

З.Я. Бліхарський, Р.Ф. Струк, Р.Є. Хміль
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельних конструкцій та мостів
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
E-mail: roman_hl@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБОНІЗАЦІЇ БЕТОНУ В ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЯХ

© Бліхарський З.Я., Струк Р.Ф., Хміль Р.Є., 2007

Розглянуто вплив карбонізації бетону на нейтралізацію захисного шару залізобетонних конструкцій та створення передумов корозії арматури. Подаються аналітичні залежності визначення глибини карбонізації бетону існуючих залізобетонних конструкцій.

The influence of carbonation of concrete on neutralization of concrete cover of reinforced concrete constructions and creation of pre-conditions of corrosion of armature is examined in this article. The analytical relations of determinations of carbonation of concrete's depth of existing reinforced concrete constructions are also given.

Вступ. Явище карбонізації є одним із видів корозії бетону. При карбонізації проходить нейтралізація лужного середовища бетону та його захисних властивостей відносно арматури. Отже, дослідження карбонізації є актуальним, оскільки аналітичним описом цього явища можна прогнозувати безпечну експлуатацію залізобетонних конструкцій без корозії арматури.

Карбонізацією бетону займалися багато вчених [1–4]. Достатньо глибоко вивчено процеси карбонізації в бетоні, механізми їхнього проходження, виведено теоретичні залежності опису явища карбонізації. Однак недостатньо висвітлено питання прогнозу проходження процесу карбонізації, визначення ефективного коефіцієнта дифузії для вуглекислого газу в реальних залізобетонних конструкціях.

Мета роботи. Метою цієї роботи є визначення з використанням відомих аналітичних залежностей характеристик бетону, від яких залежить проходження карбонізації та розроблення методики прогнозу безпечної експлуатації залізобетонних конструкцій без передумов для корозії арматури.

Результати виконаних теоретичних досліджень. Карбонізація є одним з видів корозії бетону, який приводить до зміни його фізико-механічних характеристик та корозії арматури. Отже, визначення глибини карбонізації бетону дасть змогу точніше розраховувати залізобетонні конструкції.

Найнебезпечніші пошкодження залізобетонних конструкцій в агресивних середовищах пов'язані, як правило, з корозією арматури внаслідок недостатньої товщини та щільності захисного шару бетону. Тривалість дії захисних властивостей бетону відносно арматури в вологій атмосфері визначається кінетикою його нейтралізації кислотними газами і залежить від товщини захисного шару бетону, реакційної ємності відносно кислого газу і дифузійної проникності бетону.

Вуглекислий газ (CO_2) має найбільшу концентрацію порівняно з іншими газами. Його вміст приблизно в 100 разів більший, ніж сірчистого газу, хлористого водню та інших. Вплив вуглекислого газу на бетон викликає таке явище, як карбонізація бетону. Карбонізація спричиняє структурні зміни в бетоні, нейтралізацію захисного шару бетону і у результаті корозію арматури.

У свіжосформованому бетоні в значній кількості існує гідроксид кальцію ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), який створює лужне середовище в бетоні. За даними багатьох досліджень кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в портландцементному камені після 1 міс. твердіння становить 9...11%, а після 3 міс. досягає 15% маси цементу [2,3].

Завдяки наявності високої лужності рідкої фази цементний бетон пасивує арматурну сталь, тобто захищає її від корозії. Депасивація (активація) поверхні сталі, тобто початок її корозії в бетоні, пов'язана із зменшенням лужності рідкої желеподібної фази бетону нижче за певний рівень.

Явище карбонізації бетону зменшує лужність середовища бетону, а отже, може викликати корозію арматури.

Необхідно зауважити, що карбонізація бетону проходить як в атмосферному, так і в водному середовищі. При цьому спостереження за бетонними та залізобетонними конструкціями мостів показали, що вже через декілька місяців твердіння бетону на повітрі карбонізований шар на надводних частинах конструкцій стає завтовшки в кілька міліметрів. Це значною мірою стосується залізобетонних конструкцій мостів над ріками. Збільшення товщини карбонізованого шару при підвищеній вологості пояснюється тим, що вода має каталізуючий вплив на процес карбонізації [4]. Карбонізація може проходити лише за наявності певної кількості вологості в порах бетону (хоча би 0,5...1,0% загальної маси). В частинах споруд, які знаходяться під постійною дією води із вмістом агресивної вуглекислоти, карбонізований шар має незначну товщину, виражену в частках міліметра. Це пояснюється перш за все руйнуванням карбонізованого шару на зовнішній поверхні під дією вуглекислоти внаслідок його вимивання водою, а також утворенням щільного карбонатного шару.

У загальному карбонізація бетону [1,4] проходить внаслідок хімічної реакції гідроксиду кальцію з вуглекислим газом. У початковий період карбонізований шар утворюється на поверхні бетону. Надалі карбонати кальцію (CaCO_3) можуть утворюватися внаслідок реакції вуглекислого газу з гідроксидом кальцію, який дифундує на поверхню бетону внаслідок його пористої структури. При карбонізації гідроксиду кальцію об'єм утвореного карбонату кальцію приблизно на 12% перевищує об'єм вихідного гідроксиду кальцію. Це ущільнює карбонатний шар, зменшує швидкість розвитку обмінних реакцій, а відповідно і швидкість карбонізації бетону. При цьому внутрішні шари бетону, які безпосередньо прилягають до карбонізованого шару, навіть якщо вони були частково карбонізовані, повністю можуть пасивуватися гідратом окису кальцію і при пробі спиртово-водним розчином фенолфталеїну давати таке саме яскраво-червоне забарвлення, як і глибинні шари.

У природних умовах концентрація вуглекислого газу (CO_2) в атмосфері становить близько 0,03%, при збільшенні викидів промислових підприємств концентрація CO_2 може зростати і в декілька разів перевищувати нормальну.

З підвищенням рН розчину розчинність карбонатів зменшується, і вони випадають з розчину, а при зниженні рН навпаки, карбонат кальцію з твердої фази переходить в розчин і перетворюється в бікарбонат-іони і іони кальцію. При цьому відбувається розчинення солей ущільненого карбонізованого шару, і процес карбонізації поширюється вглиб бетону.

Подані процеси схожі як для атмосферного, так і для водного середовища. Вуглекислий газ (CO_2) у воді з'являється внаслідок мікробіологічного гниття рослинних залишків, а також в результаті процесів взаємодії осадкових карбонатних порід з ґрунтовими водами. Поглинання водою вуглекислого газу з атмосфери практично відсутнє, оскільки його концентрація є незначна. Відмінністю процесів карбонізації бетону в водному середовищі є вимивання продуктів карбонізації, особливо в проточних водах.

Отже, взаємодія вуглекислого газу з бетоном є гетерогенним фізико-механічним процесом між газом і пористим тілом з утворенням карбонізованого шару бетону. При цьому можна розрізнити такі елементарні процеси:

- доступ вуглекислого газу (CO_2) до поверхні бетону з навколишнього середовища за рахунок конвективного перемішування повітря чи руху води;
- дифузія вуглекислого газу в заповнених повітрям порах і капілярах бетону;
- розчинення газу в рідкій фазі бетону з утворенням вугільної кислоти (H_2CO_3);
- дисоціація вугільної кислоти (H_2CO_3) на іони водню (H^+), бікарбонат-іони (HCO_3^-), карбонат-іони (CO_3^{2-});
- розчинення гідроксиду кальцію (Ca(OH)_2), дисоціація його на іони кальцію (Ca^{2+}) і гідроксиду (OH^-);
- дифузія в рідкій фазі утворених іонів;
- взаємодія іонів кальцію з бікарбонат- і карбонат-іонами з утворенням бікарбонату і карбонату кальцію;
- утворення насиченого розчину і кристалізація карбоната кальцію (CaCO_3).

При цьому встановлено, що процес карбонізації обмежується дифузією CO_2 в газовій фазі бетону. Для такого обмеження характерне повне поглинання газу в тонкому реакційно здатному шарі, який утворює своєрідний фронт, що залишає за собою “відпрацьований” шар. Утворений шар із збільшенням його товщини чинить зростаючий опір вільній дифузії CO_2 і тим самим забезпечує поступове зменшення просування фронту нейтралізації, самогальмування процесу карбонізації, тобто створення умов для корозії арматури. При цьому карбонізація прогресує із поверхні вглиб бетону, викликаючи поступову нейтралізацію лужності цементу, і тим швидше, чим більша пористість бетону, а відповідно і дифузійна проникність. Лужне цементне середовище з моменту початку тужавіння ($\text{pH} \approx 12,6$ при насиченості гідроксидом кальцію) поступово втрачає свою лужність. Значення pH знижується з 12,6 до 10 (для вуглекислого кальцію) і падає нижче 10 для суміші вуглекислого кальцію з $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. У зв'язку з цим лужне середовище переходить в кисле, захист арматури знижується і створюються сприятливі умови для корозії арматури. Необхідно зауважити, що карбонізація одночасно приводить до ущільнення бетону і деякого збільшення поверхневої міцності бетону.

Як показує аналіз виконаних досліджень карбонізації бетону [1,4,5], одним з основних параметрів є розрахунок дифузійної проникності для бетону вуглекислого газу, оскільки проникнення CO_2 в пористий простір бетону є основною умовою для проходження процесу карбонізації. Характеристикою дифузійної проникності вуглекислого газу в бетон є ефективний коефіцієнт дифузії. Як відомо, теоретично процес дифузії описується рівняннями першого і другого законів Фіка. За першим законом Фіка:

$$Q = -D \frac{dc}{d\delta}, \quad (1)$$

де Q – кількість перенесеної речовини, пропорційна градієнту її концентрації $dc/d\delta$; D – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт дифузії, $\text{см}^2/\text{с}$ (приймається, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації газу і часу).

Зміна концентрації з часом $dc/d\delta$ в точці x при одномірній (лінійній) дифузії визначається за другим законом Фіка:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{d\delta^2}, \quad (2)$$

Припускаючи, що концентрація CO_2 в порах бетону падає лінійно від значення концентрації в навколишньому середовищі біля поверхні бетону до нуля в зоні хімічної взаємодії, а також, що градієнт концентрації для невеликих відрізків часу є постійним, можна за рівнянням першого закону Фіка визначити ефективний коефіцієнт дифузії за формулою:

$$D = \frac{m_0 \delta^2}{2c \cdot t}, \quad (3)$$

де D – ефективний коефіцієнт дифузії газу в бетоні, $\text{см}^2/\text{с}$; m_0 – реакційна здатність бетону або об'єм газу, який поглинається одиницею об'єму бетону. Ця величина залежить від мінерального складу, витрати і ступеня гідратації цементу, а також структури пор цементного каменю; δ – товщина нейтралізованого шару бетону, см ; t – тривалість дії газу на бетон, с ; c – концентрація вуглекислого газу в повітрі у відносних величинах за об'ємом.

Реакційну здатність бетону відносно вуглекислого газу можна визначити наближено за формулою:

$$m_0 = 0.4C \cdot p \cdot f, \quad (4)$$

де C – кількість цементу, кг на 1 м^3 бетону; p – кількість основних окислів в цементі в перерахунку на CaO у відносних величинах за масою. Приймається за даними хімічного аналізу цементу; f – ступінь нейтралізації бетону, що дорівнює відношенню кількості основних окислів, які прореагували з кислим газом, до загальної їх кількості в цементі.

Оскільки на практиці найчастіше доводиться визначати дифузійну проникність існуючих залізобетонних конструкцій, для яких практично неможливо прямими дослідженнями визначити

параметри C ; p ; f , їх можна визначати наближено за такими передумовами. Оскільки міцність бетону залежить від кількості цементу, кг на 1 м^3 , можна орієнтовно приймати C для бетонів:

B25 (M300) – 300 кг; B30 (M400) – 400 кг; B40 (M500) – 500 кг.

При цьому міцність бетону існуючої залізобетонної конструкції можна визначити неруйнівними методами.

За неможливості виконання хімічного аналізу цементу величину p можна приймати з такими передумовами. Кількість основних окислів в портландцементі знаходиться в межах:

CaO – 58...72%; Na₂O – 1...2%;
MgO – <5%; K₂O – 1...2%.

Виходячи з цього, величина $p=0,6...0,8$. Отже, в розрахунках можна приймати усереднене значення $p=0,7$.

Можна вважати, що ступінь нейтралізації бетону f , в якому відбулася карбонізація, виходячи з прийнятої умови лінійного падіння концентрації CO₂ від значення концентрації в навколишньому середовищі біля поверхні бетону до нуля в зоні хімічної взаємодії, дорівнює $f=0,5$.

Виходячи з вищенаведеного, для визначення ефективного коефіцієнта дифузії пропонується така послідовність:

- ефективний коефіцієнт дифузії вуглекислого газу в бетон існуючої залізобетонної конструкції визначити за умовою (3);

- товщину нейтралізованого шару δ визначити експериментально безпосередньо на існуючій конструкції. При цьому на поверхні бетону конструкції висвердлити отвір і шляхом змочування бетону в отворі водно-спиртовим розчином фенолфталеїну за зміною кольору (на нейтралізованому бетоні розчин зафарбовується в червоний колір) визначити глибину нейтралізації бетону. За наявності необхідної апаратури глибину нейтралізації бетону можна визначити за допомогою спеціальних приладів;

- концентрацію вуглекислого газу в повітрі c визначити шляхом хімічного аналізу проб повітря, відібраних безпосередньо біля конструкції. За неможливості виконання хімічного аналізу повітря для незабруднених промисловими газами територій можна приймати $c=0,03\%$;

- за час дії вуглекислого газу на бетон конструкції моста приймати час його експлуатації з моменту виготовлення залізобетонної конструкції до моменту визначення глибини нейтралізації бетону δ ;

- реакційну здатність бетону m_0 визначити за формулою (4), приймаючи за відсутності даних про бетон кількість цементу, кг на 1 м^3 відповідно до міцності бетону за поданими вище пропозиціями. Кількість основних окислів в цементі в перерахунку на CaO приймати за усередненими значеннями $p=0,7$. Вважати, що ступінь нейтралізації бетону дорівнює $f=0,5$.

За відомою величиною ефективного коефіцієнта дифузії вуглекислого газу D можна прогнозувати проектний термін безпечної експлуатації та залишкового ресурсу з умов карбонізації до повної нейтралізації захисного шару бетону за таблицею [5].

Проектний термін експлуатації залізобетонних конструкцій залежно від коефіцієнта дифузії

Концентрація CO ₂ в повітрі, % за об'ємом	Товщина захисного шару	D×10 ⁴ , см ² /с бетону конструкцій з проектним терміном експлуатації, роки		
		20	50	100
0,03	10	1,14	0,45	0,23
	15	2,57	1,03	0,51
	20	4,57	1,83	0,91
0,15	10	0,23	0,09	0,05
	15	0,51	0,2	0,10
	20	0,91	0,35	0,18

За встановленою величиною ефективного коефіцієнта дифузії можна визначити глибину нейтралізації бетону залежно від фактора часу за формулою:

$$\delta = \sqrt{\frac{2D \cdot c \cdot t}{m_0}} \quad (5)$$

При цьому можна прогнозувати термін часу, коли глибина нейтралізації бетону перевищить величину захисного шару бетону, досягне арматури і з'являться передумови корозії арматури залізобетонних конструкцій.

Можна розглядати такі випадки:

– глибина нейтралізації не перевищує величину захисного шару: дозволяється подальша експлуатація залізобетонних конструкцій з рекомендацією покриття їх гідрофобними речовинами з метою недопущення проникнення вуглекислого газу (CO_2) та вологи;

– глибина нейтралізації дорівнює величині захисного шару бетону: необхідно терміново виконати гідрофобізацію залізобетонних конструкцій з веденням періодичного контролю за ознаками корозії арматури;

– глибина нейтралізації перевищує захисний шар бетону: необхідно терміново виконати гідрофобізацію залізобетонних конструкцій з веденням постійного контролю за ознаками корозії арматури.

За наявності корозії арматури необхідно перевірити розрахунки несучої здатності залізобетонних конструкцій з урахуванням корозії арматури та наявності прокарбонізованого шару бетону і у разі необхідності виконати підсилення з метою відновлення несучої здатності та експлуатаційної придатності.

Висновки. У результаті виконаних теоретичних досліджень запропоновано методику визначення глибини карбонізації бетону, ефективного коефіцієнта дифузії та прогнозу безпечної експлуатації залізобетонних конструкцій без створення передумов для корозії арматури.

1. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шисиль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. – М., 1990 – 316с. 2. Ахвердов И.Н. Основы физики бетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 464с. 3. Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. – М.: Стройиздат, 1984. – 672с. 4. Коррозия бетонных и железобетонных конструкций / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Алексеев // Под ред. В.М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с. 5. Руководство по определению диффузионной проницаемости бетона для углекислого газа. – М.: НИИЖБ Госстороя СССР, 1974. – 20с.