

Изменение прочности бетона на сжатие по глубине, в целом, носит линейный характер и составляет (в среднем): от 14 МПа на поверхности до 34 МПа на глубине 100 мм стенок чаши, находящихся в неудовлетворительном состоянии, и от 19 МПа на поверхности до 36 МПа на глубине 90 мм стенок чаши, находящихся в удовлетворительном состоянии.

Представленные результаты исследований показывают, что несмотря на относительную сложность и длительность, только методами *pH*- и карбометрии можно выполнить качественную и количественную оценку состояния бетона и арматуры с высокой степенью точности: определить водородный показатель поровой влаги бетона, карбонатную составляющую, степень карбонизации, прочность бетона на сжатие не только на поверхности, но и по глубине, изначальное содержание цемента в бетоне.

Получено 23.03.2005

A. A. Vasilyev, S. V. Dzirko, O. G. Kanarskaya. Evaluation ferroconcrete construction condition by different methods.

On the example of the monolithic ferroconcrete bath of the swimming pool examination we made comparative qualitative and quantitative evaluation of concrete and reinforcement condition by phenolphthalein test and methods of *pH*- and carbometry.

Список литературы

- 1 **Алексеев, С. Н.** Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь – М.: Стройиздат, 1978. – 205 с.
- 2 **Алексеев, С. Н.** Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
- 3 **Курбатова, И. И.** Современные методы химического анализа строительных материалов / И. И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1972. – 162 с.
- 4 **Бобко, А. К.** Количественный анализ / А. К. Бобко, И. В. Пятницкий – М.: Высшая школа, 1968. – 232 с.
- 5 **Кудрявцев, И. А.** Исследование карбонизации железобетонной конструкции с длительным сроком эксплуатации / И. А. Кудрявцев, В. П. Богданов // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2000. – Т. 5. № 3. – С. 97–100.
- 6 **Бабушкин, В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. И. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
- 7 **Васильев, А. А.** Определение прочности бетона длительно эксплуатирующихся железобетонных конструкций методами *pH*- и карбометрии / А. А. Васильев // *Вестник БелГУТа: Наука и транспорт.* – 2004. – № 1. – С. 21–24.

Вестник Белорусского государственного университета транспорта: Наука и транспорт. 2005. № 1(10)

УДК 666.97

А. А. ВАСИЛЬЕВ, научный сотрудник; Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ОБ ОЦЕНКЕ КАРБОНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Методами лабораторного анализа исследовано распределение карбонатов по глубине различных типов железобетонных конструкций. Предложено: определение предельной величины карбонизации (ПВК), показывающей содержание карбонатов в бетоне в массовых процентах, когда весь СаО цемента полностью перейдет в СаСО₃, и объясняющей различные наклоны зависимостей *KC-I*; расчет степени карбонизации (СК), показывающей процент гидроокиси кальция и гидратированных клинкерных материалов, перешедших в карбонаты на разной глубине бетона; расчет изначального содержания цемента в бетоне, позволяющий установить с достаточной степенью вероятности класс (марку) бетона по прочности на сжатие на момент изготовления конструкции.

До настоящего времени были предприняты немногочисленные попытки изучения распределения карбонатов по глубине залегания в бетоне [1–3]. Результаты исследований позволили определить степень карбонизации нейтрализованного слоя под действием фенолфталеинового индикатора, а также показать, что взаимодействие СО₂ с цементным камнем продолжается в этом слое еще длительное время. При этом нейтрализация бетона происходила при степени карбонизации 30–40 %, а в наружном слое – до 54 %. На линейный характер изменения концентрации карбонатов авторы исследования не обратили внимания.

Поэтому было интересно сопоставить результаты распределения карбонатов по глубине призм размерами 5×5×25 см, приведенные в работе [1], с результатами, которые были получены в данном исследовании на железобетонных конструкциях с различными сроками эксплуатации.

В экспериментах [1] образцы готовили с В/Ц = 0,4 и 0,5 и расходом цемента 368 и 290 кг/м³ бетона соответственно. Они хранились 6 лет в помещении с относительной влажностью 50–60 %. Отбор проб для анализов на содержание карбонатов осуществляли на глубинах 0–3; 6–9; 11–14 мм.

На железобетонных конструкциях отбор проб

бетона проводили через 5–10 мм до глубины 60–100 мм. Содержание карбонатов – карбонатную составляющую (КС) – определяли объемно-газовым методом [4].

Характер изменения концентрации карбонатов по глубине залегания бетона в различных конструкциях представлен на рисунке 1.

Полученные результаты показывают, что во всех случаях концентрация CaCO_3 практически линейно снижается и стремится к постоянной величине $\text{КС} \leq 5\%$.

Постоянное количество карбонатов в глубине бетона может быть вызвано двумя причинами: за счет заноса CaCO_3 с цементом и песком и карбонизацией бетона в процессе его изготовления.

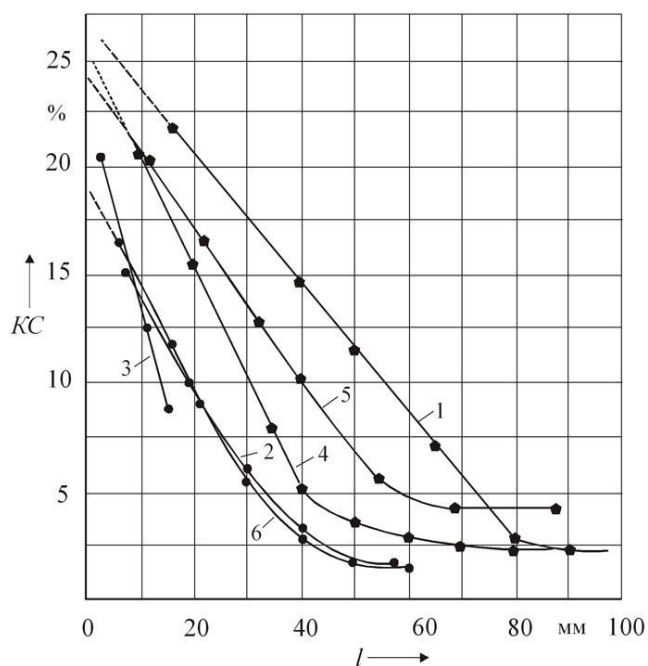


Рисунок 1 – Зависимость $\text{КС}-l$:

1 – для продольной балки после 40 лет эксплуатации в атмосферных условиях; 2 – из работы [1] после 6 лет хранения в помещении с $\text{В/Ц} = 0,5$ и $\text{Ц} = 290 \text{ кг/м}^3$; 3 – из работы [1] после 6 лет хранения образцов с $\text{В/Ц} = 0,4$ и $\text{Ц} = 368 \text{ кг/м}^3$ бетона; 4 – для колонн после 30 лет эксплуатации в помещении; 5 – для монолитной конструкции после 30 лет эксплуатации в помещении; 6 – для колонны после 40 лет эксплуатации в атмосферных условиях

Постепенное изменение концентрации CaCO_3 по глубине конструкции опровергает мнение, что процесс взаимодействия CO_2 с цементным камнем происходит в узкой (переходной [1]) зоне, которая перемещается в глубь бетона. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что ширина переходной зоны зависит от времени, условий эксплуатации и состава бетона.

Пусть глубина карбонизации определяется l , когда КС становится постоянной величиной. Тогда для 40 лет эксплуатации балки в атмосферных условиях $l = 80 \text{ мм}$ (рисунок 1, кривая 1), для колонн после 40 лет эксплуатации в атмосферных условиях $l = 40 \text{ мм}$ (рисунок 1, кривая 6), для колонн, эксплуатировавшихся 30 лет в условиях помещений, $l = 40 \text{ мм}$ (рисунок 1, кривая 4), для монолитной

конструкции, эксплуатировавшейся 30 лет в условиях помещения, $l = 60 \text{ мм}$ (рисунок 1, кривая 5).

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что увеличение времени эксплуатации и условия эксплуатации существенно влияют на величину переходной зоны.

На рисунке 2 приведены зависимости распределения КС по глубине элементов продольной балки путепровода (нижнего пояса толщиной 400 мм (кривая 1)) и продольной стенки толщиной 140 мм (кривая 2). Данные зависимости значительно различаются.

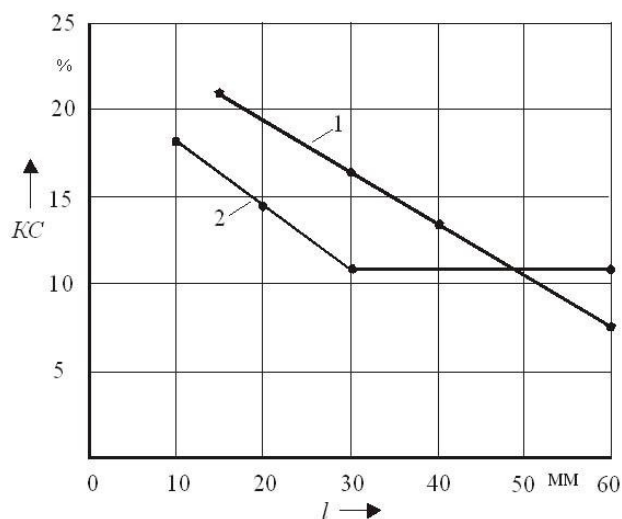


Рисунок 2 – Зависимости $\text{КС}-l$ для продольной балки после 40 лет эксплуатации в атмосферных условиях: 1 – для нижнего пояса; 2 – для продольной стенки

В более тонкой части конструкции карбонизация снизила pH поровой влаги цементного камня настолько, что бетон на всю глубину стенки потерял защитные свойства по отношению к арматуре. Низкое значение pH способствовало развитию сильной коррозии поперечной арматуры с внешней стороны стенки, которая постоянно подвергалась периодическому воздействию дождя и солнечной радиации. Рассмотренный пример указывает на существенную зависимость коррозионного поведения бетона и арматуры от массивности конструкции и условий эксплуатации.

Рассмотренные выше зависимости $\text{КС}-l$ при их экстраполяции на максимальные значения КС приобретают величины, которые соответствуют предельной величине карбонизации (ПВК). Под ПВК следует понимать содержание карбонатов в бетоне в массовых процентах, когда весь CaO цемента полностью перейдет в CaCO_3 .

Упрощенные расчеты ПВК для сборных ЖБК плотностью 2400 кг/м^3 позволяют объяснить причины различных наклонов зависимостей $\text{КС}-l$ и разных максимальных значений КС .

При расходе цемента 500 кг/м^3 масса CaO $m_{\text{CaO}} = 500 \cdot 0,6 = 300 \text{ кг/м}^3$; тогда из этого количества образуется CaCO_3 :

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{300 \cdot 100}{56} = 536 \text{ кг/м}^3,$$

где 100 – молекулярная масса CaCO_3 , кг; 56 – молекулярная масса CaO , кг.

Привес 1 м³ бетона за счет карбонизации:

$$\Delta m = 536 - 300 = 236 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность 1 м³ бетона

$$\rho_6 = 2400 + 236 = 2636 \text{ кг/м}^3.$$

Из простой пропорции вытекает, что

$$\text{ПВК} = \frac{536}{2636} \cdot 100\% = 20,3\%.$$

Значение ПВК для расхода цемента 290 кг/м³ бетона при расчете по данным работы [1] составило 12,3 %.

Результаты анализов содержания CaCO_3 в приведенной работе [1] достаточно хорошо коррелируются с кривой 6 (см. рисунок 1), которая была получена для колонн после 40 лет эксплуатации на открытом воздухе.

Более точные значения ПВК можно получить, если известен вес всех компонентов, входящих в состав бетонной смеси.

Приведенные примеры расчета ПВК показывают, что углы наклона зависимостей *КС-1* определяются не только временем и условиями эксплуатации, но также содержанием вяжущего и составом бетона.

Значение ПВК можно использовать для определения степени карбонизации (СК) – процента гидроксида кальция и гидратированных клинкерных материалов, перешедших в карбонаты на разной глубине бетона.

Степень карбонизации (СК) рассчитывали из пропорций:

например, если ПВК = 26 % для продольной балки, а на глубине 15 мм *КС* = 21 % (см. рисунок 2), то

$$\begin{aligned} 26\% \text{ ПВК} &= 100\% \text{ СК}; \\ 21\% \text{ (для 15 мм)} &= x\% \text{ СК}. \\ \text{СК}_{15} &= 21 \cdot 100 / 26 = 80,8\% \approx 81\%. \end{aligned}$$

Полученный результат показывает, что около 81 % CaO перешло в карбонаты. При этом произошло почти полное перерождение цементного камня в карбонаты, силикаты, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Помимо определения степени карбонизации, с помощью полученных зависимостей *КС-1* можно определить количество цемента, использованного для приготовления бетона, что позволяет установить с достаточной степенью вероятности класс (марку) бетона по прочности на сжатие на момент изготовления конструкции.

Для определения содержания цемента в бетоне, помимо величины ПВК, необходимо иметь данные о плотности бетона. Плотность определяли экспериментально ($\rho = 2380 \text{ кг/м}^3$).

Зная плотность бетона, рассчитали количество CaCO_3 , при условии, что весь CaO цементного клинкера прореагирует с CO_2 воздуха из пропорции:

$$\rho, \text{ кг/м}^3 - 100\%;$$

$$M_{\text{CaCO}_3}, \text{ кг/м}^3 - 24\%;$$

$$M_{\text{CaCO}_3} = 2380 \cdot 24 / 100 = 571 \text{ кг/м}^3.$$

Таким образом, масса карбонатов в 1 м³ бетона составила 571 кг.

Масса CaO , содержащегося в 1 м³ бетона, рассчитывается из пропорции:

$$571 \text{ кг} - 100 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{CaO}}, \text{ кг} - 56 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{CaO}} = 571 \cdot 56 / 100 = 320 \text{ кг/м}^3.$$

Таким образом, масса CaO в 1 м³ бетона составила 320 кг.

Поскольку в цементе находится ориентировочно 60 % CaO , то можно рассчитать массу цемента для приготовления 1 м³ бетона из следующей пропорции:

$$320 \text{ кг} - 60\%;$$

$$\text{Ц}, \text{ кг} - 100\%;$$

$$\text{Ц} = 320 \cdot 100 / 60 = 533 \text{ кг}.$$

Таким образом, масса цемента в 1 м³ бетона на момент изготовления составила 533 кг/м³.

Данная характеристика особенно важна при обследовании длительно эксплуатируемых конструкций при оценке изменения прочности по времени эксплуатации.

Наблюдаемое линейное снижение карбонатов по глубине залегания в бетоне обусловлено особенностями кинетики карбонизации, отличной от той, которая предполагает, что процесс взаимодействия CO_2 с цементным камнем контролируется диффузионным подводом углекислого газа к узкой зоне химической реакции [1]. Данный механизм был предложен на основании особенностей взаимодействия фенолфталеина с цементным камнем. Вследствие адсорбционной способности бетона на границе отработанного слоя сохраняется только наиболее интенсивная окраска индикатора, что создавало ложное представление о ширине переходной зоны. Об этом убедительно свидетельствуют результаты, полученные в работе [5].

С учетом общепринятой кинетики химических реакций авторы [1] предлагают определять толщину карбонизированного слоя по следующей формуле:

$$\chi = \sqrt{\frac{2D'c_0}{m_0} \tau} + \sqrt{\frac{D'c_1}{k'c_1^n}}, \quad (1)$$

где \tilde{A}' – эффективный коэффициент диффузии CO_2 в бетоне, см²/с; m_0 – реакционная емкость бе-

тона по отношению к CO_2 ; c_0, c_1 – концентрация CO_2 , соответственно, в воздухе и у границы отработанного слоя и зоны химической реакции в относительных единицах по объему; k' – эффективная константа скорости реакции; τ – продолжительность карбонизации, s ; n – порядок реакции.

В правой части уравнения первый член выражает толщины отработанного слоя, второй – толщину слоя, в котором протекает химическая реакция. Считается, что толщина последнего слоя по истечении некоторого начального периода времени становится постоянной и в дальнейшем не зависит от времени, поэтому в расчетах вторым членом правой части можно пренебречь.

В реальных условиях эксплуатации с различными сроками контакта атмосферы с железобетонными конструкциями наблюдается линейное снижение концентрации карбонатов по мере углубления в бетон. Это указывает на длительное существование переходной зоны и ее перемещение в глубь железобетонной конструкции. В таких условиях существует смешанный диффузионно-кинетический контроль, при котором нельзя пренебрегать в правой части выражения (1) ни одним из членов.

Сопоставление кривых 1–6 (см. рисунок 1) показывает, что ширина переходной зоны со временем увеличивается, а количество карбонатов растет. Такое изменение будет вызывать уменьшение концентрации углекислого газа с \tilde{n}_0 на \tilde{n}_i . Тогда пренебрежение вторым членом уравнения (1) будет вести к занижению значения толщины нейтрализованного слоя χ , что постоянно наблюдается при сравнении определения толщин карбонизированного бетона при применении фенолфталеиновой пробы и карбометрии [6, 7].

Изменение концентрации карбонатов по всей глубине слоя бетона, где происходит процесс взаимодействия CO_2 с цементным камнем для различных отрезков времени, указывает на постоянное течение химической реакции, т.е. также зависит от времени. Последнее указывает на необходимость учета фактора времени во втором члене правой части уравнения (1). Таким образом, уравнение (1) примет вид

$$\chi = \sqrt{\frac{2D'c_0}{m_0}} \tau + \sqrt{\frac{D'c_1}{k'c_1^n}} \tau. \quad (2)$$

Когда процесс карбонизации идет за счет взаимодействия насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 , то в соответствии с механизмом, изложенным в работе [8], химическая реакция должна носить периодический характер, так как будет зависеть от частоты увлажнения осадками и высыхания поверхности бетона или изменения влажности воздуха. При этом влияние второго члена правой час-

ти уравнения (1) на скорость карбонизации учесть весьма трудно из-за невозможности оценки условий эксплуатации ЖБК, а также из-за постоянного изменения D, c_1, k . Поэтому данный член уравнения следует выражать в виде поправочного коэффициента k_y :

$$\chi = k_y \sqrt{\frac{2D_0c_0}{m_0}} \tau. \quad (3)$$

Для влажных условий эксплуатации конструкций из плотного бетона поправочный коэффициент k_y колеблется от 1,5 до 2 при сроках эксплуатации 40–50 лет. Значения k_y получены по данным рисунка 1.

Вблизи поверхности бетона степень карбонизации достигает 85 %, что косвенно указывает на возможность взаимодействия CO_2 по топохимическому механизму с твердыми кристаллогидратами цементного камня. Топохимические реакции сопровождаются превращением в твердом состоянии, когда вещество с одной кристаллической решеткой исчезает и образуется продукт с другой кристаллической структурой [9]. Образование и диссоциация карбонатов, восстановление окислов или сульфидов являются сложными гетерогенными процессами, которые широко распространены в металлургическом производстве. Топохимические реакции сложны и включают в себя большое число стадий, протекая при высоких температурах. По мере возрастания количества продуктов реакции увеличивается и ее скорость. Далее с ростом фаз и их слиянием происходит уменьшение поверхности раздела фаз и падение скорости реакции. Таким образом, скорость реакции, достигнув максимального значения, будет уменьшаться. Такого изменения скорости карбонизации бетонов не наблюдается при их эксплуатации в атмосферных условиях, если рассматривать СК как функцию времени. Максимальная скорость карбонизации наблюдается в слое бетона, который расположен наиболее близко к поверхности конструкции, контактирующей с воздухом. С одной стороны, на такой глубине максимально облегчен диффузионный подвод CO_2 в зону химической реакции, с другой – в этом слое наблюдается быстрая смена влаги в капиллярно-поровой структуре бетона, где идет химическое взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 . Если учесть полученные экспериментальные результаты, то можно увидеть, что кинетику столь многофакторной системы, которой является бетон, нельзя смоделировать учитывая только эффективный коэффициент диффузии CO_2 в бетоне, концентрацию CO_2 в воздухе, реакционную способность бетона и время эксплуатации, так как они, в свою очередь, сами зависят от множества факторов.

С учетом способности бетонов к водонасыщению и адсорбции паров воды, а также особенности

механизма взаимодействия CO_2 с насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно считать, что показатель D утрачивает свое значение. При частой смене влажности и температуры скорость притока CO_2 в зону химической реакции будет определяться движением поровой влаги по мере ее испарения или насыщения пор, которая будет выполнять функцию гидравлического поршня.

Приведенные исследования указывают на то, что изучение распределения карбонатов по глубине бетона железобетонных конструкций позволяет качественно и количественно оценить коррозионное поведение бетонов в контакте с углекислым газом воздуха, определить изначальное содержание цемента в бетоне, а также уточнить кинетику карбонизации бетона.

Список литературы

1 **Алексеев, С. Н.** Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь – М.: Стройиздат, 1978. – 205 с.

2 **Алексеев, С. Н.** Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.

3 **Шейкин, А. Е.** Структура и свойства цементных бетонов / А. Е. Шейкин, Ю. В. Чеховский, М. И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 343 с.

4 **Курбатова, И. И.** Современные методы химического анализа строительных материалов / И. И. Курбатова. – М.: Стройиздат, 1972. – 162 с.

5 **Кудрявцев, И. А.** Исследование карбонизации железобетонной конструкции с длительным сроком эксплуатации / И. А. Кудрявцев, В. П. Богданов // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2000. – Т. 5. № 3. – С. 97–100.

6 **Васильев, А.А.** Опыт использования pH - и карбометрии при определении состояния длительно эксплуатируемых железобетонных конструкций / А. А. Васильев // *Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке инженерных кадров РБ: материалы междунар. науч.-метод. межвуз. семинара.* – Брест, 2004. – С. 228–232.

7 **Васильев, А.А.** Оценка состояния длительно эксплуатирующихся ЖБК / А. А. Васильев, О. Г. Канарская // *Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы респ. науч.-техн. конф. аспирантов, магистрантов и студентов.* – Могилев, 2005. – С. 170.

8 **Кудрявцев, И. А.** Исследование механизма взаимодействия растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в контакте с CO_2 воздуха / И. А. Кудрявцев, В. П. Богданов, А. А. Васильев // *Материалы, технологии, инструменты.* – 2003. – Т. 8. – № 2. – С. 31–34.

9 **Жуховицкий, А. А.** Физическая химия / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1964. – 674 с.

Получено 23.03.2005

A. A. Vasilyev. On evaluation of ferroconcrete constructions carbonization.

Using the methods of laboratory analysis the carbonate distribution according to different concrete constructions depth was investigated. It was suggested: determination of carbonization limit value (CLV) showing carbonate contents in the concrete in mass per cent, when all cement CaO (hydroxide; Ca hydroxide), completely transforms into CaCO_3 and explaining different inclination of (KC-I) dependences; calculation of carbonization degree, showing per cent of Ca hydroxide and hydrated clinker materials, transformed into carbonates in different concrete depth; calculation of initial cement content in the concrete, which allows to state in sufficient probability degree the concrete type on compression strength at the time of construction production. It was made more exact definition of formula for carbonization layer thickness determination.