

**ВЛИЯНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ РЕЖИМОВ  
КАРБОНИЗАЦИИ И ХЛОРИСТОСТИ НА СКОРОСТЬ  
ПРОНИКНОВЕНИЯ И ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ  
В БЕТОНАХ: АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

*С. Н. ЛЕОНОВИЧ, Е. Е. ШАЛЫЙ, ИТВИНОВСКИЙ Д. А.,  
СТЕПАНОВА А. В., ЖУРАВСКАЯ А. В., МАЛЮК В. В.*

Белорусский национальный технический университет,  
Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный  
университет», ООО «ИнжСпецСтройПроект»,  
Белорусский государственный университет транспорта

**Введение.**

Коррозия стали в железобетонных конструкциях инициируется либо карбонизацией защитного слоя бетона, либо проникновением хлорида. Оба этих процесса депассивируют углеродистую сталь и делают ее восприимчивой к электрохимической коррозии. Для некоторых типов конструкций воздействие атмосферной зоны в морской среде (карбонизация), и проникновение хлоридов могут происходить и одновременно, и последовательно [1–5]. По мнению Коста и Эплтона [6] бетон в приливной зоне, где содержание внутренней влаги может быть относительно высоким, также подвержен сильной карбонизации и проникновению хлоридов.

Карбонизация и проникновение хлорида последовательно могут также происходить в опорах мостов [7] или бетонных туннельных облицовках в холодных регионах, где каменная соль использовалась зимой для таяния льда и содержит значительное количество хлор-ионов (Cl). Есть ряд доказательств, что коррозия арматуры ускоряется под одновременным воздействием карбонизации и Cl [8–10]. Хотя сульфат также присутствует как в морской воде, так и в каменной соли, комбинированный эффект хлоридов, сульфатов и карбонизации выходит за рамки настоящего исследования. Необходимо изучить совокупное воздействие хлоридов и сульфатов с карбонизацией или без нее с тем, чтобы в

полной мере понять поведение бетонов в морской среде. Есть ряд публикаций по этому направлению, но их недостаточно для рекомендаций по изменению практики проектирования железобетонных конструкций в этих комбинированных средах воздействия [11, 12].

Во время карбонизации бетона  $\text{CO}_2$  вступает в реакцию с продуктами гидратации цемента и приводит к снижению щелочности (рН), которая препятствует иницированию коррозии. В то же время, продукты карбонизации (в первую очередь карбонат кальция) занимают больше места, чем продукты гидратации цемента. При влиянии на них карбонизации отмечается снижение проникающих свойств бетонов [13, 14]. С другой стороны, карбонизация может вызвать усадку гидратированной цементной пасты в бетоне, что увеличит проницаемость [15]. В результате обоих этих эффектов дальнейшее проникновение  $\text{CO}_2$  в бетон изменяется, и скорость проникновения  $\text{CO}_2$  становится не простой функцией начальных свойств проницаемости бетона. Для проникновения хлорида в бетон основным физическим эффектом является снижение пористости и свойств проникновения за счет эффекта заполнения пор вновь образованного хлоралюмината кальция, или соли Фриделя, когда  $\text{Cl}$  реагирует с алюминатной фазой в гидратированной цементной пасте [16]. Известно также, что карбонизация может высвобождать связанные хлориды, приводя к перераспределению хлоридов в бетоне [17, 18]. Поэтому, когда происходит одновременная или последовательная карбонизация и проникновение хлоридов, их совокупное воздействие на иницирование коррозии не очевидно из-за сложных взаимодействий между химическими и физическими эффектами карбонизации и проникновения хлоридов.

Исследования проникновения  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}$  в бетоны в прошлом основывались главным образом на их независимых эффектах. В большинство из них вводили зависящий от времени коэффициент для учета изменений скорости карбонизации или проникновения хлоридов [16, 19, 20]. В случае комбинированного воздействия карбонизации и хлорида, когда они действуют последовательно или одновременно, осложняются реакции  $\text{CO}_2$  или  $\text{Cl}$  с продуктами гидратации цемента и их дальнейшие реакции с ранее образовавшимися продуктами карбонизации и проникновения

хлорида. Исследование распределения pH и Cl в бетоне при комбинированных эффектах является необходимым первым шагом для понимания этого сложного механизма. Такие исследования весьма ограничены.

Предыдущие исследования комбинированного проникновения CO<sub>2</sub> и Cl в бетон были сосредоточены на получении зависимостей между продолжительностью воздействия и глубиной карбонизации и проникновения хлоридов [9–17]. Некоторые исследователи [18, 21] указывали на химические реакции в гидратированной цементной пасте во время комбинированного процесса. Однако этих результатов недостаточно для установления физических и химических эффектов комбинированных процессов, в частности изменений щелочности и проникновения хлоридов в бетоны. Поэтому было проведено исследование для определения влияния комбинированных режимов карбонизации и попадания хлоридов на распределение хлоридов в различных типах бетона для понимания их последствий этого для прогнозирования срока службы железобетонных конструкций.

#### **Экспериментальная программа.**

Подробная информация об экспериментальной программе этого исследования кратко излагается ниже.

В таблице 1 приведены пропорции смеси различных бетонных смесей, используемых в данном исследовании. Все смеси были отобраны в соответствии с BS EN 206 для бетона [22], подверженного воздействию сред XC2, XD2 и XS2, и для ожидаемого срока службы 50 лет [23]. Они имели w/b = 0,55 и общее содержание вяжущего 320 кг/м<sup>3</sup>. Использовались три типа вяжущих веществ, портландцемент (PC), пылевидная топливная зола (PFA) и микрокремнезем (MS). В зависимости от w/b и типа используемого вяжущего, три смеси обозначаются как 0.55PC, 0.55PFA и 0.55PFA + MS. Пропорции смеси приведены в таблице 1, которая учитывает изменения удельного веса цементирующих материалов при расчете содержания заполнителя. Суперпластификатор на основе поликарбоксилата использовался для достижения осадки конуса на 50–90 мм (класс S2 в BS EN 206). Перед перемешиванием все агрегаты сушили в шкафу при 105 (±5)°C в течение 24 ч и давали остыть до комнатной температуры (20 ± 2 °C) еще не менее 24 ч. Вода, необходимая заполнителям,

учитывалась в общем количестве воды, использованной при изготовлении бетона (указано в таблице 1).

1. Были отформованы три вида бетонных блоков:

а) блоки размером 150 x 150 x 80 мм с четырьмя встроенными трубами ПВХ разной длины (10, 20, 30 и 40 мм) были отформованы (рис. 1) для контроля относительной влажности (RH) бетона при кондиционировании и карбонизации [24];

б) блоки размером 500 x 500 x 80 мм были отформованы для забивки цилиндрических образцов диаметром 75 мм длиной 80 мм. После каждого режима воздействия использовались два баллона для определения степени карбонизации и степени проникновения хлоридов. Используемые методы описаны на этапах (g) и (h) ниже;

в) блоки размером 230 x 230 x 80 мм отформованы для определения проницаемости бетонов под воздействием различных режимов воздействия.

2. Все виды образцов отливали в фанерных формах, а затем накрывали полиэтиленовым листом и выдерживали в помещении при температуре  $20 (\pm 2)$  °C в течение 24 ч. Затем образцы были еще твердели в течении 55 дней, что включало период водяного твердения бетона в течение 6 дней и хранение в помещении при  $20 (\pm 1)$  C и  $60 (\pm 5)$  % относительной влажности в течение 49 дней. Перед тем, как образцы подвергали карбонизации или воздействию хлоридов в соответствии с процедурой, описанной на этапе (f) ниже, они твердели в течение 4 месяцев. На рис. 2 представлена блок-схема экспериментального процесса, примененного в данном исследовании.

3. Независимый и комбинированный режимы карбонизации и входа хлоридов обозначаются как  $xCl$ ,  $yCO_2$ ,  $yCO_2 + xCl$  и  $xCl + yCO_2$ , где  $x$  и  $y$  указывают соответственно продолжительность воздействия на образцы хлоридов и диоксида углерода. Например,  $yCO_2 + xCl$  указывает на то, что бетоны подвергались воздействию комбинированного режима карбонизации и проникновения хлоридов, начиная с « $y$ » месяцев карбонизации и последующего погружения в раствор хлорида в течение « $x$ » месяцев.  $xCl$  указывает, что эти образцы подвергались воздействию « $x$ » месяцев проникновения хлорида.

4. Образцы, которые сначала подвергались карбонизации (т. е.  $yCO_2$  и  $yCO_2 + xCl$ ), в условиях последовательной относительной влажности  $65 (\pm 2) \%$  перед воздействием  $CO_2$  в соответствии с процедурой Рассела. В соответствии с этой процедурой испытательные образцы  $150 \times 150 \times 80$  мм (рис. 1) сначала сушили в печи при  $40 (\pm 2) ^\circ C$  для испарения влаги с открытой поверхности. Значение RH измеряли на глубине 10 мм, 20 мм, 30 мм и 40 мм емкостным резус-зондом с использованием вставок из ПВХ (рис. 1). Как только среднее значение RH в бетоне глубиной 0–40 мм достигло значения 60–70 %, все образцы были извлечены из печи, и каждый из них был герметизирован полиэтиленовым листом и пакетной лентой.

Таблица 1

### Пропорции бетонных смесей

Смесь	w/b	Тип связующего и его содержания, (%)	Количество (кг/м <sup>3</sup> )							
			PC	PFA	MS	Песок	10 mm	20 mm	Суперпластификаторы	Вода
0.55PC	0.55	PC(100)	320	0	0	683	663	663	1.60	176
0.55PFA	0.55	PC(70) + PFA(30)	224	96	0	677	658	658	1.68	176
0.55PFA + MS	0.55	PC(85) + PFA(10) + MS(5)	272	32	16	679	659	659	2.18	176



Рисунок 1. Бетонные блоки размером  $150 \times 150 \times 80$  мм вместе с вставками из ПВХ и различными приспособлениями для создания отверстий для контроля внутренних значений относительной влажности

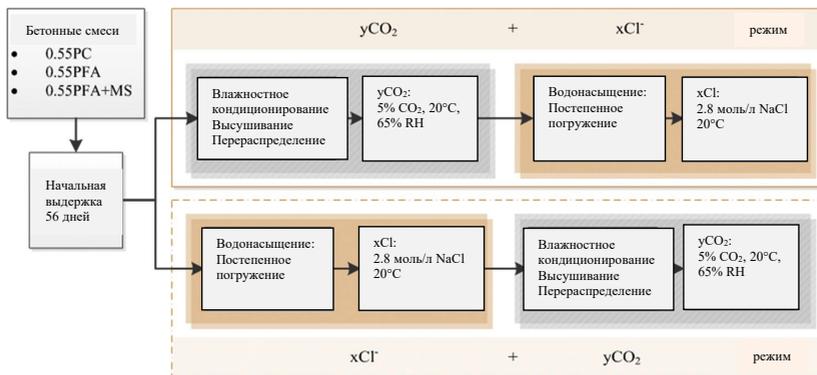


Рисунок. 2. Блок-схема экспериментальных процессов

Впоследствии блоки были перенесены в печь  $50 (\pm 2) ^\circ\text{C}$  для перераспределения их внутренней относительной влажности до достижения на четырех глубинах 10, 20, 30 и 40 мм постоянной относительной влажности  $65 (\pm 2) \%$ . Образцы были карбонизированы и для исследования  $y\text{CO}_2 + x\text{Cl}$  были насыщены водой постепенным погружением их в течение 9 дней, с последующим погружением в раствор хлорида. Аналогичным образом, образцы  $x\text{Cl} + y\text{CO}_2$  были сначала насыщены водой (до воздействия хлоридов), а после  $x$  месяцев воздействия хлоридов образцы были помещены в условия с относительной влажностью  $65 (\pm 2) \%$  до начала воздействия карбонизации, которое продолжалось в течение  $y$  месяцев.

Для карбонизации среда воздействия поддерживалась на уровне  $20 (\pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $5 (\pm 0,1) \%$   $\text{CO}_2$  и  $65 (\pm 2) \%$  относительной влажности; для проникновения хлоридов раствор воздействия составлял 165 г/л NaCl (2,8 моль/л) и контролировался при температуре  $20 (\pm 1)^\circ\text{C}$  [25]. Как в независимом, так и в комбинированном режимах максимальная продолжительность процессов карбонизации и проникновения хлоридов составляла три месяца. После каждого назначенного режима испытаний два цилиндрических образца каждой смеси доставали из среды воздействия. Впоследствии пробы порошка извлекли профильным шлифованием с экспозиционной поверхности слоями глубиной до 30 мм. В зоне, которая находилась близко к поверхности воздействия (0–5 мм), степень карбонизации и концентрация хлоридов были относительно

высокими. Поэтому пробы порошка извлекали с глубины через 1 мм для оценки их изменения. На внутренних глубинах (более 5 мм) степень карбонизации, а также концентрация хлоридов были соответственно малы, и, следовательно, образцы пыли были собраны от слоя бетона глубиной от 2 до 3 мм.

Определяли рН раствора, который указывает на щелочность бетона рН [26, 27]. Для этого 1 ( $\pm 0,001$ ) г пробы порошка из каждого слоя переваривали в 20 мл деионизированной воды. Путем дальнейшего анализа результатов было установлено количество потребляемого ОН на разных глубинах образцов с использованием формулы (1), где рН<sub>0</sub> и рН<sub>x</sub> являются результатами рН, измеренными до и после воздействия.

$$\begin{aligned} \text{Потребляемый ОН}^- &= \text{первоначальный ОН}^- - \\ \text{оставшийся ОН}^- &= 10^{\text{рН}_0-14} - 10^{\text{рН}_x-14}. \end{aligned} \quad (1)$$

Содержание кислоторастворимых хлоридов в пробах порошка, извлеченных из различных глубин испытуемых образцов, анализировали в соответствии с рекомендациями RILEM TC 178-TMC [28].

Во время воздействия проницаемость бетона измеряли с помощью системы проницаемости [29] и теста на миграцию хлорид-ионов трех блоков 230 x 230 x 80 мм [30].

#### **Обсуждение результатов.**

**Бетоны, подвергающиеся хлоридному погружению с последующим режимом карбонизации ( $x\text{Cl}^- + y\text{CO}_2$ ).**

Поскольку образцы, использованные в исследовании, подвергались воздействию двух агрессивных сред последовательно, в этом режиме на ход карбонизации в бетонах влияют не только свойства бетонов, но и Cl в них. Поэтому в настоящем разделе сначала обсуждаются результаты независимого режима проникновения хлоридов, а затем результаты стадии карбонизации.

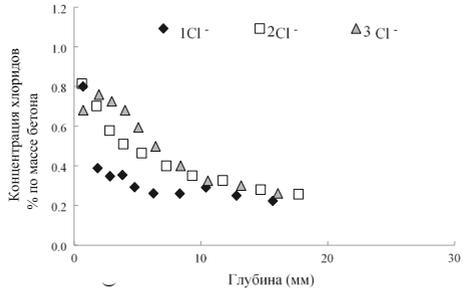
*Влияние первоначального независимого воздействия хлоридов на распределение хлоридов ( $x\text{Cl}^-$ ).*

Распределение Cl<sup>-</sup> в бетонах при начальном режиме воздействия xCl<sup>-</sup> представлено на рис. 3. На рис. 3, а показано, что на любой заданной глубине концентрация хлорида увеличивалась в период с 1 до 3 месяцев. Это указывает на то, что Cl<sup>-</sup> непрерывно проникал в 0,55PC в течение трех месяцев погружения. Напротив, про-

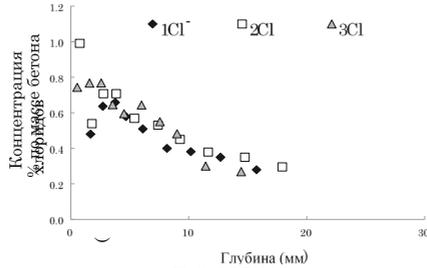
никновение  $Cl^-$  в основном происходило в первый месяц как в образцах 0.55PFA (рис. 3, б), так и в образцах 0.55PFA + MS (рис. 3, в). Увеличение продолжительности погружения не приводило к какому-либо очевидному увеличению проникновения хлорида.

Кроме того, результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что для трех бетонов содержание хлоридов в поверхностном слое 0–1 мм (называемом в этой статье  $C_s$ ) не изменялось в какой-либо значительной степени с увеличением продолжительности погружения. Значения для трех бетонов были близкими (около 0,8 % по массе бетона). Эти данные  $C_s$  противоречат другим опубликованным данным, полученным из регрессионного анализа профилей хлоридов для бетонов, содержащих дополнительные цементирующие материалы [31]. Таким образом значение  $C_s$  увеличивается со временем, но значения для различных смесей в этом исследовании были очень близки после периода 18 месяцев погружения в раствор хлорида (концентрация 0,51 моль/л раствор NaCl; отношение w/b бетонов = 0,5).

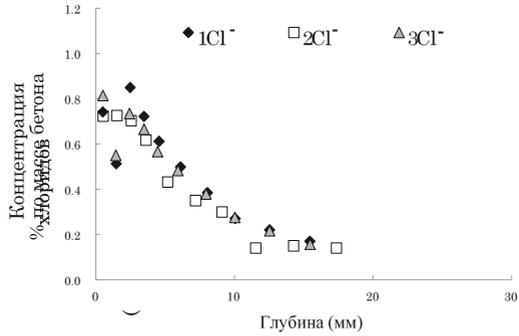
По сравнению с бетонами PC поры в бетонах PFA и MS имеют меньший диаметр из-за их продолжающейся гидратации, что приведет к более медленной диффузии  $Cl^-$  [32, 33]. Кроме того, некоторые продукты гидратации цемента, такие как алюминатные фазы и гель CSH, которыми обогащены бетоны PFA и MS соответственно, могут связывать  $Cl^-$ . Процесс связывания может еще больше уменьшить диаметр пор [10, 34, 20]. Таким образом, незначительное попадание  $Cl^-$  в два типа бетона, содержащего дополнительные цементирующие материалы (SCM) после первого месяца погружения, видно на рис. 3, б и в. Напротив, такой эффект был менее очевиден для PC-бетона на рис. 3, а.



а) 0.55PC



б) 0.55PFA



в) 0.55PFA+MS

Рисунок 3. Распределение Cl- в бетонах при xCl- режиме

Таблица 2

Развитие  $C_s$  в режиме  $xCl^*$ 

	1 Cl <sup>-</sup>	2 Cl <sup>-</sup>	3 Cl <sup>-</sup>
0.55PC	0,81 (0,01)	0,75 (0,09)	0,67 (0,01)
0.55PFA	0,47 (0,02)	0,78 (0,30)	0,75 (0,01)
0.55PFA+MC	0,63 (0,16)	0,73 (0,01)	0,82 (0,01)

\* Значения в скобках указывают на стандартное отклонение результатов испытаний двух отдельных цилиндрических образцов.

Накопление  $Cl^-$  на поверхности бетона является сложным процессом и регулируется многими факторами, включая хлоридсвязывающую способность продуктов гидратации цемента [35], ионный обмен между  $Cl^-$  и другими ионами, которые существуют в бетонах, например,  $OH^-$  [36, 37], и диффузию  $Cl^-$  в поровом растворе из-за градиента концентрации. Эти процессы связаны с физическими характеристиками капиллярных пор и химическими свойствами гидратированных связующих, а именно с содержанием СН и связывающей способностью хлоридов. Бай и др. [31] указали, что тип вяжущего оказывает ограниченное влияние на значение  $C_s$  при стабилизации проникновения хлорида в поверхностный слой (подвергается воздействию 0,51 моль/л NaCl). Обычно это занимает более года в бетонах, содержащих SCM. Содержание поверхностных хлоридов стабилизировалось очень быстро, почти в течение месяца после начала погружения в раствор NaCl 2,82 моль/л.

*Влияние карбонизации образцов, подвергшихся воздействию хлоридов, на распределение хлоридов ( $3Cl^- + yCO_2$ ).*

В режиме  $3Cl^- + yCO_2$  до того, как образцы, подвергшиеся воздействию хлоридов, подвергались ускоренной карбонизации, их выдерживали в печи для достижения равномерной относительной влажности 65 ( $\pm 2$ ) %. Поскольку движение влаги на этом этапе предварительного кондиционирования может привести к движению  $Cl^-$ , которое существовало в бетонах. Распределение  $Cl^-$  в трех бетонах до и после процесса кондиционирования RH, представлено на рис. 4. Как видно из этого рисунка разница в распределениях  $Cl^-$  из-за вышеупомянутой предварительной подготовки незначительна. Таким образом, можно сделать вывод, что режим резус-

кондиционирования, используемый в этом исследовании, не привел к какому-либо заметному перераспределению  $\text{Cl}^-$  в образцах.

Распределение  $\text{Cl}^-$  после воздействия режима  $3\text{Cl}^- + \text{yCO}_2$  (т. е. 3 месяца в растворе хлорида с последующим периодом до 3 месяцев карбонизации) представлено на рис. 5. Полученные значения  $C_s$  обобщены в таблице 3.

На основе полученных результатов можно сделать следующее заключение:

1. Значение  $C_s$  уменьшилось в результате карбонизации.
2. Карбонизация привела к перераспределению хлоридов на большие глубины.
3. Пиковое содержание хлоридов переместилось внутрь.

Перераспределение  $\text{Cl}^-$  из-за карбонизации загрязненного хлоридом бетона считается обусловленным высвобождением  $\text{Cl}^-$ , который ранее был связан в продуктах гидратации, и изменениями микроструктуры бетона. Об этом уже сообщали Тан и Нильссон [38] и Невилл [10]. Движение высвобождаемого  $\text{Cl}^-$  на большие глубины можно рассматривать как обусловленное следующими причинами:

1. Поддержание равновесия свободного  $\text{Cl}^-$  на различных глубинах (т. е. процесс диффузии) бетонов;
2. Поддержание баланса электрического заряда между катионами и анионами, в частности баланс между  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$ ;
3. Карбонизация приводит к уплотнению микроструктуры поверхностных слоев бетона и вынуждает высвобождаемый  $\text{Cl}^-$  двигаться внутрь;
4. Вода, образующаяся в результате карбонизации и последующего перераспределения влаги, переносит свободные хлориды в новое положение внутри.

Как видно из рис. 5 и таблицы 3 снижение значения  $C_s$  произошло в течение первого месяца карбонизации и дальнейшее продолжение карбонизации не оказало аналогичного эффекта. Чтобы объяснить это, профиль потребляемого  $\text{OH}^-$  представлен на рис. 6. Из рисунка понятно, что в течение последних двух месяцев карбонизации количество потребляемого  $\text{OH}^-$  в приповерхностной зоне (0–3 мм) каждой смеси не имело заметного увеличения. Поскольку способность связывания хлоридов определяется рН [39], можно также констатировать, что бетоны в этой области не имели

каких-либо очевидных изменений в их хлоридсвязывающей способности. Ранее связанные ионы хлорида в приповерхностной области высвобождались в результате карбонизации (в течение первого месяца), и эти Cl могли свободно перемещаться внутрь, что приводило к снижению общего Cl в приповерхностной области и увеличению на больших глубинах. В течение последних двух месяцев карбонизации дальнейшее снижение pH происходило на внутренних глубинах ( $>3$  мм), что приводило к непрерывному высвобождению связанного Cl в этой области. Поэтому максимум содержания хлоридов непрерывно перемещается внутрь.

*Влияние различной продолжительности хлоридного погружения с последующим 3-месячной карбонизацией на распределение хлоридов ( $xCl^- + 3CO_2$ ).*

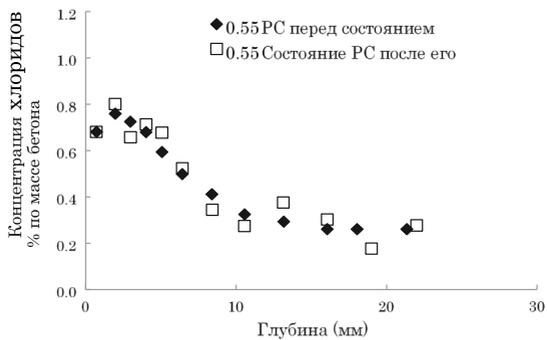
Распределение  $Cl^-$  в бетонах, подвергшихся воздействию трех различных по продолжительности воздействий хлоридов с последующим трехмесячной ускоренной карбонизацией (режим  $xCl^- + 3CO_2$ ), представлено на рис. 7. Для демонстрации влияния карбонизации на хлоридные профили, профиль хлорида  $3Cl^-$  (т. е. хлоридный профиль после 3 месяцев погружения в раствор хлорида без воздействия карбонизации) также нанесен на рисунках. Для каждой из трех смесей были получены аналогичные результаты, а именно:

1. Для каждого типа бетона карбонизация в течение трех месяцев после погружения в хлориды привела к дальнейшему проникновению хлоридов внутрь.

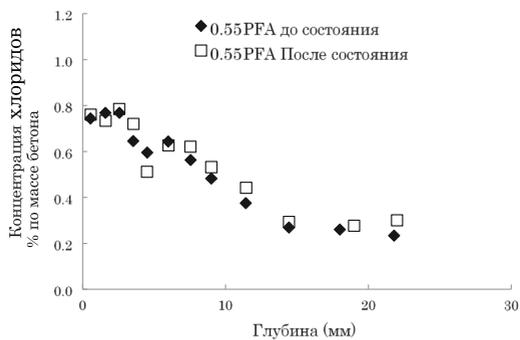
2. При сравнении с данными на рис. 3 для трех различных по длительности погружений в раствор хлорида наблюдалось увеличение концентрации Cl на всех глубинах на рис. 7, когда бетоны подвергались карбонизации после трех различных по продолжительности погружений в хлоридный раствор.

3. Значение  $C_s$  для трех смесей были близкими и сопоставимы с режимом  $3Cl^- + 3CO_2$ .

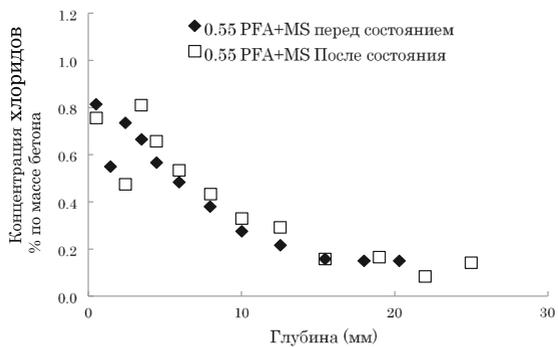
4. Пиковые значения содержания хлоридов и их расположение были различными для трех смесей.



а) 0.55PC

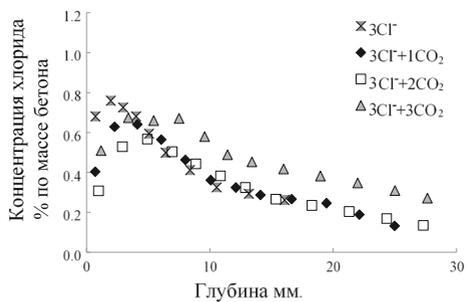


б) 0.55PFA

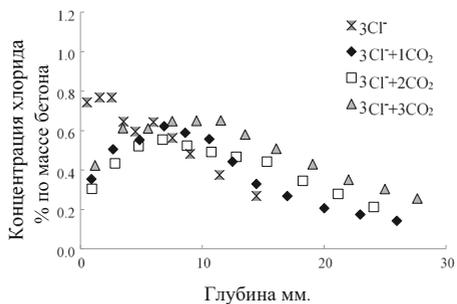


в) 0.55PFA+MS

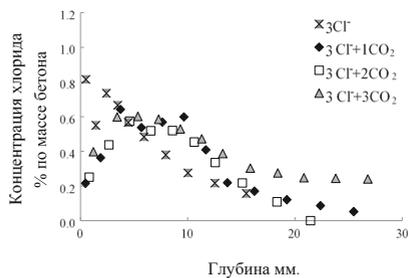
Рисунок 4. Распределение  $Cl^-$  до и после состояния RH



а) 0.55PC



б) 0.55PFA



в) 0.55PFA+MS

Рисунок 5. Распределение Cl в бетонах, подвергающихся воздействию режима  $3Cl + uCO_2$

Таблица 3

$C_s$  бетонов в режиме  $3\text{Cl}^- + \text{yCO}_2^*$

	3 Cl	3 Cl+ 1CO <sub>2</sub>	3 Cl+ 2CO <sub>2</sub>	3 Cl+ 3CO <sub>2</sub>
0.55PC	0,67 (0,01)	0,43 (0,04)	0,32 (0,01)	0,50 (0,02)
0.55PFA	0,75 (0,01)	0,39 (0,05)	0,36 (0,06)	0,44 (0,02)
0.55PFA + MS	0,82 (0,01)	0,25 (0,04)	0,24 (0,01)	0,43 (0,04)

\* Значения в скобках указывают стандартное отклонение результатов испытаний двух отдельных цилиндрических образцов.

Учитывая, что на рис. 3 не было большой разницы между тремя профилями для смесей 0.55PFA и 0.55PFA + MS, данные о дальнейшем проникновении хлоридов в эти бетоны после 3 месяцев карбонизации, являются неожиданными (рис. 7). Это может быть артефакт экспериментальных процедур или химическое поведение, которое не может быть объяснено без проведения дальнейшего микроструктурного анализа. Поэтому необходимо провести дальнейшее исследование.

Как и в случае режима  $3\text{Cl}^- + \text{yCO}_2$ , представленного на рис. 5, наблюдалось снижение значений  $C_s$  по сравнению с концентрациями  $\text{Cl}^-$  в бетонах. Это происходит благодаря высвобождению связанного  $\text{Cl}^-$  из вяжущих веществ в результате карбонизации и последующих физико-химических изменений.

Сравнение местоположения пиковой концентрации хлоридов между тремя бетонами показало, что пик находится на уровне большей глубины для 0.55PFA по сравнению с двумя другими бетонами. Это свидетельствует о быстром прогрессе карбонизации в загрязненном хлоридом бетоне 0.55PFA, что зафиксировал Дхир [40], в результате чего хлориды отжимаются внутрь быстрее, чем в двух других бетонах.

*Общее обсуждение вопроса о воздействии сначала хлоридов на бетоны, а затем карбонизации.*

Для большинства типов бетонов карбонизация происходит медленнее по сравнению с проникновением хлоридов. Данные

свидетельствуют о том, что при отсутствии карбонизации хлориды будут постоянно проникать в бетоны с различной скоростью в зависимости от типа вяжущего. Напротив, когда эти бетоны подвергаются карбонизации после периода воздействия хлоридов, влияние на распределение хлоридов в бетонах зависит как от продолжительности воздействия  $\text{CO}_2$  и хлоридов, так и от типа вяжущего. В целом, карбонизация бетонов, загрязненных хлоридами, приводит к высвобождению связанных хлоридов. Это направляет хлориды внутрь и приводит к коррозии стальной арматуры. Кроме того, поскольку степень карбонизации может быть различной для различных типов вяжущих веществ, вышеуказанный эффект может быть значительным в некоторых типах бетонов, таких как PFA. Поэтому важно учитывать комбинированное воздействие хлоридов и карбонизации при проектировании железобетонных конструкций в морских и аналогичных условиях воздействия.

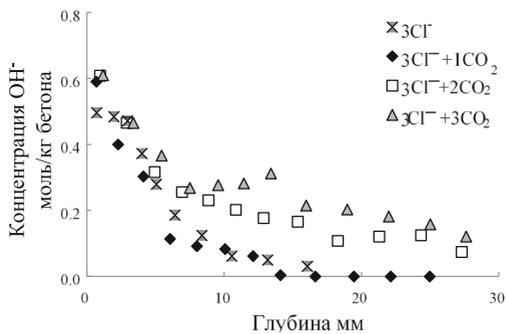
#### **Бетоны, подвергающиеся карбонизации с последующим погружением в хлориды ( $\text{uCO}_2 + \text{xCl}^-$ ).**

Ранее был установлен эффект карбонизации хлоридно-загрязненных бетонов. В данном разделе обсуждается влияние карбонизации на последующее проникновение  $\text{Cl}^-$  на основе результатов, полученных из режимов  $\text{uCO}_2 + \text{xCl}^-$ .

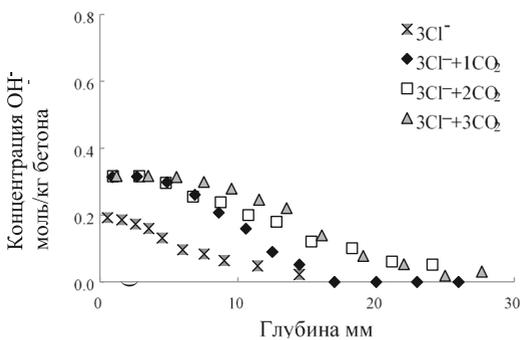
##### *Влияние карбонизации на потребляемые ОН<sup>-</sup>.*

Прежде чем оценить влияние хлоридного погружения карбонизированных бетонов на распределение хлоридов внутри бетонов, исследуется влияние различной продолжительности самой карбонизации. Это делается путем сравнения эффекта длительности карбонизации по воздухопроницаемости, коэффициенту миграции хлоридов и потребляемому ОН<sup>-</sup>.

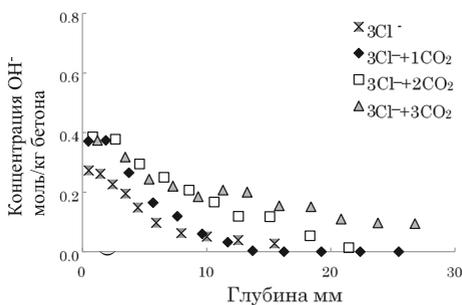
Для количественной оценки влияния карбонизации на свойства проникновения в приповерхностной области были проведены испытания на воздухо- и хлоридопроницаемость, результаты которых представлены на рис. 8. Наблюдалось значительное увеличение коэффициента миграции хлоридов из-за длительной карбонизации, тогда как влияние на воздухопроницаемость было довольно незначительным, за исключением микрокремнезема.



а) 0.55PC

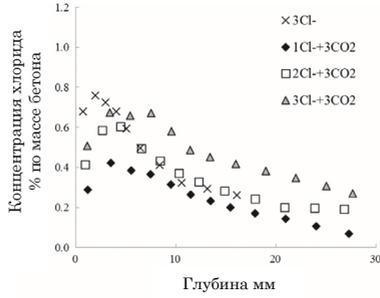


б) 0.55PFA

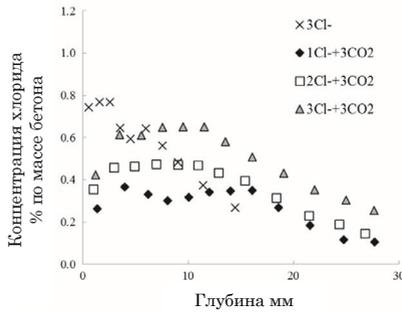


в) 0.55PFA+M

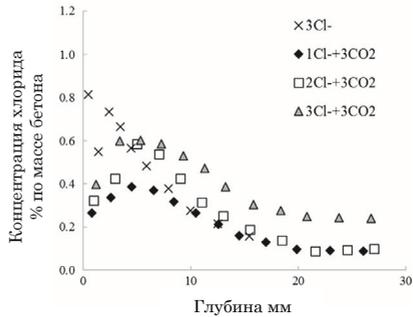
Рисунок 6. Потребляемый  $\text{OH}^-$  в бетонах, подвергающихся воздействию режима  $3\text{Cl}^- + \gamma\text{CO}_2$



а) 0.55PC



б) 0.55PFA



в) 0.55PFA+MS

Рисунок 7. Распределение Cl в бетоне подвергается воздействию режима  $xCl^- + 3CO_2$

Эти различия в поведении между воздухопроницаемостью и миграцией хлоридов зависят от характера и степени влияния изменений в структуре пор вследствие карбонизации в приповерхностной области этих бетонов. Процесс карбонизации вызывает осаждение кальцита в поры и, следовательно, должны уплотнить микроструктуру. Однако также известно, что карбонизация вызывает растрескивание из-за усадки, особенно когда происходит ускоренная карбонизация. Этим можно объяснить заметное увеличение воздухопроницаемости для микрокремнезема. Результаты на рис. 8, в частности, коэффициенты миграции хлоридов также свидетельствуют о наличии трещин, вызванных карбонизацией, во всех трех бетонах.

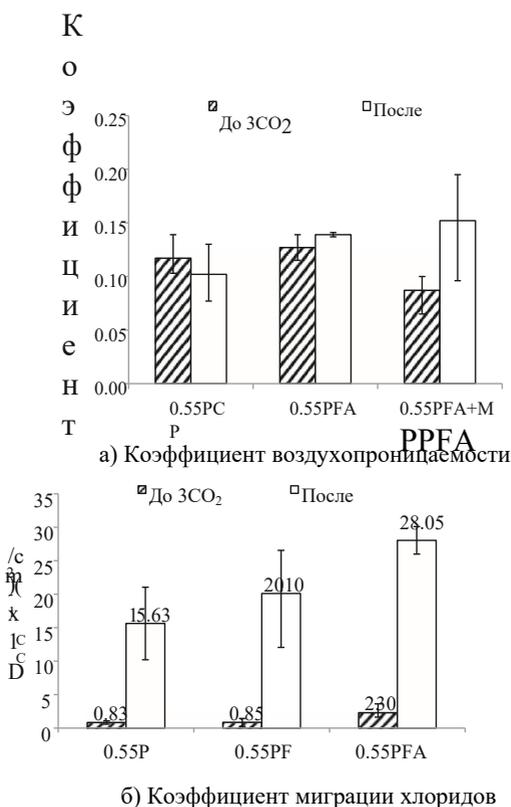


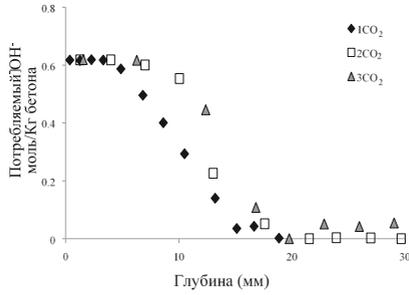
Рисунок 8. Влияние карбонизации на проницаемость бетонов

Количество потребляемого ОН, рассчитанное в соответствии с уравнением. (1), показано на рис. 9, как изменение показателя рН ввиду карбонизации. Не использовался традиционный фенол-фаталейн из-за его ограничения в различении изменений рН при разных степенях карбонизации бетонов, содержащих дополнительные цементирующие материалы [43]. Для трех типов бетонов изменение потребляемого ОН замедляется после 1 месяца карбонизации. Это указывает на то, что микроструктурные изменения в течение первого месяца карбонизации замедлили дальнейшее проникновение углекислого газа в бетон. Это может противоречить результатам проникновения, представленным на рис. 8, где показано увеличение проницаемости из-за карбонизации, а именно из-за образования микротрещин в процессе карбонизации.

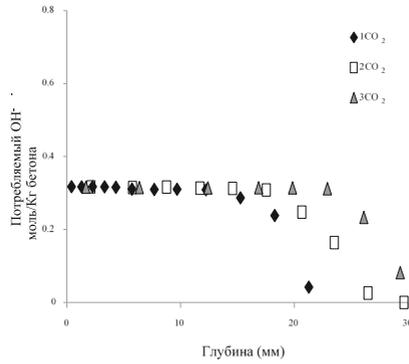
Самое высокое потребление ОН при карбонизации было зафиксировано для бетонов РС ввиду наличия достаточного количества  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  для буферизации снижения рН при карбонизации. Из-за низкого содержания РС в бетонах 0,55 PFA наблюдалось относительно низкое потребление ОН на всех глубинах. Тем не менее, расход ОН был почти постоянным до 20–30 мм для бетонов 0,55PFA, что указывает на то, что эти бетоны карбонизированы намного глубже, чем их аналоги РС. На рис. 9, в видно, что для бетонов 0,55PFA + MS происходит внезапное снижение потребления ОН на глубине около 7 мм. Этот бетон имеет только 85 % РС и, следовательно, он имеет более низкую доступность ОН к карбонату по сравнению с аналогом РС. Это отразилось на довольно низком значении потребления ОН ближе к поверхности.

*Проникновение ионов хлоридов в карбонизированные бетоны ( ${}_3\text{CO}_2 + x\text{Cl}$ ).*

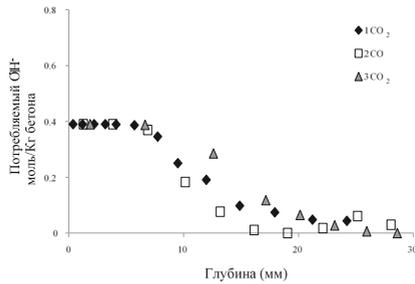
На рис. 10 показано, что 3 месяца карбонизации сильно повлияли на последующее проникновение хлоридов.



а) 0.55PC



б) 0.55 PFA

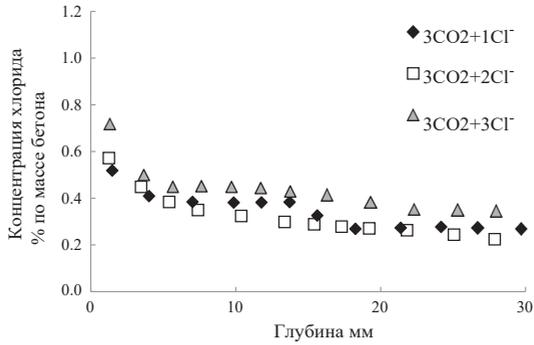


в) 0.55PFA+MS

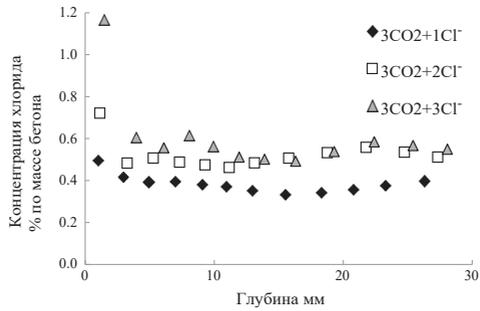
Рисунок 9. Потребление OH<sup>-</sup> в течение трех месяцев карбонизации

Профиль более или менее плоский во всех случаях. Эти результаты подтверждают, что карбонизация оказала пагубное воздействие на перенос хлоридов во всех трех бетонах. Можно также отметить, что продление воздействия оказывает незначительное влияние на хлоридный профиль в пределах 30 мм. Снижение рН из-за карбонизации также влияет на поток хлоридов, а также в некоторой степени на связующую способность. В отличие от предыдущих случаев, нет соли Фриделя, которая может разлагаться во время карбонизации. Поскольку рН в карбонизированном бетоне низкий, ожидается, что соль Фриделя не образовалась во время погружения хлоридов после карбонизации. Более высокая концентрация хлоридов в приповерхностном слое, чем на внутренних глубинах может быть обусловлена увеличением количества хлоридных солей, осажденных в трещинах, вызванных карбонизацией в приповерхностной области.

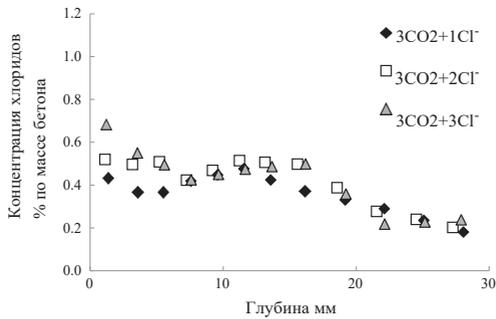
На рис. 11 представлено распределение  $\text{Cl}^-$  в бетонах, подвергшихся режиму  $\text{uCO}_2 + 3\text{Cl}^-$ . Эти результаты показывают, что по сравнению с некарбонизированными образцами, подвергшимися воздействию хлоридов в течение трех месяцев, погружение карбонизированных бетонов в раствор хлоридов привело к снижению концентрации хлоридов в приповерхностной зоне (но не имело связанного с этим снижения значений  $C_s$  во всех случаях) и увеличению на больших глубинах. Для всех карбонизированных образцов, подвергшихся трехмесячному погружению в хлориды, можно увидеть плоский хлоридный профиль. Эта форма указывает на высокодиффузный поток хлоридов. Предполагают, что хлориды могут достигать уровня армирования в карбонизированных бетонах гораздо быстрее, чем в некарбонизированных. Можно также отметить, что продление карбонизации более, чем на месяц привело лишь к незначительному увеличению концентрации  $\text{Cl}^-$  в образцах.



а) 0.55PC

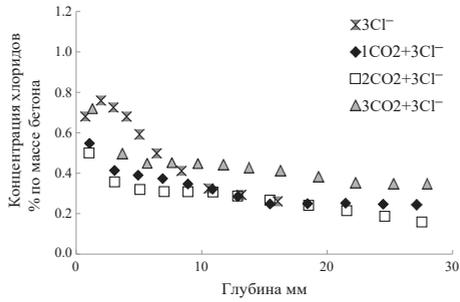


б) 0.55PFA

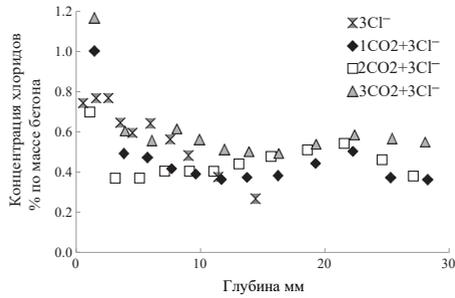


в) 0.55PFA+MS

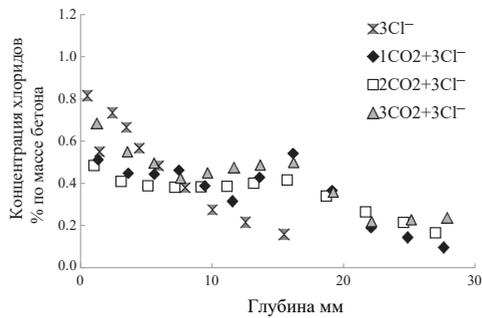
Рисунок 10. Распределение Cl для режима 3CO<sub>2</sub> + xCl



а) 0.55PC



б) 0.55 PFA



в) 0.55PFA+MS

Рисунок 11. Распределение  $\text{Cl}^-$  в бетонах, подвергающихся воздействию режима  $\text{uCO}_2 + 3\text{Cl}^-$

### *Анализ воздействия хлоридов на бетоны после карбонизации.*

Анализируются бетоны, которые находятся в обшитой среде (например, опоры моста или мостовой настил) или защищены специальной обработкой поверхности. В первом случае вначале воздействует карбонизация, а затем утечка через компенсационные швы может допустить хлориды в бетон. В последнем случае обработка поверхности предотвратит попадание хлоридов, но позволит дышать бетону. В таких случаях карбонизация вполне может прогрессировать изначально, но при постоянном воздействии ультрафиолетового излучения защитные свойства поверхностной обработки против проникновения хлоридов со временем ослабевают. В обоих этих случаях существует серьезная проблема, поскольку хлориды могут проникать глубоко и в больших количествах из-за наличия вызванных карбонизацией трещин усадки в приповерхностной зоне. Эта комбинация может быть гораздо более серьезной, чем предыдущая более реалистичная ситуация, особенно для определенных типов бетонов [44–51].

Результаты обоих комбинированных режимов, указывают на то, что модели срока службы, не учитывают эти интерактивные эффекты на различные типы вяжущих веществ и тем самым недооценивают срок службы железобетонных конструкций, как например, в таких условиях облицовка туннелей.

### **Выводы.**

1. На основе экспериментальных результатов, представленных в данной работе, были сделаны следующие выводы:

2. Во время погружения бетонов в раствор хлорида в течение трех месяцев проникновение Cl в бетон РС происходило в течение всего времени. Однако для двух бетонов, содержащих PFA и MS, проникновение Cl было в первый месяц. Это подтверждает уже установленные преимущества этих цементирующих материалов для снижения проникновения хлоридов в бетоны.

3. Содержание хлоридов в приповерхностном слое бетона чувствительно к режиму воздействия. После погружения в хлоридный раствор в течение трех месяцев значение  $C_s$  для трех бетонов составляло около 0,8 % от массы бетона. При воздействии последующего процесса карбонизации значение  $C_s$  уменьшалось до значений в диапазоне 0,2–0,5 %.

4. Установлено, что влияние карбонизации на проникновение хлоридов зависит от их последовательности возникновения. Когда бетоны подвергаются воздействию хлоридов с последующей карбонизацией, Cl перераспределяются на стадии карбонизации, и степень этого перераспределения связана со степенью карбонизации образцов. Однако, когда карбонизированные бетоны подвергаются воздействию хлоридов, наблюдается повышенное проникновение хлоридов гораздо глубже в бетон из-за вызванного карбонизацией микротрещинообразования в приповерхностной области.

5. Результаты, представленные в этой статье, иллюстрируют сложные взаимодействия. Они могут нарушить любую модель прогноза срока службы, которая не учитывает эти интерактивные эффекты и различную природу их для разных типов бетонов.

#### Список использованных источников:

1. Кастро, Э. И. Морено, Х. Генеска, Влияние морского микроклимата на карбонизацию железобетонных зданий, Цемент. Бетон. 30 (10) (2000) 1565-1571.

2. Т. У. Мохаммед, Х. Хамада, Т. Ямаджи, Бетон после 30 лет воздействия – Часть II: Проникновение хлоридов и коррозия стальных стержней, Журнал Американского института бетона 101 (1) (2004) 13 – 18.

3. М. Морадян, М. Шекарчи, М. Абдолла, Р. Алидади, Оценка долгосрочной эффективности 50-летнего причала на юге Ирана. 26 (5) (2012) 633 – 643.

4. Х. Чжао, Ю. М. Чжан, Дж. Мин, Испытания и оценка прочности конструкционного бетона на пристани для яхт Нинбо. 5 (2013) 54 – 60.

5. Ю. Д. Сонг, Дж.Х. Лю, Ф. Х. И, Б. Сюй, Р.Ж., Исследование эффективности бетона в морской среде, Приложение. Матер. 345 (2013) 184 – 188.

6. А. Коста, Дж. Эпплтон, Карбонизация бетона и проникновение хлоридов в морскую среду. 3 (2001) 242 – 249.

7. Р. Р. Авельдано, Н. Ф. Ортега, Характеристики растрескивания бетона вследствие коррозии арматуры в различных средах, Матрица 25 (2) (2011) 630 – 637.

8. М. Морено, У. Моррис, М. Альварес, Г. Даффо, Коррозия арматурной стали в растворах с моделируемыми порами бетона: влияние карбонизации и содержания хлоридов, Коррозия. 46 (11) (2004) 2681 – 2699.

9. С. Пакават, Т. Уомото, Влияние циклического действия карбонизации и хлорида на коррозию арматурной стали в бетоне, Сейсан Кенкю 57 (2) (2005) 29 – 32.

10. А. М. Невилл, Свойства бетона, пятое изд., Харлоу, 2011.

11. М. Маес, Н. Де Бели, Устойчивость бетона и строительного раствора к комбинированному воздействию хлорида и сульфата натрия, Цемент. Бетон. Составы. 53 (2014) 59 – 72.

12. Ю. Дж. Чен, Дж. М. Гао, Л. Тан, Х. Х. Ли, Устойчивость бетона к комбинированному воздействию хлорида и сульфата во время циклов сушки–увлажнения, Строительные материалы. 106 (2016) 650 – 658.

13. С. Сюй, К. К. Ван, У. Л. Цзинь, Эффект взаимодействия хлоридной атаки и карбонизации в бетоне. Мат. 14 (3) (2011) 376 – 380.

14. Д. П. Рассел, Влияние условий окружающей среды и свойств материала на карбонизацию в бетоне Докторская диссертация, Королевский Университет Белфаст, Северная Ирландия, Великобритания, 1999.

15. Л. Пэрротт, З. Х. Чен, Некоторые факторы, влияющие на измерение проникновения воздуха в бетон покрытия, Строительные материалы. 144 (24) (1991) 403 – 408.

16. Л. П. Тан, Д. Гуликерс, О математике зависящего от времени коэффициента кажущейся диффузии хлоридов в бетоне, Цемент. Бетон. 37 (4) (2007) 589 – 595.

17. З. К. Джин, У. Сун, К. Ю. Ли, Влияние карбонизации на диффузию хлоридов в бетоне, Наука. Технология. Пекин 30 (8) (2008) 921 – 925.

18. А. Сурьяванши, Р. Н. Свами, Стабильность соли Фриделя в конструктивных элементах газобетона, Цемент. Бетон. 26 (5) (1996) 729 – 741.

19. Европейская комиссия. Окончательный технический отчет по ДюраКрету 2000 год.

20. Л. П. Тан, Инженерное выражение модели ClinConc для прогнозирования свободного и общего попадания хлоридов в затопленный морской бетон, Цемент. Бетон. 38 (8 – 9) (2008) 1092 – 1097.

21.С. Гони, А. Герреро, Ускоренная карбонизация соли Фриделя в цементной пасте из алюмината кальция, Цемент. Бетон. 33 (1) (2003) 21 – 26.

22.Британский стандарт EN 206, Бетон – Часть 1: Спецификация, производительность. Производство и соответствие требованиям. Британский институт стандартов, Лондон, 2000.

23.Британский стандарт BS 8500, Бетон – Часть 1: Дополнительный британский стандарт к BS EN 206 – Часть 1: Метод уточнения и Руководство для спецификатора, Британский институт стандартов, Лондон, 2006.

24.Д. Рассел, П. А. М. Башир, Г. И. Б. Ранкин, А. Э. Лонг, Влияние относительной влажности и воздухопроницаемости на прогнозирование скорости карбонизации бетона. Строительство. 146 (3) (2001) 319 – 326.

25.Сборник NT 443, Бетон: Ускоренное проникновение хлоридов, Финляндия, 1995.

26.Л. Ли, А. А. Сагуэс, Н. Пур, рН выщелачивания на месте и концентрация нитритов в поровом растворе бетона. Цемент. Бетон. 29 (3) (1999) 315 – 321.

27.Д. Макполин, П. А. М. Башир, А. Э. Лонг, К. Граттан, Т. Сан, Новый метод испытаний для получения профилей рН за счет карбонизации бетонов, содержащих дополнительные цементирующие материалы. Журнал гражданского строительства. 19 (11) (2007) 936 – 946.

28.РИЛЕМ, 178 – ТМС, Тестирование и моделирование проникновения хлорида в бетон: Анализ общего содержания хлорида в бетоне. Строительные материалы. 35 (2002) 583 – 585.

29.П. А. М. Башир, Испытание на проницаемость для автоклава. Бетон 28 (4) (1994) 27 – 29.

30.С. В. Нанукуттан, П. А. М. Башир, М. И. Рассел, Д. Дж. Робинсон, Последние разработки в тесте на миграцию хлоридов на месте: Тест на миграцию ионов; 2008; MEDACHS 2008, в: Конференция по строительному наследию в прибрежной и морской среде, январь 2008, Лиссабон, Португалия. Компакт – ДИСК 1 – 9, 2008.

31.Дж. Бай, С. Уайлд, Б. Б. Сабир, Попадание хлоридов и потеря прочности в бетоне с различными связующими композициями РС-РФА-МК, подвергнутыми воздействию синтетической морской воды, Цемент. Бетон. 33 (3) (2003) 353 – 362.

32.Р. Ло, Ю. Цай, К. Ван, Х. Хуанг, Исследование связывания и диффузии хлоридов в бетонных GGBS. Цемент. Бетон. 33 (1) (2003) 1 – 7.

33.М. Д. А. Томас, П. Б. Бэмфорт, Моделирование диффузии хлоридов в бетоне: влияние летучей золы и шлака. Цемент. Бетон. 29 (4) (1999) 487 – 495.

34.А. К. Сурьяванши, Дж. Д. Скантлбери, С. Б. Лайон, Распределение пор по размерам растворов OPC и SRPC в присутствии хлоридов. Цемент. Бетон. 25 (5) (1995) 980 – 988.

35.Г. Гласс, Н. Буэнфельд, Влияние хлоридного связывания на риск коррозии, вызванной хлоридом, в железобетоне. Коррозия. 42 (2) (2000) 329 – 344.

36.Л. Нильссон, Э. Поулсен, Сандберг, Х. Сренсен, О. Клингхоффер, ХЕТЕК; Проникновение хлоридов в бетон: текущее состояние, Дорожное управление Нильс Юэлс Гейд 13 (1996) 82.

37.Э. П. Нильсен, Д. Херфорт, М. Р. Гейкер, Связывание хлоридов и щелочей в системах портландцемента, Цемент. Бетон. 35 (1) (2005) 117 – 123.

38.Л. П. Тан, Л. Нильссон, Способность связывать хлориды и изотермы связывания паст и растворов OPC, Цемент. Бетон. 23 (2) (1993) 247 – 253.

39.М. Сайлио, В. Барогель-Бауни, Ф. Барберон, Хлоридное связующее в прочных и карбонизированных цементирующих материалах с различными типами связующего. Строительные материалы 68 (2014) 82 – 91.

40.Р. Дир, М. Джонс, М. Маккарти, Бетон RFA: проникновение хлоридов и коррозия в карбонизированном покрытии. Конструкции. 99 (2) (1993) 167 – 172.

41.К. Ф. Юань, Д. Т. Ниу, Г. З. Ци, Экспериментальное исследование проникновения хлорида в бетон после карбонизации в соответствии с механизмом мокрого и сухого цикла, Университет Дж. Сианя.

42.К. М. Панг, М. Р. Гао, Дж. Сюй, Л. Ван, Г. Г. Лю, Х. Г. Цинь, Влияние методов испытаний и карбонизации на коэффициент диффузии хлорид-ионов бетона, J. Юго-Восточный университет. (Издание по естественным наукам) 41 (6) (2011) 1313 – 1318.

43.Д. О. Макполин, П. А. М. Башир, А. Э. Лонг, К. Т. В. Граттан, Т. Сан, Новый метод испытаний для получения профилей рН

за счет карбонизации бетонов, содержащих дополнительные цементирующие материалы. Гражданское строительство. 19 (11) (2007) 936 – 946.

44.С. Н. Леонович 2001. Алгоритмы расчета долговечности железобетонных конструкций при хлоридной агрессии. Сб. тр.VII Межд. научно-методического семинара/ под ред. Блещика Н. П., Борисевича А. А., Пецоляда Т. М. – Брест, БГТУ, 2001.

45.С. Н. Леонович 2001. Вероятностная оценка коррозии арматуры в существующих железобетонных конструкциях при хлоридной агрессии. Сб. тр.VII Межд. научно-методического семинара/ под ред. Блещика Н. П., Борисевича А. А., Пецоляда Т. М. – Брест, 2001.

46.С. Н. Леонович, А. В. Прасол 2013. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение. Строительные материалы с.94 – 95.

47.Е. Е. Шалый, С. Н. Леонович, Л. В. Ким, В. Е. Румянцева, Н. А. Будревич 2018. Совместное действие карбонизации и хлоридной агрессии на конструкционный бетон: вероятностная модель. Вестник гражданских инженеров с. 123 – 131.

48.Е. Е. Шалый, Л. В. Ким, С. Н. Леонович 2018. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчета-прогноза срока службы. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова с.5 – 14.

49.Е. Е. Шалый, С. Н. Леонович, Л. В. Ким 2019. Дegradaция железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии. Строительные материалы с.67.

50.С. Н. Леонович, Е. Е. Шалый, Л. В. Ким 2019. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчета-прогноза срока службы. Наука и техника с.284 – 291.

51.Леонович С. Н. и др. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций при совместном воздействии карбонизации и хлоридной агрессии и их восстановление. // Минск: БНТУ, 2021 – 353 с. – ISBN978-985-583-673-6.