модель учитывает некоторые известные свойства гидратации, а именно: скорость гидратации на ранней стадии не ограничивается скоростью химической реакции.

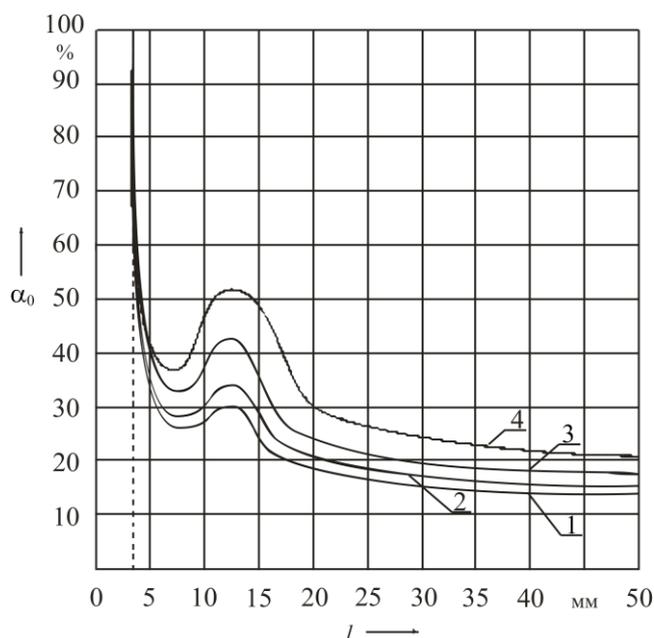


Рисунок 3 – Изменение степени гидратации цемента по сечению сразу после ТВО:
1 – 4 – средние значения из трех образцов соответственно для В/Ц = 0,25; В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

Гидратация возрастает с увеличением количества активной воды на поверхности контрольных образцов. Далее скорость диффузии снижается из-за увеличения количества химически связанной воды, образующей гелеобразные оболочки, и уменьшения количества пассивной воды. Равенство этих скоростей происходит при достижении процессами гидратации максимальной скорости. Затем скорость гидратации превышает скорость диффузии, и количество активной воды убывает. При этом скорость гидратации ограничивается медленной диффузией в глубине бетона, вследствие чего ощущается недостаток активной воды и α_0 снижается независимо от возраста кубов на глубине бетона более 30 мм. Можно предположить, что увеличение глубины бетона ведет к ослаблению диффузии, что влечет ограничение реакции из-за малого количества активной воды и влияет на кинетику гидратации.

Аппроксимация экспериментальных данных гидратации цемента по сечению образцов функциональной зависимостью осложняется характером

взаимосвязи следующих явлений: наличия одного минимума и одного максимума; разрыва функции при $l \rightarrow 0$; асимптотической сходимости к константе при $l \rightarrow \infty$.

Поэтому для описания полученных зависимостей использовали кусочно-заданные функции, для чего выделили два характерных участка сечения, первый из которых (до 15 мм) описали полиномом 3-й степени, второй (более 15 мм) – экспонентой. Для определения параметров линий регрессии (на каждом из участков в отдельности) использовали метод наименьших квадратов.

Для описания приведенных зависимостей получили четырехпараметрические уравнения вида

$$\alpha(l) = \begin{cases} -\beta_3 l^3 + \beta_2 l^2 - \beta_1 l^3 + \beta_0 l^3, & l < 15 \text{ мм}; \\ \alpha_0 - (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \exp(\alpha_3(l - 15)), & l \geq 15 \text{ мм}, \end{cases} \quad (15)$$

где $\alpha_0 - \alpha_3, \beta_0 - \beta_3$ – параметры, определяемые методом наименьших квадратов.

Оценивали степень карбонизации цемента сразу после ТВО с учетом начальной степени гидратации цемента. Полученные результаты представлены на рисунке 4. Они показывают, что сразу после изготовления бетона с применением ТВО степень карбонизации бетона в значительной степени зависит от степени гидратации цемента. Степень карбонизации сразу достигает максимальных значений в поверхностных слоях (причем в образцах с минимальным значением – практически 100%) и несколько уменьшается по сечению.

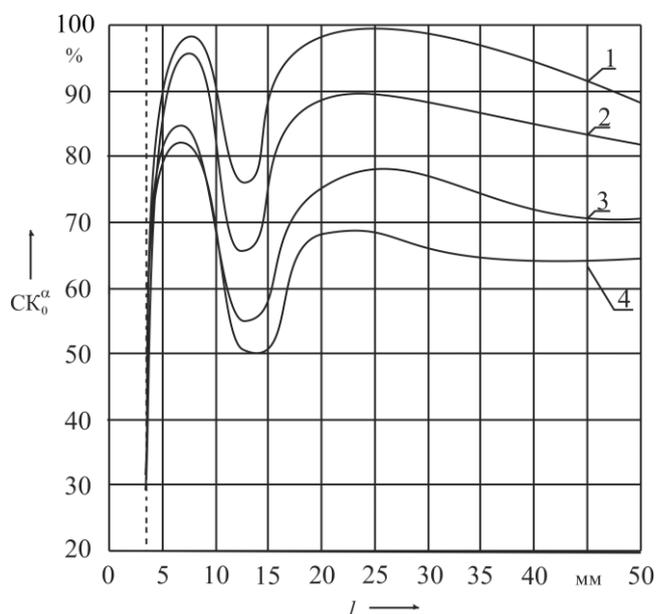


Рисунок 4 – Изменение степени карбонизации по сечению образцов сразу после ТВО с учетом α_0 :
1 – 4 – средние значения из трех образцов соответственно для В/Ц = 0,25; В/Ц = 0,3; В/Ц = 0,35; В/Ц = 0,4

Полученные результаты не дают возможности оценить кинетику изменения степени карбонизации, однако, поскольку гидратация и карбонизация

ция идут одновременно, начиная с момента перемешивания смеси, приведенные зависимости показывают, что на поверхности (за поверхность принимаем глубину 3 мм) степень гидратации максимальна, а степень карбонизации минимальна. На глубине 5–8 мм α_0 резко снижается до минимума (28–38 %), а KC_0 максимальна и составляет 82–98 %. На глубине 10–15 мм α_0 возрастает до 30–50 %, KC_0 падает до 50–80 %. Затем с глубины 20 мм и α_0 , и KC_0 плавно снижаются, но степень гидратации – из минимальных значений, а степень карбонизации – из максимальных.

Таким образом, приведенные данные позволяют в общем виде оценить кинетику изменения степени карбонизации в зависимости от количества прогидратированного цемента. Они показывают, что скорость гидратации значительно превышает скорость карбонизации. Поэтому в дальнейшем на поверхности, где цемент практически полностью прогидратировал, степень карбонизации будет возрастать, а глубже по сечению с ростом степени гидратации она будет вначале уменьшаться, а затем, достигнув минимального значения (при максимальной степени гидратации цемента), начнет повышаться и будет стремиться к 100 %.

Выводы. 1 Карбонизация бетона начинается с момента его изготовления, и сразу после ТВО степень карбонизации в поверхностных слоях достигает 30–35 %. Распределение карбонизации по сечению бетона подчиняется сложной экспоненциальной зависимости.

2 Степень гидратации цемента не является величиной постоянной. Ее распределение по сечению подчиняется сложной зависимости, описываемой двумя кусочно-заданными функциями (полиномом 3-й степени и экспонентой). Она зависит от В/Ц. Сразу после ТВО степень гидратации цемента при различных В/Ц в поверхностных слоях достигает 30–50 % и уменьшается вглубь сечения.

Получено 21.09.2010

A. A. Vasilyev, D. N. Shevchenko, M. G. Osmolovskaya, W. P. Kuts, E. O. Adarchenko. Investigation of concrete carbonisation immediately after heat humidity treatment, taking into account the cement hydration degree.

It was made the investigation of carbonisation of concrete samples with different water-cement ratio (W\C) immediately after production with heat humidity treatment (HHT). There were obtained experimental dependencies of carbonisation component (CC) distribution at concrete section. For every W\C value there were calculated the carbonisation degree (CD) values using the coronation limit value (CLV) and plotted experimental dependencies of change of CC and CD at concrete section. It was made investigation of cement hydration degree change (α) at samples section of the concrete with different W\C immediately after HHT. It was proved that α is not a constant, its changes at section is described by two piecewise given functions. There are presented experimental dependencies of index α changes at concrete section. It is shown that at determination of cement hydration degree it is necessary to take into account its change at section, dependent of W\C ratio. It was investigated the change of CD index at concrete section taking into account the cement hydration degree. It was estimated the kinetics of carbonisation change dependent of concrete hydration degree.

3 При определении относительной степени гидратации цемента необходимо в формулу (12) ввести коэффициент K_l , учитывающий изменение степени гидратации по сечению в зависимости от В/Ц.

4 Степень карбонизации по сечению бетона также не является величиной постоянной. Ее изменение во времени зависит не только от скорости самой карбонизации, но и от количества прогидратированного цемента.

5 Сразу после изготовления бетона с применением тепловлажностной обработки скорость гидратации цемента значительно превышает скорость карбонизации.

Заключение. Исследование изменения степени гидратации цемента как по сечению, так и во времени позволит более полно изучить физико-химические процессы, происходящие в бетоне, и их влияние на физико-механические характеристики бетона, уточнить модель карбонизации и проследить ее изменение во времени с момента изготовления конструкции.

Список литературы

- 1 **Алексеев, С. Н.** Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.
- 2 Долговечность железобетона в агрессивных средах // Совм. изд. СССР – ЧССР – ФРГ / С. Н. Алексеев [и др.]. – М. : Стройиздат, 1990. – 320 с.
- 3 Неразрушающие методы оценки и прогнозирования технического состояния железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в воздушных средах : практ. пособие / Т. М. Пецольд [и др.] ; под. ред. А. А. Васильева ; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2007. – 146 с.
- 4 **Васильев, А. А.** Оценка существующей модели карбонизации / А. А. Васильев // Строительная наука и техника. – 2009. – № 1 (22). – С. 54–58.