

Оценка морозостойкости бетона в реальных условиях эксплуатации

S D Lapovska^{1,3}, G Iu Krasnianskyi², V I Klapchenko² and I O Aznaurian^{2,4}

¹ Chair of Building Materials, Construction Technology Department, Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine

² Chair of Physics, Engineering Systems and Ecology Department, Kyiv National University of Construction and Architecture, Kyiv, Ukraine

³ State Enterprise 'Ukrainian research, project planning and design institute of building materials and products', Kyiv, Ukraine

⁴ aznaurian.io@knuba.edu.ua

Аннотация. В статье предложена методика оценки морозостойкости бетона при реальных температурах эксплуатации, используя результаты измерений при температурах, которые регламентируются действующими стандартами. Морозостойкость оценивали, определяя количество воды, замерзающей при различных температурах, на основе измеренных изобар адсорбции и полученного соотношения между температурой замерзания воды в порах бетона и относительной влажностью. Сопоставление рассчитанных значений морозостойкости бетона с полученными на основании прямых измерений показало адекватность положенной в основу расчета модели. Для получения информации о морозостойкости бетона при одностороннем замораживании, кондуктометрическим методом определяли кинетику диффузии влаги и льдистости. Показано, что применение данного метода позволяет установить скорости распространения фронта льдообразования и диффузии воды и соответствующую глубину промерзания образцов бетона в зависимости от их капиллярно-пористой структуры и начальных условий хранения. В целом проведенные исследования позволили получить более достоверную картину поведения бетона при знакопеременной температурной нагрузке, чем это предусмотрено действующими нормативными документами.

1. Введение

Морозостойкость строительных материалов определяется действующими нормативными документами в основе которых лежит стандартный метод фиксации количества циклов всестороннего замораживания и оттаивания для специально изготовленных образцов, которые не потеряли эксплуатационных свойств во время испытаний. Однако, такой подход не всегда соответствует требованиям производства строительных материалов и имеет ряд существенных недостатков.

Главная проблема заключается в несоответствии условий лабораторных исследований тем условиям, в которых находится данный материал в реальных конструкциях и сооружениях. Прежде всего, максимальные отрицательные температуры, при которых эксплуатируются конструкции, обычно отличаются от температуры -18 °C, при которой проводятся испытания в соответствии с действующим стандартом. Кроме того, в большинстве случаев бетонные конструкции подвергаются одностороннему замораживанию, а корреляционная взаимосвязь этого процесса с процессом всестороннего замораживания до сих пор не найдена.

Современные представления о механизмах морозного разрушения бетона (например, [1,2] основаны на работах Пауэрса. Очевидно, что одной из главных причин повреждений бетона при замораживании является расширение воды, содержащейся в порах, при ее переходе в лед. Пауэрс предположил [3], что напряжения, приводящие к деструкции, может вызывать также гидравлическое давление, возникающее при перемещении воды из замораживаемых областей. В то же время, существуют и другие причины, не связанные с увеличением объема воды при кристаллизации, вызывающие деструктивные деформации бетона [4].

Переохлажденная жидкость в гелевых порах обладает большей свободной энергией по сравнению со льдом в капиллярах. В результате происходит ее перенос в капилляры с ростом в них объема льда, что приводит к дополнительным внутренним напряжениям в бетоне. Кроме того, из-за различия в концентрации солей, вызванного замораживанием воды в крупных порах, возникает осмотическое давление также приводящее к повреждениям бетона.

Поскольку первопричиной механизмов морозного разрушения бетона является все-же расширение воды при ее переходе в лед, можно ожидать, что морозостойкость материала (F), выраженная числом циклов, при изменении максимальной температуры замораживания должна быть обратно пропорциональна объему замерзшей воды в материале при этой максимальной температуре. Это согласуется также с известными полуэмпирическими корреляционными зависимостями между морозостойкостью и содержанием льда в бетоне [5].

Известно, что в бетоне, подвергающемся в реальных условиях эксплуатации одностороннему замораживанию, вследствие неоднородности распределения влаги проходят интенсивные процессы массопереноса, которые существенно влияют на его стойкость к знакопеременным температурным нагрузкам. В то же время, кондуктометрические методы обладают высокой чувствительностью к физико-химическим процессам, происходящим в бетоне, в частности таким, как изменение фазового состояния поровой влаги, ее химического состава, концентрации и температуры [6]. В силу этого измерения электропроводности могут быть использованы для получения дополнительной информации о морозостойкости бетона при одностороннем замораживании. Наблюдаемые при этом особенности поведения электропроводности могут быть интерпретированы на основании существующих представлений о кинетике льдообразования и диффузии влаги в капиллярно-пористых материалах [7,8].

2. Методика эксперимента

Экспериментальную проверку предлагаемого способа оценки морозостойкости бетона при разных температурах замораживания проводили на образцах керамзитобетона. Для приготовления образцов использовали цемент СЕМ I 42,5 N согласно ДСТУ Б EN 197-1:2015, керамзит по ДСТУ Б В. 2.7-17 и песок кварцевый по ДСТУ Б В.2.7-32-95. Для определения морозостойкости образцы керамзитобетона приготавливали согласно ДСТУ Б В. 2.7-214:2009 и ДСТУ Б В. 2.7-18-95.

Размеры образцов составляли $100 \times 100 \times 100$ мм. Изготавливали три серии образцов разной плотности по шесть штук в каждой. В серии 1 - $\rho_1 = 1450 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, в серии 2 - $\rho_2 = 1650 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, в серии 3 - $\rho_3 = 1960 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Измерения морозостойкости проводили согласно ДСТУ Б В. 2.7-47-96. В соответствии со стандартом, морозостойкость бетона равна определенному числу циклов замораживания-оттаивания водонасыщенных образцов, после которых прочность бетона на сжатие уменьшается не более чем на 15%, а потеря массы образца не превышает 5%. Метод определения морозостойкости включает в себя циклическое замораживание образцов на воздухе с температурой $-18 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение не менее 4 часов, а затем оттаивание под водой при комнатной температуре в течение не менее 4 часов. Для исследовательских целей измерения морозостойкости проводили также при отличающихся от стандартной температурах из диапазона от -5 до $-40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Измерения равновесных водоудерживающих характеристик экспериментальных образцов керамзитобетона проводились по известной методике определения изобар адсорбции [9].

Для этого измельченные образцы бетона при температуре t_1 продували воздухом, насыщенным водяным паром, при более низкой температуре t_2 . Относительная влажность φ , при которой находились образцы, рассчитывалась по формуле:

$$\varphi = \frac{p_s(t_2)}{p_s(t_1)}, \quad (1)$$

в которой $p_s(t_1)$, $p_s(t_2)$ – давление насыщенного водяного пара при температурах t_1 and t_2 , соответственно.

Равновесные влагосодержания образцов U_φ рассчитывали по их массам, измеренным весовым методом:

$$U_\varphi = \frac{m_\varphi - m_0}{m_0}, \quad (2)$$

где m_φ – масса образца, находящегося в равновесии с воздухом, имеющим относительную влажность φ , m_0 – сухая масса.

Максимальное влагосодержание U_m образцов рассчитывали, как относительное количество влаги, поглощенной пористым материалом при его контакте с водой, по отношению к сухой массе m_0 материала:

$$U_m = \frac{m_s - m_0}{m_0}, \quad (3)$$

где m_s – масса водонасыщенного образца.

Кинетику льдообразования и миграции влаги в процессе одностороннего замораживания исследовали на образцах затвердевшего цементно-песчаного раствора в возрасте 28 суток. Размеры образцов составляли 40×40×80 мм. Электроды из нержавеющей стали диаметром 2,5 мм помещали в верхнюю и нижнюю грань образцов при формовании на расстоянии 1 см друг от друга.

Измерения электропроводности проводили на переменном токе частотой 10 кГц по методике, описанной в [6]. Образцы, подвергавшиеся одностороннему замораживанию, помещали в теплоизоляционную кассету. Перед измерением часть образцов насыщали водой при комнатной температуре в течение 48 часов, а часть выдерживали на воздухе. Фиксацию прохождения влаги проводили методом солевой метки, для чего теплый торец образца увлажняли 4% раствором хлористого натрия в воде.

3. Результаты и их обсуждение

В работе морозостойкость бетона при различных температурах замораживания оценивали экспериментально-аналитическим методом, который базируется на предположении, что морозостойкость (F), выраженная в количестве циклов, должна быть обратно пропорциональной объему замерзшей воды при этой температуре:

$$F(t_2) = F(t_1) \cdot \frac{V(t_1)}{V(t_2)}, \quad (4)$$

где $V(t_1)$ и $V(t_2)$ – объемы замерзшей воды при максимальных температурах замораживания t_1 и t_2 .

Количество воды, замерзшей при разных температурах, однозначно определяется термодинамическими характеристиками ее связи в материале. Необходимые для вычисления $V(t)$ данные проще всего рассчитать по изобаре адсорбции паров воды. Изобара учитывает понижение температуры замерзания воды как за счет кривизны мениска воды в порах, так и за счет растворенных электролитов. Поэтому нет необходимости вводить какие-либо поправки на изменение температуры замерзания порового раствора (при небольшой его концентрации). Кроме того, изотерму или изобару адсорбции можно измерять при любой температуре, например, при комнатной, поскольку химический потенциал связи воды, определяющий понижение температуры замерзания, практически не зависит от температуры, при которой измеряется изобара адсорбции. Измеренные изобары адсорбции паров воды показаны на рисунке 1.

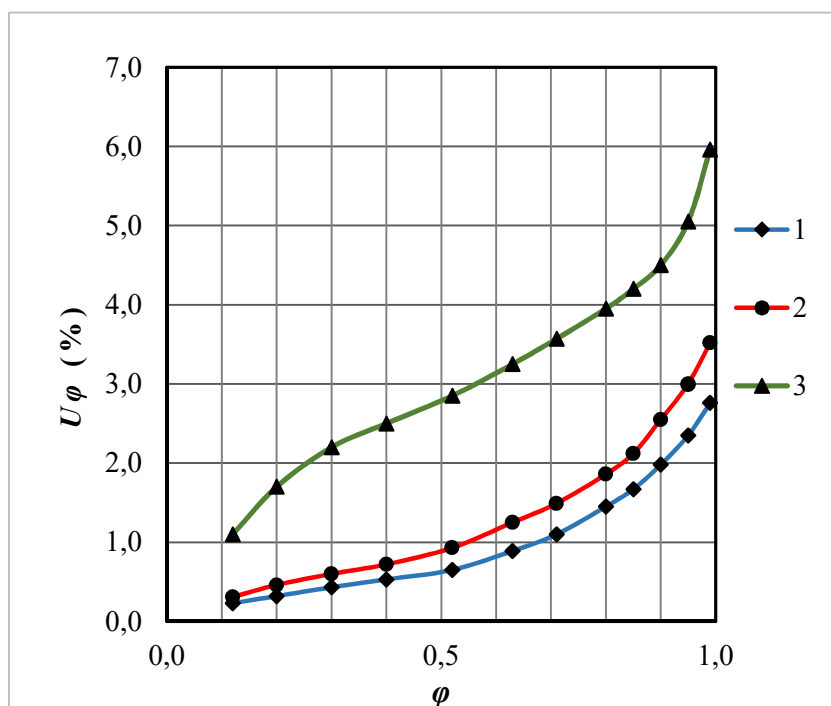


Рисунок 1. Изобары адсорбции образцов керамзитобетона (нумерация кривых соответствует таблице).

Объем замерзшей воды растет с ростом отрицательной температуры, хотя и монотонно, но резко нелинейно, так как сама изобара адсорбции, как правило, не линейна. Поэтому изменение морозостойкости в разных температурных интервалах может быть существенно различным.

Поскольку изобара, как правило, задана графически (измеряется в эксперименте), то записать формулу для расчета морозостойкости при разных температурах в общем виде не представляется возможным. Расчет приходится вести последовательно определяя количество замерзшей воды и соответствующую морозостойкость.

Оценку морозостойкости проводили по следующей схеме. Вначале по данным сорбционных измерений определяли отношение объемов воды, замерзающей в образце при заданных температурах t :

$$\frac{V(t_1)}{V(t_2)} = \frac{U_m - U_{\varphi 1}}{U_m - U_{\varphi 2}}. \quad (5)$$

При этом выражение для относительной влажности φ , соответствующей данной температуре замерзания воды в порах материала, может быть получено из уравнения Гиббса – Томсона. В случае полусферической границы раздела между льдом и не смачивающей жидкостью, находящейся в поре радиуса r , уравнение Гиббса – Томсона для уменьшения температуры замерзания можно записать в виде [10,11]:

$$\Delta T = T_{\infty} - T = -T_{\infty} \cdot \frac{2\sigma_{il} \cdot \cos \theta}{\Delta H_m \cdot r \cdot \rho_i}, \quad (6)$$

где T – абсолютная температура плавления льда в поре радиуса r ; T_{∞} – температура плавления свободного льда; σ_{il} – удельная поверхностная энергия на границе лед-жидкость; ΔH_m – удельная энтальпия плавления; ρ_i – плотность льда; θ – краевой угол (обычно считается $\theta=180^\circ$).

Тогда, используя уравнение Оствальда – Фрейндлиха:

$$\ln \varphi = \frac{2\sigma \cdot V_{\mu}}{RT \cdot r}, \quad (7)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, V_{μ} – молярный объем, R – газовая постоянная, для величины относительной влажности φ , при которой абсолютная температура замерзания равна T , получаем:

$$\varphi = \exp \left[\left(\frac{1}{T_{\infty}} - \frac{1}{T} \right) \cdot \frac{L \cdot \mu}{R} \right], \quad (8)$$

где μ – молярная масса воды.

Зависимость (8) выведена в допущении, что $\sigma = \sigma_{il}$ и при учете $\Delta H_m = L$, где L – удельная теплота плавления льда. Подобное выражение для зависимости температуры фазового перехода в капилляре от относительной упругости пара было получено в работе [12] из уравнения Клаузиуса – Клапейрона.

Необходимо иметь в виду, что при выводе (8) подразумевалось, что температура замерзания жидкости рассчитывается во влагонасыщенном капиллярно-пористом материале с жестким скелетом. Отметим также, что при расчетах относительных влажностей, соответствующих определенным температурам замерзания и объемам замерзшей воды, пренебрегали зависимостью скрытой теплоты плавления L от температуры. И, хотя в исследованном интервале температур L может изменяться в пределах до 20% [13], это, как показывают оценки, не вносит существенную погрешность в расчеты.

После вычислений объемов воды, замерзающей в образцах при заданных температурах, по формуле (1) рассчитывали значения морозостойкости при разных температурах замораживания, выбирая в качестве базовой точки значение F при температуре -18°C , регламентируемой действующим стандартом. Расчет проводили для всех образцов каждой серии. Экспериментальные и рассчитанные значения морозостойкости образцов керамзитобетона при разных температурах показаны в таблице и на рисунке 2.

Значения морозостойкости, найденные прямыми измерениями и путем расчета, различаются для каждой серии образцов не более, чем экспериментальные значения для каждого из шести образцов одной серии. Эти данные подтверждают возможность использования предлагаемого способа оценки морозостойкости бетона при разных температурах замораживания и, соответственно, справедливость положенной в основу расчета модели. Более того, они свидетельствуют о том, что в исследованном температурном интервале от 0 до -40°C превалирует, по-видимому, один и тот же механизм морозного разрушения.

Таблица. Экспериментальные и рассчитанные значения морозостойкости образцов керамзитобетона при разных температурах замораживания

t (°C)	F , циклы – средние значения					
	серия 1 ($U_m=3,02\%$)		серия 2 ($U_m=4,12\%$)		серия 3 ($U_m=6,55\%$)	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет	эксп.	расчет
-5		49	78	77		123
-10	36	32	59	55	98	90
-18	23	-	41	-	75	-
-35		17	34	32		60
-40		16	25	30		57

На основе данных проведенных исследований можно рассчитывать морозостойкость бетонов и других строительных материалов при любой температуре, используя результаты измерений при -18 °C. Такой расчет позволяет существенно экономить время и затраты по сравнению с таковыми при прямом эксперименте.

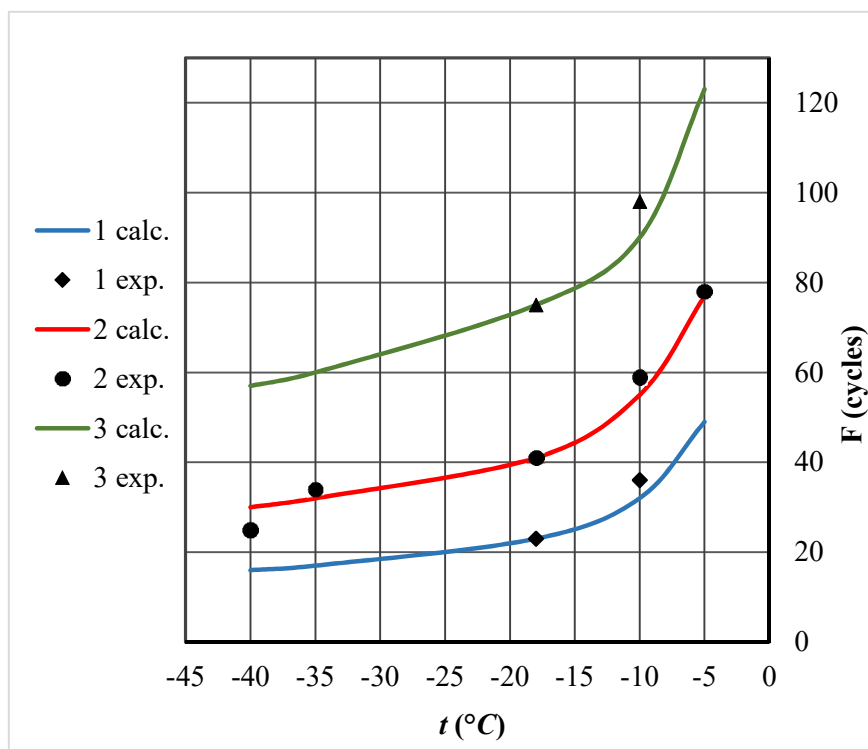


Рисунок 2. Зависимость морозостойкости образцов керамзитобетона от температуры замораживания (нумерация кривых соответствует таблице)

Для более детального изучения механизмов морозного разрушения стройматериалов необходимо одновременно иметь информацию о кинетике льдообразования и миграции влаги в процессе их одностороннего замораживания. Ниже показана возможность определения скорости распространения фронта льдистости и диффузии влаги в строительных материалах кондуктометрическим методом. Расположение электродных пар в исследованных образцах показаны на рисунке 3, а результаты измерений электропроводности приведены на рисунках 4, 5.

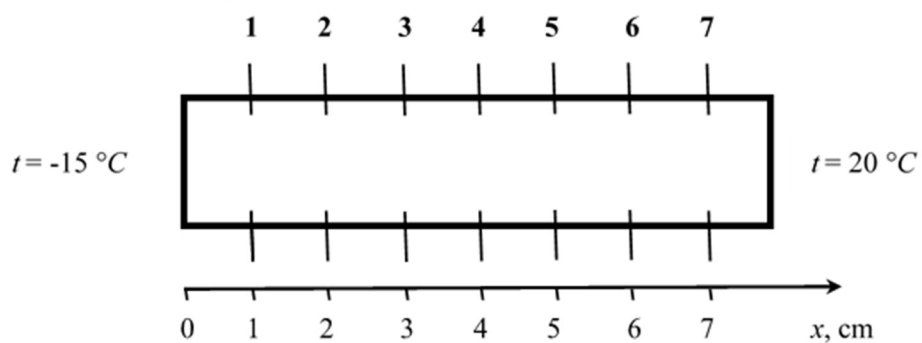


Рисунок 3. Экспериментальный образец цементно-песчаного раствора (1...7 - номера электродных пар)

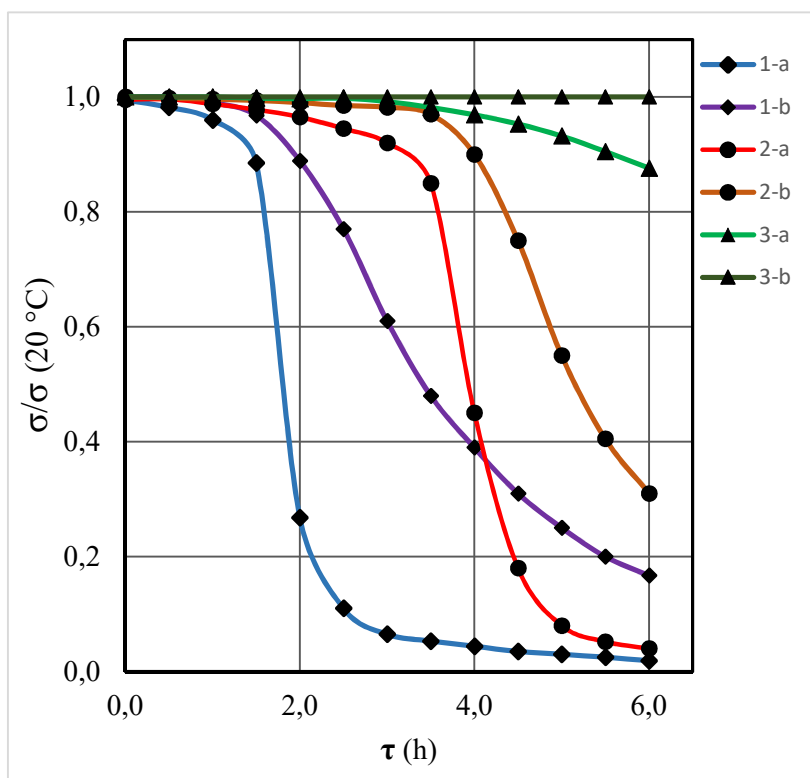


Рисунок 4 Зависимость электропроводности образца цементно-песчаного раствора от времени замораживания: а-водонасыщенный образец; б-образец воздушного хранения (нумерация кривых соответствует номерам электродных пар)

Как видно из рисунка 4, электропроводность образца, находившегося до опыта в условиях воздушного хранения, изменяется в различных сечениях образца по различным законам. Такие же зависимости $\sigma(\tau)$ наблюдаются и для водонасыщенного образца с той лишь разницей, что изменения электропроводности, происходящее в соответствующие временные интервалы, гораздо менее выражены.

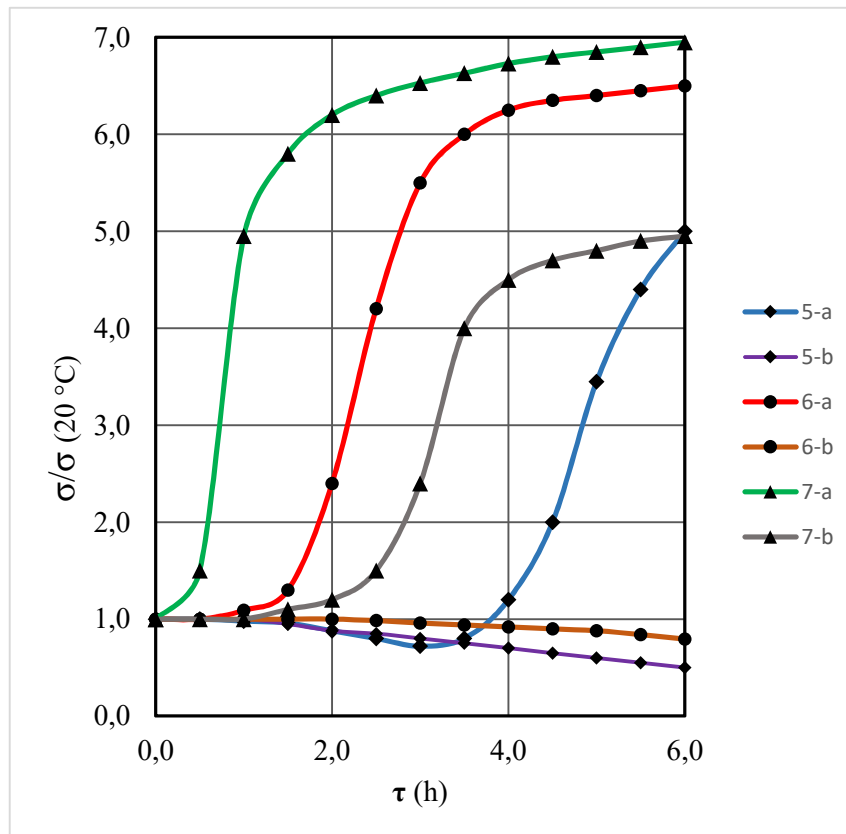


Рисунок 5. Зависимость электропроводности образца цементно-песчаного раствора от времени замораживания: а-водонасыщенный образец; б-образец воздушного хранения (нумерация кривых соответствует номерам электродных пар)

В начальный момент времени температура одинакова по всей длине образца, а влага в его порах находится в равновесном состоянии. Этому соответствуют почти совпадающие значения σ для всех сечений образца. В дальнейшем процесс льдообразования, начинающийся от холодной грани образца, сопровождается установлением градиента температуры и возникновением термо- и концентрационной диффузии влаги. При этом соответствующие диффузионные потоки направлены в сторону, противоположную направлению распространения фронта льдистости.

Известно [14], что при изменении температуры электропроводность цементного камня и бетона изменяется по экспоненциальному закону. Таким образом, уменьшение температуры в некотором сечении образца с течением времени должно приводить и к падению σ . Электропроводность должна уменьшиться также вследствие понижения влагосодержания в соответствующей зоне, обусловленного термовлагопереносом. Меньшая температура и больший градиент температуры вблизи холодной грани образца вызывают такое перераспределение влаги по объему образца, что возникает градиент концентраций, совпадающий по направлению с градиентом температуры. В то же время, указанное уменьшение влагосодержания может

компенсироваться оттеснением в рассматриваемую область незамерзшей воды при льдообразовании. Наблюдающееся незначительное понижение электропроводности на начальном этапе охлаждения свидетельствует о преобладающем вкладе первых двух из описанных механизмов.

Скачкообразное уменьшение электропроводности в местах расположения электродных пар 1 и 2 указывает на достижение этих сечений образца фронтом льдистости. Действительно, удельная электропроводность льда существенно меньше удельной электропроводности поровой влаги. Меньшее изменение электропроводности в соответствующем интервале времени для водонасыщенного образца может быть объяснено на основании следующих соображений. При замораживании водонасыщенного бетона лед, образующийся в поверхностной зоне, создает повышенное давление в оттесненной жидкой фазе, в результате чего понижается температура льдообразования. Вследствие этого, при той же температуре, льдистость водонасыщенного бетона должна быть ниже и ее вклад в изменение электропроводности, соответственно, уменьшается.

Анализ экспериментальных данных показывает, что за время измерений фронт льдистости не достигает зоны третьей электродной пары, хотя, судя по кинетике льдообразования, продолжительность опыта для этого может быть достаточной. Указанное обстоятельство объясняется, по-видимому, тем, что ко времени окончания измерений в указанной зоне увеличивается концентрация соли, поступающей от увлажняемой грани образца, что приводит к замедлению процесса замерзания. Это также позволяет заключить, что характер изменений электропроводности в зонах 5-ой, 6-ой и 7-ой электродных пар (Рисунок 5) должен отражать кинетику влагопереноса в образцах при одностороннем замораживании.

Действительно, резкий рост σ в сечениях 6 и 7 по-видимому связан с увеличением влагосодержания и повышением концентрации солевого раствора. Ко времени прихода солевой метки к сечению 6 температура в нем успевает установиться ниже, чем в сечении 7, что и обуславливает здесь меньшие значения электропроводности в последующем. В этом интервале времени еще не сказывается влияние солевого потока в сечении 5. А так как температура здесь при этом понижается, то происходит некоторое снижение электропроводности (кривая 5-а).

Из рисунка 5 следует, что изменения электропроводности в соответствующих сечениях водонасыщенного образца происходят значительно медленнее и величина их значительно меньше. Для объяснения этих особенностей необходимо учесть, что изменение влагосодержания здесь может быть обусловлено лишь термовлагопроводностью, роль которой при высоких температурах и низких градиентах температуры в рассматриваемой области образца, должна быть невелика. При этом, движение солевой метки происходит за счет диффузии соли от увлажняемой грани образца. Таким образом, увеличение σ в сечении 7 связано, по-видимому, в основном с повышением концентрации соли, а уменьшение электропроводности в сечениях 5 и 6 должно происходить вследствие понижения температуры.

Сопоставляя результаты измерений, можно заключить, что средняя скорость фронта льдистости при одностороннем замораживании образца цементно-песчаного раствора исследованного состава не зависит от исходного влагосодержания и за 6 часов после начала замораживания составляет 0,4 см/ч. В то же время, средняя скорость солевой метки в таком образце за такой же промежуток времени уменьшается при насыщении образца водой, изменяясь от 0,5 см/ч для образца воздушного хранения до 0,2 см/ч для образца, подвергнутого водонасыщению в течение 48 ч.

4. Выводы

Предлагаемый экспериментально-аналитический способ оценки морозостойкости бетона при разных температурах замораживания позволяет при небольших затратах времени получить более полную информацию о поведении материала на морозе, чем предусмотрено существующими методиками. Анализ зависимости морозостойкости от температуры дает возможность также выявить области температур, где она изменяется наиболее сильно, и сдвигать, при

необходимости, эти области в сторону более низких или высоких температур за счет корректирования состава и технологии производства бетона.

При этом, разработанный комбинированный метод независимого измерения кинетики диффузии влаги и льдистости позволяет определить скорости распространения фронта льдообразования и влагопроводности в зависимости от состава (капиллярно-пористой структуры) образцов и начальных условий их хранения. Такая информация может дать более достоверную картину поведения бетона при знакопеременной температурной нагрузке в условиях различного начального влагосодержания (в том числе в гидротехнических сооружениях), чем это предусмотрено действующими нормативными документами.

References

- [1] Ramachandran V S, Feldman R F and Beaudoin J J 1981 *Concrete Science: Treatise on Current Research* (London: Heyden)
- [2] Concrete technology / A.M. Neville, J.J. Brooks 2nd ed., 442 p. Published Harlow, England: Prentice Hall, [2010]
- [3] Powers T C 1945 Basic considerations pertaining to freezing and thawing tests *Proc. Am. Concrete Inst.* **41** 245-272
- [4] Powers T C and Helmuth R A 1953 Theory of volume changes in hardened portland cement paste during freezing *Proc. Highw. Res. Board* **32** 285-297
- [5] Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Multi – Parametric Concrete Compositions Design, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2013. – 223p.
- [6] Краснянский, Г.Е. Азнаурян, И.А. Кучерова, Г.В. Методика электрофизических исследований бетона на ранних стадиях твердения. Містобудування та територіальне планування. 50, с.310-315
- [7] Фельдман Г.М. Передвижение влаги в талых и промерзающих грунтах. Н-ск: Изд-е «Наука» сиб. отд-е, 1988. - 257 с.
- [8] Горчаков Г. И., Капкин М. М., Скрамтаев Б. Г. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений. – М. : Стройиздат, 1965. – 195 с.
- [9] Gregg S J and Sing K S W 1982 Adsorption, Surface Area and Porosity (London: Academic Press)
- [10] Jackson, C. L.; McKenna, G. B. (Dec 1990), "The melting behavior of organic materials confined in porous solids", *J. Chem. Phys.*, **93** (12): 9002–9011
- [11] Webber J. B. W. (2010), "Studies of nano-structured liquids in confined geometries and at surfaces" (PDF), *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **56** 78–93
- [12] Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физико-химия собственных деформаций цементного камня. – М.: Стройиздат, 1980. – 256с.
- [13] R. Feistel and W. Wagner, A new equation of state for H₂O ice Ih, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 35 (2006) 1021-1047
- [14] Бернацкий А.Ф., Целебровский Ю.В., Чунчин В.А. Электрические свойства бетона / Под ред. Ю.Н. Вершинина.- М.: Энергия, 1980.-208 с.