

УДК 693.54

МОДЕЛЬ КАРБОНИЗАЦИИ БЕТОНА В АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

канд. техн. наук, доц. А.А. ВАСИЛЬЕВ

(Белорусский государственный университет транспорта, Гомель)

Исследованы параметры карбонизации бетона: реакция карбонизации, эффективный коэффициент диффузии, механизм и модель карбонизации в целом. Выполнено сравнение существующих представлений о карбонизации с полученными результатами. Показано, что существующая модель карбонизации не подтверждается ни экспериментальными лабораторными, ни натурными исследованиями. На основании изучения взаимодействия углекислого газа воздуха с гидроксидом кальция, составляющей основу поровой жидкости, карбонизации бетонов различных классов по прочности: образцов сразу после изготовления и железобетонных элементов при различных сроках и условиях эксплуатации, предложена новая модель карбонизации бетона. Предлагаемая модель, основанная на экспериментальных результатах, позволяет объяснить механизм карбонизации и течение процесса карбонизации по сечению конструкций во времени в зависимости от условий эксплуатации. Она подтверждается лабораторными и натурными исследованиями реально эксплуатирующихся бетонных и железобетонных конструкций.

Введение. Основную долю конструкций зданий и сооружений, эксплуатируемых в настоящее время, составляют железобетонные конструкции (ЖБК) различных типов. В процессе их эксплуатации возникают различного рода повреждения. Значительная часть повреждений обусловлена изменением во времени свойств материалов, снижающим их качественные и эксплуатационные характеристики, долговечность зданий и сооружений в целом. Поскольку большинство ЖБК эксплуатируются в различных атмосферных условиях, одной из основных причин появления и развития их коррозионных повреждений является карбонизация. Развиваясь во времени, она вызывает нейтрализацию бетона, т.е. потерю им защитных свойств по отношению к арматуре, что в соответствующих условиях способствует развитию процессов коррозии стальной арматуры различной интенсивности. Развитие коррозионных процессов в арматуре обусловлено в первую очередь пористой структурой бетона и, как следствие, его проницаемостью. Лишь значительная толщина защитного слоя и щелочная среда самого бетона обеспечивают ему наличие защитных свойств по отношению к арматуре. Однако оба эти фактора имеют различную динамику во времени. Так, если толщина защитного слоя остается неизменной на протяжении всего срока эксплуатации конструкций, то химические свойства цементного камня бетона постоянно изменяются, приводя к постепенному снижению щелочности от поверхности вглубь конструкции. Таким образом, процесс коррозионного разрушения бетона конструкции начинается с ее поверхности. В первую очередь теряет свои эксплуатационные свойства бетон защитного слоя. Изменение его структуры происходит без видимых повреждений, коррозия арматуры начинается внутри бетона. Образующиеся продукты коррозии стали занимают в 2...2,5 раза больший объем, чем слой прокорродировавшего металла, и вызывают развитие растягивающих напряжений в бетоне, превышающих его прочность, в результате чего образуются трещины в защитном слое, ориентированные вдоль корродирующих стержней. Образование таких трещин облегчает доступ агрессивных агентов к арматуре и ускоряет ее коррозию. В дальнейшем развитие коррозии арматуры приводит к отслаиванию и разрушению защитного слоя, нарушению сцепления арматуры с бетоном и потере несущей способности конструкции (при практически сохранившемся бетоне в более глубоких слоях) и созданию аварийной ситуации [1, 2].

Постановка задачи. Целью данной работы явилось изучение карбонизации бетонов различных классов по прочности: образцов сразу после изготовления и конструкций при различных сроках и условиях эксплуатации.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили ЖБК различных типов, эксплуатировавшиеся длительные сроки в различных воздушных средах, бетонные кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм, выполненные из бетонов различных классов по прочности по составу для колонн (поскольку колонны являются наиболее массивными элементами, позволяющими проследить развитие карбонизации по сечению).

Для анализа из эксплуатируемых конструкций отбирали образцы бетона (сколы) в зоне расположения арматуры, а также порошки, получаемые выбуриванием по сечению бетона. Аналогично выбуриванием получали образцы из бетонных кубиков.

Исследовали цементно-песчаную фракцию бетона. Карбонатную составляющую (показатель K_C) определяли объемно-газовым методом [3, 4]. Статистическую обработку экспериментальных данных производили при помощи табличного процессора «Excel».

Результаты исследований и их обсуждение

Механизм карбонизации. Основное уравнение карбонизации выведено сочетанием индикаторного метода с теорией диффузионного переноса газов в твердом пористом теле [1]:

$$\chi = A\sqrt{\tau}, \quad (1)$$

где χ – толщина нейтрализованного слоя по фенолфталеиновой пробе, см; A – коэффициент; τ – время службы конструкции, с;

$$A = \sqrt{\frac{2D'C_0}{m_0}}. \quad (2)$$

Здесь D' – эффективный коэффициент диффузии CO_2 , $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 – концентрация CO_2 в атмосфере в относительных единицах по объему; m_0 – реакционная способность бетона;

$$m_0 = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{карб.бетона}}}, \quad (3)$$

где V_{CO_2} – объем CO_2 при нормальной температуре и давлении, см^3 ; $V_{\text{карб.бетона}}$ – объем единицы бетона, поглотившей V_{CO_2} , см^3 .

В основу его обоснования положен параболический закон окисления металлов или «закон квадратного корня», который впервые был выведен Г. Тамманом в 1920 году на примере взаимодействия серебра с парами йода [2] и впоследствии использовался для обоснования многих процессов, в том числе и карбонизации бетона.

В соответствии с общепринятыми представлениями [1] механизм карбонизации включает в себя:

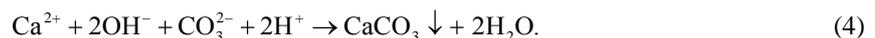
- диффузию CO_2 в порах и капиллярах бетона, заполненных воздухом;
- растворение углекислого газа в жидкой фазе бетона, образование угольной кислоты, ее диссоциация на ионы водорода, бикарбонат- и карбонат-ионы;
- диффузию образовавшихся ионов в жидкой фазе;
- растворение гидрата окиси кальция, его диссоциацию и диффузию ионов Ca^{2+} и OH^- ;
- химическое взаимодействие углекислоты с растворенным гидратом окиси кальция с образованием бикарбоната и карбоната кальция;
- кристаллизацию карбоната кальция.

Контролирующим процессом считается диффузия CO_2 вглубь бетона. При этом поглощение углекислого газа в капиллярах некарбонизированного влажного бетона происходит в узкой зоне, глубина которой не превышает 1 мм.

Необходимо отметить, что кинетику и механизм карбонизации бетона в лабораторных условиях изучали на отверженных образцах в идеализированных условиях, опираясь на теорию внутренней массопередачи гетерогенного процесса [1, 2]. При этом механизм непосредственного взаимодействия CO_2 с растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, являющимися основой поровой жидкости бетонов, оставался неизученным.

Исследования кинетики и механизма взаимодействия углекислого газа воздуха с гидроокисью кальция автором проводились для $S > h$ и $S < h$, где S – площадь фазовой границы; h – толщина слоя жидкой фазы. В экспериментах использовали насыщенный, полунасыщенный и разбавленный в четыре раза насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (имитирующий поровую влагу бетона). Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ готовили из фиксанала CaO .

Для всех растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ реакция взаимодействия с CO_2 в ионной форме имеет вид:



Данную реакцию следует считать необратимой, так как такая система термодинамически неустойчива [5] и $PP_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \gg PP_{\text{CaCO}_3}$ [6].

Сопоставление экспериментальных результатов с оптическими наблюдениями позволило представить следующий механизм гетерогенного процесса при $S > h$. В первые секунды в тонком слое жидкой фазы образуются центры кристаллизации, площадь которых зависит от C_0 – концентрации CO_2 . Чем ниже C_0 , тем меньше образуется центров кристаллизации и тем меньше их площадь. На меньшей площади скорость роста кристаллов выше из-за большой площади (свободной от центров кристаллизации), на которой возможно взаимодействие $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 . Реакция (4) в начальный момент протекает с большой скоростью, поэтому число центров кристаллизации в основном определяется C_0 узкой зоны из-за затор-

моженности диффузионного подвода исходных веществ (диффузионной инерционности). Чем меньше C_0 , тем выше это торможение (рис. 1).

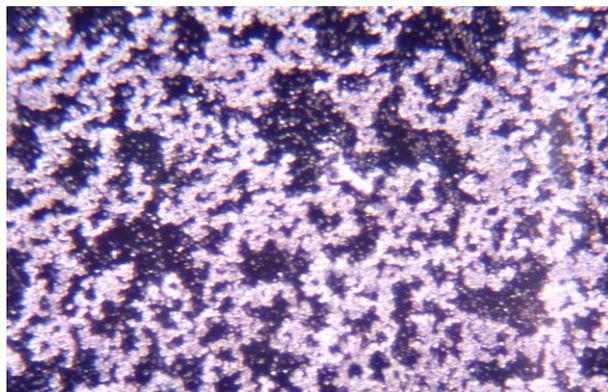


Рис. 1. Внешний вид кристаллической фазы CaCO_3 , кратность $\times 630$

Часть активной в химическом отношении площади экранируется кристаллами CaCO_3 , способствуя замедлению скорости химической реакции, и снижает диффузионное сопротивление подвода исходных веществ. Центры кристаллизации в последующем создают условия роста кристаллов за счет растворения наиболее мелких центров кристаллизации и продолжения химической реакции.

Площадь пленок зависит от начальной концентрации в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а не от всей площади поверхности фазовой границы «электролит – воздух»: в насыщенном растворе все 100 % площади были заняты центрами кристаллизации; в полунасыщенном – около 60 %; в разбавленном в 4 раза водой – 30 % общей площади.

Через 30...60 мин (в зависимости от начальной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$) на отдельных участках начинается рост более крупных прозрачных кристаллов одинаковой формы и размеров. Число таких кристаллов растет по всей поверхности пленки не только за счет химической реакции, но, вероятно, и из-за растворения части наиболее мелких центров кристаллизации. Рост числа кристаллов сопровождается их объединением с образованием тонкой сетчатой структуры, заполненной жидким электролитом, а их укрупнение сопровождается сокращением площади твердой фазы для ненасыщенных растворов.

В начальной стадии формирования кристаллической структуры при образовании центров кристаллизации и последующем росте кристаллов, они удерживаются на поверхности жидкой фазы за счет высокого поверхностного натяжения воды.

Индикаторным методом и методом рН-метрии проверили полноту реакции (1). Для этого после полного испарения раствора в емкость с пленкой карбоната вновь добавили дистиллированную воду. Через 1 час помешивания раствора смочили им фильтровальную бумагу и нанесли несколько капель раствора фенолфталеина. Тест показал полное отсутствие малиновой окраски, что указывает на $\text{pH} < 8,2$. При измерении водородный показатель рН составил 7,2, свидетельствуя о полной карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В капиллярной поре $S \ll h$, поэтому для моделирования реакции использовали пробирку диаметром 1,0 см, площадью поперечного сечения $S_n = 0,785 \text{ см}^2$ и длиной $l_n = 12,0 \text{ см}$.

Внешний вид кристаллической фазы CaCO_3 , образованной при моделировании реакции в капиллярной поре, представлен на рисунке 2.

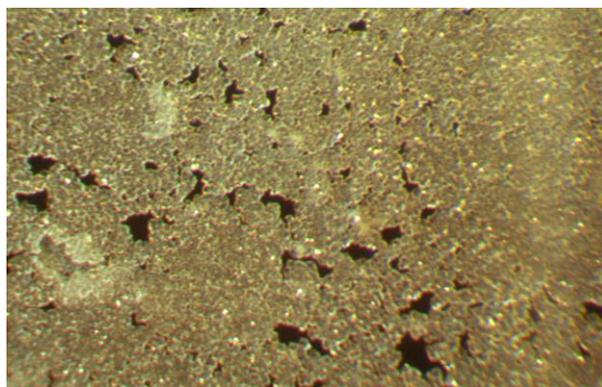


Рис. 2. Внешний вид кристаллической фазы CaCO_3 , кратность $\times 150$

Графики изменения концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и показателя pH насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зависимости от времени контакта с CO_2 воздуха представлены на рисунках 3 и 4.

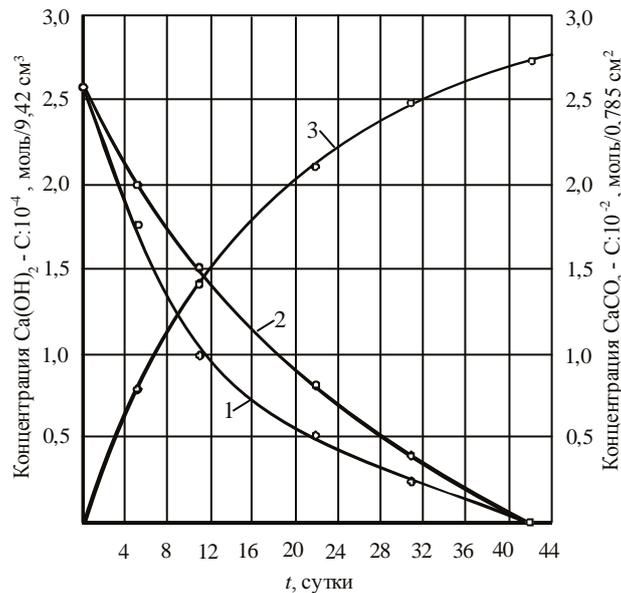


Рис. 3. Изменение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зависимости от времени контакта с CO_2 воздуха:
1 – убыль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в постоянном объеме $V = 9,42 \text{ см}^3$; 2 – убыль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с учетом изменения объема раствора;
3 – увеличение концентрации CaCO_3 на фазовой границе с $S = 0,785 \text{ см}^2$

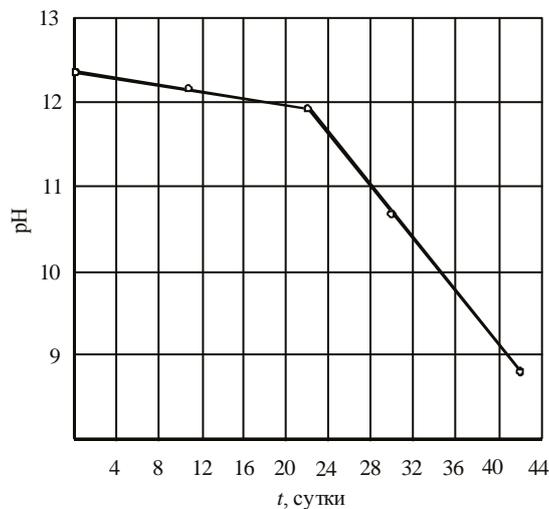


Рис. 4. Изменение показателя pH насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от времени контакта с CO_2 воздуха при $S = 0,785 \text{ см}^2$ и $h = 11,7 \text{ см}^2$

Полученные графики (см. рис. 3) показывают, что скорость реакции при $S \ll h$ существенно меняется. Изменение концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 выражается уже не в часах, а в сутках. В первые сутки наблюдается резкое понижение концентрации гидроксида кальция, что приводит из-за малости площадей контакта с воздухом к резкому возрастанию скорости образования CaCO_3 (см. рис. 3). В связи с высокой скоростью образования твердой фазы резко тормозится процесс расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что обуславливает незначительное изменение показателя pH. В течение первых 22 суток при снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $2,8 \cdot 10^{-4}$ до $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ (практически на 70 %) значение pH изменяется примерно всего на 0,5 (см. рис. 4). Указанная последней концентрация гидроксида кальция является критической, при ее снижении происходит резкое падение показателя pH. Кривая изменения показателя pH полностью соответствует графикам изменения щелочности поровой жидкости для длительно эксплуатируемых конструкций, если рассматривать ее изменение от «здорового» бетона к полностью прокарбонизовавшему [4, 7 – 9].

Наличие фазовой границы «раствор – газ» и образование твердых продуктов в процессе реакции показывает, что взаимодействие CO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является гетерогенным физико-химическим процессом [5] и проходит через ряд последовательных стадий:

- диффузию реагирующих веществ к поверхности раздела фаз;
- собственно химическую реакцию на поверхности жидкой фазы или в ее тончайшем слое с образованием пересыщенного раствора;
- кристаллизацию из пересыщенного раствора кристаллов карбоната без отвода продуктов реакции из пограничной зоны.

Исследование взаимодействия растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ различных концентраций в контакте с CO_2 воздуха позволили установить следующее:

- процесс относится к гетерогенной химической реакции 1-го порядка и характеризуется сложностью и многостадийностью;
- он состоит из диффузионного подвода к фазовой границе реагирующих веществ, химической реакции с возникновением и ростом кристаллов карбоната в тонком поверхностном слое раствора без отвода продуктов реакции;
- образование карбонатов в объеме поровой влаги невозможно вследствие того, что $K \gg D$ (K – константа скорости; D – коэффициента диффузии). Образование CaCO_3 происходит в тонком слое жидкой фазы на границе воздух – раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таким образом, выполненные исследования кинетики и механизма взаимодействия углекислого газа воздуха с гидроксидом кальция позволили предложить иной механизм карбонизации. Взаимодействие углекислого газа воздуха с гидроксидом кальция поровой жидкости происходит в тонком поверхностном слое жидкой фазы. При этом на поверхности поровой жидкости образуется мелкокристаллическая пленка карбонатов, которая тормозит реакцию карбонизации, но не препятствует испарению воды из пор либо их водонасыщению. Процесс испарения (водонасыщения) в порах сопровождается изменением уровня раствора, создавая нарушения сплошности пленки из-за возникающих деформационных напряжений и отложением карбонатов по периметру стенок пор. Периодическое изменение уровня влаги в порах обеспечивает продолжение взаимодействия углекислого газа воздуха с гидроксидом кальция поровой влаги. Поскольку основу поровой жидкости составляет гидроксид кальция, то по такому механизму протекает процесс карбонизации в поровом пространстве бетонов. Причем движение пленки будет происходить в двух противоположных направлениях: при испарении влаги и насыщении пор водой (рис. 5).

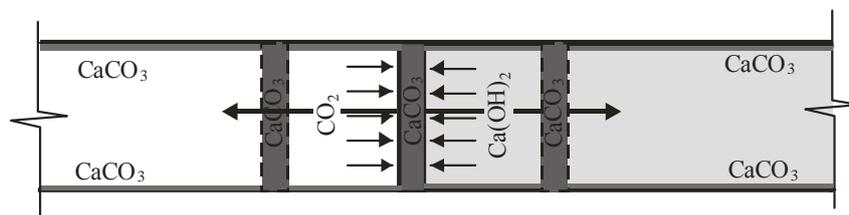


Рис. 5. Схема взаимодействия в поре CO_2 воздуха с поровой влагой

Коэффициент диффузии. Для вывода основного уравнения карбонизации авторы [2] принимали следующие допущения: падение концентрации CO_2 в порах бетона линейно. У поверхности бетона концентрация CO_2 соответствует концентрации его в окружающем воздухе, а в зоне химической реакции равна нулю. Концентрация CO_2 в отдельных точках по сечению образца при каждом положении фронта карбонизации успевает установиться, поскольку скорость его продвижения и скорость диффузионного перемещения CO_2 в порах бетона существенно различны. Это означает, что градиент концентрации для небольших отрезков времени является постоянной величиной. Такое допущение позволяет для расчетов толщины карбонизированного слоя использовать уравнение 1-го закона Фика:

$$dm = \frac{D' \cdot S \cdot (C_0 - C)}{x} dt, \quad (5)$$

где D' – эффективный коэффициент диффузии CO_2 , $\text{см}^2/\text{с}$; dm – количество диффундирующего вещества через данное поперечное сечение, см^2 , при нормальных условиях; C_0 – концентрация CO_2 в окружающей среде, в относительных величинах по объему; S – площадь поперечного сечения, см^2 ; C – концентрация CO_2 в зоне взаимодействия с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, принимают $C = 0$; x – толщина нейтрализованного слоя по фенолфталеиновому индикатору, см ; dt – время воздействия на бетон CO_2 , с .

$$dm = m_0 \cdot S \cdot dx, \quad (6)$$

где m_0 – реакционная емкость бетона (количество CO_2 , поглощенного единицей объема бетона, или объемная концентрация связанного CO_2).

Путем преобразований получили выражение основного закона карбонизации:

$$D' = \frac{m_0 \cdot x^2}{2 \cdot C_0 \cdot \tau}. \quad (7)$$

Сложность определения D' состоит в том, что для получения значений m_0 и x требуются длительные сроки воздействия CO_2 воздуха на бетон. Поскольку исследования авторами [1, 2] проводились в лабораторных условиях, небольшую величину времени исследования компенсировали огромной концентрацией CO_2 (10, 20 %). И первое, и второе абсолютно не соответствует реальным условиям эксплуатации конструкций. При краткосрочных испытаниях в лабораторных условиях бетонов различных составов были получены значения $D' = 1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ [2].

Исследования D' автором проводились на образцах бетона, отобранных из реальных конструкций – железобетонных колонн, эксплуатировавшихся длительные сроки в различных атмосферных условиях. Эффективный коэффициент диффузии рассчитывали, используя в выражении (7) данные не индикаторного метода, а результаты определения показателя KC в пробах бетона, отобранных по сечению конструкций.

На рисунке 6 представлены результаты исследования бетона колонн, эксплуатировавшихся одинаковые сроки в различных условиях.

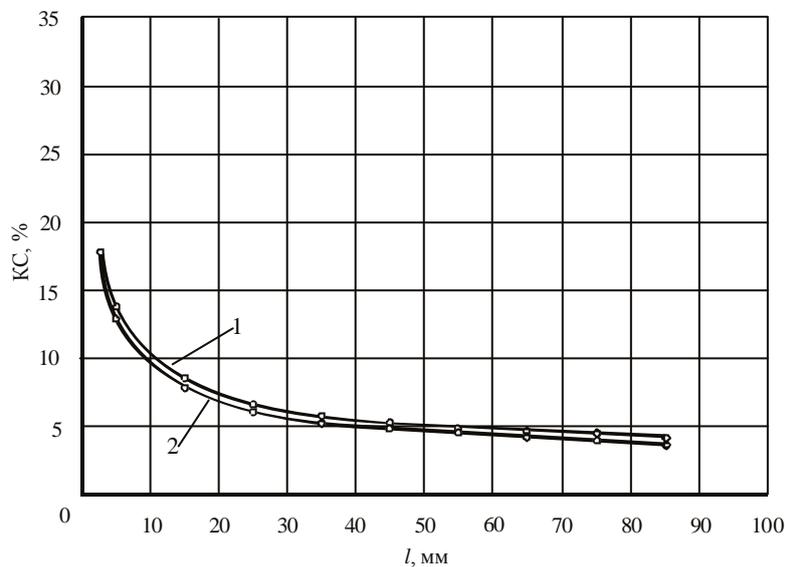


Рис. 6. Экспериментальные зависимости $l-KC$ для колонн:
1 – формовочного цеха ДСК, эксплуатировавшегося 25 лет;
2 – свинарника, эксплуатировавшегося 20 лет

На основании данных расчета показателей KC по выражению (7) были рассчитаны значения D' по сечению колонн. При этом реакционную емкость бетона определяли по формуле:

$$m_0 = 2 \cdot V_0 \cdot \rho, \quad (8)$$

где 2 – коэффициент приведения объема газа к объему, выделившемуся навеской пробы массой 1 г; V_0 – объем газа, приведенный к нормальным условиям, см^3 ; ρ – плотность бетона, $\text{г}/\text{см}^3$, по результатам лабораторного определения принято $\rho = 2,38 \text{ г}/\text{см}^3$.

По результатам расчетов построены кривые изменения D' по сечению исследованных конструкций (рис. 7). Анализ полученных графиков показал:

- характер распределения карбонатов и эффективного коэффициента диффузии по сечению колонн идентичны;

- по сечению колонн величина D' непостоянна, она изменяется от больших значений на поверхности к меньшим в глубине, при этом ее наиболее интенсивное изменение наблюдается в поверхностных слоях бетона;

- в глубине бетона, где практически не сказывается влияние условий эксплуатации (температура, влажность, концентрация CO_2 и т.д.), величины D' для различных составов бетона близки и составляют примерно $1 \dots 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

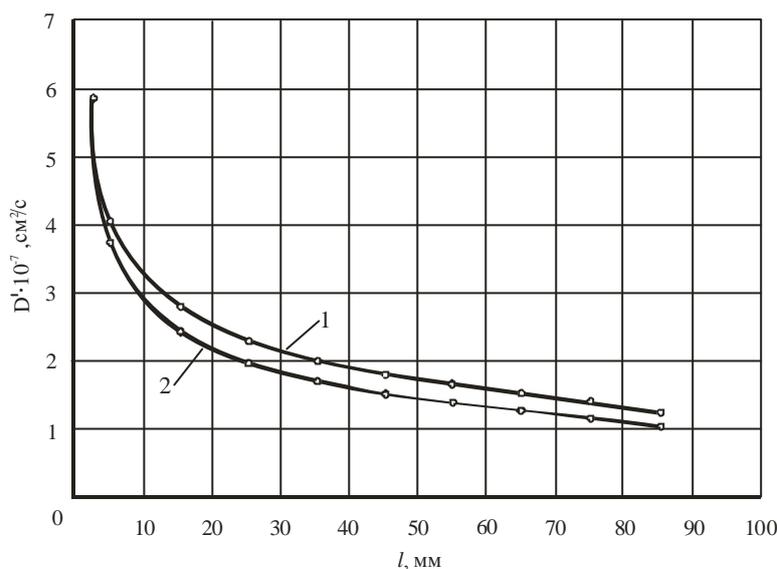


Рис. 7. Экспериментальные зависимости $l-D'$ для колонн:
 1 – формовочного цеха ДСК, эксплуатировавшегося 25 лет;
 2 – свинарника, эксплуатировавшегося 20 лет

Результаты экспериментов позволили сделать следующие выводы:

1) полученные по результатам исследований реально эксплуатируемых ЖБК значения D' на несколько порядков ниже значений, полученных в лабораторных условиях авторами [1, 2], и в значительно большей степени соответствуют химическим представлениям о размерности коэффициента диффузии;

2) рассчитанные по существующей методике значения D' по сечению реально эксплуатируемых конструкций являются переменной величиной для конструкций из бетона одного состава и эксплуатируемых в одинаковых условиях. Такое распределение D' не подтверждает справедливость использования 1-го закона Фика для характеристики поведения бетона в процессе эксплуатации конструкций в воздушной среде. Первый закон Фика (с основой на использовании индикаторного теста) не определяет карбонизацию бетона в реальных условиях эксплуатации;

3) течение карбонизации определяется в первую очередь не диффузионными процессами, а условиями эксплуатации конструкций (влажностью и температурой), изменения которых будут способствовать ускорению возвратно-поступательного перемещения поровой влаги и, соответственно, ускорять карбонизацию.

Модель карбонизации. В соответствии с общепринятой моделью карбонизации на основании лабораторных исследований принято, что она развивается фронтально с поверхности вглубь бетона. При этом поглощение углекислого газа в капиллярах некарбонизированного влажного бетона происходит в узкой зоне, глубина которой не превышает 1 мм. Также процесс карбонизации рассматривается как конечный во времени и по сечению конструкции [1, 2].

Многолетние авторские исследования карбонизации по сечению бетона показывают (рис. 8), что карбонизация бетона продолжается все время эксплуатации конструкций. Она развивается с поверхностных слоев вглубь бетона конструкций не фронтально, а по сложной экспоненциальной зависимости (степень карбонизации бетона максимальна в поверхностных слоях).

Полученные результаты показывают, что во всех случаях с увеличением глубины залегания бетона в конструкциях концентрация CaCO_3 практически линейно снижается (см. рис. 7). Постепенное изменение концентрации CaCO_3 по глубине конструкции опровергает мнение, что процесс взаимодействия CO_2 с цементным камнем происходит в узкой (переходной) зоне, которая перемещается вглубь бетона. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что ширина переходной зоны зависит от времени, условий эксплуатации и состава бетона.

Для оценки механизма развития карбонизации во времени выполняли углубленное исследование развития карбонизации по сечению бетона с учетом начальной карбонизации бетона, различных толщин защитного слоя, изначального класса бетона по прочности, изменения степени гидратации цемента во времени, учета характера изменения карбонатной составляющей по сечению бетона для различных классов бетона по прочности.

Многолетние авторские исследования [4, 10, 11] показывают, что основным параметром, определяющим скорость карбонизации, являются условия эксплуатации. В качестве основных рассматривались

три типа условий эксплуатации: атмосферные, условия общественных (промышленных) зданий, сельскохозяйственных помещений.

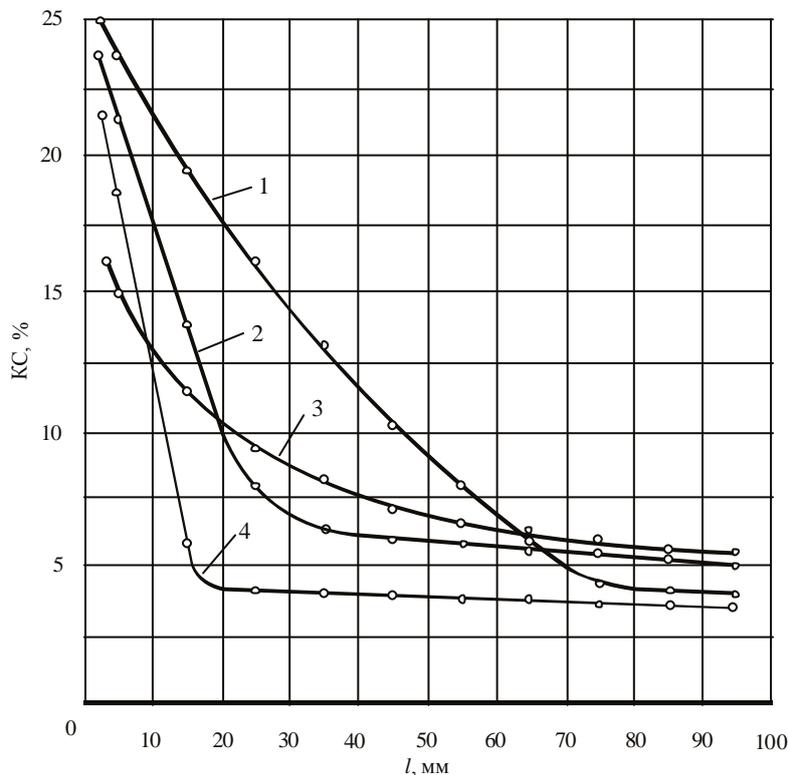


Рис. 8. Экспериментальные зависимости $l - KC$ для колонн, эксплуатировавшихся в различных условиях:
 1 – для колонны после 40 лет эксплуатации в атмосферных условиях;
 2 – для колонны после 30 лет эксплуатации в условиях общественного помещения;
 3 – для колонн после 30 лет эксплуатации в помещении коровника; 4 – для колонн после 10 лет эксплуатации в условиях общественного помещения (облицованных керамической плиткой)

Проведенные исследования для различных условий эксплуатации позволили выделить различные степени интенсивности карбонизации для одних и тех же условий эксплуатации – области повышенной и обычной карбонизации (рис. 9). Их наличие объясняется тем, что ЖБК выполняются из бетонов различных классов по прочности, и несмотря на то, что эксплуатируются в целом в одних условиях, влияние эксплуатационной среды на них неоднозначно (нахождение в сухих условиях одних и периодическое (постоянные) намокание других, расположение в торцах у ворот, приводящее к ускоренному размораживанию бетона и т.д.).

Результаты изучения развития карбонизации во времени показывают, что оно в целом подчиняется квадратичной параболической зависимости. В общем, с учетом начальной карбонизации выражение для определения изменения карбонатной составляющей во времени имеет следующий вид:

$$KC_{\text{прог}} = KC_0 + A\sqrt{t}, \quad (9)$$

где A – коэффициент, учитывающий развитие карбонизации во времени.

Однако приведенное на рисунке 9 уравнение регрессии имеет невысокий коэффициент корреляции и, как следствие, не позволяет с высокой точностью прогнозировать развитие карбонизации бетона, что показывает на необходимость исследования каждой области в отдельности. Поэтому исследования развития карбонизации проводили для различных условий эксплуатации и для каждой области.

Для определения начальных параметров карбонизации исследовали кубики сечением $100 \times 100 \times 100$ мм, выполненные из бетонов классов по прочности $C^{12}/_{15}$, $C^{18}/_{22,5}$, $C^{25}/_{30}$, $C^{30}/_{37}$ по составу для колонн. После изготовления их подвергали тепловлажностной обработке по стандартному режиму и исследовали после 28 суток. Результаты определения показателя начальной карбонизации (KC_0) для различных классов бетона по прочности представлены на рисунке 10.

Полученные кривые показывают, что степень карбонизации бетона по сечению подчиняется сложной экспоненциальной зависимости. Ее развитие отличается для различных классов бетона по

прочности и зависит от количества использованного цемента. В «низкомарочных» бетонах (классов по прочности $C^{12}/_{15}$, $C^{18}/_{22,5}$) она по абсолютным значениям KC ниже, чем в «высокомарочных», однако скорость деградации бетона в них выше.

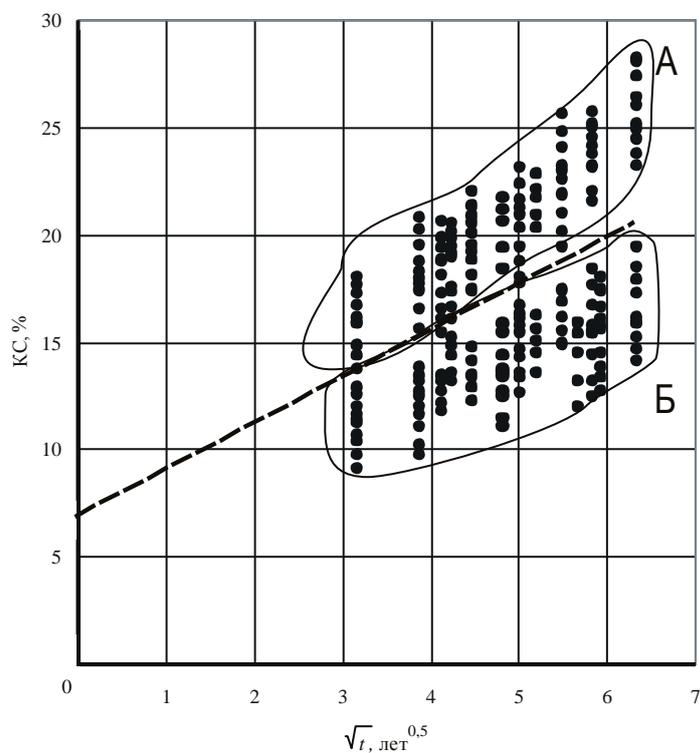


Рис. 9. Характер распределения значений KC во времени для условий сельскохозяйственных помещений с учетом начальной карбонизации с нанесенной линией регрессии:

А – область повышенной карбонизации; Б – область обычной карбонизации

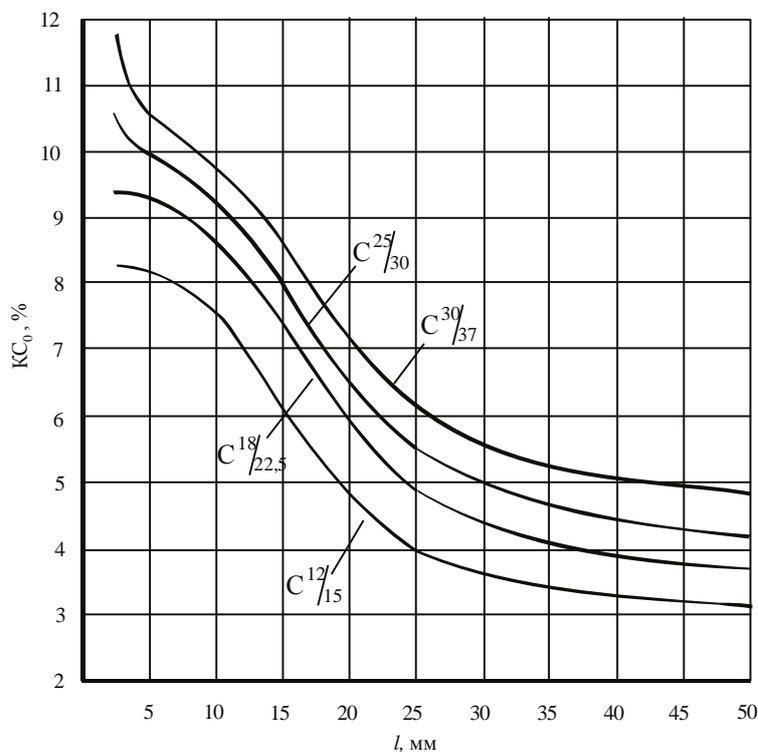


Рис. 10. Изменение показателя KC по сечению бетона на момент начала эксплуатации (сразу после изготовления)

По результатам многолетних исследований показателя KC бетона в зоне расположения арматуры (с толщиной защитного слоя 3...25 мм) получены регрессионные зависимости прогнозирования развития карбонизации для различных условий эксплуатации с учетом толщины защитного слоя. В качестве примера на рисунке 11 приведены регрессионные зависимости для различных степеней интенсивности карбонизации и среднего прогнозного значения для условий сельскохозяйственных помещений.

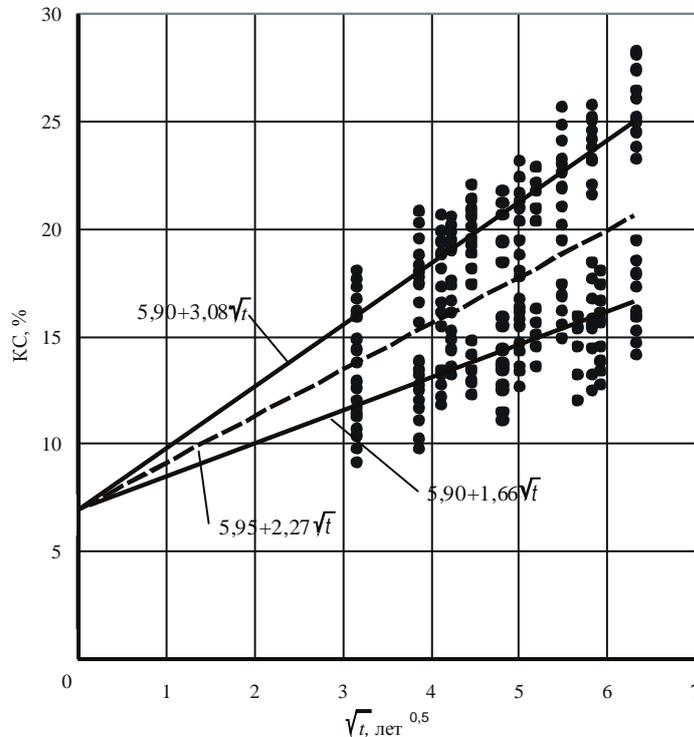


Рис. 11. Распределение показателей KC по времени колонн сельскохозяйственных зданий для областей с различной интенсивностью карбонизации с нанесенными уравнениями регрессии для бетона класса $C^{18}/_{22,5}$ и толщины защитного слоя 20 мм

Полученные зависимости позволяют уточнить оценку карбонизации бетона конструкции на момент обследования и исходя из прочностных характеристик бетона и условий эксплуатации конструкции подобрать наиболее точно выражение для прогнозирования скорости карбонизации.

Развитие карбонизации во времени оценивали по полученным уравнениям регрессии для различных толщин защитного слоя с учетом начальной карбонизации, используя предложенную автором в [4] методику определения ПВК (предельной величины карбонизации, показывающей содержание карбонатов в бетоне в массовых процентах при условии, что весь CaO цемента полностью перейдет в $CaCO_3$) по известному составу бетона. При этом получали возраст конструкции при достижении полной карбонизации бетонов различных классов по прочности на исследуемой глубине. После чего определяли показатель KC_{max} – максимальную величину карбонизации с учетом изменения во времени степени гидратации цемента. Прирост степени гидратации цемента определяли по выражению, предложенному В.В. Бабицким:

$$\alpha = \alpha_{28}^{20} 1 + 0,21 \lg \tau (X - 0,63) \cdot (\varphi - 0,6) , \quad (10)$$

где τ – время твердения цементного камня (бетона), мес.; φ – относительная влажность воздуха среды, доли единицы; X – относительное водосодержание цементного теста.

Развитие карбонизации по сечению оценивали с учетом полученной ранее модели [11], описываемой пятипараметрическим уравнением вида:

$$KC(x) = \beta_0 + \beta_1 \cdot \exp\left(-\left(\frac{x - \beta_2}{\beta_3}\right)^{\beta_4}\right), \quad (11)$$

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

Многолетние исследования карбонизации бетона по сечению длительно эксплуатируемых конструкций позволили оценить параметры $\beta_0 \dots \beta_4$ для различных классов бетона по прочности из условия полной карбонизации бетона:

- для бетона класса $C^{12}/_{15}$ выражение (11) принимает вид:

$$KC(x) = 2,56 + 23,88 \cdot \exp\left(-\left(\frac{x+5}{28,5}\right)^{1,2}\right), \quad (12)$$

- класса $C^{18}/_{22,5}$

$$KC(x) = 4,02 + 26,87 \cdot \exp\left(-\left(\frac{x+5}{20,5}\right)^{1,2}\right), \quad (13)$$

- класса $C^{20}/_{25}$

$$KC(x) = 4,66 + 31,60 \cdot \exp\left(-\left(\frac{x+5}{16,0}\right)^{1,2}\right), \quad (14)$$

где x – исследуемая толщина защитного слоя бетона, мм.

Из выражений (12)...(14) получаем коэффициент k , учитывающий характер изменения карбонатной составляющей по сечению для различных классов бетона по прочности:

$$\text{- для бетона класса } C^{12}/_{15} \quad k = \exp\left(-\left(\frac{x+5}{28,5}\right)^{1,2}\right),$$

$$\text{- класса } C^{18}/_{22,5} \quad k = \exp\left(-\left(\frac{x+5}{20,5}\right)^{1,2}\right),$$

$$\text{- класса } C^{20}/_{25} \quad k = \exp\left(-\left(\frac{x+5}{16,0}\right)^{1,2}\right).$$

Из выражения (9) (приравнивая его к KC_{\max}) с учетом полученных коэффициентов « k », принимая за среднее значение толщины защитного слоя $x = 15$ мм, получили коэффициенты « A » для различных классов бетона по прочности и толщин защитного слоя.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволили получить выражения для прогнозирования изменения показателя KC во времени при различных толщинах защитного слоя бетона соответственно для свежизготовленных конструкций и по полученному на момент обследования значению KC для эксплуатируемых конструкций. В общем виде

$$KC_{\text{прог}}^x = KC_0^x + A\sqrt{t}, \quad (15)$$

$$KC_{\text{прог}}^x = KC_{\phi}^x + A \sqrt{t_{\text{прог}}} - \sqrt{t_{\phi}}, \quad (16)$$

где $KC_{\text{прог}}^x$ – прогнозируемое значение показателя KC , %; KC_0^x – начальное значение показателя KC , % на глубине x , мм; A – коэффициент, учитывающий развитие карбонизации во времени; t – величина прогнозного периода, лет; KC_{ϕ}^x – фактическое значение показателя KC , %, полученное по результатам обследования конструкции на глубине x , мм; $t_{\text{прог}}$ – величина прогнозного периода, с учетом возраста конструкции на момент обследования, лет; t_{ϕ} – возраст конструкции на момент обследования, лет.

Получены графические зависимости изменения во времени карбонизации по сечению бетона для различных толщин защитного слоя, классов бетона по прочности, условий эксплуатации. В качестве примера на рисунке 12 представлены регрессионные зависимости изменения во времени показателя KC для различных толщин защитного слоя бетона класса $C^{18}/_{22,5}$ для условий сельскохозяйственных зданий. Они показывают, что с увеличением толщины защитного слоя бетона скорость карбонизации уменьшается, а время до наступления полной карбонизации бетона возрастает. Однако полученные результаты

исследования развития во времени карбонизации с учетом изменения степени гидратации цемента дают заниженные значения скорости карбонизации (см. рис. 11), что указывает на необходимость углубленного изучения процесса гидратации цемента в конструкциях, подвергающихся тепловлажностной обработке.

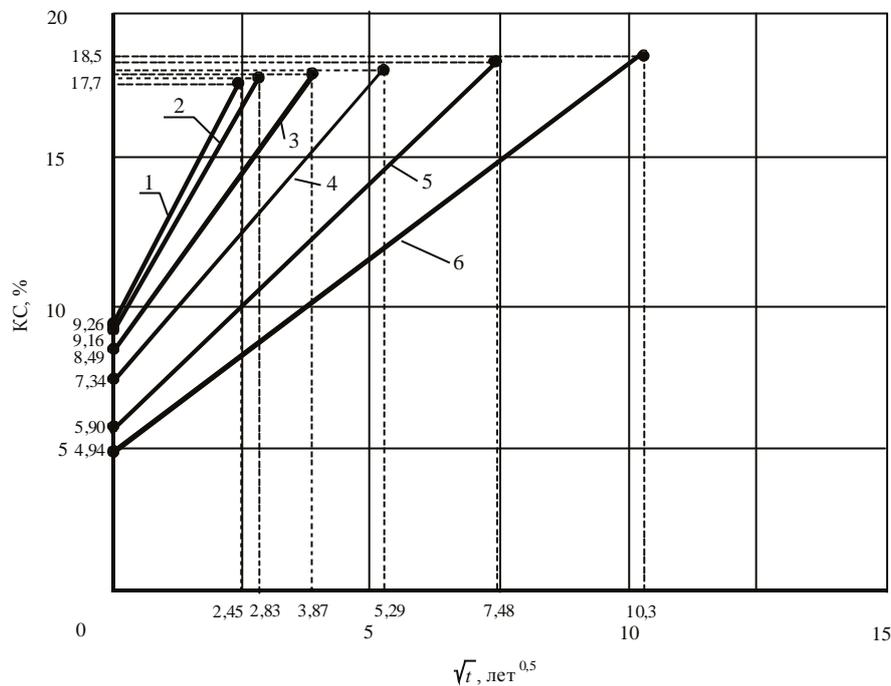


Рис. 12. Регрессионные зависимости изменения во времени показателя $КС$ для различных толщин защитного слоя бетона класса $C^{18}/_{22,5}$ для ЖБК, эксплуатирующихся в сельскохозяйственных зданиях в условиях повышенной карбонизации:

$$1 - x = 2,5 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 9,26 + 3,44 \sqrt{t}; \quad 2 - x = 5,0 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 9,16 + 3,04 \sqrt{t}; \quad 3 - x = 10 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 8,49 + 2,44 \sqrt{t}; \\ 4 - x = 15 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 7,34 + 2,04 \sqrt{t}; \quad 5 - x = 20 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 5,90 + 1,66 \sqrt{t}; \quad 6 - x = 25 \text{ мм}; KС_{\text{прог}} = 4,94 + 1,31 \sqrt{t}$$

Результаты исследования кинетики и механизма взаимодействия растворов гидроксида кальция с углекислым газом воздуха, кинетики испарения воды, адсорбции и десорбции паров влаги образцами бетона [4, 12], карбонизации свежеизготовленных образцов бетона, карбонизации и развития ее по сечению бетона во времени конструкций, эксплуатировавшихся длительные сроки в различных атмосферных условиях, позволили предложить иную, основанную на экспериментальных результатах, модель карбонизации. В соответствии с этой моделью процесс карбонизации в поровом пространстве рассматривается по аналогии с действием гидравлического насоса. Периодическое изменение температуры и влажности способствует частой смене уровня поровой жидкости, исполняющей роль поршня гидравлического насоса в газовой среде поры. Чем чаще происходят перепады температуры и меняется влажность, тем выше скорость карбонизации из-за более эффективной работы гидравлических насосов, обеспечивающих подсос воздуха в поры. В седиментационных порах движение воды происходит за счет испарения при наличии разности давления насыщенных паров воздуха в поре и вне нее. Капиллярные поры в большей степени чувствительны к изменению влажности воздуха, что способствует частой смене уровня поровой влаги вследствие капиллярной конденсации и десорбции адсорбента.

Дождевые осадки и периодическая смена относительной влажности и температуры также будут способствовать возвратно-поступательному движению мениска жидкости в поре и возобновлению реакции карбонизации. В таких условиях скорость карбонизации будет определяться пористостью материала и частотой смены увлажнения и высыхания поровой влаги, т.е. условиями эксплуатации, что особенно проявляется в поверхностных слоях бетонных и железобетонных конструкций. С одной стороны, на такой глубине максимально облегчен диффузионный подвод CO_2 в зону химической реакции, с другой – в этом слое наблюдается частая смена влаги в капиллярно-поровой структуре бетона, где идет химическое взаимодействие $Ca(OH)_2$ с углекислым газом воздуха.

В качестве примера на рисунке 13 приведена модель развития карбонизации по сечению бетона во времени для бетона класса $C^{18}/_{22,5}$.

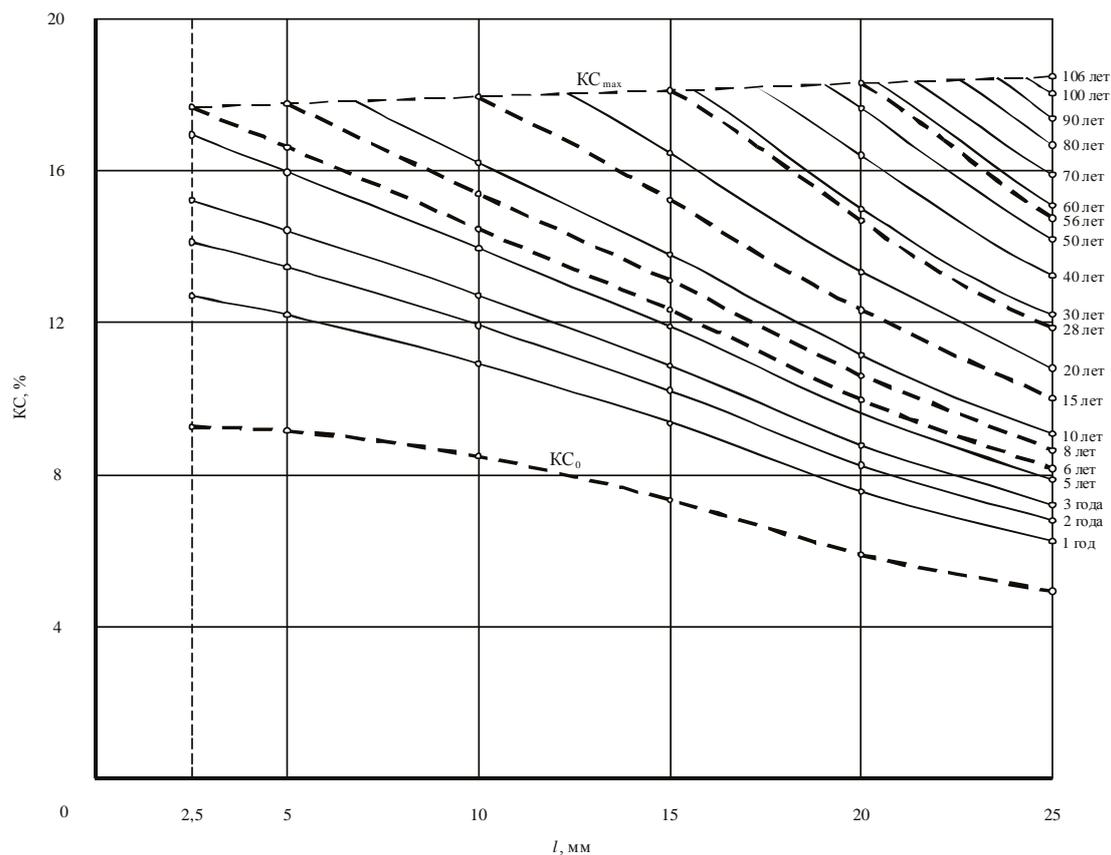


Рис. 13. Развитие карбонизации бетона класса $C^{18}/_{22,5}$ для ЖБК, эксплуатирующихся в сельскохозяйственных помещениях в условиях повышенной карбонизации

Результаты изучения развития карбонизации во времени по сечению бетона позволили сделать следующие **выводы**:

1) существующая модель карбонизации не позволяет достоверно оценивать и прогнозировать развитие карбонизации;

2) в соответствии с предлагаемой моделью с учетом способности бетонов к водонасыщению и адсорбции паров воды, результатов исследования взаимодействия растворов $Ca(OH)_2$ с углекислым газом воздуха процесс карбонизации рассматривается по аналогии с действием гидравлического насоса, в котором функцию поршня выполняет возвратно-поступательное движение объема поровой влаги;

3) такие процессы будут происходить с достаточно высокой частотой в поверхностных слоях бетонов и растворов, а по мере углубления в бетон скорость изменения объема влаги будет снижаться. Скорость притока CO_2 в зону химической реакции будет определяться движением поровой влаги по мере ее испарения или насыщения пор. Цикличность реакций будет зависеть от изменения атмосферных условий, т.е. от условий эксплуатации. Быстрая смена относительной влажности воздуха и нагрев бетона за счет солнечной радиации будут способствовать возвратно-поступательному перемещению поровой влаги, ускоряя карбонизацию.

Результаты экспериментов позволили сделать следующие **выводы**:

1) существующая модель карбонизации не подтверждается ни экспериментальными лабораторными, ни натурными исследованиями;

2) предлагаемая модель карбонизации, основанная на экспериментальных результатах, позволяет объяснить механизм карбонизации и течение процесса карбонизации по сечению бетона конструкций во времени в зависимости от условий эксплуатации. Она подтверждается лабораторными и натурными исследованиями реально эксплуатирующихся бетонных и железобетонных конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

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 / 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. – 161 с.
4. Неразрушающие методы оценки и прогнозирование технического состояния железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в воздушных средах: практ. пособие / Т.М. Пецольд [и др.]; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп.; под ред. А.А. Васильева. – Гомель, 2007. – 146 с.
5. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян; под ред. О.П. Мчедлова-Петросяна. – 4-е изд. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
6. Справочник химика: в 7 т. – М.-Л.: Химия, 1963 – 1971. – Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы, 1965. – 1005 с.
7. Васильев, А.А. Опыт использования рН- и карбометрии для оценки состояния длительно эксплуатируемых железобетонных конструкций / А.А. Васильев // Научно-технические проблемы современного железобетона: материалы Всеукр. науч.-техн. конф. / редкол.: П.И. Кривошеев [и др.]. – Сумы, 2005. – Т. 2. – С. 110 – 117.
8. Васильев, А.А. Исследование механизма и кинетики карбонизации железобетонных конструкций / А.А. Васильев // Строительная наука и техника. – 2006. – № 1(4). – С. 52 – 57.
9. Васильев, А.А. Оценка и прогнозирование состояния железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в различных воздушных средах, на основе методов рН- и карбометрии / А.А. Васильев // Строительная наука и техника. – 2006. – № 4(7). – С. 81 – 88.
10. Васильев, А.А. Оценка изменения состояния железобетонных конструкций при длительном контакте с атмосферой / А.А. Васильев // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 2. – С. 39 – 42.
11. Васильев, А.А. Модель карбонизации бетона по сечению конструкций / А.А. Васильев, Д.Н. Шевченко, А.В. Ханеев // Проблемы и перспективы развития транспортных систем и строительного комплекса: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. / Белорус. гос. ун-т трансп.; редкол.: В.И. Сенько [и др.]. – Гомель, 2008. – С. 259 – 260.
12. Васильев, А.А. Исследование кинетики и механизма карбонизации поровой влаги бетона в реальных условиях / А.А. Васильев // Строительная наука и техника. – 2007. – № 6(15). – С. 39 – 44.

Поступила 25.11.2009