

УДК 624.012.45

Т.І. Матченко, канд.техн.наук
 П.С. Білокурів
 А.П. Ковбас
 Ю.М. Товма
 П.Т. Матченко

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ БЕТОНУ, ЗАБРУДНЕНОГО ТЕХНІЧНИМИ МАСТИЛАМИ ТА АЛГОРИТМ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО РЕСУРСУ

НАУ, кафедра комп'ютерних технологій будівництва, e-mail: veruzhsky@mbox.com.ua

Виконано аналіз можливих хімічних реакцій іонів і катіонів мастил та складових бетону. Запропоновано модель залежності міцності бетону від забруднення, алгоритм визначення пружно-деформованого стану та ресурсу залізобетонних конструкцій, забруднених мастилами.

Вступ

Довговічність залізобетонних і бетонних конструкцій і споруд вимірюється від багатьох століть до трьох–п'яти років залежно від великої кількості чинників [1].

У зв'язку з цим прогнозування довговічності залізобетонних конструкцій в агресивному середовищі – це дуже важлива технічна, соціальна й економічна задача.

Аналіз існуючої нормативної документації

У СНіП [2] пропонується класифікація бетонів за водонепроникністю. Залежно від забруднювального середовища та марки бетону визначається ступінь агресивного впливу середовища на бетон. Такий аналіз дає якісну оцінку, але він не дозволяє з достатньою точністю (похибкою в п'ять–сім років) визначити залишковий ресурс конструкції.

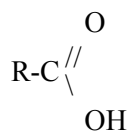
Мета досліджень – запропонувати модель залежності міцності бетону від складових забруднення та терміну його дії, запропонувати алгоритм розрахунку методом скінченних елементів залізобетонних конструкцій, пошкоджених хімічними забрудненнями різними за хімічним складом і часом дії.

Портландцемент

До складу портландцементу належать:

- гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 64–68%;
- кремнезем 21–24%;
- глинозем 4–7%;
- залізо і магній 1–3%;
- трикальцевий силікат Ca_3Si 20–70%;
- двокальцевий силікат Ca_2Si 10–60%;
- трикальцевий алюмінат Ca_3Al_2 4–15%;
- чотирикальцевий алюмоферрит Ca_4AlFe 6–16%;
- вуглеводи (алкани) C_5H_{12} , $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$;
- одновалентні радикали C_5H_{11} , $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, які можуть вступати в реакцію з катіонами кальцію Ca^{2+} .

Технічні мастила в своєму складі можуть містити карбонові кислоти – органічні сполуки, у молекулах яких міститься функціональна карбоксина група



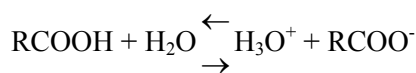
де R – формула $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Наприклад,

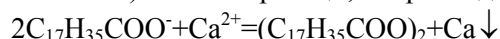
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$ – капронова кислота,

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOH}$ – стеаринова кислота.

У водних розчинах карбонові кислоти, як і мінеральні, дисоціюють на іони з утворенням іонів гідроксонію



У карбонових кислотах під впливом карбоксильної групи збільшується рухливість атомів водню, які стають біля атомів вуглецю, сусіднього з карбоксильною групою. Тому вони можуть легко замінюватися іншими атомами, наприклад Ca^{2+} . Під впливом каталізаторів – вуглицю С, металів, блукаючих електричних токів – мала частка гашеного вапна може тимчасово розпадатися на катіони кальцію Ca^{2+} та іони 2OH^- . У свою чергу іони гідроксонію RCOO^- можуть вступати в реакцію з катіонами кальцію, що призводить до руйнування гашеного вапна. За наявності умов (каталізаторів, електричних струмів, температури та вологості) можливі реакції, наприклад:



Хімічний потенціал реакції сполук $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і RCOOH

Хімічний потенціал компонента – це парціальна мольна вільна енергія. Припустимо, що бетон, міцність якого формується кристалічними ґратами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, забруднений карбоновою кислотою з карбонільної групи RCOOH [3].

Тоді цю систему можна визначити як бінарну систему двох компонентів:

1 – гідроксид кальцію, 2 – карбонова кислота. Загальна кількість молей n складається з суми n_1 молей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і n_2 молей RCOOH . Вільна енергія цієї системи має вигляд:

$$G = G_1 + G_2;$$

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2; \bar{G}_i = \sum N_i \mu_i;$$

$$\bar{G}_i = \sum n_i \mu_i,$$

де G_i – парціальна вільна енергія компонента i ; \bar{G}_i – хімічні потенціали компонентів i , які позначаються μ ; $N_i = n_i/n$.

Припустимо, що ми вводим в нашу систему додатковий моль карбонової кислоти. Враховуючи, що $n \gg 1$, це введення додаткового моля практично не змінює N_1 і N_2 . Вільна енергія системи G збільшиться на $\Delta G = \mu_2$, а саме на величину парціальної мольної вільної енергії карбонової кислоти, яка вноситься одним молем цієї речовини.

У математичному виразі n_2 отримали нескінченно мале прирощення δn_2 і співвіднесли до нього нескінченно мале прирощення δG . Тоді хімічний потенціал компонента 2 є перша похідна G по n_2 :

$$\mu_2 = \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{m,p,n=\text{const}};$$

$$\partial \bar{G} / \partial N_2 = \partial \bar{G} / \partial n_2 - \partial \bar{G} / \partial n_1 = \mu_2 - \mu_1.$$

Розглянемо бінарну систему з незмішаними компонентами 1 і 2. Така система складається з механічної суміші двох фаз α і β , утворених відповідними чистими компонентами. У цьому випадку

$$\mu_1 = G_\alpha; \mu_1 = G_\beta; \bar{G} = N_1 \bar{G}_\alpha + N_2 \bar{G}_\beta$$

і хімічні потенціали дорівнюють ординатам OA і $O'B$ зі шкалою \bar{G} .

Якщо по вісі ординат відображена повна вільна енергія системи G , то відрізки OA і $O'B$ відображають величини $n\mu_1$ і $n\mu_2$ відповідно (n – кількість молей в системі). Якщо компоненти 1 і 2 володіють повною змішуваністю, функція $\bar{G} = f(N_2)$ вже не пряма. Вона по кривій з'єднає точки \bar{G}_1^0 і \bar{G}_2^0 , якщо відповідають чистим компонентам. У цьому випадку хімічні потенціали компонентів в розчині відрізняються від \bar{G}_1 і \bar{G}_2 для чистих компонентів. Вони повинні бути меншими, ніж \bar{G}_1^0 і \bar{G}_2^0 , оскільки вільна енергія розчину нижче вільної енергії механічної суміші вільних компонентів. Із хімічної термодинаміки відомо, що в рівноважній багатофазовій багатокомпонентній системі хімічні потенціали компонента однакові в усіх фазах.

У іншому випадку відбувалося би перенесення компонента із фази, в якій його хімічний потенціал вище, в фазу, в якій він нижче.

Чинники корозії залізобетонних конструкцій

Кам'яні матеріали за своєю структурою відрізняються високою пористістю (бетон 10–15%, вопняник 15–30%, кераміка 5–35%), що сприяє фільтрації води, підсосу або конденсації вологи, проникненню агресивних середовищ в конструкцію. Бетонні конструкції руйнуються внаслідок хімічних, електрохімічних, фізико-хімічних і фізико-механічних процесів (рис. 1).



Рис. 1. Вплив характеристик середовищ на споруди

Залежно від переважаючих ознак руйнуюча корозія поділяється на три види: хімічне заміщення; вилугування; кристалізація.

За наявності арматури і вологи (електроліту) відбувається електрохімічна корозія.

Швидкість корозії підвищується, якщо одночасно на конструкцію впливає багато чинників (рис. 2).

Хімічна корозія бетону відбувається, якщо на нього впливають агресивні середовища, які вступають в обмінні реакції зі сполуками цементного каменю, внаслідок чого утворюються добре розчинені солі. Ступінь агресивного впливу рідкого середовища на бетон оцінюється за нормами СНіП [2]. Розвиток хімічної корозії в товщі бетону характеризується трьома основними зонами [1].

Забруднення бетону повітрям

У повітрі присутні газ CO_2 , CO , N_2 , O_2 , O та ін. При нагріванні поверхні бетону сонячним світлом можливі реакції

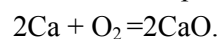
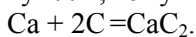


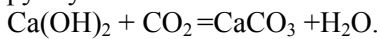


Рис. 2. Руйнування бетонних і залізобетонних конструкцій

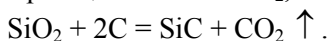
У мастилах і повітрі можуть міститися атоми вугілля, тому можлива реакція



Під дією повітря структура гашеного вапна може руйнуватися:



При високих температурах вугілля С може вступати в реакцію з піском SiO₂, який міститься в бетоні:



Карборунд SiC, що утворюється, має алмазоподібні кристалічні ґрати, в яких кожен атом силіцію оточений чотирма атомами карбону і навпаки, а ковалентні зв'язки дуже міцні, як у алмаза. Фізико-хімічна корозія бетону викликається фільтрацією крізь товщу бетону м'якої води, яка вимиває його складові частини, особливо гідроксиду кальцію Ca(OH)₂ – гашене вапно. Процес вилугування вапна призводить до зменшення руйнування.

До фізико-хімічної корозії можна віднести кристалізаційне руйнування бетону. Така корозія відбувається внаслідок капілярного перенесення солей з водою із зовнішнього середовища і їх виділення із розчину при поступовому випарюванні вологи. Кількісним показником агресивності середовища сольової корозії є наявність у воді сульфатів і хлоридів [4].

Електрохімічна корозія залізобетону

Корозія сталеві арматури може бути хімічною, електрохімічною або може викликатися блукаючим струмом.

Ділянка арматури під тріщиною має більш відмінний потенціал, стає анодом, а ділянка арматури в більш густому бетоні стає катодом. Наявність у залізобетонних конструкціях усіх видів корозії прискорює руйнування конструкцій.

Довговічність залізобетонних конструкцій змінюється залежно від нелінійності взаємного впливу багатьох факторів (рис. 3).

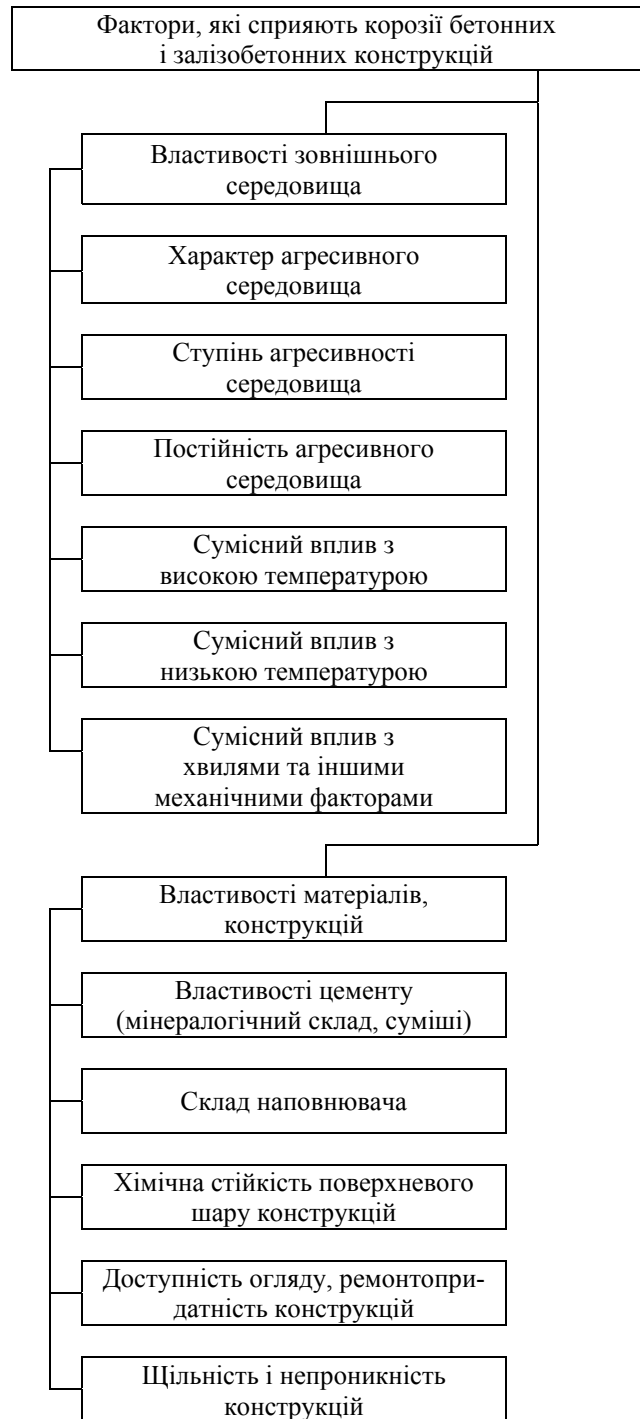


Рис. 3. Фактори, які сприяють корозії бетонних і залізобетонних конструкцій

На довговічність бетону впливають такі фактори [4]:
 – використання цементів з різними характеристиками $\kappa_1 = 1,8-0,5$;
 – якість і однорідність сировини $\kappa_2 = 1,2-0,7$;
 – якість приготування бетонної суміші $\kappa_3 = 1,2-0,7$;
 – транспортування суміші та формування в опалубці $\kappa_4 = 1,1-0,8$;
 – твердіння бетону $\kappa_5 = 1,2-0,6$;
 – нагляд за конструкціями $\kappa_6 = 1,1-0,9$;
 – однорідність характеристик і властивостей конструкцій $\kappa_7 = 1,2-0,9$.

В Японії внаслідок поширеного обстеження залізобетонних споруд запропонована формула для розрахунку їх довговічності [5]:

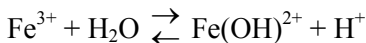
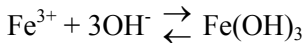
$$Y = V_1 A B C D E F G H,$$

де V_1 – стандартна довговічність (60 р.); A – коефіцієнт виду бетону; B – коефіцієнт виду цементу; C – зміна відношення вода/цемент; D – товщина захисного шару над арматурою; E – вид обробки поверхні бетону; F – методи виконання будівельних робіт; G – умови експлуатації; H – кліматична зона.

Забруднення бетону від наявності сталеві арматури

Наявність сталеві арматури в залізобетоні призводить до наявності в залізобетоні сполук FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . При дії променів на солі заліза без доступу повітря утворюється гідроксид заліза (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та гідроксид заліза (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – більш слабка основа, ніж гідроксид заліза (II), тому він може розчиплюватися під впливом каталізаторів:



Іони OH^- , які звільняються при розчепленні $\text{Fe}(\text{OH})_3$, можуть з'єднуватися з катіонами Ca^{2+} , що призводить до порушення балансу між катіонами кальцію та іонами в бетонній суміші.

Імперичну модель залежності міцності бетону від забруднюючих складових та терміну їх дії можна відобразити у вигляді поліному регресивної моделі

$$Y(t) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i(t) + \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \beta_{ij} x_i(t) x_j(t),$$

де $Y(t)$ – міцність бетону, яка змінюється в часі t ; β_0 , β_i , β_{ij} – коефіцієнти регресивної моделі; $x_i(t)$, $x_j(t)$ – складові забруднення, які змінюються в часі та яких може бути декілька ($i=1,2,\dots,n$); m – кількість важливих факторів.

Множина m належить до множини n ($m \in n$). Коефіцієнти моделі можна знайти, якщо виконати $n \times n$ експериментів і знайти рішення системи $n \times n$ рівнянь з кількістю невідомих $n \times n$.

Плани матриці проведення експериментів розглянуто в працях [4; 6].

Алгоритм визначення залишкового ресурсу залізобетонних конструкцій та споруд в агресивному середовищі зображений на рис. 4.

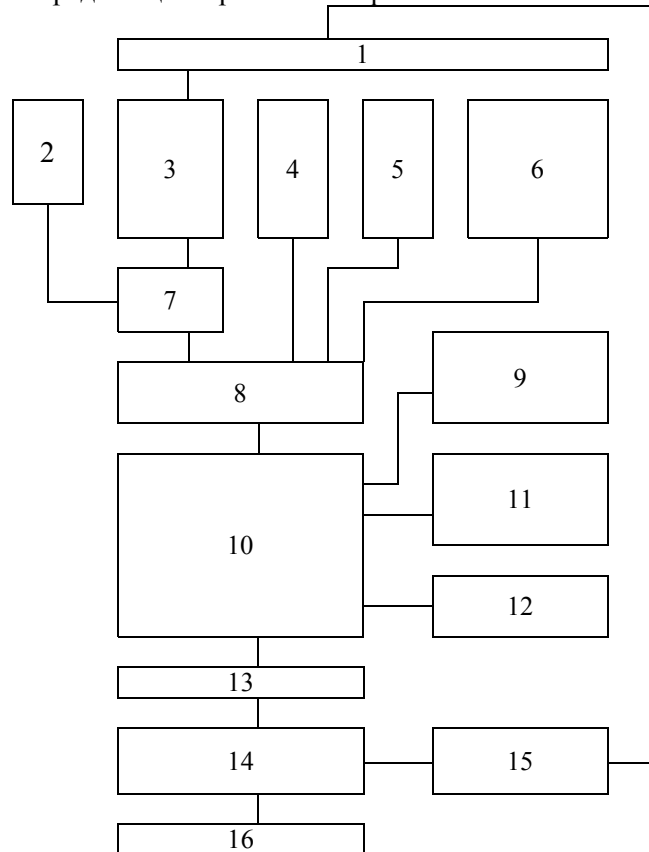


Рис. 4. Алгоритм визначення залишкового ресурсу залізобетонних конструкцій в агресивному середовищі:

1 – програма навантажень та забруднень; 2 – клас бетону та арматури; 3 – складові забруднення; 4 – вологість; 5 – температура; 6 – силове навантаження; 7 – модель залежності міцності від забруднення; 8 – механічні характеристики забрудненого бетону; 9 – геометрія конструкції; 10 – визначення пошкоджених зон і відсоток пошкодження в конструкції; 11 – армування конструкції; 12 – умови стискання конструкції; 13 – розрахункова модель; 14 – визначення пружно-деформованого стану бетону та арматури конструкції; 15 – крок за часом; 16 – визначення довговічності та категорії ризику руйнування

Теорія пошкодження бетону агресивним середовищем

У загальному вигляді синтезовану теорію можна записати у вигляді [7]:

$$B(t) = B_1(t) f_2(\sigma, \xi, \omega, t), \quad (1)$$

де $B(t)$ – клас бетону залежно від віку бетону; $B_1(t)$ – клас бетону, на який не впливає навантаження σ агресивного середовища ξ ; ξ – параметр, який характеризує пошкодження агресивним середовищем; ω – структурний параметр, який інтегровано відображає розвиток внутрішньозернистого пошкодження бетону і процесів руйнування, та характеризує накопичення пор, мікротріщин, руйнування кристалів, що забезпечують міцність бетону.

Параметр ω є скаляр, який характеризує середовище в об'ємі бетону, інтегровано відображуючий ступінь порушення суцільності бетону. Внаслідок пошкодження від часу навантаження до часу руйнування параметр ω повинен змінюватись в межах $0 \leq \omega \leq 1$. Вираз (1) дозволяє врахувати вплив процесів деформування σ , агресивного середовища ξ , часу експлуатації t , структури бетону ω на швидкість корозії бетону. Зміна параметра пошкодження структури ω набуває такого загального вигляду

$$d\omega = \varphi_1 d\sigma + \varphi_2 d\xi + \varphi_3 dt, \quad (2)$$

де $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$, – функції від σ, ξ, ω .

Припустимо, що на бетон діє навантаження σ і агресивне середовище ξ .

Вирази (1) і (2) складають систему рівнянь, яка описує накопичення пошкодження. Форма рівняння (2) дозволяє враховувати різні закони зміни напруг, параметрів пошкодження за часом. Якщо функції гладкі, то вираз (2) набуває вигляду

$$d\omega = \varphi_3(\sigma, \xi, \omega) dt. \quad (3)$$

При високих значеннях напружень, коли можливі пластичні деформації бетону, функцію $f_2(\sigma, \xi, \omega, t)$ можна задати залежністю

$$f_2(\sigma, \xi, \omega, t) = A\sigma_*^k, \quad (4)$$

де σ_* – напруження в пошкодженому бетоні:

$$\sigma_* = \left(\frac{\sigma}{1 - \omega} \right),$$

σ – напруження в бетоні, що не має пошкоджень; A, k – константи, що знаходять експериментально.

Тоді з виразів (3) і (4) можна отримати залежність

$$d\omega = b\sigma^n (1 - \omega)^{-r} dt, \quad (5)$$

де n, b, r – коефіцієнти, які залежать від пошкоджень агресивного середовища, твердості та міцності бетону.

Інтегруючи вираз (5) при $\sigma = \text{const}$, отримуємо залежність параметра пошкоженості від напружень агресивного середовища і часу експлуатації

$$\omega = 1 - \left[1 - (r-1)b\sigma^n t \right]^{\frac{1}{r-1}}. \quad (6)$$

Час до руйнування зразка можна знайти з виразу (6), якщо $\omega = 1$. Отримаємо

$$t_* = \frac{1}{(r-1)b} \sigma^{-n}. \quad (7)$$

Рівняння (7) добре погоджується з експериментами щодо накопичення пошкоджень при радіаційному охрихчуванні та звичайному старінні матеріалів [8, с. 232]. Запропонована теорія процесу накопичення пошкоджень від агресивного середовища дозволяє сформулювати принцип додання пошкоджень у вигляді

$$\int_0^{t_*} d\omega(t) = 1.$$

Як функцію $\omega(t)$ слід брати залежність (6).

Висновки

1. Запропоновано методику визначення хімічного потенціалу активності реакції забруднення бетону, визначення залежності міцності бетону від хімічного забруднення.
2. Запропоновано алгоритм розрахунку методом скінчених елементів залізобетонних конструкцій.
3. Запропонована теорія зміни структурного параметра міцності бетону залежно від параметра забруднення та навантаження конструкції.

Література

1. Гордон С.С. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций, бетон и железобетон // Проблемы прочности. – М., 1992. – №6. – С. 23 – 25.
2. СНиП 2.03.11–85. Защита строительных конструкций от коррозии. – М.: Стройиздат. 1985.
3. Хоменко Г.П. Посібник з хімії для вступників до вузів: Пер. з рос. – К.: А.С.К., 1999. – 480 с.
4. Викарский М.С., Лурьев М.В. Планирование эксперимента в исследованиях. – К.: Техніка, 1985. – 167 с.
5. Долговечность и стойкость бетона // Цемент – конкурито, 1989. – №510. – С. 18 – 20.
6. Кацев П.Г. Статистические методы исследования. – М.: Машиностроение, 1984. – 239 с.
7. Писаренко Г.С., Кисилевский В.Н. Прочность и пластичность материалов в радиационных потоках. – К.: Наук. думка, 1979. – 283 с.
8. Бойко М.Д. Техническое обследование и ремонт зданий и сооружений: Справ. пособие. – М.: Стройиздат, 1993. – 208 с.

Стаття надійшла до редакції 04.11.05.

Т.И. Матченко, П.С. Белокуров, А.П. Ковбас, Ю.Н. Товма, П.Т. Матченко

Физико-химический анализ бетона загрязненного техническими маслами и алгоритм определения его ресурса
Выполнен анализ возможных химических реакций ионов и катионов масел и составляющих бетона. Предложена модель зависимости прочности бетона от загрязнения, алгоритм определения упругодеформированного состояния и ресурса железобетонных конструкций, загрязненных маслами.

T.I. Matchenko, P.S. Bilokurov, A.P. Kovbas, Y.N. Tovma, P.T. Matchenko

Physical and chemical concrete analysis polluted by technical engine oil and an algorithm of it's resource determination
Analyzing of the possible chemical reactions of ions and cations of lubricants with concrete compounds has been done; the model of dependence of concrete strength on pollution was provided; it is proposed the algorithm of press-stress state and resource of reinforced concrete structures polluted by lubricants determination.