

С.Н. ЛЕОНОВИЧ^{1,2}, д-р техн. наук (leonovichsn@tut.by); Е.Е. ШАЛЫЙ³, инженер (аспирант); Д.А. ЛИТВИНОВСКИЙ⁴, гл. инженер; А.В. СТЕПАНОВА⁵, инженер; А.В. ЖУРАВСКАЯ¹, инженер; В.В. МАЛЮК⁶, генеральный директор (mvv.77@mail.ru)

¹ Белорусский национальный технический университет (220013, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65)

² Qingdao University of Technology (266033, China, 11 Fushun Rd, Qingdao)

³ Дальневосточный федеральный университет (690091, г. Владивосток, пос. Аякс, корп. 12)

⁴ ООО «ИнжСпецСтройПроект» (РБ, 220114, г. Минск, ул. П. Мстиславца, 22, пом. 210)

⁵ Белорусский государственный университет транспорта (РБ, Гомель, 246653, ул. Кирова, 34)

⁶ ООО «Трансстрой-Трест» (Сахалинская обл., Корсаковский р-н, г. Корсаков, ул. Вокзальная, 19Г)

Влияние карбонизации на диффузионность хлоридов в бетоне: анализ эксперимента и применение в расчете

Рассматривается влияние карбонизации на диффузионность хлоридов в бетоне на основе экспериментального и теоретического анализа. Испытания на проникновение хлоридов проводились на бетонах с обычным портландцементом (ОП) и комплексными вяжущими (СЗС), с карбонизацией и без нее. Кажущаяся диффузионная способность хлоридов оценивалась с помощью усовершенствованной диффузионной модели. Было исследовано влияние карбонизации поверхности на проникновение хлорида с точки зрения таких влияющих факторов, как структура пор, сорбция хлорида и химический состав порового раствора. Результаты применяются в проектировании композитных плит, подвергающихся воздействию морской атмосферы. Исследование показывает, что после карбонизации сорбция хлоридов бетонов ОП больше, чем бетонов СЗС со сложными вяжущими. Около 50% сорбционной способности остается у бетонов СЗС после карбонизации; карбонизация способствует диффузии хлоридов, увеличивая ее до 80%, и влияет на изменения структуры пор с позиции диффузионности хлоридов; в требованиях к долговечности следует учитывать влияние карбонизации бетонной поверхности при воздействии морских воздушных сред, но защищенной от естественных осадков.

Ключевые слова: долговечность бетона, карбонизация, диффузионная способность, проникновение хлоридов, портландцемент, комплексное вяжущее.

Для цитирования: Леонович С.Н., Шалый Е.Е., Литвиновский Д.А., Степанова А.В., Журавская А.В., Малюк В.В. Влияние карбонизации на диффузионность хлоридов в бетоне: анализ эксперимента и применение в расчете // *Бетон и железобетон*. 2022. № 3 (611). С. 30–40. DOI: <https://doi.org/10.31659/0005-9889-2022-611-3-30-40>

S.N. LEONOVICH^{1,2}, Doctor of Sciences (Engineering) (leonovichsn@tut.by); E.E. SHALY³, Engineer (postgraduate student);

D.A. LITVINOVSKIY⁴, Main engineer; A.V. STEPANOVA⁵, Engineer;

A.V. ZHURAVSKAYA¹, Engineer; V.V. MALYUK⁶, General Director (mvv.77@mail.ru)

¹ Belarusian National Technical University (220013, Belarus, Minsk, Nezavisimosty Avenue, 65)

² Qingdao University of Technology (266033, China, 11 Fushun Rd, Qingdao)

³ Far Eastern Federal University (E920, 12, Ajax Bay, Russky Island, Vladivostok, 690091, Russian Federation)

⁴ InzhSpetsStroyProekt LLC (22, room 210, P. Mstislavtsa Street, Minsk, 220114, Belarus)

⁵ Belarusian State University of Transport (34, Kirova Street, Gomel, 246653, Belarus)

⁶ Transstroy-Trest LLC (19G, Vokzalnaya Street, Korsakov District, Sakhalin Region, Korsakov, Russian Federation)

The Effect of Carbonation on the Diffusion of Chlorides in Concrete: Experimental Analysis and Application in the Calculation

The article discusses the effect of carbonation on the diffusion of chlorides in concrete based on experimental and theoretical analysis. Chloride penetration tests were carried out on concrete with conventional Portland cement (OPC) and complex binders (SZC), with and without carbonation. The apparent diffusion capacity of chlorides was estimated using an improved diffusion model. The effect of surface carbonation on chloride penetration was investigated in terms of such influencing factors as pore structure, chloride sorption and chemical composition of the pore solution. The results are applied in the design of composite plates exposed to the marine atmosphere. The study shows that: after carbonation, the chloride sorption of OPC concretes is greater than that of SZC concretes with complex binders. About 50% of the sorption capacity remains in SZC concretes after carbonation; carbonation promotes the diffusion of chlorides, increasing it to 80%, and affects changes in the pore structure from the perspective of the diffusion of chlorides; the durability requirements should take into account the effect of carbonation of the concrete surface when exposed to marine air environments, but protected from natural precipitation.

Keywords: durability of concrete, carbonation, diffusion ability, chloride penetration, portland cement, complex binder.

For citation: Leonovich S.N., Shaly E.E., Litvinovsky D.A., Stepanova A.V., Zhuravskaya A.V., Malyuk V.V. The effect of carbonation on the diffusion of chlorides in concrete: experimental analysis and application in calculation. *Beton i Zhelezobeton* [Concrete and Reinforced Concrete]. 2022. No. 3 (611), pp. 30–40. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0005-9889-2022-611-3-30-40>

Карбонизация бетона вызвана CO_2 в атмосфере, где его концентрация около 380 [1], его диффузией в поры и последующими реакциями с гидратами цемента [2]. Все конструкционные бетоны в атмосфере подвергаются воздействию CO_2 , поэтому карбонизация является фоном для других процессов долговечности [3]. Совместное действие CO_2 и хлоридов довольно часто, поскольку конструкционные бетоны подвергаются воздействию аэрозольных хлоридов или противообледенительных солей. Хлориды аэрозолей в виде содержащих хлориды капель морской воды задерживаются на бетонной поверхности одновременно с происходящей карбонизацией [4].

Действие противообледенительных солей относится к прерывистому, или сезонному, применению. Хлоридсодержащие соли на бетонных конструкциях при карбонизации действуют постоянно [5]. В лабораторных исследованиях выявлены последствия этого действия путем ускоренных испытаний с использованием чередующихся схем карбонизации – хлоридного проникновения и обнаружен дальнейший перенос хлоридов в бетон [6–8].

Это комбинированное действие исследовано в литературе [8–11]. Карбонизация влияет на проникновение хлоридов благодаря изменению микроструктуры бетона [12], химии пор [13], состоянию влажности пор [14] и сорбционным свойствам хлоридов [14, 15]. Для микроструктуры бетона осаждение кальцита (CaCO_3) в порах в результате карбонизации снижает пористость [12]. Однако изменение связывающих свойств при переносе характеризуется сложными закономерностями:

- более высокая диффузионная способность кислорода и хлорида для карбонизированного цементного камня;

- пониженная электропроводность, но повышенная газопроницаемость, что объясняется изменением перколяции пор при карбонизации (Европейский комитет по стандартизации Цемент – Часть 1: Состав, технические характеристики и критерии соответствия для обычных цементов (EN197-1).

Что касается сорбции хлоридов, то карбонизация разрушает сорбционную способность хлоридов, потребляя гидраты адсорбента, гидраты силиката кальция (CSH) и соль Фриделя (AFm) [15], высвобождая связанные хлориды в поры, содействуя проникновению хлоридов [16]. Цементные пасты, содержащие различные вяжущие вещества, полностью теряют сорбционную способность хлоридов после полной карбонизации [15]. После карбонизации наблюдалось увеличение насыщенности пор бетонной поверхности с 0,2 до 0,5 [18], падение pH с 13 до 9 [19].

Количественная оценка воздействия карбонизации на диффузионную способность хлоридов – ключевой параметр для инженерного использования, но

она далеко не достаточна. Различные механизмы воздействия карбонизации на диффузионность хлоридов никогда не поддавались систематической количественной оценке. Исследование представляет собой набор тестов на проникновение хлоридов на образцах карбонизированного и некарбонизированного бетона и количественно оценивает диффузионную способность хлоридов в карбонизированных бетонах как с экспериментальной, так и с теоретической стороны. Соответственно, данная работа построена следующим образом:

- анализ экспериментальных данных о проникновении хлоридов;

- теоретический анализ основных влияющих факторов карбонизации на диффузионность хлоридов;

- применение результатов в проектировании композитной плиты;

- количественная оценка долговечности с учетом карбонизации поверхности.

Материалы и эксперименты

Бетонные образцы были изготовлены с двумя водо-вяжущими отношениями: 0,5 и 0,6 и двумя вяжущими OPC и OPC-FA-SG (отмеченными как SZC) (табл. 1). Используемый цемент OPC соответствует типу CEM-III/A-M (EN197-1). Относительно большие водо-вяжущие отношения 0,5 и 0,6 были приняты для получения измеримой глубины карбонизации в течение ограниченной экспериментальной продолжительности. Были изготовлены образцы-кубы размером 100×100 мм, которые твердели до 28 и 90 дней для испытаний на прочность при сжатии, ускоренную карбонизацию и погружение в хлориды. Составы бетона приведены в табл. 1.

Двенадцать образцов-кубов были подготовлены для каждого бетона (RH 95%) влажностного твердения при 20°C. Три образца были извлечены через 28 сут для измерения прочности при сжатии, а другие образцы твердели во влажных условиях до 90 сут. Шесть образцов каждого бетона подвергались ускоренной карбонизации с RH=65% и концентрацией 20% в течение 90 сут (Национальный стандарт Китая. Стандарт для метода испытаний на долговечность и долговечность обычного бетона (GB/T 50082). Остальные три образца хранились при RH=65% без карбонизации.

После ускоренной карбонизации раскалывали три карбонизированных образца и определяли глубину карбонизации распылением 2% раствора фенолфталеина. После этого у одного карбонизированного и одного некарбонизированного образца измерялась пористость методом гравиметрии. Оставшиеся два карбонизированных и два некарбонизированных образца каждого бетона погружали в раствор NaCl 165 г/л на 35 дней. Затем пробы с поверхности образца на разной глубине измельчали до порошка,

Таблица 1
Table 1

**Составы и свойства
Compositions and properties**

Пропорции/свойства	OPC		OPC-FA-SG (SZC)	
Отношение В/Ц	0,5	0,6	0,5	0,6
Вода, кг/м ³	206	220	206	220
Цемент РО 42,5, кг/м ³	411	366	321	286
Микрокремнезем, кг/м ³	–	–	33	58
Тонкодисперсные заполнители, кг/м ³	739	739	739	739
Крупные заполнители, кг/м ³	1020	1020	1020	1020
Средняя прочность при сжатии в 28 сут, МПа	46,5	42,8	46,9	40,6
Пористость гравиметрии до карбонизации	0,122	0,112	0,129	0,133
Пористость гравиметрии после карбонизации	0,109	0,101	0,114	0,123
Глубина карбонизации, мм	5,3 ± 2,9	14,1±3,3	6,2 ± 3,1	15,4 ±3,5

Таблица 2
Table 2

**Методы испытаний бетонных образцов
Methods of testing concrete samples**

Тест	Образцы (OPC, SZC /0.5, 0.6)		Метод
	Геометрия	Число	
Прочность	Куб 100 мм	3	Твердение во влажных условиях 28 сут (относительная влажность 95% / 20°C)
Ускоренная карбонизация	Куб 100 мм	6	Твердение во влажных условиях 90 сут (95% относительная влажность / 20°C), предварительно обработанное эпоксидным покрытием на четырех боковых сторонах с двумя противоположными поверхностями, ускоренная карбонизация 90 сут (65% относительной влажности и 20% концентрации CO ₂)
Погружение в хлориды	Куб 100 мм	2 (С), 2(NC)	Погружение в раствор NaCl 165 г/л на 35 сут с температурой окружающей среды 20°C
Пористость гравиметрии	Срез толщиной 5 мм	3 (С), 3(NC)	Выпиленный из кубических образцов, вакуумно насыщенный (1–5 кПа) водой в течение 48 ч., измеренная масса/объем и 60°C в печи с постоянным весом
Содержание хлоридов и гидроксидов	Образцы порошка по 10 г	3	Порошок измельчается с поверхности куба толщиной 3 мм. Для измерения содержания водорастворимых хлоридов, кислоторастворимых хлоридов и гидроксида.

Примечание: С – для карбонизированных образцов; NC – для некарбонизированных образцов.

измеряли содержание хлоридов (Технический стандарт Национального промышленного стандарта Китая (2014) для определения содержания хлорид-ионов в бетоне (JGJ/T322). Также из образцов порошка определяли значения pH с помощью иммерсионного метода [20]. В табл. 2 излагается процедура обработки конкретных образцов для различных испытаний.

*Проникновение хлоридов
в карбонизированные бетоны*

В табл. 1 представлены прочность при сжатии, пористость по гравиметрии до и после карбонизации.

Бетоны достигают класса по прочности С30–С35, а пористость от 11,2 до 13,3%. Глубину карбонизации измеряли на поверхностях трех кубических образцов в 30 точках каждой поверхности, при этом среднее и стандартное отклонение приведено в табл. 1. Глубину карбонизации коррелируют с водовязущим отношением. После карбонизации срезы брали в преде-

лах глубины карбонизации и измеренная пористость систематически снижалась примерно на 1%.

После погружения в течение 35 сут в раствор NaCl молотый бетонный порошок извлекали через каждые 3 мм толщины от поверхности до глубины 30 мм. Для каждой глубины измельчения полученные образцы разделяли на три порции по 10 г и измеряли кислоторастворимые хлориды (отношение твердого тела к жидкости 1:10), водорастворимые хлориды (отношение твердого тела к жидкости 1:20) и выполняли измерения значения pH (отношение твердого тела к жидкости 1:20). Такой выбор соотношения твердого тела к жидкости согласуется с международными стандартами (ASTM (2004) Стандартный метод испытаний кислоторастворимого хлорида в растворе и бетоне (ASTM C1152-04); ASTM (1999) Стандартный метод испытаний водорастворимого хлорида в растворе и бетоне (ASTM C1218-99) и практикой [20]. Для каждого материала два куба измельчали, в то время как

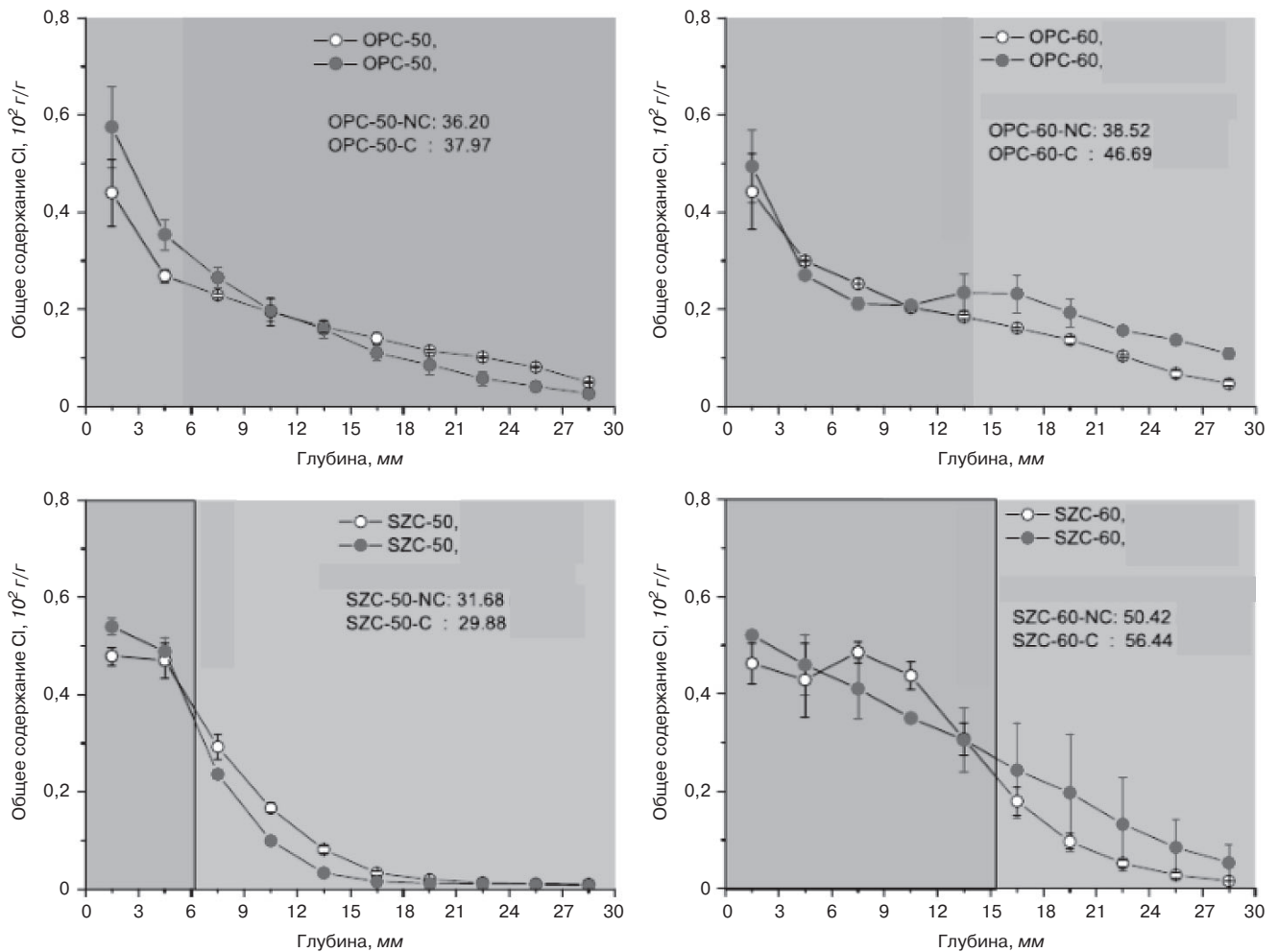


Рис. 1. Общее содержание хлоридов в бетонных образцах из измерения кислоторастворимости
 Fig 1. Total chloride content in concrete samples from the acid solubility measurement

значение pH измерялось только на одном кубе. Условно кислоторастворимые хлориды рассматриваются как общие хлориды в бетоне, а водорастворимые значения – как свободные хлориды в поровом растворе. Разница между кислото/водорастворимыми хлоридами и общими/свободными хлоридами будет рассмотрена позднее, в то время как два набора значений хлоридов рассматриваются ниже. Рис. 1 иллюстрирует общее количество хлоридов, давая также общий приток хлоридов во время погружения на 35 сут.

На рис. 2 представлены свободные хлориды и содержание OH. Глубина карбонизации отмечена на обоих рисунках.

Влияние карбонизации на проникновение хлоридов подчиняется довольно сложным закономерностям:

- общее количество хлоридов в карбонизированных зонах выше, чем в некарбонизированных, в пределах глубины 3 мм, затем их значения сопоставимы в оставшейся зоне карбонизации;

- за пределами зоны карбонизации профиль выше ожидаемого для SZC-50 для случаев с карбонизированными образцами. Тем не менее количествен-

ное значение притока хлоридов во время погружения на 35 сут является прямым показателем. За исключением SZC-50 приток хлорида явно выше в карбонизированных образцах, чем в образцах NC. В других терминах, за исключением SZC-50, карбонизация, хотя и на разную глубину, увеличивает проникновение.

Концентрация свободного хлорида, как правило, выше в карбонизированных зонах, чем в случаях NC, из-за низкой сорбционной способности хлоридов в зоне карбонизации. Для образцов OPC-60 и SZC-60 профили свободных хлоридов явно выше, чем у образцов NC. На рис. 2 зафиксировано содержание OH. Из-за особой процедуры измерения OH, т. е. погружения образцов порошка 10 г в 200 мл деионизированной воды до равновесия и измерения концентрации OH из 20 мл экстрагированного раствора, содержание OH в соотношении массы к массе не может быть принято непосредственно как истинное значение в поровом растворе. При таком соотношении твердого и жидкого веществ больше СН должно быть растворено в водном состоянии по сравнению с неповрежденным поровым раствором [21].

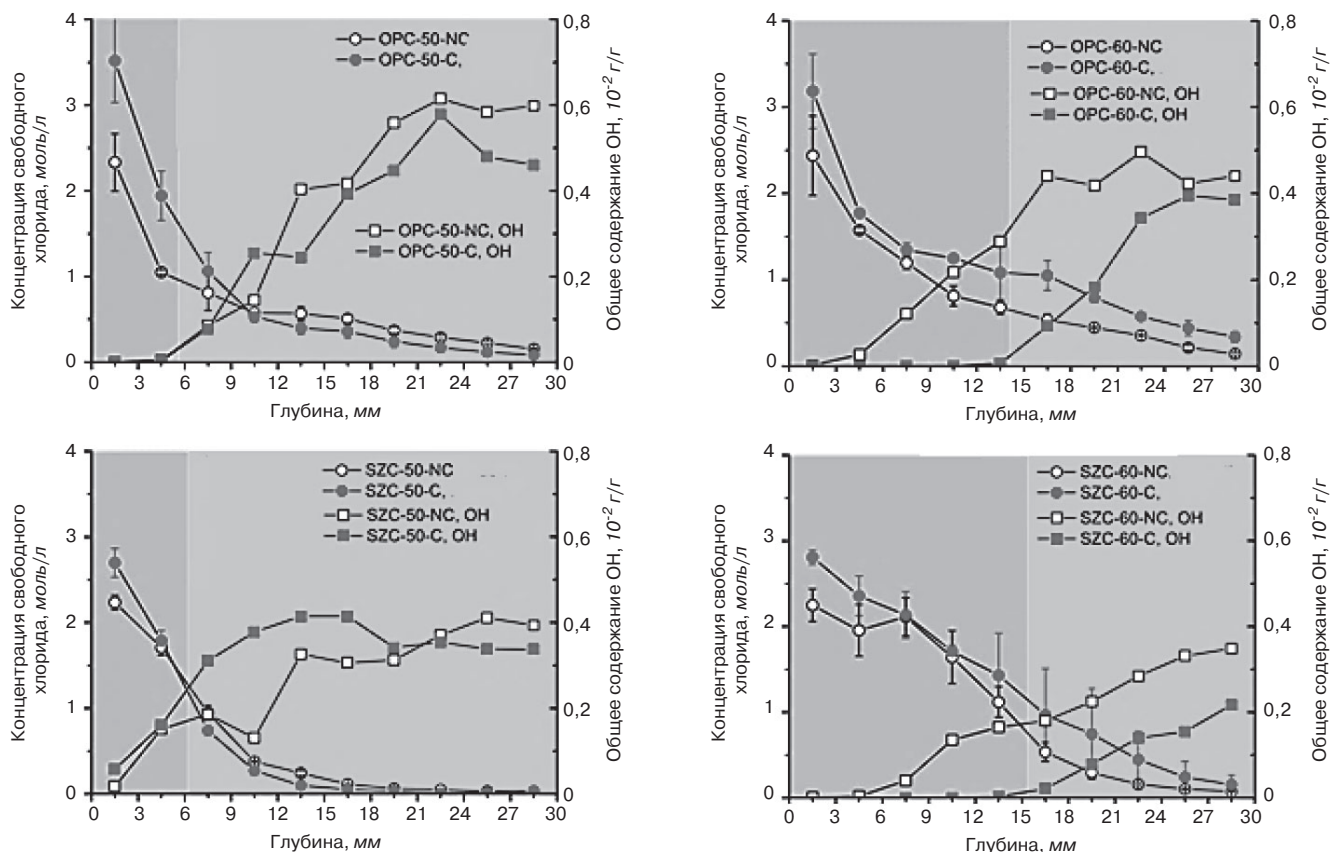


Рис. 2. Водорастворимые хлориды и содержание ОН в бетонных образцах
 Fig. 2. Water-soluble chlorides and OH content in concrete samples

Таким образом, значения ОН имеют лишь сравнительный смысл. Первое наблюдение заключается в том, что содержание ОН уменьшается от внутренней части поверхности для обоих NC/C. Это связано с переносом ОН к раствору NaCl во время погружения на 35 сут. Во-вторых, содержание ОН находится на очень низком уровне в зоне карбонизации и постепенно поднимается до нормального уровня за глубиной карбонизации. В образцах SZC-50 не зафиксировано систематической разницы между случаями NC/C с точки зрения содержания ОН.

Сорбционный анализ хлоридов

Из общего и свободного содержания хлоридов можно определить одну важную величину – хлоридную сорбцию. Общие хлориды, свободные хлориды могут быть рассчитаны через массовую плотность и хлоридную сорбцию:

$$C_{Cl} = M_{Cl}/\rho_c (S_1\phi_c C_{Cl} + S_{Cl}), \quad (1)$$

где общее содержание хлоридов C_{Cl} принимает единицу массового соотношения к бетону (-); термин C_{Cl} относится к концентрации хлоридов в поровом растворе (моль/м³); S – пористость бетона; S_1 – объемное насыщение жидкости (воды) в порах; S_{Cl} – хлоридная сорбционная способность бетона (моль/м³ бето-

на); M_{Cl} – молярная масса хлорида (0,0355 кг/моль); ρ_c – плотность бетона (кг/м³).

В представленном исследовании бетонные образцы полностью насыщены, т. е. $S_1=1$. Было установлено, что величина S_{Cl} зависит от концентрации водного хлорида в поровом растворе [22]. Наиболее часто используемым законом сорбции является линеаризованный:

$$S_{Cl} = \alpha_{Cl}^L + C_{Cl} + S_{Cl}^0, \quad (2)$$

где α_{Cl}^L – коэффициент линеаризации сорбции; S_{Cl}^0 – начальный коэффициент сорбции.

Первый термин в правой части уравнения (2) описывает линейную физическую сорбцию хлоридов бетонной матрицей, а второй термин относится к химической сорбции хлорида, например путем образования солей Фриделя [23].

При систематическом изучении соотношения между водорастворимыми и свободными хлоридами установлено, что важную роль играют такие особенности приготовления во время жидкой экстракции, как время перемешивания, температурная обработка и отношение твердого вещества к раствору [24–26]. Из-за отсутствия калиброванного соотношения для бетонов в этом исследовании водорастворимые хлориды принимаются как свободные хлориды в поровом

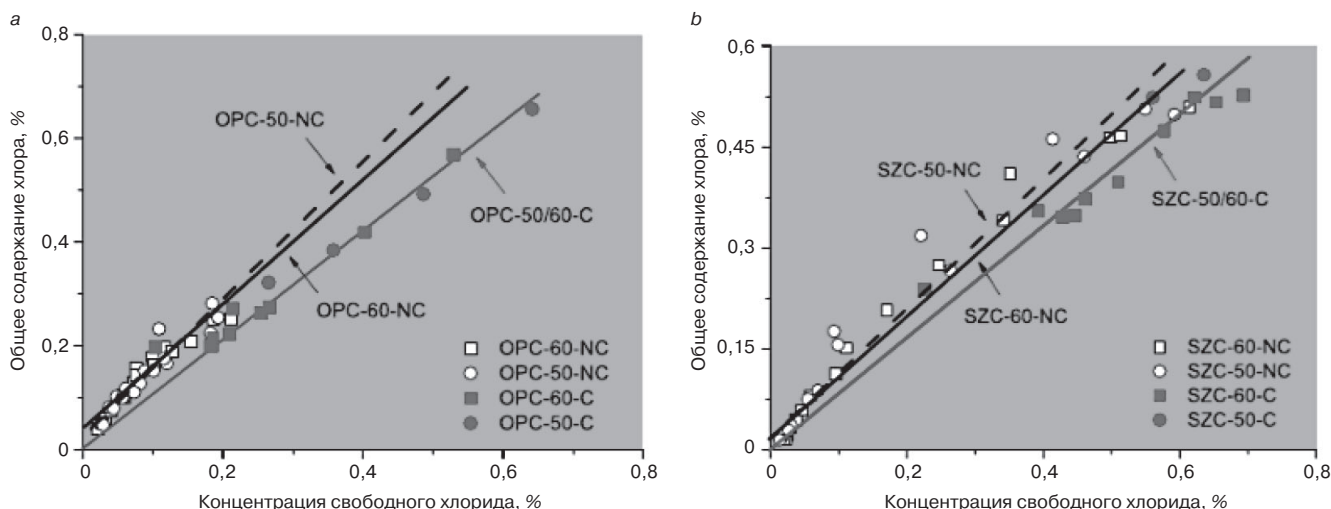


Рис. 3. Линеаризованный анализ сорбции хлоридов для некарбонизированных и карбонизированных бетонов: OPC (a) и SZC (b)
 Fig. 3. Linearized analysis of chloride sorption for non-carbonized and carbonized concrete: OPC (a) and SZC (b)

Таблица 3
 Table 3

Анализ влияния карбонизации на диффузионную способность хлоридов в зависимости от различных факторов
 Analysis of the effect of carbonation on the diffusion capacity of chlorides from various factors

Материал	$D_{Cl}^{appNC}/D_{Cl}^{app};$ ($10^{-12}m^2/s$)	Общее изменение (%)	Изменение сорбции (%)	Изменение химического состава пор (%)	Изменение структуры пор (-) (%)	Соотношение $f_{p,C}/f_{p,NC}$ (-) (%)
OPC-50	9,4/14,9	+59	+16	+11	+32	+28
OPC-60	19,3/35,4	+83	+9	+11	+63	+52
SZC-50	9,3/9,9	+7	+12	+11	-16	-14
SZC-60	34,4/52,8	+54	+8	+11	+35	+32

растворе. Более того (рис. 2), в некарбонизированных образцах OPC/SZC-60 возникает эффект выщелачивания от ионного профиля OH^- . Поскольку значение pH влияет на сорбцию хлоридов [27], точки с очень низким содержанием OH^- , например точки 1,5/4,5 мм, не учитываются в сорбционном анализе. При использовании этих допущений, линеаризованный закон сорбции регрессирует между общими и водорастворимыми хлоридами для NC/C бетонов (рис. 3), с регрессированными параметрами и коэффициентами сорбции, приведенными в табл. 3.

Для некарбонизированных образцов общие и свободные хлориды довольно хорошо подчиняются линейной зависимости, за исключением узкого диапазона значений для свободных хлоридов (<0,05%). Этот диапазон может включать растворение солей Фриделя, отличное от физической сорбции хлоридов твердой матрицы [28]. Что касается коэффициента линеаризации сорбции α_{Cl}^L , то для бетонов OPC/SZC систематической разницы не наблюдается, а начальная сорбционная емкость S_{Cl}^0 согласуется с литературными значениями [5]. Для карбонизированных образцов перехват линейной регрессии установлен равным нулю (рис. 3) исходя из предположения, что соли Фриделя не могут образовываться в зоне карбонизации при низких значениях pH. При сравнении коэффициента сорбции α_{Cl}^L до и после карбонизации об-

разцы OPC теряют от 60% (OPC-50) до 75% (OPC-60) сорбционной емкости в результате карбонизации, в то время как образцы SZC-50/60 теряют около 50% сорбционной емкости. Таким образом, значительное количество адсорбента хлоридов все еще остается в образцах после ускоренной карбонизации.

Влияние карбонизации на проникновение хлоридов

Интерпретация диффузии хлоридов

Для оценки влияния глубины карбонизации на проникновение хлорида используется аналитическое решение задачи диффузии в составной полубесконечной области: полубесконечный домен плюс поверхностный слой толщиной L_C под действием постоянной концентрации C_s на поверхности ($x=0$) (рис. 4). Концентрация хлорида $c(x,t)$ относится к концентрации в поровом растворе с размерностью моль/ m^3 или моль/л.

При диффузии рассматривается поверхностный слой с постоянной диффузионной способностью D_1 , отличной от диффузионной D_2 в полубесконечной области.

Теоретическая модель воздействия карбонизации

Различные значения D_{Cl}^{app} или D_{Cl}^{eff} одного и того же бетона до и после карбонизации отражают влияние карбонизации на диффузионную способность хлоридов. Считается, что карбонизация изменяет

диффузионность хлоридов с помощью следующих механизмов [29–35]:

- осаждение кальцита CaCO_3 из реакций карбонизации между растворенным CO_2 и гидратами портландита (CH) и силиката кальция (CSH) может заполнять поровое пространство, уменьшать пористость и изменять структуру пор;

- изменение химического состава пор заключается в изменении ионной среды для переноса хлоридов, т. е. водной диффузионной способности;

- потребление CSH/AFm при карбонизации высвобождает адсорбированные хлориды обратно в поровый раствор, тем самым изменяя кажущуюся диффузионную способность хлоридов. В этом исследовании как эффективная, так и кажущаяся диффузия хлоридов были регрессированы для состояния погружения, т. е. $S_1=1$, поэтому изменением насыщения пор от высвобождения свободной воды карбонизацией пренебрегают.

Последний механизм касается снижения сорбционной способности хлоридов бетонной матрицы при карбонизации. Концептуально карбонизация уменьшает сорбцию хлоридов через два механизма: потребление CSH, основного адсорбента хлоридов, и карбонизация соли Фриделя. Следовательно, как физически связанные, так и химически связанные хлориды могут высвобождаться при карбонизации. Свободный хлорид и общий хлорид в карбонизированной зоне бетонных образцов проиллюстрированы на рис. 3 с регрессированными коэффициентами сорбции, приведенными в табл. 3. После карбонизации сорбционная способность OPC существенно снижается до уровня 30% от его первоначальной емкости, в то время как бетоны SZC сохраняют около 50% сорбционной способности хлоридов. Это означает, что после ускоренной карбонизации остается все еще большое количество CSH в обоих образцах OPC/SZC.

Оценка вклада различных факторов

Факторный анализ влияния карбонизации на диффузионность хлоридов при насыщении позволяет использовать результаты эксперимента и моделирования для количественной оценки вклада каждого фактора в изменение кажущейся диффузии хлоридов при карбонизации. Кажущаяся диффузионная способность хлоридов увеличивается на 7–83% при карбонизации, способствует увеличению сорбции на 9–16%. Изменение химического состава пор составляет 11%, а вклад изменения структуры пор колеблется от -14 до 52%.

Результаты, приведенные в табл. 3, подтверждают влияние изменения структуры при карбонизации на диффузионность по сложным закономерностям. Карбонизация способствует перколяции пор, но

уменьшает глобальную пористость. Эффект перколяции доминирует над заполнением пор для бетонов OPC-50, OPC-60 и SZC-60, но для бетона SZC-50 наблюдается обратное. Тем не менее величина изменения структуры пор должна быть принята с осторожностью, потому что в ходе регрессии и анализа было сделано несколько предположений: это граница карбонизации (фронт), закон линеаризованной сорбции хлорида и приблизительный характер анализа химии пор. Тем не менее совершенно очевидно, что карбонизация действительно способствует диффузии хлоридов.

Применение к проектированию

Полученные результаты свидетельствуют о том, что поверхностная карбонизация ускоряет проникновение хлоридов извне. Это реальная проблема для долговечности железобетона (RC), поскольку конструкция в течение длительного срока службы одновременно подвергается карбонизации и проникновению хлоридов.

Проектирование композитных плит на 150 лет

Рассматриваются композитные плиты при воздействии морской атмосферной среды с расчетным сроком службы более 100 лет. На рис. 6 показано поперечное сечение композитных плит и условия экспозиции. Композитные плиты состоят из железобетонных верхних плит и стальных балок в качестве опор.

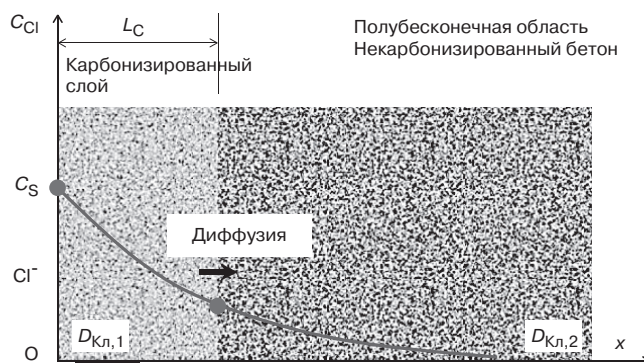


Рис. 4. Иллюстрация составной полубесконечной диффузии
Fig. 4. Illustration of composite semi-infinite diffusion



Рис. 5. Поперечное сечение композитных плит и различные условия экспозиции
Fig. 5. Cross-section of composite plates and various exposure conditions

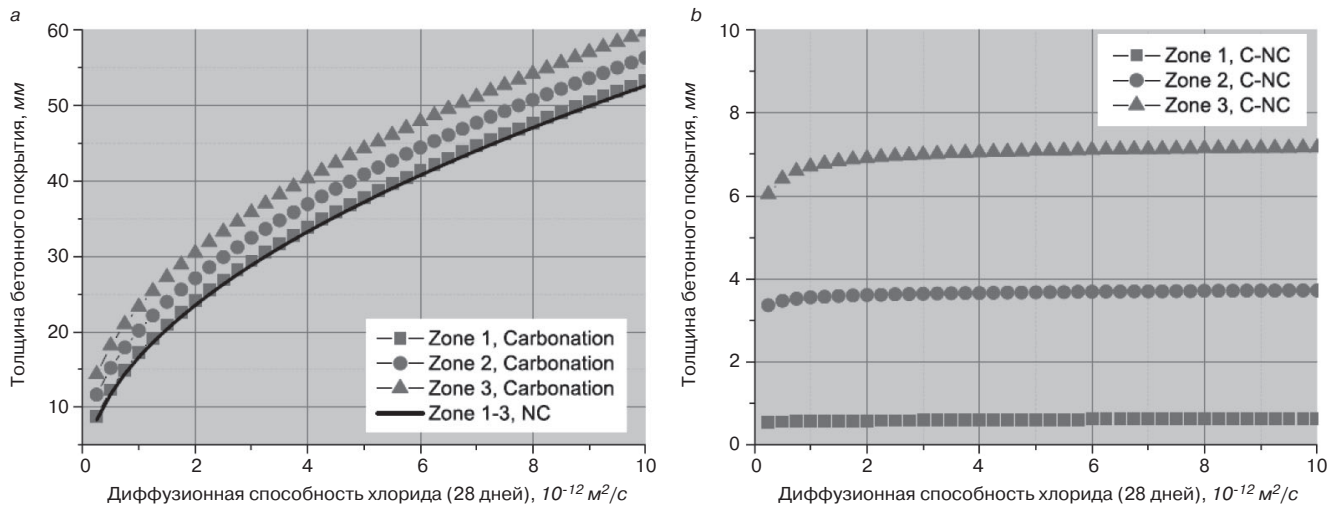


Рис. 6. Толщина защитного слоя бетона (a) и дополнительная толщина слоя с точки зрения диффузионной способности хлорида NC для зоны 1–3 (b)

Fig. 6. The thickness of the protective layer of concrete (a) and the additional layer thickness in terms of the diffusion capacity of NC chloride for zone 1–3 (b)

Таблица 4
Table 4

Параметры прочности конструкции композитных плит с учетом поверхностной карбонизации
Structural strength parameters of composite plates taking into account surface carbonation

Параметр (единица измерения)	Величина/источники
Расчетный срок службы t_{SL} , г	150
Концентрация поверхностных хлоридов C_S , % вяжущего вещества	1,98 [29]
Критическое содержание хлоридов C_{CR} , % вяжущего вещества	0,94 [29]
Глубины карбонизации L_C , мм	0,93, 6,28, 12,56 (Зона 1, 2, 3)
Толщина защитного слоя бетона d , мм	Проект
Кажущаяся диффузионная способность Cl (28 сут), $D_{Cl,NCd}^{28}$ ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	Проект (0,1–10)
Коэффициент диффузионной способности между карбонизированным и некарбонизированным бетоном $D_{Cl,Carbd}^{28} / D_{Cl,NC}^{28}$ (-)	2
Продолжительность диффузии хлоридов, год	30
Показатель диффузии хлоридов n	0,53
Расчетный возраст для диффузии хлоридов t_0 , сут	28

Верхние железобетонные плиты и стальные балки соединены стальными шпильками.

Основное внимание уделяется верхним железобетонным плитам при комбинированном действии карбонизации поверхности атмосферным CO_2 и проникновении хлоридов из морских воздушных масс.

На рис. 5 можно выделить различные условия воздействия:

- верхняя сторона железобетонной плиты (зона 1) накапливает переносимые воздухом хлориды. Она также подвергается сильному воздействию атмосферных осадков (1200 мм/г.). Таким образом, карбонизация будет ограничена высоким содержанием воды, и влияние карбонизации не может быть значительным;

- фланец железобетонной плиты (зона 2) частично защищен от естественных осадков и в большей степени способствует карбонизации поверхности.

Поскольку осаждение хлоридов имеет тот же порядок, что и зона 1, воздействие карбонизации будет более важным, чем в зоне 1;

- нижняя сторона бетонной плиты (зона 3) подвергается воздействию со стороны защищенного от осадков замкнутого пространства между железобетонной плитой и стальными балками. Это пространство вентилируется, поэтому благодаря вентиляции происходит осаждение морских хлоридов и карбонизация развивается быстрее, чем в зонах 1, 2.

Конструкция при комбинированном действии карбонизации и проникновении хлоридов

Сначала оценивается глубина карбонизации для трех зон в течение 150 лет. Используется модель кода *fib* 2006 для расчета глубины карбонизации. Основные параметры: расчетный коэффициент $t_{SL}=150$ лет, коэффициент влажности $k_e=0,618$, ко-

эффицент твердения для 24 сут $k_c=0,675$, устойчивость к карбонизации; $R_{ACC,0}^{-1}=3,1 \cdot 10^{-11}$ (м²/с)/(кг/м³), концентрация CO₂ 0,00082 кг/м³, погодный фактор $W(t_{SL})=0,0738, 0,5, 1$ для зоны 1, 2, 3 соответственно.

Глубина карбонизации оценивается как 0,93, 6,28 и 12,56 мм для зон 1, 2, 3 соответственно. Однако поверхностная карбонизация и проникновение хлорида происходят одновременно в отличие от вышеупомянутого экспериментального исследования. Расширенная модель Фика применяется к трем зонам с конечной глубиной карбонизации. Таким образом, влияние карбонизации завышено, но направляет проектирование в безопасную сторону.

Расчетное уравнение описывает иницирование коррозии арматурной стали при проникновении хлорида извне:

$$C_{Cl}(x = d; t = t_{SL}) |_{L_c = \text{const}} \leq CCR. \quad (3)$$

Содержание хлоридов оценивается в массовом отношении к вяжущему $C_{Cl,CR}$ и обозначает содержание хлорида и критическую концентрацию хлорида для иницирования коррозии стали (г/г), d – толщину защитного слоя бетона к стальной арматуре (мм). При использовании экспериментальных результатов, приведенных в табл. 3, диффузионная способность хлорида в карбонизированном бетоне в два раза выше по сравнению с диффузионной способностью некарбонизированного. Толщина защитного слоя бетона и требуемая хлоридная диффузия для бетона преобразованы в проектные параметры. Для получения реалистичных проектных значений рассмотрена временная зависимость для проектирования диффузии хлоридов:

$$D_{Cl,app}(t_{SL}) = D_{Cl}^{28d} \left(\frac{t_0}{t_a} \right)^n. \quad (4)$$

Используя параметры, приведенные в табл. 4, требуемая толщина защитного слоя бетона и соответствующая диффузионная способность хлоридов рассчитываются с помощью усовершенствованной модели, а затем долгосрочная диффузионная способность приводится к ее значению в возрасте 28 сут.

На рис. 6 показана необходимая хлоридная диффузионная способность и толщина защитного слоя бетона на момент начала коррозии арматурной стали в композитной плите для расчетного срока службы 150 лет в зоне 1–3. Для сравнения также представлены проектные значения без учета карбонизации поверхности. Глубина карбонизации очень мала в зоне 1, и почти нет различий для проектирования с карбонизацией поверхности и без нее.

Из приведенных выше результатов можно получить некоторые важные выводы для данного проекта. Проникновение хлорида сильно зависит от степени поверхностной карбонизации. Это воздействие мо-

жет быть незначительным для бетонной поверхности, подверженной обильным природным осадкам.

Карбонизация в этом случае сильно ограничена. Тем не менее общий риск коррозии стали высок из-за высокой насыщенности бетона и, следовательно, более высокой скорости проникновения хлоридов в воздух, как в случае зоны 1 композитных плит. Для частично защищенных конструктивных частей (зона 2) карбонизация развивается быстрее, и проникновение хлорида должно быть значительно ускорено. Поэтому требования к долговечности должны быть оценены. При той же диффузии хлорида требуемая толщина защитного слоя бетона увеличивается на 3–4 мм для фланца композитных плит. Для полностью защищенных частей (зона 3) карбонизация поверхности оказывает наиболее значительное воздействие. Требуемый бетонный защитный слой может увеличиться на 6–8 мм, что следует учитывать при проектировании долговечности [29–34].

Выводы

1. Из испытаний на образцах карбонизированного бетона профили хлоридов, общие или водорастворимые, показывают различные закономерности в карбонизированной и некарбонизированной зонах. Интегральный поток хлоридов является надежным количественным параметром для представления эффекта карбонизации. Сорбционный анализ показывает, что после карбонизации бетоны ОПС теряют 60–75% сорбционной емкости. Бетоны SZC сохраняют около 50% своей первоначальной сорбционной способности. За исключением очень малого диапазона концентраций сорбция хлорида хорошо подчиняется линейному закону.

2. Расширенная диффузионная модель используется для интерпретации диффузии хлоридов во время испытаний на погружение. Значения диффузионной способности хлоридов регрессируются соответственно для карбонизированных и некарбонизированных образцов. Регрессивная диффузионная способность показывает, что карбонизация ускоряет диффузию хлоридов, а кажущаяся диффузионная способность в карбонизированной зоне обычно на 60% выше. Затем воздействие карбонизации количественно определяется для изменения сорбции, изменения химического состава пор и изменения структуры пор. Изменение структуры пор в результате карбонизации является первым фактором, влияющим на изменение диффузионной способности хлоридов.

3. Усовершенствованная модель применяется к проектированию композитной плиты при воздействии как морских воздушных хлоридов, так и атмосферного CO₂. Для проектирования выполняется сравнительный анализ для комбинированного действия с

конечной глубиной в виде постоянного карбонизационного слоя. Результаты проектирования показывают, что для открытой верхней стороны железобетонной плиты карбонизация мало влияет на результаты проектирования, в то время как для полностью защищенных частей дополнительная толщина защитного слоя бетона из-за воздействия карбонизации может достигать 8 мм.

Список литературы / References

1. МГЭИК, 2007: Изменение климата 2007 г. Обобщающий доклад Вклад рабочих групп I, II, III в Четвертый доклад об оценке Межправительственной группы экспертов по изменению климата Пачаури Р.К., Райзингер А. и основная группа авторов. Женева, Швейцария 104 с.
2. IPCC, 2007: Climate Change 2007 Synthesis Report Contributions of Working Groups I, II, III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Pachauri R.K., Reisinger A. and the main group of authors. Geneva, Switzerland 104 p. (In Russian).
3. Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N. Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*. 1991. Vol. 46. Iss. 5–6, pp. 1333–1338. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85060-B](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85060-B)
4. Salt weathering in residential concrete foundations exposed to sulfate-bearing ground. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2010. Vol. 8 (2), pp. 121–134. DOI: 10.3151/jact.8.121
5. Meira G.R. Pinto W.T.A. Lima E.E.P. Andrade C. Vertical distribution of marine aerosol salinity in a Brazilian coastal area – The influence of wind speed and the impact on chloride accumulation into concrete. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 135, pp. 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.1815>
6. Kefei Li Durability Design of Concrete Structures: Phenomena, Modeling, and Practice. London. 2017. 288 p.
7. Jun Liu, Qiwen Qiu, Xiaochi Chen, Feng Xing Understanding the interacted mechanism between carbonation and chloride aerosol attack in ordinary Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*. 2017. Vol. 95, pp. 217–225. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.02.032
8. Myung Kue Lee, Sang Hwa Jung, Byung Hwan Oh, Effects of carbonation on chloride penetration in concrete. *Aci Materials Journal*. 2013. Vol. 110 (5), pp. 559–566.
9. Wang Y., Nanukuttan S., Bai Y., Basheer P.A.M. Influence of combined carbonation and chloride ingress regimes on rate of ingress and redistribution of chlorides in concretes. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 140, pp. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.121>
10. Castro P., Moreno E.I, Genescá J. Influence of marine micro-climates on carbonation of reinforced concrete buildings. *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. Iss. 10, pp. 1565–1571. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00344-6)
11. Costa A., Appleton J. Concrete carbonation and chloride penetration in a marine environment. *Concrete Science and Engineering*. 2001. Vol. 3, pp. 242–249.
12. Moreno M., Morris W., Alvarez M.G., Duffo G. Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content. *Corrosion Science*. 2004. Vol. 46 (11), pp. 2681–2699. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.03.013
13. Ngala V.T., Page C.L. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 1997. Vol. 27. Iss. 7, pp. 995–1007. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00102-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00102-6)
14. Anstice D.J. Page C.L., Page M.M. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2005. Vol. 35. Iss. 2, pp. 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.06.041>
15. Géraldine Villain Mickaël Thiery Gérard Platret Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*. 2007. Vol. 37. Iss. 8, pp. 1182–1192. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.015>
16. Saillio M., Baroghel-Bouny V., Barberon F. Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 68, pp. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.049>
17. Geng J., Easterbrook D., Liu Qing-feng, Li Long-yuan Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloride-contaminated concrete. *Magazine of Concrete Research*. 2016. Vol. 68 (7), pp. 353–363. DOI: 10.1680/macr.15.00234
18. Das B.B., Singh D.N., Pandey S.P. Rapid chloride ion permeability of OPC- and PPC-based carbonated concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012. Vol. 24 (5), pp. 606–611. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000415
19. T. Mickaël Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state. 2005.
20. Mc Polin D. et al. Carbonation and pH in Mortars Manufactured with Supplementary Cementitious Materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2009. Vol. 21, pp. 217–225.

20. Mopolin D.O., Muhammed Basheer P.A., Long Adrian E., Grattan Kenneth T.V. New test method to obtain pH profiles due to carbonation of concretes containing supplementary cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2007. Vol. 19 (11). DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:11(936)
21. Behnood Ali, Tittelboom Kim Van, Belie Nele De. Methods for measuring pH in concrete: A review. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 105, pp. 176–188. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.032>
22. Luping Tang, Nilsson Lars-Olof Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*. 1993. Vol. 23. Iss. 2, pp. 247–253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R)
23. Suryavanshi A.K., Scantlebury J.D., Lyon S.B. Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. *Cement and Concrete Research*. 1996. Vol. 26. Iss. 5, pp. 717–727. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)85009-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)85009-5)
24. Haque M.N., Kayyali O.A. Free and water soluble chloride in concrete. *Cement and Concrete Research*. 1995. Vol. 25. Iss. 3, pp. 531–542. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00042-B](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00042-B)
25. Ishida T., Miyahara S., Corporation T., Maruya T. Chloride binding capacity of mortars made with various portland cements and mineral admixtures. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2008. Vol. 6 (2), pp. 287–301. DOI: 10.3151/jact.6.287
26. Yuan Q., Deng D., Shi C., Schutter G.De. Chloride binding isotherm from migration and diffusion tests. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013. Vol. 28, pp. 548–556.
27. Machner A.; Hemstad P.; De Weerd K. Towards the understanding of the pH dependency of the chloride binding of portland cement pastes. *Nordic Concrete Research*. 2018, 58 (1), 143–162. DOI: 10.2478/ncr-2018-0009
28. Nguyen Thai. Physicochemical modelling of chloride ingress into cementitious materials. 2007.
29. Леонович С.Н. Алгоритмы расчета долговечности железобетонных конструкций при хлоридной агрессии. *Сборник трудов VII Международного научно-методического семинара / Под ред. Н.П. Блещика, А.А. Борисевича, Т.М. Пецольда. Брест, БГТУ. 2001.*
30. Leonovich S.N. Algorithms for calculating the durability of reinforced concrete structures under chloride aggression. *Proceedings of the VII International Scientific and Methodological Seminar*. Ed. by Bleschik N.P., Borisevich A.A., Petzold T.M. Brest, BSTU. 2001. (In Russian).
30. Леонович С.Н. Вероятностная оценка коррозии арматуры в существующих железобетонных конструкциях при хлоридной агрессии. *Сборник трудов VII Международного научно-методического семинара / Под ред. Н.П. Блещика, А.А. Борисевича, Т.М. Пецольда. Брест, БГТУ. 2001.*
30. Leonovich S.N. Probabilistic assessment of reinforcement corrosion in existing reinforced concrete structures under chloride aggression. *Proceedings of the VII International Scientific and Methodological Seminar*. Ed. by Bleschik N.P., Borisevich A.A., Petzold T.M. Brest, BSTU. 2001. (In Russian).
31. Леонович С.Н., Прасол А.В. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение // *Строительные материалы*. 2013. № 5. С. 94–95.
31. Leonovich S.N., Prasol A.V. Reinforced concrete under conditions of chloride corrosion: deformation and destruction. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 5, pp. 94–95. (In Russian).
32. Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В., Румянцева В.Е., Будревич Н.А. Совместное действие карбонизации и хлоридной агрессии на конструкционный бетон: вероятностная модель // *Вестник гражданских инженеров*. 2018. Вып. 15 (3). С. 123–131. DOI: 32.23968/1999-5571-2018-15-3-123-131
32. Shaly E.E., Leonovich S.N., Kim L.V., Romyantseva V.E., Budrevich N.A. Combined effect of carbonization and chloride aggression on structural concrete: a probabilistic model. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2018. Iss. 15 (3), pp. 123–131. (In Russian). DOI: 10.23968/1999-5571-2018-15-3-123-131
33. Шалый Е.Е., Ким Л.В., Леонович С.Н. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчета прогноза срока службы // *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2018. № 6. С. 5–14.
33. Shaly E.E., Leonovich S.N., Kim L.V., Rummyantseva V.E., Budrevich N.A. Combined effect of carbonization and chloride aggression on structural concrete: a probabilistic model. *Vestnik of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*. 2018. No. 6, pp. 5–14. (In Russian).
34. Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В. Дegradaция железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии // *Строительные материалы*. 2019. № 5. С. 67–72. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-67-72>
34. Shaly E.E., Leonovich S.N., Kim L.V. Degradation of reinforced concrete structures of marine works from the combined impact of carbonation and chloride aggression. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 5, pp. 67–72. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-770-5-67-72>