

Влияние цемента на долговечность бетона

РЕФЕРАТ. Данная работа посвящена определению влияния различных типов цемента (CEM I, II, III, IV и V по EN 197—1) и минеральных добавок на устойчивость бетона к карбонизации и воздействию хлоридов при расчетном сроке службы 50 лет. Исследование проведено с использованием специального программного обеспечения, разработанного для расчета долговечности и срока службы бетона в зависимости от условий окружающей среды. Установлено, что цементы типа CEM II имеют преимущества по сравнению с контрольным составом (цемент CEM I, В/Ц = 0,45). Цементы, содержащие 15 % искусственной (термически активированной) пуццоланы (CEM II/A-Q), лучше выдерживают воздействие хлоридов по сравнению с цементами с добавками микрокремнезема (CEM II/A-D) и доменного шлака (CEM II/B-S). При увеличении содержания шлака (до 43 %) и переходе в область составов, соответствующих цементам CEM III, достигнут наилучший результат по устойчивости к проникновению хлоридов. Цемент с низким содержанием клинкера (45 %) обеспечивает высокую устойчивость к воздействию хлоридов, что важно ввиду меньшего воздействия на окружающую среду при его производстве.

Ключевые слова: карбонизация, хлоридная коррозия, долговечность, минеральные добавки.

Keywords: carbonation, chloride exposure, durability, supplementary cementing materials.

1. Введение

Сегодня, несмотря на высокий уровень проводимых исследований и значительные достижения в области технологии бетона, на основе которых создаются различные строительные материалы, часто возникают проблемы недостаточной их долговечности. Расчет времени службы бетона, основанный на учете вредного воздействия факторов окружающей среды на структуру железобетона, рациональный выбор исходных строительных материалов (цемента, типа стали арматуры) и, конечно, строго нормированный процесс строительства (в соответствии с национальными или Европейскими стан-

дартами) способны положительно повлиять на продолжительность срока службы конструкции. Однако использование строительных материалов так или иначе отражается на состоянии окружающей среды, начиная с этапа их производства и заканчивая их применением.

В производственной цепочке, ведущей к получению бетона, основные выбросы в атмосферу связаны с технологией портландцемента. В ходе образования клинкера в окружающий воздух попадают CO_2 и другие парниковые газы. При обжиге 1 т клинкера образуется 0,97 т CO_2 [1]. С учетом того, что для производства 1 т цемента используется

в среднем около 900 кг клинкера, выбросы CO_2 на 1 т цемента, по расчетам, составляют 873 кг. Одним из способов эффективного развития производства цемента и бетона может стать использование таких видов техногенных продуктов, как зола-унос, микрокремнезем или шлак доменных печей [1]. Например, в Европе производство цемента с добавками (CEM II) и шлакопортландцементов (CEM III) соответственно составляет 55,5 и 6,2 % всего объема производства цемента [1]. В связи с этим в данной работе исследовано влияние различных видов цемента по EN 197—1 и минеральных добавок на особенности карбонизации и воздействия хлоридов на бетон в течение 50-летнего периода его эксплуатации. Исследование выполнено с использованием программного продукта, созданного на основе апробированных моделей, представленных в работе [2] и предназначенных для оценки срока службы бетона в зависимости от условий эксплуатации.

2. Оценка долговечности

В данном разделе рассмотрено влияние типа цемента на долговечность бетона в условиях воздействия карбонизации и хлоридов. Вначале изучено влияние таких добавок, как кислая и основная зола-унос, микрокремнезем (при этом добавки вводили, частично замещая заполнитель) в составе бетона на основе цемента CEM I, после чего было исследовано влияние добавок в составе цементов CEM II, III, IV, V. В качестве показателя долговечности рассчитывали глубину карбонизации за 50-летний период, а также толщину слоя бетона, необходимую для защиты арматуры от воздействия хлоридов в течение 50 лет.

2.1. Влияние добавок на долговечность бетона. В составах бетонных смесей содержание минеральных добавок варьирова-

ли от 0 до 50 кг/м³ с шагом 10 кг/м³ при постоянных значениях В/Ц и содержания цемента. Бетон без минеральных и химических добавок на основе цемента CEM I в возрасте 28 сут был использован в качестве контрольного (В/Ц = 0,5, содержание цемента 300 кг/м³, заполнитель с размером кусков 31,5 мм). Введение основной золы-уноса в бетонную смесь несколько повысило устойчивость образцов к карбонизации по сравнению с кислой золой (рис. 1, а). Так, при содержании основной золы, равном 50 кг/м³, глубина карбонизации уменьшилась на 31,6 % по сравнению с контрольным составом; такое же содержание кислой золы снизило глубину карбонизации на 27,6 %. Введение микрокремнезема (50 кг/м³) менее эффективно замедлило карбонизацию: ее глубина уменьшилась на 15,8 %, а коэффициент диффузии CO₂ — на 29,6 %, тогда как в присутствии золы коэффициент диффузии снизился в среднем на 52 %.

Между тем, микрокремнезем замедляет диффузию хлоридов в бетон более эффективно, чем зола: при его введении коэффициент диффузии хлорид-ионов снизился на 96,7 %, тогда как в случае основной и кислой золы — соответственно на 76,1 и 87,5 %. Введение микрокремнезема в количестве 50 кг/м³ позволило уменьшить на 79,2 % защитный слой бетона, необходимый для 50-летнего срока службы. Кислая зола-унос дала лучший результат в отношении защиты от воздействия хлоридов по сравнению с основной золой (см. рис. 1, б).

2.2. Влияние цемента типа CEM II на долговечность бетона. Состав бетона без минеральных и химических добавок на основе CEM I при В/Ц = 0,45 был взят в качестве контрольного при определении воздействия хлоридов (содержание цемента 300 кг/м³, заполнитель 31,5 мм). Рассмотрены четыре категории цемента CEM II в зависимости от типа добавки в соответствии с EN 197—1. Содержание добавок варьировалось в пределах трех уровней — минимального, среднего и высокого.

Для каждого из цемента CEM II глубина карбонизации возросла, а время начала коррозии сократилось (при защитном слое бетона толщиной 30 мм) по сравнению с контрольными значениями (рис. 2). Более детальный анализ показывает, что некоторые цементы с низким содержанием добавок (6 %) обеспечивают удовлетворительный результат. Цементы, имеющие в своем составе искусственную пуццолану или доменный шлак (CEM II/A-Q, A-S), наиболее эффективно противостояли карбонизации (ее глубина выросла лишь на 4,1 %); за ними следовал цемент CEM II/A-T, содержащий 6 % обожженного сланца (глубина карбонизации увеличилась на 4,7 %). Цементы с добавками, демонстрирующие гидравлические свойства (W, S, T), проявили себя гораздо лучше, чем цементы с пуццолановыми добавками (V, P, Q, M). В последнем случае отличие глубины

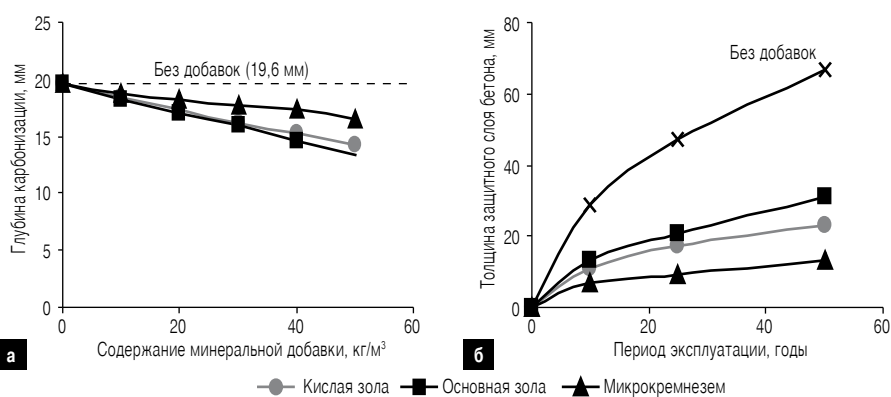


Рис. 1. Глубина карбонизации (а) и толщина слоя бетона, необходимая для защиты арматуры от воздействия хлоридов (б)

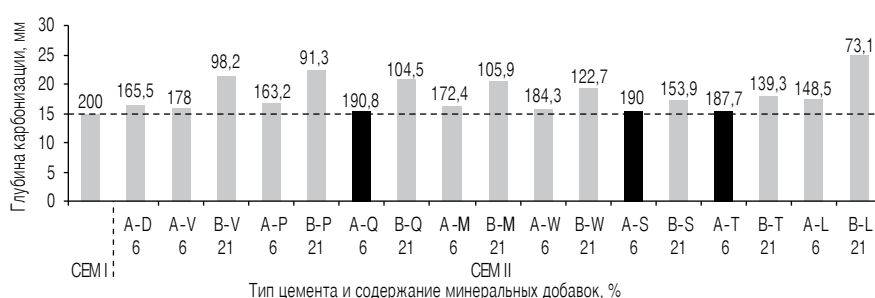


Рис. 2. Наилучшие значения глубины карбонизации, рассчитанные для бетонов на основе цемента CEM II при эксплуатации 50 лет. Числа над столбцами — время в годах, в течение которого слой бетона толщиной 30 мм защищает от коррозии

карбонизации от контрольного значения составляет 8,3 %, что почти в 2 раза больше, чем для цемента W, S, T (4,7 %). Цементы с небольшим содержанием микрокремнезема демонстрируют устойчивые эксплуатационные характеристики (увеличение глубины карбонизации на 11,5 % по сравнению с контрольным значением). Наихудший результат получен в случае известняка.

Противостояние хлоридной атаке цементы обеспечивали по-разному (рис. 3). Цемент, содержащий 15 % искусственной пуццоланы (CEM II/A-Q), дал наилучший результат (уменьшение защитного слоя бетона на 62,2 %). Цементы, содержащие микрокремнезем (CEM II/A-D), позволяют существенно сократить толщину защитного слоя бетона — до 57,8 %, в зависимости от содержания добавки. Для цемента, содержащего обычные пуццолановые материалы, за исключением природной пуццоланы, ситуация была аналогичной. При низких содержаниях добавок (до 15 %) толщина защитного слоя бетона сокращалась, тогда как при их содержании более 21 % имело место увеличение толщины слоя.

Введение природной пуццоланы (CEM II/A,B-P) приводит к устойчивому возрастанию толщины защитного слоя бетона. Цемент, содержащий кислую золу-унос (CEM II/A,B-V), проявил себя так же, как цемент CEM II с искусственной пуццоланой. Цемент, содержащий другие виды добавок (CEM II/A,B-M), дал значительное сокращение

толщины защитного слоя (35,6 %) при содержании добавки до 25 %. Цементы, содержащие добавки с гидравлическими свойствами (основная зола-унос, доменный шлак и обожженный сланец), привели к аналогичному эффекту, в целом обеспечивая наилучшие результаты при низком (6—15 %) и высоком (21—30 %) содержании добавок (наибольшее уменьшение толщины защитного слоя бетона — на 30 % — было отмечено при содержании добавки 44,4 %). Цемент, содержащий известняк, показал наихудший результат в условиях воздействия хлоридов. Добавка в количестве 30 % увеличила защитный слой бетона на 57,8 % (по сравнению с контрольным).

2.3. Влияние других типов цемента (CEM III, IV, V) на долговечность бетона. Цемент CEM III показал очень высокую эффективность в противостоянии хлоридам, что контрастирует с его эффективностью в отношении карбонизации (см. таблицу). Глубина карбонизации продолжала возрастать с увеличением содержания добавки (при ее максимальном содержании 81 % глубина карбонизации выросла на 466,2 %).

Толщина защитного слоя бетона, необходимая для обеспечения срока службы 50 лет в условиях проникновения хлоридов, сокращалась при увеличении содержания шлака до 43 % (максимальное снижение — 66,7 %). При сравнении наилучших результатов для цемента CEM II и CEM III установлено, что цемент CEM III, содержащий 43 % шлака, обеспечил наилучший показатель (рис. 4).

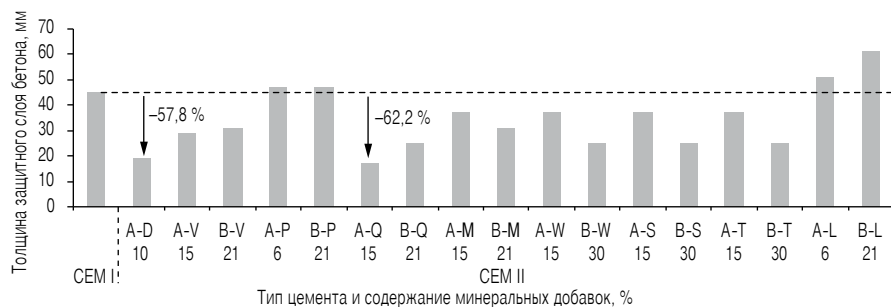


Рис. 3. Наилучшие значения толщины защитного слоя бетона, рассчитанные на срок службы 50 лет в условиях воздействия хлоридов, для различных видов CEM II

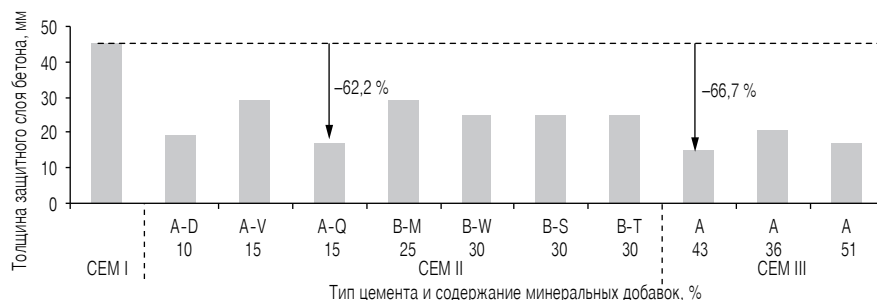


Рис. 4. Сравнительная эффективность цемента в условиях диффузии хлоридов

Эффективность цементов типа CEM III, IV, V

Показатель	CEM I (контрольный)	CEM III/A				CEM III/B		CEM IV/A			CEM IV/B		CEM V/A
Содержание до- бавки, %	0	36	43	51	66	11	20	30	36	40	45		
x_c , мм	14,8	18,4	19,1	22,3	42,2	17,7	20,3	25,6	26,4	30,1	34,0		
c_{50} , мм	45	21	15	17	75	39	33	41	43	53	63		
c_{50} , %	—	-53,3	-66,7	-62,2	8,9	-13,3	-26,7	-8,9	-4,4	17,8	40,0		

Примечание: здесь x_c — глубина карбонизации; c_{50} — толщина слоя бетона, защищающего арматуру от воздействия хлоридов в течение 50 лет.

Что касается цемента CEM IV, для него глубина карбонизации продолжала возрастать с увеличением содержания добавки. Однако были отмечены более низкие значения по сравнению с цементом CEM III. При увеличении содержания добавки до 20 % толщина защитного слоя бетона (при воздействии хлоридов) сократилась на 26,7 %. При увеличении содержания шлака до 40 % толщина защитного слоя выросла, но оставалась на 4,4 % ниже контрольного значения. Введение шлака в больших количествах привело к значительному увеличению толщины защитного слоя. И наконец, для цемента CEM V были отмечены значительное увеличение глубины карбонизации и очень низкая эффективность при защите от хлоридов.

3. Обсуждение

Цель данной работы состоит в том, чтобы на основе результатов расчета срока службы бетона при воздействии карбонизации и хлоридов установить эффективность различных типов цементов, предусмотренных стандартом EN 197—1. Для расчетов был ис-

пользован пакет программ, составленных на основе апробированных моделей [2]. При моделировании карбонизации рассчитывали ее глубину, достигаемую в течение 50-летнего периода эксплуатации, а также время, необходимое для карбонизации слоя бетона толщиной 30 мм, защищающего арматуру. При моделировании хлоридной коррозии рассчитывали толщину слоя бетона, защищающего арматуру в течение 50 лет.

Вообще говоря, устойчивость к проникновению хлоридов зависит от пористости и проницаемости бетона, а также от способности цементного теста связывать хлорид-ионы. Результаты данной работы показали, что микрокремнезем и зола-унос значительно снижают глубину карбонизации по сравнению с контрольным составом (CEM I) при их использовании в качестве добавки в бетон. К этому выводу пришли и другие исследователи [3, 4]. Однако когда указанными выше материалами частично замещали цемент CEM II/A-S, A-V, A-W, глубина карбонизации несколько возрастала (на 5 %), а время, необходимое для развития коррозии, сокращалось

по сравнению с контрольным составом. Следовательно, результат зависит от того, каким образом материалы вводятся в бетонную смесь. В первом случае, при постоянных В/Ц и содержании цемента, добавкой замещали заполнитель, между тем общее содержание компонентов, которые могут карбонизироваться, оставалось почти без изменений, что привело к уменьшению пористости и снижению скорости карбонизации [3]. Во втором случае содержание цемента и клинкерных фаз меньше и, следовательно, уменьшалось содержание компонентов, которые могут образовывать карбонаты (вследствие снижения общего количества CaO); это привело к более высокой скорости карбонизации [4]. Таким образом, материалы, замещающие цемент, обладают меньшей устойчивостью к карбонизации, в основном из-за меньшей эффективности в связывании CO_2 ; это обусловлено более низким содержанием $Ca(OH)_2$ в их присутствии по сравнению с цементом типа CEM I. Однако поскольку в целях сравнения некоторые параметры задавались постоянными (В/Ц, содержание цемента), при варьировании этих параметров можно достичь более высокой эффективности по сравнению с контрольным составом.

При воздействии хлоридов все составы проявили себя гораздо лучше по сравнению с контрольным экспериментом. Образцы, содержащие добавки, частично замещающие заполнитель или цемент, имели значительно более низкое общее содержание хлоридов по всей глубине от поверхности [5—7]. Микрокремнезем, используемый в качестве добавки, оказался более эффективным в противодействии проникновению хлоридов, после чего следовали основная и кислая золы. Микрокремнезем, состоящий из мельчайших сферических частиц, благодаря своей дисперсности и активности имеет высокую пуццолановую активность в пространстве капиллярных пор и, как следствие, способствует образованию более тонкой и сегментированной поровой структуры [6, 8]. Основная зола-унос реагирует быстрее, чем кислая зола, причем она содержит в большем количестве алюмосодержащие фазы (C_3A , C_4AF), что способствует связыванию хлорид-ионов [7]. В то время как использование искусственной пуццоланы (CEM II/A-Q) дало наилучшую устойчивость к воздействию хлоридов, применение известняка не дало такого же результата, вероятно, вследствие очень низкого содержания алюминия по сравнению с CEM I (и значит, более низкой способности связывать ионы хлора). В других работах [9, 10] показано, что связующее, содержащее известняк, значительно увеличивает риск коррозии. Однако в сочетании с доменным шлаком отмечены более высокие результаты [11]. Увеличение содержания пуццоланы приводит к повышению сопротивляемости бетона воздействию хлоридов [12]; это наблюдалось и в данной работе при содержании добавок от 6 до 15 %.

Сравнивая результаты, полученные для цементов типа СЕМ II и СЕМ III, можно сделать вывод, что доменный шлак является наиболее перспективным среди материалов, замещающих цемент в бетоне, по замедляющему воздействию на перемещение хлоридов (в случае цемента типа СЕМ III, содержащего 43 % шлака, толщина приемлемого защитного слоя бетона уменьшилась на 66,7 %). Известно, что замещение до 40 % цемента шлаком затрудняет проникновение хлоридов в бетон [13], в основном благодаря вяжущим характеристикам шлака.

4. Выводы

В данной работе проведена сравнительная оценка всех типов цемента, представленных в Европейском стандарте на цемент EN 197—1, с использованием апробированных моделей для оценки срока службы в жестких атмосферных условиях. Цементы типа СЕМ II оказались эффективными в отношении устойчивости к хлоридной коррозии. Из минеральных добавок наиболее эффективными оказались доменный шлак, искусственная пуццолана и кислая зола-унос.

С учетом снижения клинкера при использовании добавок и эффективность последних, продемонстрированную в данном исследовании, использование данных типов цемента не только может гарантировать надежное (в условиях воздействия экологи-

чески вредных веществ), но и эффективное решение, которое позволяет сократить выбросы CO_2 , связанные с обжигом клинкера в ходе производства цемента.

Авторы выражают надежду, что результаты данной работы проложат дорогу более тщательным исследованиям долговечности бетонов с минеральными добавками, способствуя таким образом их более широкомасштабному применению в будущем. С учетом того, что производство цемента в некоторых странах, например в Греции, вследствие ряда причин (экономических, сырьевых, экологических) ограничено несколькими типами цемента (СЕМ I, СЕМ II/M, СЕМ IV), и учитывая то, что производство клинкера связано со значительными затратами энергии и вредными выбросами в атмосферу, можно предположить, что результаты данного исследования послужат обоснованием для освоения выпуска в этих странах новых типов цемента, устойчивых к хлоридной диффузии и имеющих низкое содержание цементного клинкера (как это имеет место для цемента типа СЕМ III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Papadakis V.G. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress // *Cement and Concrete Res.* 2000. Vol. 30. P. 291—299.
2. Papadakis V.G., Efstathiou M.P., Apostolopoulos C.A. Computer-aided approach of parameters influencing concrete service life and field validation // *Computers & Concrete.* 2007. Vol. 4. P. 1—18.
3. Khunthongkeaw J., Tangtermisirikul S., Leelawat T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete // *Construction and Building Materials.* 2006. Vol. 20. P. 744—753.
4. Valcuende M., Parra C. Natural carbonation of self-compacting concretes // *Construction and Building Materials.* 2010. Vol. 24. P. 848—853.
5. Chalee W., Ausapanit P., Janurapitakul C. Utilization of fly ash concrete in marine environment for long term design life analysis // *Materials and Design.* 2010. Vol. 31. P. 1242—1249.
6. Hosam E.D.H.S., Rashad A.M., El-Sabbagh B.A. Durability and strength evaluation of high-performance concrete in marine structures // *Construction and Building Materials.* 2010. Vol. 21. P. 878—884.
7. Antiohos S., Tsimas S. Chloride resistance of concrete incorporating two types of fly ashes and their intermixtures. The effect of the active silica content // *CANMET/ACI Intern. Conf. on Durability of Concrete.* Thessaloniki, Greece, 2003. P. 115—129.
8. Nochaiya T., Wongkeo W., Chaipanich A. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement-fly ash-silica fume concrete // *Fuel.* 2010. Vol. 89. P. 768—774.
9. Loser R., Lothenbach B., Leemann A., Tuchscheid M. Chloride resistance of concrete and its binding capacity — comparison between experimental results and thermodynamic modeling // *Cement & Concrete Composites.* 2010. Vol. 32. P. 34—42.
10. Selih J., Tritthart J., Strupi-Suput J. Durability of Portland limestone powder-cement concrete // *Sixth Canmet/ACI International Conference on Durability of Concrete*, Greece, 1—7 June, 2003.
11. Lang E. Durability Aspects of CEM II/B-M with Blastfurnace Slag and Limestone // *Cement Combinations for Durable Concrete*. Scotland, UK, 5—7 July 2005. P. 55—64.
12. Kaid N., Cyr M., Julien S., Khelafi H. Durability of concrete containing a natural pozzolan as defined by a performance-based approach // *Construction and Building Materials.* 2009. Vol. 23. P. 3457—3467.
13. Tamini A.K., Abdalla J.A., Sakka Z.I. Prediction of long term chloride diffusion of concrete in harsh environment // *Construction and Building Materials.* 2008. Vol. 22. P. 829—836.