

УДК 693.55:620.193

В. В. МОЛОДИН¹, д-р техн. наук, зав. кафедрой технологии и организации строительства; **А. И. НИЖЕГОРОВА¹**, студент; **А. Е. АНУФРИЕВА²**, инженер ПТО

ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

¹ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)»

Россия, 630008, г. Новосибирск, ул. Ленинградская, д. 113.

Тел.: (383) 266-43-83, (913) 916-03-00; эл. почта: molodin@sibstrin.ru, a.nizhegorodova@sibstrin.ru

²ООО «Юнити»

Россия, 630091, г. Новосибирск, ул. Ленина, д. 52. Тел.: (983) 134-44-45.

Ключевые слова: восстановление железобетонных конструкций, коррозия, цементный камень, бетонная смесь, форсированный разогрев, температурные градиенты.

Длительное воздействие агрессивной среды на бетон или железобетон приводит к снижению сцепления или его отсутствию при укладке смеси восстановления. Формирующиеся в процессе коррозии комковатые структуры осложняют процессы диффузии при укладке ремонтной смеси. Экспериментально установлено, что при достижении температурного градиента между исходным охлажденным образцом и нагретой ремонтной смесью усиливает поток влаги с растворенными в ней продуктами растворения цемента. В итоге новая структура обеспечивает надежное сцепление карбонизированного бетона с ремонтной смесью.

Обследование железобетонных конструкций промышленных зданий, в которых длительное время функционировали производственные процессы с выделением больших объемов агрессивных веществ, показывает, что возникшие разрушения защитного слоя и обнажившейся арматуры (рис. 1 цв. вклейки) очень сложно восстановить традиционными способами.

Наиболее распространенной технологией восстановления несущей способности поврежденных конструкций является создание монолитной, армированной обоймы [1] (рис. 2а цв. вклейки). Однако, как показывает опыт, для конструкций, подвергавшихся агрессивному воздействию, характерно отслоение бетона восстановления, начинающееся уже через несколько лет эксплуатации (рис. 2б цв. вклейки).

Агрессивными агентами могут быть различные природные и сопутствующие промышленному производству химические вещества, которые разрушают структуру материала конструкции и приводят к частичной или полной потере ее работоспособности. Наиболее часто встречающимся и типичным видом коррозии бетонных конструкций является карбонизация цементного камня.

Углекислый газ CO_2 широко распространен в атмосфере и содержится в воздухе в неопасной для строительных конструкций концентрациях – 0,03–0,045 %. Однако его способность проникать в капиллярную систему бетона и

связываться там с водой, образуя уголекислоту, может привести к опасным для цементного камня последствиям.

Проникая в глубинные слои бетона, уголекислота добирается до арматуры, где разрушает слой пассивации и инициирует коррозию металла. Известно, что объем продуктов коррозии значительно превышает объем исходного материала [2]. Поэтому по мере накопления продуктов коррозии увеличивается их объем и растет давление на защитный слой бетона со стороны арматуры. Учитывая слабое сопротивление бетона на растяжение, через некоторое время защитный слой арматуры, не выдержав внутреннего давления, лопается, а затем и отваливается [3]. С этого момента разрушение конструкции переходит в опасную стадию и требуется срочный ремонт.

Практика восстановления железобетонных конструкций, подвергшихся карбонизации, показывает, что даже при тщательной подготовке поврежденных поверхностей необходимое качество сцепления «старого» бетона с «новым», которое возникает за счет адгезии и диффузии, обеспечивается не всегда. Это является причиной скорого отслоения бетона восстановления и продолжением процесса разрушения.

Механизм карбонизации цементного камня

Цементный камень является основой бетона и определяет его прочность и долговечность. Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых [2, 4, 6, 6] позволили установить, что превращение исходных компонентов цементного камня – клинкера и воды – в новый материал идет в несколько этапов [7]. По мнению известных специалистов, [4, 8, 9, 10, 11, 12, 13], физико-химические процессы растворения цементных зерен и коагуляционного структурообразования происходят с момента затворения цемента водой и продолжаются непрерывно и одновременно весь период жизненного цикла материала. Установлено [13], что вещества, образующиеся в процессе химических реакций, тут же вступают в реакции с существующими или другими вновь образующимися веществами [8].

На первом этапе, в течение 2–6 часов, одновременно с растворением частиц клинкера, в результате гидролиза трехкальциевого силиката, осаждаются новообразования: гидроксид кальция и этрингит, превращая воду в пересыщенный раствор, содержащий также ионы сульфата, гидроксида и щелочей. В результате на поверхности цементных зерен образуются гидратные фазы или цементный гель, из которого формируются мелкие кристаллы гидросиликатов кальция. В последующие 8–10 часов количество игольчатых кристаллов нарастает, создавая «алюминатную структуру». Как следствие, цементное тесто загустевает и формирующийся цементный камень приобретает прочность.

Следующим этапом в промежутках «алюминатной структуры» из других продуктов гидратации клинкерных минералов $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ возникают кристаллы «силикатной структуры», которая в течение 20–28 часов частично вытесняет «алюминатную структуру» и в дальнейшем вместе с ней отвечает за прочность материала.

Игольчатые кристаллы войлокообразной кристаллической структуры охватывают и надежно соединяют комоватые образования, входящие в состав клинкера или сформировавшиеся в результате химических реакций. Вместе они

**К СТАТЬЕ В. В. МОЛОДИНА, А. И. НИЖЕГОРОДОВОЙ, А. Е. АНУФРИЕВА
«ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ»**



a

б

Рис. 1. Характерные разрушения железобетонных конструкций, длительное время эксплуатирующихся в агрессивной среде: *a* – опорные узлы демонтированных балок, *б* – средняя часть колонны. Фотографии авторов



a

б

Рис. 2. Состояние монолитной облоймы, сформированной вокруг колонн галереи углеподачи НЭРЗ (Новосибирск) через 7 лет эксплуатации: *a* – внешний вид облоймы; *б* – характерные трещины, появившиеся в результате отслоения бетона восстановления от бетона восстанавливаемой колонны. Фотографии авторов

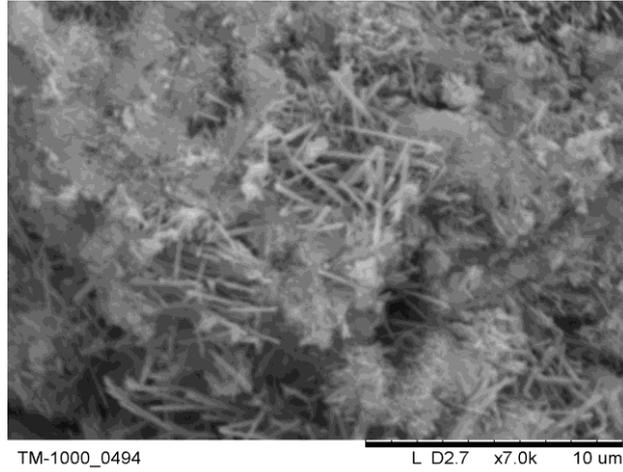


Рис. 3. Микрофотография структуры цементного камня, созревшего и эксплуатирующегося в нормальных условиях, при увеличении в 7000 раз. Фотография авторов

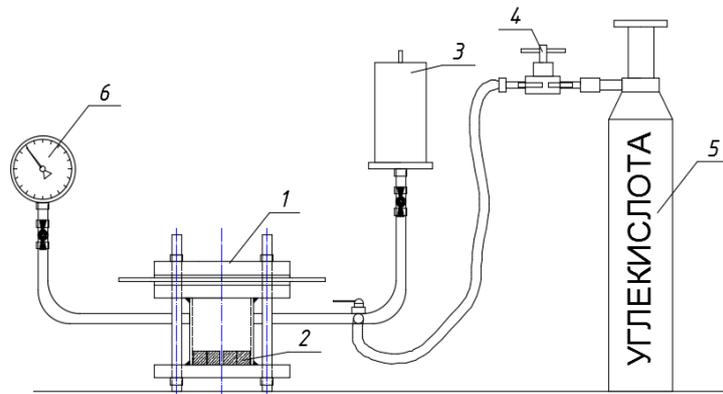
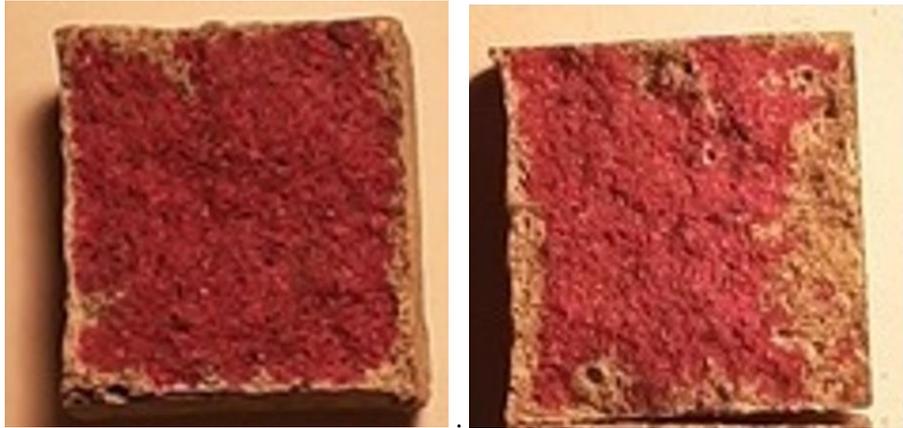


Рис. 4. Установка для испытаний бетона в среде углекислого газа: 1 – герметичный контейнер; 2 – образцы из цементно-песчаного раствора в форме куба 20×20×20 мм; 3 – ресивер; 4 – углекислотный редуктор с манометрами; 5 – баллон с углекислым газом; 6 – манометр



a

б

Рис. 5. Образцы из цементно-песчаного раствора после раскалывания и обработки фенолфталеином: *a* – через 35 суток выдерживания в среде углекислого газа; *б* – то же через 49 суток

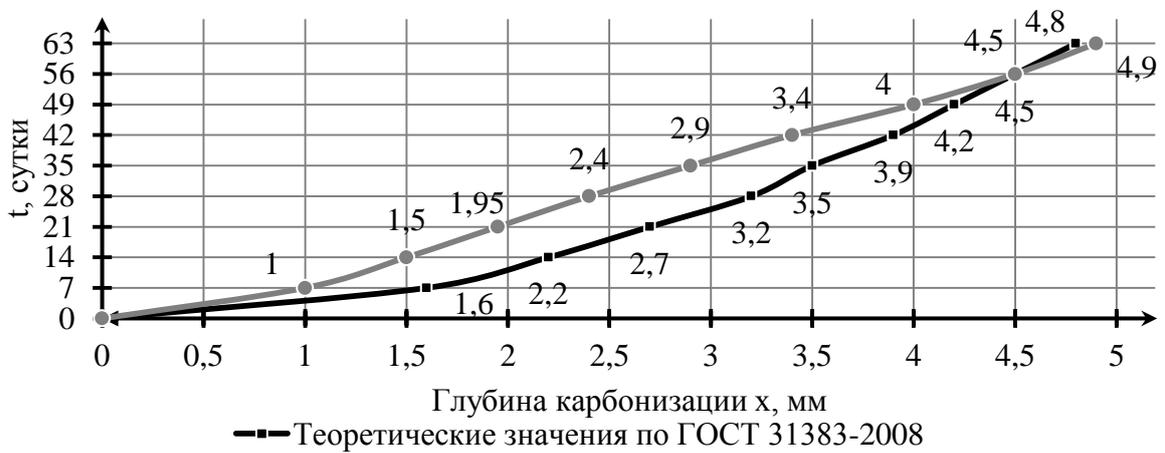


Рис. 6. Расчетная и фактическая глубина карбонизации цементно-песчаного раствора класса В15, водоцементным отношением В/Ц = 0,52

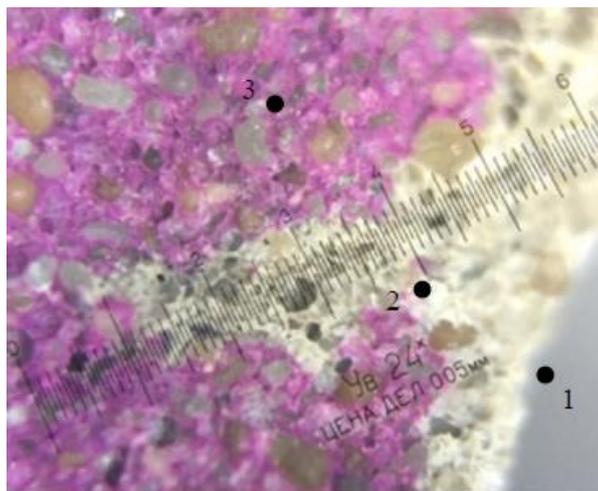


Рис. 7. Точки, принятые для исследования микроструктуры цементного камня в зоне карбонизации образца: 1 – на поверхности образца, в зоне карбонизации; 2 – на границе зоны карбонизации; 3 – в зоне, не тронутой карбонизацией. Фотография авторов с увеличением в 24 раза

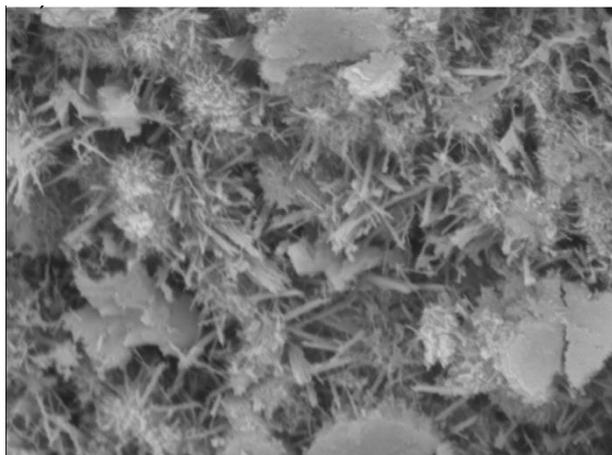


Рис. 8. Структура цементного камня в центральной части образца, не тронутой карбонизацией. Фотография авторов с увеличением в 7000 раз

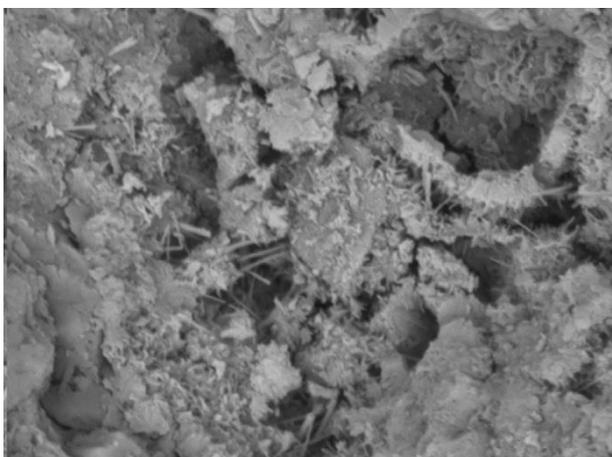


Рис. 9. Структура цементного камня в пограничной зоне карбонизации. Фотография авторов с увеличением в 7000 раз.

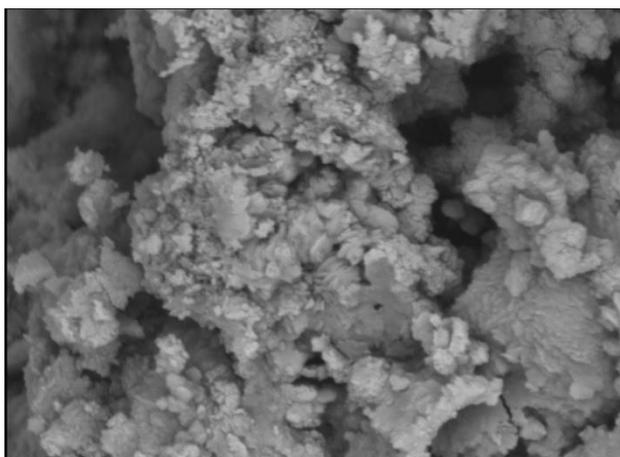


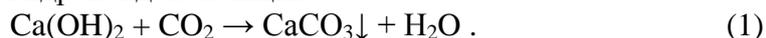
Рис. 10. Структура цементного камня на поверхности образца подверглась карбонизации. Субмикроструктуры силикатной структуры не наблюдаются. Фотография авторов с увеличением в 7000 раз.



представляют собой структуру, именуемую цементным камнем (рис. 3 цв. вклейки).

Взаимодействие между цементным камнем и внешней средой определяется и зависит от состояния его капиллярно-пористой структуры. Именно она обеспечивает его способность под действием различных градиентов пропускать через себя газы, содержащие агрессивные компоненты и определяет коррозионные процессы [2].

Содержащийся в воздухе CO_2 , проникая в поры и капилляры цементного камня, растворяется в содержащейся там воде, образуя уголекислоту, которая в том числе вступает в реакцию с гидроксидом кальция:



В результате реакции образуется карбонат кальция, который в виде твердых, нерастворимых кристаллов осаждается на поверхностях пор и капилляров [2]. Эти новообразования, примерно на 12 % превышающие объем исходного гидроксида кальция [12], создают нарастающее сопротивление диффузии в поверхностном слое бетона. Этим значительно осложняются диффузионные процессы, которые вместе с адгезией обеспечивают сцепление бетонов при восстановлении железобетонных конструкций, поврежденных карбонизацией.

Таким образом, при восстановлении без дополнительных воздействий корродированных уголекислотой железобетонных конструкций диффузионная составляющая серьезно ослабляется и сцепление «старого» бетона с «новым» обеспечивается главным образом за счет адгезии, что в этом случае явно недостаточно.

Последствия карбонизации

Исследования последствий карбонизации цементного камня выполнялось в полном соответствии с ГОСТ 31383–2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний». Для испытаний была изготовлена установка по примеру установки Н. К. Розенталя [15].

Для исследований была изготовлена партия образцов из цементно-песчаного раствора класса В15, водоцементным отношением В/Ц = 0,52, с размерами 20×20×20 мм. Образцы выдерживались в климатической камере до приобретения проектной прочности. Готовые образцы помещались в герметичный контейнер, соединенный с источником уголекислого газа (рис. 4 цв. вклейки), где выдерживались при температуре $+20 \pm 5$ °С и относительной влажности 75 ± 3 % под давлением уголекислого газа 0,3 МПа.

Через каждые 7 суток три образца извлекались из среды уголекислого газа и раскалывались пополам. Поверхность скола сразу после раскалывания покрывалась индикатором рН среды – 0,1 %-м раствором фенолфталеина в этиловом спирте. Фенолфталеиновая проба в щелочной среде окрашивается в малиновый цвет и остается бесцветной в кислой среде. Пропитанные уголекислотой зоны на сколах образцов (рис. 5 цв. вклейки) не меняют окраску. Зоны, поменявшие цвет на малиновый, демонстрируют отсутствие кислоты в порах и капиллярах цементно-песчаного раствора.

В соответствии с требованиями ГОСТ 31383–2008, глубина фактического проникновения уголекислоты в цементно-песчаные образцы определялась путем измерения толщины не изменившего цвет слоя, с точностью 1,0 мм через каждые 10 мм. Среднеарифметические значения глубины карбонизации образцов сравнивались с расчетными значениями, определенными согласно Приложению В

ГОСТ 31383–2008 по первому закону Фика, и продемонстрировали достаточную сходимость (рис. 6 цв. вклейки).

Для уточнения характера изменения структуры цементного камня под влиянием карбонизации были проведены дополнительные исследования. С помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-1000 исследовалась структура цементного камня, не тронутого коррозией, в зоне прокорродировавшего цементного камня – на поверхности образца и в пограничной зоне (рис. 7 цв. вклейки).

Микрофотографии, сделанные с увеличением, в 7000 раз показывают, что в зоне не тронутой карбонизацией комоватые образования надежно «сшиты» субмикрочастицами гидросиликатов кальция. Все компоненты, входящие в состав цементного камня, связаны кристаллическим ворсом силикатной структуры в единый массив (рис. 8 цв. вклейки).

В пограничной зоне, куда добрались агрессивные агенты углекислоты, явственно наблюдаются комоватые структуры – составляющие цементного клинкера и нерастворимые продукты прошедших химических реакций. Также наблюдаются частично сохранившиеся субмикрочастицы – остатки силикатной структуры (рис. 9 цв. вклейки). Они еще частично «сшивают» компоненты цементного камня, но их количество существенно сократилось. Когезия материала явно снижена.

Хуже ситуация на поверхности образца, где реакции карбонизации уже прошли. Субмикрочастицы силикатной структуры исчезли полностью (рис. 10 цв. вклейки). Комоватые структуры удерживаются друг за друга в результате плотной упаковки. Их надежное соединение силикатной структурой уничтожено.

Заключение

Проведенные исследования влияния углекислотной среды на структуру и в конечном счете на когезионную прочность цементного камня показали, что в результате появления углекислоты в порах и капиллярах частично или полностью разрушаются субмикрочастицы гидросиликатов кальция. Растворяется, исчезает силикатная структура, которая является объединяющей основой всех компонентов цементного камня. Цементный камень внешне сохраняет свою монолитность, но его когезия серьезно нарушена.

Как отмечалось выше, при восстановлении пострадавших от углекислотной атаки железобетонных конструкций бетон восстановления (обойма) сцепляется с восстанавливаемым бетоном за счет адгезии и диффузии цементного молочка в его капиллярную систему, где из содержащихся в нем продуктов растворения цемента сформируется новая кристаллическая структура, которая частично восстановит когезионную прочность материала. Однако учитывая засорение капилляров кристаллами карбоната кальция (CaCO_3), осаждающимися в результате взаимодействия гидроксида кальция с углекислотой, возможности диффузии существенно снижаются. Сцепление «нового» бетона со «старым» обеспечивается в основном за счет адгезии (прилипания).

Однако прилипание бетона восстановления к сохраняющему вполне удовлетворительный внешний вид восстанавливаемому бетону, даже после пескоструйной обработки, происходит к его разрушенному поверхностному слою, и совместная монолитность конструкции ничем не обеспечивается. Любое динамическое или температурное воздействие ведет к явному или скрытому



отслоению бетона восстановления с прилипшим к нему поверхностным слоем восстанавливаемого бетона. Практика выполнения подобных работ подтверждает это.

Очевидно, что для качественного сцепления поврежденного бетона с бетоном обоймы адгезионного прилипания, достаточного в случае со здоровым бетоном, здесь явно недостаточно. Необходимо включить диффузионные процессы, которые позволят жидкой фазе бетона восстановления через капиллярную систему пронизать поврежденный карбонизацией поверхностный слой и достичь здоровых, неповрежденных слоев бетона восстанавливаемой конструкции. Однако для этого необходимы дополнительные ресурсы, которые смогут воздействовать на жидкую фазу для ее «проталкивания» через поврежденный поверхностный слой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Philip, H. Perkins Concrete structures: repair, waterproofing and protection. Applied science publishers LTD / H. Philip. – London, 1976. – 256 p.
2. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гузеева. – Москва : Стройиздат, 1980. – 536 с. – Текст : непосредственный.
3. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и коррозионных воздействиях: монография. В 2 частях. Часть 2 / С. Н. Леонович, Д. А. Литвиновский, О. Ю. Чернякевич, А. В. Степанова. – Минск : БНТУ, 2016. – 204 с. – ISBN 978-985-550-925-8 (Ч. 2). – Текст : непосредственный.
4. Ратинов В. Б. Химия в строительстве / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванов. – Москва : Стройиздат, 1969. – 198 с. – Текст : непосредственный.
5. Ахведов, И. Н. Основы физики бетона / И. Н. Ахведов. – Москва : Стройиздат, 1981. – 464 с. – Текст : непосредственный.
6. Exposure of mortars to cyclic chloride ingress and carbonation / Backus J., Mcpolin D., Basheer M. et al. // *Advances in Cement Research*. 2013. February. – Volume 25, Issue 1. – ICE Publishing. doi: 10.1680/adsr. 12.00029.
7. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Том 1. Коллоидная химия / П. А. Ребиндер. – Наука, 1987. – 368 с. – Текст : непосредственный.
8. Hicks, V. B. Transfer of SO₂ and other reactive gases across the air-sea interface / Hicks V. B., Liss P. S. // *Tellus*. – 1976. – V. 28, № 4. – 348 p.
9. Мчедлов-Петросян, О. П. Химия неорганических строительных материалов. – Москва: Стройиздат, 1971. – 224 с. – Текст : непосредственный.
10. Коррозия строительных материалов: проблемы, пути решения : монография / С. В. Федосов, В. Ф. Степанова, В. Е. Румянцева [и др.]. – Москва : АСВ, 2022. – 400 с. – Текст : непосредственный.
11. Байков, А. А. Схватывание и твердение цементов / А. А. Байков // *Строительная промышленность*. – 1925. – № 9. – С. 617–619.
12. Журавлев В. Ф. Химия вяжущих веществ / В. Ф. Журавлев. – Москва ; Ленинград : Госхимиздат, 1951. – 277 с. – Текст : непосредственный.
13. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л. И. Дворкин, В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, С. М. Чудновский ; под редакцией Л. И. Дворкина. – Киев : Будивэльнык, 1991. – 136 с. – Текст : непосредственный.
14. Бутт, Ю. М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю. М. Бутт, Л. Н. Рашкович. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат, 1965. – 223 с. – Текст : непосредственный.
15. Розенталь, Николай Константинович. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости : автореферат диссертации на соискание



ученой степени кандидата технических наук / Розенталь Николай Константинович. – Москва, 2005. – 36 с. – Текст : непосредственный.

MOLODIN Vladimir Viktorovich¹, Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of Technology and Organization of Construction; NIZHEGORODOVA MOLODIN Vladimir Viktorovich¹, doctor of technical sciences, holder of the chair of technology and organization of construction; NIZHEGORODOVA Aleksandra Igorevna¹, student; ANUFRIEVA Aleksandra Evgenievna², engineer of the technical engineering department of Unity LLC

THE EFFECT OF CARBONATION ON THE STRUCTURE OF CEMENT STONE AND RESTORATION OF REINFORCED CONCRETE STRUCTURES

¹Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (SIBSTRIN)
113, Leningradskaya St., Novosibirsk, 630008, Russia. Tel.: +7 (383) 266-43-83,
+7 (913) 916-03-00; e-mail: a.nizhegorodova@sibstrin.ru

²Unity LLC

52, Lenin St., Novosibirsk, 630091, Russia. Tel.: +7 (983) 134-44-45.

Key words: restoration of reinforced concrete structures, corrosion, cement stone, concrete mix, forced heating, temperature gradients.

Prolonged exposure to an aggressive environment, such as concrete or reinforced concrete, leads to a decrease in adhesion or its absence when laying restoration mixtures. Lumpy structures formed during corrosion complicate diffusion processes during laying repair mixtures. It has been experimentally established that when a temperature gradient is reached between an initially cooled sample and a heated repair mixture, the flow of moisture with dissolved cement products increases. As a result, a new structure ensures reliable adhesion between carbonized concrete and the repair mix.

REFERENCES

1. Philip H. Perkins Concrete structures: repair, waterproofing and protection. Applied science publishers LTD, London, 1976, 256 p.
2. Moskvina V. M., Ivanov F. M., Alekseev S. N., Guzeeva E. A. Korroziya betona i zhelezobetona, metody ikh zashchity [Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection]. Moscow, Stroyizdat, 1980, 536 p.
3. Leonovich S. N., Litvinovskiy D. A., Chernyakevich O. Yu., Stepanova A. V. Prochnost, treshchinostoykost i dolgovechnost konstruktsionnogo betona pri temperaturnykh i korroziyonnykh vozdeystviyakh [Strength, crack resistance and durability of structural concrete under temperature and corrosion influences]: monografiya. V 2 chastyakh. Chast 2. Minsk, BNTU, 2016, 204 p.
4. Ratinov V. B., Ivanov F. M. Khimiya v stroitelstve [Chemistry in construction]. Moscow, Stroyizdat, 1969, 198 p.
5. Akhvedov I. N. Osnovy fiziki betona [Fundamentals of concrete physics]. Moscow, Stroyizdat, 1981, 464 p.
6. Backus J., McPolin D., Basheer M. et al. Exposure of mortars to cyclic chloride ingress and carbonation. Advances in Cement Research. 2013, February, Vol. 25, Issue 1, ICE Publishing. doi: 10.1680/adsr.12.00029.
7. Rebinder P. A. Poverkhnostnye yavleniya v dispersnykh sistemakh [Surface phenomena in dispersed systems]. Kolloidnaya khimiya [Colloidal chemistry] Vol. 1. Nauka, 1987, 368 p.



8. Hicks B. B., Liss P. S. Transfer of SO₂ and other chemically active gases across the air-sea interface. *Tellus*, 1976, Vol. 28, № 4, 348 p.
9. Mchedlov-Petrosyan O. P. *Khimiya neorganicheskikh stroitelnykh materialov* [Chemistry of inorganic building materials]. Moscow, Stroyizdat, 1971, 224 p.
10. Fedosov S. V., Stepanova V. F., Rummyantseva V. E. [et al.] *Korroziya stroitelnykh materialov: problemy, puti resheniya* [Corrosion of building materials: problems, solutions]: monografiya. Moscow, ASV, 2022, 400 p.
11. Baykov A. A. *Skhvatyvanie i tverdenie tsementov* [Setting and hardening of cements]. *Stroitel'naya promyshlennost* [Construction industry]. 1925, № 9. P. 617-619.
12. Zhuravlev V. F. *Khimiya vyazhushchikh veshchestv* [Chemistry of binders]. Moscow, Leningrad, Goskhimizdat, 1951, 277 p.
13. Dvorkin L. I., Solomatov V. I., Vyrovoy V. N., Chudnovsky S. M. *Tsementnye betony s mineralnymi napolnitelyami* [Cement concretes with mineral fillers]. Kiev, Budivelnik, 1991, 136 p.
14. Butt Yu. M., Rashkovich L. N. *Tverdenie vyazhushchikh pri povyshennykh temperaturakh* [Hardening of binders at elevated temperatures]. 2-e izd., pererab. i dop. Moscow, Stroyizdat, 1965, 223 p.
15. Rosenthal N. K. *Korroziionnaya stoykost tsementnykh betonov nizkoy i osobo nizkoy pronitsaemosti* [Corrosion resistance of cement concretes of low and especially low permeability]: avtoreferat diss. ... kand. tekh. nauk. Moscow, 2005, 36 p.

© В. В. Молодин, А. И. Нижегородова, А. Е. Ануфриева, 2024

Получено: 19.08.2024 г.