

УДК 691.32.001.5

А. А. ВАСИЛЬЕВ, кандидат технических наук, Д. Н. ШЕВЧЕНКО, кандидат технических наук, Е. О. АДАРЧЕНКО, магистрант, А. М. СТЕПАНЦОВА, магистрант, Л. В. ПЛИКУС, инженер, Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ЩЕЛОЧНОСТИ ПОРОВОЙ ЖИДКОСТИ ПО СЕЧЕНИЮ БЕТОНА

На основании лабораторных исследований образцов бетона, изготовленных в заводских условиях с применением тепло-влажностной обработки, получены регрессионные зависимости изменения щелочности поровой жидкости (показателя рН) по сечению бетона для различных классов бетона по прочности. Показано, что независимо от условий хранения образцов происходит снижение во времени показателя рН, при этом с увеличением прочности бетона скорость изменения показателя щелочности уменьшается. В свою очередь, для одинаковых классов бетона по прочности скорость изменения показателя рН зависит от условий хранения образцов.

**И**з всех изменений, происходящих с бетоном при карбонизации железобетонных элементов (ЖБЭ), наиболее существенным является изменение показателя рН поровой жидкости, поскольку именно он определяет защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. С развитием карбонизации (основного вида коррозии бетона в воздушной среде) бетон нейтрализуется, что приводит к снижению, а затем и полной потере им защитных свойств по отношению к стальной арматуре, способствуя развитию во времени коррозии арматуры различной степени интенсивности.

Сразу после изготовления тяжелого бетона, независимо от способа твердения, в образующейся щелочной среде цементного бетона стальная арматура пассивируется. Щелочность защитного слоя бетона под действием агрессивных факторов воздушной среды постепенно снижается. Поскольку арматурная сталь, как и контактирующая с ней среда, неоднородны по структуре, это создает необходимые условия для протекания коррозии, и после достижения определенного граничного значения рН в арматуре начинаются окислительные процессы. Инкубационный период (период нахождения арматуры в пассивном состоянии) будет тем продолжительнее (для одинаковых условий эксплуатации), чем выше начальная величина показателя щелочности поровой жидкости бетона в зоне расположения арматуры [1].

Начальная величина показателя рН зависит от многих факторов: количества использованного цемента, режима твердения и др.

Исследованиями авторов [2] установлено, что через 2 мин после затворения цемента водой концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе, выраженная в  $\text{CaO}$ , достигает 1,5 г/л, затем, вследствие перехода в раствор едких щелочей, концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  постепенно понижается, при этом гидрат окиси кальция соответственно замещается едкими щелочами. При этом создается высокая щелочность поровой жидкости, в присутствии кислорода образуется микроскопически тонкий слой оксида железа на поверхности стали, который предохраняет сталь от анодного растворения.

Грин [3] показал, что в начальных стадиях гидратации цемента жидкая фаза имеет рН от 12,6 до 12,9. Тесто высокощелочных цементов через 1 ч после затворения имеет рН около 13,2 и может достигать 13,45.

Измеренные величины показателя рН жидкой фазы

цементно-песчаного раствора состава 1:2 с В/Ц = 0,5 через 20 мин после приготовления раствора составили 12,5; в возрасте 4 суток – 13,3; через год – 13,12 [4]. Значения рН поровой влаги находятся в пределах 12,5–13,5 в зависимости от вида и качества цемента, вида и количества добавок, что выше рН насыщенного раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который при 25 °С равен 12,6. Высокая щелочность бетона объясняется наличием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и гидроксидов щелочных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ).

Исследованиями [5, 6] доказано, что показатель рН поровой жидкости свежего бетона изменяется от 13,0 до 13,8.

Электрохимические исследования [5] показали, что коррозия стали начинается при  $\text{pH} \leq 11,8$ . Аналогичная величина рН в [7] объясняется появлением на поверхности стали гипоферританиона  $\text{HFeO}_2^-$  и образованием гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$ , причем после тепловой обработки коррозионная стойкость хуже, а рН меньше.

Несмотря на то, что подавляющее большинство авторов определяют толщину карбонизированного бетона фенолфталеиновым тестом (ФФТ), нет единого мнения о том, при какой величине показателя рН наступает коррозия стали. В различных источниках ее значение колеблется от 8,5 до 10,5.

На сегодняшний день, поскольку общепринято, что карбонизация развивается линейно с поверхности вглубь бетона, практически отсутствуют данные об исследовании изменения показателя щелочности поровой жидкости по сечению бетона. Поэтому представляет значительный интерес на основании экспериментальных исследований оценить характер и получить зависимость распределения показателя рН поровой жидкости по сечению бетона сразу после его изготовления.

Для оценки изменения показателя щелочности поровой жидкости по сечению бетона сразу после его изготовления исследовали кубики сечением 100×100×100 мм, выполненные в заводских условиях из бетонов классов по прочности  $\text{C}^{12/15}$ ,  $\text{C}^{16/20}$ ,  $\text{C}^{18/22,5}$ ,  $\text{C}^{20/25}$ ,  $\text{C}^{25/30}$ ,  $\text{C}^{30/37}$ , различных составов, применяемых при изготовлении колонн. После изготовления кубики подвергали тепло-влажностной обработке (ТВО) в заводских условиях по стандартному режиму.

Показатель рН определяли в соответствии с методикой, предложенной в [8].

Полученные усредненные зависимости изменения показателя рН по сечению бетона для каждого класса бетона по прочности приведены на рисунке 1.

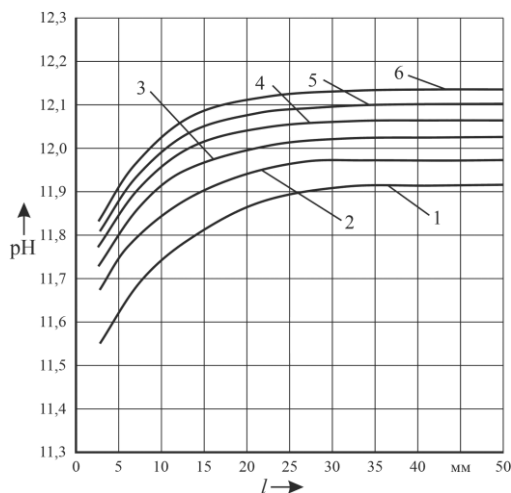


Рисунок 1 – Изменение показателя pH по сечению бетона сразу после ТВО:

1 – 6 – средние значения из трех образцов соответственно для классов бетона по прочности:  $C^{12/15}$ ,  $C^{16/20}$ ,  $C^{18/22,5}$ ,  $C^{20/25}$ ,  $C^{25/30}$ ,  $C^{30/37}$

Приведенные зависимости показывают, что характер распределения показателя pH по сечению бетона сразу после его изготовления (с применением ТВО) идентичен для различных классов бетона по прочности.

Анализ полученных данных показывает, что для изменения показателя pH по сечению бетона характерны:

- монотонный рост значений показателя pH;
- большая скорость изменения показателя pH характерна для малых глубин;

– функция  $pH(l)$  по сечению бетона является непрерывной и дифференцируемой в каждой точке  $l > 0$ ;

– наличие минимального и максимального значений показателя pH (на поверхности и в глубине), определяемых количеством использованного цемента и способом твердения бетона.

Для описания зависимости  $pH(l)$  целесообразно использовать одно семейство уравнений регрессии, что позволяет:

- унифицировать оценку параметров;
- сравнивать процессы изменения щелочности поровой жидкости  $pH(l)$  различных бетонов, оценивая лишь значения параметров их уравнений регрессии;

– исследовать зависимость параметров уравнения регрессии от класса бетона по прочности и его возраста для последующего прогнозирования процесса изменения щелочности поровой жидкости  $pH(l, t)$ .

Для адекватного описания зависимости изменения показателя щелочности поровой жидкости по сечению бетона принимаем пятипараметрическое семейство уравнений

$$pH(l) = \beta_0 + \beta_1 \exp\left[-\left(\frac{l - \beta_2}{\beta_3}\right)^{\beta_4}\right]. \quad (1)$$

При  $\beta_0 = 1$  и  $\beta_1 = -1$  функция  $pH(l)$  тождественна функции распределения Вейбулла – Гнеденко (рисунок 2) с соответствующими свойствами.

Значения параметров  $\beta_0 - \beta_4$  в уравнении (1) имеют следующий физический смысл: параметр  $\beta_0$  определяет максимальное значение щелочности поровой жидкости бетона, % (на бесконечной глубине);  $(\beta_0 + \beta_1)$  определяет минимальное значение показателя щелочности поро-

вой жидкости бетона, %;  $\beta_2$  – глубина начала роста показателя щелочности, мм (как правило,  $\beta_2 = 0$ , но для успешной аппроксимации экспериментальных точек  $\beta_2$  может принимать фиктивные значения в интервале  $(-18 \text{ мм}; +3 \text{ мм})$ ); параметры  $\beta_3 > 0$  и  $\beta_4 > 0$  характеризуют координату и значение точки перегиба функции  $pH(l)$ .

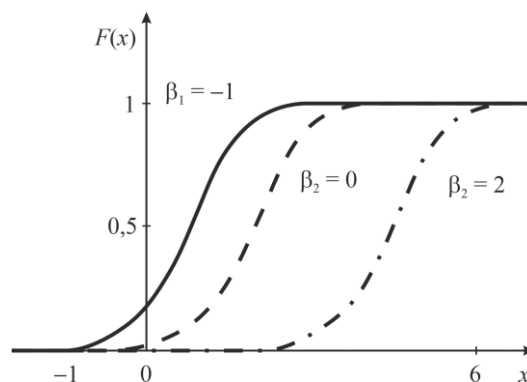


Рисунок 2 – Функция распределения Вейбулла – Гнеденко

При  $\beta_4 > 1$  уравнение функции (2) имеет точку перегиба, координатой которой удобно описывать изменения скорости изменения щелочности поровой жидкости по сечению бетона. Координата (глубина) точки перегиба определяется выражением

$$l = \beta_2 + \beta_3 \left(1 - \frac{1}{\beta_4}\right)^{\frac{1}{\beta_4}}, \quad \beta_4 > 1. \quad (2)$$

Параметры  $\beta_i$  ( $i = 0, 1, \dots, 4$ ) нелинейной функции (1) определяются численно на ЭВМ методом наименьших квадратов. Уравнение регрессии (1) нелинейно по параметрам  $\beta_0 - \beta_4$ , поэтому их оценка методом наименьших квадратов связана с проблемами решения систем нелинейных уравнений: существование решения, поиск решения и наличие множества локальных решений.

Единственным подходом видится численное решение задачи оценки параметров  $\beta_i$  с перебором всех возможных значений параметров для минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от уравнения регрессии. Сложность реализации данного подхода заключается в следующем:

– наличие локальных минимумов суммы квадратов отклонений экспериментальных точек от уравнения регрессии, что обуславливает полный перебор всех возможных значений параметров;

– перебор всех возможных значений параметров с точностью каждого из них в три значащие цифры требует  $(10^3)^5 = 10^{15}$  итераций (здесь 5 – количество оцениваемых параметров).

Однако удалось уменьшить количество перебираемых параметров до трех ( $\beta_2$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_4$ ), определяя значения других параметров аналитически для заданных значений ( $\beta_2$ ,  $\beta_3$  и  $\beta_4$ ). Таким образом, количество итераций удалось сократить до  $(10^3)^3 = 10^9$ , что требует нескольких минут машинного времени.

Результаты исследований позволили определить начальные параметры  $\beta_0 - \beta_4$  (таблица 1).

Таблица 1 – Значения параметров  $\beta_i$  ( $i = 0, 1-4$ ) в зависимости от класса бетона по прочности на сжатие

Класс бетона по прочности на сжатие	$\beta_0$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
C <sup>12</sup> / <sub>15</sub>	11,93	-7,82	-15,0	2,75	0,60
C <sup>16</sup> / <sub>20</sub>	11,98	-8,51	-15,0	2,75	0,65
C <sup>18</sup> / <sub>22,5</sub>	12,02	-16,5	-12,0	1,15	0,55
C <sup>20</sup> / <sub>25</sub>	12,05	-12,6	-15,0	2,60	0,70
C <sup>25</sup> / <sub>30</sub>	12,09	-9,00	-15,0	3,00	0,70
C <sup>30</sup> / <sub>37</sub>	12,14	-12,1	-15,0	2,70	0,70

Таким образом, полученные зависимости изменения показателя pH по сечению для различных классов бетона по прочности описываются следующими выражениями: (таблица 2).

Таблица 2 – Регрессионные зависимости изменения показателя pH по сечению бетона

Класс бетона по прочности на сжатие	Уравнение регрессии
C <sup>12</sup> / <sub>15</sub>	$pH(l) = 11,93 - 7,82e^{-\left(\frac{l+15}{2,75}\right)^{0,6}}$
C <sup>16</sup> / <sub>20</sub>	$pH(l) = 11,98 - 8,51e^{-\left(\frac{l+15}{2,75}\right)^{0,65}}$
C <sup>18</sup> / <sub>22,5</sub>	$pH(l) = 12,02 - 16,5e^{-\left(\frac{l+12}{1,15}\right)^{0,55}}$
C <sup>20</sup> / <sub>25</sub>	$pH(l) = 12,05 - 12,6e^{-\left(\frac{l+15}{2,60}\right)^{0,7}}$
C <sup>25</sup> / <sub>30</sub>	$pH(l) = 12,09 - 9,00e^{-\left(\frac{l+15}{3,00}\right)^{0,7}}$
C <sup>30</sup> / <sub>37</sub>	$pH(l) = 12,14 - 12,1e^{-\left(\frac{l+15}{2,70}\right)^{0,7}}$

Для оценки изменения показателя pH во времени по сечению бетона в зависимости от условий хранения исследовали кубики сечением 100×100×100 мм, изготовленные в заводских условиях из бетонов классов по прочности C<sup>20</sup>/<sub>25</sub>, C<sup>25</sup>/<sub>30</sub>, C<sup>30</sup>/<sub>37</sub>. Составы бетонов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Составы образцов бетона

Ориентировочный класс бетона по прочности на сжатие	Состав смеси, кг/м <sup>3</sup>				
	Ц	П	Щ	В	С-3, К = 10 %
C <sup>30</sup> / <sub>37</sub>	540	610	1270	135	34
C <sup>25</sup> / <sub>30</sub>	420	620	1270	135	12
C <sup>20</sup> / <sub>25</sub>	365	750	1270	135	15

После изготовления кубики подвергали ТВО по стандартному режиму. Затем их хранили в различных условиях: в эксикаторе (Э), в помещении лаборатории (П) при  $t = 16$  °C и  $w = 45...55$  %. Атмосферные условия (А) в помещении лаборатории были созданы следующим образом: два раза в день кубики погружались в воду, после чего устанавливались на деревянные подставки под вентилятор; таким образом кубики ежедневно проходили двойной цикл увлажнения и высыхания.

Было испытано по три серии образцов каждого класса бетона по прочности. Результаты исследований приведены на рисунках 3–5.

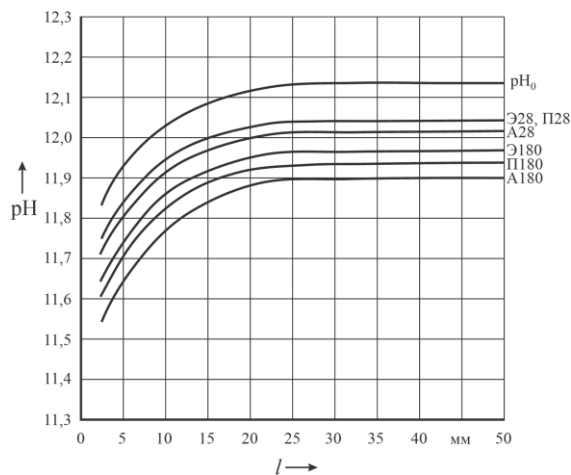


Рисунок 3 – Усредненные значения изменения показателя pH по сечению бетона класса по прочности C<sup>30</sup>/<sub>37</sub>: pH<sub>0</sub> – сразу после ТВО; Э28, П28, А28 – после хранения 28 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях; Э180, П180, А180 – после хранения 180 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях

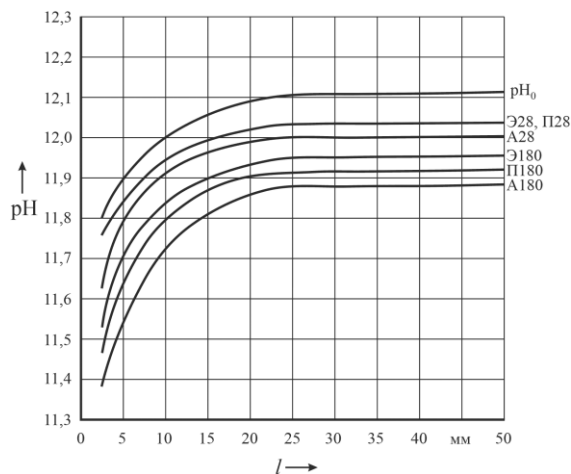


Рисунок 4 – Усредненные значения изменения показателя pH по сечению бетона класса по прочности C<sup>25</sup>/<sub>30</sub>: pH<sub>0</sub> – сразу после ТВО; Э28, П28, А28 – после хранения 28 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях; Э180, П180, А180 – после хранения 180 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях

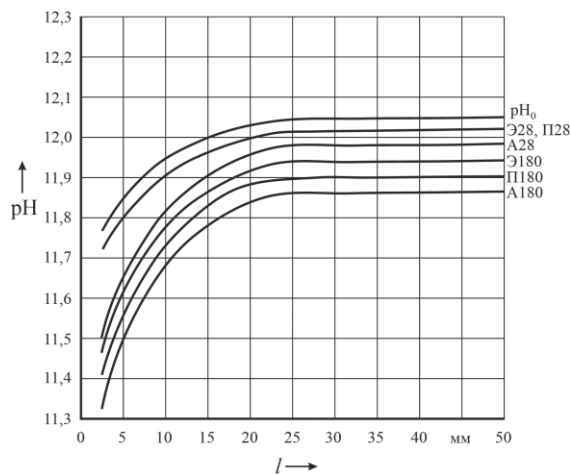


Рисунок 5 – Усредненные значения изменения показателя pH по сечению бетона класса по прочности C<sup>20</sup>/<sub>25</sub>: pH<sub>0</sub> – сразу после ТВО; Э28, П28, А28 – после хранения 28 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях; Э180, П180, А180 – после хранения 180 суток, соответственно, в эксикаторе, помещении, атмосферных условиях

Анализ полученных зависимостей:

– на глубине более 25 мм независимо от класса бетона по прочности и условий хранения образцов показатели щелочности поровой жидкости стремятся к постоянным значениям. В поверхностных слоях (0–15 мм) наблюдается резкое снижение показателя pH;

– сразу после изготовления бетона (с применением ТВО) в зоне расположения арматуры (20–25 мм) для бетонов классов по прочности  $C^{20/25}$ ,  $C^{25/30}$ ,  $C^{30/37}$  бетон сохраняет защитные свойства по отношению к стальной арматуре;

– независимо от условий хранения происходит снижение во времени показателя щелочности поровой жидкости. С увеличением класса бетона по прочности скорость снижения показателя pH уменьшается;

– в атмосферных условиях уже через 28 суток происходит значительное снижение показателя щелочности поровой жидкости независимо от класса бетона по прочности;

– условия хранения значительно сказываются на изменении показателя щелочности поровой жидкости. Так, через 180 суток хранения бетонных образцов независимо от класса бетона по прочности в наименьшей степени условия хранения сказались на изменении показателя pH при хранении образцов в эксикаторе, при этом в наибольшей степени – в атмосферных условиях;

– уже через полгода (180 суток) хранения образцов в атмосферных условиях для бетонов классов по прочности  $C^{20/25}$ ,  $C^{25/30}$ ,  $C^{30/37}$  в зоне расположения арматуры значения щелочности поровой жидкости  $pH = 11,86 \dots 11,90$ , что незначительно выше граничного значения  $pH = 11,8$  и свидетельствует о недостаточной степени защиты стальной арматуры, а до глубины 15 мм бетон практически потерял свою способность защищать стальную арматуру.

Приведенные результаты исследования изменения щелочности поровой жидкости по сечению бетона показали, что существует характерная зависимость распределения показателя pH, однотипная для всех основных классов бетона по прочности. Для разработки модели изменения показателя щелочности поровой жидкости во времени и по сечению бетона необходимо исследование по сечению ЖБЭ, эксплуатируемых дли-

тельные сроки в различных атмосферных условиях. Модели позволяют оценивать и прогнозировать состояние защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре, что в дальнейшем даст возможность на стадии проектирования в зависимости от предполагаемых условий эксплуатации ЖБЭ закладывать класс бетона по прочности для обеспечения их необходимой долговечности.

#### Список литературы

1 **Васильев, А. А.** Карбонизация и оценка поврежденности железобетонных конструкций : [монография] / А. А. Васильев ; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2012. – 263 с. – ISBN 978-985-468-978-4.

2 **Будников, П. П.** Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, М. И. Стрелков : материалы симпозиума по структуре портландцементного камня и бетона. – Вашингтон, 1966. – С. 215–229.

3 **Грин, К. Т.** Влияние добавок на прочность бетонов / К. Т. Грин : матер. IV междунар. конгресса по химии цемента. – М. : Стройиздат, 1964. – С. 275.

4 **Алексеев, С. Н.** Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – М. : Стройиздат, 1976. – 205 с.

5 **Бабушкин, В. И.** Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В. И. Бабушкин. – М. : Стройиздат, 1968. – 187 с.

6 Corrosion protection of reinforcing steels: technical report : Task Group 9.7. – February, 2009, bulletin 49. – 116 p.

7 **Рухадзе, А. А.** Совместное влияние тепловлажностной обработки и химических добавок на коррозионную стойкость арматуры и долговечность железобетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / М. А. Рухадзе; МИФИ. – М., 1989. – 22 с.

8 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. – Гомель : БелГУТ, 2007. – 146 с.

Получено 10.04.2012

**A. A. Vasilyev, D. N. Shevchenko, E. O. Adarchenko, A. M. Stepantsova, L. V. Plikus.** Investigation of pore liquid alkalinity index change at concrete section.

On the basis of laboratory investigation of concrete samples made in production conditions with use of heat and humidity treatment there were obtained regression dependencies of pore liquid alkalinity change (pH index) at concrete section for different strength classes of concrete. It is shown that irrespective of samples storage condition it takes place the decrease of pH index; with increase of concrete strength the rate of concrete alkalinity index change decreases. In its turn for the same strength classes of concrete the rate of pH index change depends on samples storage conditions.