

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»

*На правах рукописи*

*Конд*

**Коновалова Виктория Сергеевна**

**МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ  
АРМИРОВАННЫХ БЕТОНОВ, ЭКСПЛУАТИРУЮЩИХСЯ В ЖИДКИХ  
ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:



Доктор технических наук,  
профессор,  
член-корреспондент РААСН  
Румянцева Варвара Евгеньевна

Иваново – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АСПЕКТЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОСТИ.....	24
1.1. Бетон как конструкционный материал.....	25
1.2. Коррозионные повреждения в железобетоне .....	27
1.2.1. Целостная модель деградации бетона .....	27
1.2.2. Механизмы коррозии стальной арматуры в бетоне.....	31
1.2.3. Другие формы разрушения бетона .....	37
1.3. Прогнозирование срока службы железобетонных конструкций при коррозии .....	43
1.3.1. Универсальная модель разрушения материалов.....	46
1.3.2. Объектно-ориентированная модель .....	48
1.3.3. Математические модели для прогнозирования долговечности и коррозионной стойкости железобетона .....	52
1.4. Меры борьбы с коррозионной деструкцией железобетона.....	64
1.5. Постановка задач исследования.....	80
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	85
2.1. Используемые материалы.....	85
2.2. Математические модели для описания процессов массопереноса в цементных бетонах.....	89
2.2.1. Математическая модель коррозии II вида цементных бетонов.....	89
2.2.2. Уравнения скорости кольматации и продвижения слоя кольматанта по толщине бетона.....	91
2.3. Краткое описание применяемых экспериментальных методик.....	93
2.3.1. Определение коррозионной стойкости бетонов .....	94

2.3.2. Методика определения марки бетона по водонепроницаемости.....	95
2.3.3. Определение плотности, водопоглощения и пористости бетона.....	95
2.3.4. Анализ распределения пор в цементном камне по размеру...	97
2.3.5. Определение прочности цементного камня на сжатие.....	98
2.3.6. Рентгеноструктурный анализ цементного камня.....	99
2.3.7. Дифференциально-термический анализ цементного камня...	101
2.3.8. Электрометрический метод определения водородного показателя рН.....	102
2.3.9. Количественный анализ ионов кальция в жидкой среде по методу комплексонометрии.....	104
2.3.10. Определение степени повреждения цементного камня в результате воздействия агрессивных сред.....	105
2.3.11. Электрохимические исследования коррозии стальной арматуры.....	106
2.3.12. Методы исследования характеристик и свойств фосфатных покрытий.....	111
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЦЕМЕНТНОМ БЕТОНЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД.....</b>	<b>116</b>
3.1. Кинетика массообменных процессов при воздействии жидких сред на цементные бетоны.....	118
3.2. Влияние жидких хлоридсодержащих сред на физико-механические характеристики цементных бетонов.....	137
3.3. Разработка рекомендаций по замедлению коррозионных процессов цементных бетонов при воздействии жидких сред.....	154
3.3.1. Исследование влияния плотности цементных бетонов на кинетику протекающих в них массообменных процессов.....	154

3.3.2. Исследование влияния кольматации пор и капилляров цементных бетонов на кинетику протекающих в них массообменных процессов.....	163
3.4. Оценка долговечности цементных бетонов при воздействии жидких сред.....	169
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....	179
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД.....	181
4.1. Изучение механизма поступления агрессивной среды к поверхности арматурной стали в бетоне.....	181
4.2. Исследование массообменных процессов, протекающих при электрохимической коррозии стальной арматуры в условиях воздействия хлорид-ионов.....	192
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	206
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ АРМИРОВАННОГО БЕТОНА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД.....	208
5.1. Разработка составов защитных покрытий для арматуры железобетонных конструкций.....	208
5.2. Разработка рекомендаций по ингибированию коррозии стальной арматуры в железобетоне.....	228
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	249
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	254
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	327
Приложение 1.....	328

Приложение 2.....	330
Приложение 3.....	331
Приложение 4.....	332
Приложение 5.....	333
Приложение 6.....	334
Приложение 7.....	335
Приложение 8.....	336
Приложение 9.....	337
Приложение 10.....	338
Приложение 11.....	339
Приложение 12.....	340
Приложение 13.....	341
Приложение 14.....	342

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Растущее значение, придаваемое эксплуатационным характеристикам железобетонных изделий на протяжении периода эксплуатации, означает, что увеличивается спрос на повышение их долговечности при минимальных требованиях к техническому обслуживанию. Кроме того, эксплуатация железобетона сверх первоначально запланированного срока службы становится все более распространенным требованием. Таким образом, долговечность строительных материалов является приоритетным направлением в работе инженеров-строителей и исследователей.

Бетон является очень прочным материалом, который также способен обеспечить защиту встроеной в него стали. Часто требуется, чтобы бетонные изделия и сооружения функционировали в широком диапазоне агрессивных сред в течение длительного периода эксплуатации. Более того, меры по оптимизации долговечности бетонных и железобетонных изделий часто вступают в противоречие со структурными и эстетическими требованиями к дизайну.

Коррозионная стойкость является одной из важнейших характеристик для качественного бетона. Затвердевшая цементная матрица бетона в очень ограниченной степени растворима в воде, что означает, что некоторые компоненты со временем будут постепенно вымываться с поверхности бетона. Этот процесс усугубляется, когда в воде растворяются агрессивные химические вещества, особенно кислые. Кроме того, агрессивные ионы в растворе могут привести к прогрессирующему ухудшению качества поверхности бетона.

Изучение механизмов, вызывающих деструкцию железобетона в жидких хлоридсодержащих средах, установление факторов (как с точки зрения условий окружающей среды, так и характеристик материалов), оказывающих влияние на долговечность железобетонных изделий, и разработка методов минимизации скорости коррозионных процессов в условиях хлоридной коррозии являются актуальными для повышения срока службы и обеспечения надежности железобетонных изделий и сооружений.

В диссертационном исследовании отдельно рассматриваются основные физические и химические механизмы хлоридной коррозии, которые угрожают долговечности бетона, и предлагаются доступные варианты достижения надлежащей долговечности с акцентом на подходы, предусмотренные стандартами. В нем также представлены процедуры оценки долговечности и испытания железобетонных изделий, а также методы предотвращения коррозионной деструкции.

**Степень разработанности темы.** Установление теоретических закономерностей и экспериментальное изучение массообменных процессов, протекающих при воздействии на бетон и железобетон жидких хлоридсодержащих сред, являются одним из научных направлений, развиваемых в ИВГПУ. Учеными данной научной школы выполнены исследования процессов массопереноса в системе «жидкая среда – бетон – стальная арматура», создана система из математических зависимостей, моделирующая механизмы протекания разных видов коррозии бетона, предложены методы предотвращения повреждения бетона в результате коррозионного воздействия.

Масштабные исследования фундаментальных основ развития коррозии строительных материалов и изделий проводились в НИИЖБ А.Ф. Полаком, В.М. Москвиным и его учениками Ф.М. Ивановым и С.Н. Алексеевым, и сейчас осуществляются В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталем, Г.В. Чехний. Изучению коррозионного поведения бетона и железобетона посвящены научные труды исследовательской группы Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А. под руководством академика РААСН В.В. Петрова. Прогнозирование долговечности железобетона в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред является направлением исследований профессора С.Н. Леоновича в Белорусском национальном техническом университете, Л.В. Кима в Дальневосточном Федеральном университете, научной школы академика РААСН С.В. Федосова в Ивановском государственном политехническом университете.

Разработка модифицирующих добавок на основе минерального сырья для улучшения прочностных параметров и повышения коррозионной стойкости бетона проводится академиком РААСН В.П. Селяевым, Т.А. Низиной и Д.И. Коровкиным в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете им. Н.П. Огарева; В.И. Логаниной в Пензенском государственном университете архитектуры и строительства. Изучению влияния модификаторов на эксплуатационные характеристики бетона посвящены труды члена-корреспондента РААСН В.С. Лесовика и Ш.М. Рахимбаева из Белгородского государственного технологического университета им В.Г. Шухова; О.В. Артамоновой из Воронежского государственного технического университета. Получением высококачественных бетонов и нормированием их технических параметров занимается научная школа Национального исследовательского Московского государственного строительного университета.

В исследованиях ученых из Уфимского государственного нефтяного технического университета В.М. Латыпова, А.Р. Анварова, В.Е. Луцыка, В.А. Рязановой, А.Н. Рязанова приводятся математические описания коррозионных процессов, протекающих в бетоне. Известны труды члена-корреспондента РАН Б.В. Гусева из Московского государственного университета путей сообщений, связанные с разработкой математических моделей физико-химических процессов, характеризующих коррозию бетона. Математическим моделированием коррозии строительных материалов занимаются А.С. Файвусович, Л.А. Рябичева, С.В. Сороканич в Луганском государственном университете им. В. Даля.

Достаточно хорошо изучены механизмы, сопровождающие коррозию стальной арматуры в бетоне. В частности, описано влияние природы жидкости в порах бетона на электрохимическое поведение арматуры, а именно на пассивацию и депассивацию ее поверхности. Изучению аспектов состояния стали в бетоне, установлению механизмов пассивации поверхности стальной арматуры, влиянию поровой жидкости цементного камня на электрохимическое поведение арматуры посвящены работы Ю.М. Баженова, Г.С. Рояка, В.Ф. Степановой, С.Н. Леоновича. В исследованиях ученых В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталя, Г.В. Чехний, Б.В. Гусева,



С.Н. Леоновича, И.Г. Овчинникова объяснены феноменология и механизм коррозии стальной арматуры, определены вызывающие ее условия, установлены закономерности, регулирующие развитие коррозионных процессов на поверхности стали в бетоне, усовершенствованы техника и методы для диагностики и контроля коррозионных разрушений. Было экспериментально показано, что только при вызывающих коррозию условиях одновременно присутствуют депассивация поверхности стали (например, в результате карбонизации или воздействию хлоридов) и кислорода с влагой.

Известны исследования в области обеспечения эксплуатационной надежности объектов жизнедеятельности населения с учетом биокоррозии строительных материалов академика РААСН В.Т. Ерофеева.

Однако по-прежнему сохраняется необходимость повышения прочностных свойств и коррозионной стойкости железобетона в соответствии со множеством условий его эксплуатации.

Отмеченные моменты определили цель и задачи исследования, которое выполнялось в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре естественных наук и техносферной безопасности в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ.

**Научная гипотеза диссертационного исследования** заключается в том, что моделирование процессов массопереноса при коррозии железобетона, с учетом естественной и искусственной кольматации пор цементного камня, на основе экспериментально полученных представлений о физико-химическом взаимодействии компонентов цементного камня и стальной арматуры с хлорид-ионами позволяет более точно и однозначно оценить долговечность железобетонных изделий в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред.

**Объектом исследования** является коррозия бетона и стальной арматуры в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

**Предметом исследования** являются определение скорости и степени деструкции бетона и стальной арматуры при хлоридной коррозии, прогнозирование с применением математического моделирования долговечности

железобетона, эксплуатируемого в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

**Цель работы:** установление методологических принципов прогнозирования скорости и степени коррозионного повреждения бетона и стальной арматуры железобетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности с применением математического моделирования для разработки методов и рекомендаций по повышению коррозионной стойкости и долговечности железобетонных изделий.

Для реализации поставленной цели необходимо выполнить следующие **задачи:**

1. Изучить процессы массопереноса, протекающие при коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности, определить параметры этих процессов (коэффициенты массопроводности и массоотдачи).

2. Установить влияние температурного фактора и водопроницаемости бетона на скорость массообменных процессов, протекающих при коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

3. Исследовать механизм подвода агрессивной среды к поверхности арматуры в бетоне, установить сроки достижений предельной концентрации хлорид-ионов у поверхности стали, необходимой для начала развития коррозионных процессов.

4. Экспериментально изучить электрохимическую коррозию стальной арматуры в бетоне в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности.

5. С помощью математической модели коррозии второго вида цементного бетона спрогнозировать сроки службы железобетона в условиях хлоридной коррозии в жидких средах и провести апробацию экспериментальным исследованием степени повреждения железобетона.

6. Разработать рекомендации по объемной гидрофобизации цементного камня бетона для снижения скорости коррозионной деструкции и повышения долговечности при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

7. Предложить методику защиты поверхности стальной арматуры железобетона фосфатными покрытиями, осаждаемыми из модифицированных растворов фосфатирования холодным способом.

8. Изучить ингибирующее действие нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов на скорость электрохимической коррозии арматурной стали, протекающей в хлоридсодержащих средах.

#### **Научная новизна работы:**

- предложен методологический подход для прогнозирования продолжительности периодов коррозионных повреждений железобетона при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах, основанный на использовании математической модели коррозии второго вида бетона, разработанной научной школой академика РААСН С.В. Федосова, учитывающей внутренний источник массы компонента «свободного гидроксида кальция» и химические реакции, происходящие в процессе массопереноса. Методологический подход повышает точность прогнозирования продолжительности периодов коррозии и учитывает взаимодействия между составляющими системы «бетон – стальная арматура», что позволяет корректировать проектные и эксплуатационные решения, связанные с повышением долговечности железобетонных изделий в условиях воздействия хлоридсодержащих сред;

- получены профили концентраций хлорид-ионов и гидроксида кальция в поровой структуре цементного камня с помощью мониторинга диффузии этих компонентов, позволяющие определять основные параметры протекающих процессов массопереноса (коэффициенты массопроводности и массоотдачи) и прогнозировать временные интервалы обеспечения сохранности арматуры бетоном в различных хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности на любом этапе эксплуатации железобетонного изделия. Сроки накопления критического количества хлоридов у поверхности стальной арматуры: 331 сутки для случая коррозии железобетона в растворе HCl с pH = 5; 210 суток – для 0,1 %-ого раствора CaCl<sub>2</sub>; 174 суток – для 2 %-ого раствора MgCl<sub>2</sub>; для случая коррозии железобетона при температуре 6 °C: 1513 суток (4 года и 2

месяца) в растворе  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$ ; 939 суток (2 года и 7 месяцев) в 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$ ; 540 суток (1 год и 6 месяцев) в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$ . В гидрофобизированных бетонах марок по водонепроницаемости W10 и W16 в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$  коррозионные процессы инициируются на поверхности арматурной стали через 8 и 10,5 лет соответственно;

- установлена степень коррозионного повреждения бетона при хлоридной коррозии, выраженная в глубине разрушения на различных сроках эксплуатации, изменении физико-механических характеристик и структурно-фазового состава цементного камня; установленные взаимосвязи позволяют проводить оценку коррозионной деструкции бетона без разрушающих методов контроля. Глубина повреждения бетона через 2 года коррозионного воздействия составит 2,5-3 мм, а после 10 лет достигнет 8-9 мм. Прогноз состояния бетона через 50 лет эксплуатации в хлоридсодержащих средах показывает, что коррозионные повреждения распространятся на 2 см, что может привести к трещинообразованию на поверхности бетона. Для достижения глубины повреждения около 3 мм в гидрофобизированных образцах потребуется примерно 20 лет, а через 50 лет глубина повреждения составит 5-6 мм;

- доказано влияние естественной (продуктами коррозии) и искусственной (при объемной гидрофобизации стеаратом кальция на стадии изготовления) кольматации пор цементного камня на скорость массообменных процессов и прогнозируемую долговечность цементных бетонов при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности. С использованием разработанной в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова модели кольматации определены скорость распространения фронта кольматации и толщина кольматирующего поры слоя продуктов коррозии в цементном камне. Разработаны рекомендации по гидрофобизации бетона добавками стеарата кальция на основе полученных представлений об использовании кольматации пор для предотвращения поступления агрессивных веществ в цементный камень;

- установлены сроки начала развития коррозионных процессов на поверхности стали и периоды перехода коррозии в активное состояние,

позволяющие устанавливать необходимость обеспечения антикоррозионной защиты стальной арматуры. Сроки начала смещения потенциала поверхности стальной арматуры в коррозионную область: 6 месяцев – в случае 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ , 7 месяцев – в случае 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ , 12 месяцев – в случае раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ . В случае коррозии гидрофобизированных бетонов изменения потенциала арматуры зафиксировано не было. На поверхности арматурных стержней развиваются значительные повреждения с прогнозируемой скоростью коррозии не менее 0,2 мм/год;

- разработаны модифицированные растворы фосфатирования холодным способом для защиты поверхности стальной арматуры фосфатными покрытиями, содержащие в качестве основного компонента препарат «Мажеф», а также глюкозу или глицерин, трилон А или трилон Б и омывающие препараты марки ОП. При обработке поверхности стали значительно снижено шламовыделение, образуются мелкокристаллические фосфатные пленки, обладающие хорошими защитными свойствами. В случае нарушения сплошности бетонного покрытия и поступления жидкой хлоридсодержащей среды непосредственно к поверхности арматуры защитные свойства фосфатных пленок сохраняются в течение 2 месяцев. Стальная арматура корродирует в 3,7 раза медленнее при нанесении на поверхность защитного покрытия из раствора фосфатирования, содержащего модификаторы;

- предложены и научно обоснованы рекомендации по ингибированию коррозии стальной арматуры в бетоне в условиях хлоридной коррозии нитратами щелочных и щелочно-земельных металлов; показано, что добавки нитратов металлов не влияют на массообменные процессы и коррозию бетона на начальном этапе воздействия агрессивных сред, но препятствуют взаимодействию с металлической арматурой хлорид-ионов, поступающих к ее поверхности через бетон. Нитраты металлов, вводимые в бетон при изготовлении в качестве ингибиторов коррозии, снижают потерю им прочности при жидкостной коррозии в 1,3-1,6 раз в зависимости от степени агрессивности хлоридсодержащей среды.

Анодное растворение арматуры из стали марки Ст3 в присутствии этих добавок в коррозионной среде высокой степени агрессивности понижается в 1,5 раза.

**Теоретическая значимость** представленных в работе результатов заключается в разработке научно обоснованного методологического подхода и инженерной методики установления степени повреждения железобетона и прогнозированию продолжительности периодов коррозионных повреждений при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах с применением методов математического моделирования процессов массопереноса. Установленные параметры и механизмы повреждения железобетона в результате воздействия хлоридных сред с учетом закономерностей процессов массопереноса необходимы для разработки рекомендаций и методов по защите железобетонных изделий от коррозии и по повышению их долговечности при эксплуатации в средах различной степени агрессивности.

**Практическая значимость** диссертационного исследования состоит в разработке инженерного метода управления коррозионной деструкцией цементных бетонов посредством влияния на скорость протекания массообменных процессов естественной и искусственной кольматацией пор цементного камня для условий воздействия на них жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности.

Добавка стеарата кальция в цементную смесь согласно разработанным рекомендациям повышает стойкость бетона к коррозии в жидких средах и в 1,5 раза увеличивает срок безремонтной эксплуатации железобетонных изделий.

Защита поверхности стальной арматуры железобетона разработанными фосфатными покрытиями, осаждаемыми из модифицированных растворов фосфатирования холодным способом, обеспечивает повышение срока безремонтной службы железобетонного изделия в жидких хлоридсодержащих средах в 1,5-2 раза. Рецепт раствора для осаждения фосфатных покрытий на стали холодным способом применяется для повышения стойкости к коррозии выпускаемых изделий на ООО «Вира-96» (г. Южно-Сахалинск).

Применение для ингибирования коррозии стальной арматуры в бетоне в условиях хлоридной коррозии нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов согласно предложенным рекомендациям способствуют замедлению коррозионной деструкции цементного камня бетона в 1,5-2 раза.

Рекомендованные методы обеспечения долговечности железобетона используются в деятельности компании ООО «Мераком» (г. Москва); внедрены в практическую строительную деятельность ООО «ХолодБизнесГрупп» (г. Ростов-на-Дону). Методика для прогнозирования стойкости к коррозии выпускаемых изделий используется в деятельности ООО «Сахалинстойинвест» (г. Южно-Сахалинск); нашла применение на объектах специалистами ООО «Базовый инжиниринг» (г. Иваново), на объектах ООО «Омега-строй» (г. Южно-Сахалинск), при экспертной оценке качества и безопасности бетонных и железобетонных изделий на объектах ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС» (г. Ростов-на-Дону).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучающихся по направлению подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерской программы «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» (акт о внедрении от 23.11.2020 г., г. Иваново (Приложение 1)).

Теоретические положение и практические результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ» (акт о внедрении № 22.02-1 от 22.02.2016 г. (Приложение 2)).

**Методология и методы исследования.** Научные изыскания проводились с применением методов теоретического и эмпирического уровней. Методология проведенных исследований основана на извлеченных из научных источников обобщенных и систематизированных данных по тематике коррозионной деструкции железобетона в условиях воздействия хлоридсодержащих сред. Моделирование повреждений бетона, вызванных коррозией, требует не только

реалистичного подхода к моделированию процессов массопереноса и скорости образования продуктов коррозии, но и надлежащей оценки механических и диффузионных свойств материалов.

В расчетах характеристик процессов массопереноса, протекающих при жидкостной коррозии бетона, применяются уравнения массопроводности и массоотдачи, а также разработанные научной школой академика РААСН С.В. Федосова математические модели коррозии второго вида цементных бетонов и процесса кольтматации пор цементного камня бетона.

Экспериментальные исследования проведены с применением современных физических и физико-химических методов анализа, таких как комплексонометрия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ (дифференциальный термический, деривативная термогравиметрия, термогравиметрия), хронопотенциометрия, измерение поляризации электродных процессов, сканирующая атомно-силовая микроскопия. Результаты изысканий подвергнуты соответствующей математической обработке.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов.** Результаты проведенных исследований и сформулированные на основании полученных данных заключения базируются на комплексе наукоемких лабораторных методов ведения эксперимента и стандартизированных методиках сбора и обработки информации. Рассчитанные параметры коррелируют с установленными в ходе экспериментов величинами, вписываются в общепринятые закономерности, не противоречат известным данным.

**Личный вклад автора.** Автором сформулирована научная гипотеза диссертационной работы; поставлены цель и задачи исследования; выбраны объект и предмет исследований; разработана программа теоретических и экспериментальных изысканий; подобраны необходимые методы и методология проведения испытаний строительных материалов; лично осуществлена постановка и проведение экспериментов по исследованию кинетики массообменных процессов, протекающих в цементном камне бетона при воздействии жидких хлоридсодержащих сред, и изучению скорости



электрохимической коррозии стальной арматуры в средах различной степени агрессивности; разработаны рекомендации по замедлению коррозионных процессов в железобетоне и повышению коррозионной стойкости стальной арматуры; систематизированы и переработаны практические результаты.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования кинетики массообменных процессов, протекающих в цементном бетоне под воздействием жидких хлоридсодержащих сред;
- результаты изучения влияния температурных режимов на скорость протекающих в бетоне при жидкостной коррозии массообменных процессов;
- результаты исследования влияния естественной (продуктами коррозии) и искусственной (посредством объемной гидрофобизации стеаратом кальция) кольматации пор цементного камня на скорость массообменных процессов, протекающих в бетоне при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах;
- результаты исследования влияния жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности на физико-механические характеристики и изменение структурно-фазового состава цементных бетонов;
- последовательность процедур для установления степени коррозионного повреждения и срока службы бетонов в хлоридсодержащих жидкостях, заключающаяся в построении на основании экспериментальных данных профилей концентраций переносимых компонентов по толщине цементного камня бетона, расчете показателей коррозионного массопереноса (коэффициентов массопроводности и массоотдачи), установлении периодов времени до начала развития в результате коррозии необратимых повреждений цементного камня, определении срока накопления хлорид-ионов у поверхности стальной арматуры в количестве, достаточном для депассивации металла и инициирования коррозии;
- результаты исследования изменения скорости электрохимической коррозии стальной арматуры железобетона в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред;

- установленные экспериментальным и расчетным методами сроки безремонтной службы железобетона, эксплуатируемого в условиях хлоридной коррозии, с учетом скорости повреждения стальной арматуры от коррозии;

- процедура нанесения на поверхность стальной арматуры защитных покрытий из растворов фосфатирования, содержащих модифицирующие добавки, без нагревания;

- результаты изучения подавления деструктивных процессов в бетоне и на поверхности арматурной стали в условиях хлоридной коррозии нитратами щелочных и щелочно-земельных металлов.

Диссертационное исследование соответствует **паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия в части направления исследований**: п. 1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых; п. 4. Разработка и развитие теории формирования прочности и разрушения композиционных строительных материалов под действием различных эксплуатационных факторов; п. 10. Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла; п. 11. Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации; п. 13. Разработка материалов и технологий для строительства, реконструкции и санации зданий и сооружений в различных климатических условиях с учетом сопротивляемости температурно-влажностным и другим факторам.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационного исследования опубликованы в журналах, входящих в международную базу цитирования Web of Science: «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 456, 2018; «Инженерно-строительный журнал» № 7 (83), 2018; «MATEC Web of Conferences»

Vol. 298, 2019; «MATEC Web of Conferences» Vol. 329, 2020; «Materials Today: Proceedings» Vol. 38, Part 4, 2021; «MATEC Web of Conferences» Vol. 346, 2021; «AIP Conference Proceedings» Vol. 2911, 2023; «Materials» Vol. 16, Issue 10, 2023;

в журналах, входящих в международную базу цитирования Scopus: «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 463, 2018; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 753, 2020; «Lecture Notes in Civil Engineering» Vol. 70, 2020; «Materials Science Forum» Vol. 1007, 2020; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 896, 2020; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 890, 2020; «Materials Science Forum» Vol. 1011, 2020; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 911, 2020; «Key Engineering Materials» Vol. 872, 2020; «Lecture Notes in Civil Engineering» Vol. 95, 2021; «Journal of Physics: Conference Series» Vol. 1926, 2021; «Journal of Physics: Conference Series» Vol. 2132, 2021;

в журналах, рецензируемых ВАК Министерства науки и высшего образования РФ: «Вестник гражданских инженеров» № 2 (31) 2012; «Строительство и реконструкция» № 3 (47) 2013; «Строительство и реконструкция» № 4 (54) 2014; «Вестник гражданских инженеров» № 5 (58) 2016; «Вестник гражданских инженеров» № 4 (62), 2017; «Строительные материалы» № 10, 2017; «Вестник гражданских инженеров» № 3 (74), 2019; «Строительные материалы» № 6, 2020; «Современные проблемы гражданской защиты» № 2 (43), 2022; «Эксперт: теория и практика» № 4 (19), 2022.

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, доложены на межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с Международным участием «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера» (ПОИСК – 2017), г. Иваново, 2017; на VI-ом Международном научно-техническом Симпозиуме «Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ – 2017» Международного научно-технического Форума «Первые международные Косыгинские чтения», г. Москва, 2017; на III Международной научно-практической конференции «Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций», г.

Саратов, 2017; на XXIV Международной научно-технической конференции «Информационная среда вуза», г. Иваново, 2017; на межвузовской (с Международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК – 2018), г. Иваново, 2018; на VII Международном симпозиуме «Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений» (APCSCE 2018), г. Новосибирск, 2018; на XIII Международной научно-технической конференции «Энерго- и ресурсосберегающие технологии и оборудование», г. Иваново, 2018; на 5-й Международной научно-практической конференции Института архитектуры, строительства и транспорта ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» «Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт», г. Тамбов, 2018; на Международной научно-технической конференции «FarEastCon-2018», г. Владивосток, 2018; на Всероссийской (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК–2019), г. Иваново, 2019; на International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration», г. Пекин, 2019; на International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science 2019 (ICMTMTE 2019), г. Севастополь, 2019; на Всероссийской научно-технической конференции «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций», посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, д-ра техн. наук, проф. Селяева В.П., г. Саранск, 2019; на Международном научно-техническом симпозиуме «Вторые международные Косыгинские чтения, приуроченные к 100-летию РГУ имени А. Н. Косыгина» на Международном Косыгинском Форуме-2019 «Современные задачи инженерных наук», г. Москва, 2019; на восемнадцатой международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства», г. Саранск, 2019; на Международной научно-технической конференции «FarEastCon-2019», о. Русский, 2019; на Национальной молодёжной научно-технической конференции

«Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК–2020), г. Иваново, 2020; на национальной научно-технической конференции с международным участием «Эффективные материалы и технологии для транспортного и сельскохозяйственного строительства», г. Новосибирск, 2020; на Международной научной конференции по энергетике, экологии и строительству (ЕЕСЕ – 2019), г. Санкт-Петербург, 2020; на Международной научно-практической конференции «Технологии и управление в промышленности», г. Саратов, 2020; на International Symposium on Advanced Materials and Application (ISAMA 2020), г. Сеул, 2020; на Международной научной конференции «BuildInTech ВIT 2020. Инновации и технологии в строительстве», г. Белгород, 2020; на International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering (MPCPE-2020), г. Владимир, 2020; на International Scientific Conference on Socio-Technical Construction and Civil Engineering (STCCE – 2020), г. Казань, 2020; на III Международной научно-технической конференции «Строительство и архитектура: теория и практика инновационного развития» (CATPID-2020), г. Нальчик, 2020; на International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science 2020 (ICMTMTE 2020), г. Севастополь, 2020; на III международной научно-практической конференции «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2020; на I Всероссийской научной конференции «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», посвящённой 90-летию выдающегося учёного-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова, г. Москва, 2020; на 5th International Conference on Applied Engineering, Materials and Mechanics (5th ICAEMM 2020), г. Куала-Лумпур, 2020; на XI Академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций», посвященной памяти первого председателя Научного совета РААСН «Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов», почетного члена РААСН, д-ра технических наук,

профессора Зайцева Юрия Владимировича, г. Саранск, 2020; на Седьмой Международной научно-практической конференции «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТТ – 2020», посвященной 110-летию со дня рождения Академика А.В. Лыкова, г. Москва, 2020; на II Всероссийской (национальной) научно-практической конференции «Современные проблемы материаловедения», посвященной 65-летию ЛГТУ, г. Липецк, 2021; на II Международной научной конференции «BuildInTech ВIT 2021. Инновации и технологии в строительстве», г. Белгород, 2021; на Национальной (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК–2021), г. Иваново, 2021; на XXII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии», г. Тула, 2021; на Международном научно-техническом симпозиуме «Повышение энергоресурсо-эффективности и экологической безопасности процессов и аппаратов химической и смежных отраслей промышленности», посвященного 110-летию А.Н. Плановского (ISTS «EESTE-2021»), г. Москва, 2021; на International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment: Mechanical Engineering and Materials Science 2021 (ICMTMTE 2021), г. Севастополь, 2021; на Международной научно-практической конференции «Интеллектуальные информационные технологии и математическое моделирование», пос. Дивноморское, 2021; на VI Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности», г. Воронеж, 2021; на Национальной (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК–2022), г. Иваново, 2022; на III Международной конференции «Метрологическое обеспечение инновационных технологий» ICMSIT-III-2022, г. Санкт-Петербург, 2022; на IX Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции», г. Москва, 2022; на IX-ой международной научно-практической конференции, посвященной памяти

академика РААСН Чернышова Е.М. «Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт», г. Тамбов, 2022; на XXIII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии», г. Тула, 2022; на Первой конференции научно-образовательного консорциума «Иваново», г. Иваново, 2022; на IV-й Всероссийской (национальной) научно-практической конференции «Современная наука: теория, методология, практика», г. Тамбов, 2022; на XVI Минском международном форуме по тепло- и массообмену, г. Минск, 2022; на VIII межрегиональном семинаре «Экологические аспекты современных городов», г. Иваново, 2022; на научно-технической конференции «Современные проблемы материаловедения», г. Липецк, 2023; на IX межрегиональном семинаре «Экологические аспекты современных городов», г. Иваново, 2023.

По материалам выполненных исследований опубликовано 125 научных трудов, в том числе: 15 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 19 статей научных журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Web of Science и Scopus; 1 монография; 1 патент РФ на изобретение.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Основной текст работы изложен на 342 страницах, содержит 114 рисунков, 25 таблиц, 14 приложений. Список литературы включает 654 наименования.

**Благодарность.** Автор выражает глубокую благодарность и признательность за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы академику РААСН, доктору технических наук, профессору Сергею Викторовичу Федосову.

## **ГЛАВА 1. АСПЕКТЫ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОСТИ**

Бетон является одним из наиболее широко выпускаемых строительных материалов. Цемент, как ключевой ингредиент бетона, нашел практическое применение более 3500 лет назад. Одна из ранних форм строительного раствора, как структурное связующее вещество, была использована для строительства египетских пирамид. Для строительства еще одной исторической достопримечательности Римского Колизея также применялся цементный раствор. Потребление бетона по всему миру приближается к 9 млрд. тонн в год и постоянно растет.

Сам по себе бетон является сложным композитом. К его армированию сталью прибегают с целью упрочнения при работе на растяжение. Благодаря улучшенным прочностным характеристикам армированных бетонных изделий из них строят объекты различного назначения, например, причалы, пирсы, плотины, мосты, жилые и промышленные здания, автомагистрали, морские нефтяные платформы, туннели и т.д. Однако именно коррозия стальной арматуры является основной причиной разрушения армированных бетонных изделий и сооружений [1-12]. Масштабы этой проблемы достигли тревожных значений в различных регионах мира.

Долговечность бетона не следует просто приравнивать к высокопрочным сортам бетона. Существует несколько эффективных методов борьбы с коррозией арматуры в новых конструкциях, в существующих конструкциях возможности устранения проблем с коррозией арматуры относительно ограничены. Установленные при ремонте эксплуатируемых длительное время изделий и сооружений из железобетона механизмы коррозионных разрушений имеют принципиальные отличия от коррозионных процессов на начальном этапе эксплуатации. Доступно большое количество методов контроля для оценки степени повреждения железобетона.



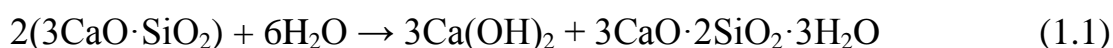
## 1.1. БЕТОН КАК КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

Для оценки коррозионных повреждений бетона необходимо понимать его природу как строительного материала на базовом уровне. Для этого нужно иметь четкое понимание в различии терминов «бетон», «строительный раствор» и «цемент».

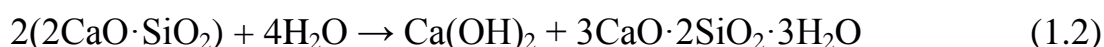
Для изготовления бетона в качестве основных ингредиентов используются цементный клинкер, мелкий и крупный заполнители, вода и специальные добавки. В состав цементного клинкера входит несколько безводных оксидов. Стандартный портландцемент, например, в основном состоит из следующих компонентов, расположенных в порядке уменьшения их массового содержания [13-18]: алит  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 50-70 масс. %, белит  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) 15-30 масс. %, трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) 5-10 масс. %, четырехкальциевый алюмоферрит  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) 5-15 масс. %.

При вступлении цемента в реакцию с водой образуется так называемая цементная паста. Цемент вступает в реакцию с водой, образуя так называемую цементную пасту, которая удерживает компоненты материала вместе, окружая и скрепляя различные по размеру частицы заполнителя. Таким образом, важность надлежащего смешивания компонентов бетона очевидна. Мелкие и крупные заполнители являются, по сути, инертными компонентами. Как правило, размер подходящего заполнителя уменьшается по мере уменьшения толщины сечения конструкции. Реакция цемента и воды с образованием цементной пасты на самом деле представляет собой серию сложных реакций гидратации, приводящих к образованию многофазной цементной пасты [13-15, 19-22]:

- для алита:



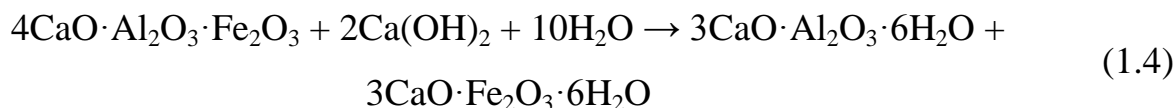
- для белита:



- для трехкальциевого алюмината:



- для четырехкальциевого алюмоферрита:



После добавления воды цементная паста со временем приобретает волокнистую микроструктуру [23-27]. В микроскопическом масштабе цементная паста не обладает сплошностью, как твердый материал, что важно учитывать с точки зрения коррозии. Цементную пасту правильнее рассматривать в качестве «геля», поскольку ее кристаллическая структура является ограниченной, а промежутки между твердыми фазами, являющиеся гелевыми порами, заполнены ионным раствором. Между частицами заполнителей и цементной массой также присутствуют поры большего размера. При избытке воды в бетонной смеси образуются так называемые капиллярные поры. В структуре бетона также неизменно формируются воздушные пустоты различного размера. Воздушные пустоты микроскопической формы могут намеренно создаваться за счет введения в цементную смесь специальных примесей и добавок. Такой бетон называется воздухововлекаемым и находит широкое применение для строительства в холодном климате, так как повреждения от процессов замерзания и оттаивания являются минимальными [28-38].

Пористость бетона способствует попаданию агрессивных веществ к поверхности арматуры через поровую структуру цементного камня [39-47].

Образуемый в результате реакции гидратации цемента поровой раствор является высокощелочным, что относится к особенностям бетона. Помимо гидроксида кальция при реакции компонентов цемента с водой образуются гидроксиды калия и натрия. Эти соединения обуславливают поддержание значений pH поровой жидкости бетона в интервале от 12,5 до 13,6 [13, 15, 40].

Арматурная сталь проявляет тенденцию к поддержанию пассивного состояния при нахождении в этих щелочных условиях. В отсутствие агрессивных веществ, проникающих в бетон, обычная арматура из углеродистой стали, таким образом, обладает превосходной коррозионной стойкостью [5, 9, 48-52].

С учетом изложенного, становится очевидным, что бетон обладает сложной природой и как композитный материал имеет упрочненную частицами керамическую матрицу. Различие между понятиями «бетон» и «цемент» также очевидно. Строительным раствором, в свою очередь, является бетонная смесь без введения крупного заполнителя.

## **1.2. КОРРОЗИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ**

### **1.2.1. ЦЕЛОСТНАЯ МОДЕЛЬ ДЕГРАДАЦИИ БЕТОНА**

Преждевременные крупномасштабные повреждения железобетонных изделий и сооружений под воздействием окружающей среды, зафиксированные во многих странах, свидетельствуют о необходимости в пересмотре традиционных подходов к обеспечению долговечности бетона.

В общем подходе долговечность связана с прочностью бетона [53-61]. Известно, что если бетон изготовлен с высоким водоцементным соотношением, его прочность будет недостаточно высокой. Такой бетон будет иметь высокую пористость [25, 26, 62-72]. Традиционно считается, что высокопроницаемый бетон, обладающий низкими параметрами прочности, недолговечен. На практике на долговечность бетона влияет множество различных по природе факторов, поэтому нужно принимать во внимание не только прочностные показатели.

В целостной модели разрушения бетона параметр надежности в конкретных условиях эксплуатации, а не его прочность, является основным показателем долговечности. На рис. 1.1. проиллюстрированы основные процессы повреждения бетона окружающей средой. При упрощенном рассмотрении, можно сказать, что прочность бетона эквивалентна отсутствию трещин в изделии и сооружении [73, 74]. Подразумевается, что бетон будет изначально непроницаемым, если изготовлен с соблюдением требований высоких стандартов качества. Непроницаемость бетона сохраняется до тех пор, пока в цементном камне не образуется связанной поровой структуры и микротрещин, имеющих выход на поверхность.

В результате воздействия атмосферных условий и нагрузок постепенно повышается проницаемость бетона вследствие расширения и углубления сети дефектов в цементном камне. После этого становится возможным поступление воды и агрессивных веществ через бетон к поверхности арматуры, приводящее к коррозионному разрушению стали.

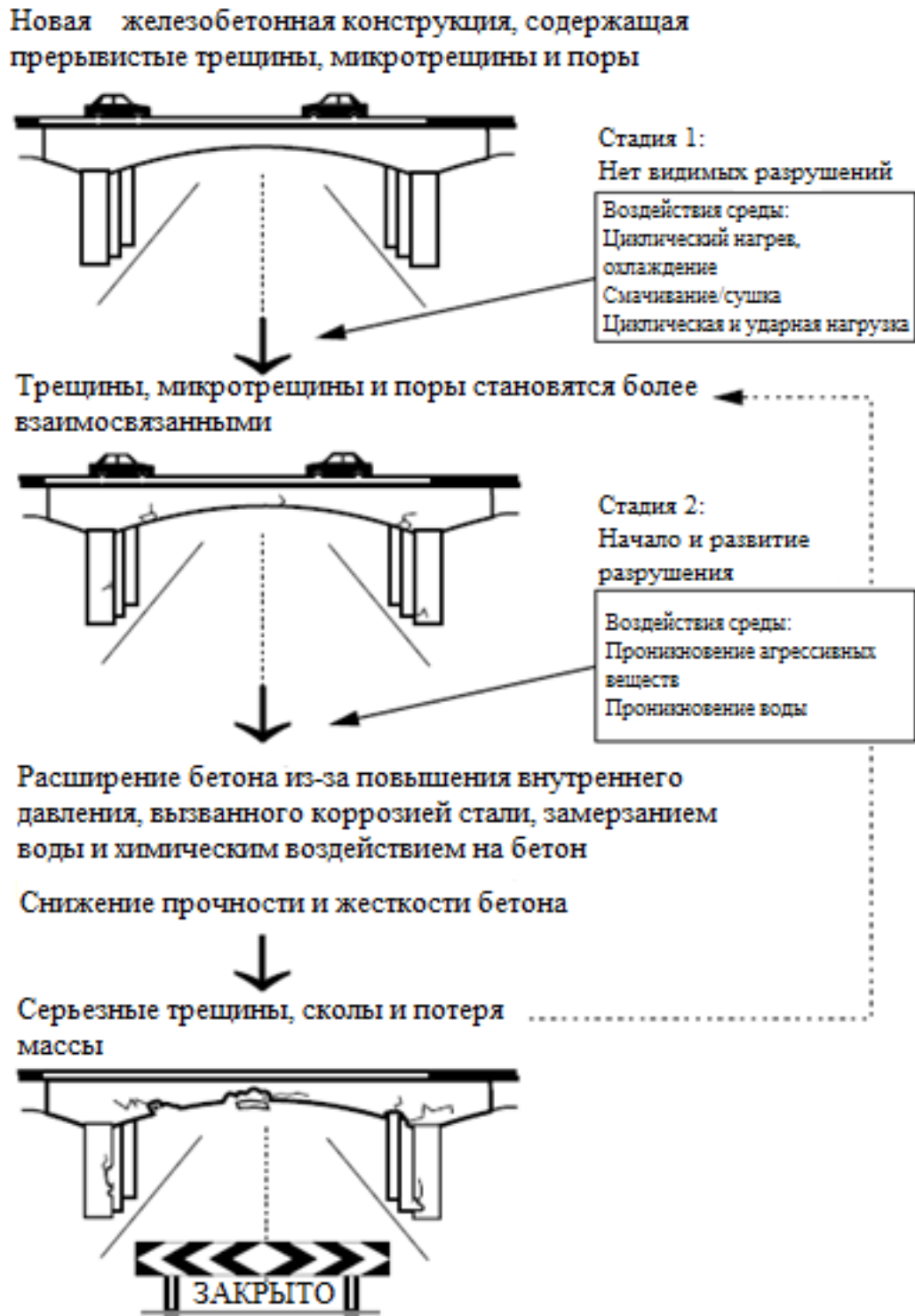


Рис. 1.1. Связь воздействий окружающей среды и процессов повреждения бетона

Из-за объемного характера продуктов коррозии стали вследствие их накопления у поверхности арматуры повышается внутреннее давление. Сравнение объемов стали и образующихся при коррозии стальной арматуры оксидов и гидроксидов представлено на рис. 1.2. Внутренние напряжения в бетоне вызывают сильное растрескивание и отколы бетонного покрытия с обнажением стальной арматуры [55, 56, 75-80].

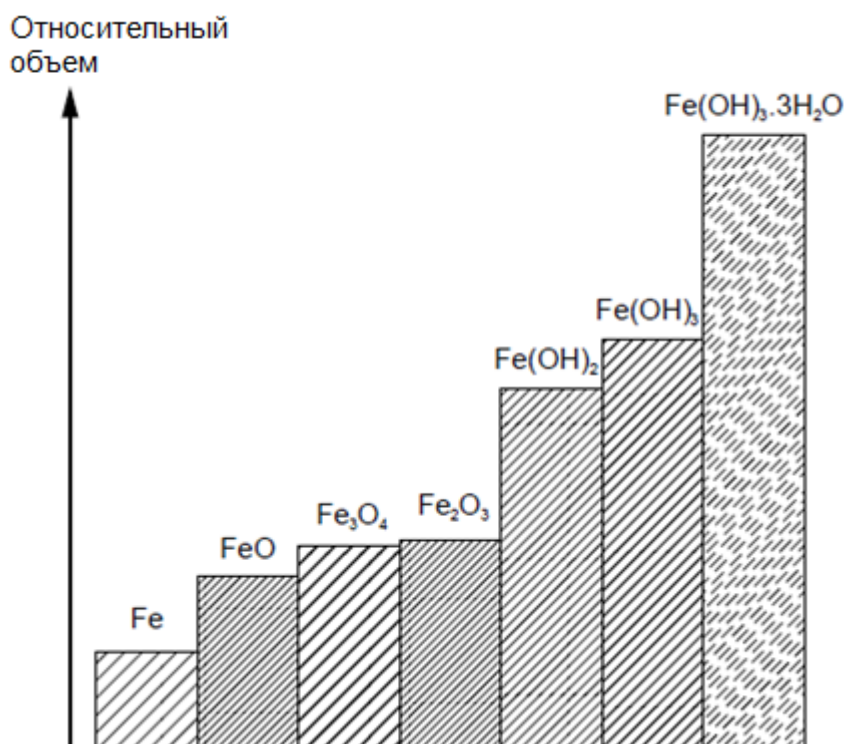


Рис. 1.2. Отношение объема возможных продуктов коррозии к стали

На рис. 1.3. показаны образующиеся из-за коррозии стальной арматуры серьезные повреждения поверхности железобетонных изделий. Очевидно, что различные повреждения бетона, вызванные как внешними факторами, так и внутренними напряжениями, приводят к снижению прочности и ускорению дальнейшей деструкции.

Так как разрушение бетона в результате воздействия окружающей среды связано с наличием в цементном камне структурных дефектов, ставится под сомнение зависимость длительного срока службы железобетона от высокой прочности. Высокий уровень надежности бетона не гарантируется высокими

прочностными характеристиками. Известны случаи, когда высокопрочный бетон оказался более склонным к трещинообразованию [81-84].



Рис. 1.3. Разрушение бетона, вызванное коррозией стальной арматуры

Многие исследования подчеркивают важность наличия трещин в бетоне для развития коррозии стальной арматуры [1, 6, 7, 85-90]. Процессы, вызывающие коррозию арматуры, такие как карбонизация и диффузия хлоридов, быстрее протекают вдоль поверхностей трещин в бетоне [1, 5, 91-100]. Коррозия стальной арматуры вблизи трещины может быть еще более ускорена за счет эффектов щелевой коррозии и образования гальванических элементов [85, 86, 101-105]. Сталь вблизи трещины будет проявлять анодный характер по сравнению с катодными (пассивными) зонами в бетоне без трещин. Также подчеркивается особо вредное влияние высохших трещин (в отличие от трещин, заполненных водой), которые допускают быстрое проникновение агрессивных веществ [42, 55, 56, 106-110]. Макроскопические трещины в бетоне регулярно обнаруживаются даже при случайном визуальном осмотре поверхности железобетонных изделий и сооружений.

## 1.2.2. МЕХАНИЗМЫ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ

Коррозия стальной арматуры в бетоне зачастую происходит по двум механизмам: 1) хлорид-ионы локально разрушают пассивную пленку на поверхности стали; 2) карбонизация бетона приводит к снижению pH порового раствора, из-за чего происходит общее нарушение пассивности поверхности арматуры. Присутствие в бетоне хлорид-ионов обычно обусловлено применением противогололедных солей, морской средой или атмосферой. Развитие взаимодействия гидроксида кальция в порах бетона с углекислым газом воздуха происходит при любых атмосферных условиях.

**Коррозия стальной арматуры в присутствии хлорид-ионов.** В основе механизма хлориной коррозии стали лежат электрохимические реакции на анодных и катодных участках поверхности. Растворение железа при отсутствии хлорид-ионов на анодных участках поверхности арматуры (реакция (1.5)) протекает одновременно с восстановлением кислорода на катодных участках (реакция (1.6)) [1, 7, 50, 111, 112]:



Диффузия кислорода вглубь бетонного покрытия к поверхности стальной арматуры идет быстрее через незаполненные жидкостью трещины [2, 5, 6, 49]. На анодах образуются ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , которые образуют на поверхности стали стабильную пассивную пленку, соединяясь с выделяющимися на катоде ионами  $\text{OH}^-$ . На рис. 1.4 показана схема этого электрохимического процесса.

Анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  имеют одинаковый заряд и конкурируют между собой в поровом растворе за соединение с катионами  $\text{Fe}^{2+}$ . В результате реакции образуются считающиеся растворимыми комплексы хлорида железа, поэтому продолжается растворение поверхности стали и накапливаются объемные продукты коррозии. Из нестабильных комплексов хлорида железа высвобождаются хлорид-ионы, которые снова способны вступать в реакцию с металлом. В результате реакций выпадают в осадок оксиды и гидроксиды железа,

поэтому можно говорить о локальном снижении pH раствора вследствие расходования гидроксид-ионов, из-за которого усиливается растворение стали.

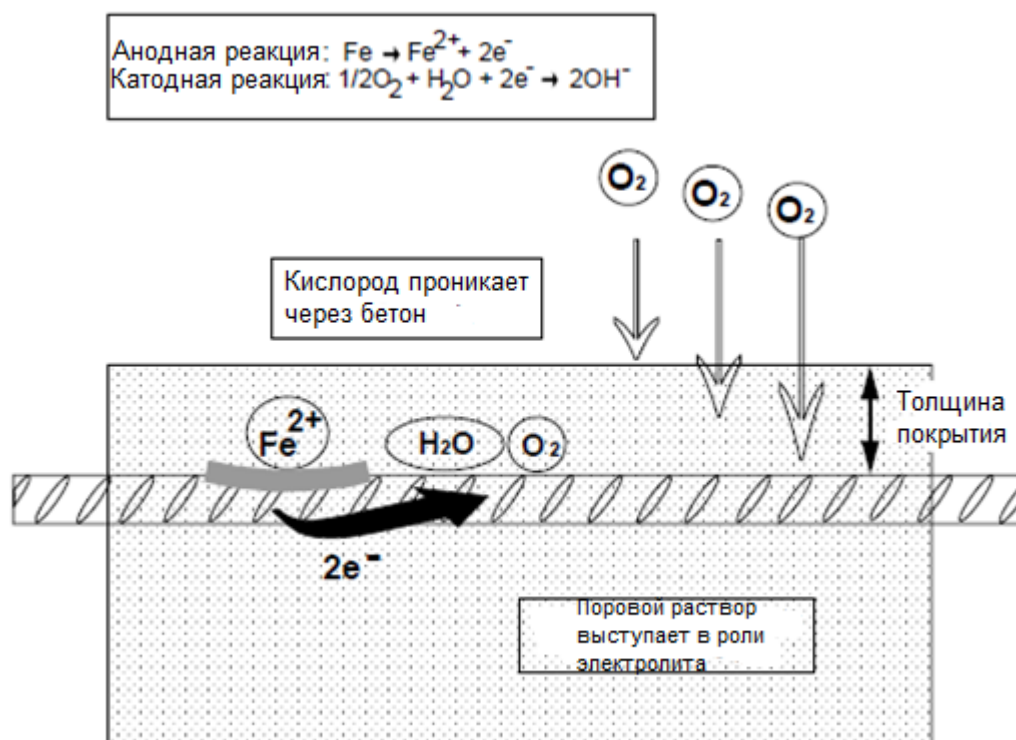


Рис. 1.4. Схематичное изображение реакций, протекающих в бетоне при электрохимической коррозии стальной арматуры

Хлорид-ионы локально разрушают пассивный слой на поверхности арматуры и инициируют коррозионные процессы на этих участках. Помимо внутренних напряжений, создаваемых образованием продуктов коррозии, приводящих к растрескиванию и отколу бетонного покрытия, воздействие хлоридов в итоге уменьшает поперечное сечение и значительно снижает несущую способность железобетона [55, 56, 113-117].

**Источники хлорид-ионов и их диффузия в бетон.** В качестве источника хлорид-ионов чаще всего выступает окружающая бетон среда, например, морская вода или использование в качестве заполнителя морского песка без тщательной промывки. Но также присутствие хлоридов может быть связано с введением в бетонную смесь различных компонентов. Для ускорения твердения бетона при низких температурах в бетонные смеси добавляли хлорид кальция, однако было установлено его вредное коррозионное влияние на железобетон [31, 34, 35, 118-125].



Противогололедные соли, применяемые в холодном климате для обработки дорожных покрытий, являются одним из важных внешних источников хлоридов [31, 107, 114, 126-137]. При нанесении соли на ледовое или снежное покрытие образуется рассол с низкой температурой замерзания. В качестве противогололедного средства находит широкое применение каменная соль, известная как галит и имеющая химическую формулу  $\text{NaCl}$ , благодаря доступности, низкой стоимости и простоты использования. Также в качестве хлоридсодержащих реагентов для борьбы с обледенением используются хлориды магния ( $\text{MgCl}_2$ ) и кальция ( $\text{CaCl}_2$ ).

Большая доля повреждений бетона, эксплуатирующегося в морской среде, связана с поступлением ионов хлора из морской воды. В этих условиях хлориды усиленно накапливаются на поверхности сооружений благодаря чередованию циклов смачивания и высыхания. Из-за этого поверхностные концентрации хлорид-ионов на практике оказываются значительно выше содержаний хлоридов в окружающей среде [112, 138-142].

Скорость диффузии хлорид-ионов к поверхности арматурной стали через бетонное покрытие имеет важное значение. Упрощенные модели, основанные на втором законе диффузии Фика и учитывающие критические уровни хлоридов, находят применение для расчета срока службы железобетонных изделий и сооружений [55, 56, 89, 143-156].

На диффузию хлорид-ионов в бетон оказывают влияние капиллярное всасывание и физико-химические процессы взаимодействия [126, 127, 141, 157-161]. К важным переменным параметрам относятся климатические условия окружающей среды, микроструктура цементного камня бетона. При рассмотрении диффузии хлорид-ионов посредством только механизма капиллярного всасывания установлено, что солевой раствор проникает в сухой бетон быстрее, чем в насыщенный водой [162-165].

Очевидно, что с течением времени происходит изменение концентрации хлорид-ионов на поверхности материала [132, 166-168], что усложняет модели диффузии. Влияние трещин как на макроскопическом, так и на

микроскопическом уровнях также является важным практическим соображением, так как они облегчают проникновение хлоридов вглубь бетона [55, 56, 75, 111, 138, 169-171].

**Критические уровни концентрации хлорид-ионов в бетоне.** В структуре бетона хлорид-ионы находятся в свободной и связанной формах. К первому типу относятся растворенные в поровой жидкости подвижные частицы, а ко второму – ионы, находящиеся в относительно неподвижном состоянии вследствие химического связывания с цементной пастой или взаимодействия с ней посредством адсорбции. На начальном этапе кажется, что для коррозионных реакций следует учитывать только свободные хлорид-ионы. Однако оба типа хлорид-ионов могут быть важными [172, 173]. Связанные хлориды могут буферизировать активность хлорид-ионов при высоком значении рН раствора, также они могут высвобождаться в некотором количестве на анодных участках в результате появления кислотности [174].

В присутствии ионов хлора коррозионные процессы инициируются на поверхности стали в случае накопления их критической концентрации, которая для целей проектирования, планирования технического обслуживания и прогнозирования срока службы железобетона составляет 0,4 % от массы бетона [1, 2, 112, 172].

**Коррозия, вызванная карбонизацией.** В результате взаимодействия углекислого газа  $\text{CO}_2$  из атмосферного воздуха с гидроксидами в поровом растворе бетона, в частности с гидроксидом кальция, образуются нерастворимые карбонаты, что приводит к снижению рН поровой жидкости:



В снижении рН наружных слоев цементного камня заключается явление карбонизации, фронт которой располагается параллельно поверхности бетона. Фронт карбонизации можно обозначить, нанеся индикаторный раствор фенолфталеина на бетонные поверхности. Во внешних слоях бетона, где весь гидроксид кальция истощен, рН составляет около 8, в то время как дальше по толщине бетона рН остается выше 12,5 [2, 5, 175, 176]. Пассивирующая

способность порового раствора по отношению к стальной арматуре уменьшается с уменьшением рН [15, 50, 51, 177-180].

При высокощелочных значениях рН порового раствора бетона, в котором отсутствуют агрессивные частицы, стальная арматура сохраняет полностью пассивное состояние вследствие образования на поверхности тонкой оксидной пленки. Коррозионный потенциал пассивной арматурной стали составляет примерно -0,52 В [1, 9, 52, 181-184]. Диаграмма  $E$ -рН на рис. 1.5 подтверждает пассивный характер стали в условиях обычной щелочности бетона [1, 9, 105, 185-189].

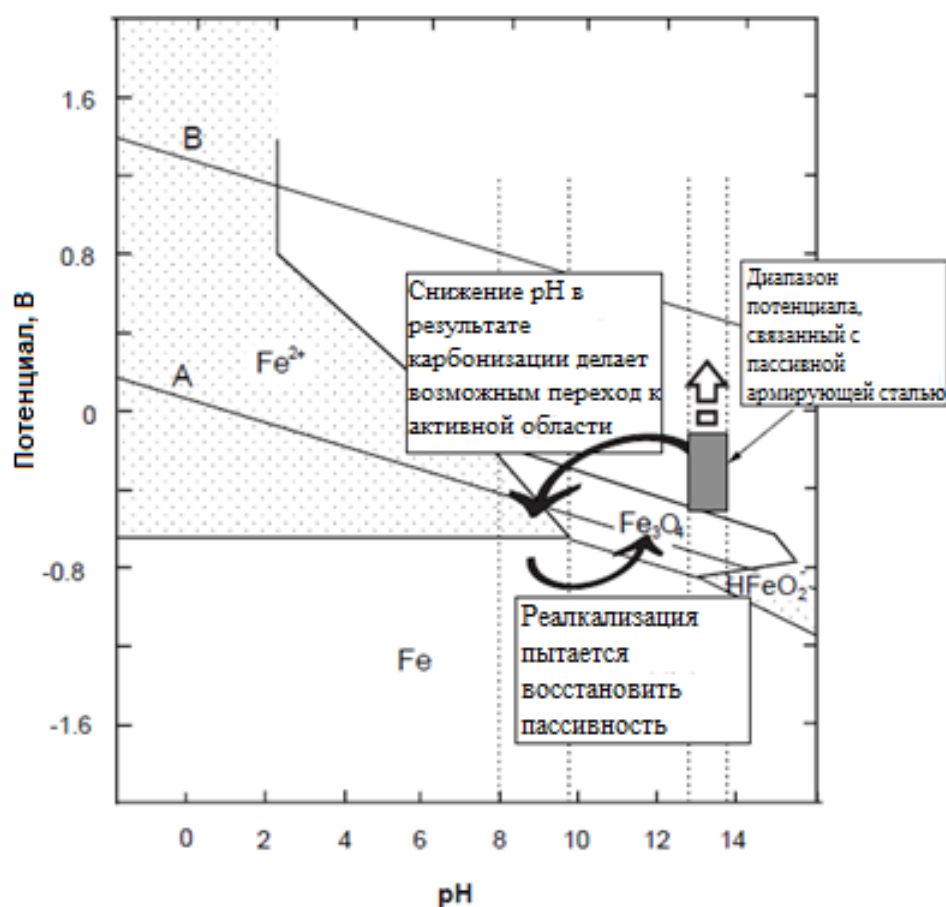


Рис. 1.5.  $E$ -рН диаграмма системы «железо – вода» с акцентом на микросреды, образующиеся при коррозии арматурной стали в бетоне

Рис. 1.5 показывает возможность протекания коррозии стали в активной фазе при низких значениях рН среды [1, 190, 191]. При карбонизации образующиеся на поверхности стальной арматуры продукты коррозии вызывают отслоение и растрескивание бетонного покрытия, как проиллюстрировано на рис. 1.6.

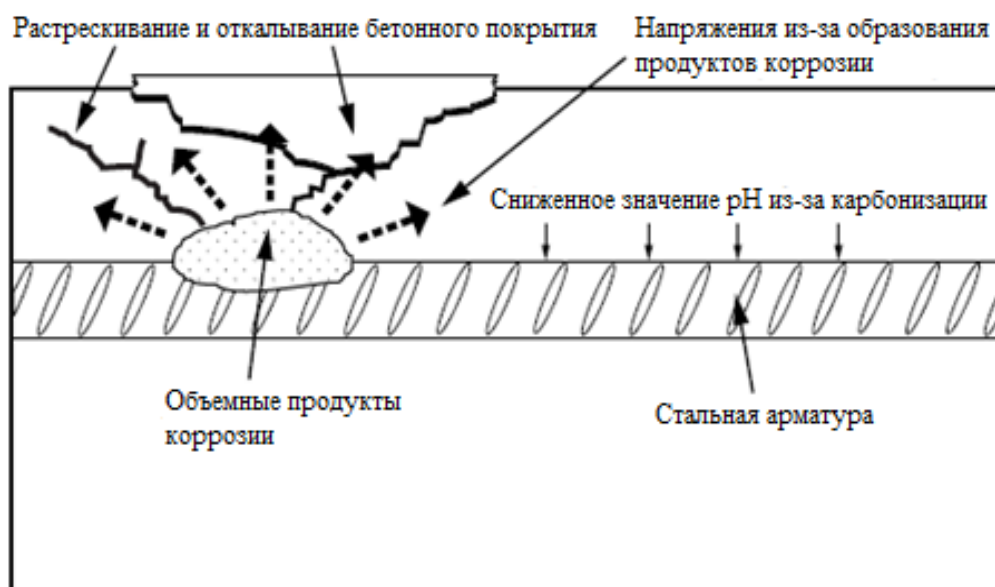


Рис. 1.6. Графическое представление коррозии арматурной стали в бетоне, приводящей к растрескиванию и сколам

Коррозия, вызванная карбонизацией, имеет тенденцию протекать более равномерно по поверхности арматуры, чем повреждение, вызванное действием хлорид-ионов [1, 51, 133, 192-197]. Скорость проникновения карбонизации в бетон уменьшается со временем [15, 103, 198-202]. Считается, что снижение скорости распространения фронта карбонизации вглубь бетона происходит из-за осаждения в порах бетона карбоната кальция, а также дополнительной гидратации цемента [175, 203, 204].

На скорость карбонизации бетона оказывают влияние несколько переменных параметров. Очевидно, что низкопроницаемый бетон является более устойчивым к карбонизации [51, 127, 134, 205]. С максимальной скоростью карбонизация обычно протекает при значениях относительной влажности воздуха 50-75 % [15, 51, 206-209]. При меньшей влажности воздуха скорость диффузии углекислого газа в бетон может быть достаточно высокой, но количество растворенного гидроксида кальция, доступного для взаимодействия, будет небольшим [1, 3, 5, 15, 210-214]. При значительно высокой влажности воздуха проникновению углекислого газа в бетон будет эффективно препятствовать заполненная водой поровая структура [55, 56, 215, 216]. Чередование циклов

смачивания и высыхания поверхности бетона будет вызывать ускорение карбонизации [92, 217-219].

На практике чаще всего коррозия бетона происходит одновременно и от карбонизации, и от воздействия хлоридных сред. Если в хлоридсодержащей среде скорость карбонизации бетона не уменьшается, то с повышением концентрации хлорид-ионов коррозия вследствие карбонизации усиливается, как показано в исследованиях [107, 175, 220-225]. Был установлен синергетический эффект от воздействия карбонизации и хлоридов на бетон, при котором совокупные повреждения были значительнее, чем при сложении разрушений от действия каждого из этих процессов. Такая деструкция бетона носит серьезный характер в прибрежных железобетонных изделиях и сооружениях, находящихся в жарких климатических зонах [133, 138, 226-230].

Методология, известная как повторное ощелачивание, была предложена в качестве меры по устранению коррозии арматурной стали, вызванной карбонизацией [213, 231-233]. Целью этой обработки является восстановление щелочности вокруг арматурных стержней в карбонизированном бетоне. Для этого между катодом, которым является стальная арматура, и анодами, находящимися снаружи на поверхности бетона в окружении элеткролита карбоната натрия, подается постоянный ток. Эффект от обработки достигается в течение нескольких дней. Однако в результате процедуры может снизиться прочность сцепления арматуры с бетоном, происходят микроскопические изменения в структуре цементного камня, повышается вероятность реакции щелочи с заполнителем. Также возможно водородное охрупчивание стали в результате восстановления водорода на поверхности стальной арматуры, являющейся катодом, при снижении потенциала до очень отрицательных значений.

### **1.2.3. ДРУГИЕ ФОРМЫ РАЗРУШЕНИЯ БЕТОНА**

Несмотря на то, что основная часть разрушений железобетона связана с коррозионными повреждениями стальной арматуры, обрушение бетонного покрытия может быть вызвано другими процессами, оказывающими влияние как

на надежность и работоспособность отдельных элементов, так и на целостность железобетонного сооружения в целом.

**Реакция щелочей с заполнителями.** Этот тип коррозионного повреждения бетона заключается в химическом взаимодействии определенных реакционноспособных заполнителей и высокощелочного раствора в порах бетона. Реакционноспособный кремнезем известен такими реакциями, и в этом случае часто используется термин реакция щелочи с кремнеземом [15, 42, 234-237]. Повреждение связано с увеличением внутреннего объема, что приводит к растрескиванию и отколу бетона. Считается, что расширение частиц заполнителя и образование гигроскопичных гелей, которые набухают, вызывают внутренние напряжения. Растрескивание и отслоение в результате реакции щелочей и заполнителей могут сделать сталь в бетоне подверженной коррозионным повреждениям [35, 238-242].

Доступны скрининговые тесты для выявления проблемных заполнителей [243-246]. В настоящее время разрабатываются методологии повышения надежности и сокращения времени выполнения существующих методик. Для предотвращения нежелательных эффектов расширения бетона предложено вводить в бетонную смесь соли лития на стадии замешивания [31, 35, 247, 248]. Для бетонных изделий и сооружений, находящихся в эксплуатации, предложено ограничивать повреждения посредством высушивания и последующей герметизации поверхности бетона для снижения водопроницаемости [249, 250]. Однако в практическом применении не всегда легко исполнить этот способ защиты бетона.

**Повреждение бетона от циклического замерзания и оттаивания поверхности.** Эта форма деструкции бетона связана с его пористой структурой. При замерзании жидкости в порах цементного камня происходит ее расширение, вызывающее растягивающие напряжения в бетоне [25, 251-256]. Растрескивание и откалывание бетона происходит при превышении гидравлическим давлением прочности цементного камня. Этому виду повреждения наиболее подвержен водонасыщенный бетон [107, 257, 258].

Для минимизации вероятности проявления этой формы повреждения рекомендуется применять воздухововлекаемые добавки в бетон для эксплуатации в холодном климате. Воздухововлекаемый бетон обладает длительным сроком службы [32, 259-263]. При введении специальных добавок в цементную смесь в бетоне при твердении образуется взаимосвязанная система воздушных пустот, в которую при замерзании перемещается поровой раствор. В воздухововлекаемом бетоне содержится от 3 до 8 об. % воздуха [28, 32, 264, 265]. Однако одного только общего содержания воздуха не обязательно достаточно для обеспечения устойчивости к повреждениям при замерзании-оттаивании. Распределение и размер захваченных воздушных пустот также имеют большое значение [252, 261, 266-268]. Существует компромисс между содержанием воздуха и прочностью [15, 28, 57, 269]. Образование отложений и появление ямочек происходит на поверхности бетона в результате действия циклов замерзания-оттаивания [29, 257, 270].

На широкомасштабное повреждение бетона значительное влияние оказывает площадь контакта его поверхности и противогололедных солей. Эти соли гигроскопичны, благодаря чему в поверхностных слоях бетона может происходить концентрирование влаги [126, 271-274]. В результате перекристаллизации растворенных солей в порах бетона может дополнительно повышаться давление [126, 252, 275-278].

**Сульфатная коррозия бетона.** Этот вид коррозии обусловлен широким распространением сульфат-ионов в различных средах, действующих на бетон: почве, подземных и сточных водах, морской воде.

Значение pH бетона снижается при коррозии в среде, содержащей сульфат-ионы, что приводит к разрушению пассивной пленки на поверхности арматурных стальных стержней с их последующей сильной коррозией [1, 5, 15, 279, 280].

Растворимые сульфатные соединения могут вызвать разрушение бетона в результате расширяющихся реакций между сульфатом и алюминатами кальция в цементной массе [5, 15, 281-285]. Сульфат-ионы, находящиеся в окружающей среде, химически реагируют с внутренним составом бетона, попадая в бетон посредством диффузии, конвекции, капиллярной адсорбции и других процессов с

образованием продуктов расширения, таких как этtringит, гипс [42, 279, 286-289] и кристаллы сульфата натрия, когда бетон подвергается коррозии при циклическом высыхании и смачивании.

В порах бетона образуются продукты коррозии, заполняя собой весь объем, что приводит к уплотнению структуры и небольшому увеличению прочности [287, 290-293]. Таким образом, на начальной стадии сульфатной коррозии может произойти незначительное повышение прочностных характеристик бетона. Расширение продуктов коррозии бетона в порах вызывает внутренние напряжения. Со временем напряжение расширения в бетоне становится больше величины предела прочности на растяжение, что вызывает растрескивание, обусловленное потерей тоберморита, основного продукта гидратации бетона [289, 294, 295]; затем бетон вступает в стадию разложения, что приводит к снижению прочности [279, 289, 292, 296-3032].

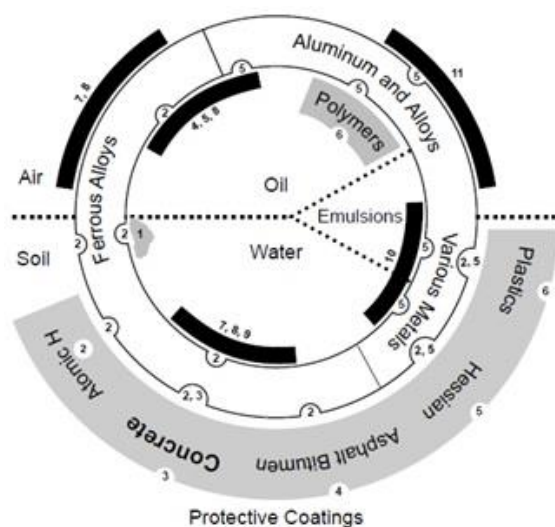
Использование цемента с низким содержанием трехкальциевого алюмината полезно для снижения степени деградации бетона в условиях сульфатной коррозии [299, 304-306].

**Микробиологическая коррозия бетона.** Микроорганизмы, представляющие интерес для коррозии под микробиологическим воздействием, в основном представляют собой бактерии, грибы, водоросли и простейшие [307-313]. Микроорганизмы вызывают повреждение материалов различной природы. Одним из показательных случаев микробиологического разрушения материалов является состояние трубы коллектора, схематически представленное на рис. 1.7 [314]. Воздействию различных микроорганизмов подвержены почти все широко применяемые металлы и сплавы, в том числе нержавеющая сталь, медные сплавы и алюминий. Микробиологическая коррозия также опасна для полимеров и бетона. На рис. 1.7 показан эффект от совместного действия на материалы различных микроорганизмов и механизмов разрушения.

Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ) – это анаэробы, которые питаются органическими питательными веществами. СРБ восстанавливают сульфат до сульфида, который обычно проявляется в виде сероводорода или, если имеется



железо, в виде сульфида железа. СРБ участвуют в коррозии таких сплавов, как чугун, ферритная и высоколегированная нержавеющая сталь, медноникелевые и молибденовые с высоким содержанием никеля сплавы. На рис. 1.8 показаны распространенные формы коррозионного повреждения металлов сульфатредуцирующими бактериями. Эти бактерии почти всегда обнаруживаются в местах коррозии материалов, так как присутствуют во многих средах: почве, прибрежных отложениях, поверхностных водотоках. Но присутствие этих микроорганизмов не всегда приводит к развитию коррозии.



1. Бугорок, ведущий к образованию дифференциальной аэрационной коррозионной ячейки и обеспечивающий среду для развития сульфатредуцирующих бактерий.
2. Анаэробные сульфатредуцирующие бактерии (СРБ).
3. Бактерии, окисляющие серу и производящие сульфаты и серную кислоту.
4. Утилизаторы углеводов, которые разрушают алифатические и битумные покрытия и обеспечивают доступ СРБ к армирующей металлической структуре.
5. Различные микробы, которые продуцируют органические кислоты в качестве конечных продуктов жизнедеятельности, действуют в основном на цветные металлы, сплавы и различные виды покрытий.
6. Бактерии и плесень, разрушающие полимеры.
7. Водоросли, образующие слизь на надземных влажных поверхностях.

8. Слизеобразующие плесени и бактерии, которые могут производить органические кислоты или перерабатывать углеводороды и обеспечивают создание различных аэрационных ячеек и условий для роста СРБ.
9. Грязь на дне рек и т.п. обеспечивает матрицу для интенсивного роста микробов (включая анаэробные условия для СРБ).
10. Осадок (неорганический мусор, окалина, продукты коррозии и т.д.) обеспечивает матрицу для интенсивного роста микроорганизмов и возникновения дифференциальных аэрационных ячеек, а органический мусор обеспечивает их питательными веществами.
11. Мусор (в основном органический) на металле над поверхностью земли создает условия для роста микробов, продуцирующих органические кислоты.

Рис. 1.7. Схематическое изображение основных механизмов микробиологического повреждения металлических сплавов и защитных покрытий

Сульфидоксилирующие бактерии поглощают энергию окислительных реакций, приводящих к образованию сульфатов. Аэробы окисляют серу, выделяя серную кислоту, а значение рН на поверхности материала достигает 1. Они размножаются внутри канализационных линий и могут привести к быстрому износу бетонных магистралей и арматурной стали в них [315-321]. Эти виды микроорганизмов присутствуют на поверхности зданий и сооружений из камня и вызывают большую

часть их повреждений, которые часто приписываются действию кислотных дождей [309, 311, 317, 322-329].



Рис. 1.8. Формы коррозионных повреждений металлов, вызванных сульфатредуцирующими бактериями

Обычно железooksисляющие бактерии, получающие энергию от окисления ионов  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , встречаются в продуктах коррозии стальных поверхностей. В результате микробиологического разрушения на поверхности стали образуются маленькие ямки, закрываемые бугорками, чаще всего дискретной полусферической формы. В окружающей среде самые распространенные окисляющие железо бактерии имеют нитеобразную форму или вид длинных белковых оболочек [307, 330, 331].

Биообрастание является обычным явлением на поверхностях, расположенных в открытых водах, устьях рек и различных водоемах. Ему обычно подвергаются морские сооружения, корпуса судов, внутренние поверхности трубопроводов, емкости водовмещающих аппаратов. Наиболее распространено биозагрязнение поверхностей в теплых климатических условиях и морской воде при скорости течения до 1 м/с. В воде со скоростью течения больше 1 м/с у

большинства микроорганизмов не получается прикрепиться к поверхностям [332-334]. В биообрастании часто бывают задействованы слизистые водоросли, ракушки, морские анемоны, различные моллюски, моские мхи. Для морского строительства нужно учитывать биообрастание, поскольку оно не только повреждает материалы, но и вызывает нежелательное избыточное сопротивление сооружений в морской воде, а также засоряет системы трубопроводов.

Как только бактерии начинают колонизировать поверхности и образовывать биопленки, начинают возникать многочисленные проблемы, включая снижение эффективности теплопередачи, загрязнение, коррозию и образование накипи [308, 313].

### **1.3. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ КОРРОЗИИ**

В некотором смысле проверка бетонных конструкций обеспечивает краткосрочное качественное прогнозирование срока службы. Однако прогнозирование оставшегося срока службы изделия в течение продолжительного периода играет важную роль при планировании, подготовке проектной документации, разработке жизненного цикла изделия, принятии решений, составлении бюджета, оптимизации производства.

В качестве фундаментальной модели деструкции железобетона рассматривается концепция доминирующего влияния коррозии стальной арматуры на состояние бетонного покрытия. В этой модели коррозия железобетона проходит через фазы инициирования и распространения, как показано на рис. 1.9 [9]. В течение начальной фазы в бетоне создаются условия, которые не приводят к коррозии самого бетона, но в дальнейшем при усилении вызовут депассивацию поверхности стальной арматуры. Фаза распространения характеризуется высокой степенью повреждений как бетона, так и арматуры, при которых требуется проводить ремонтные или восстановительные работы.



Рис. 1.9. Концептуальная модель коррозии арматуры в бетоне

Фаза иницирования длится дольше фазы распространения в ненасыщенном водой бетоне. Продолжительность фазы иницирования коррозии арматуры в бетоне можно рассматривать как показатель срока службы железобетонного изделия или сооружения.

Моделирование хлоридной коррозии стальной арматуры в бетоне зачастую основано на использовании уравнения второго закона диффузии Фика с учетом предельно допустимой концентрации хлорид-ионов [55, 56, 89, 138, 143-156, 335]. Для оценки используемых в математической модели параметров, например, коэффициента диффузии, проводятся измерения фактических концентраций хлорид-ионов по толщине бетона.

При расчете глубины карбонизации бетона принимается, что она пропорциональна квадратному корню из времени процесса коррозии [87, 92, 336-338]. Определение константы этой пропорциональности проводится посредством установления фактической глубины карбонизации на бетонном изделии.

Хлоридная коррозия настилов мостов в нескольких работах изучалась с точки зрения морфологии и хронологии разрушения [166, 339-344]. Было установлено, что проникновение хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры может начаться еще на этапе строительства через трещины, образующиеся в бетонном покрытии при оседании. В вежем бетоне растрескивание является вероятностной функцией от толщины бетонного покрытия, диаметра стальной

арматуры, степени оседания. При увеличении диаметра арматуры вероятность образования трещин в бетоне повышается, а с увеличением толщины бетонного покрытия – снижается. Из-за раннего растрескивания бетона коррозионные повреждения стальной арматуры и деструкция бетонного покрытия могут проявиться уже через несколько месяцев эксплуатации железобетона.

При исследовании хлоридной коррозии настилов моста начало следующей фазы было зафиксировано после 7 лет эксплуатации [339]. На этом этапе происходила диффузия хлорид-ионов через бетон без трещин к арматурной стали и ее последующая депассивация. Повреждение проявилось в виде разрушения и откола бетона под действием объемных продуктов коррозии. Таким образом, потребность в периодическом ремонте небольших поврежденных участков возникла примерно через 7 лет. Повреждение бетона в этом случае не замедлялось и ежегодно усиливалось на 2 % [339, 345]. Осуществление ремонтно-восстановительных работ необходимо выполнять при распространении повреждений на 40 % бетонной поверхности. Время до начала растрескивания бетона находится в обратной зависимости от скорости коррозии арматурной стали при достижении критической концентрации хлорид-ионов у поверхности арматуры. Очевидно, что в этой модели коррозии железобетона важную роль играет скорость разрушения арматуры.

Интересный подход к прогнозированию срока службы предполагает использование нейронных сетей [346-349]. Темпы разрушения в идеале должны быть предсказаны на основе обследований состояния реальных сооружений или испытаний при естественном воздействии, а не на основе лабораторных исследований. Обычные подходы к вычислениям не могут учесть все те непостоянные параметры, являющиеся неотъемлемой частью условий эксплуатации изделий и сооружений. Диффузию агрессивных веществ в бетон и развитие коррозионных процессов можно моделировать с задействованием машинных методов.

Нейронные сети обрабатывают массивы данных и проводят комплексный анализ совокупностей переменных, полученных из различных исследований

отдельными наборами данных. Однако для этого нужно все переменные определить количественно. Отдельным переменным, таким как тип использованного цемента или степень агрессивности среды, для которых не могут быть установлены числовые значения, присваивается рейтинговая шкала. Нейронная сеть была успешно применена при прогнозировании начала образования первых трещин в бетоне под влиянием продуктов коррозии стальной арматуры в нем, однако процесс оказался сложнее, чем расчет глубины карбонизации или профилей концентраций хлоридов в бетоне [75, 93, 346, 350-354]. Имеющихся в настоящее время данных о скорости разрушения железобетона из-за коррозии стальной арматуры недостаточно для разработки нейронной сети, способной прогнозировать коррозионные повреждения на любом этапе эксплуатации изделия или сооружения. Доступные для обучения нейронных сетей данные редко содержат информацию о железобетонных изделиях и сооружениях с проектным сроком службы более 50 лет. Таким образом, несмотря на возможность установления временной зависимости коррозионных разрушений бетона с помощью нейронной сети, необходимо экстраполировать результат на расчетный срок службы с соответствующими коэффициентами безопасности.

### **1.3.1. УНИВЕРСАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Одной из главных целей научных открытий является разработка теории, то есть последовательной совокупности знаний, применяемых для предоставления объяснений и прогнозов для конкретной области знаний. Процесс разработки теории заключается в формировании и пересмотре теоретической базы, последующей смене парадигмы. Из анализа совокупности известных положений и фактов сначала разрабатывается теоретическая основа. Для устранения недостатков в теорию могут быть внесены изменения или дополнения к первоначальной модели деградации. Вследствие этого теория развивается и приобретает способность делать сложные прогнозы. Однако при этом теория значительно усложняется, ее становится труднее использовать. Для решения возникающих проблем теория проходит через концептуальные изменения и

реорганизацию, приводящие к смене парадигмы [355]. Стадии пересмотра теории показаны с помощью диаграмм Венна на рис. 1.10 [356]. Начальный этап заключается в установлении нового необъяснимого имеющейся моделью наблюдения, которое можно назвать аномальным (рис. 1.10-а). После этого из теории выделяется основная гипотеза или фундаментальное положение (рис. 1.10-б), которые лягут в основу переработанной или заново сформулированной теории (рис. 1.10-в).

Таким образом, надежная модель коррозионного разрушения должна основываться на основных принципах с расширением в реальных приложениях с помощью адаптивных механизмов пересмотра. Универсальное представление, описывающее взаимодействия между дефектами, неисправностями и отказами системы, показано на рис. 1.11. Стрелки на этом рисунке означают, что между дефектом, неисправностью и отказом существуют поддающиеся количественной оценке отношения, характерные для конкретной системы.

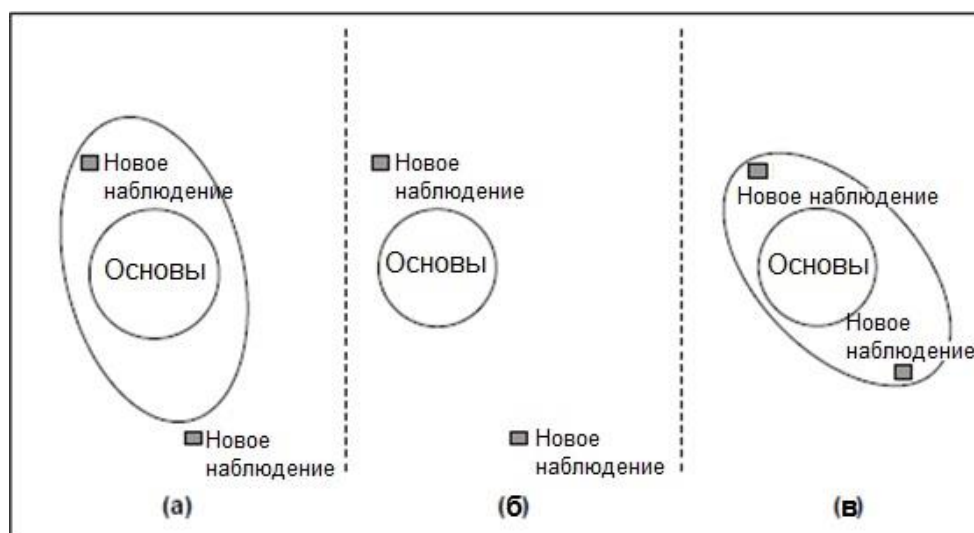


Рис. 1.10. Пересмотр теории с точки зрения правдоподобности для формирования гипотезы

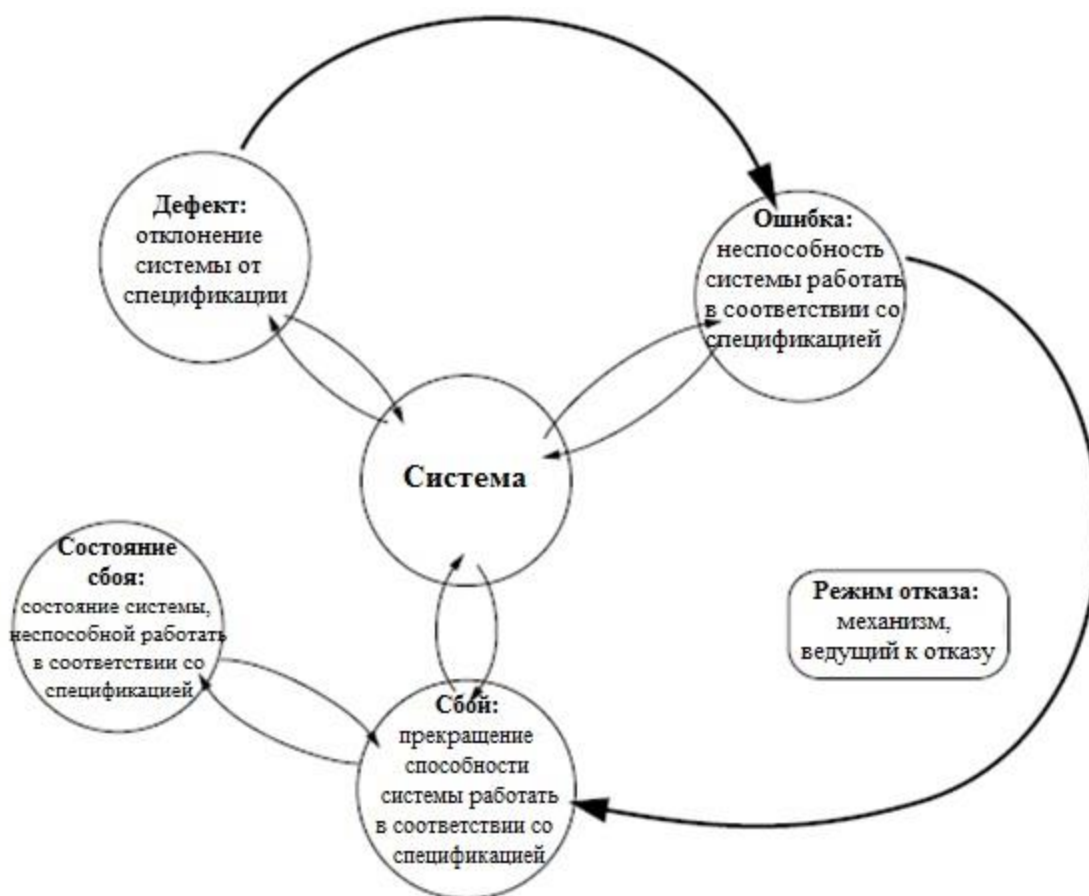


Рис. 1.11. Взаимосвязь между дефектами, отказами и неисправностями

### 1.3.2. ОБЪЕКТНО-ОРИЕНТИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ

Объектная ориентация (ОО) относится к обобщенным парадигмам, выходящим за рамки начальной цели их создания. Создание парадигмы объектной ориентации было связано с интерпретацией знаний при исследовании экспертных систем (ЭС) и искусственного интеллекта (ИИ) в 1960-х годах [357], поскольку требовался принципиально новый подход к систематизации и представлению информации. В то время были разработаны специальные инструменты объектно-ориентированного программирования, соответствующие воспринимаемой людьми реальности. ОО инструменты современного уровня охватывают не только программирование и разработку программного обеспечения, а затрагивают значительную область технологий. В настоящее время



во всех отраслях, касающихся информационных технологий, так или иначе задействована методология объектной ориентации.

В системном проектировании и на языке программирования объектная ориентация имеет две характеристики: абстракцию (инкапсуляцию) и расширяемость, которые могут считаться ключевыми [358]. Абстракция легла в основу графических приложений и сред разработки пользовательских интерфейсов. Расширяемостью в данной концепции является способность раздвигать рамки имеющейся системы, не изменяя фундаментальное строение.

Рис. 1.12 иллюстрирует версию учитываемых в ОО модели основных оказывающих влияние на вероятность развития коррозионных процессов факторов. Материальный фактор играет основную роль в возникновении коррозии. Концентрическими кольцами отображается связь материального с остальными пятью факторами и общей вероятностью появления повреждения, а также влияние этих факторов на вероятность развития коррозии.

Основные параметры, составляющие основу фактора окружающей среды, представляют собой длинный список, включающий химический состав агрессивных компонентов и усиливающие коррозионные повреждения характеристики условий эксплуатации, представлены на схеме рис. 1.13 с точки зрения базовой ОО модели разрушения материалов.



Рис. 1.12. Объектно-ориентированное представление материального фактора, управляющего вероятностью коррозионного разрушения

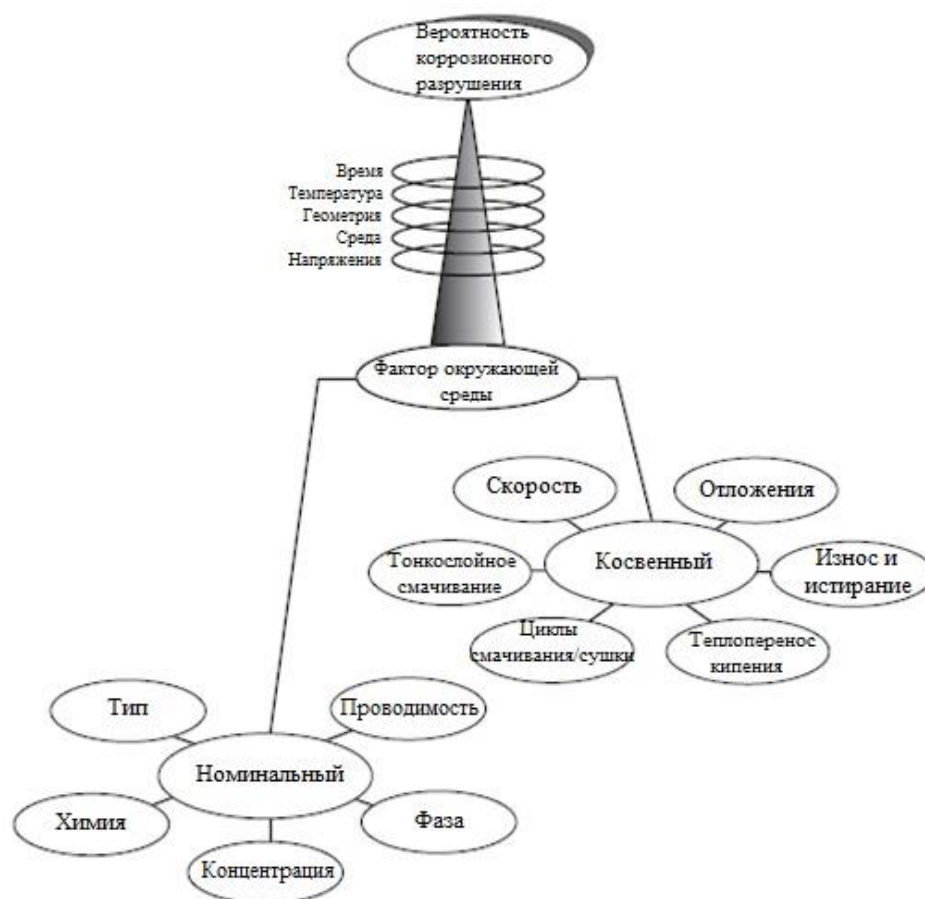


Рис. 1.13. Объектно-ориентированное представление фактора окружающей среды, управляющего вероятностью коррозионного разрушения

Изучающая только начальное состояние железобетонного изделия программа тестирования, не учитывающая такие параметры, как поток, значения pH, отложения и различные гальванические эффекты, бесполезна для прогнозирования срока службы. Точное и полное определение воздействия окружающей среды должно включать описание микросреды, фактически контактирующей с металлической поверхностью. Однако следует учитывать условия, при которых формируется эта микросреда. Химический состав поверхности материала сильно зависит от количества циклов смачивания и высушивания, образования различных отложений в структуре, режима потока среды и содержания в ней компонентов.

Как только элементы, управляющие ситуацией, четко организованы, требуется минимальное усилие для перевода информации в другое вероятностное представление. На рис. 1.14 показано дерево неисправностей, отражающее это

положение. На этой схеме две ветви, расположенные параллельно, изображают разделение окружающих сред на номинальные и косвенные. Максимальная вероятность события на дереве неисправностей оценивается элементом ИЛИ, который показывает, что если известны функции ветвей  $P_{No}$  и  $P_{Ci}$ , то среда  $P_{En}$  будет оказывать влияние на состояние системы.

Номинальная среда подразделяется на три вида: главный, случайный и второстепенный, каждый из которых элементом ИЛИ связан с верхним уровнем (рис. 1.14). Таким образом показано, что все три вида номинальной среды оказывают влияние на систему.

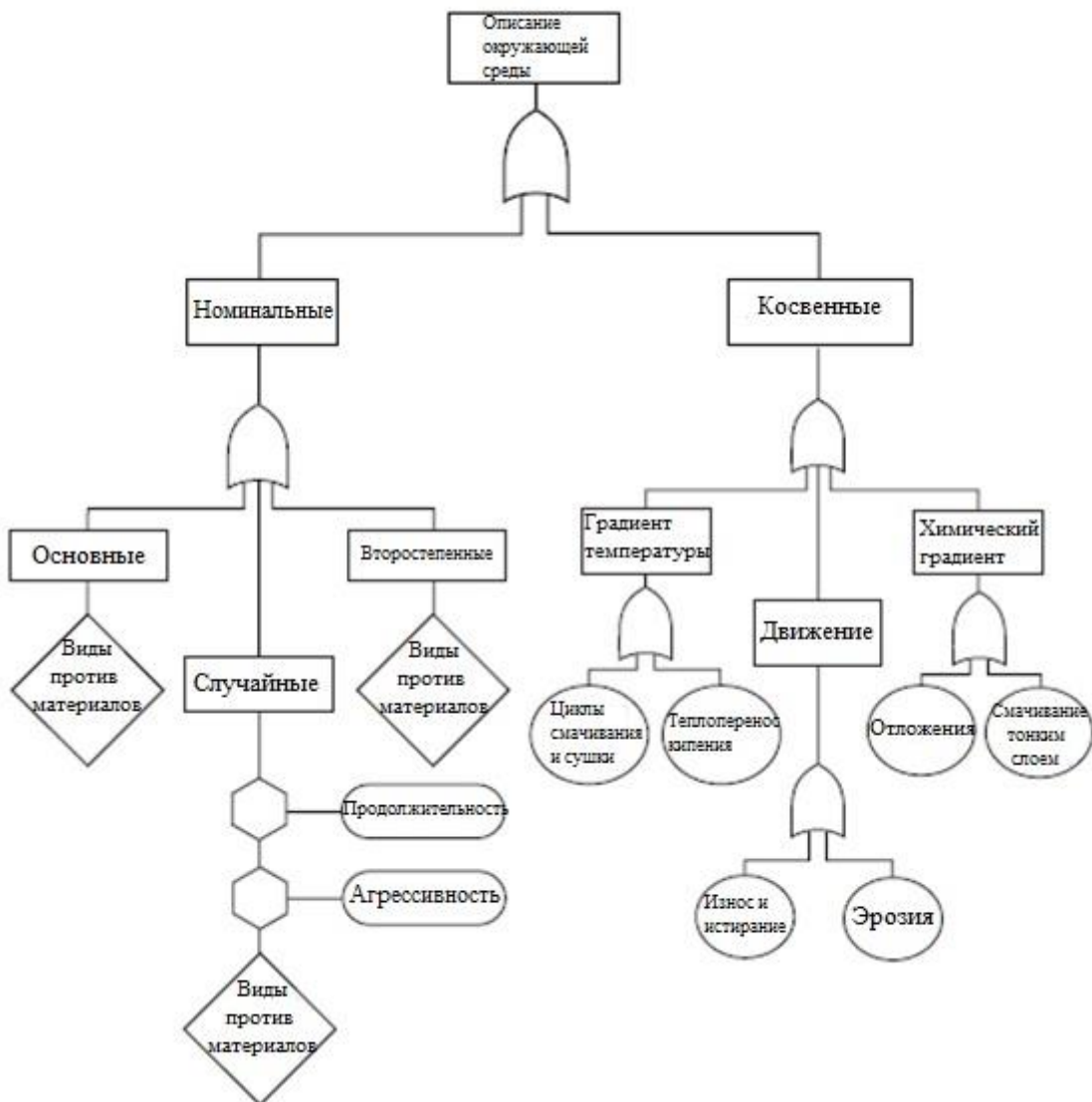


Рис. 1.14. Дерево неисправностей, изображающее влияние факторов окружающей среды на вероятность коррозионного повреждения

Влияние этой ветви на развитие ситуации можно оценить количественное с вероятностной точки зрения. Для этого проводится оценка вероятности коррозионного разрушения при определенном номинальном составе  $P_{No}$  с учетом степени участия основных  $P_{Major}$ , второстепенных  $P_{Minor}$  и случайных  $P_{Accidental}$  компонентов окружающей среды в развитии процесса:

$$P_{No} = P_{Major} + P_{Accidental} + P_{Minor}. \quad (1.8)$$

На рис. 1.14 также показано, как на вероятность косвенного фактора влияют три градиента, выражающие разницу температур  $\Delta T$ , химические различия  $\Delta Chem$  и движение  $v$ . Поскольку эти субфакторы также связаны элементом ИЛИ, их влияние будет описано уравнением:

$$P_{Ci} = P_{\Delta T} + P_{\Delta Chem} + P_v. \quad (1.9)$$

### **1.3.3. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА**

В качестве неотъемлемых компонентов современных сложных научно-технических систем особое место отводится прогнозирующему моделированию и статистическому управлению технологическими процессами. Применение разнообразных методологий и научных подходов позволило разработать модели разрушения множества строительных материалов для различных условий эксплуатации. При внедрении новых материалов и технологических процессов рабатывающие их ученые и инженеры все чаще используют модели при подборе и прогнозировании их срока службы.

Для некоторых конкретных ситуаций могут быть разработаны механические модели, учитывающие основные особенности материалов, которые определяют вероятность развития процессов коррозии. Чаще всего для математической записи этих моделей используются дифференциальные уравнения. Возникающие при моделировании затруднения и сложности решаются с помощью вычислительных средств с применением современных математических теорий в области нелинейного и хаотического поведения.

Для математической записи выражения скорости проникновения в бетон агрессивных веществ, например, углекислого газа и хлоридов обычно используется первый закон Фика (1.10). Поскольку при карбонизации и воздействии хлоридов на бетон в нем происходит снижение рН поровой жидкости, изменяются структурно-фазовый состав и поровая структура цементного камня, получаемые зависимости являются приближенными [359-362]. Значения диффузии будут отличаться от определенных по закону Фика из-за изменения значений относительной влажности по толщине бетона и состава его компонентов [363, 364].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.10)$$

где:  $J$  – плотность диффузионного потока массы вещества, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\frac{\partial C}{\partial x}$  – градиент концентрации переносимого компонента по толщине, кг/(м<sup>3</sup>·м).

Математическая запись для скоростей продвижения по толщине бетона фронта карбонизации и проникновения хлоридов в поровую структуру получается интегрированием выражения (1.10). Это уравнение применяется для определения отношения между скоростью карбонизации и проникновения хлорид-ионов, качеством и составом бетона, а также факторами окружающей среды [365-367]. В таблице 1.1 [368] представлены некоторые из уравнений для определения глубины коррозионного повреждения бетона.

Таблица 1.1

Уравнения для определения глубины коррозионного повреждения бетона под воздействием карбонизации и хлорид-ионов

Уравнения	Параметры
$d = At^n$	$d$ – глубина карбонизации, мм $A$ – определяемый экспериментально коэффициент $t$ – время, годы

	$n$ – показатель степени, обычно равный 0,5
$d = ABC\sqrt{t}$	<p><math>A = 1</math> для внешнего воздействия</p> <p><math>B = 0,07 \div 1</math> в зависимости от чистоты поверхности</p> <p>Для <math>B/C \geq 0,6</math>:</p> $C = \frac{R \cdot B/C}{\sqrt{0,3(1,15 + 3 \cdot B/C)}}$ <p>Для <math>B/C &lt; 0,6</math>:</p> $C = 0,37R(4,6 \cdot B/C - 1,7)$ <p><math>R</math> – коэффициент нейтрализации, представляющий собой функцию состава цементной смеси и добавок</p>
$d = A(B \cdot B/C - C)\sqrt{t}$	<p><math>A</math> – функция отверждения</p> <p><math>B</math> и <math>C</math> – функции использования пыли в качестве компонента бетона</p>
$d = 0,43(B/C - 0,4)\sqrt{12(t - 1)} + 0,1$	28-дневное отверждение бетона на воздухе
$d = 0,53(B/C - 0,3)\sqrt{12t} + 0,2$	Не отвержденный бетон
$d = (2,6(B/C - 0,3)^2 + 0,16)\sqrt{t}$	Укрытый бетон
$d = ((B/C - 0,3)^2 + 0,07)\sqrt{t}$	Не укрытый бетон
$d = 10,3e^{-0,123f_{28}}$	Не укрытый бетон через 3 года $f_x$ – прочность бетона на день $x$
$d = 3,4e^{-0,34f_{28}}$	Укрытый бетон через 3 года
$d = \frac{680}{(f_{28} + 25)^{1,5}} - 0,6$	Бетон через 2 года
$d = A + \frac{B}{\sqrt{f_{28}}} + \frac{C}{\sqrt{CaO - 46}}$	$CaO$ – щелочность бетона

$d = \left( \frac{0,508}{\sqrt{f_{35}}} - 0,047 \right) \sqrt{365t}$	
$d = 0,846 \left( \frac{10 \cdot B/C}{\sqrt{10f_7}} - 0,193 - 0,076 \cdot B/C \right) \sqrt{12t} - 0,95$	
$d = A \sqrt{\frac{(T - t_i)t^{0,75}C_1}{C_2}}$	<p><math>t_i</math> – время индукции  <math>T</math> – температура среды, К  <math>C_1</math> – концентрация <math>CO_2</math> или хлорид-ионов  <math>C_2</math> – концентрация <math>CO_2</math> или хлорид-ионов, связанных бетоном</p>

Для учета таких факторов, как параметры действующей на бетон среды, значение прочности через 28 дней отверждения и водоцементное отношение экспериментально устанавливаются значения коэффициентов  $A$  и  $n$  посредством проведения множества измерений [367-370].

Выражение  $d = At^n$  представляется собой разновидность формулы Иванова-Шестоперова [6]:

$$L = \sqrt{Kt}, \quad (1.11)$$

которая является одной из первых математических зависимостей, описывающих II вид коррозии бетона.

На практике в бетоне редко устанавливаются стационарные условия диффузии, поэтому поток переносимых частиц будет зависеть от времени и выражаться вторым законом диффузии Фика (1.12) [371]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.12)$$

Интегрирование уравнения (1.12) производится при допущении постоянства во времени поверхностной концентрации диффундирующих в бетон ионов, то есть при  $x = 0$  и любых значениях  $\tau$  будет  $C = C_s$ , а также неизменности

коэффициента диффузии  $D$  с течением времени и по толщине бетона при условии его однородности и отсутствия агрессивных ионов, то есть при  $x > 0$  и  $\tau = 0$  будет  $C = 0$ .

С течением времени происходит уменьшение скорости изменения концентрации переносимых ионов  $\frac{\partial C}{\partial \tau}$ . Также будет уменьшаться кривизна графика зависимости концентрации от глубины проникновения  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ , как показано на рис. 1.15. При больших значениях коэффициента диффузии возрастает поток переносимых ионов, в системе быстрее установится стационарное состояние, также при увеличении значений  $D$  будет становиться больше величина  $\frac{\partial C}{\partial \tau}$ .

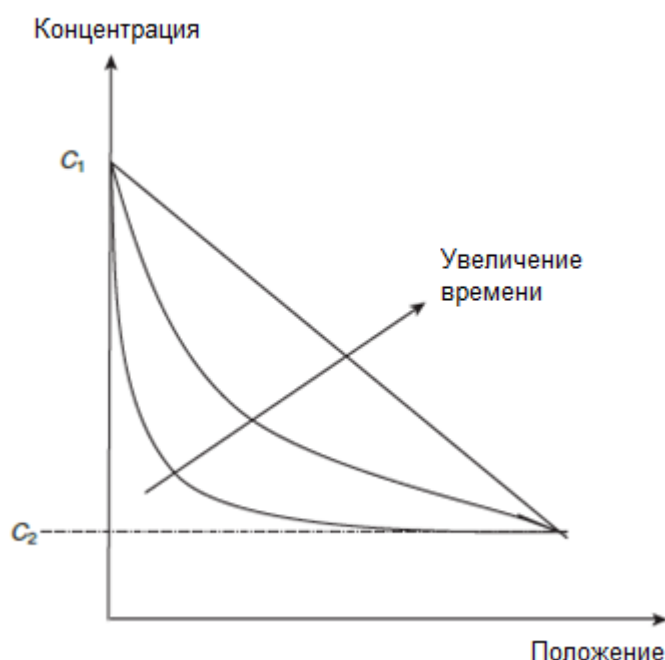


Рис. 1.15. Типичная форма профилей концентрации переносимых ионов

С учетом общего содержания хлорид-ионов в бетоне  $C(x,t)$  в % от массы бетона, накопленного на глубине бетона от поверхности  $x$  (м) за время  $t$  (с), а также поверхностной концентрации хлорид-ионов  $C_s$  в % от массы бетона получается следующее решение выражения (1.12):

$$\frac{C(x,t)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (1.13)$$

где:  $D$  – кажущийся коэффициент диффузии хлорид-ионов,  $\text{м}^2/\text{с}$ .



С помощью этого уравнения могут быть математически смоделированы профили хлорид-ионов. На этапе проектирования железобетонных изделий и сооружений, которые будут эксплуатироваться в хлоридсодержащих средах, с помощью выражения (1.13) проводится прогнозирование их долговечности. Также это выражение может быть использовано для установления остаточного срока службы находящихся в эксплуатации сооружений [145, 372-378].

Для определения массопереноса в поверхностном слое бетона при  $x = 0$  из первого закона Фика получается уравнение [145]:

$$J = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D}{\sigma t}} = \frac{DC_0}{\delta}. \quad (1.14)$$

Как видно, условная толщина диффузионного слоя  $\delta = \sqrt{D\sigma t}$  является величиной непостоянной и со временем увеличивается.

Концентрация раствора для  $x = 0$  имеет значение  $C_0$  и изменяется по некоторому параболическому закону, достигая на некотором расстоянии  $x = \delta_1$  значение  $C = 0$  [145]:

$$C = C_0 \left(1 - \frac{x}{\delta_1}\right)^2. \quad (1.15)$$

А.Ф. Полаком предложены выражения для определения интенсивности потока  $j$  агрессивной среды и глубины расположения места химической реакции  $x_1$  в бетоне [7, 379]:

$$j = \frac{\Pi_2 \sum DC}{L + l_k} = \frac{\Pi_2 \mu D_1 C_{100}}{L + l_k} (1 + \varepsilon_2), \quad (1.16)$$

$$x_1 = (L + l_k) \frac{D_2 C_{200}}{\sum DC} - \delta \frac{\Pi_2}{\Pi_r}, \quad (1.17)$$

где:  $\Pi_2$  – пористость бетона после растворения растворимых компонентов;  $\mu$  – стехиометрический коэффициент химической реакции;  $D_1$  – среднее значение коэффициента диффузии ионов растворенных веществ,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $C_{100}$  – растворимость исходной фазы,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $L$  – глубина пораженного слоя бетона,  $\text{см}$ ;  $D_2$  – коэффициент диффузии агрессивных ионов  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\Pi_r$  – пористость внешней системы;  $\delta$  – толщина слоя жидкой фазы вблизи бетона, где меняется

концентрация агрессивного вещества во внешней среде, см;  $\Sigma DC = D_2 C_{200} + \mu D_1 C_{100}$  – диффузионный потенциал всего процесса, г/(см·с);  $C_{200}$  – концентрация агрессивного вещества непосредственно у поверхности бетона, г/см<sup>3</sup>;  $l_k = \delta \frac{\Pi_2}{\Pi_r} + l \frac{\Pi_2}{\Pi_1}$ ;  $l = \sqrt{\frac{\Pi_1 D_1}{K_1 S}}$  – толщина фронта коррозии, где в основном протекает процесс растворения исходной фазы, см;  $\Pi_1$  – первичная пористость бетона, до воздействия агрессивной среды;  $S$  – удельная (внутренняя) поверхность цементного камня;  $\varepsilon_2$  – параметр, определяющий отношение между скоростями массопереноса агрессивного вещества к массопереносу исходного вещества:

$$\varepsilon_2 = \frac{C_{200} D_2}{\mu D_1 C_{100}}; \quad (1.18)$$

В начале процесса  $L = 0$  химическая реакция протекает вне бетона ( $x_1 < 0$ ), если выполняется условие:

$$\frac{\delta}{\Pi_r} \cdot \frac{\Pi_2}{L} > \frac{D_2 C_{200}}{\mu D_1 C_{100}} = \varepsilon_2. \quad (1.19)$$

Но единственный непостоянный параметр в уравнении (1.16) – это глубина поражения бетона  $L(t)$ . Для определения этой функции учитывается, что количество агрессивного вещества, поглощенное за время  $dt$ , было израсходовано для углубления фронта проникновения агрессивных частиц на  $dL$ . Следовательно, в этом случае должен существовать баланс массы, что учитывается дифференциальным уравнением кинетики процесса:

$$j dt = \mu m dL, \quad (1.20)$$

где:  $m = (1 - \Pi_1) \gamma_1 \beta$  – реакционная способность исходной твердой фазы, указывающая, сколько граммов в единице объема данного материала растворяется в данной агрессивной среде, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_1$  – удельный вес цементного камня, г/см<sup>3</sup>;  $\beta$  – доля исходной фазы, растворяющейся в данной среде во время процесса коррозии.

При интегрировании уравнения (1.20) с учетом (1.16) и условия  $t = 0, L = 0$  получается:

$$L^2 + 2l_k L = K_1 t \quad (1.21)$$

или

$$L = \sqrt{K_1 t + l_k} - l_k, \quad (1.22)$$

где:  $K_1$  – константа скорости растворения исходной фазы, см/с.

Строение формул (1.21) и (1.22) встречается и при описании других видов коррозии, поэтому выражение (1.22) представляется собой первую каноническую форму уравнения скорости коррозии. Формулу (1.21) удобно применять для определения константы скорости процесса  $K_1$  из данных эксперимента, а также выявления времени  $t$ , необходимого для поражения бетона на глубину  $L$ . Формулу (1.22) следует использовать для вычисления определяемой глубины поражения  $L$  при заданном сроке службы  $t$ .

Если процесс коррозии в бетоне протекает с образованием нерастворимых продуктов, то происходит снижение пористости до значения  $\Pi_0 = \omega \Pi_2$ , где  $\omega$  – коэффициент остаточной пористости. Для диффузионных потоков формулы имеют вид:

$$j_1 = \frac{\Pi_2 D_1 C_{100}}{L - x_1 + t \frac{\Pi_2}{\Pi_1}}, \quad (1.23)$$

$$j_2 = \frac{\omega \Pi_2 D_2 C_{200}}{\Pi_1 + \omega \delta \frac{\Pi_2}{\Pi_r}}. \quad (1.24)$$

Образующиеся в поровом растворе продукты реакций взаимодействия агрессивной среды с компонентами цементного камня как выводятся из бетона, так и мигрируют внутрь пор. Интенсивности этих диффузионных потоков в соответствии с законом Фика можно записать следующим образом:

$$j_{\text{вглубь}} = \frac{\Pi_3 D_3 C_{31}}{x_1 + \delta \frac{\Pi_2}{\Pi_1}}, \quad (1.25)$$

$$j_{\text{наружу}} = \frac{\Pi_2 D_2 C_{31}}{x_2 - x_1}, \quad (1.26)$$

где:  $\Pi_3$  – пористость бетона после образования отложений продуктов коррозии;  $D_3$  – коэффициент диффузии образующегося осадка в растворе см<sup>2</sup>/с;  $C_{31}$  –

максимальная концентрация раствора новообразований  $\text{г/см}^3$ ;  $x_2$  – глубина проникновения продуктов реакции в бетон:

$$x_2 = \sqrt{2D_3^*t}, \quad (1.27)$$

где:  $D_3^*$  – эффективный коэффициент диффузии продуктов реакции в поровом пространстве непораженного цементного камня.

Из выражений (1.23)-(1.26) выводятся следующие формулы:

$$j = \frac{\Pi_2 \mu D_1 C_{100} (1 + \omega \varepsilon_2)}{L + l_k}, \quad (1.28)$$

$$j = j_{\text{вглубь}} \left( 1 + \frac{x_1 + \omega \delta_1}{\omega(x_2 - x_1)} \right), \quad (1.29)$$

$$j_{\text{вглубь}} = \frac{\omega \Pi_3 D_3 C_{31}}{x_1 + \omega \delta_1}, \quad (1.30)$$

$$\frac{C_{31}}{C_{300}} = \frac{\omega(x_2 - x_1)}{\omega(x_2 - x_1) + x_1 + \omega \delta_1} \cdot \frac{1}{\varepsilon_3}, \quad (1.31)$$

где:  $l_k = \omega \delta_1 + L_t$ ;  $\delta_1 = \delta \frac{\Pi_2}{\Pi_1}$ ;  $L_t = L \frac{\Pi_2}{\Pi_1}$ ;  $C_{300}$  – растворимость продукта коррозии,  $\text{г/см}^3$ ;  $\varepsilon_3$  – параметр, определяющий отношение скоростей переноса между растворенными продуктами химической реакции и агрессивными веществами:

$$\varepsilon_3 = \frac{C_{300} D_3}{D_1 C_{100}} \cdot \frac{\mu}{1 + \mu}. \quad (1.32)$$

В начале процесса  $\omega = 1$ ,  $x_2 = 0$ ,  $x_1 = 0$  и  $C_{31} = 0$ , а максимальное значение концентрации образуется при  $x_2 = \infty$ :

$$C_{3\text{max}} = \frac{C_{300}}{\varepsilon_3} = C_{200} \frac{D_2}{D_3} \cdot \frac{1 + \mu}{\mu}. \quad (1.33)$$

Фактически  $x_2$  до значения  $x_2 = \infty$  доходить не может, а концентрация  $C_{31}$  растет по мере того, что с ростом  $x_2$  все меньше и меньше вещества отводится в бетон. Из выражения (1.31) с учетом (1.33) получается:

$$C_{31} = C_{3\text{max}} \frac{x_2}{x_2 + \delta_1} (1 - \varepsilon). \quad (1.34)$$

Когда концентрация  $C_{31}$  достигает значения так называемой метастабильной растворимости продукта коррозии, образуется пересыщение и происходит интенсивное выделение зародышей осадка.

Таким образом, если  $C_{3\max} < C_{3T}$ , то осадок из продуктов коррозии не выделяется, и критерием процесса служит значение внешней концентрации  $C_{200}$ , которая должна быть больше некоторого значения  $C_{2T}$ . Условие образования осадка имеет вид:

$$C_{200} > C_{2T} = C_{3T} \frac{D_3}{D_2} \cdot \frac{\mu}{1 + \mu}, \quad (1.35)$$

где:  $C_{3T}$  – метастабильная растворимость продуктов коррозии, достижение которой приводит к их интенсивному выделению в твердом виде.

Принимая с некоторой условностью, что при  $C_{200} < C_{2T}$  осадки не образуются, а при  $C_{200} \geq C_{2T}$  интенсивность образования осадков определяется только диффузионным подводом вещества в бетон. Но даже при этом концентрация  $C_{3T}$  достигается не сразу, а через некоторое время  $t_T$ , необходимо для того, чтобы расстояние  $x_2$  достигало значения  $x_{2T}$ . При условии  $C_{31} = C_{3T}$  из выражения (1.34) получается:

$$x_2 = x_{2T} = \frac{\delta_1 C_{3T}}{(C_{3\max} - C_{3T})} = \frac{\delta_1 \varepsilon_4}{1 - \varepsilon_4}. \quad (1.36)$$

Что дает искомое время:

$$t_T = \frac{x_{2T}^2}{2D_3^*} = \frac{\delta_1^2 \varepsilon_4}{2D_3^*}. \quad (1.37)$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_3 \alpha t, \quad (1.38)$$

где:  $\alpha$  – степень пресыщения раствора.

Возникающие за время  $dt$  отложения условно равномерно распределяются в поровой структуре бетона, снижая пористость. Наполнение порового пространства ( $I = \omega$ ) достигает критического значения ( $I = \omega_k$ ), когда глубина поражения  $L$  достигает значения  $L_k$ .

Таким образом, процесс коррозии бетона, протекающий с образованием в поровой структуре осадка продуктов коррозии, протекает в три этапа, которые описываются одним дифференциальным уравнением:

$$\Pi_2 D_2 \frac{C_{100}}{m} dt = \frac{L + \omega \delta_1 + l_1}{1 + \omega \varepsilon_3} dL, \quad (1.39)$$

На первом этапе большое количество вещества переходит диффузионно вглубь бетона, поэтому  $x_2 < x_{2T}$ ,  $C_{31} < C_{3T}$  и, несмотря на то, что  $C_{200} > C_{2T}$ , осадка не образуется. Интегрированием выражения (1.39) при  $I = \omega$ ,  $L = 0$  при  $t = 0$  получается решение (1.21). Этот этап заканчивается, когда концентрация  $C_{31}$  достигает значения  $C_{3T}$ , т.е. в момент  $t_T$ . Глубина коррозии тогда вычисляется:

$$L_T = \sqrt{Kt_T + l_K^2} - l_K \sim \frac{t_T K_2}{2l_K} = \frac{K_2 l_K \varepsilon_3}{4D_3^*} \quad (1.40)$$

Константа скорости  $K_2$  вычисляется по выражению:

$$K_2 = \frac{2\Pi_2}{\mu t} \sum DC = 2D_1 \varepsilon_1 (1 + \varepsilon_2). \quad (1.41)$$

С этого момента начинается второй этап, на котором образуется осадок нерастворимых продуктов коррозии, кольматирующий поровое пространство цементного камня бетона. Теперь  $x_2 \geq x_{2T}$ , значит концентрация  $C_{31}$  достигла метастабильной растворимости, т.е.  $C_{31} = C_{3T}$ , следовательно пористость уменьшается и  $I > \omega > \omega_K$ . Из выражения (1.39) после интегрирования с учетом, что  $t = t_T$  соответствует  $L = L_T$ , и приняв  $\omega = \bar{\omega}$ , получается уравнение:

$$L = \sqrt{K_2 \varepsilon_7 (t - t_T) + (L_T + l_{K1})^2} - l_{K1}, \quad (1.42)$$

где:  $l_{K1} = l_K \bar{\omega}$ ;  $\bar{\omega} = 0,5(1 + \omega_K)$ ;  $\varepsilon_7 = \frac{1 + \bar{\omega} \varepsilon_1}{1 + \varepsilon_2}$ .

Заканчивается этот этап, когда наполнение пор достигает критического значения  $\omega = \omega_K$ . В этих условия рассчитывается глубина поражения  $L_K$ :

$$L_K = L_T \varepsilon_5, \quad (1.43)$$

$$\varepsilon_5 = \left( \frac{1 - \varepsilon_4 \omega_K}{1 - \varepsilon_4} \right)^{1/\varepsilon_4 \omega_0}, \quad (1.44)$$

$$\omega_0 = \frac{\omega_1 \beta}{\frac{\Pi_1}{1 - \Pi_1} + \beta}, \quad (1.45)$$

$$\omega_1 = \frac{(1 + \mu) \gamma_1}{\gamma_3}, \quad (1.46)$$

где:  $\gamma_3$  – удельный вес осадка, г/см<sup>3</sup>.

Время окончания второго этапа определяется по выражению:

$$t_k \sim t_T \left[ 1 + \frac{\varepsilon_5 - 1}{\varepsilon_7} \bar{\omega} \left( 1 + \frac{K_2 \bar{\omega} t_T}{4l^2} (\varepsilon_5 + 1) \right) \right] \sim t_T \left( 1 + \frac{\varepsilon_5 - 1}{\varepsilon_7} \bar{\omega} \right). \quad (1.47)$$

С этого момента начинается третий этап коррозии. Если критическое кристаллизационное давление не возникает, тогда состояние  $\omega = \omega_k$  приводит к замедлению процесса коррозии. Если происходит разрушение структуры цементного камня, то скорость процесса определяется интегрированием выражения (1.39) при граничных условиях  $t = t_T$ ,  $L = L_T$ , получается уравнение:

$$L = \sqrt{K_3 \varepsilon_8 (t - t_k) + (L_k + l_{k2})^2} - l_{k2}, \quad (1.48)$$

из которого с некоторым приближением получается:

$$L = \sqrt{K_3 \varepsilon_8 (t - t_k)} + L_k, \quad (1.49)$$

где:  $l_{k2} = l_k \omega_k$ ;  $\varepsilon_8 = \frac{1 + \varepsilon_4 \omega_k}{1 + \varepsilon_4}$ ;  $K_3 = A \varepsilon_1 (1 + \varepsilon_3) D_1$ ;  $A$  – коэффициент: до разрушения структуры цементного камня  $A = 2$  до разрушения структуры цементного камня, после разрушения  $A > 2$  и определяется из эксперимента.

Концентрация агрессивных ионов на расстояние  $h$  от внешней поверхности бетона в местах расположения стальной арматуры определяется по уравнению:

$$C_{3h} = C_{200} \frac{D_2}{D_3} \cdot \frac{1 + \mu}{\mu} \left( 1 - \frac{h}{\sqrt{2D_3^* t}} \right). \quad (1.50)$$

Если задано значение  $C_{3h}$ , то из формулы (1.50) можно выразить глубину  $h$ , на которой в бетоне произошло накопление агрессивных частиц, или время  $t$ , необходимое для достижения этой концентрации веществ в поровой жидкости.

Так как после начала процесса коррозии стальной арматуры ее развитие в виде питтинга практически не поддается контролю и протекает быстро, то целесообразно устанавливать долговечность железобетонной конструкции по сроку сохранности арматуры [7]:

$$t^{(p)} = \frac{h^2}{2D_3^* t} \cdot \frac{1}{\left( 1 - \frac{C_{3k}}{C_{200}} \cdot \frac{D_3}{D_2} \cdot \frac{\mu}{1 + \mu} \right)^2}. \quad (1.51)$$

Если задана нормативная долговечность конструкции  $t^{(H)}$ , то из выражения (1.51) можно найти толщину бетонного покрытия:

$$h = \sqrt{2D_3^* t^{(H)}} \left( 1 - \frac{C_{3к}}{C_{200}} \cdot \frac{D_3}{D_2} \cdot \frac{\mu}{1 + \mu} \right). \quad (1.52)$$

#### **1.4. МЕРЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИОННОЙ ДЕСТРУКЦИЕЙ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА**

С целью предотвращения развития коррозии стальной арматуры разработано множество эффективных методов, в их числе: внесение изменений в поровую среду бетона; изменение состава окружающей среды; восстановление и ремонт бетонного покрытия; защита поверхностей бетона и арматуры непроницаемыми покрытиями; катодная защита арматуры; частичная или полная замена стальной арматуры на устойчивые к коррозии стекловолоконные стержни или прутки из базальтового волокна; применение альтернативных методов армирования, например, фиброармирования.

Сейчас ведутся разработки новых методов и технологий для проведения ремонтно-восстановительных работ поврежденных слоев бетона. Зачастую, это, как правило, дорогостоящий подход к корректирующему техническому обслуживанию после того, как уже произошло серьезное повреждение. Ввиду огромных масштабов проблемы и все более ограниченных бюджетов на проведение ремонтно-восстановительных работ за последние два десятилетия на первый план вышли различные альтернативные подходы. Некоторые из них все еще находятся на стадии становления с ограниченным послужным списком. Учитывая, что проблемы с коррозией арматуры обычно проявляются только спустя несколько десятилетий после введения железобетонного изделия в эксплуатацию, на внедрение новых методик и технологий в практическое применение требуется значительное количество времени.

Меры для борьбы с деструкцией новых и эксплуатирующихся железобетонных изделий и сооружений сильно различаются. Доступные для решения наиболее сложных и актуальных проблем разрушения железобетона методики и технологии достаточно ограничены. При неэффективности процессов обучения проектировщиков и строителей и передачи им технологий для



возведения новых сооружений даже у наиболее эффективных из доступных методик будет ограничена применимость [175].

Заключение контрактов на строительство и изготовление строительных материалов и изделий проводится на основании наименьших первоначальных капитальных затрат, поэтому необходимо проводить расчет стоимости жизненного цикла изделий и сооружений с учетом применения эффективных методов борьбы с коррозией железобетона.

**Альтернативные методы противогололедной обработки.** Поскольку противогололедные средства на основе хлоридов являются основным фактором коррозии арматуры, одним из очевидных соображений является возможное использование альтернативных противогололедных химикатов, не проявляющих агрессивного воздействия. Такие компоненты уже доступны и находят применение в частных ситуациях, таких как антиобледенительная обработка отдельных мостов и взлетно-посадочных полос в аэропортах и на аэродромах.

Для применения альтернативных противогололедных веществ нужно учитывать не только параметры механизма их действия, но и их возможную агрессивность по отношению к стали, бетону и другим строительным материалам [380, 381].

Широко исследовалось потенциальное применение ацетата кальция и магния (СМА, Calcium magnesium acetate). Количество добавки СМА, как правило, выше, чем для обычной соли. Обработка дорожных покрытий солью СМА эффективна при температурах воздуха до  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , но при более низких значениях температуры антигололедный эффект от применения этой соли не высок. К недостаткам препарата относится также стоимость, которая в 10 раз превышает стоимость традиционно применяемых антигололедных солей. Затраты на обработку дорог солью СМА могут быть выше на 45 % по сравнению с обработкой обычными пеществами, так как этого химиката требуется в 1,5 раза больше [380]. Однако, несмотря на стоимость, использование СМА имеет ряд положительных сторон, к которым относятся экологическая безопасность, возможность использования в процессе производства альтернативного сырья,

доступность технологии массового выпуска продукции, меньшая коррозионная активность по отношению к металлам и сплавам.

В 1965 году появились первые исследования противогололедных свойств формиатных соединений для применения на дорогах. При испытаниях на дорожных покрытиях Канады было установлено, что формиат натрия медленно реагирует со льдом и снегом. В ходе этих исследований было обнаружено, что коммерческие сорта формиата натрия загрязнены хлоридами [380]. Высказывались опасения, связанные с коррозией автомобилей и увеличением затрат, и имеется мало информации о потенциальном негативном экологическом эффекте.

Для обработки покрытий взлетно-посадочных полос на аэродромах и аэропортах находит широкое применение мочевины, поскольку она не оказывает коррозионного воздействия на используемые в авиационном строении материалы [382-384]. Но для использования на автомагистралях мочевины не рассматривается в качестве альтернативы традиционным противогололедным препаратам по нескольким причинам: большой расход и высокая стоимость реагента, мочевины медленнее вступает в реакцию со льдом и снегом, эффективное действие достигается при температурах до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , имеет негативное экологическое действие [380].

В контексте альтернативных противогололедных методов часто упоминается состав асфальтовой смеси, в котором капсулы, содержащие хлорид и альгинат кальция, встраиваются в асфальтовое покрытие [385-388]. При постепенном износе асфальтового покрытия капсулы обнажаются и вскрываются, высвобождая противогололедный химикат. Эта методология была специально разработана для открытых настилов мостов, которые замерзают быстрее, чем прилегающие дорожные покрытия.

Абразивы широко используются в Европе и Северной Америке для повышения устойчивости к скольжению, и рассматривалось их использование исключительно в качестве средства устранения противогололедных солей. Основная проблема заключается в том, что одни только абразивы не помогают

снегоуборочным машинам удалять лед, прилипший к тротуарам. К негативным последствиям их применения также относятся скапливание в резервуарах для сбора вывезенного с дорог снежного покрова и засорение отверстий ливневых канализаций. Абразивы используются в смеси с противогололедными препаратами, поскольку из-за содержания влаги сами по себе частицы абразивных материалов смерзаются, из-за чего усложняется их использованием и снижается качество обработки заснеженной поверхности.

Для предотвращения обледенения дорожных покрытий применяются встраиваемые в асфальт электронагревательные элементы. Доступность этой технологии обуславливается подведением электричества от уличного освещения [389-394]. Другие инновационные экспериментальные подходы, которые были исследованы, включают бесконтактное удаление льда с помощью акустической или микроволновой энергии [395-398].

Альтернативные методы противогололедной обработки в значительной степени применимы к новым конструкциям; возможно, они также могут принести пользу находящимся в длительной эксплуатации конструкциям при условии, что не произошло серьезных повреждений от коррозии или попадания хлорид-ионов.

**Катодная защита.** Катодная защита является одним из немногих методов, которые могут быть применены для борьбы с коррозией находящихся в длительной эксплуатации конструкций. Катодная защита обычной арматуры хорошо зарекомендовала себя, ее применение насчитывает более 20 лет. Вопрос о применимости катодной защиты к предварительно напряженному бетону (системы с предварительным натяжением и с постнатяжением) является гораздо более спорным, причем основной проблемой является водородное охрупчивание высокопрочной предварительно напряженной стали. Катодная защита для предварительно напряженного бетона не продвинулась дальше первоначальных лабораторных испытаний [399, 400].

По сути, концепция катодной защиты включает поляризацию арматуры до катодного потенциала, при котором анодное растворение арматуры сводится к минимуму. Источник постоянного тока (выпрямитель) обычно используется для

установки арматуры в качестве катода электрохимического элемента, а для завершения электрической цепи требуется отдельный анод. Для управления выходом выпрямителя доступны три основных метода:

1. В режиме постоянного тока выпрямитель поддерживает постоянный ток на выходе. Выходное напряжение будет меняться в зависимости от изменения сопротивления цепи. Потенциал арматурной стали может быть измерен с помощью эталонной ячейки в зависимости от приложенного тока, чтобы гарантировать соблюдение определенных критериев защиты.

2. В режиме постоянного напряжения выпрямитель поддерживает постоянное выходное напряжение. Приложенный ток будет изменяться с изменением сопротивления цепи. Низкое сопротивление бетона, часто связанное с повышенным риском коррозионного повреждения, приведет к увеличению выходного тока. Следует отметить, что в этом режиме потенциал арматуры не обязательно является постоянным. Его снова можно отслеживать с помощью эталонной ячейки.

3. В режиме постоянного потенциала арматуры выходной ток непрерывно регулируется для обеспечения постоянного (предварительно выбранного) потенциала арматуры. С помощью электродов сравнения проводится непрерывное измерение потенциала арматуры, который направляется обратно в выпрямитель. Эффективность этого режима зависит от недопущения перепада напряжения в процессе измерения потенциала арматуры, от стабильности работы электродов сравнения и от точности проводимых измерений.

Для обеспечения эффективной катодной защиты стальной арматуры в бетоне важно правильно подобрать величину подаваемого в систему тока. Из-за слишком маленьких значений тока защита арматуры будет недостаточной, а слишком высокие значения тока могут привести к разрушению бетонного покрытия или водородному охрупчиванию стали [1, 106, 401, 402]. Кроме того, желательно обеспечить равномерное распределение тока.

Требования к току катодной защиты часто выражаются с учетом потенциала арматурной стали (или сдвига потенциала, когда система катодной защиты

активирована или деактивирована) относительно электрода сравнения. Электроды сравнения могут располагаться снаружи, в контакте с внешней поверхностью бетона, или быть встроены в бетон с арматурой. Важно, чтобы показания потенциала не содержали так называемых ошибок перепада  $IR$ . Плотность тока, необходимая для соответствия обычно используемым критериям защиты, составляет около 10 мА на 1 м<sup>2</sup> поверхности стальной арматуры [403-405].

Достаточный срок службы анода, очевидно, также является важным фактором, связанным с величиной и равномерностью протекания тока. Для катодной защиты арматурной стали разработано множество анодных систем, каждая из которых имеет определенные преимущества и ограничения. Непрерывные аноды формируются с помощью электропроводных поверхностных покрытий и токопроводящих битумных накладок, которые, однако, подходят для использования только на горизонтальных поверхностях. Такие системы в целом обеспечивают достаточное для защиты распределение тока на поверхности [406, 407].

Дискретные аноды устанавливаются в двух конфигурациях: с цементирующими накладками и без них. Аноды без накладок на горизонтальных участках поверхности заделываются в бетон. В такой системе часто сталкиваются с неравномерным распределением тока. Системы для катодной защиты арматуры в бетонных сооружениях, включающие цементирующие накладки, состоят из покрытой драгоценными металлами титановой сетки в качестве анода [408, 409]. Благодаря такой конструкции ток распределяется равномерно, и системы могут быть установлены как на горизонтальных, так и на вертикальных бетонных поверхностях.

Несмотря на простоту установки катодной защиты на железобетонные изделия и сооружения, при ее реализации следует учитывать надежность электрических соединений, надежность работы электродов сравнения, срок службы шкафов управления, соблюдение графиков техобслуживания оборудования, возможность возникновения коротких замыканий между стальной арматурой и анодами.

**Электрохимическое извлечение хлоридов.** Этот метод применяется к бетонам, в которых при эксплуатации происходит накопление хлорид-ионов [410-413]. Для электрохимического извлечения хлорид-ионов применяется такое же, как для катодной, защиты оборудование.

В этом методе на поверхность бетона устанавливается анод и щелочной электролит, затем между анодом и арматурой, являющейся катодом, подается постоянный ток (рис. 1.16). Хлорид-ионы перемещаются от «минуса» к «плюсу», то есть от арматуры к аноду, под действием электрического поля. В результате этого происходит удаление хлорид-ионов из порового раствора бетона.

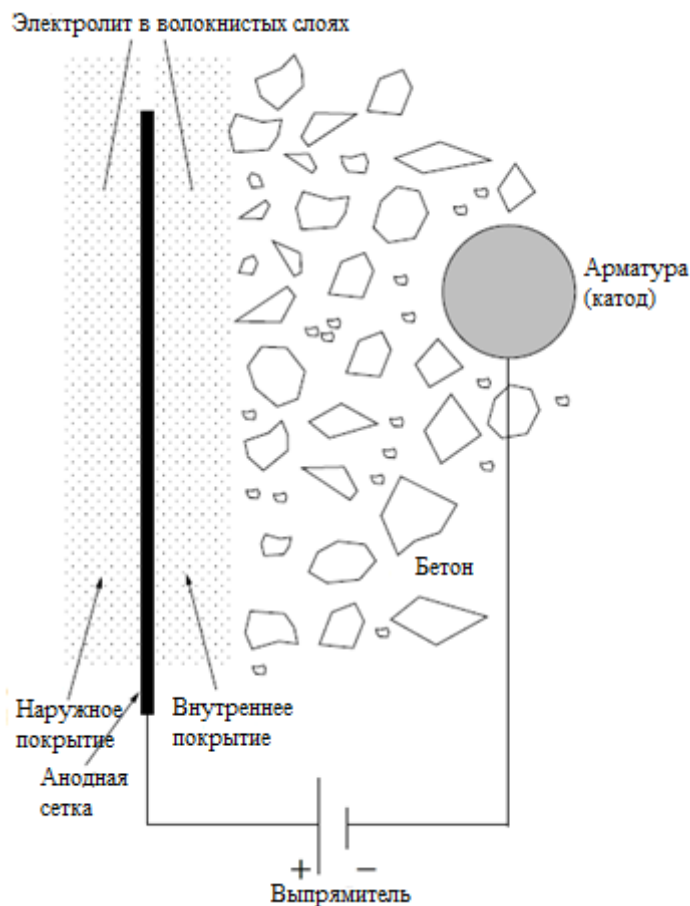


Рис. 1.16. Принцип электрохимического извлечения хлорид-ионов из бетона и повторного ощелачивания

Удаление хлоридов применимо к таким железобетонным изделиям и сооружениям, в которых присутствует только лишь незначительное повреждение бетонной поверхности, и стальная арматура не является предварительно напряженной [414, 415]. В этой технологии обработки бетона накладываемые

величины плотности тока намного выше применяемых при катодной защите стальной арматуры. Вследствие этого данный метод не подходит для улучшения состояния предварительно напряженного железобетона. При использовании этой техники достаточно высока вероятность выделения на поверхности стальной арматуры водорода и, как следствие этого, возникновения водородного охрупчивания. Перед применением метода электрохимического удаления хлоридов из бетона нужно убедиться, что стальная арматура является электрически непрерывной, а бетонное покрытие имеет низкое сопротивление. Вследствие длительности процесса удаления хлоридов, достигающего нескольких дней, наибольшее применение эта технология редко находит применение при обработке настилов мостов, поскольку отсутствует возможность перекрыть движение на долгое время, но используется на покрытиях автомобильных дорог.

При электрохимическом удалении хлорид-ионов из бетона выводится не все их количество. Скорее всего, определенный процент удаляется, а остаток хлорид-ионов перераспределяется в сторону от арматурных стержней [416, 417]. Важно отметить, что в результате катодной реакции на поверхности арматуры образуются ионы  $\text{OH}^-$ , которые играют важную роль в обесвреживании агрессивного действия хлоридов [418].

При проведении обработки поверхности бетона нужно жестко контролировать плотность накладываемого тока. При установлении слишком высоких значениях тока может размягчиться цементный камень вокруг стальной арматуры, растрескаться бетонное покрытие, из-за чего снизится прочность сцепления стальной арматуры с бетоном. В случае бетона, содержащего реакционноспособные к щелочам заполнители, удалять хлориды электрохимическим методом не следует, так как активируются расширяющие реакции, вызывающие образование трещин и сколов [419].

Метод удаления ионов хлора электрохимически применяется к эксплуатирующимся в хлоридсодержащих средах железобетонным конструкциям в течение нескольких лет и показывает эффективность для борьбы с хлоридной коррозией [420, 421]. Ограничения применения этого метода обусловлены

перечисленными недостатками и не простой, требующей тщательной подготовки специалистов технологией.

**Повторное ощелачивание бетона.** Применяется для восстановления потерянной в результате карбонизации бетона щелочности цементного камня вокруг стержней стальной арматуры. Принцип технологии и используемое оборудование аналогичны используемому для удаления хлоридов электрохимическим методом (рис. 1.16). При повторном ощелачивании бетона накладываемая плотность тока выше, чем при катодной защите стальной арматуры. Восстановление щелочности бетона у поверхности арматуры происходит за несколько дней [422-425].

В методе повторного ощелачивания применяется раствор карбоната натрия в качестве электролита на внешней поверхности бетона. Щелочной раствор в бетоне может образовываться согласно различным механизмам, например, вследствие миграции под действием электрического поля от поверхности стальной арматуры выделяющихся на ней ионов  $\text{OH}^-$ . Из-за изменений концентраций переносимых веществ в бетоне могут протекать простые диффузионные процессы. Кроме того, «объемное» течение внешнего раствора в бетон может происходить либо путем прямого поступления, либо путем электроосмоса. В течение одного дня процессы абсорбции проявляются на несколько сантиметров в глубину сухого бетонного покрытия [426-428].

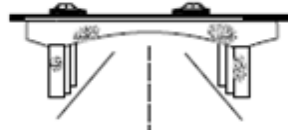
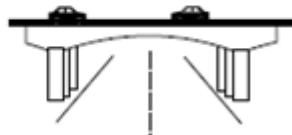
При повторном ощелачивании бетона могут возникнуть такие же проблемы, как и при электрохимическом удалении хлоридов: вероятность снижения прочности сцепления арматура с бетоном, реакция заполнителя с щелочами, водородное охрупчивание стали, различные микроструктурные изменения в цементном камне.

**Методы восстановления повреждений бетона.** Ремонт и восстановление бетонного покрытия необходимы для поддержания работоспособного состояния сооружений. Методы и способы проведения ремонтно-восстановительных работ постоянно совершенствуются и обновляются с учетом видов и масштабов коррозионных разрушений бетона. При реализации технологии ремонта бетона



необходимо принимать во внимание фундаментальные различия в требованиях к антикоррозионной защите новых и восстановленных изделий. На рис. 1.17 показаны основные различия в реализации защитных мер на новых и отремонтированных железобетонных сооружениях.

### Новые структуры      Отремонтированные структуры



Срок службы включает фазы начала и распространения коррозии

Арматура подвергается относительно однородной внутренней бетонной среде (по крайней мере, на начальном этапе)  
Требования к долговечности связаны с расчетным сроком службы

Бетон с низкой проницаемостью обычно обеспечивает превосходную защиту

Агрессивные вещества обычно проникают снаружи внутрь к арматуре

Хорошее и относительно равномерное сцепление между арматурой и бетоном

Покрытия для защиты арматуры могут наноситься за пределами строительной площадки при осуществлении контроля

Срок службы в основном зависит от фазы распространения; коррозия, как правило, более выражена

Внутренняя среда, воздействующая на арматуру, очень неоднородна; могут быть образованы коррозионные макроэлементы

Требования к долговечности связаны с минимизацией дальнейшей коррозии

Бетон с низкой проницаемостью в одной области может привести к проблемам в другой области

Перенос воздействий извне через защитное покрытие, а также со старого на новый бетон

Сцепление между бетоном и стальной арматурой зачастую ослаблено и может изменяться

Арматуру невозможно полностью извлечь из сооружения и вынести со строительной площадки, что затрудняет обработку ее поверхности и последующее нанесение защитного покрытия

Рис. 1.17. Различия между осуществлением антикоррозионных мероприятий на новых и отремонтированных сооружениях

В основе методов ремонта бетона лежат два основных подхода. Первый подход заключается в использовании при осуществлении ремонтно-восстановительных работ только бетона или других цементирующих материалов. Такие методы заключаются в удалении рыхлых или расколотых слоев бетонного покрытия с периодическим удалением в дальнейшем бетона вокруг ржавых участков поверхности арматуры. Перед нанесением новых слоев бетона необходимо очистить и загрунтовать арматуру и бетонную поверхность. В результате ремонта вокруг стальной арматуры образуются следующие зоны: 1) прокорродировавший слой бетона, в котором могут быть трещины, сколы и компоненты агрессивной среды; 2) свежий бетон; 3) граничный слой, связывающий 1 и 2 зоны, в который также могут проникать коррозионно активные частицы.

Для обеспечения качественного ремонта поврежденный слой бетона следует удалять не только до поверхности ржавой стальной арматуры, но и под ней. Несоблюдение этого требования может легко привести к возникновению опасного элемента гальванической коррозии в зоне ремонта, как показано на рис. 1.18. Элемент гальванической коррозии, связанный с новым и поврежденным бетоном, может возникнуть, даже несмотря на предосторожности, как показано на рис. 1.19. Во время проведения ремонтно-восстановительных работ следует очень тщательно удалять слой бетона, содержащий хлорид-ионы, чтобы коррозионные процессы на поверхности стальной арматуры не продолжились. В качестве обязательных задач при осуществлении ремонта железобетона могут быть внесены установка катодной защиты арматуры или электрохимическое удаление хлорид-ионов. На рис. 1.18 и рис. 1.19 проиллюстрированы механизмы электрохимического взаимодействия в восстановленном железобетоне.

Второй тип технологий ремонта включает дополнительные методики антикоррозионной защиты, совместимые с заменой поврежденных слоев бетона:

- нанесение на поверхность стальной арматуры в зоне ремонта бетонного покрытия цинковой эпоксидной грунтовки [429-434];

- нанесение на поверхность стальной арматуры цементирующих покрытий, содержащих в качестве модификаторов ингибиторы коррозии и полимеры [35, 435-437];
- нанесение на поверхность стальной арматуры барьерного покрытия на цементной основе с ингибирующей коррозию стали добавкой [438, 439];
- введение в бетон мигрирующих ингибиторов коррозии стали [440-445].

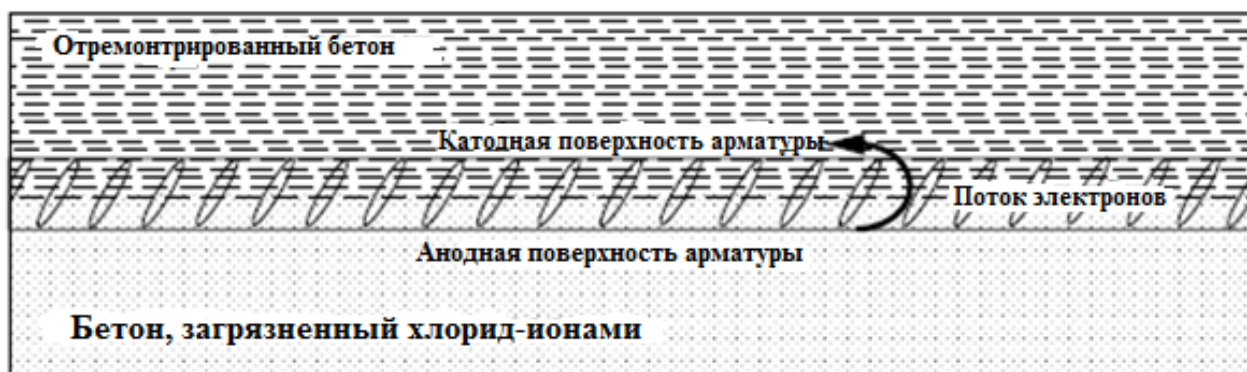


Рис. 1.18. Гальванический коррозионный элемент при ремонте бетона

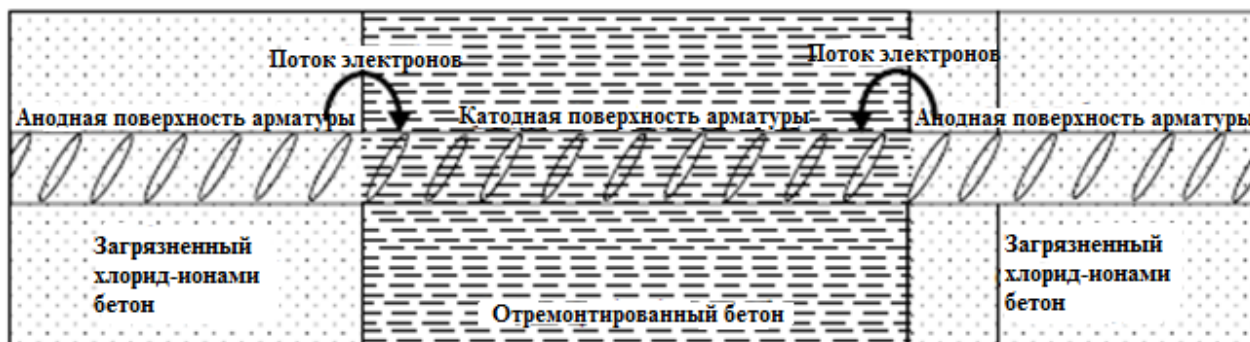


Рис. 1.19. Схема образования гальванического коррозионного элемента при ремонте бетона

Выбор подходящей стратегии ремонта бетонного покрытия чаще всего осуществляется при недостаточно надежной информации об изделии и в отсутствие стандартизированных руководств и методик для проведения краткосрочных испытаний эффективности выбранной антикоррозионной защиты.

**Арматурная сталь с эпоксидным покрытием.** Поверхность стальной арматуры изолируется эпоксидным покрытием, являющимся инертным к агрессивной среде физическим барьером.

Впервые эпоксидные покрытия были применены для защиты стальной арматуры в бетоне более тридцати лет назад, с тех пор этот вид защитных покрытий зарекомендовал себя как надежный способ предотвращения коррозии арматуры [446, 447]. Однако, эксплуатационные характеристики разных типов эпоксидных покрытий будут отличаться. Для обеспечения оптимальной антикоррозионной защиты при нанесении эпоксидного покрытия следует тщательно очищать и подготавливать стальную поверхность, контролировать толщину и непрерывность получаемого покрытия, учитывать адгезию покрытия к арматуре.

Эпоксидные покрытия удовлетворительно зарекомендовали себя во многих областях применения, в частности для обеспечения сохранности настилов мостов, однако в основаниях мостов эти покрытия не показывают ожидаемого результата защиты стальной арматуры [448].

**Арматура из нержавеющей стали.** Использование арматуры из нержавеющей стали пока не получило широкого распространения в строительной отрасли, несмотря на превосходную коррозионную стойкость нержавеющей сталей по сравнению с углеродистой сталью [449-453]. У нержавеющей стали есть ряд преимуществ, обуславливающих использование ее для изготовления арматуры:

- этот материал является коррозионностойким, но не абсолютно устойчивым к коррозионному воздействию;
- не используются покрытия, которые могли бы сколоться, треснуть или испортиться;
- способность выдерживать транспортировку, погрузочно-разгрузочные работы и изгиб;
- нет никаких «открытых» концов, которые нужно было бы прикрыть или покрыть;
- обычные марки арматуры обладают хорошей пластичностью, прочностью и свариваемостью;

- арматура из нержавеющей стали может быть магнитной или немагнитной, в зависимости от марки.

Для арматуры доступен широкий ассортимент нержавеющей сталей; окончательный выбор зависит от требований к механической нагрузке конструкции, ожидаемой коррозионной стойкости и соображений стоимости. Что касается арматуры, то наибольшее внимание уделяется аустенитным и дуплексным (аустенитно-ферритным) сортам.

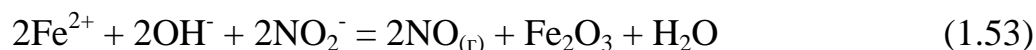
Несмотря на более высокую стоимость арматуры из высоколегированной стали, ее использование в строительных изделиях и сооружениях не приведет к заметному удорожанию конечного объекта. Повышение срока службы таких изделий обусловлено отсутствием коррозии арматуры и повреждения бетона из-за внутренних напряжений. На таких сооружениях реже будет появляться необходимость в проведении ремонтно-восстановительных работ, а стоимость технического обслуживания и ремонта будет ниже, чем у изделий из обычного железобетона. Таким образом, снижены будут и затраты на весь жизненный цикл сооружения с арматурой из нержавеющей стали. Положительный экономический эффект от применения при строительстве моста аустенитной нержавеющей стали вместо углеродистой стал очевиден на разных участках сооружения в период эксплуатации от 18 до 23 лет, в течение которого обычно возникают затраты на капитальный ремонт традиционно усиленной конструкции [454-456].

**Оцинкованная арматура.** Аргументы в пользу защиты арматуры от коррозии путем цинкования основаны на трех принципах. Во-первых, считается, что оцинкованная арматура дольше остается пассивной внутри бетона даже при значительном снижении рН порового раствора [457]. Во-вторых, сталь будет защищаться катодно цинковым покрытием, которое является анодом. В отличие от полимерных или эпоксидных покрытий, цинковое не инертно и будет растворяться вместо стали. В-третьих, вследствие того, что образуемые при коррозии цинка вещества имеют объем меньше, чем образуемые при коррозии железа, расширяющие напряжения в бетоне будут незначительными, значит, бетонное покрытие не будет растрескиваться [458].

Несмотря на вышеуказанные соображения, характеристики оцинкованной арматурной стали получили несколько неоднозначные отзывы [459-461].

**Ингибиторы коррозии.** Ингибирующие коррозию добавки, по сути, предназначены для улучшения эксплуатационных характеристик высококачественного железобетона. Стоит отметить, что посредством введения ингибиторов коррозии низкокачественный бетон не превращается в высококачественный [31, 435, 462-464].

Для снижения скорости развития коррозионных повреждений стальной арматуры в бетоне, подвергающемся воздействию хлоридсодержащих сред, часто в бетонную смесь добавляют нитрит кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ , известный своими ингибирующими свойствами. В растворе у поверхности стальной арматуры происходит конкурирование между хлорид-ионами и нитрит-ионами за взаимодействие с выделяющимися на анодных участках стали ионами  $\text{Fe}^{2+}$  [31, 435, 463]. Суть механизма ингибирования состоит в том, что нитрит-ионы препятствуют образованию хлористого железа и способствуют образованию стабильных соединений, которые пассивируют поверхность арматуры [435, 465-469]. Протекают следующие реакции [466]:



или



Соотношение анионов  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{Cl}^-$  в поровой жидкости у поверхности арматуры является важным, так как оно определяет, какой вид анионов будет вступать в реакцию с ионами железа.

При использовании любой ингибирующей коррозию добавки необходимо учитывать, какое влияние она оказывает на время твердения бетона, его прочностные характеристики и обрабатываемость.

**Состав бетонного покрытия и цементной смеси.** Учитывая, что хлориды и другие агрессивные вещества проникают к стальной арматуре, одним из очевидных способов уменьшения коррозионных повреждений является увеличение толщины бетонного покрытия. Эмпирическое правило о том, что

двукратное увеличение толщины бетонного покрытия приводит к четырехкратному продлению срока службы, а трехкратное увеличение приводит к девятикратной выгоде и т.д., часто используется в промышленности [470-472]. Эта взаимосвязь основана на (чрезмерно) упрощенной модели, описываемой вторым законом диффузии Фика [55, 56, 89, 138, 143-156, 335].

Благотворное воздействие увеличенной толщины бетонного покрытия также заметно на изделиях с трещинами, но менее значительно при воздействии хлоридных растворов, включающих альтернативные циклы смачивания и сушки [55, 56, 84, 126, 473, 474].

Скорость диффузии хлорид-ионов в бетон заметно возрастает с увеличением пористости, которая, в свою очередь, увеличивается за счет более высокого водоцементного отношения и более низкого содержания цемента. В случае портландцемента проникновение хлоридов замедляется при увеличении в его составе количества трехкальциевого алюмината  $C_3A$  [127, 475-478]. Для уменьшения вероятности развития коррозионных процессов в бетоне из портландцемента следует соблюдать следующие условия [84]: В/Ц менее 0,45; содержание цемента более 400 кг/м<sup>3</sup>; доля трехкальциевого алюмината в цементе больше 11 масс. %.

В результате уплотнения и снижения пористости структуры бетона понижается его проницаемость и повышается коррозионная стойкость. Это можно обеспечить соблюдением надлежащего режима твердения бетона [13-15, 127, 479, 480].

Важным достижением в разработке бетонных смесей стало добавление так называемых дополнительных цементирующих материалов. К этим соединениям применимы две классификации:

- пуццолановые компоненты, вступающие во взаимодействие с гидроксидом кальция и другими продуктами гидратации цемента, к которым относятся микрокремнезем и зола-унос;
- гидравлические материалы, вступающие в прямые реакции гидратации, среди которых выделяется гранулированный доменный шлак.

При соблюдении условий твердения бетон с добавками этих веществ будет обладать улучшенными прочностными характеристиками и долговечностью [175, 481-494].

В настоящее время особо распространенными стали разработки нового поколения бетона, называемого высокоэффективным (high performance concrete, НРС) [495-504]. В состав бетонных смесей при изготовлении вводятся специальные добавки и новые цементирующие материалы, придающие материалу улучшенные технологические свойства, в частности удобоукладываемость, самоуплотнение, химическую стойкость.

Еще одним видом бетонов с улучшенными механическими и прочностными характеристиками и долговечностью являются высокопрочные бетоны. В таких бетонах высокая прочность при сжатии обеспечивается очень низким водоцементным соотношением и добавками суперпластификаторов [505-510]. Именно благодаря суперпластификаторам при низком содержании воды в бетонной смеси возможна ее обрабатываемость.

Высокопрочные и высокоэффективные бетоны являются малопроницаемыми и обладают высокой плотностью [15, 82, 511-514]. Благодаря этому, эффективно предотвращается проникновение агрессивных веществ через бетонное покрытие к поверхности стальной арматуры.

Замедлить кинетику ионных реакций коррозии можно посредством введения добавок, повышающих электрическое сопротивление бетона [515-517].

## **1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ**

За последние два-три десятилетия многие исследования были посвящены изучению коррозии арматуры под воздействием различных сред и факторов. Это одна из основных проблем долговечности железобетона, главным образом, когда арматура в бетоне подвергается воздействию хлоридов, либо внесенных из компонентов бетона, либо проникших из окружающей среды. С помощью математических моделей при прогнозировании степени повреждения и долговечности железобетона учитывается новая информация, касающаяся



фактического состояния материала. Эта информация недоступна в процессе проектирования изделий. Периодические проверки, регулярно проводимые в течение срока службы железобетона, являются основными источниками этой информации. Полученная дополнительная информация о состоянии материала на различных сроках эксплуатации может быть использована для проверки правильности работы железобетонных изделий и сооружений. Управление коррозией и мониторинг объектов инфраструктуры и гражданского строительства необходимы для обеспечения их срока службы.

Все вышеизложенное явилось предпосылками при создании **рабочей гипотезы** диссертационной работы, которая заключается в следующем: долговечность железобетонов в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред следует оценивать с применением методов математического моделирования процессов массопереноса, протекающих в цементном камне бетона, с учетом естественной и искусственной кольматации пор на основе экспериментально полученных представлений о физико-химическом взаимодействии компонентов цементного камня и металла на поверхности арматуры с хлорид-ионами, проникающими в бетон.

С учетом изложенного, основными **задачами** диссертационной работы являются:

1. Изучить процессы массопереноса, протекающие при коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности, определить параметры этих процессов (коэффициенты массопроводности и массоотдачи).

2. Установить влияние температурного фактора и водопроницаемости бетона на скорость массообменных процессов, протекающих при коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

3. Исследовать механизм поступления коррозионной среды через бетонное покрытие к поверхности арматуры, установить сроки достижения необходимого для инициирования коррозии стали содержания хлорид-ионов в поровой жидкости цементного камня.

4. Экспериментально изучить электрохимическую коррозию стальной арматуры в бетоне в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности.

5. С помощью математической модели коррозии второго вида цементного бетона спрогнозировать сроки службы железобетона в условиях хлоридной коррозии в жидких средах и провести апробацию экспериментальным исследованием степени повреждения железобетона.

6. Разработать рекомендации по объемной гидрофобизации цементного камня бетона для снижения скорости коррозионной деструкции и повышения долговечности при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

7. Предложить методику защиты поверхности стальной арматуры железобетона фосфатными покрытиями, осаждаемыми из модифицированных растворов фосфатирования холодным способом.

8. Изучить ингибирующее действие нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов на коррозию стальной арматуры в хлоридсодержащих жидкостях.

В соответствии с поставленными задачами исследования **в первой главе** диссертационной работы представлен литературный обзор научных трудов, посвященных теоретическим вопросам процессов коррозии бетона и системы «бетон – стальная арматура» в различных эксплуатационных условиях; изучению влияния агрессивных сред на технические характеристики и физико-механические свойства железобетона; установлению механизмов коррозии стальной арматуры в бетоне в средах различной степени агрессивности; разработке и описанию методов и технологий обеспечения и коррозионной стойкости и повышения долговечности железобетона; совершенствованию существующих в настоящее время моделей деструкции строительных материалов и развитию подходов к установлению срока службы железобетонных изделий и сооружений на любом этапе эксплуатации.

**Во второй главе** работы описаны используемые для исследований материалы и оборудование, указаны их характеристики, параметры и свойства. Приведен обзор применяемых в исследованиях высокоинформативных методов и взаимодополняющих методик испытаний коррозионной стойкости и свойств стальной арматуры и бетона.

**В третьей главе** излагаются результаты исследования массообменных процессов, протекающих в цементном бетоне под воздействием жидких хлоридсодержащих сред. Теоретически и экспериментально изучена кинетика массообменных процессов, протекающих при воздействии жидких сред на цементные бетоны, и влияние на интенсивность массопереноса в цементном камне температуры среды. Проанализированы результаты испытаний влияния жидких хлоридсодержащих сред на физико-механические характеристики цементных бетонов. Разработаны рекомендации по замедлению коррозионных процессов цементных бетонов в жидких средах посредством кольматации пор в результате объемной гидрофобизации стератом кальция. Установлены сроки безремонтной службы бетонных изделий, находящихся под воздействием хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности, с применением данных, полученных при проведении экспериментальных исследований процессов коррозионного массопереноса, и математической модели коррозии второго вида бетона.

**В четвертой главе** работы проведены теоретические и экспериментальные исследования диффузии хлорид-ионов внутрь цементного камня к стальной арматуре с учетом массообменного характера протекающих процессов. Экспериментально исследована кинетика коррозии в системе «хлоридсодержащая среда – бетон – стальная арматура» на границах раздела фаз. Для образцов цементного камня, подвергаемых воздействию различных хлоридсодержащих сред, с использованием результатов дериватографического анализа рассчитаны по толщине цементного камня концентрации хлорид-ионов для разных этапов коррозии. Распределение содержания хлоридов дало возможность определить сроки достижения предельной концентрации хлорид-ионов в поровой жидкости

цементного камня у поверхности стальной арматуры и время начала развития коррозии стали. Установлено влияние объемной гидрофобизации бетона и температуры агрессивной среды на сроки прекращения защиты арматуры бетонным покрытием. Проведено исследование массообменных процессов, протекающих при электрохимической коррозии стальной арматуры в условиях прямого воздействия на нее хлорид-ионов. Спрогнозирована скорость коррозии стальной арматуры в жидких хлоридсодержащих средах и срок безремонтной службы железобетонного изделия, эксплуатируемого в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред.

**В пятой главе** диссертации проводится разработка рекомендаций для повышения стойкости к коррозии армированного бетона в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред. Разработаны и научно-обоснованы составы растворов и режимы для получения на поверхности арматурной стали фосфатных покрытий при комнатной температуре. Для модифицированных фосфатных покрытий, осаждаемых из разработанных растворов фосфатирования, изучены защитные свойства и технические характеристики. Показано как осуществляется защита стальной арматуры внутри бетона при коррозии в хлоридсодержащих средах, посредством нанесения на ее поверхность фосфатных покрытий из растворов с модификаторами холодным способом. Разработаны рекомендации по ингибированию коррозии стальной арматуры в бетоне добавками различных нитратов. Представлены результаты изучения кинетики коррозии арматуры в присутствии ингибиторов.

**В разделе Заключение** изложены основные результаты диссертационного исследования с указанием их научной и практической значимостей.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Портландцемент.** Для изготовления образцов цементного камня в качестве вяжущего использован портландцемент с нормированным составом без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5 Н, выпускаемый ЗАО «Осколцемент» (Белгородская обл., г. Старый Оскол) по ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия». Выбор данной марки портландцемента обусловлен его распространенностью и востребованностью на внутреннем рынке России. Химический и минералогический составы портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н, установленные паспортом качества (Приложение 12), представлены на рис. 2.1 и рис. 2.2.

Строительно-технические свойства портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н определены методами из ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии», и приведены в таблице 2.1.

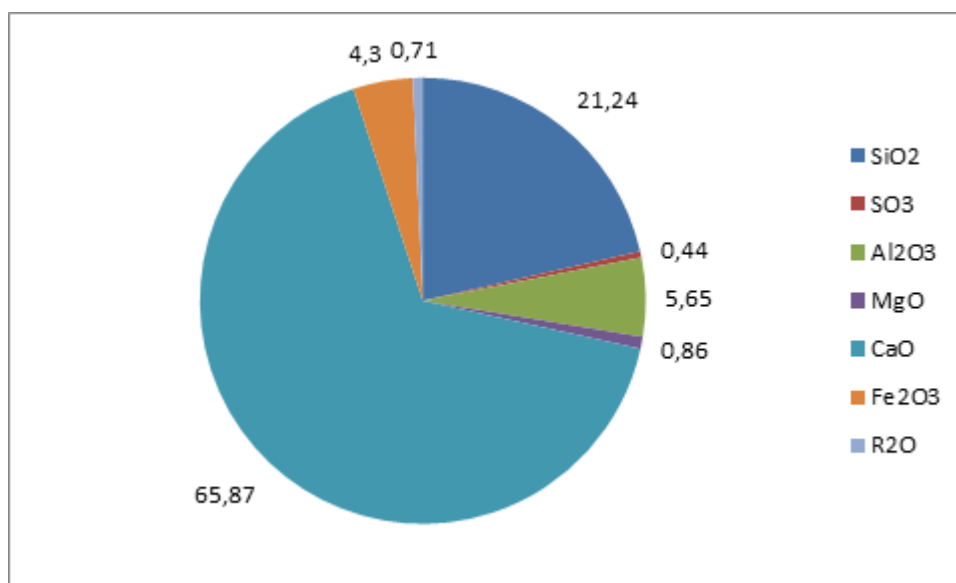


Рис. 2.1. Химический состав клинкера портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, %

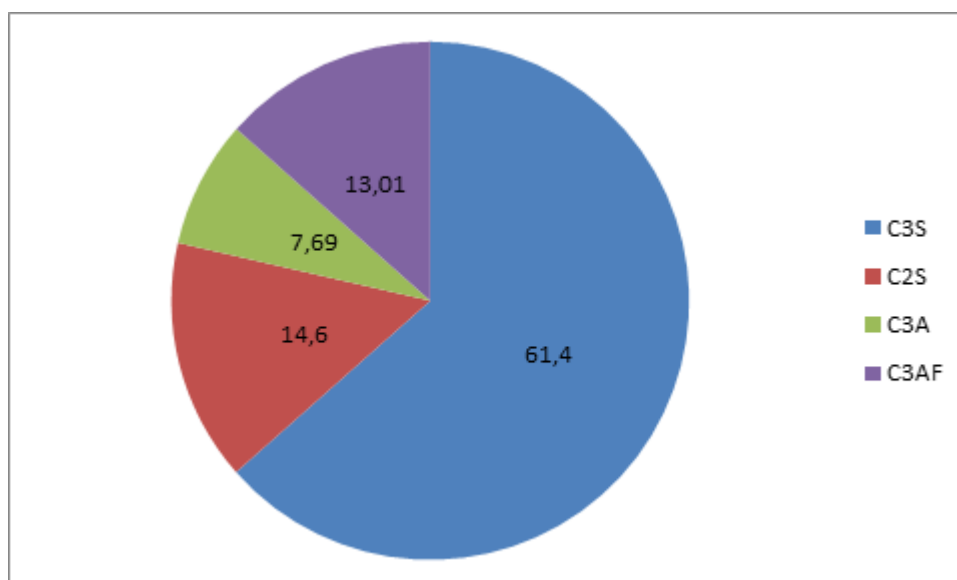


Рис. 2.2. Минералогический состав клинкера (расчетный) портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, %

Таблица 2.1

Технические характеристики портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н

Удельная поверхность по Блейну, м <sup>2</sup> /кг	Сроки схватывания, мин		Нормальная густота цементного теста, %	Пределы прочности, МПа		
	начало	конец		На изгиб	На сжатие	
				в возрасте 28 суток	в возрасте 28 суток	После тепловлажностной обработки
288	215	310	26,3	9,7	51,8	33,2

Образцы цементного камня изготавливались из растворов нормальной густоты с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Испытания проводились после 28-суточного твердения образцов при нормальных условиях. Размеры образцов и условия их твердения (температура 20±2 °С, относительная влажность воздуха 50-70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний».

**Стальная арматура.** Исследования проводились на прутках арматуры диаметром 10 мм из стали класса проката А500С, выпускаемой АО «МЗ Балаково» (Саратовская обл., с. Быков Отрог) по ГОСТ 34028-2016 «Прокат арматурный для железобетонных конструкций. Технические условия», паспорт качества представлен в Приложении 13. Химический состав стальной арматуры и ее механические свойства указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав стали арматурной термомеханической упрочненной, класс проката А500С, %, не более

С	Si	Mn	P	Fe	S	Cu	N
0,24	0,95	1,70	0,055	96,64	0,055	0,35	0,013

**Вода.** Вода, использованная для изготовления исследуемых образцов цементного камня, соответствует требованиями ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия». В используемой воде не содержится пленок от нефтепродуктов, жиров или масел. Водородный показатель воды  $pH = 5,5$ . Сведения о количестве содержащихся примесей в воде, используемой для приготовления исследуемых образцов цементного камня, приведены в таблице 2.3. В используемой воде не содержится примесей в количествах, которые нарушали бы сроки схватывания и твердения цементного камня, снижали бы его морозостойкость и прочность.

Таблица 2.3

Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Содержание примесей, мг/л, не более			
Растворимые соли	$SO_4^{2-}$	Cl <sup>-</sup>	Взвешенные частицы
10000	2700	4500	300

В качестве растворителя для приготовления растворов, применяемых при проведении лабораторных испытаний, используется дистиллированная вода,

которая соответствует требованиям ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия». Сведения о составе и количестве примесей, содержащихся в используемой дистиллированной воде, приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Содержание примесей в дистиллированной воде, мг/л, не более

$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	Zn	Al	Fe	Ca	Cu	Pb	Общий органический углерод
0,2	0,2	0,5	0,5	0,2	0,05	0,05	0,8	0,02	0,05	0,5

Значения pH используемой воды находятся в интервале от 5 до 7. Удельная электрическая проводимость воды при 20 °С составляет не более  $4,3 \cdot 10^{-4}$  См/м, при 25 °С – не более  $5,1 \cdot 10^{-4}$  См/м.

**Химические реактивы.** Растворы для исследований готовились и хранились при температуре воздуха  $20 \pm 2$  °С. Реактивы марки «х.ч.» растворялись в дистиллированной воде.

Выбор в качестве электролитов растворов  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  (таблица 2.5) связан с их коррозионной активностью по отношению к бетону и стальной арматуре [2, 5, 6, 48, 239, 518-528].

Концентрацию раствора  $\text{MgCl}_2$  приняли равной 2 %, концентрацию раствора  $\text{HCl}$  – равной 0,001 % для получения pH = 5 в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний», как допускаемую для агрессивных сред концентрацию.

Ингибиторами коррозии выбраны нитриты калия и натрия, нитраты магния, цинка и кальция, а также хромат калия, поскольку они традиционно применяются для ингибирования коррозии различных материалов во многих отраслях промышленности [31, 123, 529-533].



Основные характеристики агрессивных сред

Компонент	Молярная масса химического соединения, г/моль	Концентрация растворенного вещества, %	рН	Плотность, г/см <sup>3</sup>
MgCl <sub>2</sub>	94	2	5,6	1,015
HCl	36,5	0,001	5	0,9982
CaCl <sub>2</sub>	110	0,1	6,1	1,007
NaCl	58,5	3,5	4,8	1,0233

## 2.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНАХ

В расчетах процессов массопереноса, протекающих при жидкостной коррозии бетона, применяются уравнения массопередачи и массоотдачи.

### 2.2.1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОРРОЗИИ II ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

При исследовании коррозии II вида цементных бетонов нашей научной школой для рассматриваемой системы «цементный камень – агрессивный компонент» уравнения массопереноса для гидроксида кальция представляются в виде следующей краевой задачи [534, 535]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_6}, \tau \geq 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (2.1)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x), \quad (2.2)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (2.3)$$

$$-k\rho_6 \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta} = q_n. \quad (2.4)$$

Здесь:  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на СаО, кг СаО/кг бетона;  $x$  – характерный размер, м;  $\tau$  – время процесса, с;  $k$  – коэффициент массопроводности, м<sup>2</sup>/с;  $q_v(x)$  – источник массы вещества в результате химической реакции, кг/(м<sup>3</sup>·с);  $\rho_6$  – плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $\delta$  – толщина стенки конструкции, м;  $C_0(x)$  – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой  $x$ , кг СаО/кг бетона;  $q_n$  – плотность потока массы вещества из бетона в жидкую среду, кг/(м<sup>2</sup>·с).

Выражение (2.2) является начальным условием для дифференциального уравнения (2.1) и характеризует распределение гидроксида кальция по толщине бетона в начальный момент времени. Непроницаемость внешней поверхности бетона в системе описывается граничным условием (2.3). Наличие массообмена между жидкостью и бетоном на границе раздела фаз показано граничным условием второго рода (2.4).

Выражение (2.5) в безразмерных величинах является записью краевой задачи массопроводности. В этой формуле:  $\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0}$  – безразмерная концентрация;  $\bar{x} = \frac{x}{\delta}$  – безразмерная координата;  $Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}$  – массообменный критерий Фурье;  $Ki_m^* = \frac{q_n \delta}{kC_0\rho_6}$  – модифицированный критерий Кирпичева;  $n$  – число членов ряда;  $\xi$  – координата интегрирования в диапазоне  $0 \leq \xi \leq \bar{x}$ ;  $Ro^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x)\delta^2}{kC_0\rho_6}$  – модифицированный критерий Померанцева.

$$\begin{aligned}
\theta(\bar{x}, Fo_m) = & -\frac{Ki_m^*}{6} (6Fo_m + 3\bar{x}^2 - 1) \\
& + \frac{2Ki_m^*}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(\pi n \bar{x}) \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \int_0^1 \theta_0(\xi) d\xi \\
& + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\pi n \bar{x}) \int_0^1 \theta_0(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) \\
& + \left( Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 + 2}{6} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi \\
& - \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi \cdot d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi^2 \cdot d\xi \\
& - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cos(\pi n \bar{x}) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \\
& \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m),
\end{aligned} \tag{2.5}$$

### 2.2.2. УРАВНЕНИЯ СКОРОСТИ КОЛЬМАТАЦИИ И ПРОДВИЖЕНИЯ СЛОЯ КОЛЬМАТАНТА ПО ТОЛЩИНЕ БЕТОНА

При коррозии бетона второго вида зачастую происходит выделение твердых продуктов химических реакций между компонентами цементного камня бетона и агрессивной жидкости. На рис. 2.3 схематически показан процесс образования в поре цементного камня слоя осадка, выделяемого в результате взаимодействия гидроксида кальция из порового раствора с компонентами агрессивной жидкой среды. Типичным примером реакции такого типа является [536]:



Закон продвижения слоя кольматанта в порах бетона при постоянстве значения коэффициента массопроводности имеет следующий вид:

$$L(Fo_m) = K_{\rho c} \cdot \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_x, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{\nu_{AD}}{(1 - \varepsilon_{oc})} \cdot Fo_m. \tag{2.7}$$

Здесь:  $K_{\rho c} = K_{\rho} \cdot C_{в.о.}$  – коэффициент плотности;  $K_{\rho} = \frac{\rho_{бет}}{\rho_{ос}}$ ;  $\rho_{бет}$  – плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ос}$  – плотность осадка, кг/м<sup>3</sup>;  $\frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}}$  – поток массы переносимого компонента;  $R_k$  – обозначение поверхности конструкции (границы раздела фаз), через которую происходит перенос массы целевого компонента из твердой фазы в жидкую;  $v_{AD}$  – стехиометрический коэффициент, зависящий от протекающей реакции;  $\varepsilon_{ос}$  – порозность слоя осадка, характеризующая объем пустот в слое осадка.

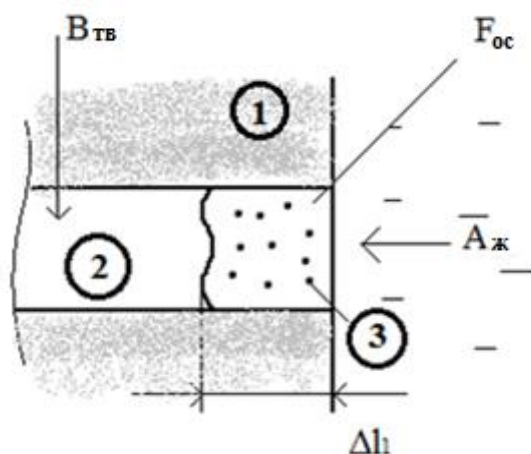


Рис. 2.3. Схема образования кольматанта в поровой структуре бетона при жидкостной коррозии: 1) бетонная матрица; 2) пора; 3) осадок

Для линейной зависимости изменения коэффициента массопроводности материала в твердой фазе выражения скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  имеют вид:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = (1 - \hat{A}_0 Fo_m) \cdot \frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{v_{AD} \cdot K_{\rho c}}{(1 - \varepsilon_{ос})} \quad (2.8)$$

$$L(Fo_m) = \frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{v_{AD} \cdot K_{\rho c} \cdot Fo_m}{(1 - \varepsilon_{ос})} \cdot (1 - 0.5 \hat{A}_0 Fo_m), \quad (2.9)$$

Здесь:  $\hat{A}_0 = \frac{A_0 \cdot \delta_{бет}^2}{k_{B0}}$ ;  $k_{\varepsilon}$  – коэффициент массопроводности компонента  $V_{тв}$  (гидроксида кальция в бетоне), м<sup>2</sup>/с.

Для экспоненциальной зависимости изменения коэффициента массопроводности материала в твердой фазе выражения скорости кольтации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  и толщины слоя кольтатанта  $L(Fo_m)$  принимают вид:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = A_1 \cdot \exp(-\hat{B}_1 Fo_m) \cdot \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{v_{AD} \cdot K_{\rho c}}{(1 - \varepsilon_{oc})}, \quad (2.10)$$

$$L(Fo_m) = \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{A_1 \cdot K_{\rho c} \cdot v_{AD}}{\hat{B}_1 \cdot (1 - \varepsilon_{oc})} \cdot [1 - \exp(-\hat{B}_1 Fo_m)]. \quad (2.11)$$

Здесь:  $\hat{B}_1 = \frac{B_1 \cdot \delta_{бет}^2}{k_{в0}}$ ;  $A_1, B_1$  – экспериментально определяемые коэффициенты экспоненты.

### 2.3. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

Установление влияния жидких хлоридсодержащих сред на степень повреждения бетона и стальной арматуры проводилось следующими методами, определяющими состав, характеристики и свойства структуры изучаемых материалов: гостированными методиками определялись пористость, плотность и водопоглощение цементного камня; разрушающим методом измерялась прочность на сжатие цементного камня; на газовом анализаторе зафиксировано распределение пор по размеру в цементном камне; рентгеноструктурным и термическим анализом цементного камня изучались физико-химические превращения; электрометрическим методом измерялись значения рН твердой и жидкой фаз; комплексометрическим титрованием устанавливалась кинетика вывода катионов кальция из цементного камня в жидкость; перманганатометрическим титрованием устанавливалась кинетика растворения стальной арматуры; хронопотенциметрическими измерениями и фиксированием изменения сопротивления стальной арматуры контролировалось протекание процесса фосфатирования; атомно-силовой микроскопией исследовались размеры зерен и состояние поверхности фосфатных пленок; снятием поляризационных кривых и коррозионных диаграмм анализировалась скорость коррозии стальной

арматуры в хлоридсодержащих средах и коррозионная стойкость фосфатных покрытий.

### 2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

Для проведения испытаний использовался «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» (патент на полезную модель РФ № 71164) (рис. 2.4), разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова [537].

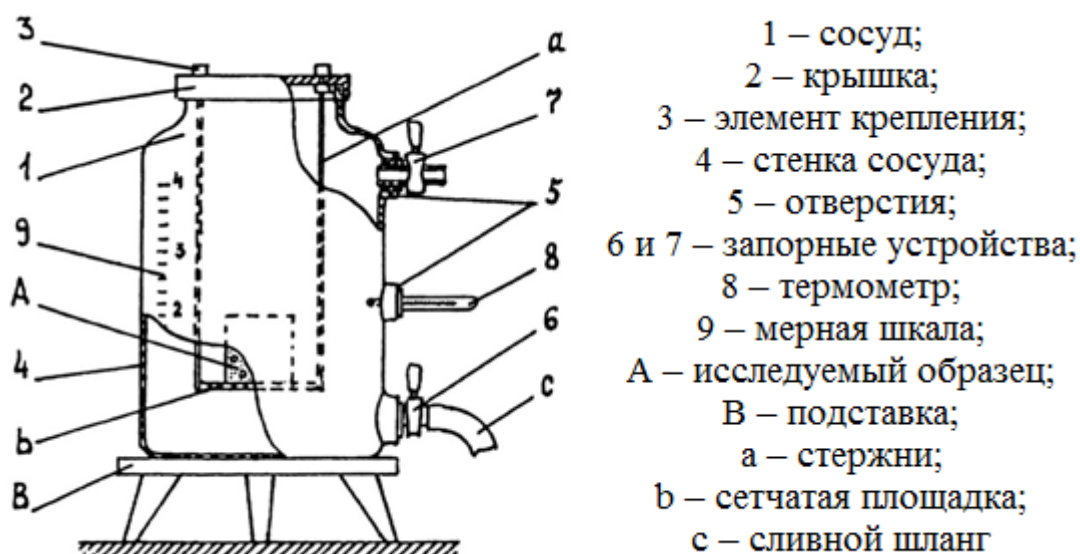


Рис. 2.4. Прибор для проведения коррозионных испытаний

Образцы цементного камня, изготовленные из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, помещались в растворы хлоридсодержащих сред, указанные в таблице 2.7, на срок испытания равный 150 суткам.

После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого по условию эксперимента, жидкость из сосуда в нужном количестве сливается по шлангу с в емкость (не показана на рисунке) для последующего исследования.

### **2.3.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРКИ БЕТОНА ПО ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТИ**

Марку бетона по водонепроницаемости определяли согласно методике, изложенной в патенте РФ № 2187804 [538] и МИ 2625-2000 «РЕКОМЕНДАЦИЯ ГСИ. Материалы цементные. Методика выполнения измерений водонепроницаемости ускоренным методом».

Сначала образцы цементного камня высушивались до постоянного значения массы при  $105\pm 5$  °С. Затем образцы по методике из ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» раскалывались на две части. Боковые поверхности образцов обрабатывались парафином для обеспечения гидроизоляции. Водонасыщение проводилось через необработанные поверхности раскола в течение 1 и 5 минут.

В ходе исследований определялось эквивалентное капиллярное давление в цементном камне с учетом капиллярной пористости растворной части образца, которая также устанавливалась во время эксперимента, и объема поглощенной им воды. Эти параметры использовались для расчета водонепроницаемости цементного камня.

Испытанному образцу устанавливали марку по водонепроницаемости  $W$ , равную меньшему, ближайшему значению из ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

### **2.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ БЕТОНА**

Методы определения плотности, водопоглощения и пористости соответствуют ГОСТ 12730.0-2020 «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости», а также европейским [539] и российским [540, 541] методам испытания бетона.

Плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности» как отношение массы бетона (образца) в состоянии естественной влажности к его общему объему:

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000, \quad (2.12)$$

где:  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

Истинная плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности» путем измерения массы единицы объема измельченного и высушенного образца. Истинная плотность бетона  $\rho$  вычисляется по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_B}{m + m_1 - m_2}, \quad (2.13)$$

где:  $m$  – масса навески, кг;  $\rho_B$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $m_1$  – масса пикнометра с дистиллированной водой, кг;  $m_2$  – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой, кг.

Водопоглощение бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения». Водопоглощение определяется испытанием серии образцов с размерами 10x10x10 см. Образцы помещаются в емкость, которая заполняется водой температурой 20±2 °С выше верхнего уровня уложенных образцов примерно на 50 мм. Образцы взвешиваются через каждые 24 ч на весах с погрешностью не более 0,1 %. Испытание проводится до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний будут отличаться не более чем на 0,1 %.

Водопоглощение бетона отдельного образца  $W_m$  по массе в процентах с погрешностью до 0,1 % рассчитывается по формуле:

$$W_m = \frac{m_c - m_B}{m_c} \cdot 100 \%, \quad (2.14)$$

где:  $m_c$  – масса высушенного образца, г;  $m_B$  – масса водонасыщенного образца, г.

Водопоглощение бетона отдельного образца  $W_o$  по объему в процентах с погрешностью до 0,1 % рассчитывается по формуле:



$$W_0 = \frac{W_m \cdot \rho_0}{\rho_B}, \quad (2.15)$$

где:  $\rho_0$  – средняя плотность сухого бетона, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_B$  – плотность воды, принимаемая равной 1, г/см<sup>3</sup>.

Пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.4-2020 «Бетоны. Методы определения показателей пористости». Полный объем пор бетона  $\Pi_{\Pi}$  вычисляется в процентах с погрешностью до 0,1 % по формуле:

$$\Pi_{\Pi} = \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \cdot 100 \%, \quad (2.16)$$

где:  $\rho$  – истинная плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_w$  – плотность высушенного бетона, кг/м<sup>3</sup>.

Объем открытых капиллярных пор бетона (образца)  $\Pi_0$  принимается равным водопоглощению бетона по объему  $W_0$ .

Объем условно-закрытых капиллярных пор бетона  $\Pi_3$  рассчитывается по формуле:

$$\Pi_3 = \Pi_{\Pi} - \Pi_0. \quad (2.17)$$

#### **2.3.4. АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ ПО РАЗМЕРУ**

В последние годы для оценки характеристик пор материалов на основе цемента широко применяются методы адсорбции азота. Для определения распределения пор по размерам применялся автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e (рис. 2.5).

Образец помещается в предварительно взвешенную и откалиброванную ячейку и устанавливается в станцию дегазации. После завершения дегазации и выключения нагревателей ячейка остывает до комнатной температуры, извлекается из прибора и взвешивается. По разнице масс ячейки после дегазации и пустой ячейки находится масса высушенного дегазированного образца.

Автоматическое устройство измеряет адсорбированный азот при изменяющемся давлении азота в виде изотермы адсорбции при 77 К. Затем, основываясь на кривой адсорбции, получается картина удельной поверхности и

распределения пор по размерам на основе 8-точечной теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и модели Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) [542].



Рис. 2.5. Автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e

### 2.3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА СЖАТИЕ

Прочность образцов цементного камня определялась согласно ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». Испытания проводились на образцах цементного камня с длиной грани 10 см.

При испытании на сжатие образцы устанавливались на нижнюю опорную плиту пресса П-50 (рис. 2.6) центрально относительно его продольной оси. После установки цементного камня на опорные плиты пресса плотно совмещали верхнюю плиту с верхней гранью образца. После этого проводилось непрерывное равномерное увеличение нагрузки на образец до его разрушения. Скорость повышения нагружения устанавливалась таким образом, чтобы минимальное время разрушения цементного камня составляло более 30 секунд.

По зафиксированному максимальному значению нагрузки рассчитывалась прочность на сжатие  $R_c$  для каждого образца:

$$R_c = \alpha \frac{F}{A}, \quad (2.18)$$

где:  $\alpha$  – масштабный коэффициент для приведения прочности бетона к прочности бетона в образцах базовых размера и формы, принимаемый равным 0,95 по ГОСТ 10180-2012;  $F$  – разрушающая нагрузка, Н;  $A$  – площадь рабочего сечения бетонного образца, мм<sup>2</sup>.

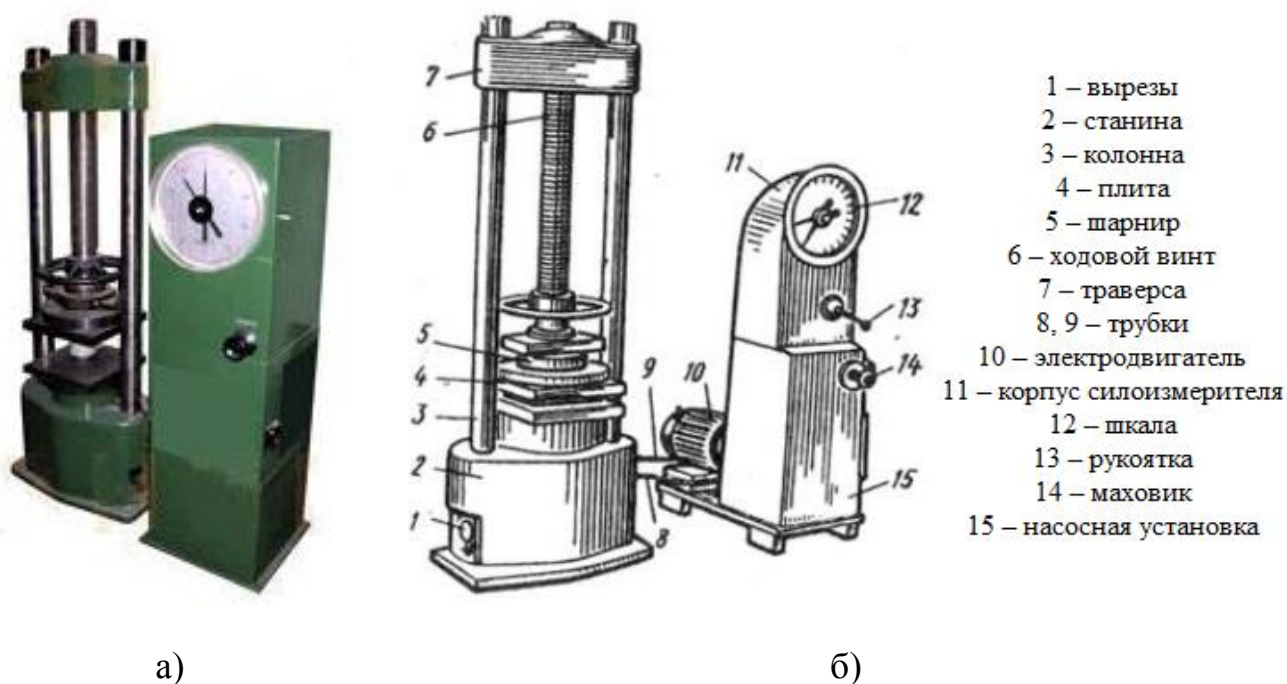


Рис. 2.6. Конструкция (а) и схема (б) гидравлического пресса П-50

### 2.3.6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

С помощью рентгеновской дифракции проводится идентификация кристаллических фаз в структуре материала. В ходе анализа данные фиксируются в виде дифрактограммы, на которой распределены пики определенной формы и интенсивности в зависимости от энергии характеристического излучения конкретной фазы. При наличии этих данных можно сделать заключение о параметрах пробы и получить следующую информацию: плотность распределения фазы, количество фаз, текстура, остаточные напряжения, структура кристаллита, микроструктура.

Рентгенографический анализ фазового состава цементного камня проводился после высушивания и измельчения образца до порошкообразного состояния (рис. 2.7). Рентгенограммы снимались на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (рис. 2.8) при длине волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ .



Рис. 2.7. Образец для проведения рентгенографического анализа фазового состава цементного камня



Рис. 2.8. Рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов дифракции  $2\theta$  и соответствующих им межплоскостных расстояний, а также относительной интенсивности каждой линии [543, 544]. По найденному для каждого пика значению угла  $\theta$  при известной длине волны  $\lambda$  применяемого рентгеновского излучения определяются величины межплоскостного расстояния  $d$  по уравнению Вульфа – Брегга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2.19)$$

Расшифровка рентгенограмм по значениям межплоскостных расстояний кристаллов и величинам интенсивностей соответствующих пиков проводилась по данным из открытой сетевой кристаллографической базы МИНКРИСТ [545].

### **2.3.7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ**

Дериватография – это метод изучения химических и физико-химических процессов в веществе при изучении изменений температуры. Одной из его задач является определение количества выпаренной структурной воды, гидроксидов и минералов. Дериватография основана на сочетании дифференциального термического анализа с физическими или физико-химическими методами, такими как термогравиметрия и термический анализ. При тепловом воздействии, наряду с фазовым изменением вещества, происходит изменение массы образца.

Определение содержания функциональных веществ в неизвестном образце может привести к определению площади его дериватографического и эндотермического пиков, а затем к определению содержания функциональных веществ по стандартной кривой, приведенной для дериватографа. Каждый этап может быть охарактеризован кинетическими параметрами, определяемыми по данным производного анализа.

Анализ проводился по стандартной методике на дериватографе Q-1500D (рис. 2.9) при скорости нагрева 10 °С/мин и диапазоне температур 20-1000 °С.

Анализ зафиксированных температурных диаграмм и кривых потери массы вещества проводился по стандартной методике [546].



Рис. 2.9. Термоаналитический дериватограф Q-1500D

При подготовке к исследованию цементный камень дробится до кусков размером 1-3 мм в фарфоровой ступке (рис. 2.10).



Рис. 2.10. Измельченный образец для проведения дифференциально-термического анализа цементного камня

### **2.3.8. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH**

Принцип электрометрического определения pH заключается в определении активности ионов водорода путем потенциометрического измерения с

использованием стеклянного электрода, указывающего рН, коаксиально соединенного с электродом сравнения. Для измерения в две мерные колбы отбирают по 100 мл анализируемого раствора. Собирают гальванический элемент, электроды подсоединяют к универсальному иономеру ЭВ-74 (рис. 2.11). рН-метр включают в сеть переменного тока и оставляют его на 5-10 мин для стабилизации температурного режима, после чего измеряют рН каждого раствора.



Рис. 2.11. Универсальный иономер ЭВ-74 с подключенной ячейкой с электродами

Для определения значений рН цементного камня от исследуемого образца отделяют кусок массой около 10 г, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито № 02. От пробы материала, прошедшей через сито № 02, отбирают навеску массой 2 г, помещают ее в стеклянную колбу объемом 250 мл. В колбу наливают 200 мл дистиллированной воды и устанавливают ее на электромагнитную мешалку для перемешивания содержимого в течение 10 минут. Затем колбу оставляют для отстаивания взвеси. Через 3 мин после отстаивания прозрачный раствор сливается в химический стакан объемом 100 мл для определения значения рН по методике, описанной выше.

### 2.3.9. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ПО МЕТОДУ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

В основе комплексонометрического титрования лежит реакция образования комплексов между этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) с ионами кальция [547]. Конечные точки при титровании определяются с помощью индикаторов, которые меняют цвет при образовании комплекса с минеральными ионами. Мурексид и эриохром черный являются такими индикаторами, которые имеют розовый или красный цвет в растворе, содержащем ионы кальция. При титровании жидкости раствором ЭДТА ее цвет меняется с розового на голубой в конечной точке. рН влияет на комплексонометрическое титрование и должен тщательно контролироваться буферной добавкой.

Метод определения. В коническую колбу пипеткой отбирают 100 мл анализируемого раствора, добавляют 5 мл буферного раствора, 2-3 капли индикатора и титруют на лабораторной установке (рис. 2.12) при непрерывном перемешивании 0,1 н раствором трилона Б до перехода красной окраски в фиолетовую или синюю в зависимости от вида индикатора. Титрование ведется очень медленно, чтобы не допустить резкого изменения цвета раствора.

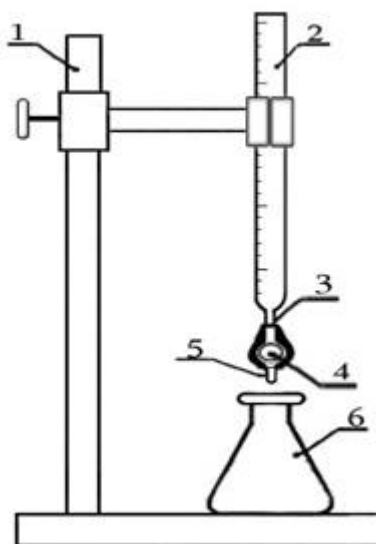


Рис. 2.12. Лабораторная установка для титрования: 1 – штатив; 2 – бюретка; 3 – резиновая трубка; 4 – регулировочный вентиль; 5 – носик бюретки; 6 – колба



Расчет содержания катионов кальция в растворе проводится по формуле:

$$g_A = \frac{Э_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \quad (2.20)$$

где:  $g_A$  – общее содержание катионов кальция в растворе, г;  $Э_A$  – грамм-эквивалент катионов кальция;  $N_B$  – нормальность стандартного раствора ЭДТА, г-экв/л;  $V_B$  – объем стандартного раствора ЭДТА, затраченный на титрование, мл.

### 2.3.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ПОВРЕЖДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Расчеты проводятся согласно ГОСТ 31383-2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний».

Количество цементного камня (в пересчете на CaO), вошедшего в химическое взаимодействие с раствором агрессивной среды, рассчитывается по формуле:

$$P_{CaO} = \frac{q_1 \cdot M \cdot f_{\text{экв}(CaO)} \cdot 0,05608 \cdot Q}{S \cdot q_2}, \text{ г/см}^2, \quad (2.21)$$

где:  $q_1$  – объем стандартного раствора с известной концентрацией химически активного вещества, пошедшего на титрование раствора после взаимодействия с бетоном, мл;  $M$  – концентрация раствора, моль/л;  $f_{\text{экв}(CaO)} = 1/2$ ; 0,05608 – молярная масса CaO, соответствующая 1 мл раствора агрессивной среды концентрации 1 моль/л;  $Q$  – объем раствора, участвовавшего во взаимодействии с бетоном в каждый период времени между отдельными испытаниями, мл;  $S$  – площадь рабочей поверхности образцов, взаимодействовавшей с агрессивной средой, см<sup>2</sup>;  $q_2$  – объем раствора, отобранного для титрования, мл.

Расчет глубины разрушения бетона, см, проводится по формуле:

$$\Gamma_p = \frac{P_{CaO}}{\text{Ц} \cdot \beta}, \quad (2.22)$$

где: Ц – количество цемента в 1 см<sup>3</sup> исследуемого образца, рассчитывают по фактическому составу бетона, г/см<sup>3</sup>;  $\beta$  – содержание CaO в цементе, определяемое по результатам химического анализа цемента до испытаний, %.

### 2.3.11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

#### Определение электродного потенциала поверхности стальной арматуры методом измерения потенциалов полуэлемента

Определение электродного потенциала поверхности стальной арматуры в бетоне проводилось неразрушающим методом измерения потенциалов полуэлемента согласно методике, описанной в ОДМ 218.3.001-2010 «Рекомендации по диагностике активной коррозии арматуры в железобетонных конструкциях мостовых сооружений на автомобильных дорогах методом потенциалов полуэлемента».

При активной коррозии протекание тока через бетон между анодным и катодным участками сопровождается возникновением электрического потенциального поля, окружающего корродирующий стержень. Эквипотенциальные линии пересекают поверхность бетона, и потенциал в любой точке может быть измерен с использованием метода половинного потенциала.

Электрическая активность стальной арматуры и бетона позволяет рассматривать их как одну половину элемента батареи, где сталь выступает в качестве одного электрода, а бетон – в качестве электролита. Название метода связано с тем, что одна половина элемента батареи представляет собой стальные арматурные стержни и окружающий бетон. Электрический потенциал точки на поверхности стального арматурного стержня можно измерить, сравнив его с потенциалом электрода сравнения медь-сульфат меди/серебро-нитрат серебра на поверхности электрода сравнения.

*Измерение потенциала с использованием одного электрода сравнения.* Измерение выполняется путем установки электрода сравнения, подключенного к отрицательному полюсу вольтметра, на бетонную поверхность через увлажненную губку. Положительный полюс вольтметра при этом подключается к стальной арматуре. Схема измерения показана на рис. 2.13-а. Показания

считаются стабильными, если они остаются неизменными в течение не менее 15 секунд при измерениях в режиме работы прибора с дискретностью 1 мВ.

***Измерение потенциала с использованием двух электродов сравнения.***

Данный метод используется в случаях, когда отсутствует возможность подключения к арматуре или требуется получить только величину градиента потенциала в одной точке относительно потенциала в другой точке измерения. При измерениях потенциала оба полюса вольтметра подключаются к двум электродам сравнения. Схема измерения показана на рис. 2.13-б.

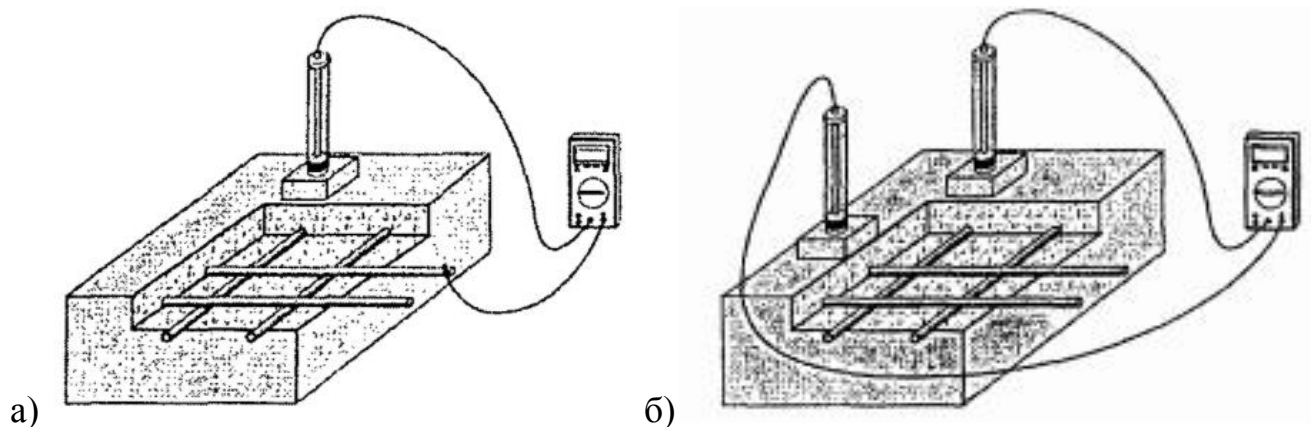


Рис. 2.13. Схема подключения прибора при измерении потенциала поверхности арматуры в бетоне методом потенциалов полуэлемента с (а) одним электродом сравнения и (б) двумя электродами сравнения

При наличии какой-либо коррозии в стержнях избыточные электроны в стержне будут стремиться перетекать из стержня в полуэлемент. Из-за способа подключения клемм вольтметра в электрическую цепь вольтметр показывает отрицательное напряжение. Измеренный потенциал половинной ячейки является потенциалом разомкнутой цепи, поскольку он измеряется при условии отсутствия тока в измерительной цепи. Более отрицательное значение напряжения на поверхности интерпретируется как означающее, что встроенный стержень имеет больше избыточных электронов, и, следовательно, существует более высокая вероятность того, что стержень подвержен коррозии.

Измерения потенциала проводились на приборе АРМКОР-1 (НПП «Интерприбор», Россия) (рис. 2.14), работа которого основана на методе анализа

потенциала микрогальванической пары (датчиком потенциала). Электрод сравнения, подключенный к положительному полюсу вольтметра, устанавливается неподвижно на бетонную поверхность через увлажненную губку и не перемещается за все время проведения серии измерений. Этот электрод является базовым. Второй электрод сравнения, подключенный к отрицательному полюсу вольтметра, устанавливается для выполнения измерений на интересующие точки поверхности изделия. Контрольные измерения выполняются в 3-5 точках поверхности.



Рис. 2.14. Анализатор коррозии арматуры АРМКОР-1

Для пересчета потенциала стальной арматуры по отношению к водородному электроду  $E_{Me}$  достаточно к измеренному по данной методике потенциалу  $E_{изм}$ , взятому со своим знаком, прибавить потенциал электрода сравнения  $E_{э.с.}$ :

$$E_{Me} = E_{изм} + E_{э.с.} \quad (2.23)$$

## Определение электродного потенциала поверхности стальной арматуры вне бетонного покрытия

Измерение потенциалов происходит практически без тока. Электрод, для которого требуется определить потенциал, подключается соответствующим образом к электроду сравнения через измерительный прибор. Измерение потенциала поверхности стальной арматуры проводилось на установке, схематически показанной на рис. 2.15, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода.

Значения потенциала стальной арматуры рассчитывались по формуле (2.23).

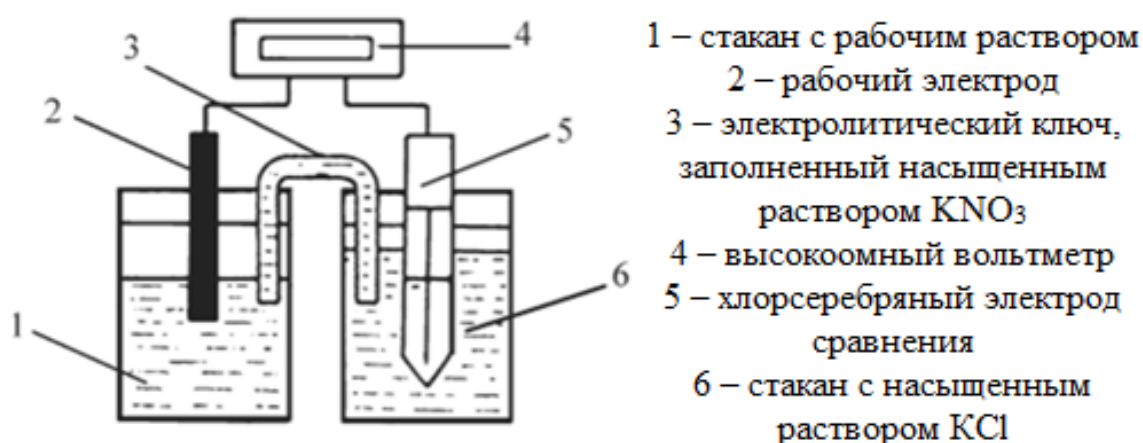


Рис. 2.15. Схема установки для измерения электродного потенциала поверхности металла

### Методика поляризационных измерений

На рис. 2.16 показан тип ячейки, который обычно используется в исследованиях коррозии для измерения поляризации, в который входят рабочий электрод (исследуемый образец стальной арматуры), два (для равномерности протекания тока) хлорсеребряных электрода сравнения, вход и выход газа, капилляр Лuggина (для снижения омической ошибки) и термометр.

В результате измерений получается суммарная поляризационная кривая стальной арматуры в рабочем растворе в виде массива данных величин силы тока  $I$  и значений потенциала  $E$ .

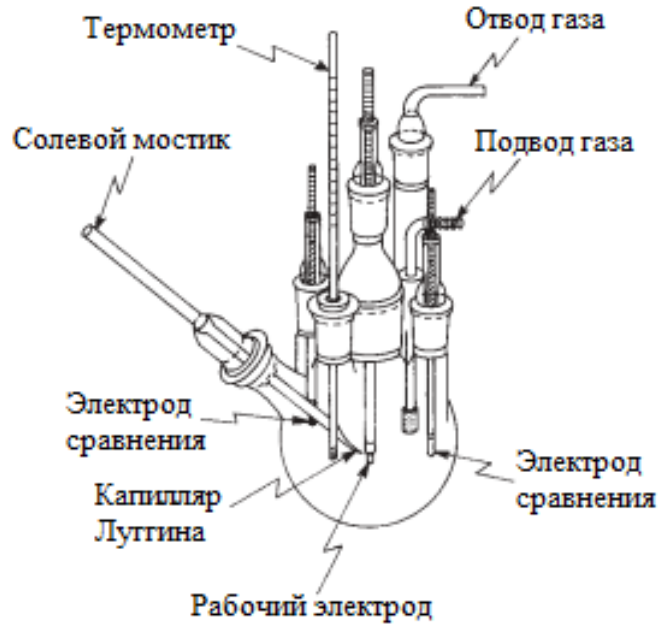


Рис. 2.16. Принципиальная схема обычно используемой поляризационной ячейки

По величине тока ( $I$ ) с учетом площади поверхности образца стальной арматуры ( $S$ ) рассчитывается плотность тока:

$$j = \frac{I}{S}, \text{ А/см}^2. \quad (2.24)$$

Затем строятся поляризационные кривые в координатах  $j$ - $E$  и анализируются по стандартной методике [186].

Для установленного по поляризационным кривым значения плотности коррозионного тока проводится расчет показателей скорости коррозии:

$$K_m^- = \frac{j \cdot A}{z \cdot 26,8}, \quad (2.25)$$

$$K_h = K_m^- \frac{8,76}{\rho_{\text{ме}}}, \quad (2.26)$$

где:  $K_m^-$  – отрицательный показатель изменения массы,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $j$  – плотность тока коррозии,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $A$  – атомная масса металла,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $z$  – валентность иона металла, переходящего в раствор; 26,8 – постоянная Фарадея,  $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{моль}$ ;  $K_h$  – глубинный показатель коррозии,  $\text{мм}/\text{год}$ ;  $\rho_{\text{ме}}$  – плотность металла,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

## Метод контактной коррозии

Из двух разнопотенциальных электродов (стальная арматура и графитовый стержень) составляется модельный коррозионный элемент (рис. 2.17). Измеряется рабочая поверхность стального образца, затем он помещается в одно из колен U-образного сосуда. В другое колено сосуда помещается графитовый электрод.

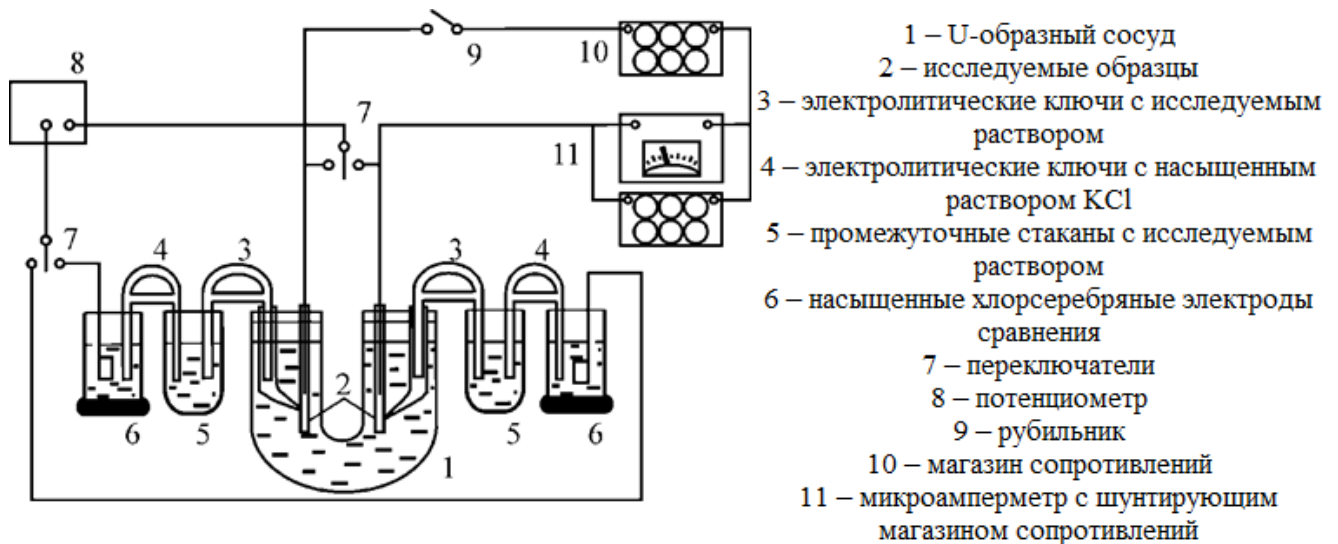


Рис. 2.17. Схема установки для изучения контактной коррозии металлов

U-образный сосуд заполняется коррозионно активным раствором. Цифровым вольтметром измеряются потенциалы электродов относительно насыщенного хлорсеребряного электрода, и определяется их поляризация при разомкнутой цепи. Затем устанавливаются сопротивления декадного магазина, и измеряются потенциалы электродов и ток при каждом значении накладываемого сопротивления.

Расчет показателей скорости коррозии (показателя изменения массы образцов  $K_m^-$  и глубинного показателя коррозии  $K_h$ ), проводился по формулам (2.25) и (2.26) соответственно.

### 2.3.12. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

#### Количественный анализ ионов железа в водной среде по методу перманганатометрии

Окисление  $Fe^{2+}$  перманганатом является одним из самых популярных методов титрования. Этот метод основан на измерении объема реагента, необходимого для перевода всего железа из двухвалентного состояния в трехвалентное (окисление) или из трехвалентного в двухвалентное (восстановление). Соединения железа превращаются в трехвалентное железо под действием окислителя в присутствии кислоты. Для этой цели обычно используется перманганат калия.

Образцы стальной арматуры помещали на 150 суток в приборы для исследования коррозии строительных материалов (рис. 2.4), наполненные дистиллированной водой, 2 %-ым раствором  $MgCl_2$ , 0,1 %-ым раствором  $CaCl_2$  и раствором  $HCl$  с  $pH = 5$ . В три емкости помещалась арматура без защиты, еще в три – с фосфатной пленкой, полученной из традиционного раствора холодного фосфатирования, в три другие – с фосфатной пленкой, полученной из модифицированных растворов холодного фосфатирования.

Раз в три дня отбирали из емкостей пробы растворов и титровали их на наличие ионов железа (II) на лабораторной установке, показанной на рис. 2.12.

Проведение эксперимента. Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл ( $V_k$ ), добавляют 50 мл 2 н раствора  $H_2SO_4$  и доводят объем содержимого колбы водой до метки, после чего тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора ( $V_a = 10,00$  мл) осторожно переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана и 100 мл воды, затем медленно оттитровывают при интенсивном перемешивании раствором перманганата калия с концентрацией  $C(KMnO_4)$  0,1 М до изменения окраски раствора на бледно-розовую, устойчивую в течение 30 секунд. Отмечают объем израсходованного на титрование раствора перманганата калия  $V(KMnO_4)$ . Вычисляют содержание ионов железа (II) в исследуемом растворе [547]:

$$m(Fe^{2+}) = C(KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(Fe) \cdot \frac{V_k}{V_a}. \quad (2.27)$$



## Измерение сопротивления стальной арматуры в процессе фосфатирования

Изменение поляризационного сопротивления проводили при переменном токе в двухэлектродной ячейке, представляющей собой стакан объемом 0,15 л с крышкой, в которой крепились электроды (рис. 2.18) [548].

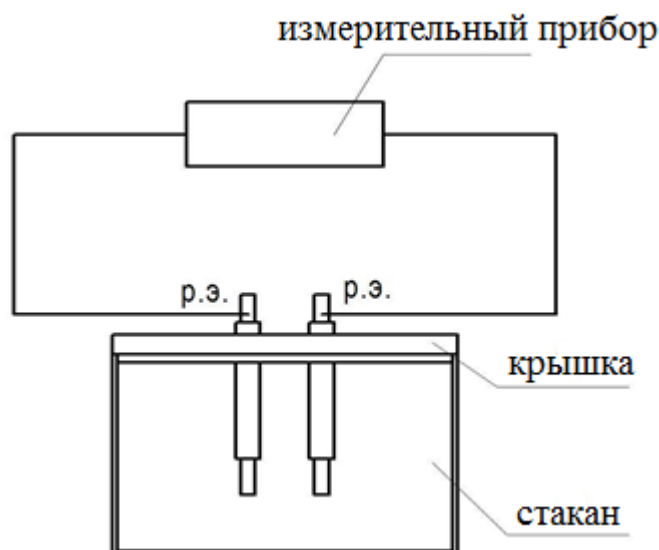


Рис. 2.18. Установка для измерения поляризационного сопротивления

Электроды в виде стержней были изготовлены из арматурной стали. Рабочая поверхность электродов составляла  $0,6 \text{ см}^2$ , остальная поверхность электродов изолировалась от раствора оболочкой из стекла. Перед проведением измерений рабочую часть электрода не зачищали и не обезжиривали. Электроды вставляли в крышку параллельно друг другу, после чего ее жестко закрепляли зажимными болтами. Расстояние между рабочими частями электрода составляло 20 мм.

В ячейку заливали изучаемый раствор фосфатирования и подключали к измерительному прибору Е7-13. Сопротивление исследуемой системы регистрировали сначала каждые 20 секунд, по истечению 5 минут фосфатирования – каждые 60 секунд в течение 30 минут при комнатной температуре с одним видом раствора.

## **Капельный метод определения защитной способности фосфатных покрытий**

Защитную способность оксидно-фосфатных покрытий определяли капельным методом [549]. В качестве индикатора для определения защитной способности фосфатных пленок использовали раствор, содержащий  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 80 г/л,  $\text{NaCl}$  – 33 г/л,  $\text{HCl}$  (0,1 н) – 13 мл/л.

Каплю раствора наносили на исследуемую поверхность, покрытую фосфатной пленкой, и следили за ее цветом, который менялся от голубого до оранжево-красного, определяя время появления первых признаков коррозии.

Если при 15-20 °С на стальном образце с фосфатной пленкой, свободной от органических веществ, изменение цвета наступало раньше, чем через 2 минуты, то защитную способность пленки считали низкой, при 2-5 минутах – средней, дольше 5 минут – высокой.

## **Исследование поверхности защитных покрытий на сканирующем атомно-силовом микроскопе**

Основной принцип работы стандартной АСМ-системы с оптической обратной связью заключается в сканировании АСМ-зонда острым АСМ-наконечником по поверхности образца в растровом виде. Наконечник АСМ обычно изготавливается из кремния или нитрида кремния и устанавливается рядом со свободным концом гибкого кантилевера АСМ. Пьезоэлектрический керамический сканер контролирует боковое и вертикальное положение зонда АСМ относительно поверхности. Координаты, которые отслеживает зонд АСМ во время сканирования, объединяются для создания трехмерного топографического изображения поверхности.

Анализ поверхности исследуемых фосфатных покрытий проводился с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа SolverP47-PRO (рис. 2.19). Принцип работы этого микроскопа основан на использовании сил атомных связей, которые действуют между атомами вещества [550]. Этот универсальный прибор для проведения комплексных исследований различных

объектов с высоким разрешением позволяет проводить исследования поверхности образцов на участках размером до  $50 \times 50$  мкм (рис. 2.20). Минимальный шаг сканирования микроскопа составляет 0.0004 нм, 0.0011 нм, 0.006 нм.



Рис. 2.19. Сканирующий зондовый микроскоп SolverP47-PRO

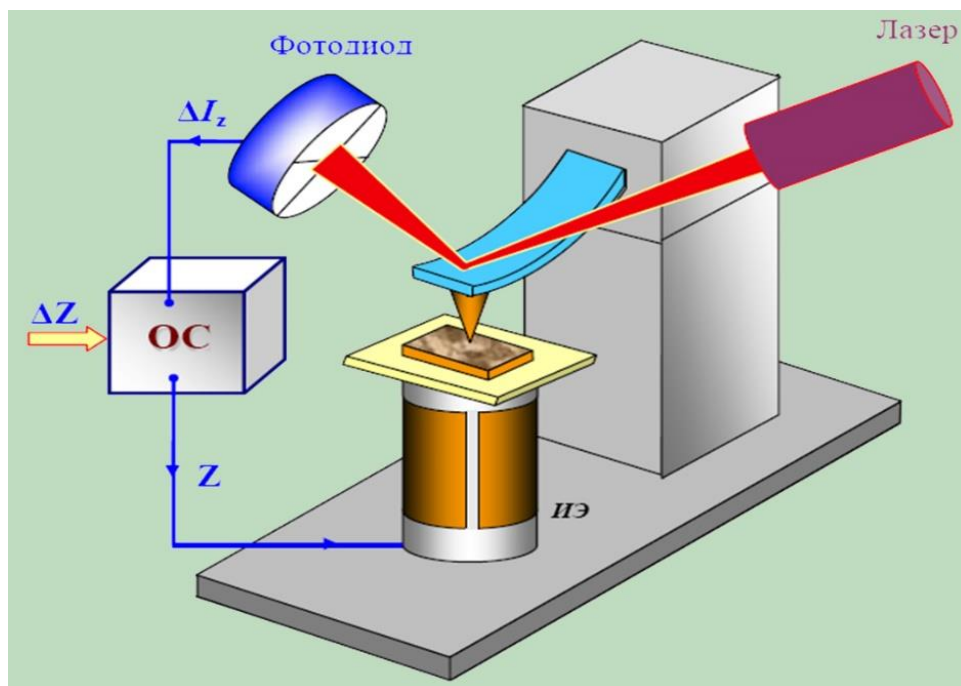


Рис. 2.20. Схематическое изображение работы сканирующего атомно-силового микроскопа: ОС – цепь обратной связи; ИЭ – исполнительный элемент;  $\Delta Z$  – величина, характеризующая изгиб кантилевера;  $\Delta I_z$  – разность токов, пропорциональная изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца

### **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЦЕМЕНТНОМ БЕТОНЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД**

Бетонные изделия эксплуатируются в разных средах, следовательно, на него оказывают воздействие различные агрессивные вещества, часто несколько сразу. В результате этого воздействия ухудшаются технические характеристики бетона, снижается его долговечность. В основе оценки долговечности лежат физико-механические свойства бетона, факторы, вызывающие его разрушение или изменение эксплуатационных характеристик, скорость взаимодействия бетона с компонентами агрессивной среды и интенсивность развития повреждений.

Под воздействием различных физических и химических факторов происходит изменение стойкости бетона к коррозии, выражающееся в снижении долговечности [5, 11]. Стойкость к коррозионным воздействиям различных окружающих сред обуславливается составом бетона и его техническими характеристиками и не является постоянным свойством.

Долговечность портландцементного бетона определяется как его способность противостоять атмосферным воздействиям, химическому воздействию, истиранию или любому другому процессу разрушения, сохраняя свою первоначальную форму, качество и пригодность к эксплуатации при воздействии предполагаемых условий эксплуатации. Долговечность связана с длительной эксплуатацией бетона и железобетонных конструкций. Пригодность к эксплуатации относится к способности конструкции выполнять функции, для которых она была спроектирована и сконструирована, после воздействия определенной окружающей среды.

В качестве неотъемлемых компонентов различных областей науки и технологий в настоящее время рассматриваются статистическое управление сложными системами и математическое моделирование процессов. Для разработки моделей разрушения железобетона, эксплуатирующегося в различных средах, применяются разнообразные методологии и технологии. В области

разработки материалов и придания им улучшенных свойств математические и физические модели играют важную роль при прогнозировании срока службы новых материалов и внедряемых техник и технологических процессов.

Закон Фика и уравнения Нернста-Планка наиболее часто используются в литературе для моделирования проникновения хлоридов в бетон. Аналитические решения этих уравнений часто используются в инженерных целях. Эти модели действительны при следующих допущениях [9]: (1) бетон насыщен (постоянно погружен в морскую воду), (2) бетон однороден, (3) коэффициент диффузии хлоридов постоянен (во времени и в пространстве) и (4) концентрация хлоридов на поверхности постоянна во времени.

Однако модели, основанные на диффузии Фика, ограничены, когда задействованы различные явления переноса. Уравнения Нернста-Планка обычно используются для моделирования попадания хлоридов в ненасыщенные бетонные конструкции, расположенные в приливных зонах и внутри страны под воздействием солевого тумана или противообледенительной соли. Уравнения Нернста-Планка могут быть объединены с соотношениями переноса влаги и теплопередачи для создания полной модели поступления хлоридов. Кроме того, эти модели учитывают другие факторы, такие как: связывание хлоридов, ионное взаимодействие, фактор старения, температура, влажность.

Преимуществом аналитических решений по закону Фика является их низкая вычислительная стоимость; однако эти модели не могут точно представить поступление хлоридов в реальных (сложных) условиях воздействия, что приводит к плохому прогнозированию. Этот момент улучшен моделями, основанными на уравнении Нернста-Планка, но они, как правило, требуют больших вычислительных затрат.

Сложные модели поступления хлоридов учитывают больше взаимодействий между явлениями переноса (например, механизмы поступления хлоридов, активность воды и термоградиентный перенос и т.д.). Тем не менее, их относительно высокая вычислительная стоимость создает серьезную проблему для оценки времени начала коррозии.

Механические модели, учитывающие особенности механизмов развития и протекания процесса коррозии, полезны при оценке поведения материала в конкретной ситуации. Теория тепломассопереноса позволяет с помощью дифференциальных уравнений теплопроводности [551] описывать диффузионный массоперенос в системе «бетон – жидкая среда» и моделировать процессы выщелачивания гидроксида кальция из структуры цементного камня с учетом фазовых и химических превращений, происходящих в нем в результате взаимодействия с жидкими агрессивными средами [552].

### **3.1. КИНЕТИКА МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЖИДКИХ СРЕД НА ЦЕМЕНТНЫЕ БЕТОНЫ**

Долговечность бетона в значительной степени зависит от его проницаемости и диффузионной способности. Проницаемость определяется как свойство, определяющее скорость потока жидкости в пористый материал под давлением. Проницаемость бетона можно измерить, определив скорость потока воды через образец бетона. Пористость бетона может в значительной степени влиять на проницаемость. Коэффициент диффузии определяется как скорость миграции ионов или влаги в бетоне под действием стороны с более высокой концентрацией в сторону с более низкой концентрацией. Разница между этими двумя параметрами заключается в том, что проницаемость – это параметр, характеризующий поток воды, когда поры внутри бетона заполняются водой, в то время как диффузионная способность – это параметр, описывающий миграцию ионов или водяного пара до достижения насыщения пор. Следует отметить, что существует разница между проницаемостью и коэффициентом диффузии. Один находится под разницей давлений, а другой – под разницей концентраций. Эти два параметра связаны друг с другом, и если один из параметров известен, то другой может быть выведен косвенно.

Эти два параметра, коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии, применимы к различным ситуациям. Когда вода течет через кусок бетона или из одной части в другую под гидравлическим уклоном, проницаемость является

определяющим параметром. Когда ионы, влага или газы (например, кислород) перемещаются через бетон (сухой или влажный) или ионы (например, хлорид) перемещаются через пористый раствор, процесс определяется коэффициентом диффузии. Вообще говоря, поскольку как проницаемость, так и диффузионная способность связаны со структурой пор бетона, бетон с низкой проницаемостью также будет обладать низкой диффузионной способностью. Средства, снижающие проницаемость и диффузионную способность, как правило, способствуют долговечности бетона.

Изолированный выбор единственного механизма транспортировки для поступления конкретного вещества может представлять собой чрезмерное упрощение реального процесса транспортировки, поскольку в данный момент времени может быть задействовано более одного механизма транспортировки, либо параллельно, либо на разных участках вдоль путей потока. Учитывая только проникновение хлоридов в бетон, процессы комбинированного переноса обычно физически оцениваются количественно с точки зрения профилей хлоридов, показывающих распределение хлоридов по глубине от поверхности бетона в разное время воздействия.

Возможность и интенсивность протекания коррозии бетона в жидкой среде обуславливается растворимостью компонентов цементного камня. Прочность контактов между кристаллами минералов в цементном камне определяет скорость растворения соединений и последующего их выноса из порового раствора. Коррозионные процессы бетона из портландцемента заключаются в разложении и выводе гидроокиси кальция из структуры под воздействием жидких сред, что приводит к негативным структурным изменениям, приводящим к понижению его плотности и ухудшению прочностных показателей [553].

На скорость разрушения бетона вследствие коррозионного воздействия большое влияние оказывают растворимость составляющих цементного камня, состав и строение продуктов коррозии. Жидкие хлоридсодержащие среды взаимодействуют сначала с наиболее растворимыми компонентами цементного камня, в частности, с гидроксидом натрия, а затем с гидроалюминатными и

гидросиликатными фазами. При этом выделяются аморфоподобные кальциевые соли. Содержание реакционноспособных с цементным камнем соединений в жидкости, скорость их проникновения в структуру бетона и взаимодействия с его компонентами лимитируют кинетику деструкции бетона [5, 554, 555].

Основные химические реакции взаимодействия агрессивных компонентов среды с бетоном идут в поверхностных слоях, и фронт повреждений распространяется по мере проникновения агрессивной среды вглубь структуры. Таким образом, в течение определенного периода времени далекие от поверхности слои бетона не имеют коррозионных повреждений. При этом поврежденный наружный слой бетона противодействует поступлению коррозионной среды в цементный камень, что замедляет процессы деструкции. По мере снижения проницаемости слоев бетона вследствие осаждения в порах мало растворимых продуктов химических реакций, протекающих в цементном камне под воздействием агрессивных веществ, разрушение замедляется все сильнее. Удаление прокорродировавших слоев бетона способствует дальнейшему развитию деградации при жидкостной коррозии [556, 557].

Степень растворения кальцийсодержащих фаз в цементном камне определяется протекающими в бетоне под воздействием жидкой среды процессами. Именно из-за высокой растворимости гидроокиси кальция разложение этого компонента лежит в основе коррозии бетона [5, 558]. В ходе коррозионных реакций гидроксид кальция выводится из объема бетона в поверхностный слой, а затем переходит через границу поверхности цементного камня в жидкость [559, 560].

Для изучения жидкостной коррозии бетона и протекающих в нем процессов массопереноса были изготовлены образцы цементного камня в виде кубов с длиной грани 3 см. Цементное тесто замешивалось из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н при водоцементном соотношении равном 0,3. После 28-суточного твердения на воздухе при комнатной температуре образцы выдерживались в жидких средах при температуре 20 °С – средней температуре воды водоемов в теплый период года.



На рис. 3.1 представлены результаты определения концентрации катионов кальция в коррозионных средах. Согласно полученным результатам объемного титрования растворов после 150 суток воздействия на цементный камень жидких сред в системе устанавливается равновесное состояние. Отсутствие дальнейшего изменения значений концентрации связано с затруднением проникновения вглубь цементного камня жидкостей.

Содержание катионов кальция в жидкой среде дает возможность рассчитать количество поступившего из жидкости в бетон агрессивного компонента. Это дает представление о кинетике коррозионного массопереноса как в твердой, так и в жидкой фазах исследуемой системы [561-564].

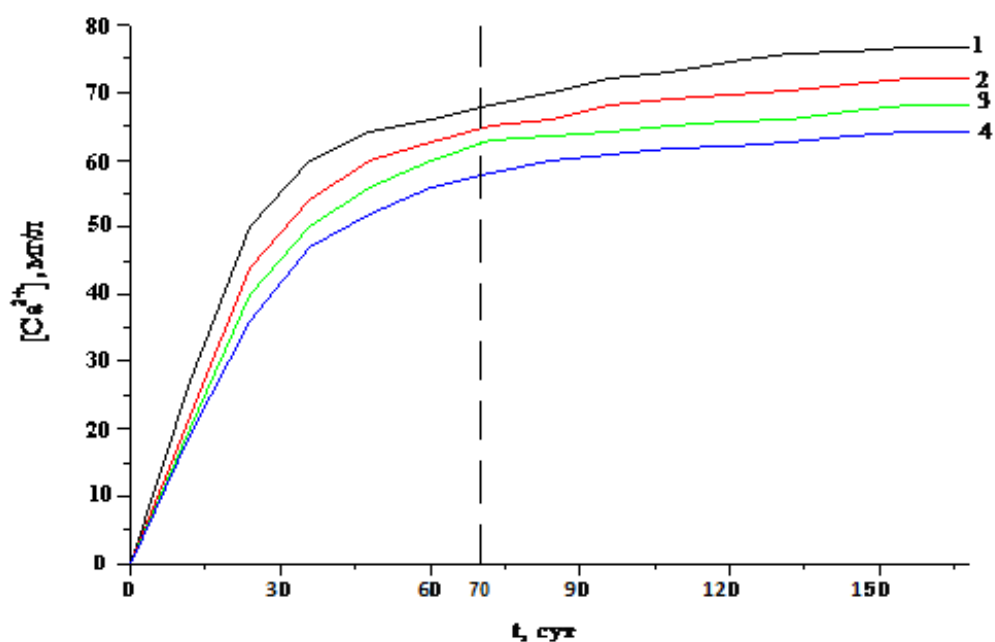


Рис. 3.1. Кинетические кривые вывода катионов кальция в жидкую фазу для случая коррозии цементного камня при 20 °С в (1) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; (2) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; (3) 0,001 %-ом растворе  $HCl$  ( $pH = 5$ ); (4) воде

Для используемых в исследовании растворов определялись значения  $pH$  в разные периоды времени пребывания в них образцов цементного камня, как показано на рис. 3.2. Также определены начальное и конечное значения  $pH$  поверхности цементного камня, подвергнувшегося воздействию различных жидких хлоридсодержащих сред (таблица 3.1). Измерения проводились по методике, изложенной в п. 2.3.8.

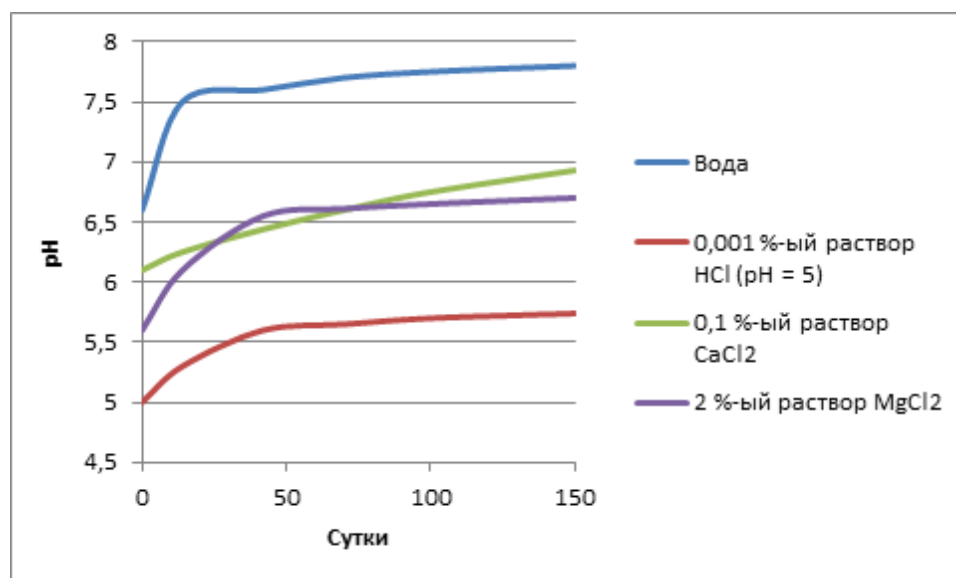


Рис. 3.2. Изменение pH жидких сред при коррозии цементного камня

Таблица 3.1

Изменение pH цементного камня в результате коррозии в течение 150 суток в жидких хлоридсодержащих средах

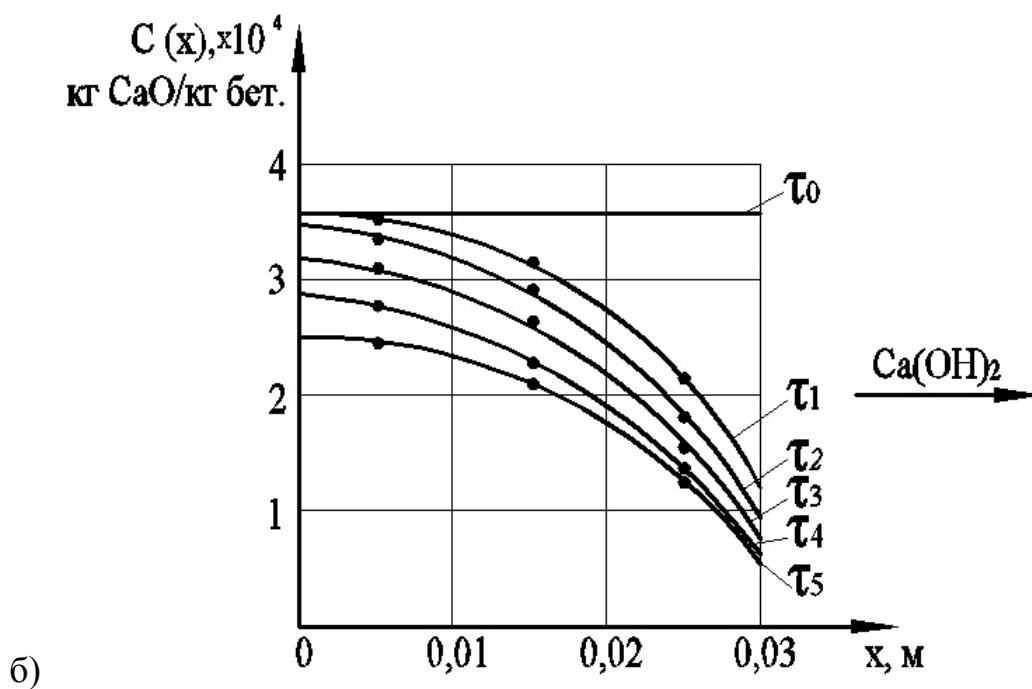
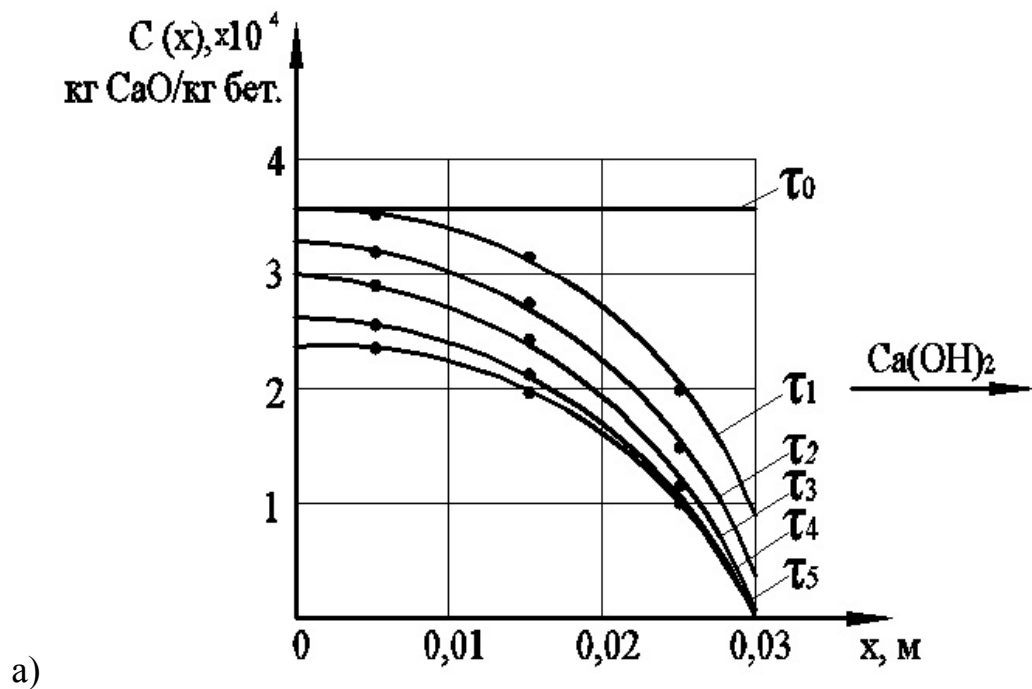
До испытаний	Вода	2 %-ый раствор MgCl <sub>2</sub>	0,1 %-ый раствор CaCl <sub>2</sub>	0,001 %-ый раствор HCl (pH = 5)
12,41	12,14	10,91	12,03	11,52

Очевидно, что вследствие перехода гидроксида кальция из структуры и поровой жидкости цементного камня в воздействующие на него растворы, происходит повышение pH жидких сред. Значение pH поверхности цементного камня ожидаемо снизилось.

Результаты исследования кинетики вымывания из цементного камня гидроксида кальция подтверждают известные модели для описания математическими зависимостями коррозионный массоперенос в системе «бетон – жидкость» [565-567]. Эти данные используются для проведения расчетов по выражению (2.5), являющемся математическим описанием коррозии второго вида бетона [568-571]. Таким образом рассчитываются характеристики массопереноса

для случая коррозии цементного камня в исследуемых жидких средах [563, 564, 572-574].

Распределение гидроксида кальция в цементном камне, установленное в ходе дифференциального термического анализа, показано в виде профилей на рис. 3.3. Из полученных графических зависимостей извлекались данные для расчета значений коэффициентов массопроводности по формуле (3.1) [562, 564, 572]. Показатели массопереноса, рассчитанные для случая коррозии цементного камня в жидких агрессивных средах при 20 °С сведены в таблицу 3.2.



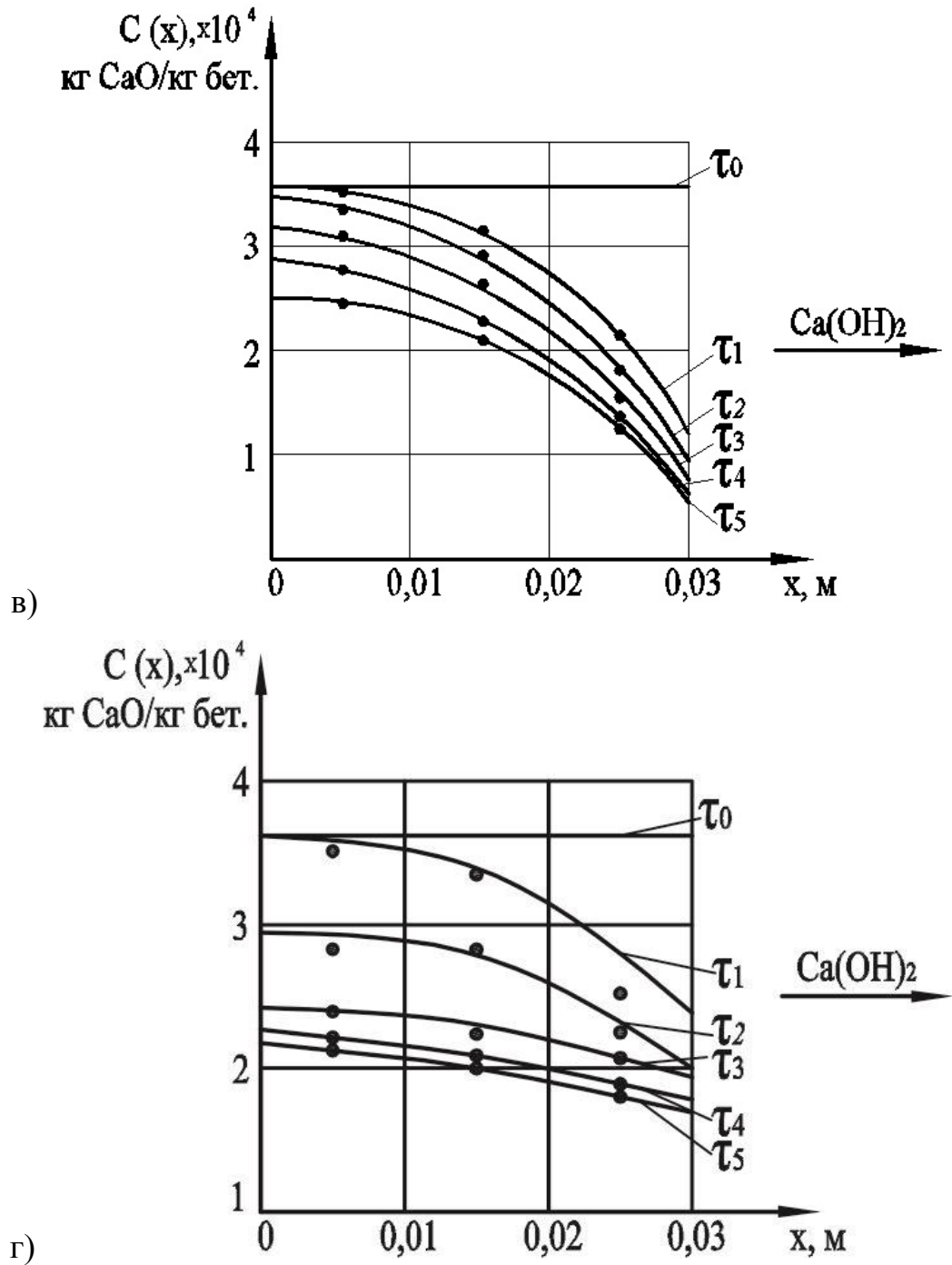


Рис. 3.3. Распределение содержания гидроксида кальция в цементном камне в случае воздействия а) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; б) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ ; в) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; г) воды, когда  $\tau$ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

$$k = \frac{q}{\rho_0 \frac{dC}{dx}} \quad (3.1)$$

где:  $\rho_0$  – плотность твердой фазы (цементного камня),  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $q$  – плотность потока массы переносимого компонента,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , рассчитывается по формуле:

$$q = \frac{\Delta C_{\text{ж}}}{S \cdot \tau}, \quad (3.2)$$

где:  $\Delta C_{\text{ж}}$  – масса компонента, перешедшего из цементного камня в жидкую среду,  $\text{кг}$ ;  $S$  – площадь поверхности бетона, подвергающейся воздействию жидкой агрессивной среды  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время коррозионного воздействия,  $\text{с}$ .

Коэффициент массоотдачи  $\beta$  показывает отношение диффузионного потока  $q$  к разности концентраций  $\Delta C$  переносимого компонента:

$$\beta = \frac{q}{\Delta C}, \quad (3.3)$$

Таблица 3.2

Характеристики массопереноса для случая коррозии цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в жидких хлоридсодержащих средах при 20 °С

Для системы «0,1 %-ый раствор $\text{CaCl}_2$ – цементный камень бетона»						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$3,39 \cdot 10^{-8}$
2	Плотность потока ионов $\text{Cl}^-$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$3,59 \cdot 10^{-7}$	$4,15 \cdot 10^{-7}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$0,87 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$
4	Коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$6,94 \cdot 10^{-10}$	$7,27 \cdot 10^{-10}$	$2,61 \cdot 10^{-10}$
Для системы «2 %-ый раствор $\text{MgCl}_2$ – цементный камень бетона»						
№	Наименование	$\tau$ , сут				

п/п	показателя	14	28	42	56	70
1	Плотность потока Са(ОН) <sub>2</sub> в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$5,11 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$6,12 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$
2	Плотность потока ионов Cl <sup>-</sup> в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$2,52 \cdot 10^{-7}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$4,98 \cdot 10^{-7}$	$5,09 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$8,44 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$
4	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$2,46 \cdot 10^{-9}$	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$8,02 \cdot 10^{-10}$	$4,56 \cdot 10^{-10}$	$1,77 \cdot 10^{-10}$
Для системы «раствор HCl с pH = 5 – цементный камень бетона»						
№	Наименование	τ, сут				
п/п	показателя	14	28	42	56	70
1	Плотность потока Са(ОН) <sub>2</sub> в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-8}$	$8,27 \cdot 10^{-9}$
2	Плотность потока ионов Cl <sup>-</sup> в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$3,32 \cdot 10^{-7}$	$3,93 \cdot 10^{-7}$	$4,38 \cdot 10^{-7}$	$4,79 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$0,33 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,44 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$
4	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$2,02 \cdot 10^{-9}$	$1,68 \cdot 10^{-9}$	$7,51 \cdot 10^{-10}$	$6,23 \cdot 10^{-10}$	$6,41 \cdot 10^{-10}$
Для системы «вода – цементный камень бетона»						
№	Наименование	τ, сут				
п/п	показателя	14	28	42	56	70

1	Плотность потока Ca(OH) <sub>2</sub> в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$3,06 \cdot 10^{-7}$	$2,45 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$7,66 \cdot 10^{-8}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
2	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,01 \cdot 10^{-7}$	$5,02 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$5,92 \cdot 10^{-8}$
3	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$1,57 \cdot 10^{-10}$	$1,36 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-10}$	$6,61 \cdot 10^{-11}$	$2,77 \cdot 10^{-11}$

Значения рассчитанных показателей массопереноса быстро уменьшаются от максимальных значений в начальный период воздействия жидкой среды на цементный камень, что свидетельствует о значительном замедлении процессов переноса. Постепенно параметры выходят на практически не меняющиеся значения, которые можно считать постоянными и соответствующими равновесному состоянию в системе [561].

Очевидно, что в жидких хлоридсодержащих средах потоки массы переносимых компонентов выше, чем в условиях воздействия на цементный камень воды. Чем агрессивнее среда, то есть чем выше в ней концентрация хлорид-ионов, тем интенсивнее изменяются показатели массопереноса, как видно на рис. 3.4 и рис. 3.5.

В случае коррозии в воде цементного камня изменение коэффициента массопроводности происходит в соответствии с линейным законом, в жидких хлоридсодержащих средах – по экспоненциальному. 2 %-ый раствор MgCl<sub>2</sub> является наиболее агрессивной средой из исследуемых, деградация цементного камня происходит интенсивнее, замедление коррозионных процессов наступает позже.

Из данных, полученных в ходе изучения кинетики массообменных процессов, можно сделать вывод, что для цементного камня из исследуемых сред высокой степенью агрессивности обладает 2 %-ый раствор MgCl<sub>2</sub>, 0,1 %-ый

раствор  $\text{CaCl}_2$  является средне агрессивной средой, раствор  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$  – слабо агрессивной средой.

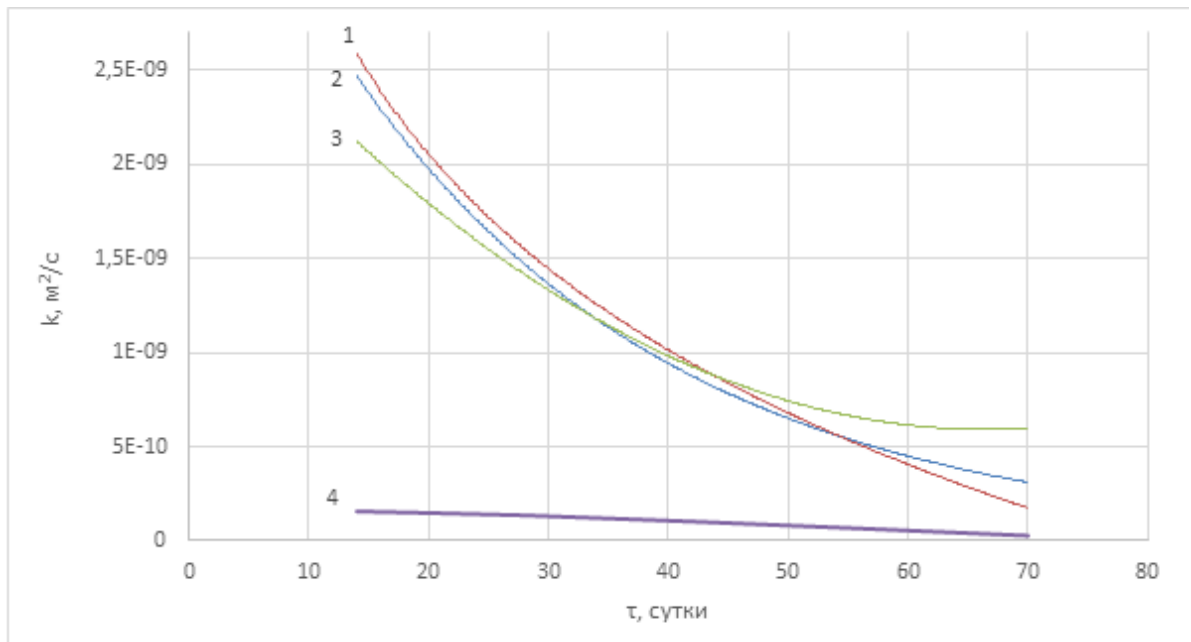


Рис. 3.4. Изменение значений коэффициентов массопроводности при воздействии на образцы цементного камня: 1) 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$ ; 2) 0,1 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$ ; 3) 0,001 %-ого раствора  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 5$ ); 4) воды

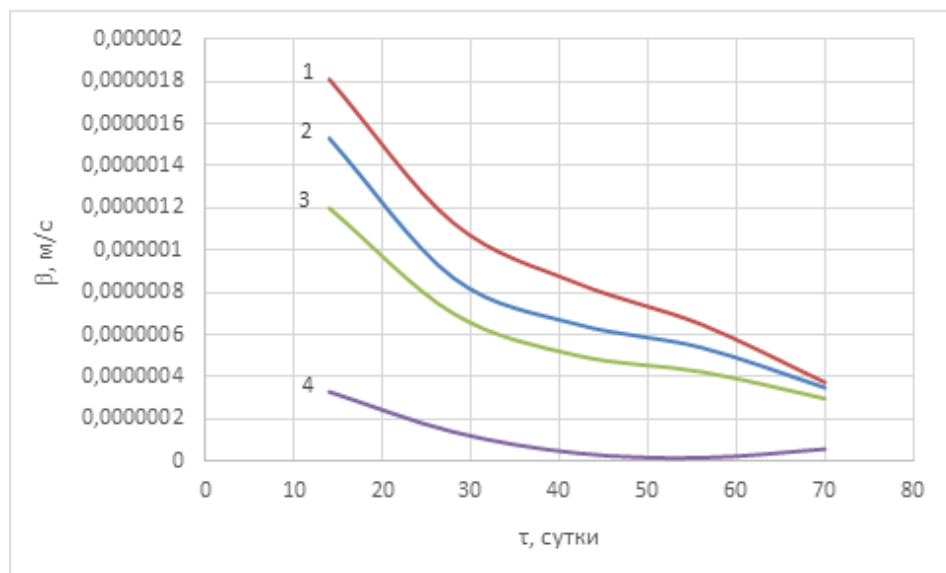


Рис. 3.5. Изменение значений коэффициентов массоотдачи при воздействии на образцы цементного камня: 1) 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$ ; 2) 0,1 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$ ; 3) 0,001 %-ого раствора  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 5$ ); 4) воды



Из полученных в ходе проведенных экспериментальных исследований данных видно, что близкое к равновесному состояние достигается в системе через 70 суток воздействия жидкой среды на цементный камень. Линии на рис. 3.3 с течением времени сходятся на одном значении, которое, вероятно, соответствует равновесному состоянию для системы в конкретных условиях коррозионного воздействия. При известных значениях концентраций «свободного гидроксида кальция» в момент равновесия в твердой  $C_p$  и жидкой  $C_{ж}$  фазах исследуемой системы можно рассчитать константу равновесия Генри  $m$  [561, 575, 576]:

$$C_p(\tau) = mC_{ж}(\tau). \quad (3.4)$$

Установленные с помощью экспериментальных исследований значения показателей массопереноса (таблица 3.2 и таблица 3.3) соответствуют известным из справочников и научно-технической литературы величинам и дополняют сформированные в работах других авторов положения и модели процессов массопереноса при жидкостной коррозии бетона [535, 557, 561, 577-581].

Таблица 3.3

Рассчитанные значения константы равновесия Генри  $m$  для образцов цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в условиях воздействия жидких сред различной степени агрессивности

Вид среды	$m$ , кг жидкости/кг бетона
Вода	4,7619
2 %-ый раствор $MgCl_2$	3,9683
0,001 %-ый раствор $HCl$	3,5833
0,1 %-ый раствор $CaCl_2$	3,6363

Следует отметить, что в процессе эксплуатации строительных изделий из конструкций из бетона температура окружающей среды меняется, поэтому важно учитывать влияние температурных изменений на скорость массообменных процессов, протекающих при жидкостной коррозии.

На долговечность железобетона влияют условия окружающей среды и эксплуатационные действия, которые могут значительно сократить их срок службы. Гидроксид кальция хорошо растворяется в водной среде при температуре до 20 °С. При увеличении температуры, растворимость гидроксида кальция снижается из-за разрушения сольватных оболочек, которые стабилизируют молекулы [582]. Понижение температуры, при котором повышается растворимость гидроксида кальция, ускоряет процессы растворения кристаллов гидроксида кальция в мельчайших порах, диффузии и перекристаллизации в более крупных порах. Температурные градиенты в бетонном теле оказывают более или менее выраженный эффект «накачки» порового раствора гидроксидом кальция.

Для формирования представлений о влиянии температуры агрессивной жидкости на кинетику коррозионной деструкции цементного камня в исследуемых системах устанавливалась температура 6 °С на период испытания. Эта температура является средней в холодный период года для водоемов. По методике из п. 2.3.9 для разных периодов коррозии фиксировалась концентрация катионов кальция в жидких средах.

Как видно из рис. 3.1 и рис. 3.6 характер кинетических кривых катионов кальция в водных средах и при температуре 6 °С, и при температуре 20 °С для цементных бетонов одинаков. Однако, при низкой температуре среды кальций выводится интенсивнее вследствие повышенной растворимости гидроксида кальция. Это приводит к усилению коррозии цементного камня и ускорению деструкции бетона. Достижение состояния, близкого к равновесному, в системе «бетон – жидкая среда» при пониженной температуре происходит позднее, на 83-85 сутки, после этого коррозионные процессы замедляются [583].

С помощью дериватографического анализа установлено содержание гидроксида кальция в разных частях цементного камня, что позволило построить профили концентраций основного компонента по толщине образца в разные промежутки времени воздействия жидких сред при температуре 6 °С, которые показаны на рис. 3.7-3.10. Полученные профили концентраций служат источниками данных, необходимых для подстановки в формулы (3.1) и (3.3) при

расчете параметров массопереноса для образцов цементного камня, подвергнутого жидкостной коррозии при температуре 6 °С в средах различной степени агрессивности, которые указаны в таблице 3.4.

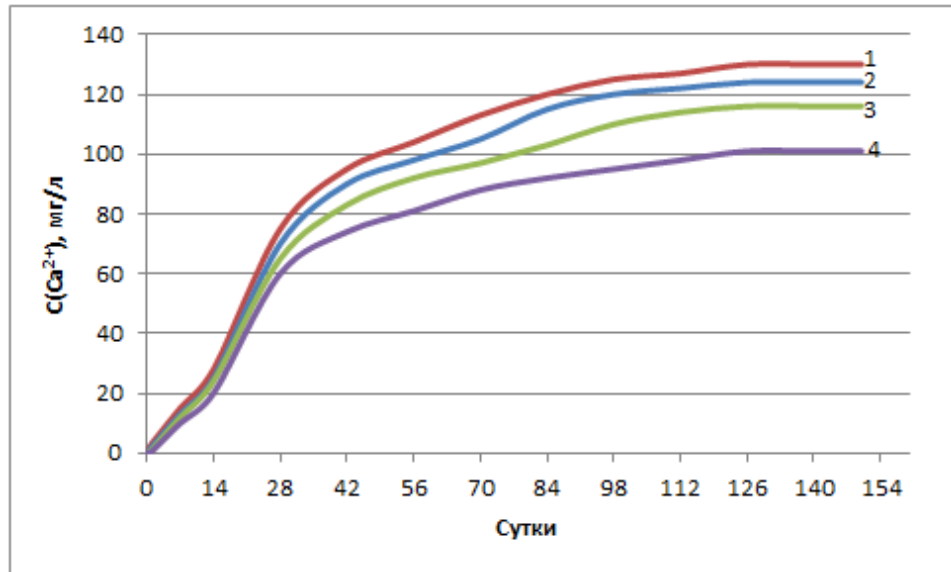


Рис. 3.6. Кинетические кривые концентрации катионов кальция в жидкости для случая коррозии цементного камня при 6 °С в: 1) 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub>; 2) 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub>; 3) 0,001 %-ом растворе HCl (pH = 5); 4) воде

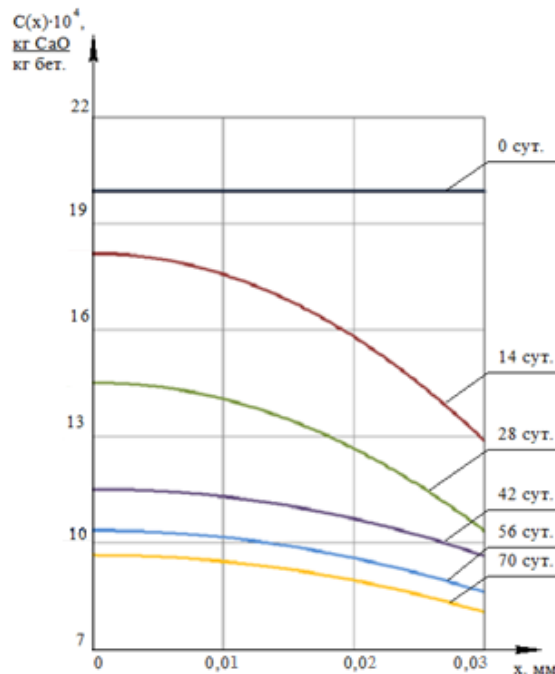


Рис. 3.7. Распределение содержания Ca(OH)<sub>2</sub> в цементном камне, подвергнутому воздействию 2 %-ого раствора MgCl<sub>2</sub> при температуре 6 °С

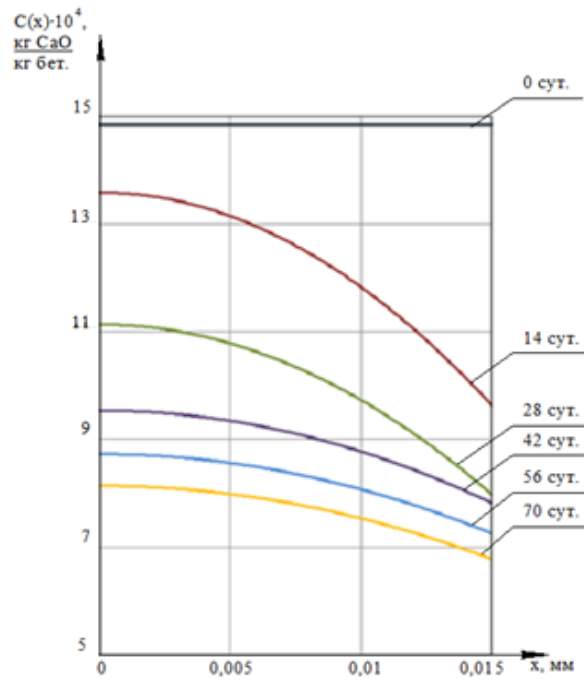


Рис. 3.8. Распределение содержания  $\text{Ca(OH)}_2$  в цементном камне, подвергающемся воздействию 0,1 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$  при температуре  $6\text{ }^\circ\text{C}$

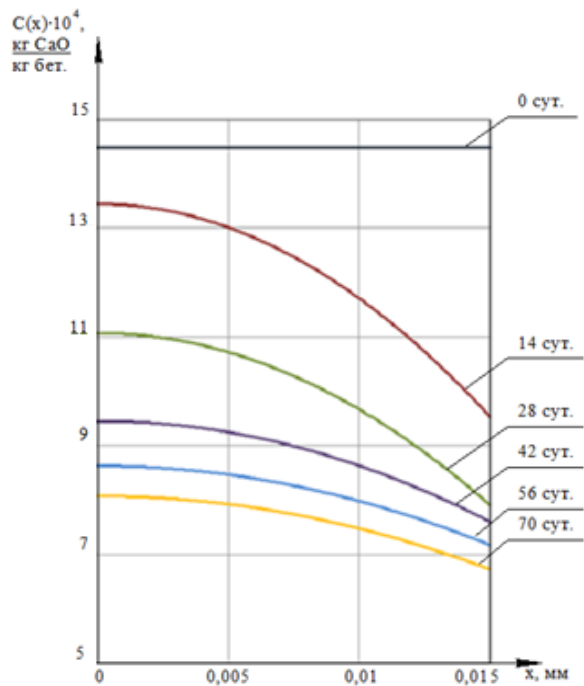


Рис. 3.9. Распределение содержания  $\text{Ca(OH)}_2$  в цементном камне, подвергающемся воздействию раствора  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$  при температуре  $6\text{ }^\circ\text{C}$

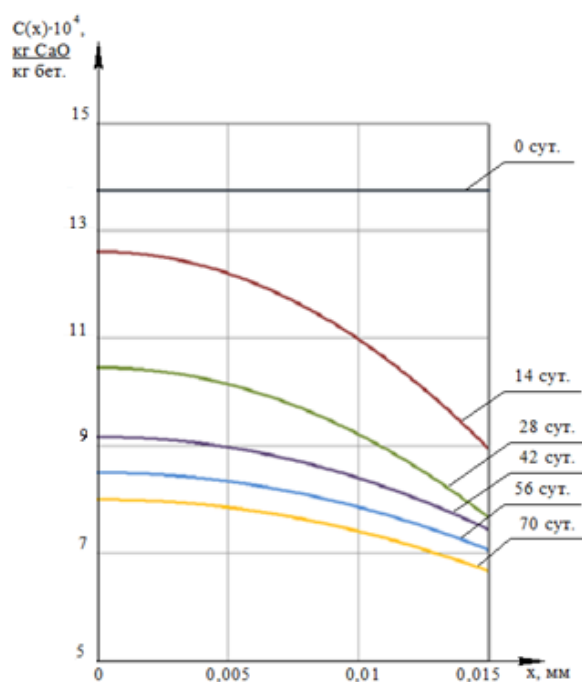


Рис. 3.10. Распределение содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в цементном камне, подвергающемся воздействию воды при температуре  $6\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3.4

Показатели массопереноса для случая коррозии цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в жидких средах при температуре  $6\text{ }^\circ\text{C}$

Для системы «2 %-ый раствор $\text{MgCl}_2$ – цементный камень бетона»						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сутки				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$9,28 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$
2	Плотность потока ионов $\text{Cl}^-$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-7}$	$7,17 \cdot 10^{-7}$	$7,85 \cdot 10^{-7}$	$8,53 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$3,07 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,41 \cdot 10^{-6}$
4	Коэффициент массопроводности,	$5,58 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-10}$	$5,83 \cdot 10^{-10}$	$5,49 \cdot 10^{-10}$

	$\text{м}^2/\text{с}$					
Для системы «0,1 %-ый раствор $\text{CaCl}_2$ – цементный камень бетона»						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сутки				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$8,83 \cdot 10^{-7}$	$6,89 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$
2	Плотность потока ионов $\text{Cl}^-$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$5,26 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,93 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$	$3,69 \cdot 10^{-6}$	$2,24 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,41 \cdot 10^{-6}$
4	Коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	$5,24 \cdot 10^{-9}$	$3,73 \cdot 10^{-9}$	$5,63 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-10}$
Для системы «раствор $\text{HCl}$ с $\text{pH} = 5$ – цементный камень бетона»						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сутки				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$7,67 \cdot 10^{-7}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$7,65 \cdot 10^{-8}$
2	Плотность потока ионов $\text{Cl}^-$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$1,81 \cdot 10^{-7}$	$4,91 \cdot 10^{-7}$	$6,27 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$	$7,32 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$0,64 \cdot 10^{-6}$	$0,21 \cdot 10^{-6}$
4	Коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$5,95 \cdot 10^{-10}$	$4,79 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$

Для системы «вода – цементный камень бетона»						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сутки				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $\text{Ca(OH)}_2$ в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$7,06 \cdot 10^{-7}$	$6,12 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$3,64 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-6}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$0,56 \cdot 10^{-6}$	$0,28 \cdot 10^{-6}$
2	Коэффициент массопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$	$4,86 \cdot 10^{-9}$	$3,79 \cdot 10^{-9}$	$6,19 \cdot 10^{-10}$	$4,06 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-10}$

Из рис. 3.11 видно, что значения коэффициентов массопроводности при пониженной температуре изменяются по экспоненциальной зависимости, в том числе и для случая коррозии цементного камня в воде (кривая 4), тогда как в случае коррозии цементного камня в воде при 20 °С коэффициент массопроводности изменялся по линейному закону (линия 4 на рис. 3.4). Значения коэффициентов массопроводности выше при 6 °С, что обусловлено более интенсивным растворением гидроксида кальция в структуре цементного камня под воздействием водных сред.

Кривые, показывающие изменение коэффициента массоотдачи для случая коррозии цементного камня при температуре 6 °С, имеют вид, близкий к прямым линиям (рис. 3.12). Это говорит о том, что внутри твердой фазы процессы переноса вещества не замедляются.

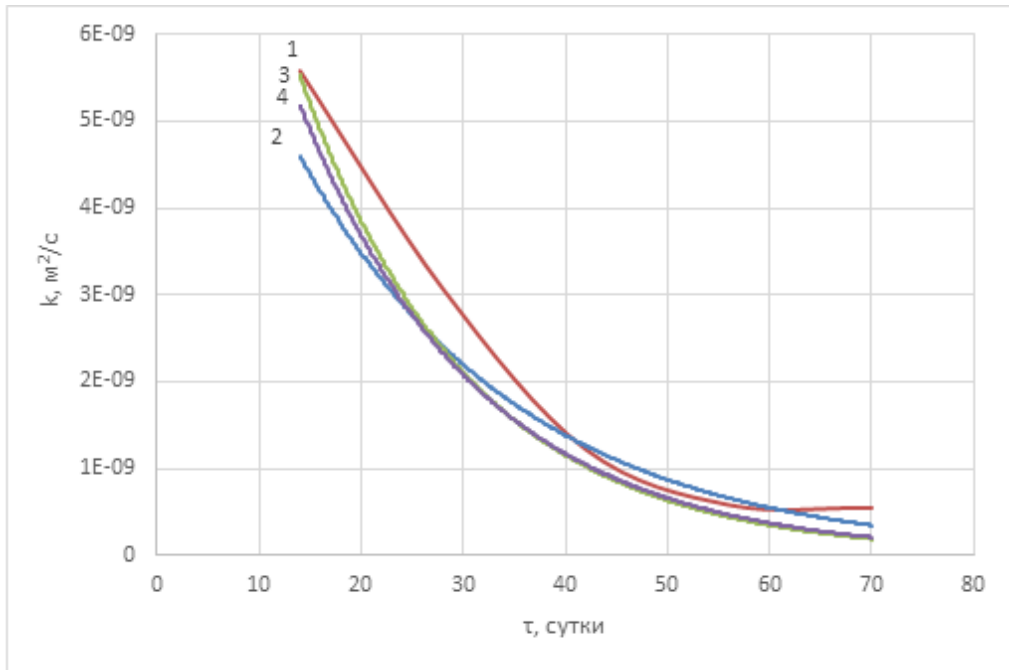


Рис. 3.11. Изменение значения коэффициента массопроводности при коррозии образцов цементного камня при температуре 6 °С в: 1) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; 3) растворе  $HCl$  ( $pH = 5$ ); 4) воде

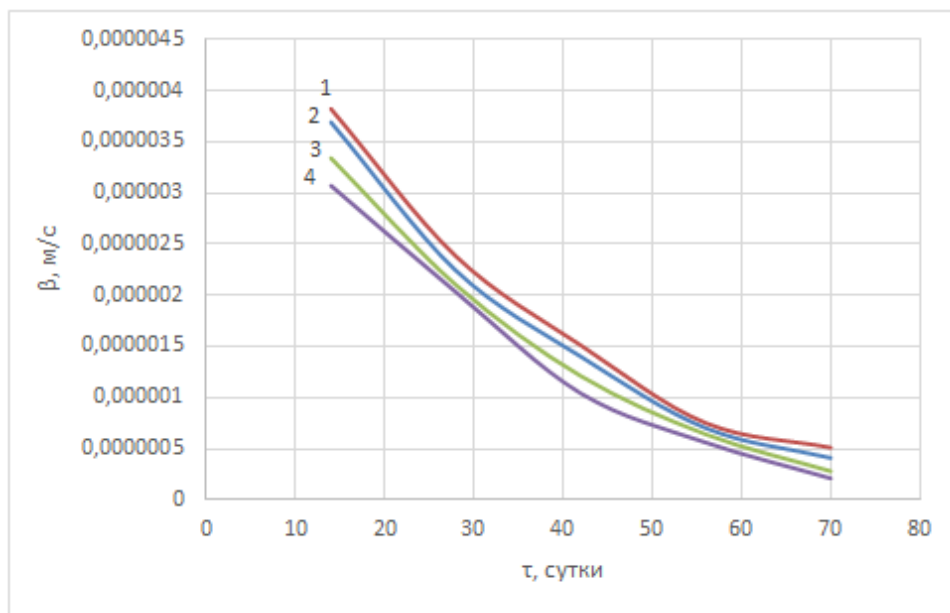


Рис. 3.12. Изменение значения коэффициента массоотдачи при коррозии образцов цементного камня при температуре 6 °С в: 1) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; 3) растворе  $HCl$  ( $pH = 5$ ); 4) воде



### 3.2. ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

На интенсивность развития коррозионных процессов главенствующее влияние оказывает скорость проникновения агрессивных компонентов в бетон, которая, в свою очередь, зависит от особенностей и параметров структуры цементного камня [584].

Для изучения изменения физико-механических характеристик цементного камня под воздействием жидких хлоридсодержащих сред были изготовлены образцы из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н с В/Ц равным 0,3 кубической формы с длиной грани 10 см согласно ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний», которые отверждались на воздухе при температуре  $20\pm 2$  °С и относительной влажности 50-70 %. После 28-суточного твердения образцы помещались на 150 суток в 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ , 0,1 %-ый раствор  $CaCl_2$ , раствор  $HCl$  с  $pH = 5$ , воду.

Значения плотности, водопоглощения и пористости образцов, установленные по методике, описанной в п. 2.3.3, представлены в таблице 3.5. Под воздействием 2 %-ого раствора  $MgCl_2$  плотность цементного камня уменьшилась на 7,5 %, пористость повысилась на 31 %, водопоглощение увеличилось почти в 2,5 раза. В результате воздействия 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$  на цементный камень его плотность уменьшилась на 6,5 %, пористость повысилась на 15 %, водопоглощение увеличилось в 2 раза. При нахождении в растворе  $HCl$  с  $pH = 5$  плотность цементного камня уменьшилась на 4 %, пористость повысилась на 9,4 %, водопоглощение увеличилось почти в 1,5 раза. После нахождения цементного камня в воде его плотность уменьшилась на 2 %, пористость повысилась на 4 %, увеличение водопоглощения составило 1,3 раза.

Плотность и водопоглощение цементного камня меняются вследствие воздействия жидких сред, приводящего к структурным изменениям при растворении и вымывании гидроксида кальция [5]. Водопоглощение цементного

камня зависит от его пористости, следовательно связано и изменение этих показателей при жидкостной коррозии.

Таблица 3.5

Изменение физико-механических характеристик цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н вследствие воздействия жидких хлоридсодержащих сред

Параметр	Среда				
	До воздействия	Вода	0,1 %-ый раствор $\text{CaCl}_2$	2 %-ый раствор $\text{MgCl}_2$	Раствор $\text{HCl}$ с $\text{pH} = 5$
Плотность, $\text{г/см}^3$	2065	2020	1923	1907	1985
Водопоглощение, %	6,2	7,9	12,4	15,1	9
Пористость, %	11,7	12,2	13,5	15,3	12,8
Прочность на сжатие, МПа	49,78	42,44	34,78	32,54	38,64

Характеристики структуры пор являются важным предметом мезоскопических исследований в материаловедении на основе цемента, они тесно связаны с механическими свойствами и долговечностью материалов на основе цемента и серьезно влияют на непроницаемость.

В результате воздействия на цементный камень хлоридсодержащих растворов пор становится больше, чем в образцах до коррозии. Происходит увеличение количества открытых пор в цементном камне (рис. 3.13) и соответствующее уменьшение объема закрытых пор (рис. 3.14) после коррозии в жидких хлоридсодержащих средах.

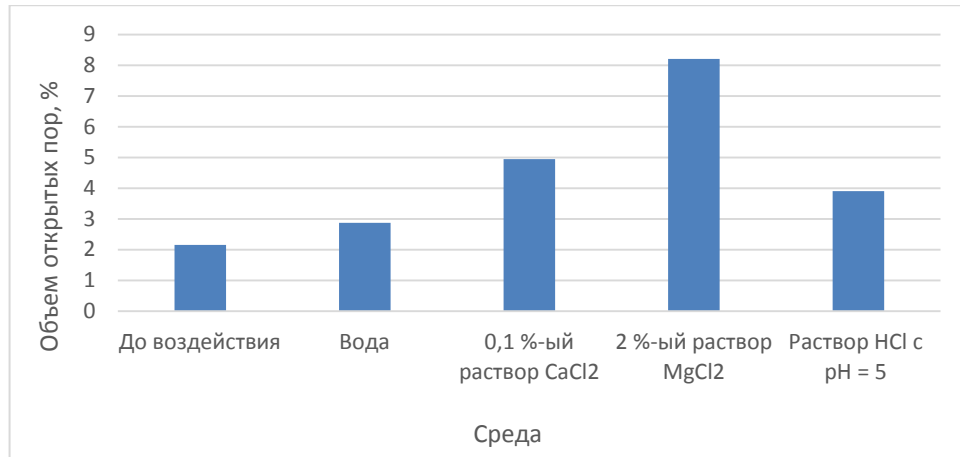


Рис. 3.13. Изменение объема открытых пор в цементном камне при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах

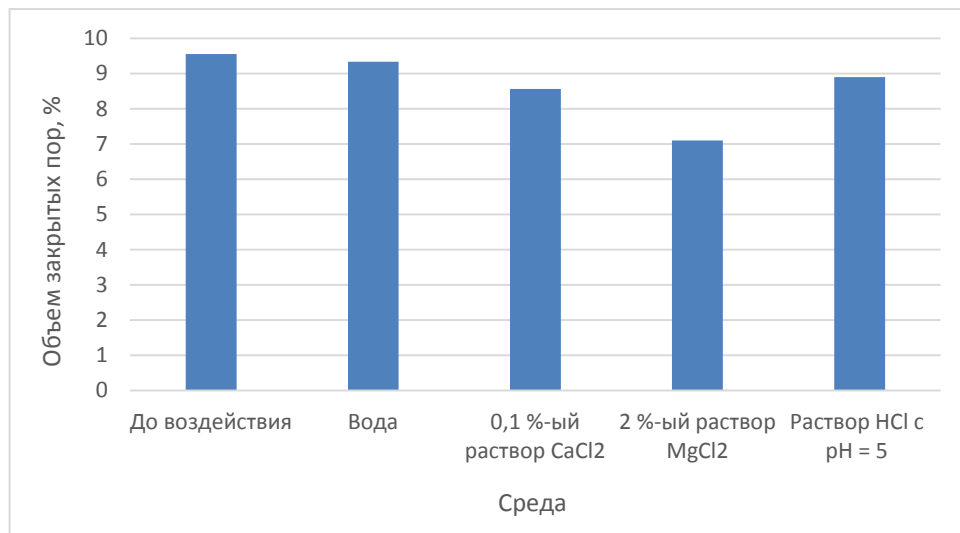


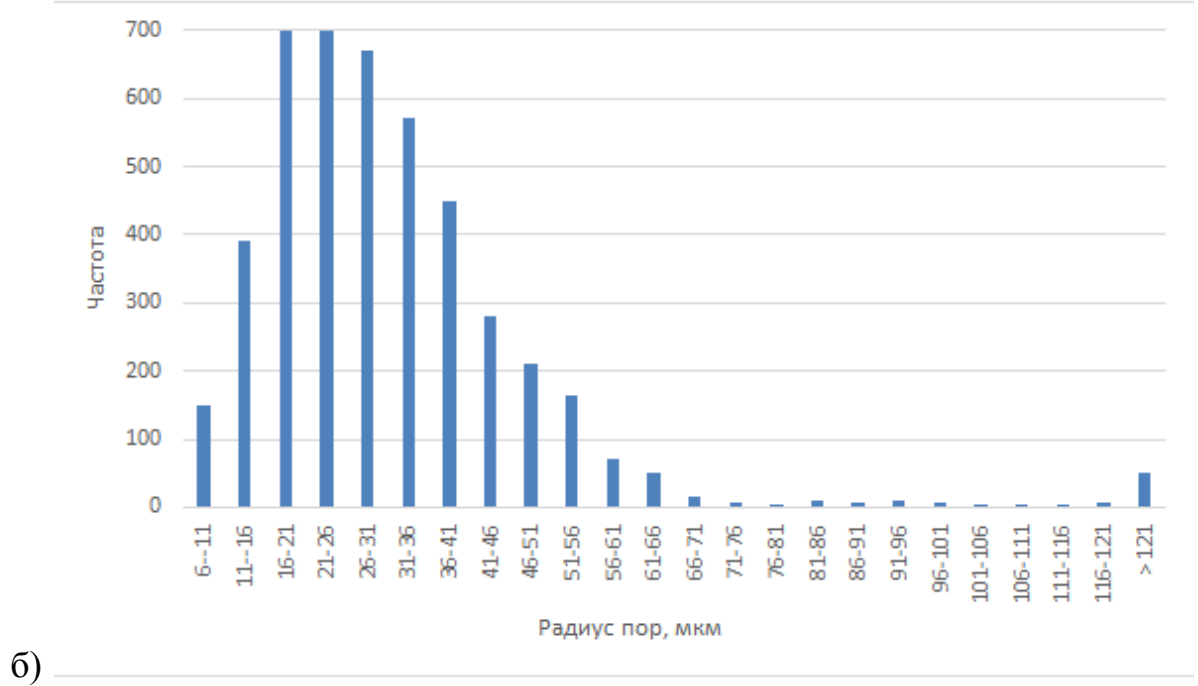
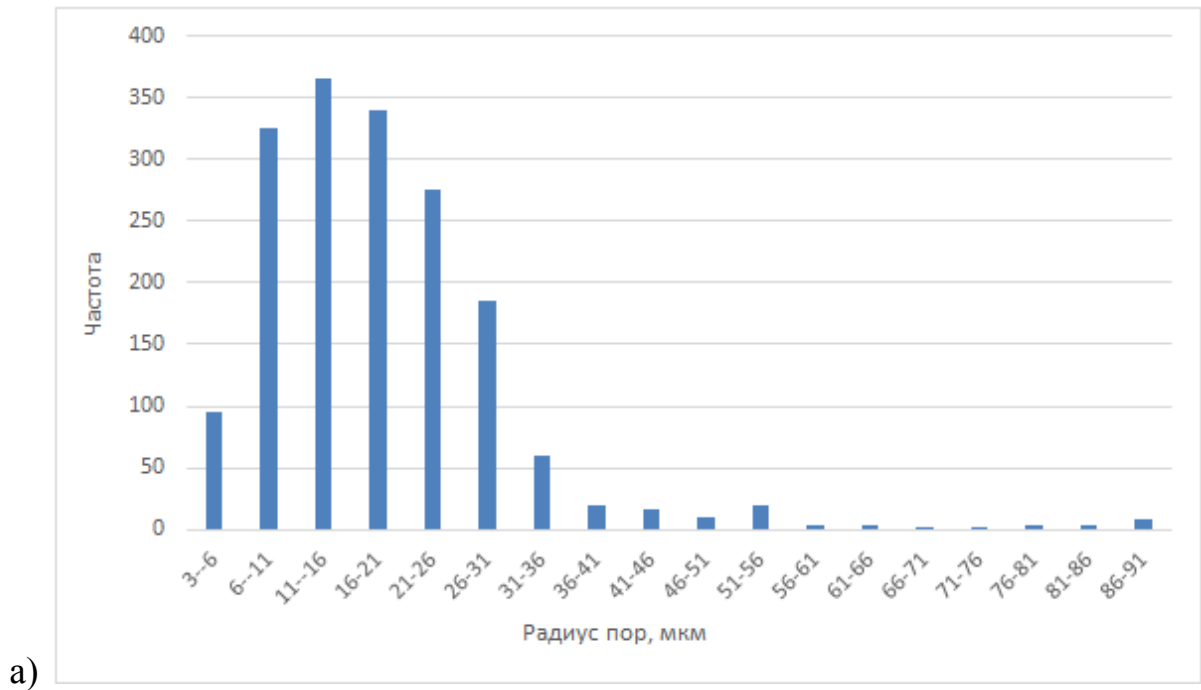
Рис. 3.14. Изменение объема закрытых пор в цементном камне при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах

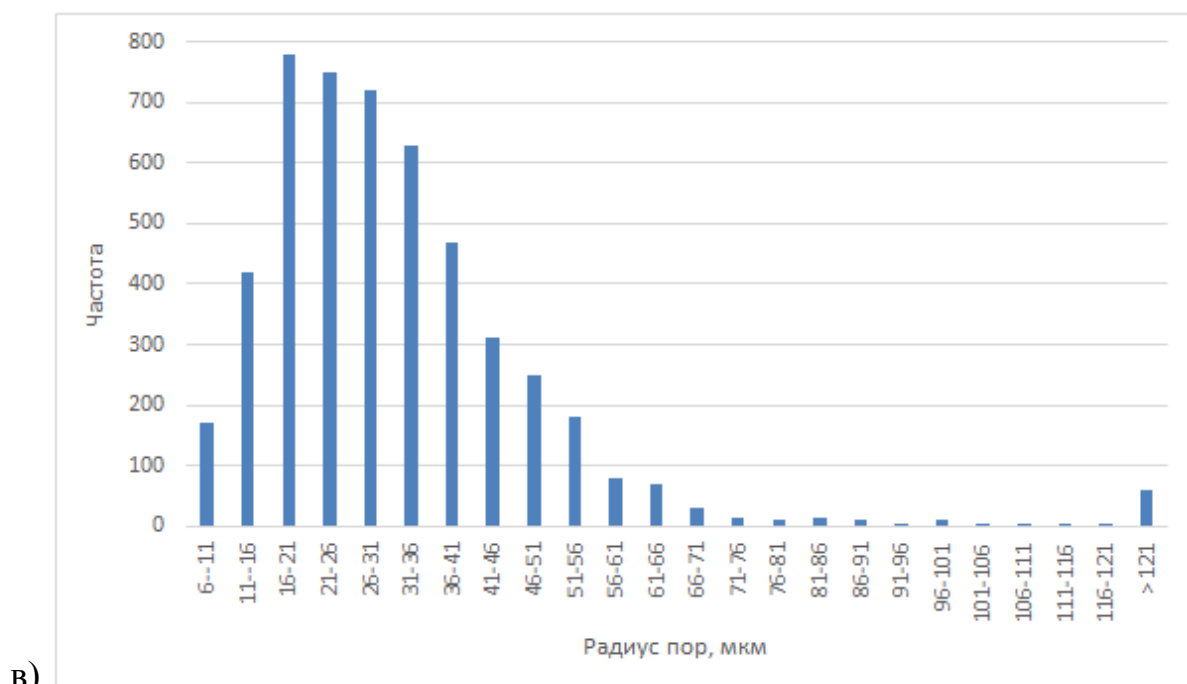
На рис. 3.15-а видно, что в цементном камне преобладают поры радиусом от 6 до 31 мкм, со средним значением 19 мкм.

В результате коррозии в жидких хлоридсодержащих средах происходит изменения характера поровой структуры цементного камня от микропористой к мезопористой (рис. 3.15:б-г). Средний диаметр пор в результате жидкостной коррозии цементного камня в 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub> стал равен 38 мкм, в растворе HCl увеличился до 23 мкм, а в 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub> – до 32 мкм.

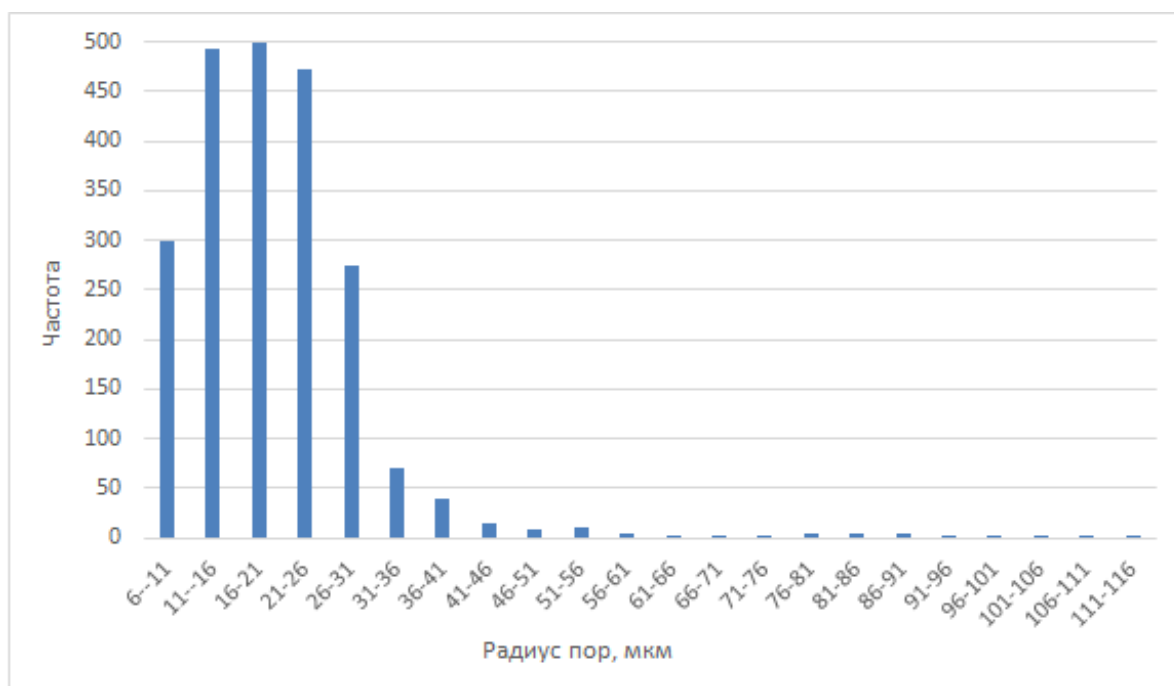
Кроме того, под воздействием агрессивных хлоридсодержащих сред в цементном камне появляется много пор с радиусом более 121 мкм. В результате

коррозионных процессов происходит увеличение радиусов пор и перекрытие их продуктами коррозии, о чем свидетельствует уменьшение количества пор с радиусом 6-11 мкм и увеличение числа более крупных пор.





в)



г)

Рис. 3.15. Распределение пор по размеру в цементном камне (а) до воздействия и после 150 суток воздействия (б) 0,1 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$ ; (в) 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$ ; (г) раствора  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$

В цементном камне коррозионные агенты разрушают связи между кристаллами  $\text{O-Ca-O}$ , в результате чего освободившийся кальций выводится в поровую жидкость и далее вымывается из бетона [585]. Вследствие этого процесса происходит ухудшение прочностных характеристик бетона. У образцов

цементного камня прочность на сжатие в сильно агрессивной хлоридсодержащей среде уменьшилась на 35 %, средне агрессивной – на 30 %, слабо агрессивной – на 20 %.

Очевидно, что наибольшее влияние из исследуемых хлоридсодержащих сред на ухудшение характеристик цементного камня оказывает 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ , как наиболее агрессивная среда.

Механическая деструкция цементного камня тесно связана с его структурой и происходящими структурно-фазовыми превращениями при химическом взаимодействии компонентов цементного камня с поступающими в него агрессивными веществами [586, 587]. Цементный камень набирает прочность в процессе гидратации его компонентов алита и белита, при котором образуются гидросиликаты кальция. На ранних этапах твердения в структуре цементного камня образуется этtringит, который вместе с гидросиликатами кальция [14, 588] обуславливает основную прочность бетона.

Стабильность состояния минералов в структуре связана с определенным количеством гидроксида кальция в цементном камне. Структурная фаза силикатов кальция разрушается при снижении содержания  $Ca(OH)_2$ . Малейшее изменение количества основного кальцийсодержащего компонента в поровой жидкости цементного камня нарушается устойчивое состояние его структуры, поскольку начинается разложение самого неустойчивого из продуктов гидратации цемента – белита, который существует только в насыщенном растворе извести [589].

В бетоне и строительных растворах гидроксид кальция осаждается в следующих местах: в виде крупных или мелких кристаллических заполнителей и в виде полосчатых образований в цементной массе; на поверхностях частиц заполнителя; в полостях под частицами заполнителя; в узких пространствах между частицами заполнителя; вокруг пузырьков воздуха; внутри первоначально заполненных воздухом пузырьков. Осаждение гидроксида кальция в этих местах, где перенасыщенные концентрации гидроксида кальция не могут существовать в

течение сколь-либо продолжительного времени, происходит путем диффузии из окружающих мелких пор, где перенасыщение термодинамически возможно.

Если снижение концентрации гидроокиси кальция продолжается, начинается разложение гидросиликатной фазы, и усиливается вывод кальция из цементного камня [590]. Таким образом, структура цементного камня необратимо повреждается с течением времени. Но значительная потеря бетоном прочности, которая может привести к его механической деструкции, происходит намного раньше этого [591]. Известно, что прочность бетона уменьшается на 10 % при выводе из структуры цементного камня 10 % CaO, снижению содержания CaO на 20 % соответствует потеря прочности на 25 %, а когда потеря CaO достигает 33 %, бетон интенсивно разрушается [592].

В связи с этим необходимо изучить влияние посторонних ионов в цементном камне на систему  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ . Для более подробной теоретической базы и определения скоростей, с которыми протекают физические и химические процессы, определяющие содержание гидроксида кальция в цементном камне, необходимы более глубокие исследования, касающиеся микроизменений в структуре цементного камня под воздействием агрессивных сред. Все соединения взаимодействуют в цементной пасте, строительном растворе и бетоне и не действуют по отдельности как «чистые» соединения.

Силикаты и продукты их гидратации обеспечивают основную прочность цементного камня. Алит отвечает за формирование ранней прочности, так как скорость его гидратации выше. Белит обеспечивает большую часть конечной прочности цементного камня. Поскольку в используемой марке портландцемента большую часть среди компонентов занимает алит (таблица 2.2), твердение цементного камня происходит быстро с ранним увеличением прочности. В результате гидратации алита выделяется основное количество гидроксида кальция в поровой раствор и в виде кристаллов в структуру цементного камня.

По узким пикам на рентгенограмме цементного камня до коррозионного воздействия (рис. 3.16) можно сделать вывод о высокой кристалличности его структуры. Однако присутствует и рентгеноаморфная фаза, характеризующаяся

диффузионным гало в области значений угла  $2\theta$  от  $29^\circ$  до  $36^\circ$ . Этими рентгеноаморфными соединениями являются, в основном, тоберморитовый гель и гидросиликаты кальция.

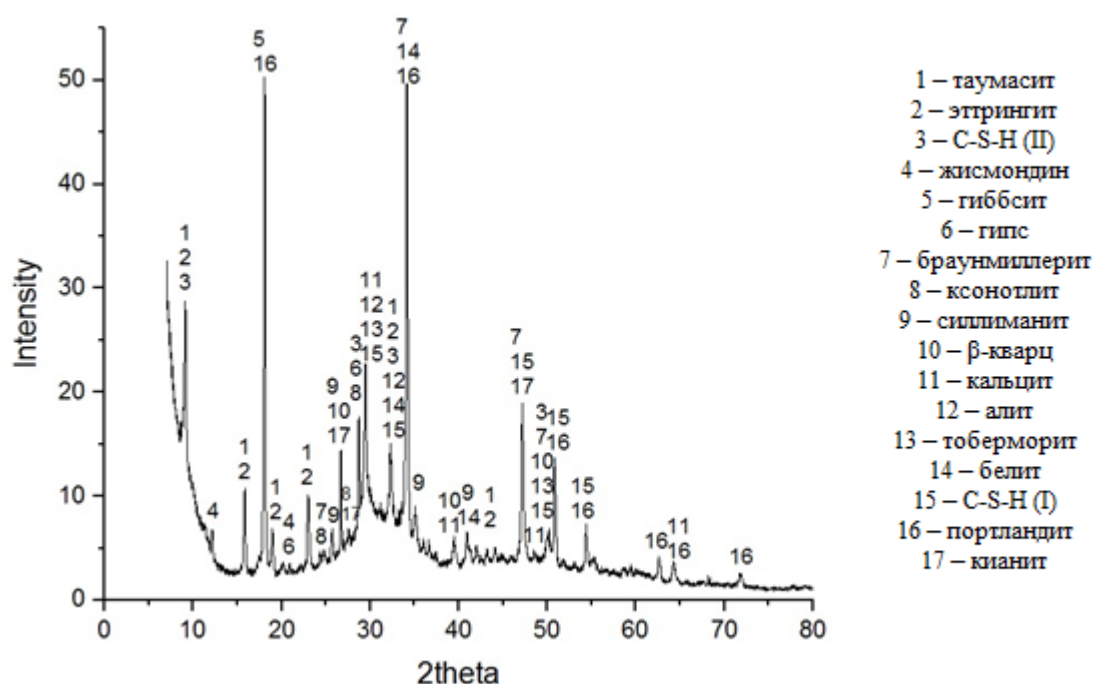


Рис. 3.16. Рентгенограммы цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н

Было установлено, что гидратация алита, белита и браунмиллерита при твердении цементного камня прошла не полностью, рентгенограмма показывает их присутствие в структуре. Пики, соответствующие образующимся при гидратации гидросиликатам кальция C-S-H (I) и C-S-H (II), часто совмещены с пиками алита. Обнаружены также совместные пики гидросиликатов с браунмиллеритом.

Одними и теми же пиками характеризуется и кристаллическая смесь этtringита с таумаситом.

На рентгенограмме видно, что пики портландита обладают высокой интенсивностью, что свидетельствует о высоком содержании гидроксида кальция в структуре цементного камня.

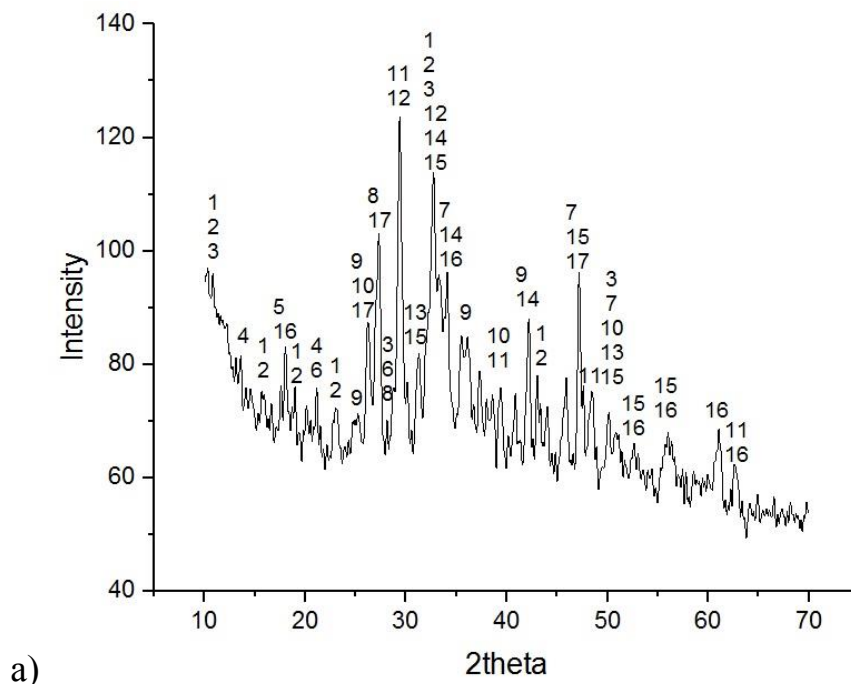
Зафиксировано небольшое содержание гипса и высокосульфатной формы гидросульфогеррита кальция в цементном камне. Количество гипса в цементном

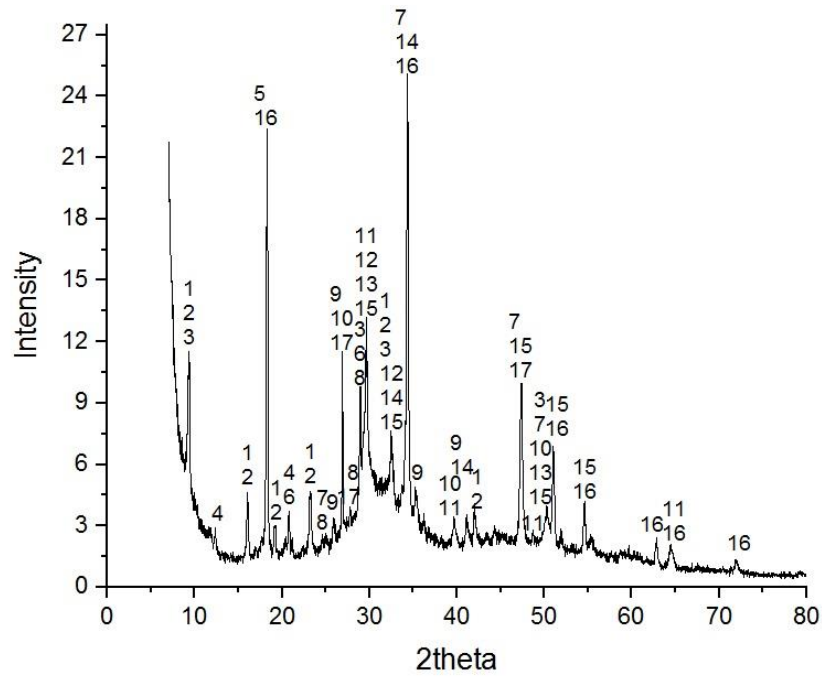


камне не является избыточным и не приводит к появлению расширяющей деформации.

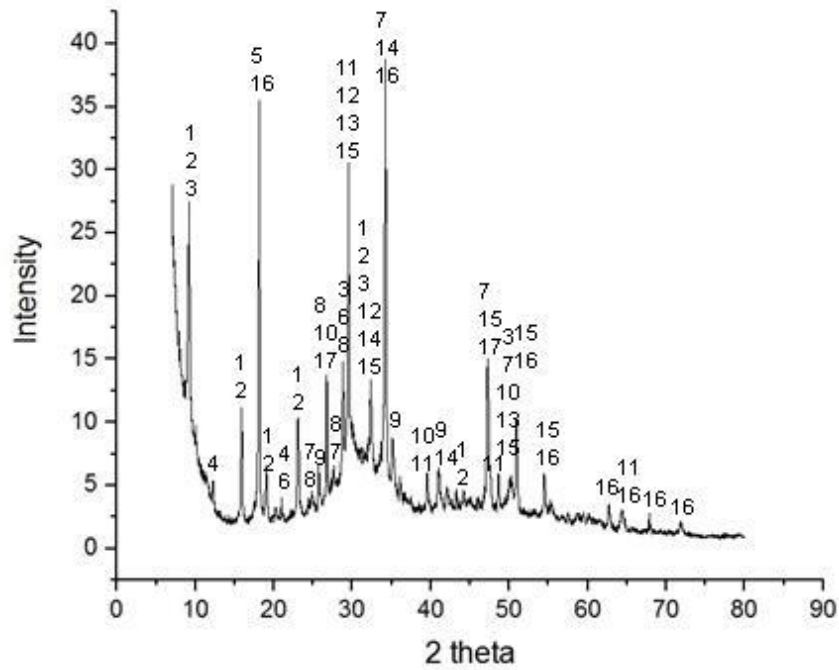
В малых количествах присутствуют восьми, тринадцати и девятнадцативодные гидроалюминаты кальция, являющиеся продуктами гидратации трехкальциевого алюмината при твердении цементного камня. Эти соединения нестабильны в водной среде и чувствительны к воздействию агрессивных веществ, в частности сульфатов. Их малое количество в исследуемых образцах не заслуживает внимания.

Рентгенограммы рис. 3.17 дают представления об изменениях в структурно-фазовом составе цементного камня, происходящих в результате воздействия на него жидких хлоридсодержащих сред: 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ . Зафиксировано снижение интенсивности и уменьшение ширины пиков некоторых структурных составляющих, что обусловлено понижением их количественного соотношения в цементном камне. Помимо этого, изменения в структуре цементного камня характеризуются появлением на диффрактограммах новых пиков. Из-за произошедших компонентных превращений пики смещаются по величинам угла  $2\theta$ , но продолжают соответствовать тем же фазам.





б)



в)

Рис. 3.17. Рентгенограммы цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н после воздействия на них в течение 6 месяцев хлоридсодержащих сред: а) 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ ; б) 0,1 %-ый раствор  $CaCl_2$ ; в) раствор  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 1 – таумасит; 2 – этtringит; 3 – C-S-H (II); 4 – жисмондин; 5 – гиббсит; 6 – гипс; 7 – браунмиллерит; 8 – ксонотлит; 9 – силлиманит; 10 –  $\beta$ -кварц; 11 – кальцит; 12 – алит; 13 – тоберморит; 14 – белит; 15 – C-S-H (I); 16 – портландит; 17 – кианит

Уменьшение размера диффузионных гало на рентгенограммах образцов после коррозии свидетельствует о разрушении рентгеноаморфной структурной фазы. В среднем для совместно находящихся в структуре низкоосновного гидросиликата кальция C-S-H (I) и тоберморитового геля интенсивность пиков снизилась на 7 % при нахождении цементного камня в слабо агрессивной хлоридсодержащей среде, на 12 % – в средне агрессивной, на 67 % – в сильно агрессивной.

В результате хлоридной коррозии произошло разложение низкоосновной формы гидросиликата кальция C-S-H (I), о чем свидетельствует уменьшение интенсивности пиков вплоть до их полного исчезновения. Это нашло отражение в ухудшении прочностных характеристик цементного камня после пребывания в жидких хлоридсодержащих средах, как показано в таблице 3.4. При увеличении содержания хлорид-ионов в жидкости разложение низкоосновного гидросиликата кальция усиливается, вследствие чего наблюдаются большие потери прочности цементным камнем.

Вывод гидроксида кальция из цементного камня в результате коррозионного взаимодействия с жидкими средами подтверждается уменьшением интенсивности линий, соответствующих портландиту. Разложение этой структурной фазы нарушает стабильность высокоосновных форм гидратных фаз, что приводит к их разрушению, что также выражается на рентгенограмме в снижении интенсивности их пиков.

Хлоридсодержащая среда высокой степени агрессивности вызывает разложение в цементном камне и кристаллических, и рентгеноаморфных структурных фаз. Усиленное разрушение в цементном камне при коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  всех кальцийсодержащих компонентов обуславливает большую потерю прочности (таблица 3.5).

Рентгеноструктурный анализ иллюстрирует связь прочностных характеристик цементного камня с его структурно-фазовым составом и количеством определенных кальцийсодержащих соединений. Очевидно, что помимо параметров структуры, таких как плотность и пористость, и степени

гидратации цементного камня на фактические трещиностойкость и прочность бетона оказывают влияние кристаллитный состав и соотношение компонентов.

Для установления степени развития повреждений в структуре цементного камня в результате воздействия жидких хлоридсодержащих сред проведен анализ исследуемых образцов на дериватографе. С помощью ДТА устанавливаются основные эндо- и экзотермические реакции, происходящие в цементном камне при разрушении или образовании гидратных соединений под воздействием высоких температур. Дифференциально-термический анализ дает информацию о превращениях в структуре цементного камня при нагреве с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция, карбонатом и гидроксидом кальция, модификациями гипса, различными комплексными соединениями.

Кривые, полученные при дериватографическом анализе цементного камня до и после хлоридной коррозии, показаны на рис. 3.18-3.20. Кривая ДТА (дифференциального термического анализа) использовалась для оценки характера пиков (экзотермических или эндотермических) и для вычисления ширины, высоты, площади и экстраполированной точки, в которой начался процесс. Кривая ДТГ (дифференциальная термогравиметрическая) на термограмме использовалась для определения начала и окончания потери веса. Кривая ТГ (термогравиметрическая) использовалась для определения скорости термического разложения при заданной температуре.

На кривых дериватографического анализа (ДТА) цементного камня (рис. 3.18) отмечены следующие эндотермические эффекты, °С:

- 1) до воздействия жидких сред: (-)100, (-)550, (-)850;
- 2) после раствора HCl с pH = 5: (-)100, (-)550, (-)650, (-)815;
- 3) после 2 %-ого раствора MgCl<sub>2</sub>: (-)100, (-)550, (-)655, (-)815;
- 4) после 0,1 %-ого раствора CaCl<sub>2</sub>: (-)100, (-)550, (-)650, (-)790.

Самый первый отклик при температуре 100 °С соответствует обезвоживанию гидроалюминатной и этtringитной фаз в цементном камне [593]. На отрезках кривых рис. 3.18 при температурах 100-300 °С наблюдаются широкие плато, характеризующие процесс удаления из цементного камня физически

связанной воды, обусловленный широким диапазоном размеров пор в его структуре и протекающий постепенно.

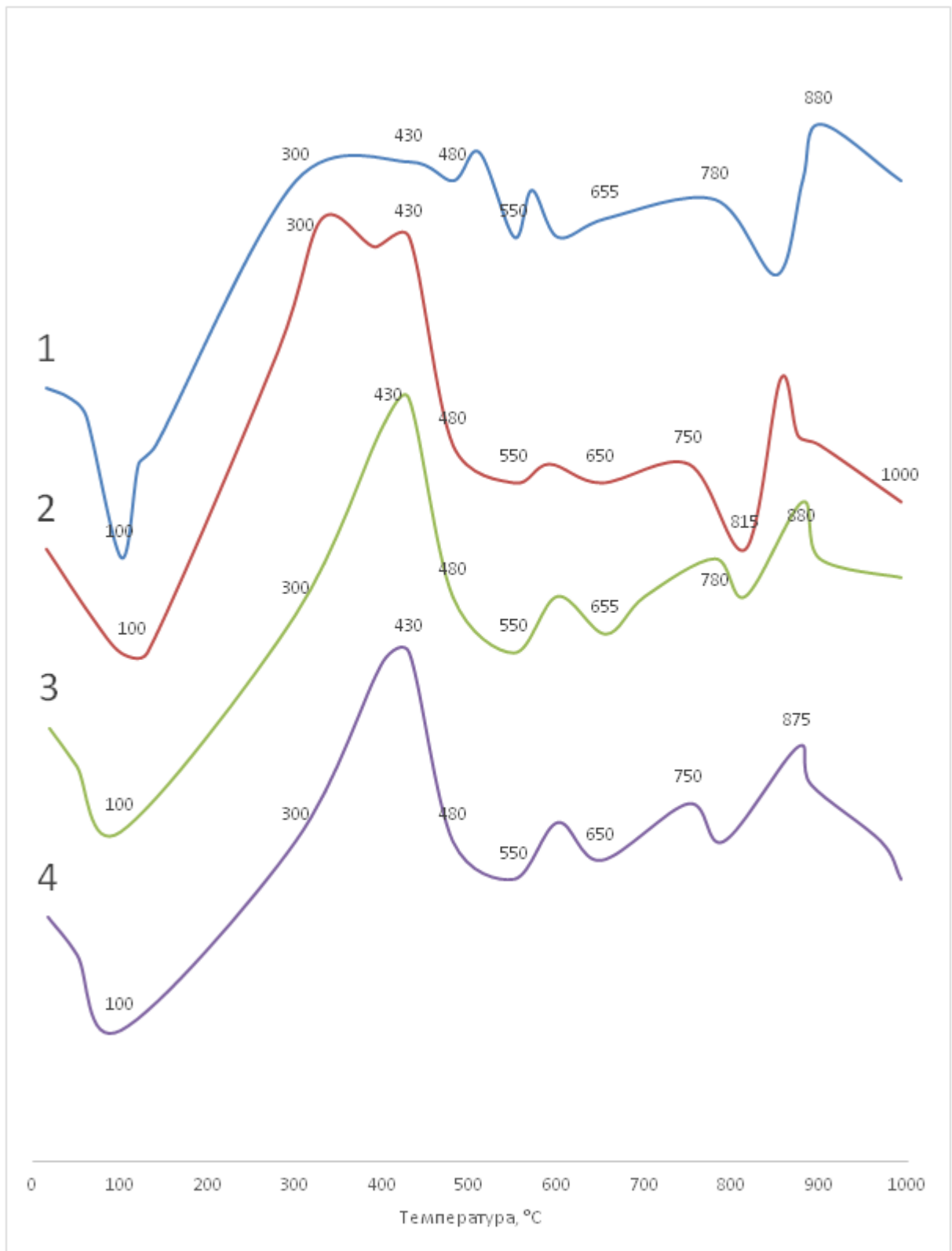


Рис. 3.18. Кривые дифференциального термического анализа цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н: 1) до воздействия; 2) раствор HCl с pH = 5; 3) 2 %-ый раствор MgCl<sub>2</sub>; 4) 0,1 %-ый раствор CaCl<sub>2</sub>

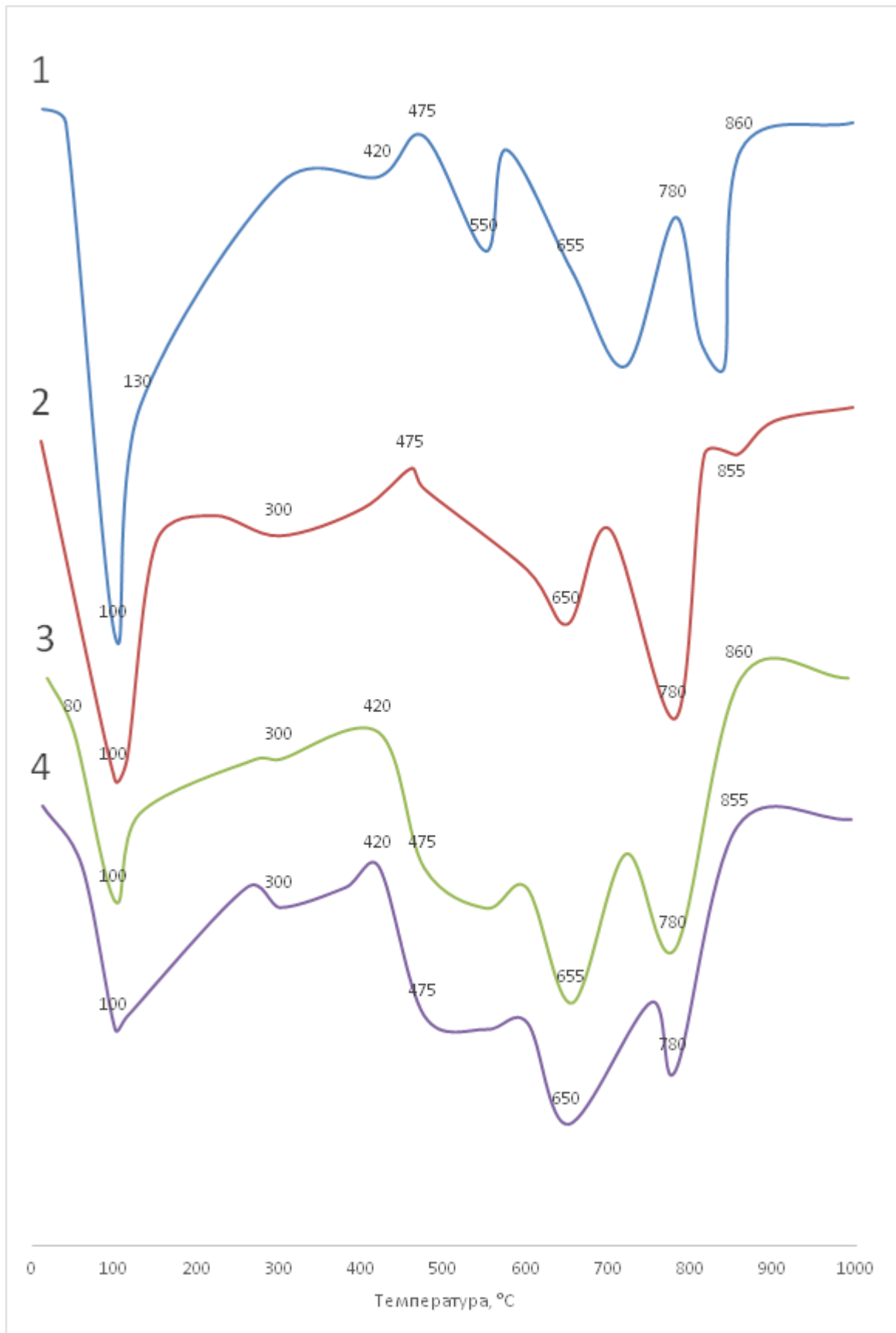


Рис. 3.19. Дифференциальные термогравиметрические кривые цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н: 1) до воздействия; 2) 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ ; 3) раствор  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 4) 0,1 %-ый раствор  $CaCl_2$

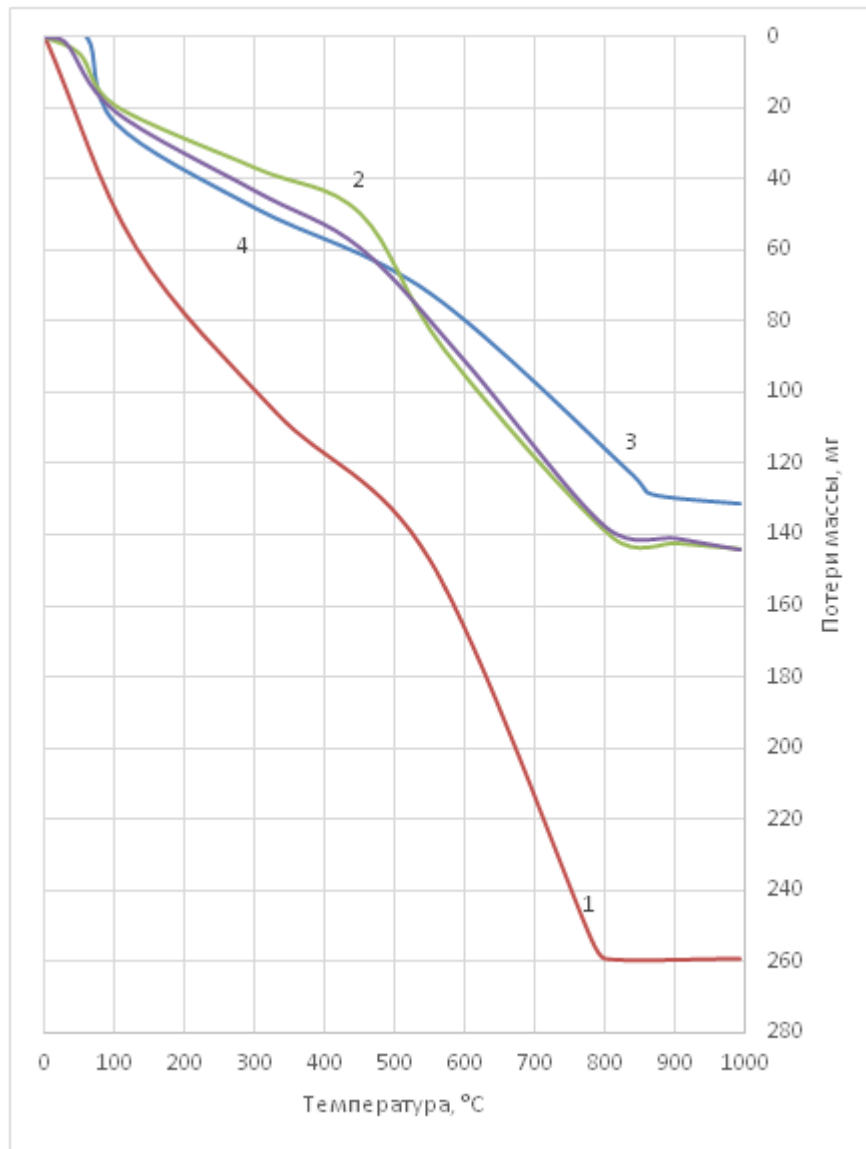


Рис. 3.20. Термогравиметрические кривые цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н: 1) до воздействия; 2) раствор HCl с pH = 5; 3) 2 %-ый раствор MgCl<sub>2</sub>; 4) 0,1 %-ый раствор CaCl<sub>2</sub>

На кривых 2, 3 и 4 рис. 3.18 для образцов цементного камня после коррозии в жидких хлоридсодержащих средах эндоэффект немного смещается к большим температурам. Это явление связано с разложением гидросиликатов и гидроалюминатов кальция в цементном камне.

В интервале температур от 480 до 600 °C наблюдается второй эндоэффект, вызванный дегидратацией гидроксида кальция в цементном камне. Об уменьшении размера кристаллов гидроксида кальция в результате хлоридной коррозии цементного камня свидетельствуют сдвиги начального края пика на

температуру 430 °С и пологие склоны кривых 2, 3 и 4 на рис. 3.18. Уменьшение содержания портландита отражено также на кривых ДТА в указанном диапазоне температур в снижении площади изгиба, характеризующегося процессом дегидратации этой структурной фазы.

В интервале температур от 600 до 750 °С на кривых ДТА образцов цементного камня, подвергнутых воздействию жидких хлоридсодержащих сред, проявляется третий эндоэффект. Он относится к процессам дегидратации силикатных фаз в цементном камне.

В диапазоне температур 780-880 °С на кривых ДТА находится четвертый эндоэффект. Он является наиболее выраженным на кривых 1 и 2, которые относятся к образцам цементного камня, не подвергнутым коррозии и подвергнутым воздействию хлоридсодержащей среды слабой степени агрессивности. Этот отклик характеризует дегидратацию силикатной фазы и разложение кальцита в цементном камне. Небольшой сдвиг этого эндоэффекта на кривых образцов, подвергнутых воздействию жидких хлоридсодержащих сред, на более низкие значения температуры обусловлен меньшей кристалличностью гидросиликатов кальция в структуре цементного камня.

На кривых ДТГ (дифференциально-термогравиметрический анализ) также отмечается четыре термоэффекта (рис. 3.19), которые характеризуют потери массы при нагревании и дают информацию о скорости этого процесса. В случае действия на цементный камень сильно агрессивной хлоридсодержащей среды (кривая 2) происходит исчезновение второго пика, характеризующего дегидратацию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что свидетельствует о значительном снижении количества фазы портландита в цементном камне. На кривых образцов, подвергнутых хлоридной коррозии зафиксировано сужение третьего и четвертого откликов, обусловленное разложением и аморфных гидросиликатных фаз, и кристаллов кальцита и портландита в цементном камне.

На термогравиметрических кривых (рис. 3.20) видно, что у образцов цементного камня после воздействия хлоридсодержащих сред при первом эндотермическом эффекте (температура 100 °С) потери массы меньше, чем у



образцов до коррозии. Такое явление обусловлено снижением в цементном камне содержания связанной воды за счет дегидратации соединений. На кривой 3 потери массы на втором эндоэффекте (температура 550 °С) меньше, поскольку в цементном камне снижено количество структурных компонентов, в частности портландита и гидросиликатов кальция, вследствие их разложения в результате воздействия сильно агрессивной хлоридсодержащей среды. Кривые образцов, подвергшихся воздействию менее агрессивных жидких сред, показывают большие потери массы, поскольку в этих случаях в цементном камне произошло меньше структурных изменений, остались способные к термическому разрушению аморфные фазы и кальцит.

Общие потери массы для образцов цементного камня, рассчитанные по термогравиметрическим кривым (рис. 3.20), указаны в таблице 3.6. Из полученных данных видно, что с повышением степени агрессивности среды, действующей на цементный камень, снижается потеря массы при нагреве. Это связано с понижением содержания портландита, кальцита и гидросиликатной фазы в цементном камне вследствие коррозионных процессов, что было зафиксировано на рентгенограммах образцов (рис. 3.17).

Таблица 3.6

Данные об изменении массы, %, в ходе дериватографического анализа образцов цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н, подвергшихся воздействию хлоридсодержащих сред

t, °С	Процесс, вызывающий эффект	Среда			
		До	раствор HCl с pH = 5	2 %-ый раствор MgCl <sub>2</sub>	0,1 %-ый раствор CaCl <sub>2</sub>
100- 130	Удаление физически связанной воды	8,30	3,56	2,63	3,09
550-	Дегидратация	1,97	1,07	0,56	0,78

650	гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$				
750- 815	Переход одной формы двух- кальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha\text{-C}_2\text{S}$	5,08	3,31	2,80	3,15
Общее изменение массы		15,45	7,94	5,99	7,02

Из результатов дифференциально-термического анализа цементного камня видно, что при нагреве до температур 550-650 °С происходит разложение гидроксида кальция во всех образцах. Понижение содержания «свободного гидроксида кальция» соответствует данным, полученным при анализе концентрации катионов кальция в жидких средах после нахождения в них цементных образцов (рис. 3.1), и данным рентгеноструктурного анализа цементного камня (рис. 3.17).

### **3.3. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ЗАМЕДЛЕНИЮ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЖИДКИХ СРЕД**

#### **3.3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА КИНЕТИКУ ПРОТЕКАЮЩИХ В НИХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Чтобы снизить водопроницаемость бетона ему придают гидрофобные свойства. Одним из способов получения бетона с низким водопоглощением является введение специальных водоотталкивающих добавок в цементную смесь. К часто используемым для этой цели химическим соединениям относятся соли

жирных кислот, в частности стеараты и олеаты. При структурообразовании бетона эти компоненты осаждаются на поверхности пор, образуя гидрофобные слои [31], которые препятствуют взаимодействию жидкой агрессивной среды с цементным камнем и ее проникновению вглубь бетона [8, 215, 594].

Закономерности массопереноса при жидкостной коррозии гидрофобизированного цементного камня требуют дополнительного экспериментального изучения, поскольку для изготовления эксплуатирующихся в жидких средах бетонных изделий и сооружений часто используют бетоны марок по водонепроницаемости W10-W16.

Для изучения коррозионной стойкости цементного камня марок по водонепроницаемости W10, W14 и W16 были изготовлены образцы с добавлением в цементную смесь стеарата кальция. Марку по водонепроницаемости после отверждения образцов проверяли методикой, описанной в п. 2.3.2. Так установлено, что для получения цементного камня марки W10 нужно добавить стеарата кальция 0,8 % по массе цемента, марки W14 – 1,1 %, марки W16 – 1,3 %.

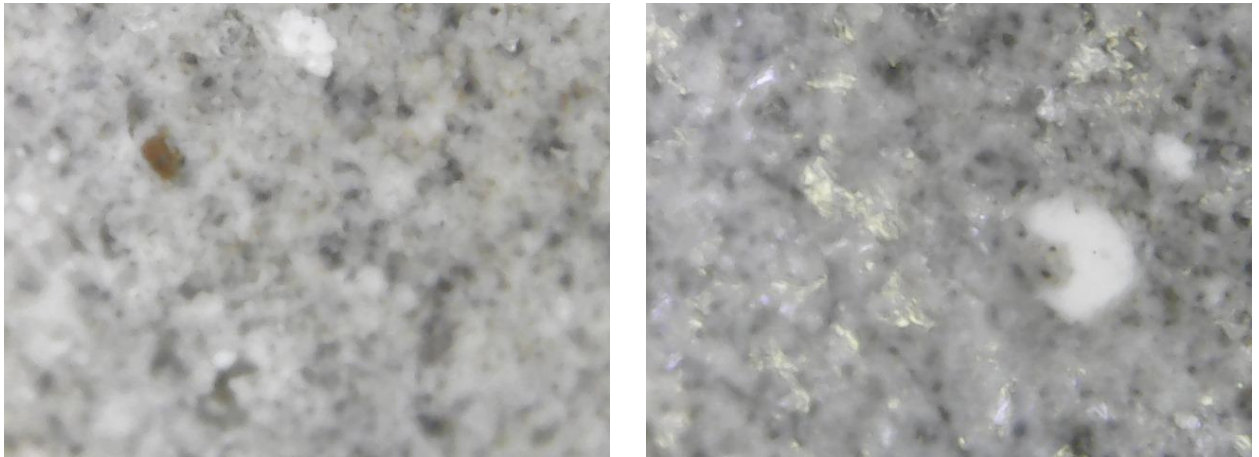
На рис. 3.21 видно, что стеарат кальция заполняет поры цементного камня, предотвращая попадание агрессивной среды вглубь структуры.



а)



б)



в)

г)

Рис. 3.21. Снимки поверхности образцов цементного камня а) без добавки гидрофобизатора и с концентрациями добавки стеарата кальция по массе цемента: б) 0,8 %; в) 1,1 %; г) 1,3 %

Схватывание в образце цементного камня, изготовленного без стеарата кальция, начинается через 1 час и заканчивается уже через 2 часа после помещения их на воздух для твердения. В первые два часа, когда происходит схватывание цементного теста, образцы с гидрофобной добавкой медленнее теряют влагу, чем обычные образцы, как видно из рис. 3.22. В цементном камне, содержащем добавки стеарата кальция, начало схватывания наступает через 2 часа и заканчивается спустя 3 часа после изготовления.

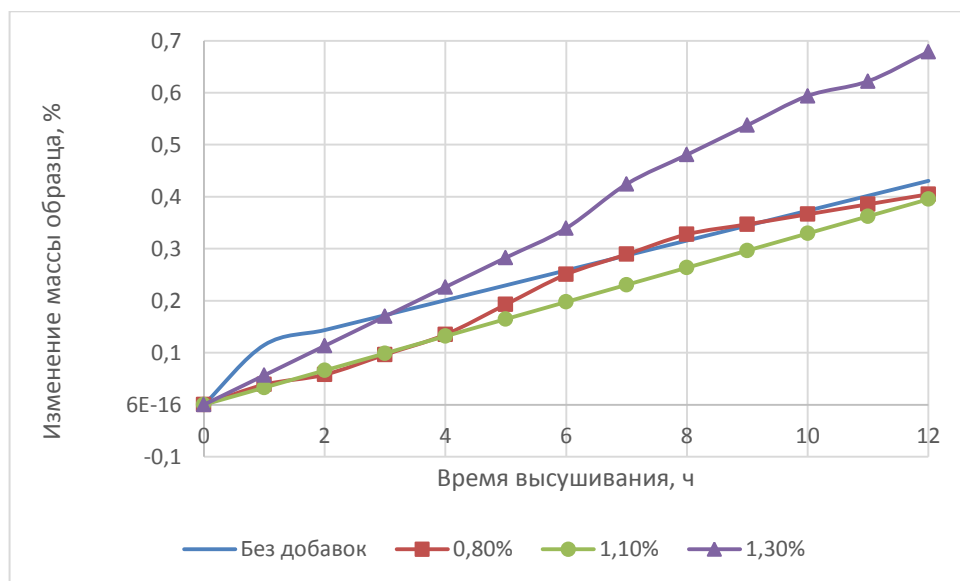


Рис. 3.22. Изменение массы образцов в течение первых 12 часов нахождения на воздухе

Испарение влаги в образце с добавкой 1,1 % стеарата кальция в первые 12 часов твердения идет равномерно, о чем свидетельствует линейный вид графика. Но в целом 0,8 %-ая и 1,1 %-ая добавки гидрофобизатора на начальном этапе не сказываются на влагоиспарении в сравнении с негидрофобизированным цементным камнем. Образец с содержанием 1,3 % стеарата кальция высыхал интенсивнее в течение первых 12 часов, но затем изменение массы замедлилось, как видно из рис. 3.23.

Из гидрофобизированных образцов большие потери массы зафиксированы у цементного камня с 0,8 %-ой добавкой стеарата кальция. В целом у цементного камня с гидрофобными добавками постоянная масса устанавливается на 13-14 сутки пребывания на воздухе, а у негидрофобного образца – на 18 сутки.

Гидрофобные вещества, добавляемые в цементную смесь, могут значительно улучшить эксплуатационные характеристики бетона [595, 596]. При твердении бетона, содержащего гидрофобизаторы, снижается испарение воды, вследствие чего из-за большего количества оставшейся в структуре воды усиливается гидратация компонентов цемента. В результате этого меняются параметры цементного камня, как показано в таблице 3.7.

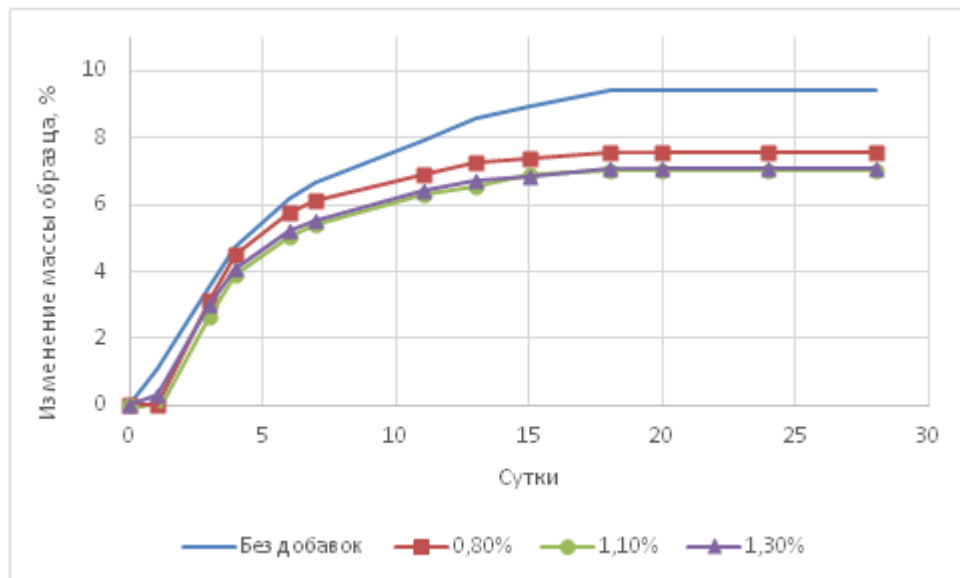


Рис. 3.23. Изменение массы образцов при твердении на воздухе при 20 °C

## Характеристики гидрофобизированного цементного камня

Характеристика	Марка бетона по водонепроницаемости		
	W10	W14	W16
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2432,1	2568,2	2604,4
Водопоглощение, %	4,0	3,7	3,5
Пористость, %	6,8	6,0	5,7
Прочность, МПа	54,58	58,18	63,39

Вследствие уменьшения пористости цементного камня увеличивается его плотность и замедляется поступление агрессивных веществ внутрь поровой структуры. Это приводит к снижению скорости коррозии.

Показано, что прочность на сжатие зависит от содержания стеарата кальция в бетоне. Что касается этого результата, то он показывает, что прочность бетона на сжатие повышается за счет использования стеарата кальция, но это изменение незначительно. На повышение напряжения сжатия может влиять соотношение воды и цемента в бетоне. При добавлении стеарата кальция водоцементное соотношение бетона немного снижается. Добавление стеарата кальция не сопровождается увеличением количества воды для сохранения водоцементного соотношения.

Стеаратные соединения улучшают микроструктуру бетона. Диаметр капилляров бетона со стеаратом кальция меньше, чем у бетона без стеарата кальция. При добавлении в бетон стеарата кальция соотношение воды и цементного раствора в бетоне немного снижается. Когда происходит испарение в процессе обработки бетона, образующиеся капилляры имеют меньший диаметр. Когда вода проникает в бетон, требуется больше энергии. При меньшем диаметре капилляров это означает, что бетон более прочный. Другим фактором, обусловленным уменьшением диаметра капилляров в бетоне, является повышение прочности на сжатие.

Исследования коррозионной стойкости гидрофобизированного цементного камня проводились в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ , так как эта среда является сильно агрессивной.

На рис. 3.24 показано, что изменение концентрации катионов кальция в жидкой среде с образцами марок по водонепроницаемости W10, W14 и W16 замедляется уже через 14 суток [567, 597], а с образцом без добавки стеарата кальция – через 40 суток. При воздействии 2 %-ого раствора  $MgCl_2$  на цементный камень с гидрофобными добавками вывод кальция из поровой структуры в жидкость прекращается через 40 суток, на цементный камень без добавок – значительно затормаживается через 70 суток [568].

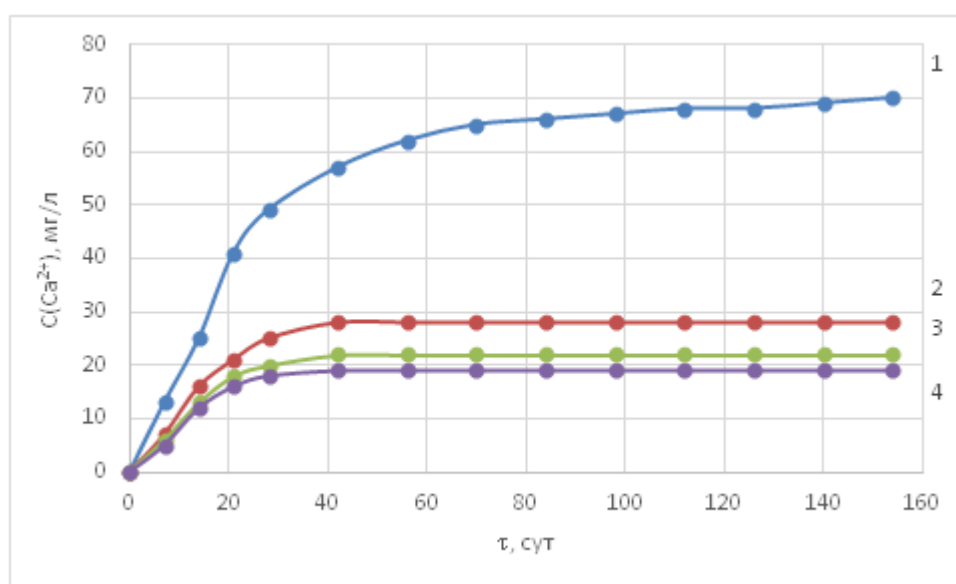


Рис. 3.24. Кинетические кривые концентрации катионов кальция в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  при коррозии образцов цементного камня: (1) негидрофобизированный; (2) марки по водонепроницаемости W10; (3) марки по водонепроницаемости W14; (4) марки по водонепроницаемости W16

Бетон без стеарата кальция обладает более высокой проницаемостью, чем бетон со стеаратом кальция. Увеличение содержания стеарата кальция уменьшает проникновение воды в бетон. Это означает, что бетон со стеаратом кальция более непроницаем. Проникновение воды уменьшается главным образом за счет гидрофобной способности бетона.

Очевидно, что для цементного бетона, содержащего 1,1 и 1,3 % по массе гидрофобизатора, кинетика вымывания кальция в агрессивной среде почти одинакова (кривые 3 и 4 на рис. 3.24), поэтому дальнейшие исследования проводились на образцах марки по водонепроницаемости W10 и W16.

Дериватографический анализ цементного камня, содержащего добавку стеарата кальция, использовался для определения содержания гидроксида кальция по толщине образцов. По выражению (2.5) были рассчитаны значения концентраций гидроксида кальция, по которым построены графические зависимости изменения переносимого компонента в цементном камне под воздействием высокоагрессивной среды с течением времени (рис. 3.25).

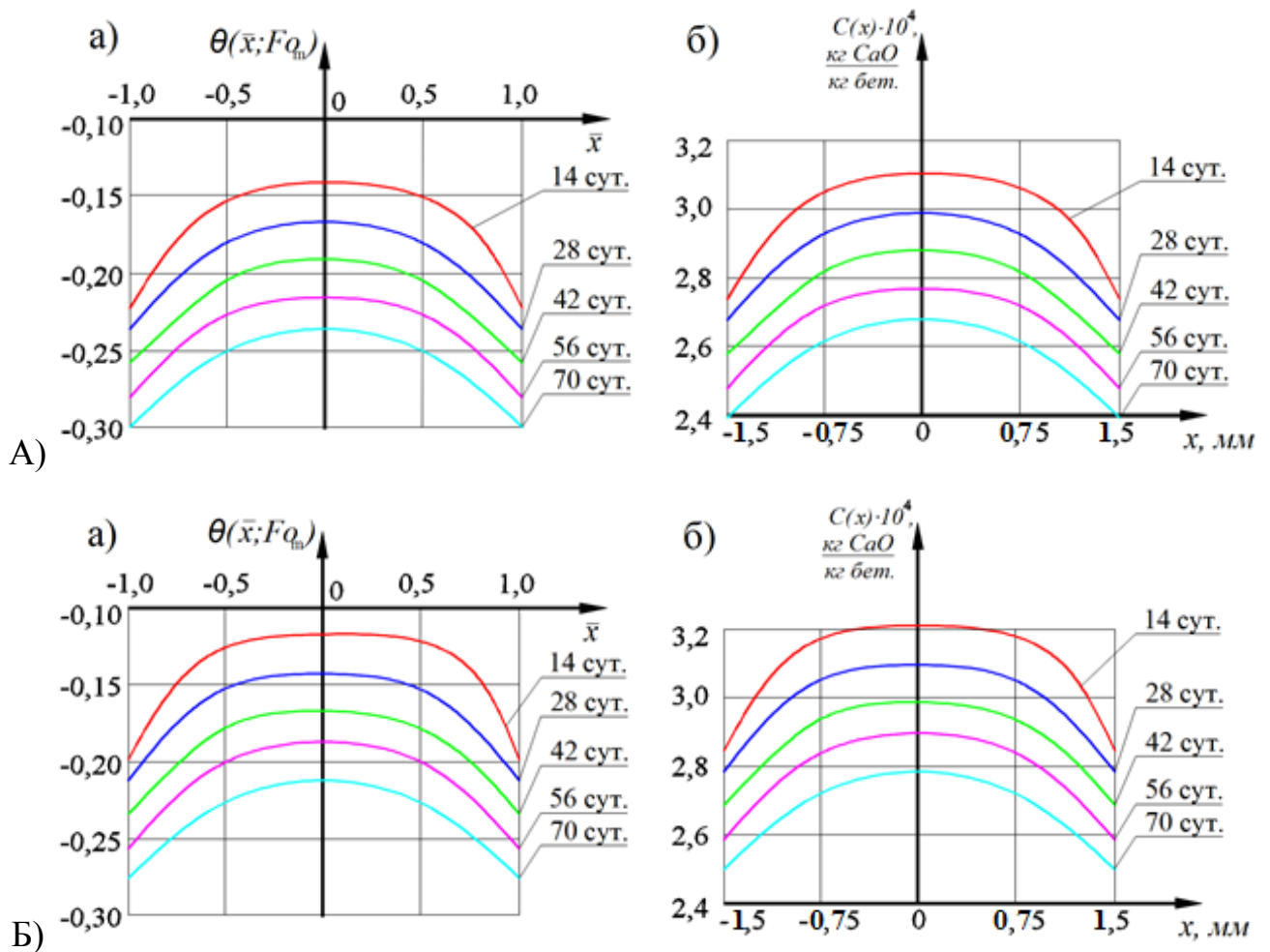


Рис. 3.25. Распределение содержания гидроксида кальция в цементном камне марки по водонепроницаемости W10 (А) и W16 (Б) в безразмерных координатах (а) и в координатах с реальными физическими размерами (б) при воздействии высокоагрессивного хлоридсодержащего раствора



Для случая коррозии гидрофобизированного цементного камня в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  рассчитаны показатели массопереноса по формулам (3.1) и (3.3). Данные сведены в таблицу 3.8 и показаны на рис. 3.26.

Таблица 3.8

Характеристики массопереноса для случая коррозии гидрофобизированных бетонов в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$

Для цементного бетона марки по водонепроницаемости W16						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $Ca(OH)_2$ в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$5,34 \cdot 10^{-9}$	$3,14 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$
2	Плотность потока ионов $Cl^-$ в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$7,05 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$4,23 \cdot 10^{-10}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$7,03 \cdot 10^{-8}$	$4,13 \cdot 10^{-8}$	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$
4	Коэффициент массопроводности $м^2/с$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$4,53 \cdot 10^{-12}$	$3,79 \cdot 10^{-12}$	$3,55 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-12}$
Для цементного бетона марки по водонепроницаемости W10						
№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока $Ca(OH)_2$ в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$5,65 \cdot 10^{-9}$	$3,14 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
2	Плотность потока ионов $Cl^-$ в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$1,81 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$	$7,44 \cdot 10^{-10}$	$5,72 \cdot 10^{-10}$	$4,41 \cdot 10^{-10}$

3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$5,85 \cdot 10^{-8}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$
4	Коэффициент массопроводности $m^2/c$	$6,46 \cdot 10^{-12}$	$4,99 \cdot 10^{-12}$	$4,25 \cdot 10^{-12}$	$3,82 \cdot 10^{-12}$	$3,65 \cdot 10^{-12}$

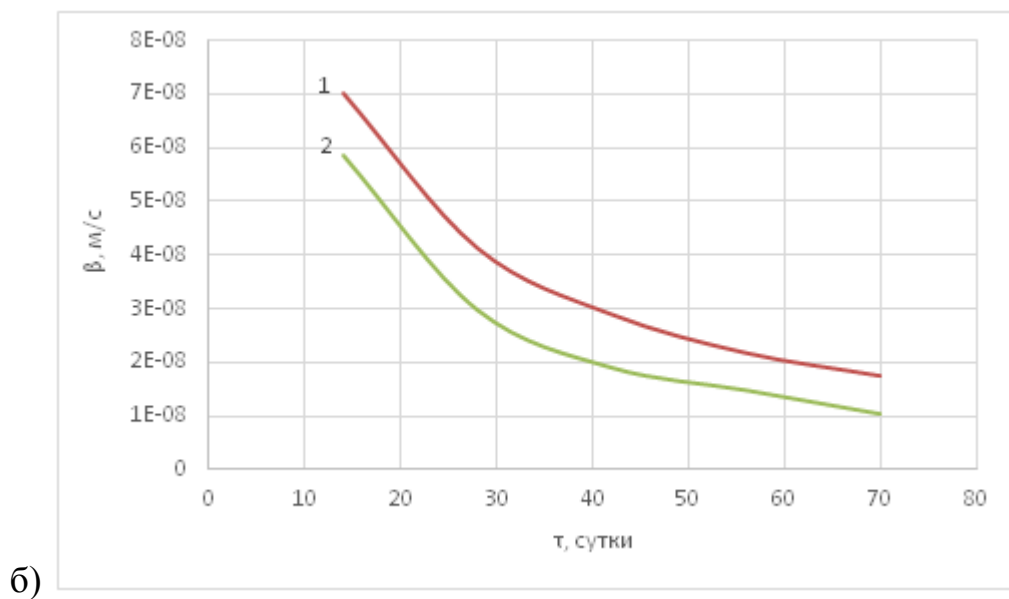
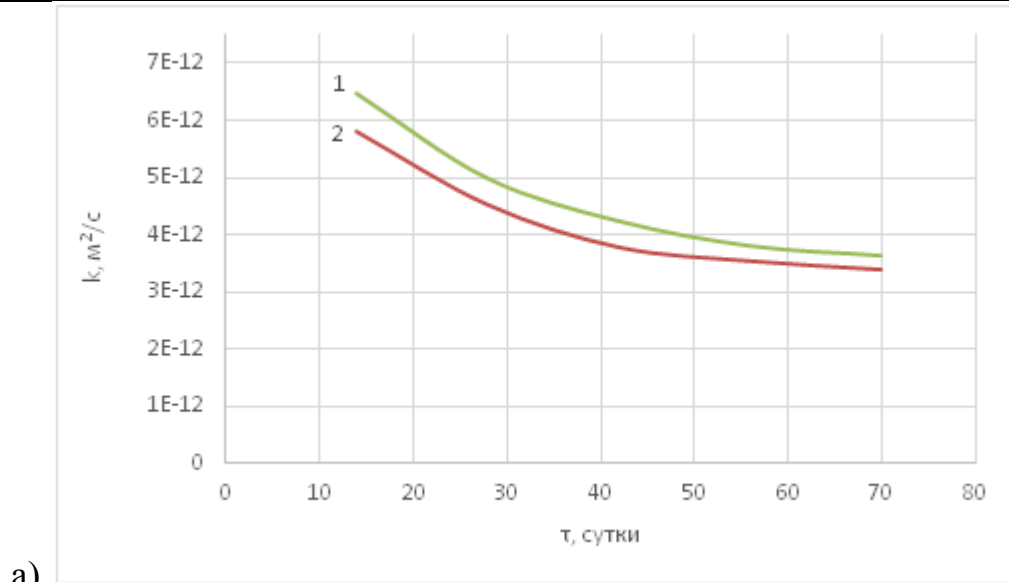


Рис. 3.26. Изменение значения коэффициентов массопроводности (а) и массоотдачи (б) при коррозии гидрофобизированных образцов цементного камня в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ : 1) образец марки по водонепроницаемости W10; 2) образец марки по водонепроницаемости W16

Рис. 3.26 показывает, что значения коэффициента массопроводности гидрофобизированных образцов цементного камня при коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  изменяется по экспоненциальному закону. Кривые имеют более пологий вид, по сравнению с негидрофобизированным образцом (кривая 2 на рис. 3.4), что говорит о значительно меньшей скорости протекания коррозионных процессов в этом случае.

Процессы массоотдачи и массопроводности значительно замедляются с увеличением плотности бетона. Следовательно, за счет формирования более плотной структуры цементного камня, в том числе посредством объемной гидрофобизации, повышается коррозионная стойкость бетона к воздействию различных по агрессивности сред.

### **3.3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛЬМАТАЦИИ ПОР И КАПИЛЛЯРОВ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА КИНЕТИКУ ПРОТЕКАЮЩИХ В НИХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Под воздействием на бетон жидких сред происходит вымывание из структуры гидроксида кальция. При этом гелеобразная кремниевая кислота осаждает в порах цементного камня и постепенно перекрывает их [598, 599]. Вследствие этого снижаются пористость и проницаемость бетона. Скорость осаждения нерастворимых частиц в порах цементного камня регулируется размерами пор, формой и размерами частиц, интенсивностью движения поровой жидкости.

Образующиеся труднорастворимые продукты коррозии цементного камня остаются в порах и дополнительно кольматируют их. Чем больше размер образующихся частиц, тем легче они удерживаются в порах, тем быстрее происходит кольматация порового пространства. Частицы могут оседать в порах под действием силы тяжести, удерживаться искривлениями, изгибами и выступами стенок пор, застревать в узких участках порового пространства.

В цементном камне при жидкостной коррозии со временем происходит самоторможение процессов разложения структурных фаз, состояние системы

приближается к равновесному (рис. 3.1). Это обусловлено замедлением поступления агрессивных веществ вглубь цементного камня, которое вызвано кольматацией поровой структуры нерастворимыми продуктами реакций взаимодействия коррозионной среды с компонентами цементного камня.

Для установления влияния процесса кольматации пор цементного камня на распространение агрессивной среды по его толщине [150, 600-602] проводились расчеты по созданной научной школой академика РААСН С.В. Федосова модели кольматации [603, 604], позволяющей определить скорость распространения фронта кольматации в порах бетона и толщину образующегося слоя кольматанта.

О замедлении протекающих в цементном камне при воздействии жидких хлоридсодержащих сред массообменных процессов из-за осаждения в порах труднорастворимых продуктов коррозии свидетельствует экспоненциальное изменение коэффициента массопроводности (рис. 3.4). Для расчета скорости кольматации пор цементного камня и толщины образующегося слоя кольматанта использовались выражения (2.10) и (2.11), учитывающие экспоненциальное снижение значений коэффициента массопроводности. Полученные результаты представлены в виде графических зависимостей на рис. 3.27 и рис. 3.28. Линии на этих графиках имеют вид близкий к полученным при прогнозном моделировании зависимостям (кривые 3 на рис. 3.29).

Линии на рис. 3.27 имеют вид прямых, что свидетельствует об интенсивном осаждении продуктов реакции в порах цементного камня. Вследствие разрушения структурной фазы цементного камня – гидросиликатов, в порах оседает образующийся гель кремниевой кислоты. Очевидно, что с увеличением степени агрессивности хлоридсодержащей среды, скорость кольматации возрастает.

Наклон кривой 1 предполагает продолжение кольматирования пор в цементном камне под воздействием 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ , несмотря на то, что толщина кольматанта, которым является нерастворимый продукт реакции (2.6) – гидроксид магния  $Mg(OH)_2$ , достигает практически неизменяющегося значения. По-видимому, осаждение продуктов коррозии происходит во вновь появляющихся в цементном камне в результате коррозии порах.

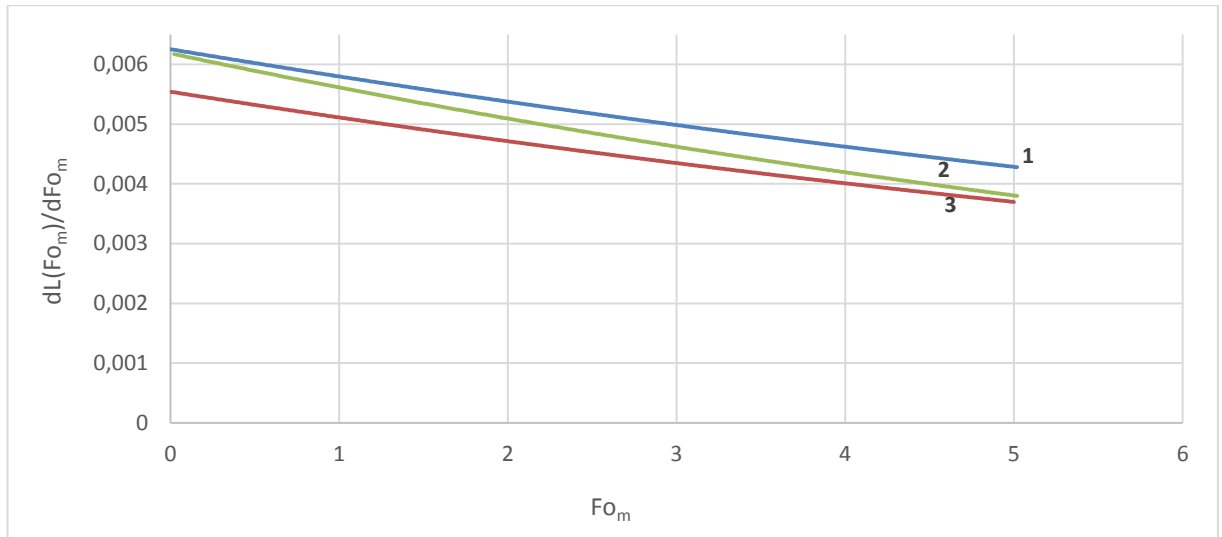


Рис. 3.27. Изменение с течением времени скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  порцементного камня при воздействии на него: 1) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; 3) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$

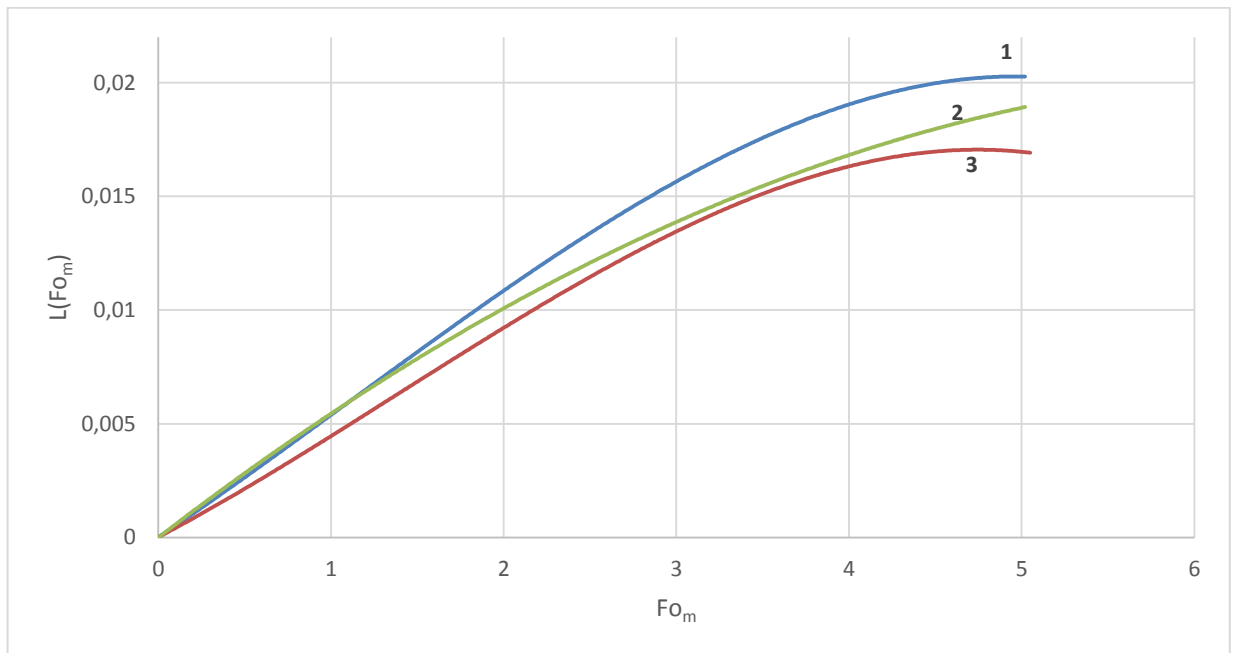


Рис. 3.28. Изменение с течением времени толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$ , образующегося в порах цементного камня в результате воздействия на него: 1) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; 3) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$

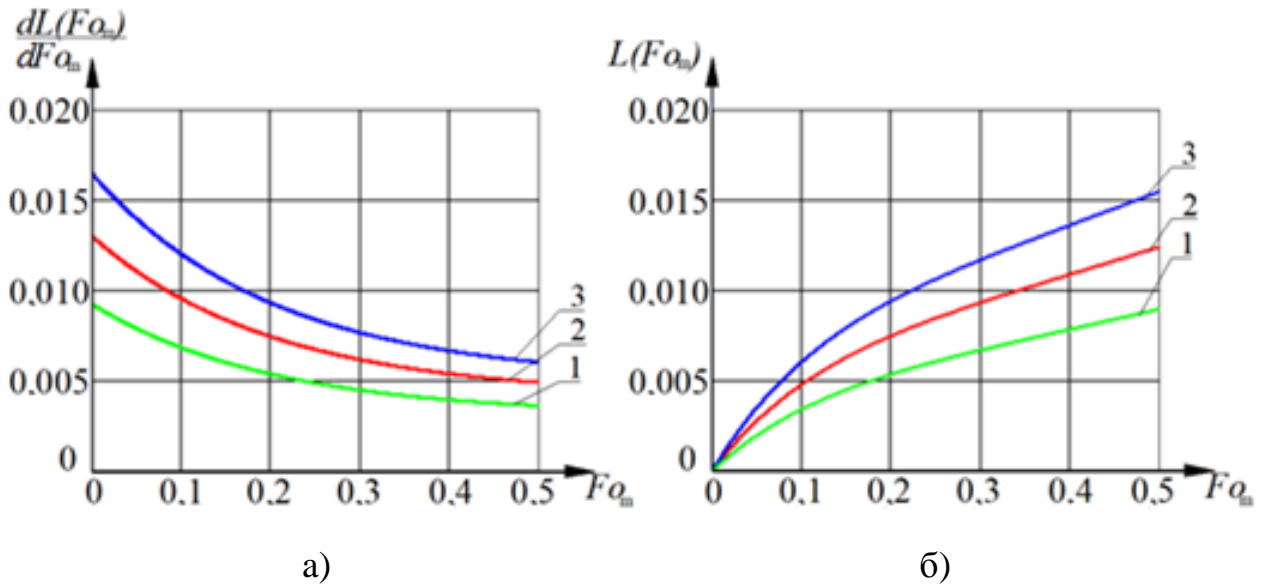
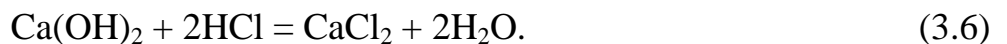


Рис. 3.29. Изменение с течением времени скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  (а) и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  (б) в цементном камне при жидкостной коррозии при порозности слоя осадка  $\varepsilon_{oc} = 0,5$  и при значении коэффициента массопроводности: 1 – постоянном; 2 – изменяющемся по наклонной линейной зависимости; 3 – изменяющемся по экспоненциальной зависимости

Судя по наклону линий, кольматация при коррозии в 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$  замедляется на более раннем сроке, что может быть объяснено неполной диссоциацией соли в растворе (степень диссоциации  $\alpha \approx 75\%$ ). В этом случае продуктом реакции взаимодействия хлорид-ионов с гидроксидом кальция поровой жидкости цементного камня является минерал оксихлорид гидрат кальция:



Коррозия цементного камня в растворе  $\text{HCl}$  протекает по реакции:



Поскольку нерастворимых соединений не образуется, кольматация обусловлена только осаждением продуктов разрушения структурных фаз цементного камня.

Кольматация пор бетона происходит на этапе твердения при осаждении на стенках поровой структуры цементного камня гидрофобных веществ, вводимых в цементную смесь при изготовлении изделия. В результате объемной

гидрофобизации снижается скорость поступления жидкости во внутренние слои бетона, как показано на рис. 3.26, следовательно, повышается коррозионная стойкость [602].

Из рис. 3.26-а следует, что коэффициент массопроводности в твердой фазе для случая коррозии гидрофобизированных образцов цементного камня в жидких хлоридсодержащих средах изменяется с течением времени экспоненциально. Для экспоненциальной зависимости по выражениям (2.10) и (2.11) рассчитаны скорость кольматации пор гидрофобизированного цементного камня (рис. 3.30) и толщина образующегося в нем слоя кольматанта (рис. 3.31) для случая воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ .

Поскольку вид линий на рис. 3.30 и рис. 3.31 соответствует изображенным на кривой 3 рис. 3.29, разработанная модель кольматации может быть применима для расчетов параметров массообмена для описания коррозионных процессов в гидрофобизированном бетоне при воздействии на него жидких агрессивных сред.

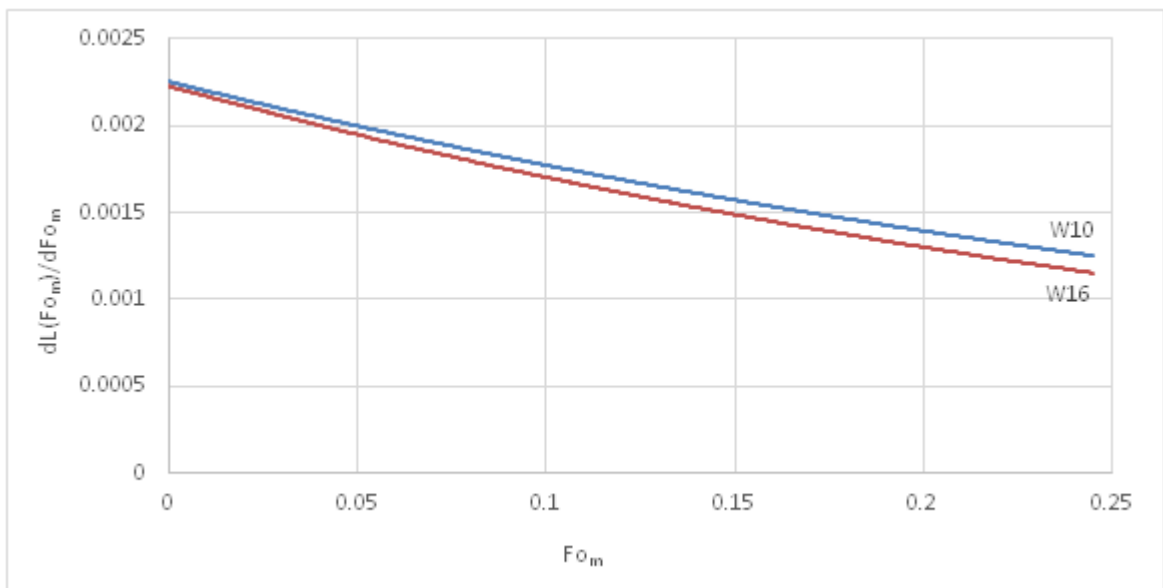


Рис. 3.30. Изменение с течением времени скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  пор в гидрофобизированном цементном камне при воздействии на него 2 %-ого раствора  $MgCl_2$

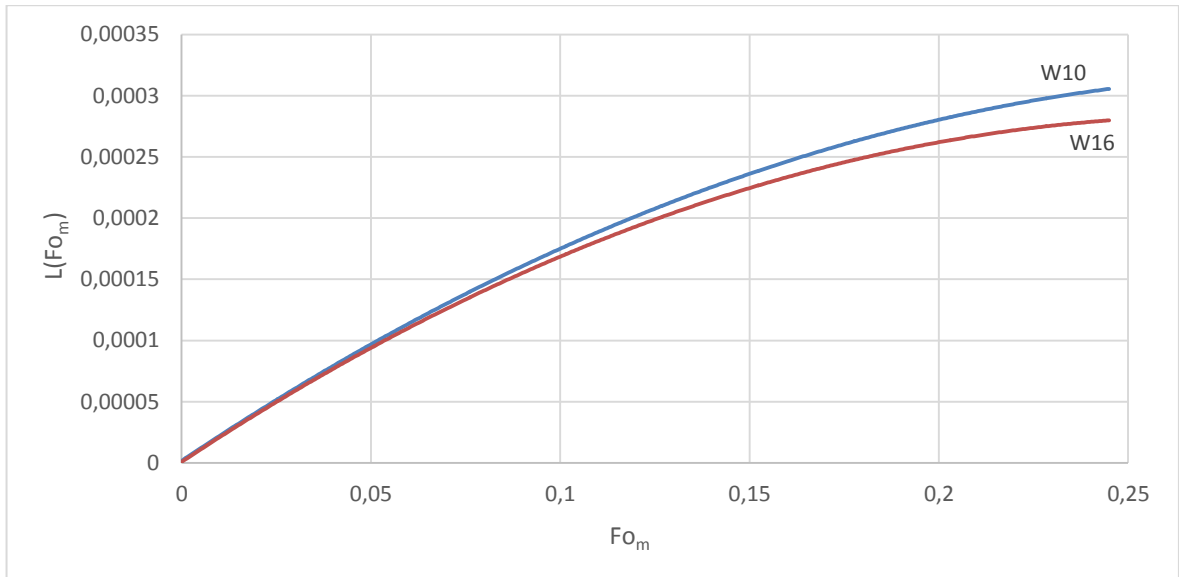


Рис. 3.31. Изменение с течением времени толщины слоя колюматанта  $L(Fo_m)$  в порах гидрофобизированного цементного камня при воздействии на него 2 %-ого раствора  $MgCl_2$

Вид линий для гидрофобизированных бетонов на рис. 3.30 и 3.31 совпадает с видом линий для негидрофобизированного бетона на рис. 3.27 и 3.28. Значения скорости колюматации и толщины слоя колюматанта в случае коррозии гидрофобизированных бетонов в агрессивной хлоридсодержащей среде значительно меньше, чем величины, определенные для коррозии образцов без добавок. Замедленные в результате объемной гидрофобизации цементного камня массообменные процессы протекают с незначительным образованием продуктов реакции.

Обеспечение искусственной колюматации пор бетона посредством введения гидрофобизирующих добавок в цементный раствор можно рассматривать как способ управления скоростью коррозионных процессов, основанный на представлениях о кинетике протекающих в цементном камне при жидкостной коррозии процессов массообмена и учитывающий механизм естественной колюматации поровой структуры образующимися продуктами коррозии.



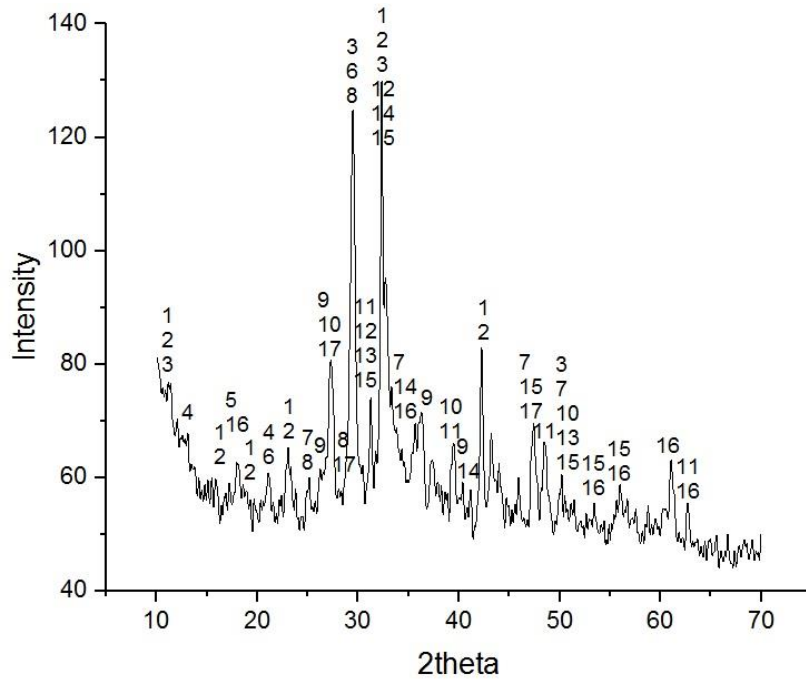
### 3.4. ОЦЕНКА ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЖИДКИХ СРЕД

Долговечность является одной из главных характеристик качества материала. У бетонных изделий долговечность тесно связана с их прочностными показателями. Снижение прочности бетона может быть вызвано увеличением водоцементного соотношения или повышением его пористости [14, 15, 605]. Бетон с низкими прочностными характеристиками часто имеет большую проницаемость и малую долговечность [57, 606]. На практике в железобетонных изделиях поддержание долговечности обусловлено не только обеспечением прочности.

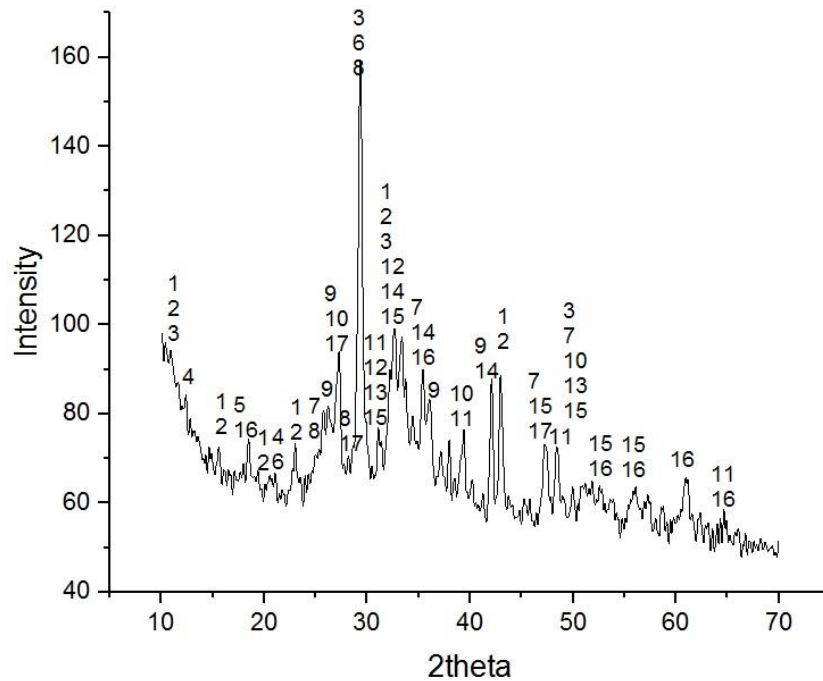
Как известно, на механику деструкции бетона значительное влияние оказывает структура цементного камня. Структурно-фазовые превращения в цементном камне в результате коррозии дают информацию о степени влияния агрессивных сред на бетон.

В цементном камне с добавкой стеарата кальция изменено соотношение в содержании структурных компонентов, о чем свидетельствуют рентгенограммы образцов на рис. 3.32 и рис. 3.33. В цементном камне без добавок ярко выражены пики портландита, тогда как в гидрофобных образцах основными являются пики, соответствующие смеси этtringита и таумасита и гидросиликатной фазе.

Структура гидрофобизированных образцов цементного камня является высоко кристаллической, о чем можно судить по узким пикам на рентгенограммах, с небольшим содержанием рентгеноаморфной фазы, характеризующейся малым по площади диффузионным гало в диапазоне значений угла  $2\theta$  от  $29^\circ$  до  $36^\circ$  и обусловленной содержанием тоберморитоподобного геля и гидросиликатов кальция. Добавка стеарата кальция в бетон обеспечивает повышение кристалличности и упорядоченности формируемой в цементном камне структуры, на это указывает увеличение на рентгенограммах интенсивности пиков.

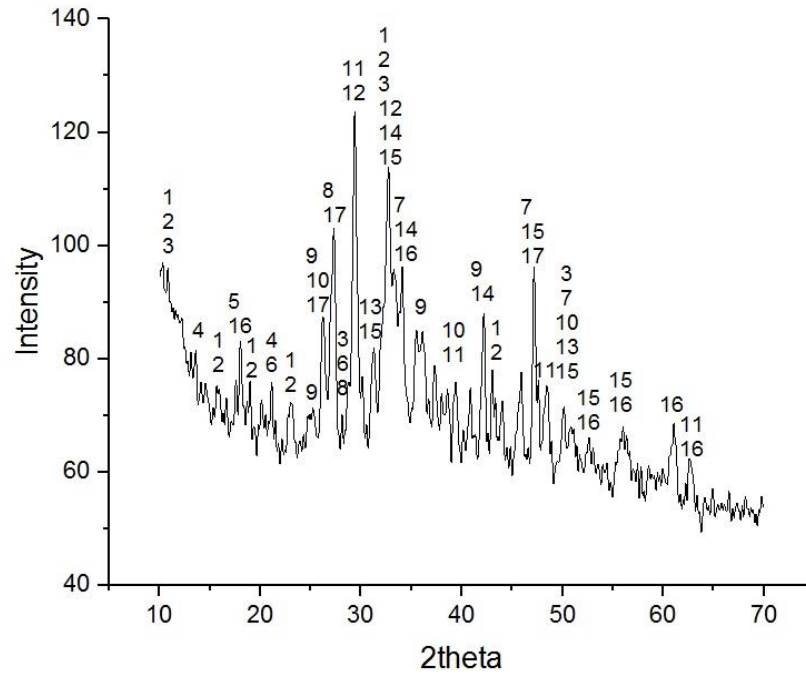


а)

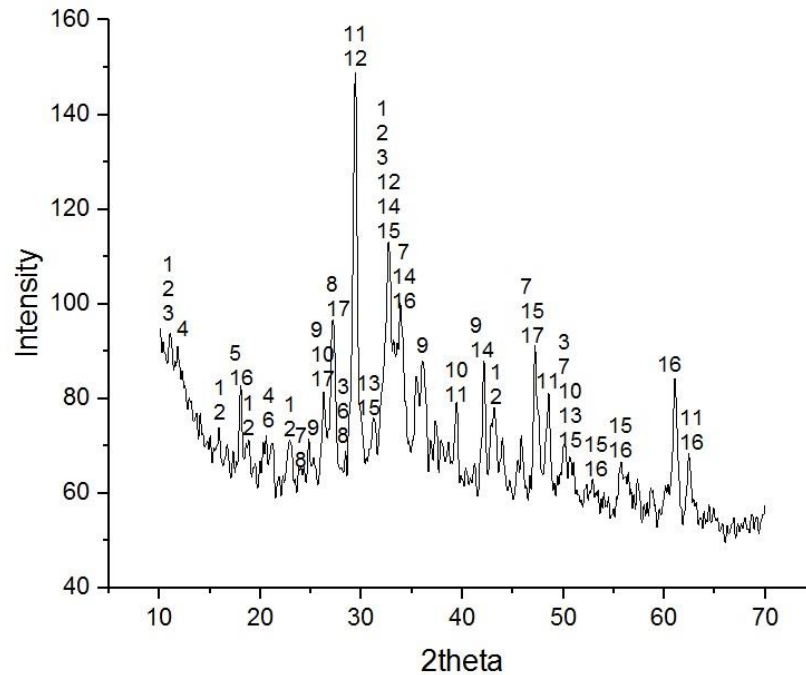


б)

Рис. 3.32. Рентгенограммы образцов цементного камня до воздействия агрессивной среды: а) марки по водонепроницаемости W10; б) марки по водонепроницаемости W16; 1 – таумасит; 2 – этtringит; 3 – C-S-H (II); 4 – жисмондин; 5 – гиббсит; 6 – гипс; 7 – браунмиллерит; 8 – ксонотлит; 9 – силлиманит; 10 –  $\beta$ -кварц; 11 – кальцит; 12 – алит; 13 – тоберморит; 14 – белит; 15 – C-S-H (I); 16 – портландит; 17 – кианит



а)



б)

Рис. 3.33. Рентгенограммы образцов цементного камня после воздействия на них в течение 6 месяцев 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ : а) марки по водонепроницаемости W10; в) марки по водонепроницаемости W16; 1 – таумасит; 2 – этtringит; 3 – C-S-H (II); 4 – жисмондин; 5 – гиббсит; 6 – гипс; 7 – браунмиллерит; 8 – ксонотлит; 9 – силлиманит; 10 –  $\beta$ -кварц; 11 – кальцит; 12 – алит; 13 – тоберморит; 14 – белит; 15 – C-S-H (I); 16 – портландит; 17 – кианит

Присутствие в структуре гидрофобизированного цементного камня алита и белита связано с замедлением гидратации этих компонентов из-за гидрофобной добавки. Зафиксированы совместные пики гидросиликатов кальция с алитом или браунмиллеритом, гидратация которого также замедлена присутствием стеарата кальция.

В гидрофобизированном цементном камне содержится незначительное количество гипса, гидросульфогеррита и гидроалюминатов кальция, выраженное пиками с интенсивностью до 5 %.

На рентгенограммах гидрофобизированного цементного камня после воздействия хлоридсодержащей среды высокой степени агрессивности (рис. 3.33) снижена интенсивность пиков всех кальцийсодержащих фаз, следовательно, происходит уменьшение содержания этих структурных компонентов. В результате этого должны ухудшиться показатели прочности бетона. Под воздействием жидкой агрессивной среды в цементном камне с добавкой стеарата кальция происходит разложение высокоосновного гидросиликата кальция C-S-H (II), но снижения количества портландита не наблюдается.

Вследствие формирования в цементном камне с гидрофобной добавкой структуры высокой степени кристалличности его прочность повышается (таблица 3.9). При коррозии гидрофобизированного цементного камня в высококоррозионной жидкости ухудшение прочности менее интенсивное. Улучшение структуры и прочностных показателей цементного камня обусловлено объемной гидрофобизацией.

При эксплуатации в агрессивных жидкостях долговечность железобетона связана со скоростью протекающих процессов массопереноса. Для определения параметров массообменных процессов используются математические модели, позволяющие установить ресурс безопасной работы бетонного изделия или сооружения в средах различной степени агрессивности.

Данные, полученные в ходе экспериментального изучения кинетики массопереноса в системе «бетон – жидкая хлоридсодержащая среда» в п. 3.1,

подставляются в математические модели коррозии второго вида бетонов для описания динамики протекающих массообменных процессов [561, 569, 607-609].

Таблица 3.9

Изменения прочности на сжатие образцов цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н под воздействием сильно агрессивной хлоридсодержащей среды

Марка бетона по водонепроницаемости	Концентрация $MgCl_2$ в растворе, г/л	Расчетное напряжение разрушения, МПа
-	-	49,78
	20	32,54
W10	-	58,18
	20	53,84
W16	-	63,39
	20	60,28

На рис. 3.34-3.36 представлены результаты оценочных расчетов потока переносимого компонента «свободного гидроксида кальция» из цементного камня в жидкость, проведенных с использованием выражения (2.5). Установленные для случая хлоридной коррозии цементного камня параметры массопереноса подставлялись в уравнение для расчета периодов времени достижения нулевого значения концентрации целевого компонента на границе раздела фаз «бетон – жидкая хлоридсодержащая среда».

В хлоридсодержащей среде высокой степени агрессивности (рис. 3.35) для начала разрушения основных составляющих цементного камня требуется 874 суток (2 года и 5 месяцев). Средне агрессивная жидкость (рис. 3.34) вызовет такое состояние в цементном камне за 1006 суток (2 года и 9 месяцев). В среде низкой степени агрессивности (рис. 3.36) окончание первой стадии убывания гидроксида кальция в цементном камне происходит через 1213 суток (3 года и 4 месяца).

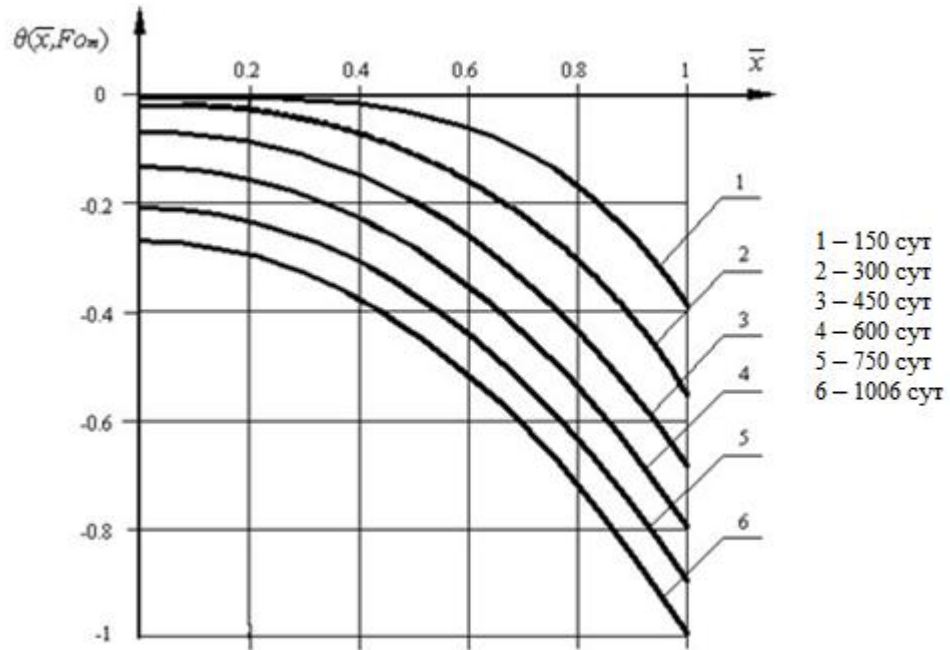


Рис. 3.34. Профили концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в безразмерном виде по толщине цементного камня при коррозии в 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$

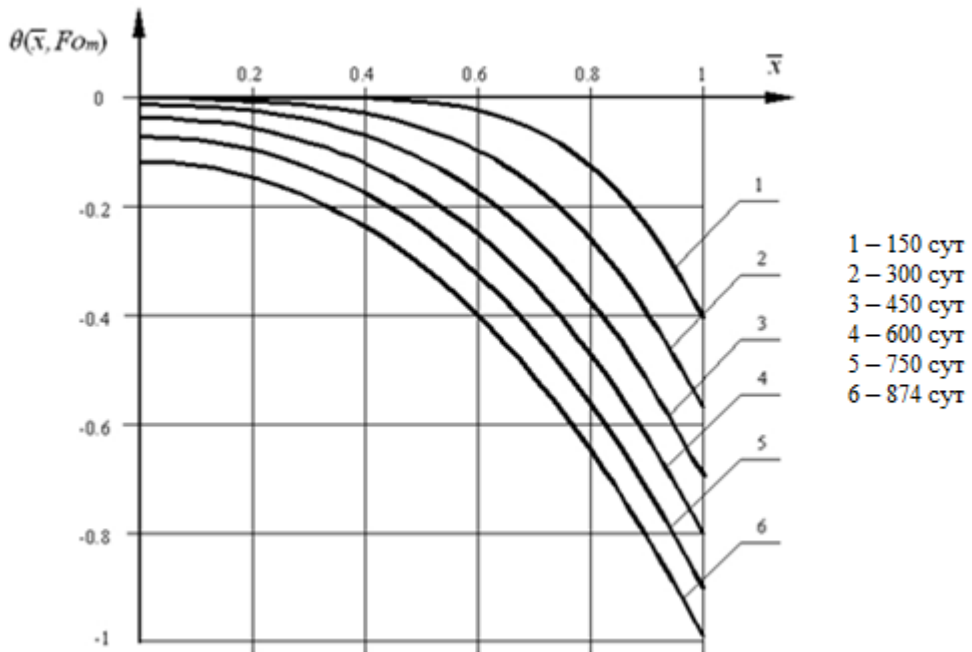


Рис. 3.35. Профили концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в безразмерном виде по толщине цементного камня при коррозии в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$

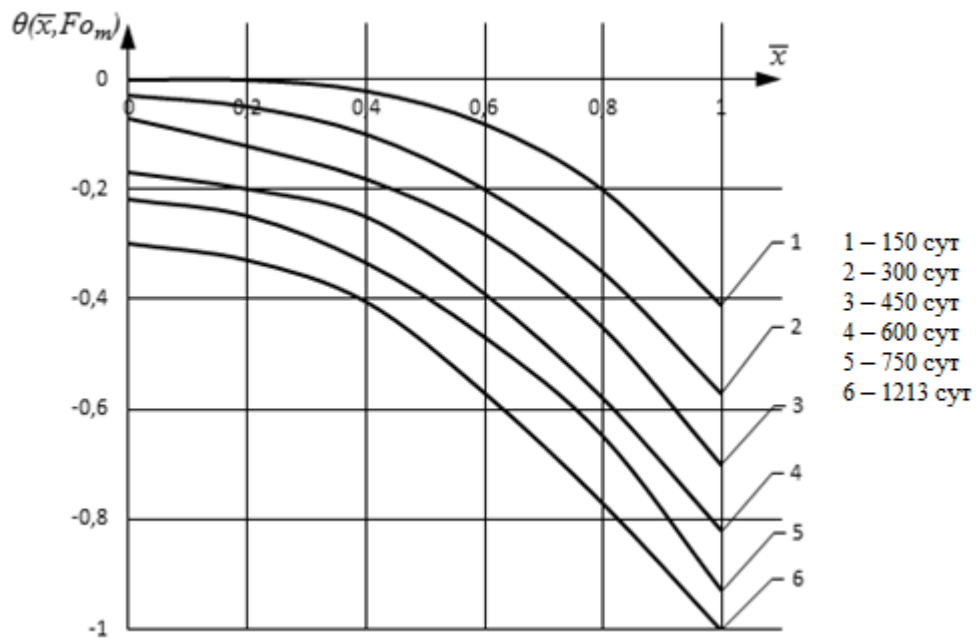


Рис. 3.36. Профили концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в безразмерном виде по толщине цементного камня при коррозии в растворе  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$

Аналогичным образом по представленным в п. 3.3.1 экспериментальным данным, подставленным в математическую модель (2.5), определено распределение гидроксида кальция в цементном камне с гидрофобной добавкой на разных сроках коррозии в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$ . Рассчитанные величины представлены на графиках рис. 3.37.

Графические зависимости (рис. 3.37-1) для образца марки W10 позволили спрогнозировать, что полное разложение гидросиликатов кальция в поверхностном слое начнется после 8 лет воздействия на него агрессивной жидкой хлоридсодержащей среды. После 16 лет эксплуатации бетона в данной среде кальцийсодержащие соединения будут разрушаться по всему объему цементного камня, и уже через 20 лет коррозии концентрация гидроксида кальция в бетоне уменьшится до значения, при котором прочностные характеристики снизятся до опасных величин.

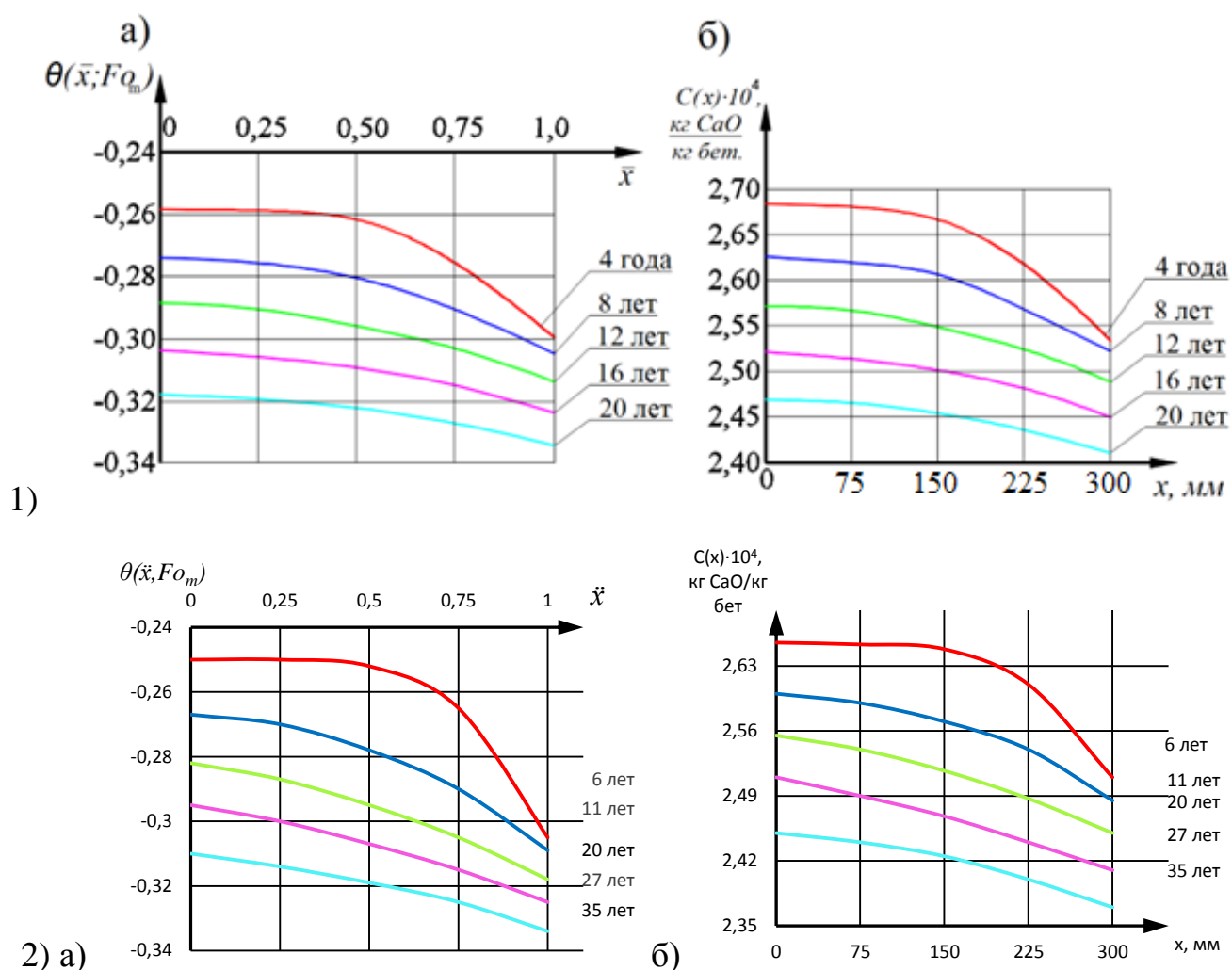


Рис. 3.37. Распределение содержания гидроксида кальция в цементном камне марки по водонепроницаемости W10 (1) и W16 (2) в безразмерных координатах (а) и в координатах с реальными физическими размерами (б) при воздействии сильноагрессивного хлоридсодержащего раствора

В случае с бетоном марки по водонепроницаемости W16 (рис. 3.37-2) разложение соединений в поверхностных слоях в агрессивной хлоридсодержащей среде начинается через 11 лет и к 27 годам эксплуатации протекает по всей толщине. Концентрация гидроксида кальция в цементном камне уменьшается до значения, при котором бетон выходит из состояния безопасной эксплуатации, через 35 лет коррозионного воздействия.

Процессы деструкции высокоосновных компонентов цементного камня в негидрофобизированном бетоне развиваются уже после 2,5 лет коррозии в сильно агрессивной хлоридсодержащей среде [569]. Срок безремонтной службы изделия



увеличивается в 3-4,5 раза при изготовлении бетона с добавкой стеарата кальция в количестве 0,8-1,3 % от массы цемента.

Толщину прокорродировавшего слоя бетона можно рассчитать, зная количество вступившего в реакцию с агрессивными компонентами жидкой среды СаО в цементном камне. Параметры, характеризующие степень повреждения цементного камня при жидкостной коррозии, представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10

Степень повреждения цементного камня в результате воздействия жидких хлоридсодержащих сред

Показатель	Среда			
	Вода	2 %-ый раствор MgCl <sub>2</sub>	0,1 %-ый раствор CaCl <sub>2</sub>	Раствор HCl с pH = 5
Количество цементного камня (в пересчете на СаО), г/см <sup>2</sup> , вошедшего в химическое взаимодействие с растворами	0,29	1,439	1,365	1,252
Глубина разрушения бетона, см				
- через 150 суток	0,0031	0,0156	0,0148	0,0136
- через 2 года	0,06	0,2982	0,2827	0,2595
- через 10 лет	0,1898	0,943	0,894	0,8205
- через 50 лет	0,4244	2,1086	1,999	1,8347

Деструкция цементного камня бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности протекает в 4,5-5 раз быстрее, чем у находящегося в воде образца. Глубина повреждения бетона через 2 года

коррозионного воздействия составит 2,5-3 мм. Прокорродировавший слой достигнет толщины 8-9 мм после 10 лет коррозии. Прогноз состояния бетона через 50 лет эксплуатации в хлоридсодержащих средах показывает, что коррозионные повреждения распространятся на 2 см, следовательно, поверхность бетонного изделия будет подвержена трещинообразованию.

В таблице 3.11 представлены характеристики степени повреждения гидрофобизированного цементного камня в результате воздействия на него сильно агрессивной хлоридсодержащей среды.

Таблица 3.11

Степень повреждения гидрофобизированного цементного камня в результате воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$

Показатель	Марка бетона по водонепроницаемости	
	W10	W16
Количество цементного камня (в пересчете на $CaO$ ), $г/см^2$ , вошедшего в химическое взаимодействие с растворами	0,411	0,318
Глубина разрушения бетона, см		
- через 150 суток	0,0045	0,0035
- через 2 года	0,0852	0,0658
- через 10 лет	0,2694	0,208
- через 20 лет	0,3810	0,2944
- через 50 лет	0,6024	0,466

Деструкция цементного камня бетона марки по водонепроницаемости W10 в агрессивной хлоридсодержащей среде протекает в 3,5 раза медленнее, по сравнению с коррозией образца без гидрофобизирующей добавки; цементного

камня бетона марки по водонепроницаемости W16 – в 4,5 раза медленнее. Эти данные соответствуют результатам расчетов по математической модели.

При этом для достижения глубины повреждения около 3 мм в гидрофобизированных образцах понадобится примерно 20 лет, а в образце без добавки такая степень повреждения цементного камня наступит через 2 года пребывания в агрессивной среде. А через 50 лет коррозии цементного бетона с гидрофобизаторами глубина повреждения еще не достигнет 10-летнего уровня повреждения негидрофобизированного бетона сильно агрессивной хлоридсодержащей средой.

### **ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3**

1. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности и массоотдачи) для случая коррозии цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в жидких хлоридсодержащих средах, позволяющие судить о влиянии проникновения хлорид-ионов вглубь поровой структуры и выноса гидроксида кальция из бетона на кинетику коррозии. При коррозии цементного камня бетона в воде коэффициент массопроводности изменяется по линейному закону, в жидких хлоридсодержащих средах – по экспоненциальному. Повышение скорости коррозионной деструкции бетона с понижением температуры среды связано с ускорением разрушения компонентов цементного камня. При температуре жидкой среды 6 °С составляющие цементного камня разлагаются в 1,5 раза быстрее, чем при 20 °С.

2. В результате воздействия жидких хлоридсодержащих сред происходит ухудшение физико-механических характеристик цементного камня бетона. В зависимости от степени агрессивности среды водопоглощение увеличивается в 1,5-2,5 раза, пористость повышается на 10-30 %, плотность уменьшается на 4-7,5 %, прочность на сжатие снижается на 20-35 %, также понижается значение рН поверхности цементного камня бетона.

3. В цементном камне, изготовленном из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, под воздействием жидких хлоридсодержащих сред наиболее интенсивно

разрушаются портландит, гидросиликаты кальция C-S-H (I) и этtringит. Разложение этих структурных компонентов оказывает значительное влияние на ухудшение прочности бетона. Объемная гидрофобизация бетона стеаратом кальция способствует формированию в цементном камне структуры высокой степени кристалличности. Гидрофобный бетон имеет высокие показатели прочности благодаря большому количеству гидросиликатной фазы и этtringита в структуре цементного камня.

4. С помощью математической модели кольтматации пор цементного камня при жидкостной коррозии и рассчитанных показателей массопереноса проведена оценка влияния естественного и искусственного кольтматирования поровой структуры на скорость снижения проницаемости бетона и распространение повреждений вглубь бетонного изделия. Благодаря увеличению толщины слоя образующегося кольтматанта в порах бетона происходит торможение процессов массопереноса, замедляются коррозионные реакции и деструкция цементного камня.

5. Введение гидрофобизирующих добавок повышает срок службы бетонного изделия при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах в 4 раза. Объемная гидрофобизация цементного камня обеспечивает уменьшение водопоглощения и повышение плотности, в том числе за счет снижения пористости посредством кольтматирования пор частицами гидрофобной добавки. Вследствие улучшения характеристик бетона при введении гидрофобной добавки стеарата кальция повышается его коррозионная стойкость, что подтверждается корреляцией результатов экспериментальных исследований с расчетами по математической модели коррозии второго вида бетона.



особенно в зоне поверхностной конвекции бетонного покрытия. Бетон должен иметь непрерывную жидкую фазу и необходимо наличие градиента концентрации хлорид-ионов для их диффузии в бетон. В результате химического процесса адсорбции и связывания ионы хлора, содержащиеся в водном растворе пор, поглощаются твердой фазой бетона. В целом коррозия из-за попадания хлоридов является достаточно медленным процессом из-за необходимости пористой структуры быть полностью или частично насыщенной.

Согласно теории адсорбции, ион  $Cl^-$  адсорбируется на поверхности металла в конкуренции с растворенным кислородом или ионами  $OH^-$ . При контакте с поверхностью металла ион  $Cl^-$  способствует гидратации ионов металлов и увеличивает легкость, с которой они попадают в раствор, в противоположность эффекту адсорбированного кислорода, который снижает скорость растворения металла. Другими словами, адсорбированные ионы хлорида увеличивают обменный ток (уменьшают перенапряжение) для анодного растворения металлов по сравнению со значением, преобладающим, когда кислород покрывает поверхность. Эффект настолько выражен, что железо и нержавеющие стали с трудом поддаются анодной пассивации в растворах, содержащих значительную концентрацию ионов  $Cl^-$ . Вместо этого металл продолжает растворяться с высокой скоростью как в активном, так и в пассивном диапазонах потенциалов.

Из параметров, установленных в ходе экспериментального исследования коррозионного массопереноса для цементного камня в хлоридсодержащих средах при температуре 20 °C (таблица 3.3), можно сделать вывод об уменьшении плотности потока гидроксида кальция из порового раствора наружу совместно с увеличением плотности потока хлорид-ионов, диффундирующих из жидкости в поры цементного камня (рис. 4.2-4.4).

С течением времени скорость поступления хлорид-ионов в цементный камень достигает постоянного значения, и происходит продвижение агрессивных ионов вглубь бетона и накопление их у поверхности арматуры.

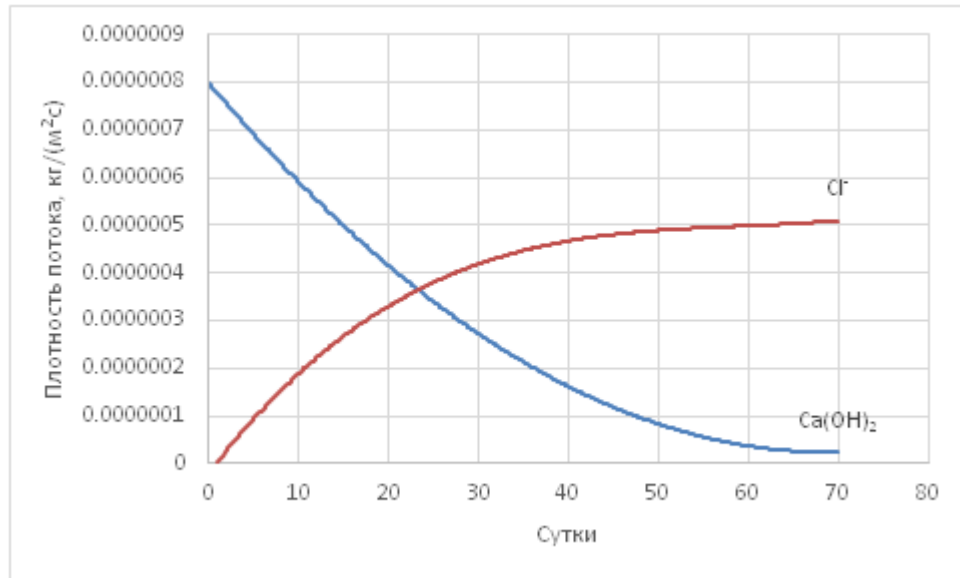


Рис. 4.2. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в цементном камне из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub>

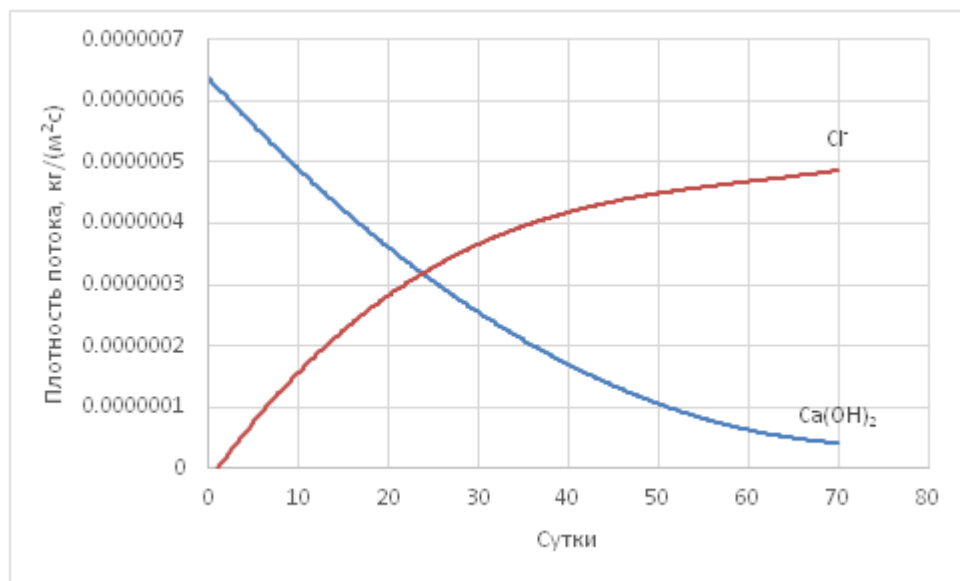


Рис. 4.3. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в цементном камне из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub>

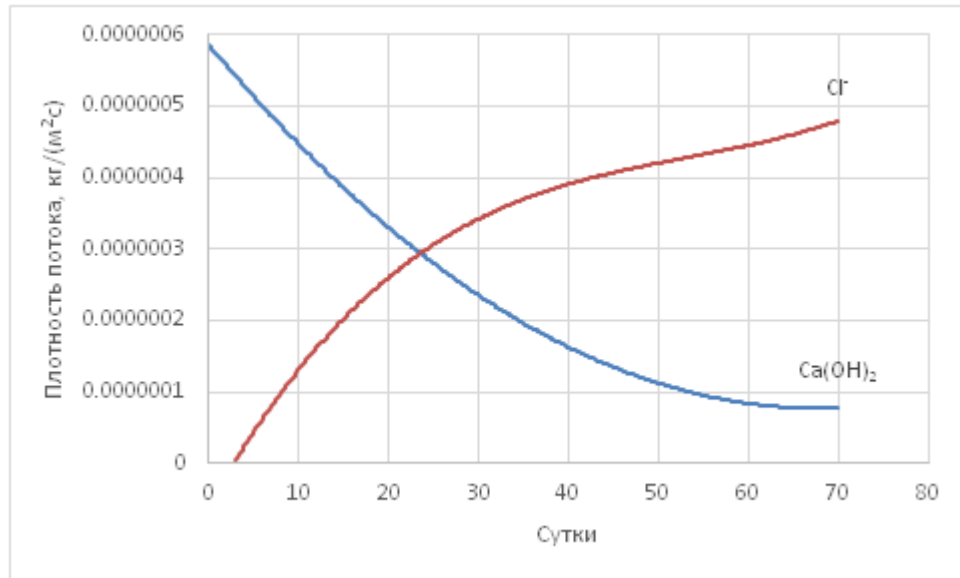


Рис. 4.4. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в цементном камне из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в растворе HCl с pH = 5

Данные для расчета количества хлорид-ионов, поступивших в цементный камень, извлечены из кривых распределения содержания гидроксида кальция (рис. 3.3). При расчете количества хлоридов учитывались стехиометрические коэффициенты химических реакций (2.6), (3.5) и (3.6), лежащих в основе коррозионных процессов в рассматриваемых системах. Распределение концентраций ионов хлора в цементном камне в разные интервалы начального периода коррозии в различных жидких хлоридсодержащих средах показаны на рис. 4.5.

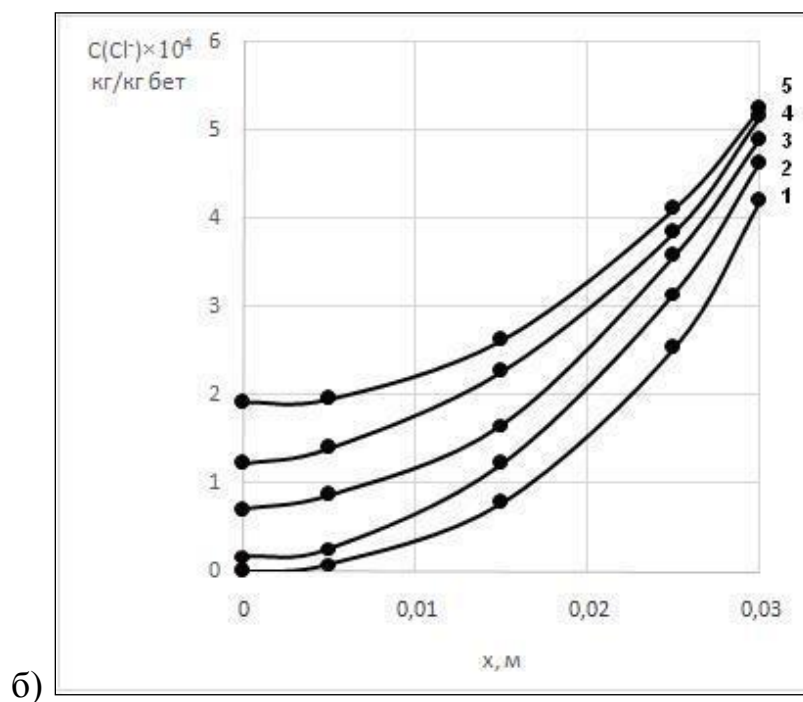
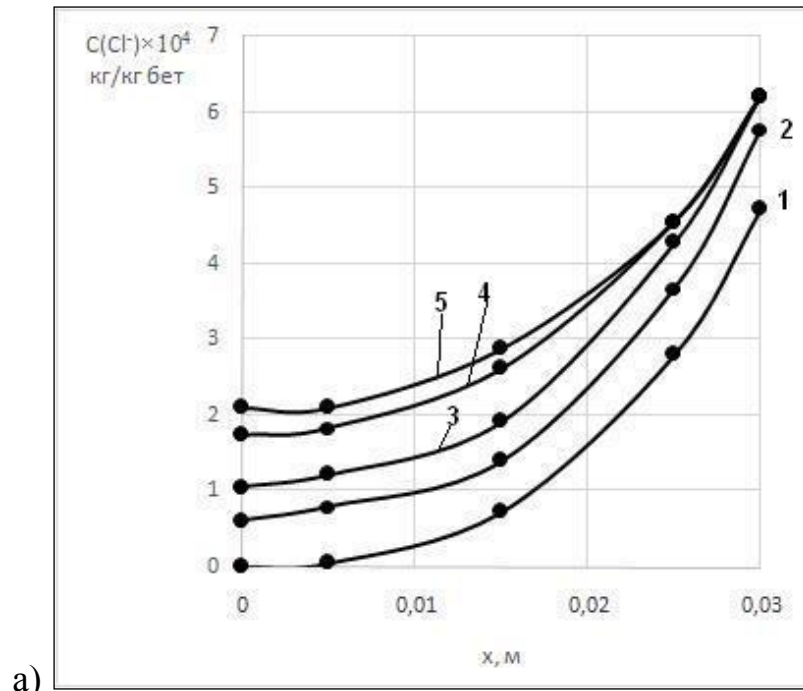
С помощью рассчитанных профилей проводится прогнозирование временных интервалов, необходимых для накопления у поверхности арматуры в бетоне хлорид-ионов в количестве, необходимом для нарушения пассивности стали и инициирования коррозии. Традиционно пороговое значение концентрации хлоридов составляет 0,4 % от массы бетона [1, 48, 610, 611].

В исследуемой системе у поверхности стальной арматуры в цементном камне предельная концентрация хлорид-ионов будет достигнута через 331 сутки в случае воздействия на образец раствора HCl с pH = 5, спустя 210 суток при



коррозии в 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$ , на 174 сутки нахождения образца в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$ .

В бетоне, содержащем гидрофобную добавку, процессы массопереноса замедлены вследствие частичной кольтатации пор вводимыми добавками. На рис. 4.6 видно, что плотность потока хлорид-ионов в гидрофобизированном цементном камне значительно ниже, чем в образце без добавок (рис. 4.2).



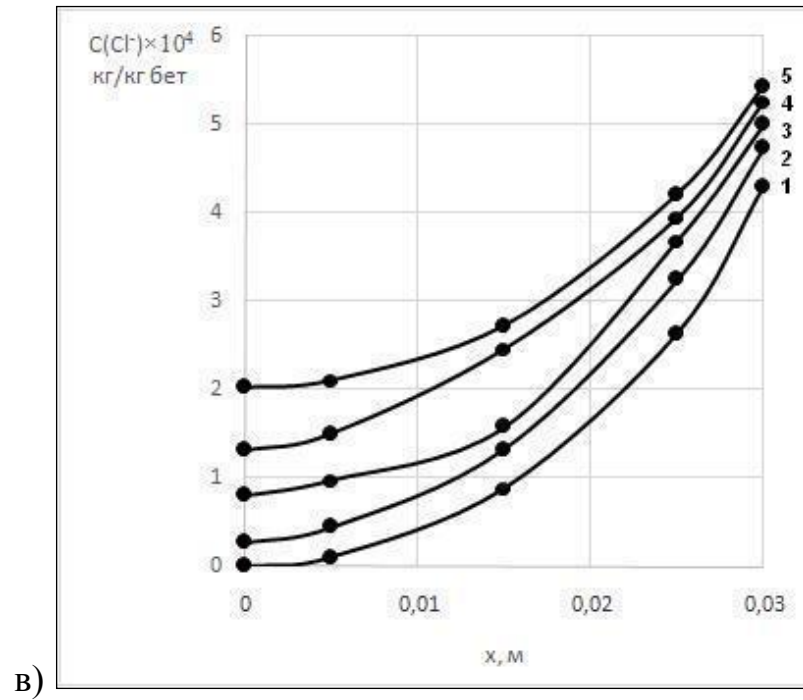
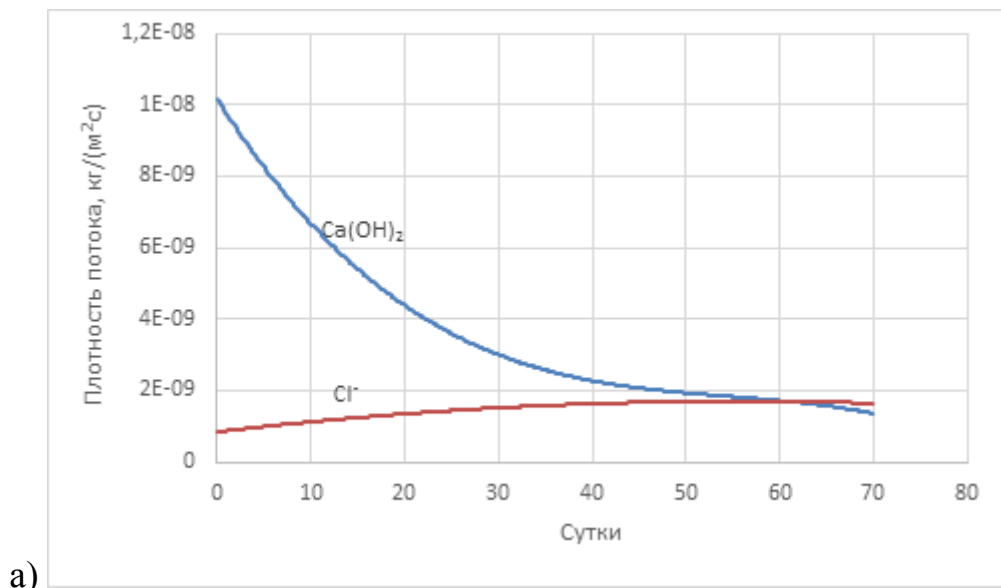


Рис. 4.5. Распределение содержания хлорид-ионов в цементном камне, находящемся в а) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; б) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; в) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$  в течение: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Также установлена степень хлоридизации гидрофобизированных бетонов. Аналогичным образом рассчитано количество прориффундировавших через поровую структуру цементного камня к арматуре хлорид-ионов, и построены кривые изменения их концентрации в образце на разных этапах воздействия хлоридсодержащей среды на цементный камень (рис. 4.7).



а)

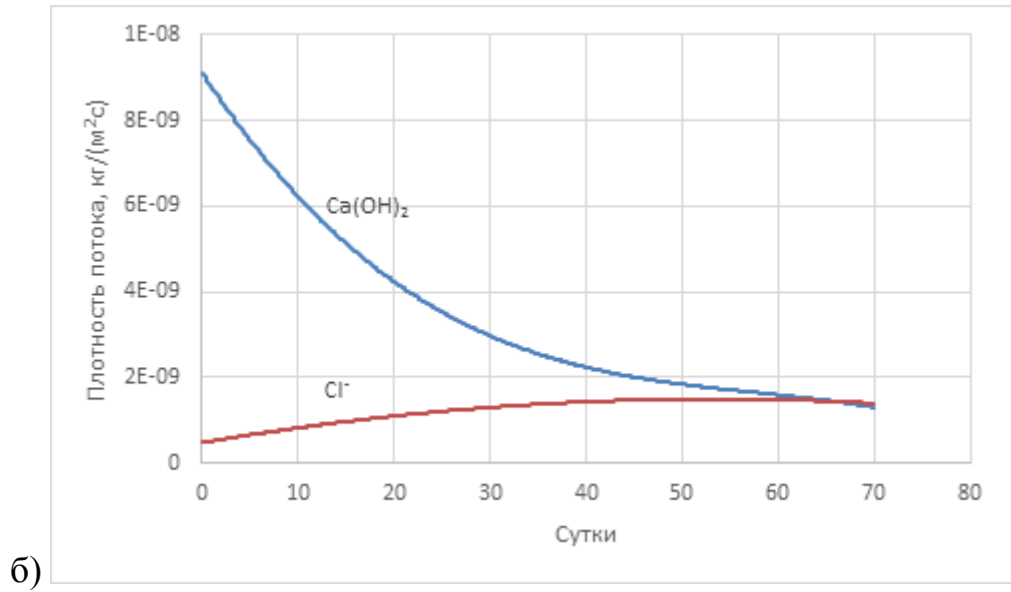
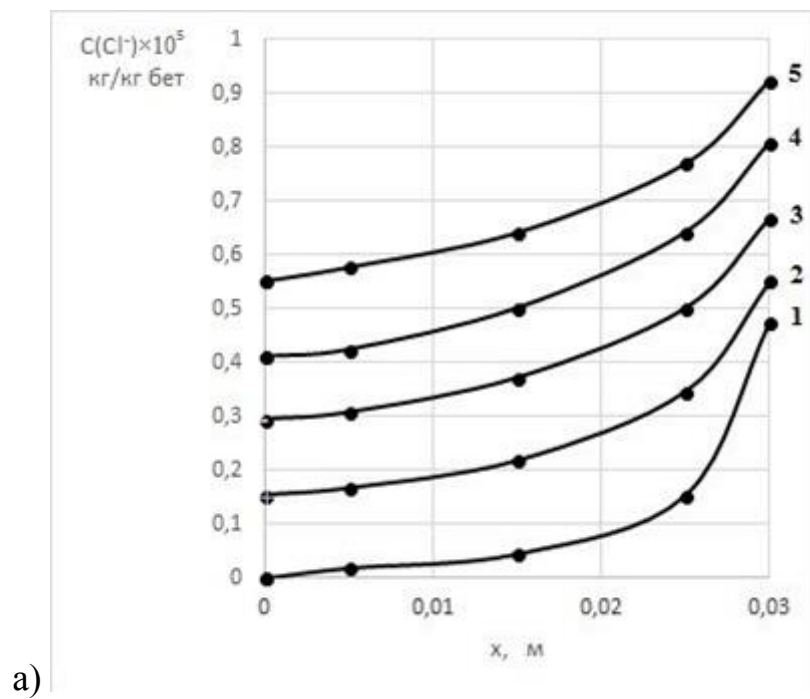


Рис. 4.6. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в бетоне марки по водонепроницаемости W10 (а) и W16 (б) при коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$



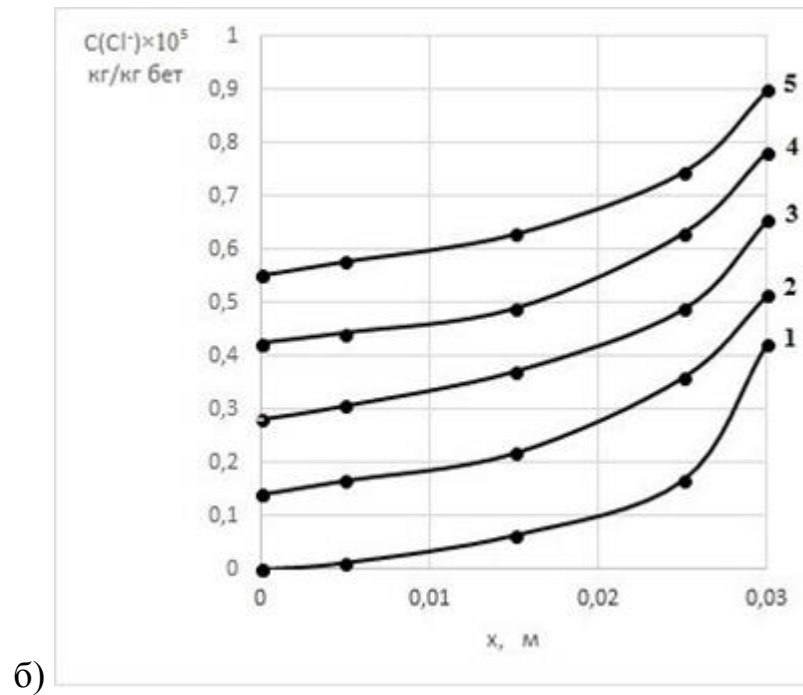


Рис. 4.7. Распределение содержания хлорид-ионов в цементном камне марки по водонепроницаемости W10 (а) и W16 (б), находящемся в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  в течение: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Анализируя полученные данные, спрогнозировано [612, 613], что эквивалентная пороговой концентрации хлорид-ионов у поверхности стальной арматуры в условиях воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$  достигается в бетоне марки по водонепроницаемости W10 через 2851 сутки (8 лет); в бетоне марки по водонепроницаемости W16 – 3712 суток (10,5 лет).

При понижении температуры уменьшается подвижность ионов [614-616] и снижается скорость химических реакций. Для хлорид-ионов предельная ионная подвижность при 20 °С составляет  $65,5 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>/моль, а при 6 °С равна  $47,5 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>/моль [617].

На рис. 4.8-4.10 показано изменение плотностей потоков переносимых компонентов в цементном камне, находящемся под воздействием жидких сред при температуре 6 °С. Коррозионное воздействие водных сред на цементный камень при низких температурах по большей части связано с выводом из структуры гидроксида кальция, которое происходит интенсивнее.

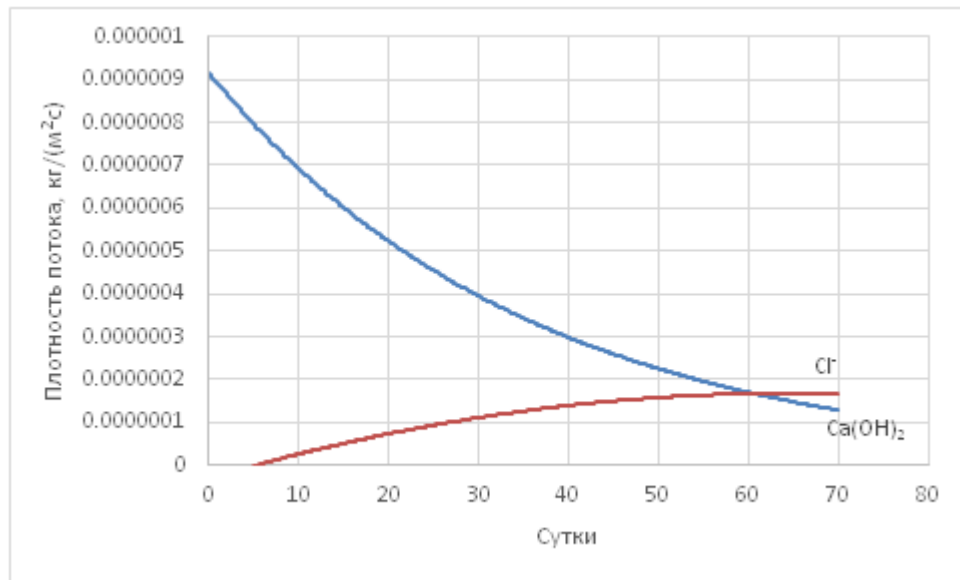


Рис. 4.8. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в образце из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub> при температуре 6 °C

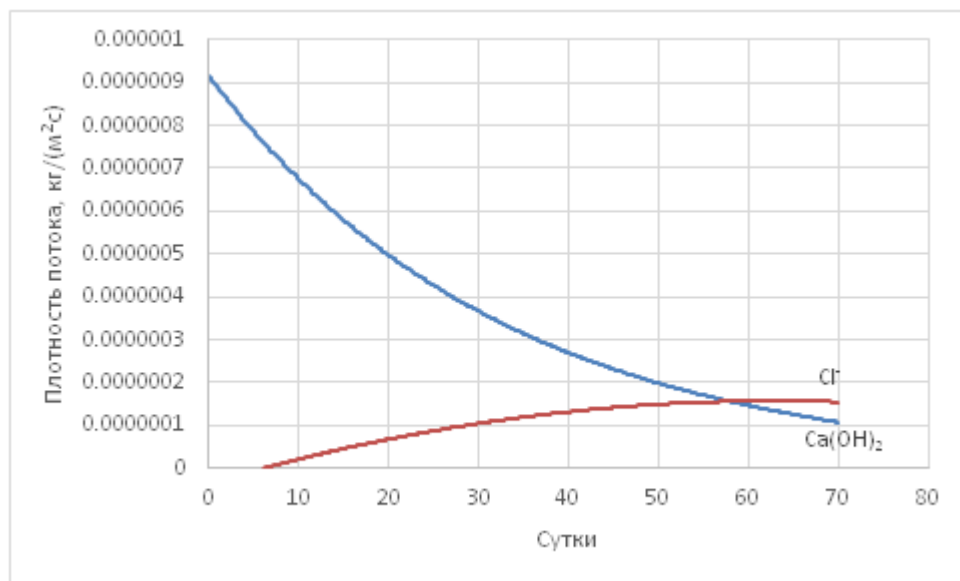


Рис. 4.9. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в образце из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub> при температуре 6 °C

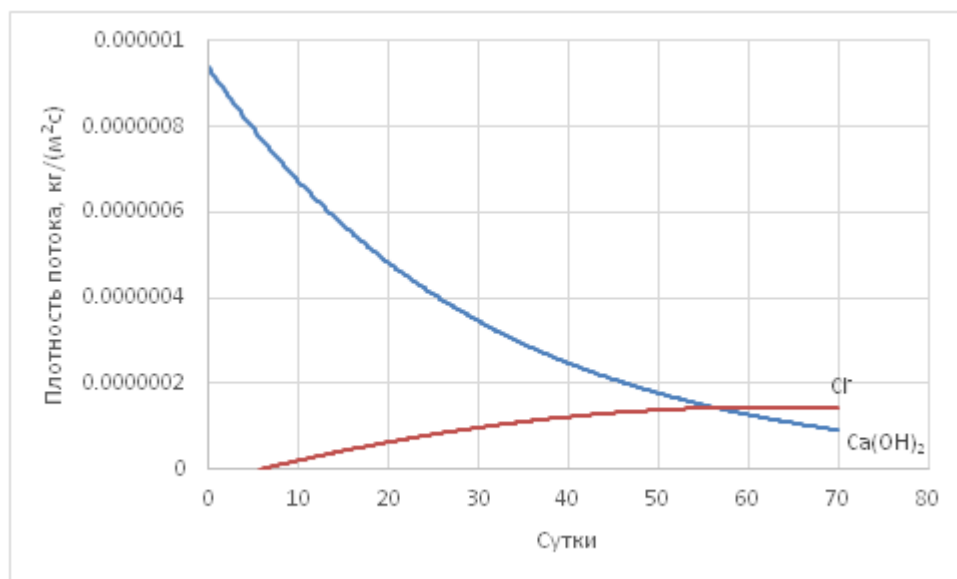
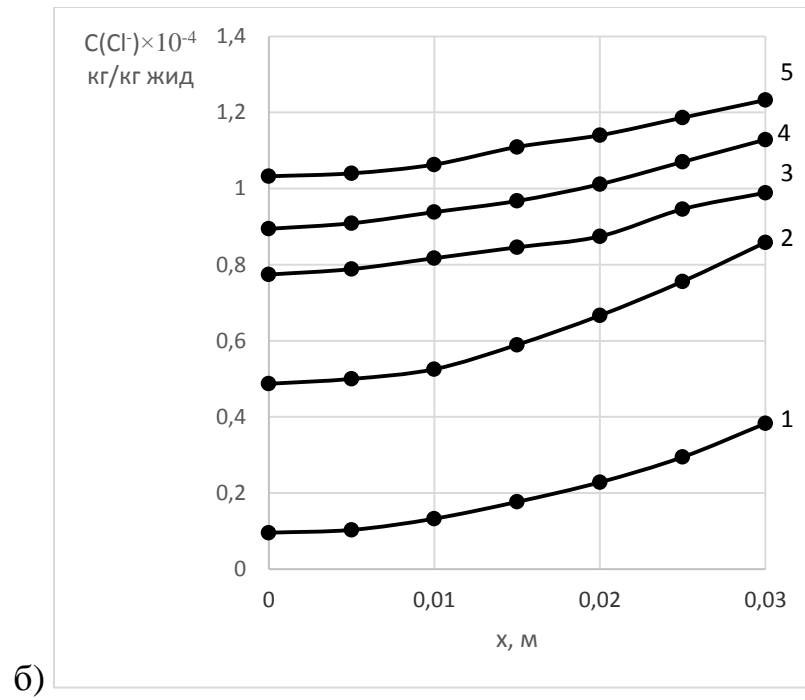
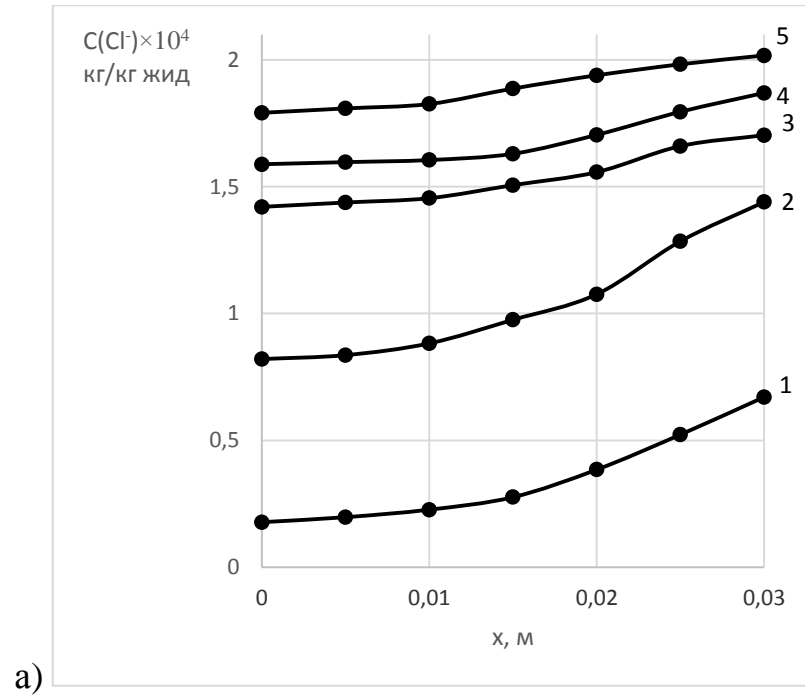


Рис. 4.10. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в образце из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в растворе HCl с  $pH = 5$  при температуре  $6\text{ }^{\circ}C$

Для случаев хлоридной коррозии цементного камня при температуре  $6\text{ }^{\circ}C$  в средах различной степени агрессивности рассчитаны профили концентраций хлорид-ионов (рис. 4.11). Из рис. 4.11 видно, что профили, полученные для сред с пониженной температурой сильно отличаются от профилей, полученных в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  при температуре  $20\text{ }^{\circ}C$ , и схожи с профилями концентраций в гидрофобизированных бетонах, что объясняется уменьшением плотности потока хлорид-ионов.

При температуре коррозионных сред  $6\text{ }^{\circ}C$  опасное значение концентрации хлорид-ионов достигается в бетоне у поверхности арматуры спустя 1513 суток (4 года и 2 месяца) воздействия раствора HCl с  $pH = 5$ ; в 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$  через 939 суток (2 года и 7 месяцев); после 540 суток (1 год и 6 месяцев) воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ .



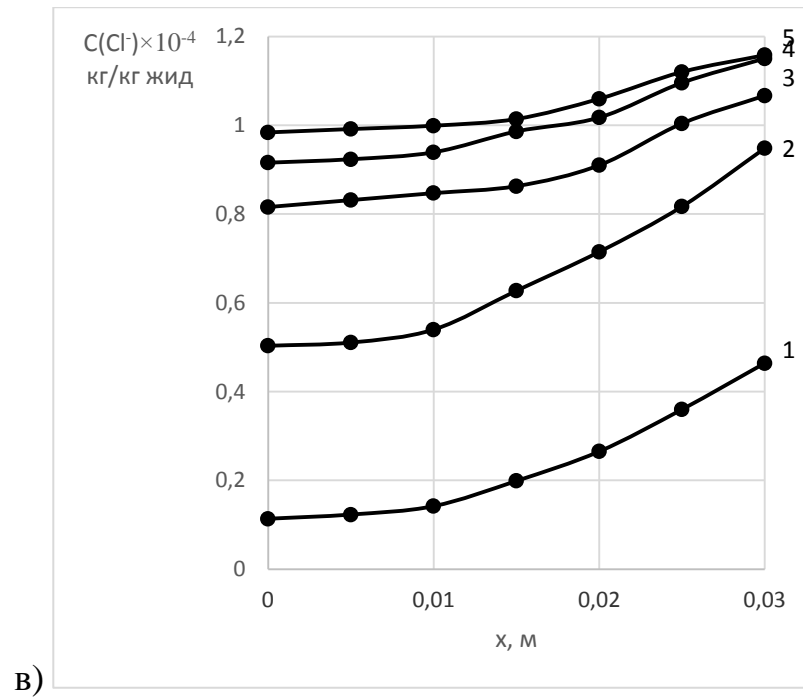


Рис. 4.11. Распределение содержания хлорид-ионов в цементном камне из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н при воздействии а) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; б) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; в) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$  при температуре  $6\text{ }^{\circ}C$  в течение: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

#### 4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ

Характерной особенностью коррозии стали в бетоне является образование макроэлементов, то есть сосуществование пассивных и корродирующих областей на одном и том же арматурном стержне, образующем короткозамкнутый гальванический элемент, где корродирующая область является анодом, а пассивная поверхность – катодом. Эффект разделения анодов и катодов имеет значительные последствия для характера коррозии. В бетоне, прилегающем к анодным участкам, увеличивается концентрация положительных ионов железа, что приводит к снижению  $pH$  и позволяет образовываться растворимым железохлоридным комплексам. Эти комплексы могут распространяться от арматуры, что приводит к продолжению коррозии. На некотором расстоянии от



электрода, где рН и концентрация растворенного кислорода выше, комплексы разрушаются, гидроксиды железа выпадают в осадок, а хлорид может свободно мигрировать обратно в анод и далее вступает в реакцию со сталью. Таким образом, процесс становится автокаталитическим и углубляет коррозионные очаги, а не распространяет коррозию в поперечном направлении вдоль арматуры. По мере того как степень окисления стали повышается, объем продуктов коррозии увеличивается. В результате коррозия, вызванная хлоридами, локализуется с проникающими воздействиями на ограниченной площади, окруженной незагрязненными участками.

Протекание тока в бетоне сопровождается возникновением электрического поля, которое может быть измерено на поверхности бетона, в результате чего образуются линии эквипотенциала, позволяющие определить местоположение наиболее подверженных коррозии зон при наиболее отрицательных значениях.

Измерение коррозии стальной арматуры в бетоне важно для анализа прочности и долговечности конструкции. Коррозия стали не только сокращает срок службы конструкции, но и значительно увеличивает затраты на осмотр и техническое обслуживание. При движении электронов в бетоне генерируется электрическое потенциальное поле внутри бетона над стальными стержнями. Электрическое потенциальное поле является основой для изучения коррозии стальных стержней.

Большинство методов измерения коррозии основаны на изучении электрохимического состояния поверхности раздела «арматура – бетон». Это исследование обычно проводится с поверхности бетона. Разница потенциалов между поверхностью бетона и стали является хорошим показателем протекания тока. Электрохимический процесс создает электрический ток, который измеряется как электрическое поле на поверхности бетона.

О протекании коррозионных процессов на поверхности стальной арматуры в бетоне свидетельствуют значения электродного потенциала. На рис. 4.12 представлены результаты измерений величин потенциала арматурной стали

внутри цементного камня, подвергаемого воздействию жидких сред различной степени агрессивности.

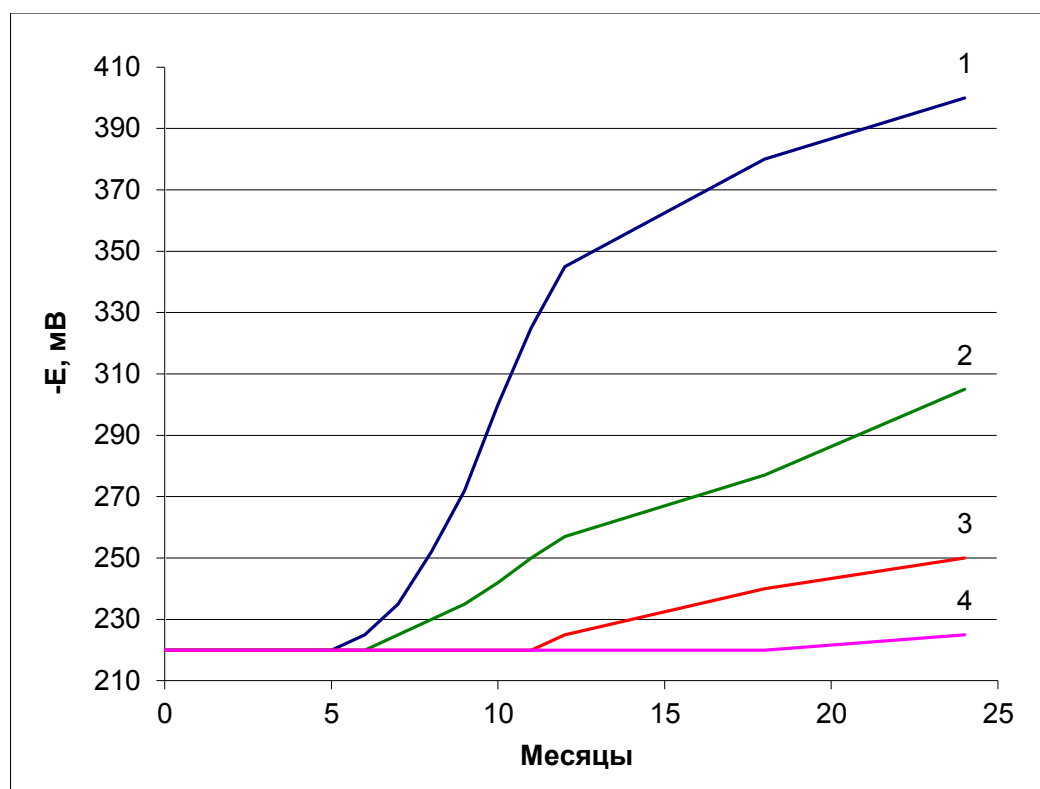


Рис. 4.12. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 внутри цементного камня, подвергающегося воздействию: 1) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; 3) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 4) воды

В хлоридсодержащей среде высокой степени агрессивности потенциал поверхности арматуры в цементном камне начинает снижаться через 6 месяцев.

Это соответствует времени достижения предельно допустимого содержания хлорид-ионов в цементном камне у поверхности арматурного стержня, определенного в предыдущем разделе этой главы. Через 18 месяцев изменение электродного потенциала стали замедляется, что может быть объяснено накоплением у поверхности арматуры продуктов коррозии, которые частично препятствуют поступлению к ней хлорид-ионов.

В системе «железобетон – 0,1 %-ый раствор  $CaCl_2$ » после 7 месяцев воздействия жидкости на образец начинается изменение потенциала стальной арматуры. Этот срок совпадает с периодом инициирования коррозии стали, установленным в разделе 4.1. Изменение потенциала происходит менее

интенсивно, по сравнению с коррозией в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ , поскольку 0,1 %-ый раствор  $CaCl_2$  является средне агрессивной средой по отношению к железобетону.

Потенциал стальной арматуры начинает меняться в системе «железобетон – раствор  $HCl$  с  $pH = 5$ » через 12 месяцев воздействия агрессивной среды, как и было рассчитано ранее. Постоянные значения электродного потенциала стали в диапазоне от  $-240$  до  $-250$  мВ устанавливаются после 18 месяцев коррозии образца. К этому времени в исследуемой системе устанавливается состояние равновесия. Поскольку раствор  $HCl$  с  $pH = 5$  является слабо агрессивной средой по отношению к железобетону, в поровую структуру бетона поступает меньшее количество хлорид-ионов, и коррозия арматуры протекает медленнее.

На рис. 4.12 видно, что при коррозии железобетона в воде в течение 24 месяцев потенциал поверхности арматуры остается неизменным, значит, пассивное состояние стали не нарушено, коррозионные процессы не возникли.

Коррозионное поведение металла или сплава может быть описано при помощи поляризационных кривых, которые показывают связь потенциала поверхности и анодной или катодной плотности тока. На рис. 4.13 показаны поляризационные кривые, описывающие коррозионное поведение стальной арматуры в бетоне, находящемся под воздействием жидких хлоридсодержащих сред в течение 24 месяцев.

Пологий вид кривых на рис. 4.13 говорит о том, что процесс растворения стали на анодных участках поверхности арматуры в цементном камне идет медленно. В условиях воздействия на образец слабо агрессивной среды стальная поверхность длительное время остается пассивной, в этом состоянии максимум плотности тока соответствует большему значению электродного потенциала. При воздействии на образцы хлоридсодержащих сред средней и высокой степеней агрессивности на поверхности арматуры развивается локальная коррозия вследствие понижения  $pH$  порового раствора из-за присутствия в нем большего количества хлорид-ионов. Поскольку величине потенциала стали  $+300$  мВ

соответствует плотность тока более  $25 \text{ мкА/см}^2$ , можно говорить об интенсивном протекании коррозионных процессов на поверхности арматуры в бетоне.

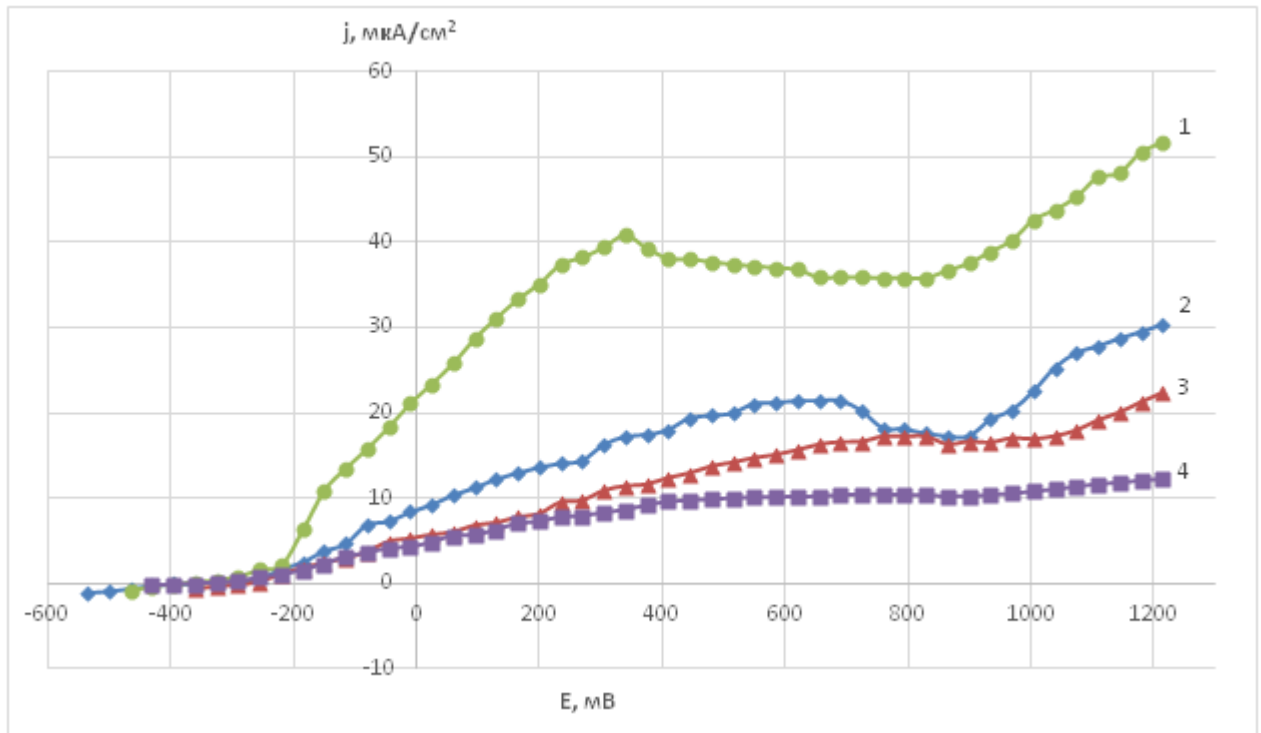


Рис. 4.13. Поляризационные кривые арматуры из стали марки Ст3 в цементном камне, находящемся в течение 24 месяцев в: 1) 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$ ; 2) 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$ ; 3) растворе  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$ ; 4) воде

Высокая плотность тока на аноде приводит к высокой скорости растворения металла, что немедленно сопровождается катодной защитой металлического участка окружающий анод. Это фиксирует анод на месте и приводит к точечной коррозии. Кроме того, чем больше текущий поток и катодная защита в любой яме, тем меньше вероятность того, что поблизости возникнет другая яма; следовательно, наблюдаемое количество глубоких ям на единицу площади обычно меньше, чем у небольших неглубоких ям. Очевидно, что из-за возможности образования пассивно-активных ячеек глубокие изъязвления гораздо чаще встречаются на поверхности стальной арматуры.

Критический потенциал необходим для создания электростатического поля внутри пассивной или оксидной пленки, достаточного для индуцирования проникновения хлорид-ионов на поверхность металла. Индукционный период,

предшествующий образованию точечной коррозии, связан со временем, необходимым для предполагаемого проникновения ионов  $\text{Cl}^-$  через оксидную пленку. Также критический потенциал объясняется конкурентной адсорбцией ионов  $\text{Cl}^-$  с кислородом в пассивной пленке. Металл обычно обладает большим сродством к кислороду, чем к анионам  $\text{Cl}^-$ , но по мере того, как потенциал становится более высоким, концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  на поверхности металла увеличивается, в итоге достигая значения, которое позволяет ионам  $\text{Cl}^-$  вытеснять адсорбированный кислород. В этом случае период индукции – это время, необходимое для успешной конкурентной адсорбции на предпочтительных участках поверхности металла, а также время для проникновения в пассивную пленку. Адсорбированные ионы  $\text{Cl}^-$ , по сравнению с адсорбированным кислородом, приводят к меньшему анодному перенапряжению для растворения металла, что объясняет более высокую скорость коррозии в любом месте, где произошел обмен.

Если пассивность стали нарушается из-за факторов, отличных от описанных, например, пониженная концентрация кислорода или деполяризатора в щели (щелевая коррозия) или катодная поляризация локальных экранированных участков, тогда может начаться точечная коррозия независимо от того, находится ли общий преобладающий потенциал выше или ниже критического значения.

На рис. 4.14 представлены результаты измерений значений потенциала стальной арматуры в гидрофобизированных образцах цементного камня бетона, находящихся под воздействием 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$ .

В течение 24 месяцев испытаний в гидрофобизированных образцах изменения значений потенциала арматурной стали зафиксировано не было, следовательно, коррозионные процессы в данном случае не были инициированы. В предыдущем разделе этой главы было определено, что предельно допустимое содержание хлорид-ионов у поверхности арматуры в гидрофобизированных образцах цементного камня накапливается спустя 8 и 10,5 лет для бетонов марок W10 и W16 соответственно, что подтверждается данными, полученными при электрохимических измерениях.

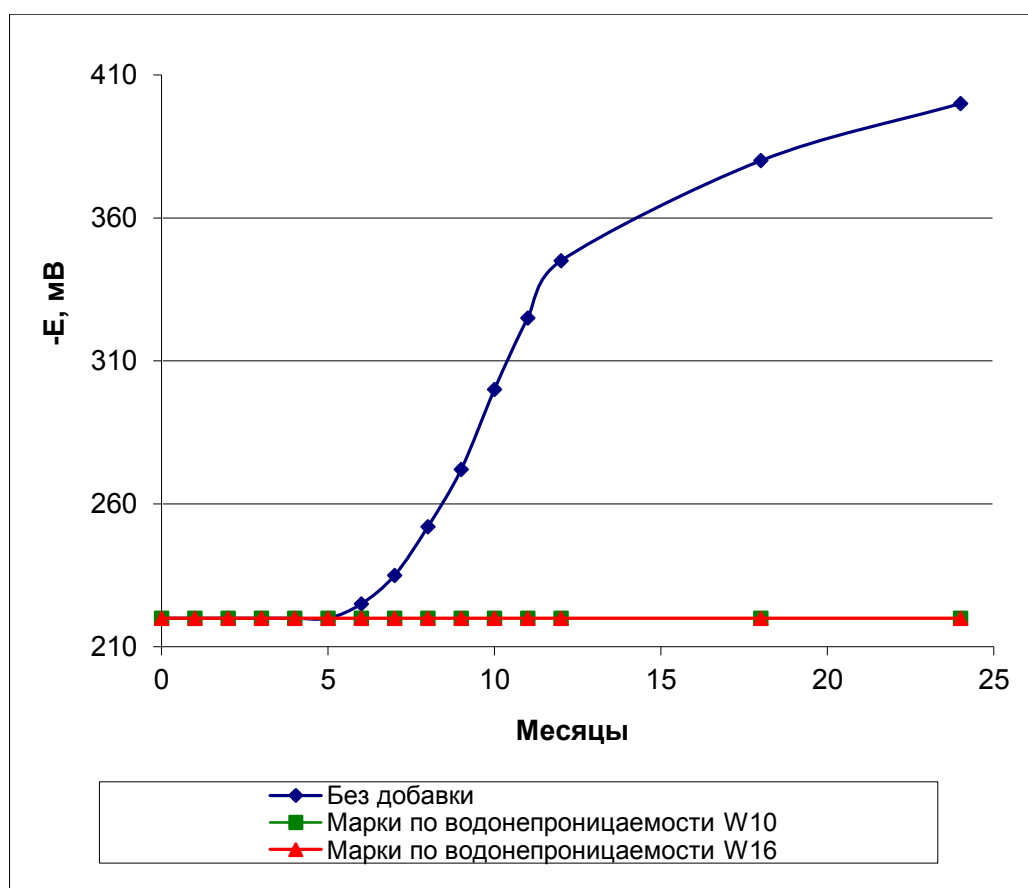


Рис. 4.14. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3, находящейся в цементном камне в условиях воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$

Судя по величине установившегося потенциала поверхности стальной арматуры в течение 24 месяцев и согласно рекомендациям ASTM C876-15 «Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete» (таблица 4.1) вероятность возникновения локальной коррозии стали при коррозии железобетона в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  высокая, в 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$  средняя, в растворе  $HCl$  с  $pH = 5$  средняя. В гидрофобизированных бетонах вероятность возникновения коррозии арматуры за этот период очень низкая.

Таблица 4.1

Взаимосвязь между значениями потенциала поверхности стальной арматуры в бетоне и вероятностью ее коррозии

Значения потенциала, мВ	Вероятность коррозии стали
> -200	< 10 %
От -200 до -350	Средняя

< -350	Высокая (< 90 %)
< -500	Сильная коррозия

После начала коррозионного взаимодействия стальной арматуры с агрессивной средой происходит растворение металла по реакции (1.5) и образование продуктов коррозии (оксидов и гидроксидов железа). Поскольку коррозия арматурной стали в бетоне начинается после депассивации ее поверхности накопившимся свыше предельной концентрации количеством хлорид-ионов, дальнейшие исследования степени коррозионного разрушения стальной арматуры проводились в условиях погружения стержней в растворы исследуемых агрессивных сред.

При изучении процессов массопереноса в системе «железобетон – жидкая хлоридсодержащая среда» исследовалась кинетика коррозии стальной арматуры в средах различной степени агрессивности. В ходе эксперимента по методике из п. 2.3.12 определяли концентрацию катионов железа (II) в жидких средах. При нахождении прутков арматуры в воде появление ионов  $Fe^{2+}$  в жидкости зафиксировано позднее (рис. 4.15). Концентрация катионов железа в нейтральной среде низкая, меняется медленно, выходя на постоянные значения. С повышением степени агрессивности среды в раствор переходит большее количество ионов железа, значит, коррозия стальной арматуры протекает интенсивнее.

Результаты измерений значений потенциала стальной арматуры, находящейся в различных средах, содержащих хлорид-ионы, показывают (рис. 4.16), что коррозия усиливается с повышением концентрации хлоридов в жидкости. Уже после 14-15 суток коррозионного воздействия потенциал стали начинает меняться и к 70 суткам опускается ниже значения -350 мВ. При этом на поверхности арматуры возникают первые очаги коррозии.

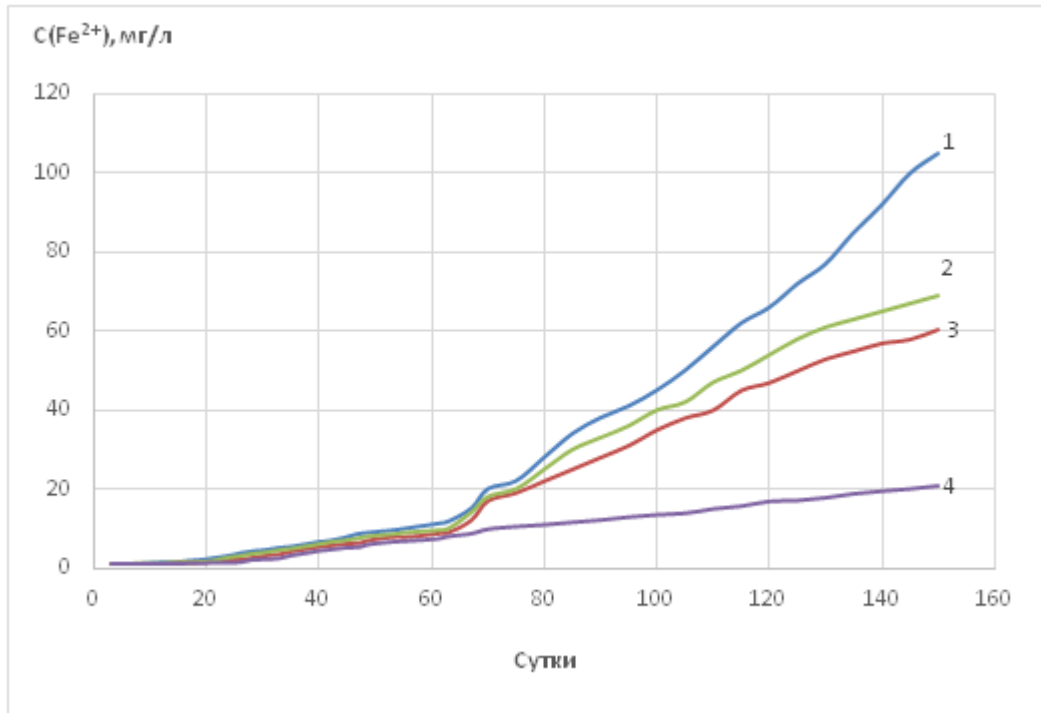


Рис. 4.15. Кинетические кривые накопления ионов  $Fe^{2+}$  в жидкой фазе в процессе коррозии арматуры класса прочности А500С из стали марки Ст3 в: 1) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; 3) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 4) воде

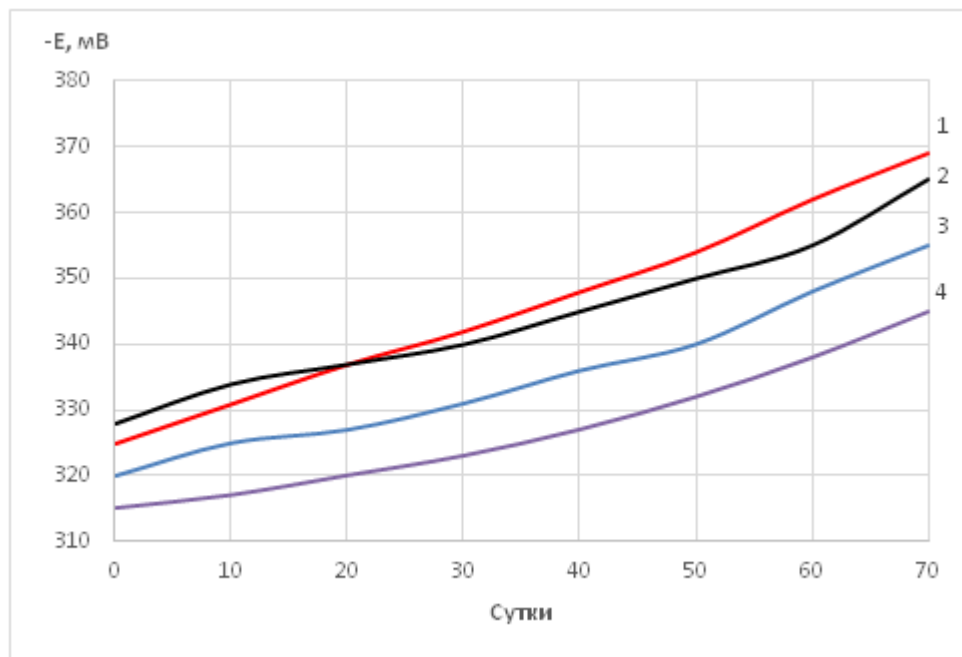


Рис. 4.16. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 в: 1) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; 2) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; 3) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 4) воде



На рис. 4.17 представлены полученные в ходе поляризационных измерений кривые для случая коррозии стальной арматуры в различных жидких средах. У стальной арматуры при непосредственном воздействии на нее агрессивной среды коррозионное значение плотности тока устанавливается на низкой величине электродного потенциала. Это соответствует депассивации поверхности стальной арматуры и началу развития коррозии.

Растворение стали на анодных участках поверхности арматуры в хлоридсодержащей среде высокой степени агрессивности (кривая 1 на рис. 4.17) инициируется при достижении значения потенциала  $-250$  мВ, затем интенсивно продолжается с повышением потенциала до значения  $-50$  мВ. При величине потенциала  $550$  мВ стальная поверхность переходит в пассивное состояние, которое быстро нарушается, сменяясь питтингообразованием при значении потенциала  $650$  мВ.

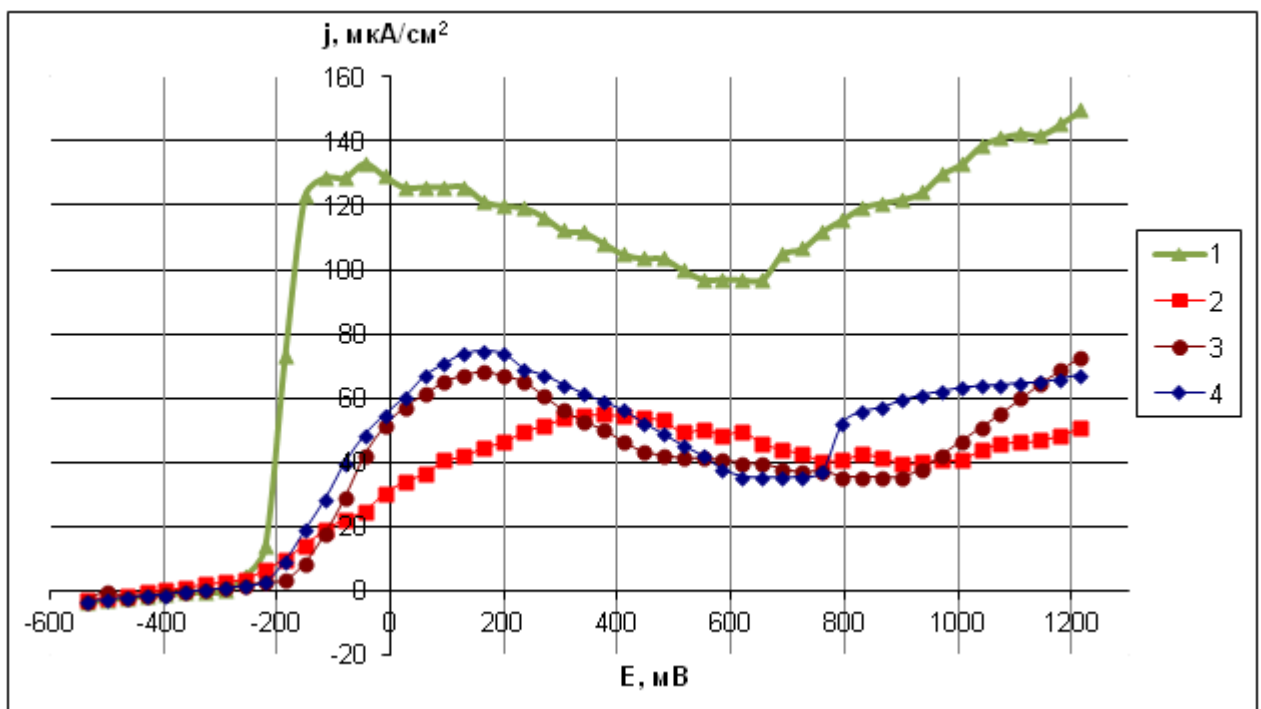


Рис. 4.17. Поляризационные кривые арматуры из стали марки Ст3, находящейся под воздействием: 1) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; 2) воды; 3) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 4) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$

Анодное растворение стальной арматуры в воде начинается при значении потенциала  $-185$  мВ (кривая 2 на рис. 4.17). Коррозия протекает медленно. При

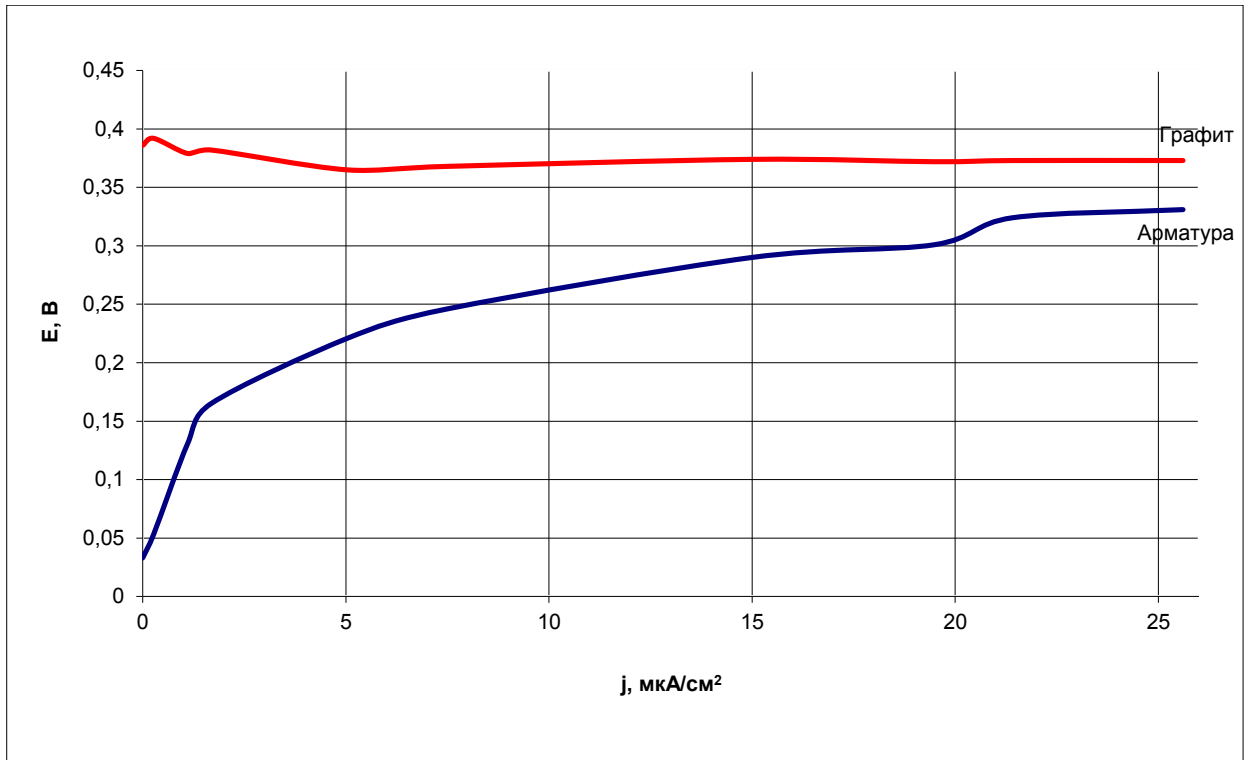
достижении потенциалом значения 340 мВ стальная поверхность переходит в активно-пассивное состояние. Отсутствие полной депассивации поверхности стальной арматуры обусловлено тем, что в воде не содержится агрессивных хлорид-ионов.

Поверхность арматуры в слабо агрессивной хлоридсодержащей среде анодно растворяется при значениях потенциала от -185 до 165 мВ (кривая 3 на рис. 4.17). Пассивное состояние поверхности достигается при потенциале 480 мВ. При потенциале поверхности 900 мВ возобновляется локальное растворение стали в порах фосфатного покрытия.

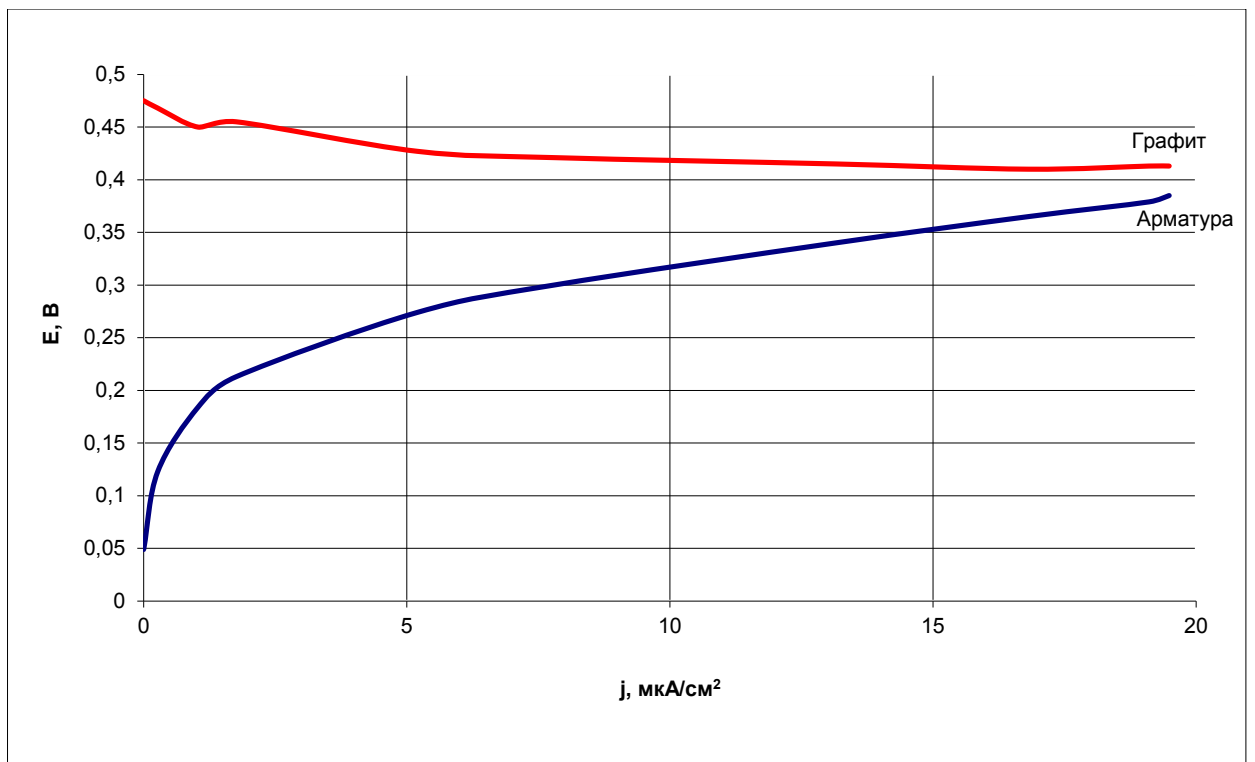
Кривая 4 на рис. 4.17 показывает, что анодное растворение стальной арматуры в средне агрессивной хлоридсодержащей среде начинается при значении потенциала поверхности -220 мВ. Пассивация поверхности арматуры начинается при значении потенциала 165 мВ, а пассивное состояние сохраняется до достижения потенциала 760 мВ. После этого активно начинает развиваться локальная коррозия поверхности стали.

Скорость коррозии, вероятно, является самым близким показателем, который инженер может получить для измерения скорости износа с помощью современных технологий. Можно с различной степенью точности измерить количество растворяющейся стали и образующегося оксида (ржавчины). Это делается непосредственно для измерения электрического тока, генерируемого в результате анодной реакции (1.5).

При коррозионных измерениях с использованием метода контактной коррозии, описанного в п. 2.3.11, получены диаграммы для стальной арматуры, находящейся в исследуемых жидких средах (рис. 4.18).



a)



б)

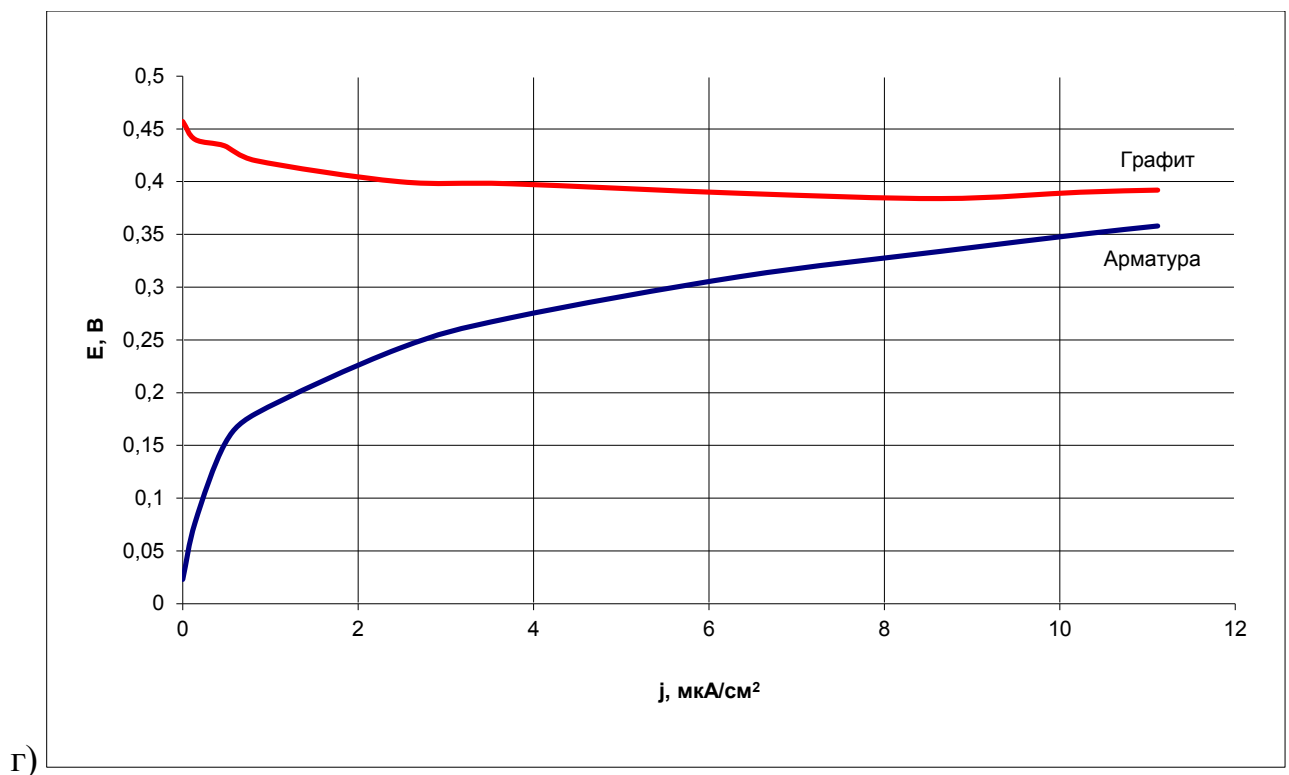
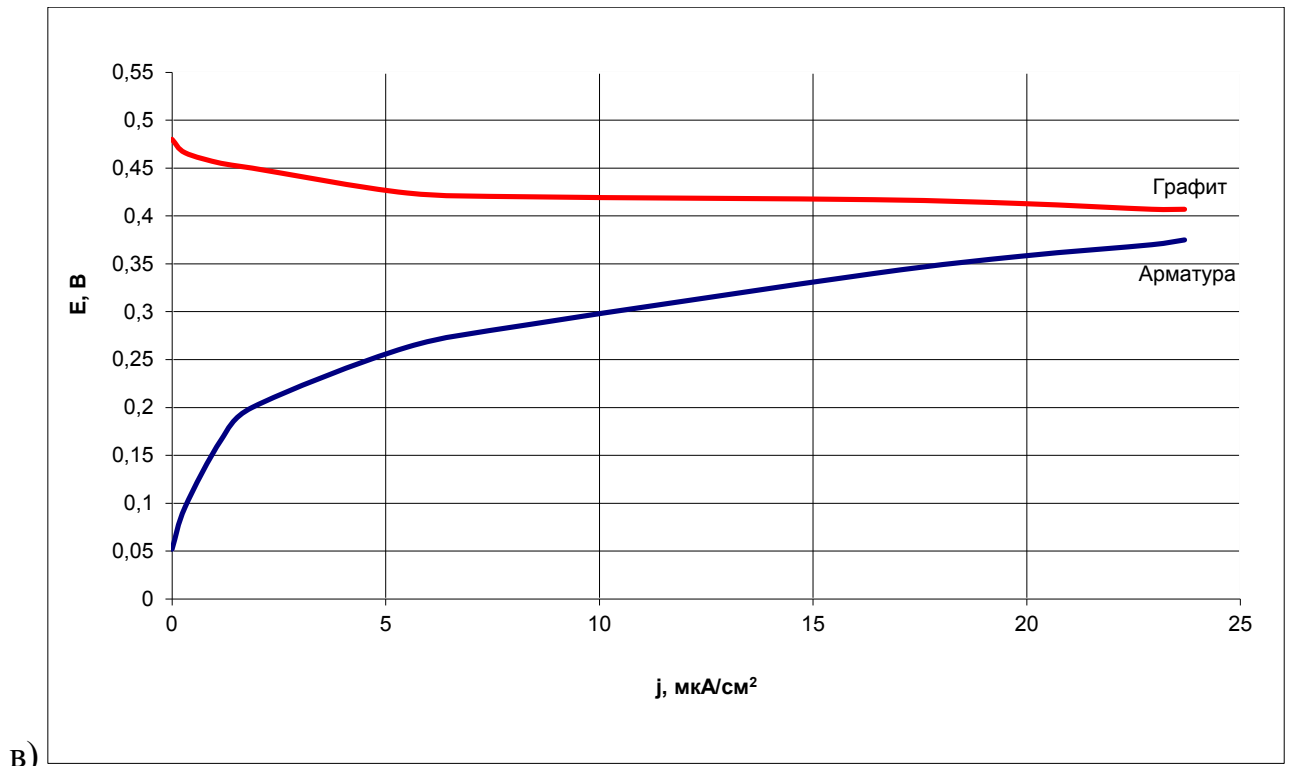


Рис. 4.18. Коррозионная диаграмма для арматуры из стали марки Ст3, находящейся в а) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; б) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; в) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; г) воде

Вид кривых на коррозионных диаграммах говорит об анодном характере контроля коррозионного процесса, что также соответствует виду

поляризационных кривых (рис. 4.17). Это обусловлено значительным смещением потенциала поверхности стальной арматуры вследствие образования оксидной пленки продуктов коррозии под воздействием хлоридсодержащих сред.

Рассчитать скорость коррозии металла можно, если имеются данные о потенциале коррозии, а также о поляризационном поведении и термодинамическом потенциале анода или катода. В общем, относительное соотношение площадей анода и катода для корродирующего металла также должно быть известно, поскольку данные о поляризации обычно получают в условиях, когда поверхность электрода полностью является анодом или полностью катодом.

Из коррозионных диаграмм брались максимальные значения тока для подстановки в выражения (2.25) и (2.26). Полученные таким образом показатели скорости коррозии для арматуры из стали марки Ст3 занесены в таблицу 4.2.

Таблица 4.2

Показатели скорости коррозии образцов арматуры из стали марки Ст3 в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности

Среда	Показатель изменения массы образца $K_m^-$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии $K_h$ , мм/год
Вода	0,1162	0,1292
Раствор HCl с pH = 5	0,2036	0,2266
0,1 %-ый раствор CaCl <sub>2</sub>	0,2476	0,2754
2 %-ый раствор MgCl <sub>2</sub>	0,2675	0,2976

Величины показателя глубины коррозии свидетельствуют, что на поверхности стальной арматуры развиваются значительные повреждения. Согласно полученным значениям можно сделать вывод, что коррозия стали в хлоридсодержащих жидкостях будет протекать со скоростью 0,2 мм/год. Прогнозируемая глубина разрушения арматурной стали на отдельных участках поверхности через 10 лет в зависимости от степени агрессивности

хлоридсодержащей среды достигнет значений 2,5-3 мм. Такое повреждение превышает предельное значение 10 % от диаметра арматуры [618] и является опасным, поскольку приведет к потере прочности железобетонного элемента конструкции.

Согласно данным, представленным в исследованиях других авторов [619-624], при скорости коррозии 0,2-0,25 мм/год появление трещин в бетоне из-за накопления у поверхности арматуры продуктов коррозии наступает через 4 месяца. Таким образом, следует ожидать, что при коррозии железобетона в сильно агрессивной хлоридсодержащей среде трещинообразование в цементном камне начнется через 10 месяцев; в средне агрессивной среде – через 13 месяцев; в слабо агрессивной среде – через 16 месяцев.

С учетом степени повреждения стальной арматуры спрогнозировано, что в результате коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  железобетонному изделию потребуются ремонтно-восстановительные работы уже через 4 года; в 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$  – через 4 года и 4 месяца; в растворе  $HCl$  с  $pH = 5$  – через 5 лет и 5 месяцев.

В случае гидрофобизированных образцов железобетонному изделию потребуются ремонтно-восстановительные работы примерно через 12-15 лет при коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ .

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Мониторинг поступления хлорид-ионов в цементный камень показал, что плотность потоков хлоридов увеличивается во времени, постепенно достигая постоянного значения, после чего происходит продвижение агрессивных ионов вглубь бетона и накопление их у поверхности стальной арматуры.

2. Графические изображения распределения хлорид-ионов в цементном камне использованы для расчета сроков накопления критического количества хлоридов у поверхности стальной арматуры: 331 сутки для случая коррозии железобетона в растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; 210 суток – для 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; 174 суток – для 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ . Также с помощью графических

зависимостей проведен расчет времени накопления порогового количества хлорид-ионов у поверхности стальной арматуры внутри цементного камня для случая коррозии образцов при температуре 6 °С: 1513 суток (4 года и 2 месяца) в растворе HCl с pH = 5; 939 суток (2 года и 7 месяцев) в 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub>; 540 суток (1 год и 6 месяцев) в 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub>. Для гидрофобизированных бетонов марок по водонепроницаемости W10 и W16 в 2 %-ом растворе MgCl<sub>2</sub> коррозионные процессы инициируются на поверхности арматурной стали через 8 и 10,5 лет соответственно.

3. Фиксированием изменения значений потенциала арматурной стали в цементном камне, находящемся под воздействием жидких хлоридсодержащих сред, установлены сроки начала смещения контролируемого параметра в коррозионную область: 6 месяцев в случае 2 %-ого раствора MgCl<sub>2</sub>, 7 месяцев в случае 0,1 %-ого раствора CaCl<sub>2</sub>, 12 месяцев в случае раствора HCl с pH = 5. В случае коррозии гидрофобизированных бетонов изменения потенциала арматуры зафиксировано не было, это коррелирует со спрогнозированными с помощью профилей концентраций данными.

4. Изучение степени повреждения стальной арматуры А500С из стали марки Ст3 с учетом электрохимических коррозионных процессов в цементном камне в результате коррозионного воздействия различных хлоридсодержащих сред показало, что на поверхности арматурных стержней развиваются значительные повреждения с прогнозируемой скоростью коррозии не менее 0,2 мм/год.

5. В результате образования и накопления продуктов коррозии на поверхности стальной арматуры образование трещин в цементном камне в сильно агрессивной хлоридсодержащей среде начнется через 10 месяцев; при воздействии среды средней степени агрессивности этот процесс начнется спустя 13 месяцев; в случае малого содержания хлорид-ионов в жидкости трещинообразование инициируется после 16 месяцев коррозии. Гидрофобизация бетона повышает срок его безопасной эксплуатации в хлоридсодержащих средах высокой степени агрессивности с 4 до 12 лет.

## **ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ АРМИРОВАННОГО БЕТОНА В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД**

В целом, разрушение бетона можно отнести к ряду физических, химических или механических процессов, вызываемых различными воздействиями. Коррозия стальной арматуры является одним из наиболее распространенных механизмов разрушения, возникающих в железобетонных конструкциях и сооружениях из стали. Следует улучшать стойкость бетона и пассивной пленки на арматуре к хлоридам, чтобы противостоять электрохимическим реакциям и контролировать процесс коррозии. Влияние хлорид-ионов на коррозию стали в бетоне является скорее кинетическим, чем термодинамическим. Пассивное покрытие разрушается хлорид-ионами, и коррозия продолжается без дальнейшего хлоридного воздействия, согласно упрощенному механизму.

Для обеспечения дополнительной защиты от коррозии стальной арматуры в случае эксплуатации железобетонного изделия или сооружения в высоко агрессивных жидких средах, когда бетонное покрытие быстро разрушается, используются разные методы. Если есть возможность контролировать состав агрессивной среды, в нее вводятся добавки, ингибирующие коррозионные процессы относительно как бетона, так и стали. Распространенным методом борьбы с коррозией стальной арматуры является получение на ее поверхности защитных покрытий. Эти покрытия могут быть катодными, неорганическими и полимерными и являться физическим барьером между арматурой и агрессивной средой, кроме того могут быть покрытия анодного действия и защищать сталь даже при наличии пор и трещин.

### **5.1. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ АРМАТУРЫ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

С точки зрения коррозии покрытие оценивается по защитной способности, которую оно обеспечивает против коррозии в конкретной среде, и поскольку



существует множество различий в коррозионной активности окружающей среды, существует также большое разнообразие антикоррозионных защитных покрытий.

Неорганические покрытия получают химическим воздействием на поверхность металла. Обработка превращает непосредственный поверхностный слой металла в пленку оксида металла или соединений, которые обладают лучшей коррозионной стойкостью, чем пленка оксидов, образованных на металле под воздействием воздуха.

Для защиты стали от коррозии доступен ряд запатентованных методов обработки, среди которых фосфатирование. Фосфатирование металлов относится к востребованным методам обработки поверхности, и без него был бы невозможен ряд современных технологий обработки металлов.

Создание на поверхности стали защитного фосфатного покрытия без нагревания раствора находит применение, так как при такой обработке не требуется предварительных процедур обезжиривания и травления поверхности; не используется экологически небезопасных реактивов; процесс протекает в стандартных условиях, что снижает энергозатраты; уменьшается гидрирование стали; сокращается время обработки; уменьшается шламообразование при фосфатировании; обеспечивается образование защитного покрытия с мелкокристаллической структурой, имеющего низкую пористость; фосфатные пленки способствуют лучшему химическому взаимодействию между сталью и бетоном; процесс получения таких пленок является дешевым [625-629].

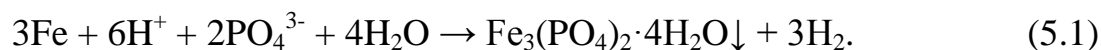
Фосфатирование можно определить как процесс, при котором в фосфатирующем растворе образуется нерастворимый фосфатный слой на поверхности металла. Фосфатные пленки состоят из толстого пористого слоя мелких кристаллов нерастворимых третичных фосфатов металлов  $Me_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ , плотно связанных со сталью.

Для образования такого типа покрытия в растворе фосфатирования должны содержаться ионы водорода ( $H^+$ ), фосфат-ион ( $PO_4^{3-}$ ) и по меньшей мере один катион металла ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ), чтобы получить травление поверхности металла и надлежащий pH [625-627]. Фосфатные покрытия наносятся щеткой,

распылением или длительным погружением в кислый ортофосфатный раствор, содержащий железо, цинк или марганец. Для ускорения процесса в фосфатирующий раствор вводят окисляющий реагент (нитрат, нитрит, пероксид), увеличивающий скорость процесса формирования покрытия и уменьшающий размер зерен осадка фосфатов.

Для осаждения фосфатных покрытий находит применение препарат «Мажеф», состоящий из фосфорно-кислых солей марганца и железа. Для формирования качественных фосфатных покрытий в раствор вводится нитрат цинка  $Zn(NO_3)_2$  [625-628, 630].

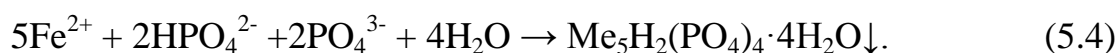
Когда стальное изделие вводится в фосфатирующий раствор, происходит топохимическая реакция, в которой растворение железа инициируется на микроанодах, присутствующих на поверхности металла, свободной фосфорной кислотой, присутствующей в ванне. На микрокатодных участках поверхности стали происходит выделение водорода [626, 631-633]:



Расход фосфорной кислоты на реакцию вызывает снижение кислотности раствора в слое, прилегающем к поверхности металла. Растворимость фосфатов цинка и марганца в нейтрализованном растворе снижается, что приводит к осаждению солей и их отложению на поверхности металла:



Также могут образовываться другие фосфаты:



Традиционно фосфатные покрытия осаждают на стали из растворов, содержащих 30-40 г/л препарата «Мажеф», 50-60 г/л  $Zn(NO_3)_2$  и 3-4 г/л  $NaNO_2$ . Добавление в раствор фосфатирования глюкозы или глицерина в количестве 1 г/л способствует формированию покрытий с малой пористостью и улучшенной структурой. Фосфатные пленки из разных растворов осаждались на предварительно отшлифованных и обезжиренных в горячем содово-щелочном, затем спиртовом растворах, на стальных образцах. Процесс проводился при

температуре  $20 \pm 2$  °С в течение 20 минут. После извлечения образцов из раствора их промыли холодной проточной водой и протерли фильтровальной бумагой для удаления влаги.

Полученные фосфатные покрытия проверялись на защитные свойства по методике, описанной в п. 2.3.12. Результаты исследований коррозионной стойкости фосфатных покрытий представлены в таблице 5.1.

Пленки, осаждаемые на стали из фосфатирующего раствора без добавок, обладают невысокой стойкостью к воздействию агрессивной среды. Однако защитные свойства фосфатных покрытий повышаются после суточного нахождения на воздухе, что связано с образованием оксидов железа в их порах. Вводимые в растворы холодного фосфатирования добавки глицерина и глюкозы способствуют увеличению коррозионной стойкости пленок в 2 раза.

Таблица 5.1

Результаты определения коррозионной стойкости фосфатных покрытий  
капельным методом

Контрольное время появления признаков коррозии на поверхности покрытия	Вид раствора фосфатирования		
	Традиционный	С добавкой глюкозы	С добавкой глицерина
Испытание сразу после фосфатирования, сек	60	130	135
Испытание после выдерживания фосфатного покрытия на воздухе в течение 24 часов, сек	180	380	375

С целью предотвращения шламообразования в процессе фосфатирования в раствор вводятся органические соединения, образующие устойчивые комплексы с железом, в результате чего также поддерживается необходимый диапазон значений рН 2,6-3,2, препятствующий разрушению формирующегося на поверхности стали фосфатного покрытия. В качестве буферных добавок в фосфатирующий раствор вводились трилон А и трилон Б. Для исключения

операций предварительной обработки стальной поверхности, в частности обезжиривания, в раствор добавлялись эмульгаторы ОП-7, ОП-10 и ОС-20. Благодаря их смачивающему действию фосфатное покрытие должно получиться более равномерным.

Составы растворов фосфатирования (таблица 5.2), содержащие указанные выше модификаторы, разработаны для осаждения фосфатных пленок на арматурной стали при ведении процесса без нагревания.

Для определения времени, необходимого для осаждения фосфатных покрытий из модифицированных составов растворов, проведено контролирование изменения сопротивления стальной арматуры при фосфатировании в традиционном растворе и растворах с модифицирующими добавками, поскольку формируемые пленки являются неэлектропроводными [625-627, 634].

Таблица 5.2

Составы модифицированных растворов холодного фосфатирования стальной арматуры класса проката А500С, (г/л)

Компоненты	Раствор №1	Раствор №2
Препарат «Мажеф»	30 – 40	35 – 45
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50 – 60	50 – 65
NaNO <sub>2</sub>	3 – 4	3 – 4
Глюкоза	1 – 2	–
Глицерин	–	1 – 2
Трилон А	5 – 7	–
Трилон Б	–	6 – 8
Препарат ОП-7	3 – 5	–
Препарат ОП-10	3 – 5	–
Препарат ОС-20	–	5 – 10

На рис. 5.1 видно, что при фосфатировании в растворах с модификаторами стальная арматура приобретает большее сопротивление, следовательно, осаждаемые покрытия равномерно распределяются на поверхности, их

пористость невелика [627, 628, 635]. Так как наибольшие значения сопротивления в ходе образования фосфатных покрытий на стали из растворов с добавками достигаются быстрее, можно сказать, что фосфатирование в этих растворах требует меньшего времени. Формирование основного слоя фосфатной пленки на стали из модифицированных растворов достаточно происходит в течение 10 минут, затем идет наращивание покрытия. Небольшое снижение сопротивления через 17 минут ведения процесса может быть связано с растворением фосфатного покрытия образующейся в растворе фосфорной кислотой. Таким образом, время фосфатирования для получения покрытия достаточной толщины составляет 13-16 минут.

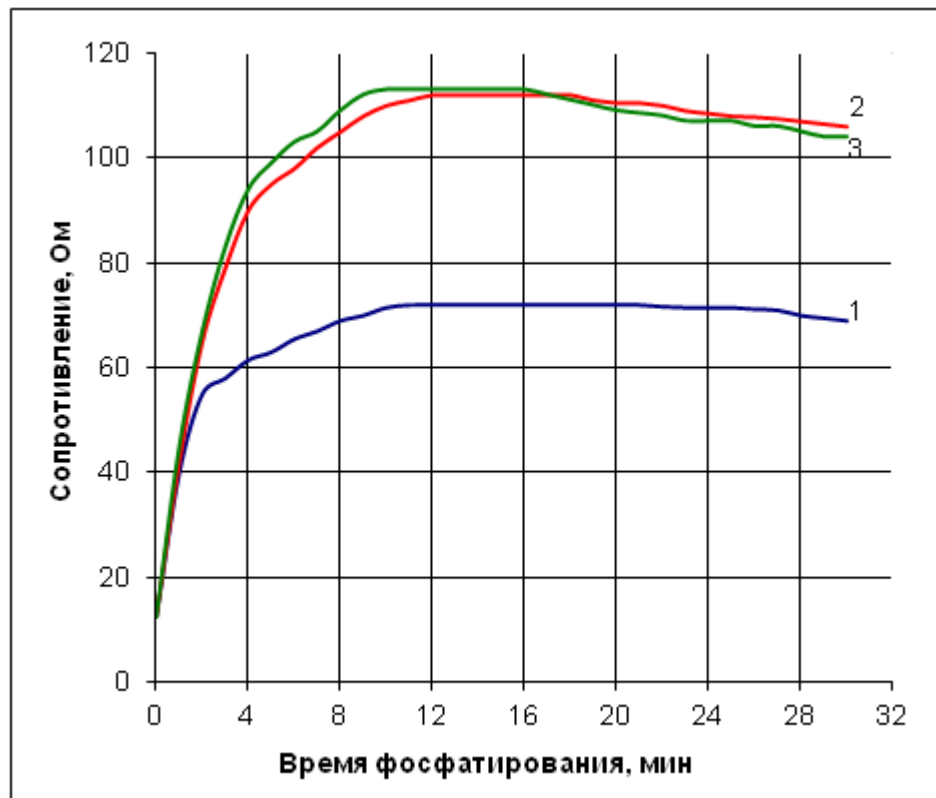


Рис. 5.1. Изменение значений сопротивления стальной арматуры в процессе фосфатирования в растворах: 1 – традиционном; 2 – модифицированном №1; 3 – модифицированном №2

Для проверки времени, достаточного для формирования на поверхности стальной арматуры фосфатного покрытия, дополнительно проведены хронопотенциометрические измерения изменения электродного потенциала стали

при фосфатировании. Графики на рис. 5.2 имеют выраженный пик в первую минуту фосфатирования, возникающий вследствие разрушения оксидной пленки на поверхности стали и перехода ее в активное состояние. Далее потенциал стальной поверхности повышается, что обусловлено образованием центров кристаллизации сначала на активных участках поверхности, а затем разрастанием фосфатного покрытия по всей поверхности. Значения потенциала выходят на постоянные значения уже через 6 минут фосфатирования в растворах с модификаторами. Дальнейшее незначительное повышение потенциала связано с увеличением толщины фосфатного покрытия.

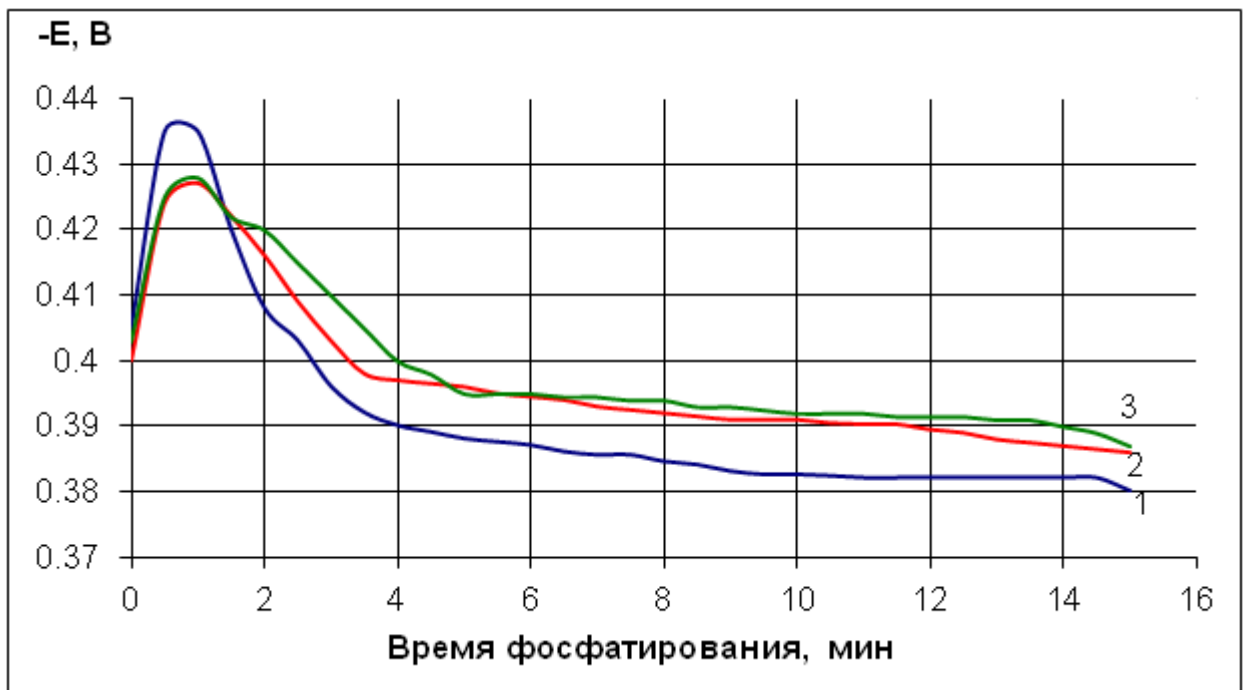
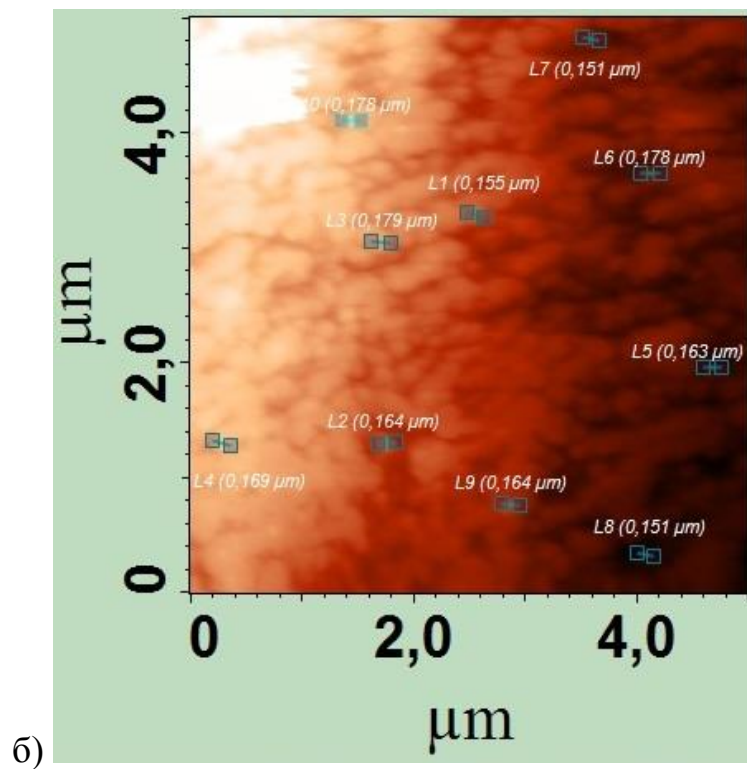
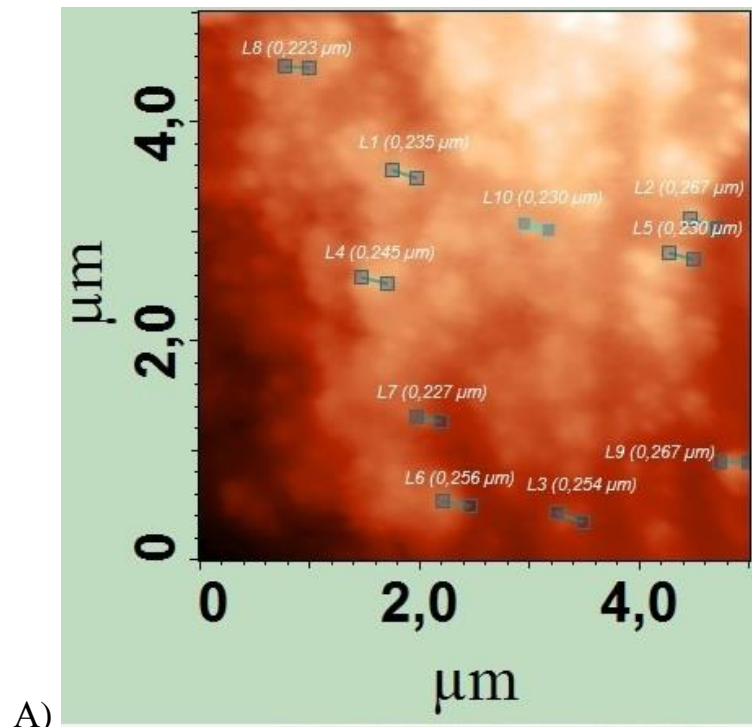


Рис. 5.2. Изменение значений потенциала стальной арматуры при фосфатировании в растворах: 1 – традиционном; 2 – модифицированном №1; 3 – модифицированном №2

Итак, можно заключить, что для образования на поверхности стали фосфатного покрытия из растворов с модификаторами при стандартных условиях достаточно 10-15 минут.

На снимках (рис. 5.3), полученных на атомно-силовом микроскопе, видна мелкокристаллическая структура с меньшими размерами зерен у фосфатных покрытий, осаждаемых из растворов с модифицирующими добавками. Такие

пленки формируются благодаря образованию большого числа активных центров роста зерен вследствие адсорбции модификаторов на поверхности стали.



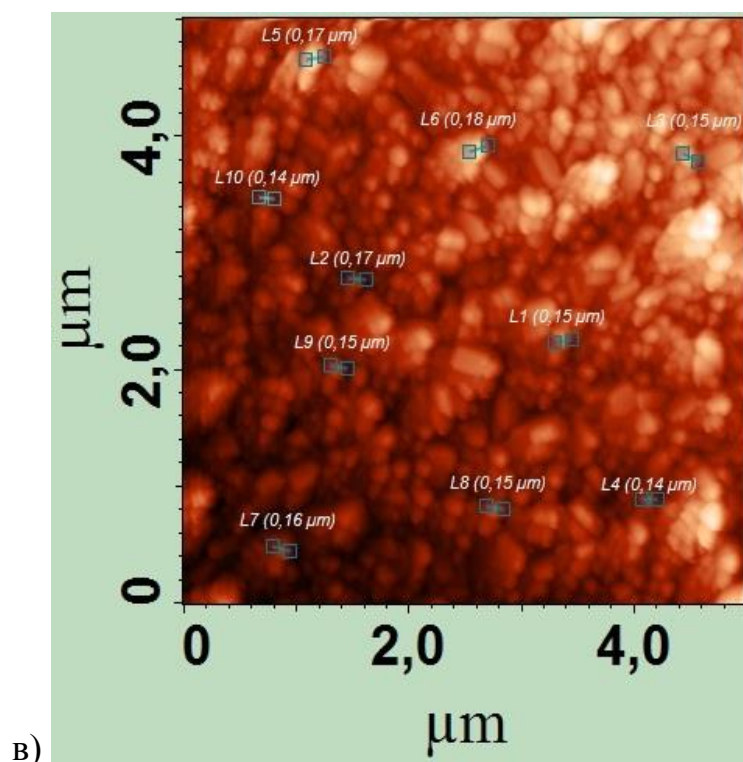


Рис. 5.3. Снимки с атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO поверхности фосфатных покрытий, полученных из растворов холодного фосфатирования:

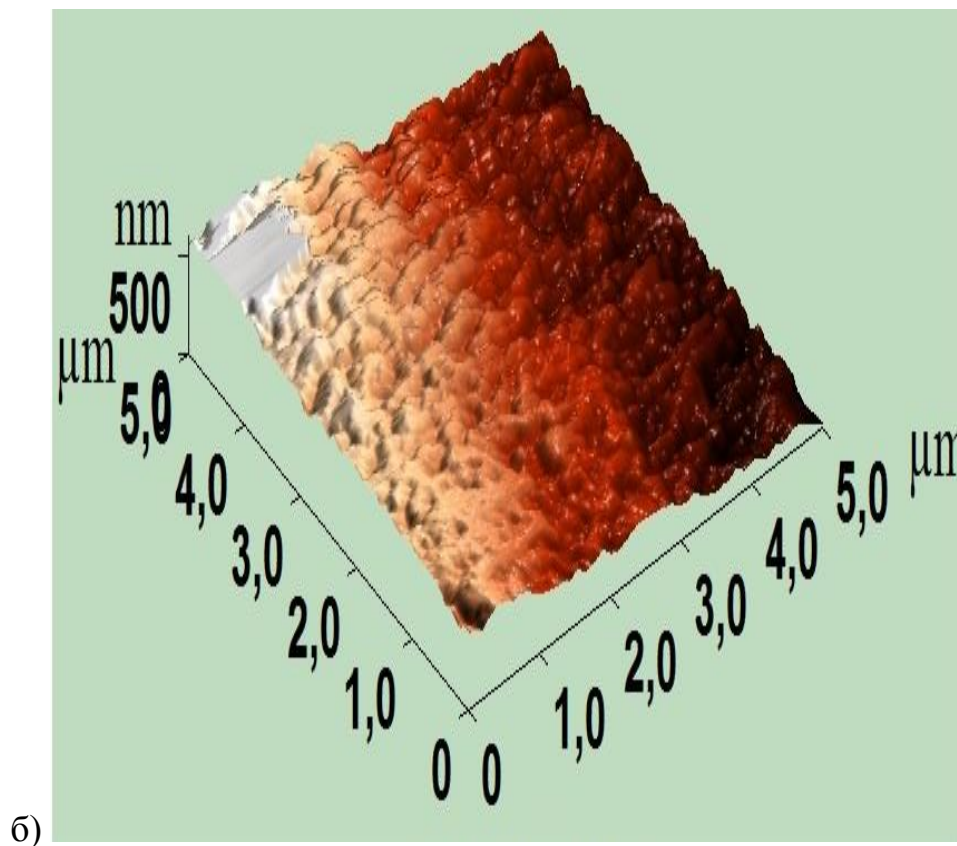
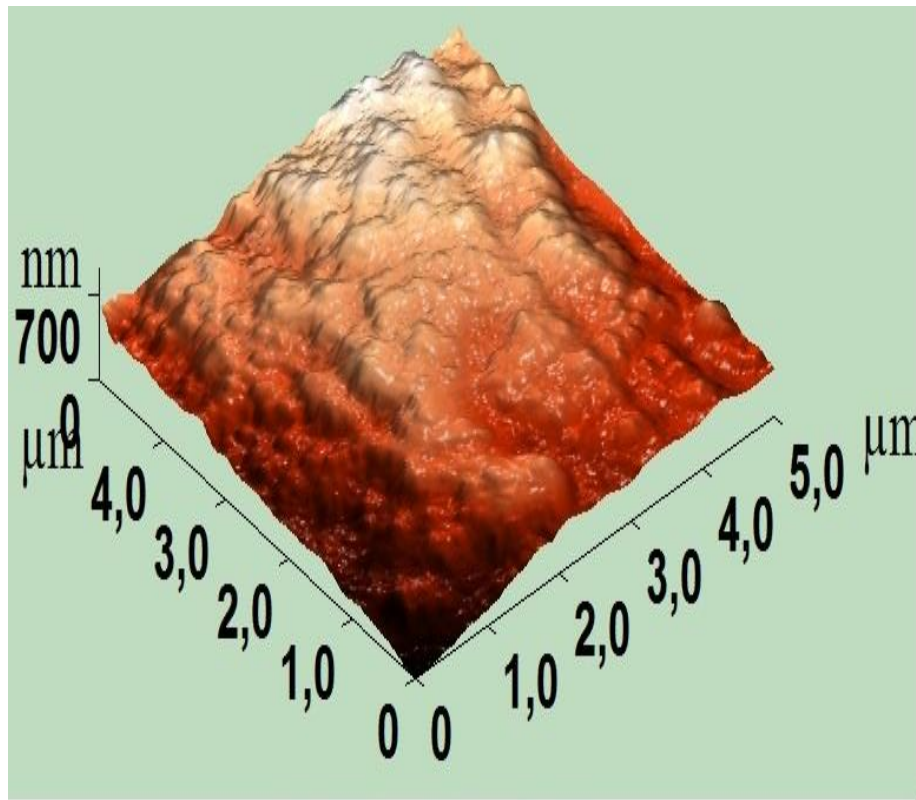
а) традиционного; б) модифицированного №1; в) модифицированного №2

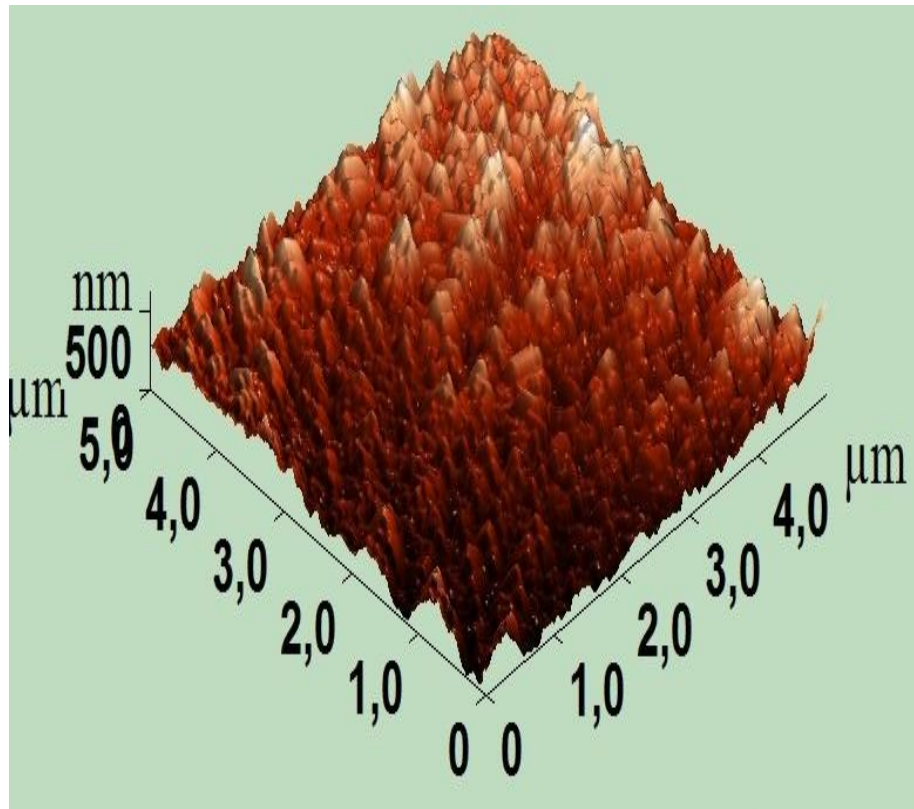
У покрытий, сформированных в традиционном растворе фосфатирования, средний диаметр зерен равен 243 нм, а у фосфатных пленок из растворов с модификаторами – 165 нм. Уменьшение размера зерен фосфатных покрытий улучшает их эксплуатационные характеристики [625-628, 636]. Таким образом, выбранные в качестве добавок в растворы холодного фосфатирования реагенты способствуют повышению качества осаждаемых пленок.

Из 3-D снимков поверхности фосатных покрытий (рис. 5.4), полученных с помощью атомно-силового микроскопа, видно, что пленки из растворов с модифицирующими добавками имеют меньше неровностей и однородный рельеф. Перепады высоты поверхности уменьшились с 700 нм у фосфатных покрытий из традиционного раствора до 500 нм у покрытий из растворов фосфатирования с добавками. На профилограммах (рис. 5.5), снятых с фосфатных пленок, зафиксировано снижение шероховатости поверхности у образцов из растворов с модификаторами до 0,45 мкм, тогда как у покрытий из традиционного раствора



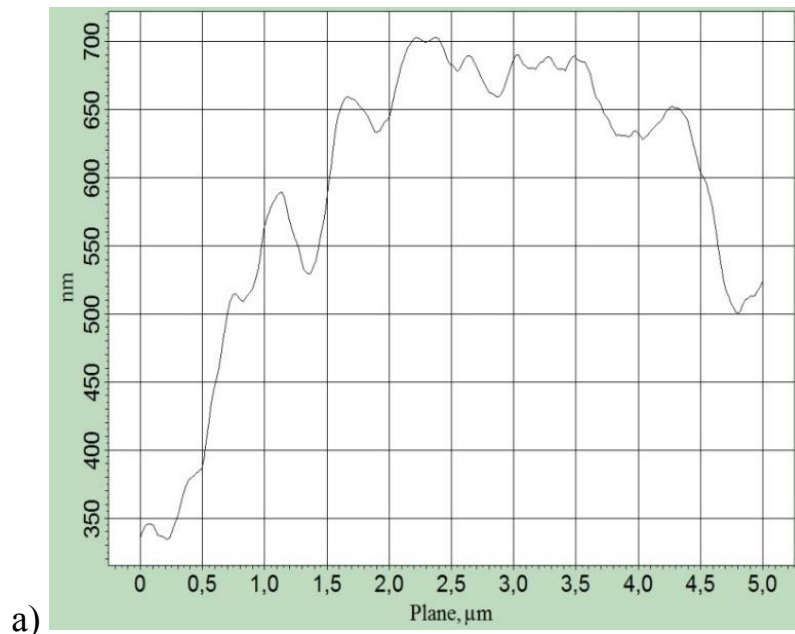
фосфатирования шероховатость равна 0,96 мкм. Эти данные подтверждают положительное влияние выбранных в качестве добавок в фосфатирующие растворы реагентов на качество осаждаемых фосфатных покрытий.





в)

Рис. 5.4. 3-D снимки поверхности фосфатных покрытий, полученных из растворов холодного фосфатирования: а) традиционного; б) модифицированного №1; в) модифицированного №2



а)

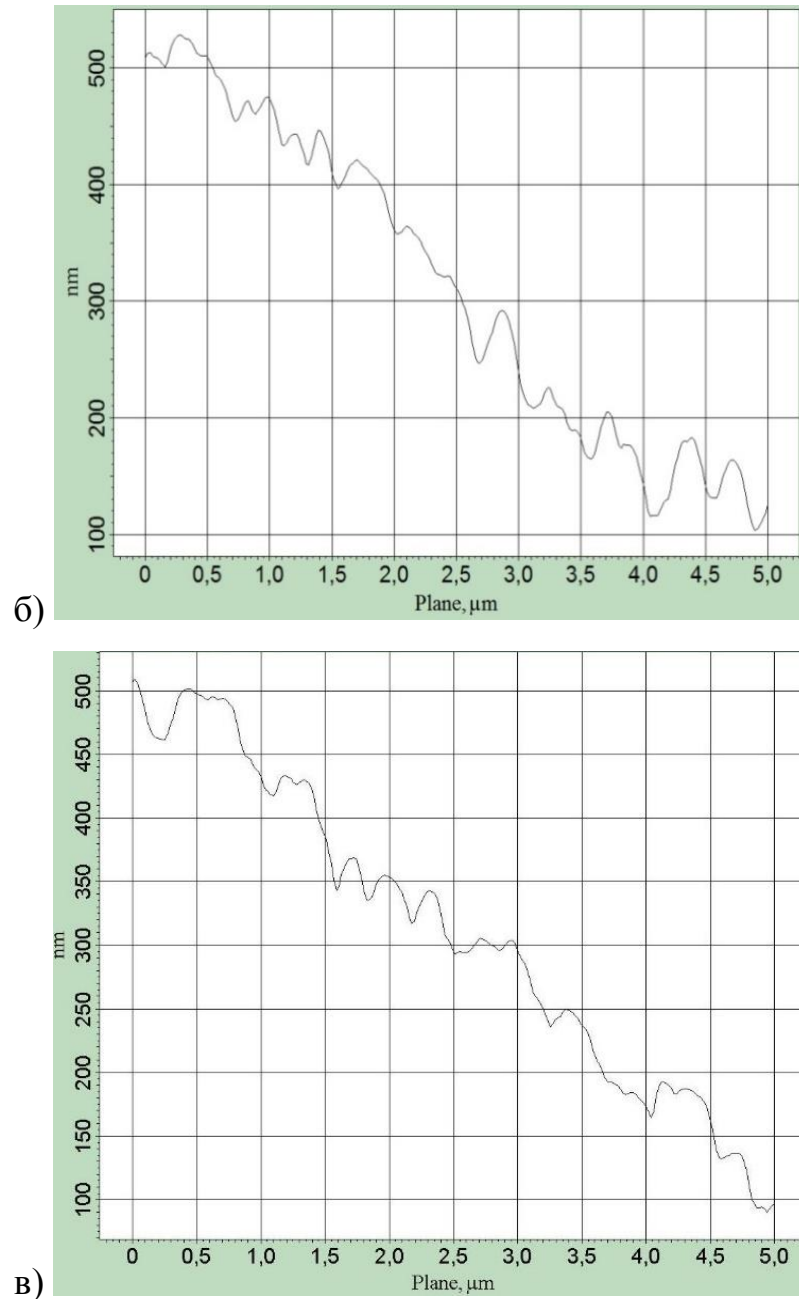
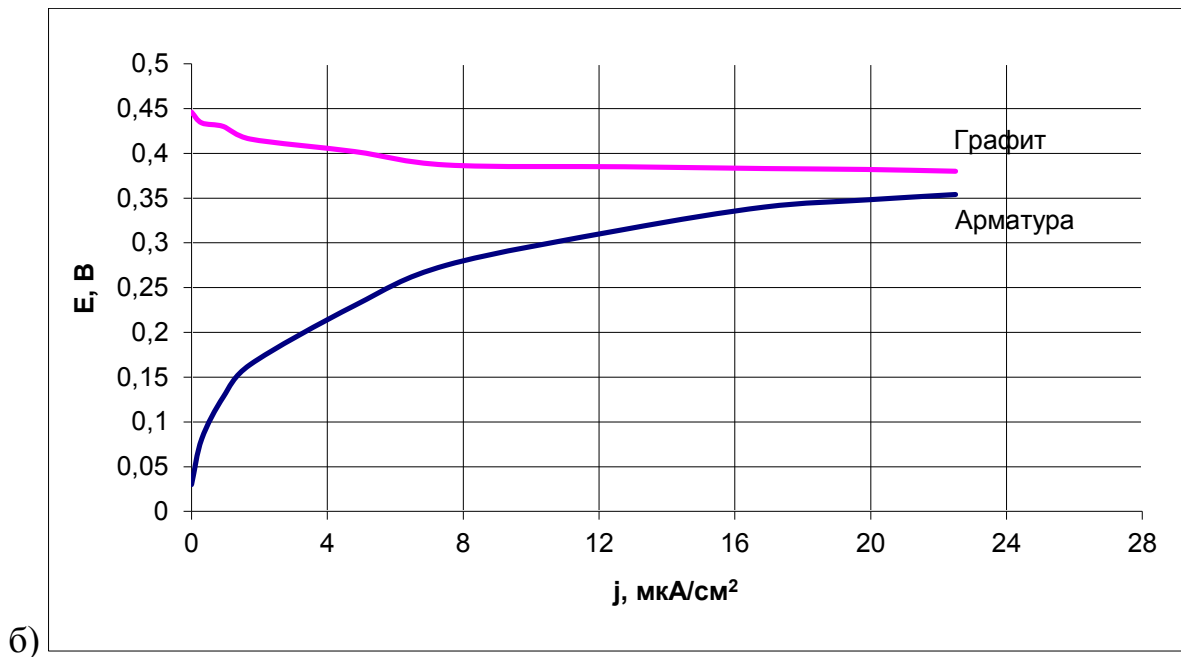
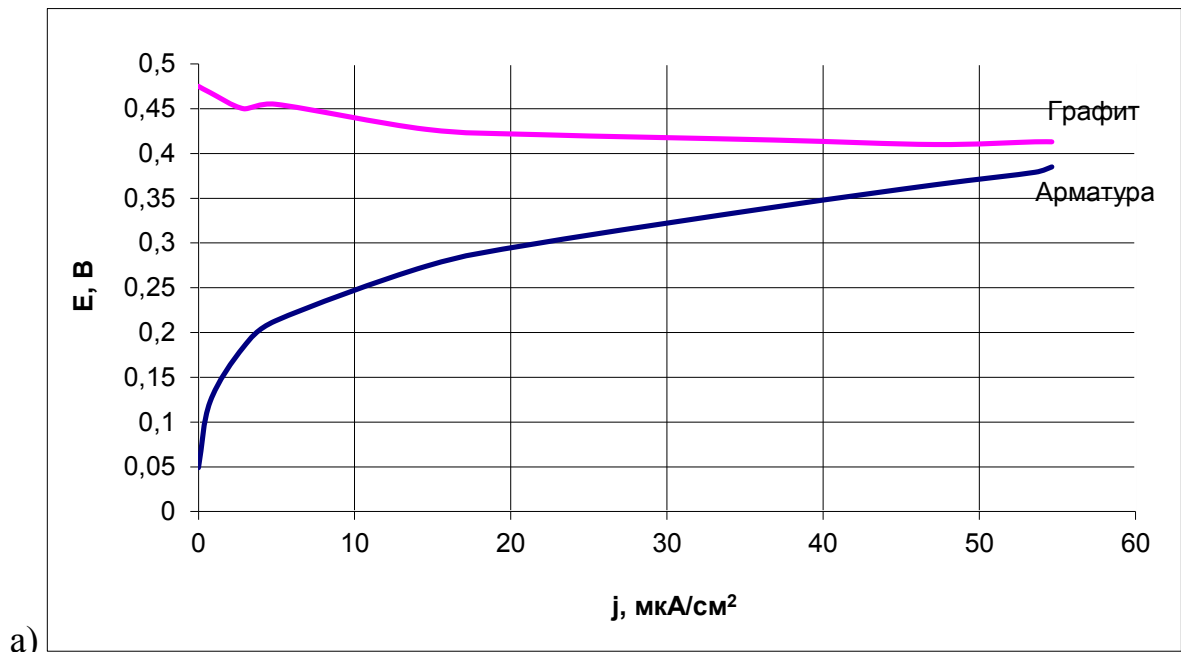


Рис. 5.5. Профилограммы поверхности фосфатных покрытий, полученных из растворов холодного фосфатирования: а) традиционного; б) модифицированного №1; в) модифицированного №2

По методике, описанной в ГОСТ 9.302-88, определено среднее число пор на  $1 \text{ см}^2$  поверхности фосфатных пленок. Для покрытия, полученного в традиционном растворе фосфатирования, контролируемый параметр равен 11, в фосфатном покрытии из раствора с модификаторами № 1 зафиксировано 4-5 пор, у покрытия из модифицированного раствора №2 эта величина равна 5-6.

Очевидно, что вводимые добавки снижают пористость фосфатного покрытия в два раза, что должно положительно отразиться на их защитных свойствах.

Исследования защитной способности фосфатных покрытий проводились в растворе NaCl концентрацией 3,5 % посредством снятия коррозионных диаграмм по методике, описанной в п. 2.3.11. Полученные графические зависимости представлены на рис. 5.6, и для максимальных значений коррозионного тока по формулам (2.25) и (2.26) рассчитаны показатели скорости коррозии стальной арматуры, представленные в таблице 5.3.



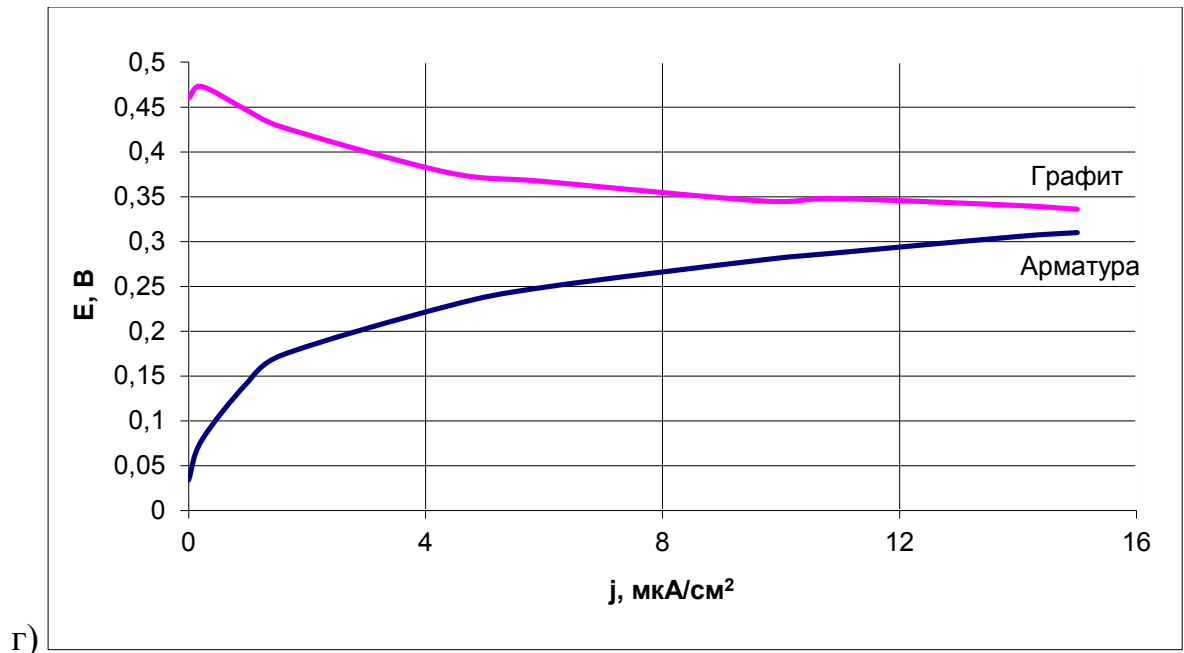
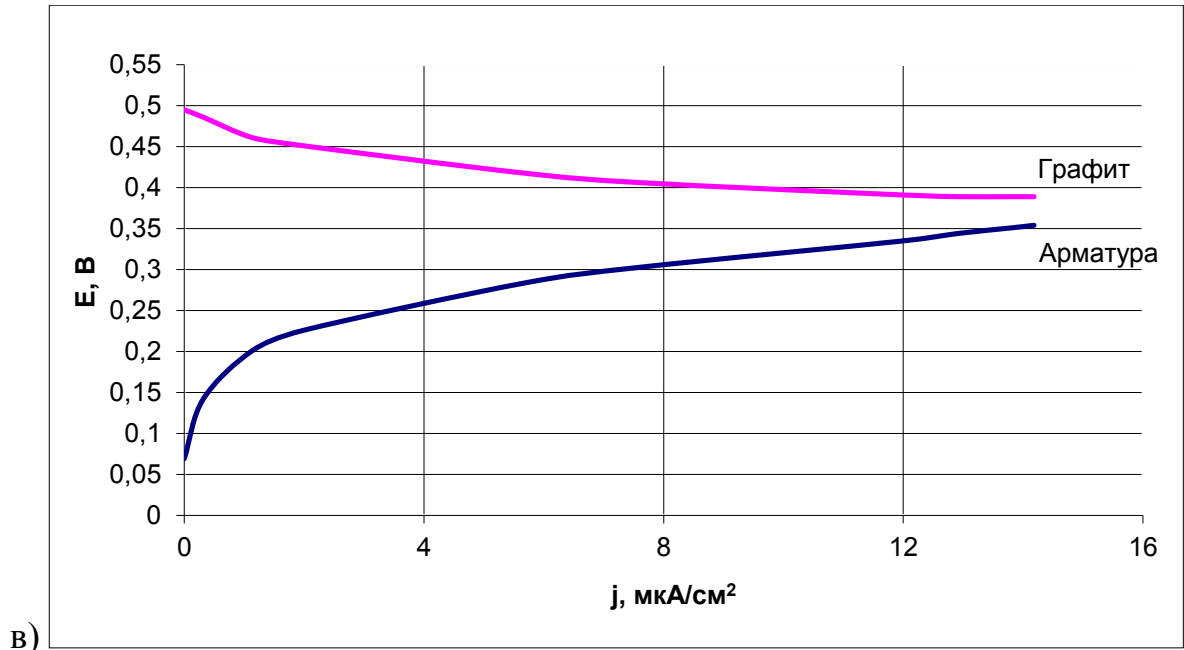


Рис. 5.6. Коррозионные диаграммы при коррозии в 3,5 %-ом растворе NaCl арматуры из стали марки Ст3: а) без защитного покрытия; б) с покрытием из традиционного фосфатного раствора; в) с покрытием из модифицированного фосфатного раствора №1; г) с покрытием из модифицированного фосфатного раствора №2

Из коррозионных диаграмм видно, что коррозия арматуры без защитного покрытия и с традиционным фосфатным покрытием протекает с анодным контролем, а в случае наличия на поверхности фосфатных пленок из растворов с

модификаторами – со смешанным. Значительная анодная поляризация, как на рис. 5.6-а,б, вызвана отсутствием покрытия и значительной пористостью фосфатной пленки, даже несмотря на малую корродирующую площадь металла.

Таблица 5.3

Показатели скорости коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl

Состояние поверхности образцов	Показатель изменения массы образца $K_m^-$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии $K_h$ , мм/год
Без покрытия	0,5709	0,6351
Покрытие из традиционного фосфатного раствора	0,2351	0,2615
Покрытие из модифицированного фосфатного раствора №1	0,1482	0,1648
Покрытие из модифицированного фосфатного раствора №2	0,1567	0,1744

Потеря массы образцов стальной арматуры, защищенных фосфатными покрытиями, значительно ниже, чем у незащищенных стержней. Значения глубинных показателей коррозии фосфатированной стали меньше допустимого интервала 0,3-0,5 мм/год [637].

Результаты исследований подтверждают улучшение антикоррозионных свойств при формировании фосфатного покрытия с меньшим размером зерен. То есть пленки, полученные из модифицированных растворов холодного фосфатирования, сильнее препятствуют анодному растворению стали.

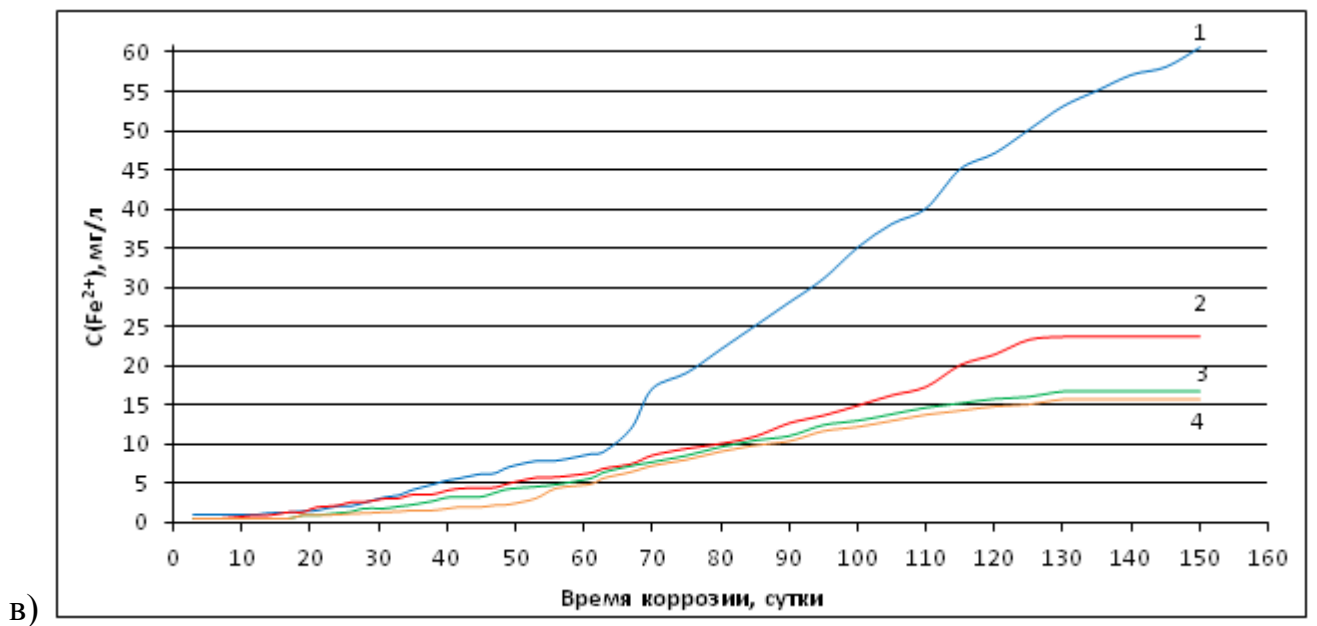
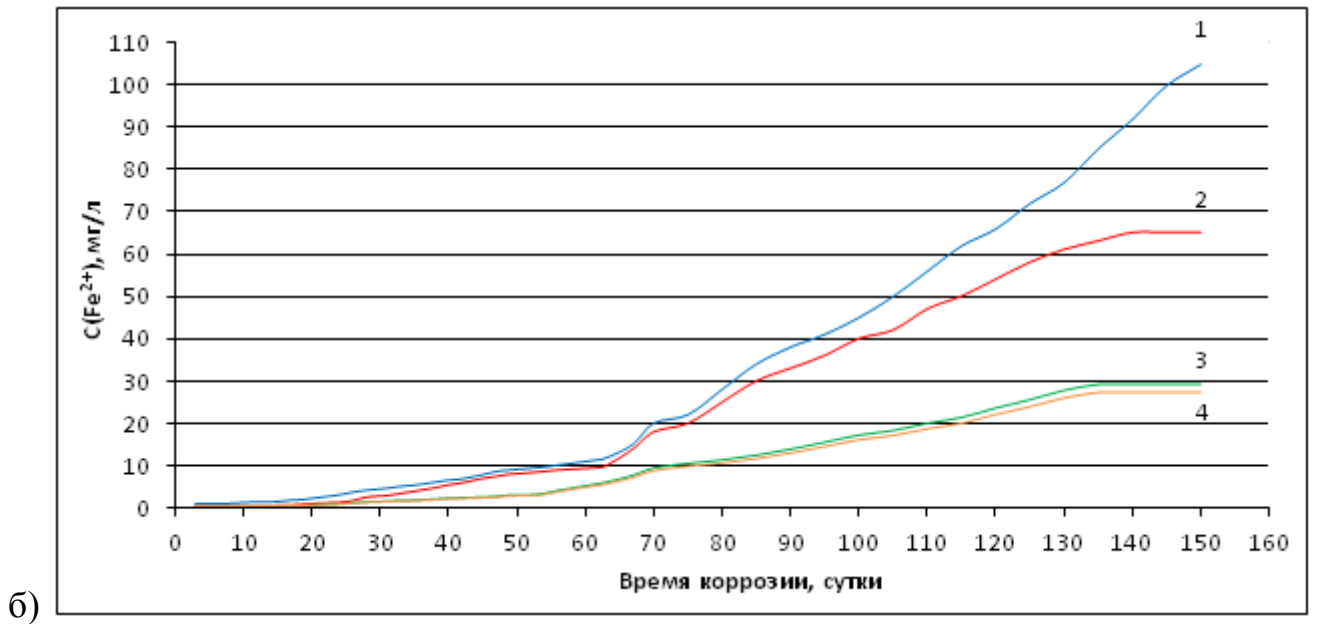
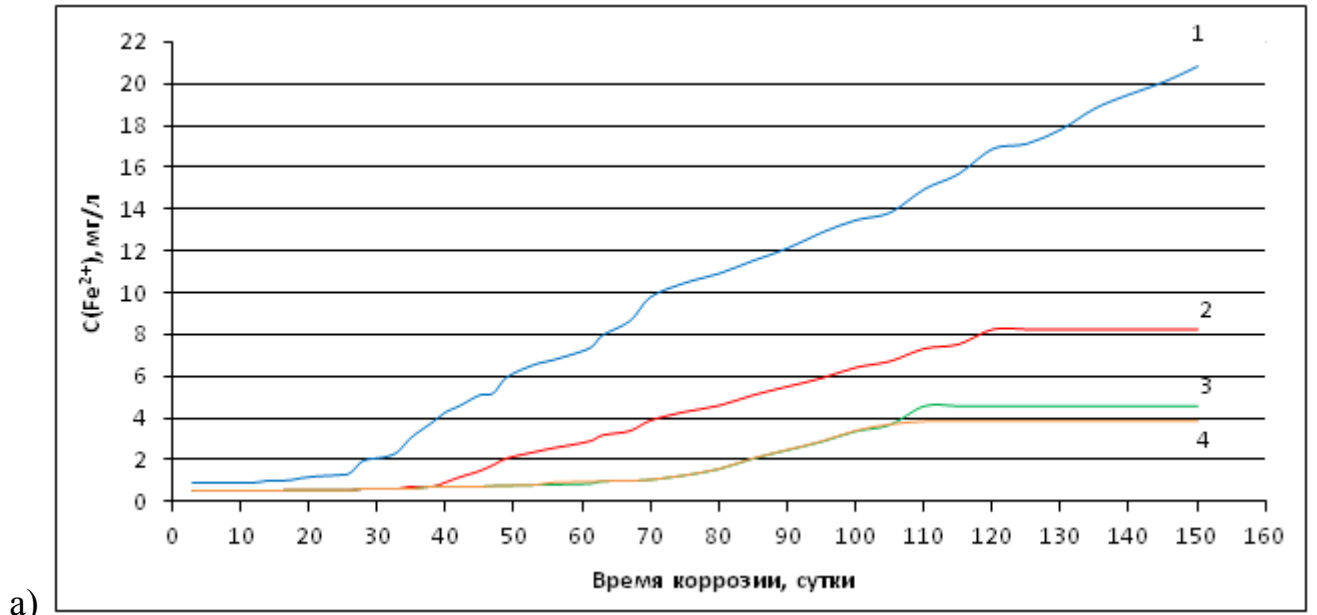
Показатели скорости коррозии стали с фосфатными покрытиями, сформированными в двух составах растворов с добавками, различаются незначительно. Посредством нанесения на поверхность стальной арматуры защитных пленок из модифицированных растворов фосфатирования можно замедлить коррозионные процессы в 3,7 раз.

Экспериментальные данные свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости фосфатных пленок, осажденных из растворов фосфатирования с модификаторами. Исходя из полученных в ходе исследований результатов, можно утверждать, что такие покрытия благодаря повышенным защитным свойствам являются надежным способом предотвращения развития коррозии стальной арматуры.

С целью изучения процессов массопереноса при коррозии железобетона в жидких средах исследовалась кинетика поступления катионов  $Fe^{2+}$  с поверхности стальной арматуры в жидкость. Ионы железа выделяются в жидкую фазу в результате растворения стали при ее взаимодействии с агрессивными веществами. Концентрацию ионов железа (II) в растворах определяли титриметрическим методом, описанным в п. 2.3.12.

На графиках рис. 5.7 показано, что катионы  $Fe^{2+}$  быстрее появляются в растворах с незащищенными образцами стальной арматуры. При коррозии арматуры с фосфатными покрытиями выделяется меньшее количество ионов железа, что говорит о медленном растворении стали. На кривых 2-4 видно, что фосфатные покрытия не только замедляют коррозию стальной арматуры, но и обеспечивают прекращение растворения железа с ее поверхности, о чем свидетельствует выход на постоянные значения концентраций катионов  $Fe^{2+}$ .

После выдержки в течение 150 суток в сильно агрессивной жидкой хлоридсодержащей среде на образце арматуры с покрытием, полученным из модифицированного раствора холодного фосфатирования, видны небольшие следы ржавчины (рис. 5.8-а). На поверхности арматурного стержня с фосфатным покрытием из раствора без добавок обильно распространены продукты коррозии (рис. 5.8-б). Образец арматуры без фосфатной пленки покрыт толстым слоем ржавчины, остались несколько участков поверхности без продуктов коррозии (рис. 5.8-в).





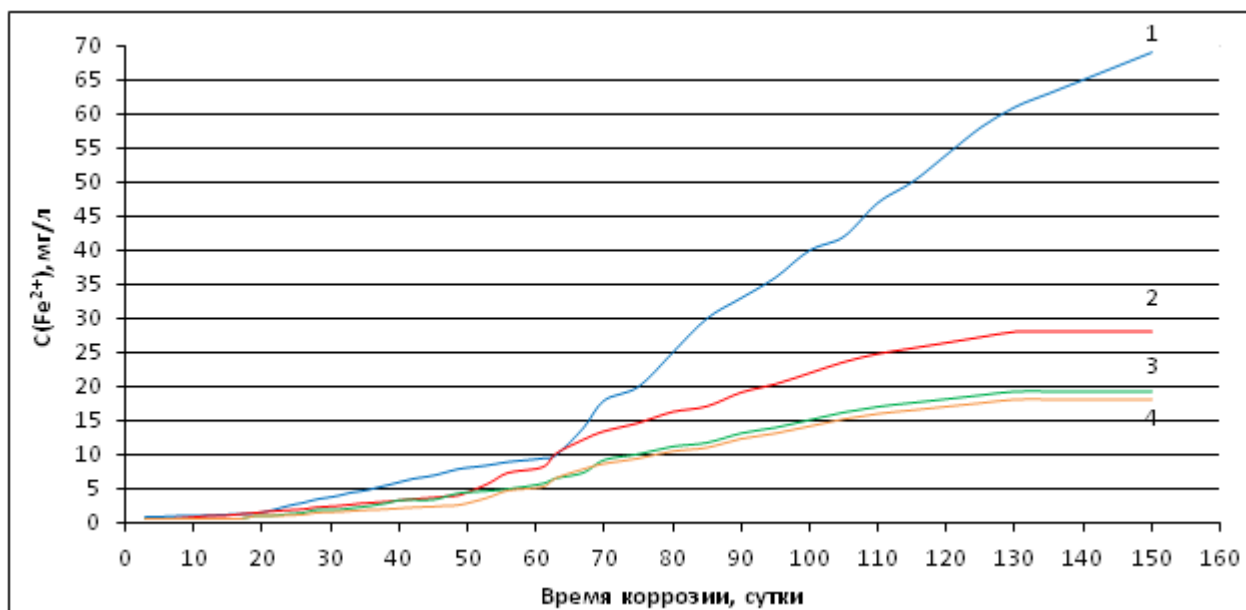


Рис. 5.7. Кинетические кривые накопления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в жидкой фазе в процессе коррозии арматуры из стали марки Ст3 в а) воде; б) 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$ ; в) растворе  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 5$ ); г) 0,1 %-ом растворе  $\text{CaCl}_2$ : 1) без покрытия; 2) с покрытием из традиционного фосфатного раствора; 3) с покрытием из модифицированного фосфатного раствора №1; 4) с покрытием из модифицированного фосфатного раствора №2

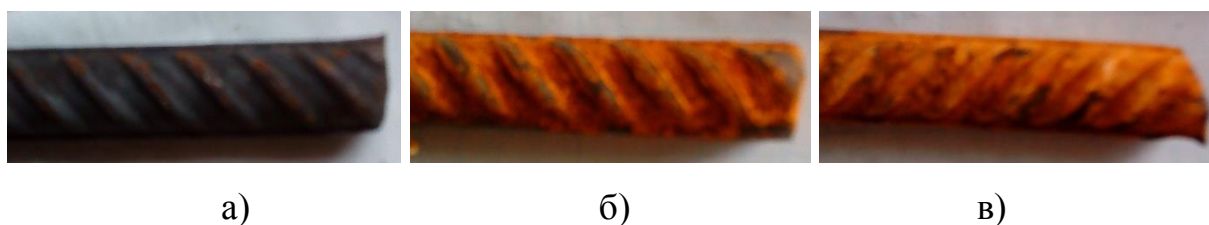


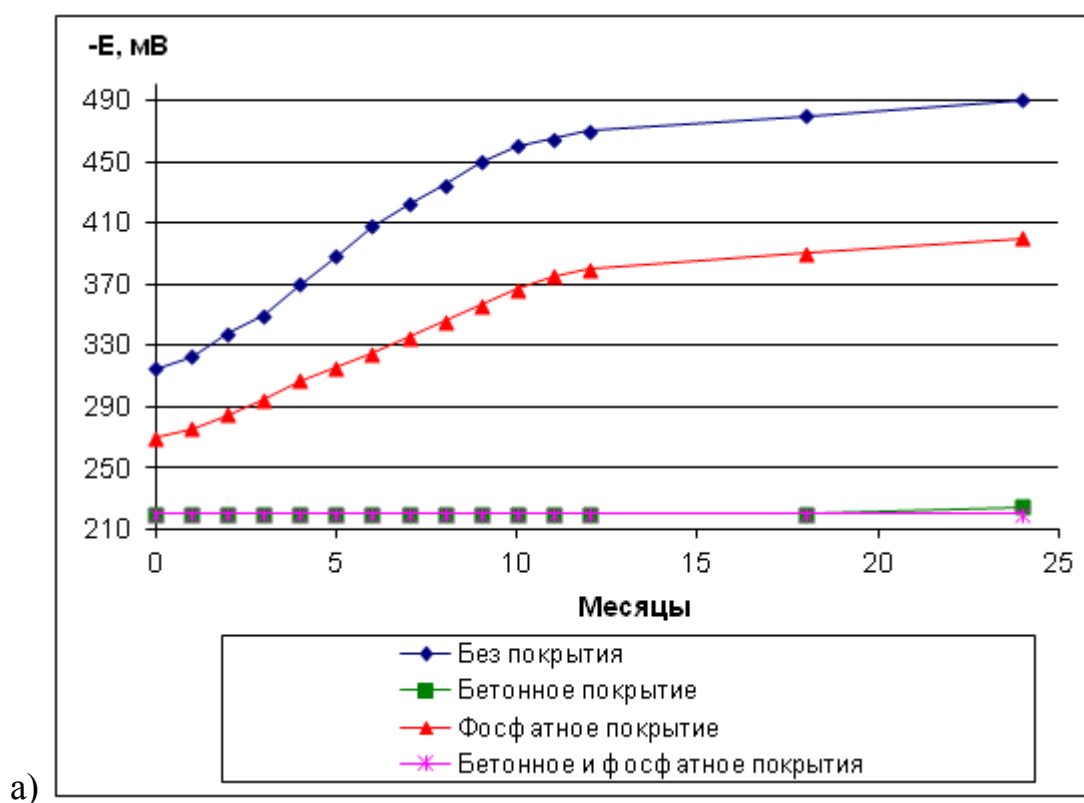
Рис. 5.8. Фотографии состояния поверхности стальной арматуры с а) фосфатным покрытием из модифицированного раствора; б) покрытием из традиционного раствора фосфатирования; в) без покрытия после воздействия 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$  в течение 150 суток

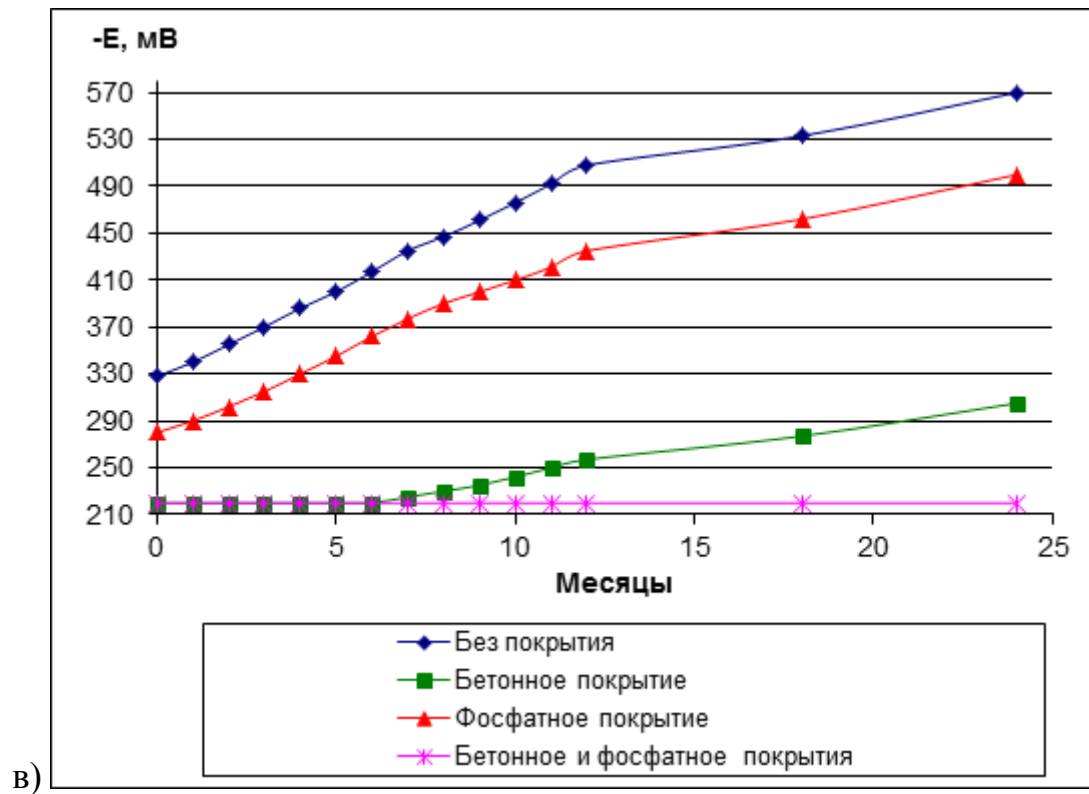
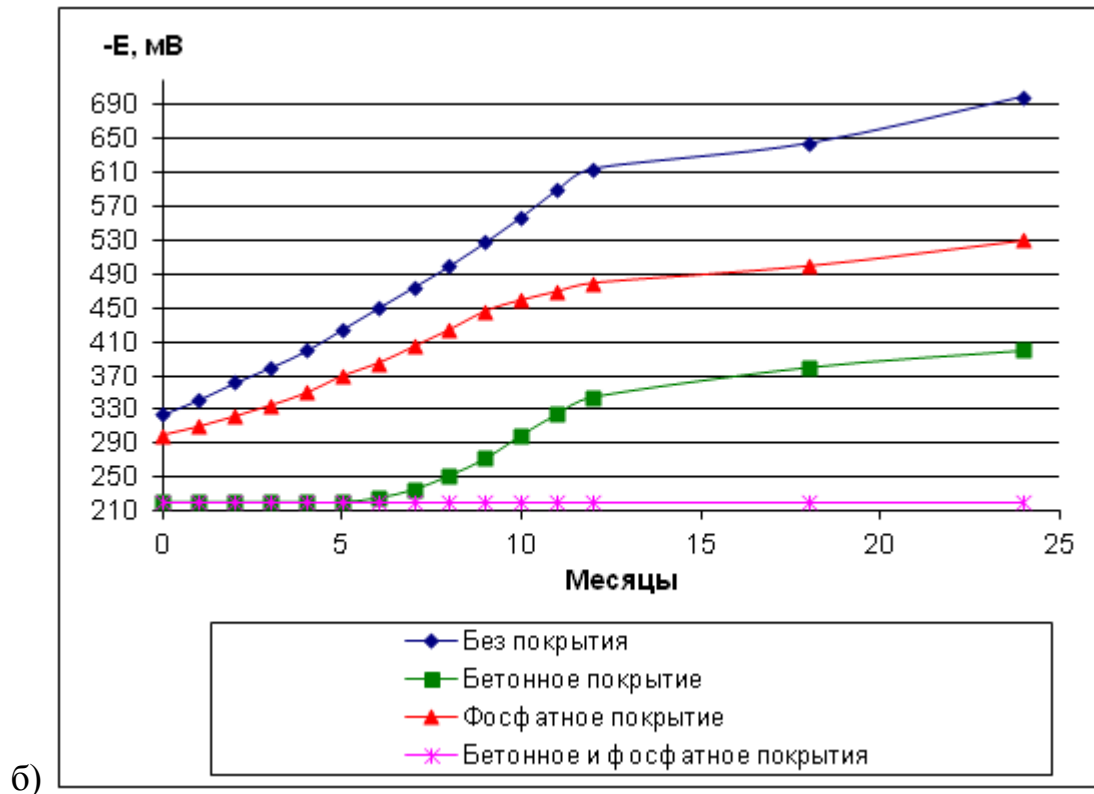
Фосфатные покрытия выступают в качестве барьера поступлению агрессивной среды к поверхности стали. Коррозионное воздействие начинается в местах, где сплошность покрытия нарушается. В результате этого на поверхности изделия появляются локальные очаги коррозии. За счет присутствия в растворе фосфатирования модифицирующих добавок покрытие получается менее

пористым, мелкокристаллическим, более плотным и с повышенной адгезией к металлу, что снижает вероятность его отслаивания или растрескивания.

Для установления времени инициирования коррозионных процессов измерялись значения электродного потенциала поверхности стальной арматуры в различном состоянии в течение 2 лет (рис. 5.9). В случае непосредственного контакта стальной арматуры с жидкой агрессивной средой, то есть когда на поверхности стали нет защитного покрытия, изменение потенциала происходит через 14-15 суток. Уже через 150 суток коррозионного воздействия значение потенциала стали становится ниже  $-400$  мВ.

Потенциал поверхности стальной арматуры, защищенной фосфатными покрытиями из растворов с модификаторами, остается на уровне значения  $-320$  мВ до 50 суток. О проникновении к поверхности арматуры хлорид-ионов и возникновении первых локальных повреждений свидетельствует понижение значений потенциала. Изменение значений потенциала стальной арматуры с фосфатными покрытиями является менее интенсивным.





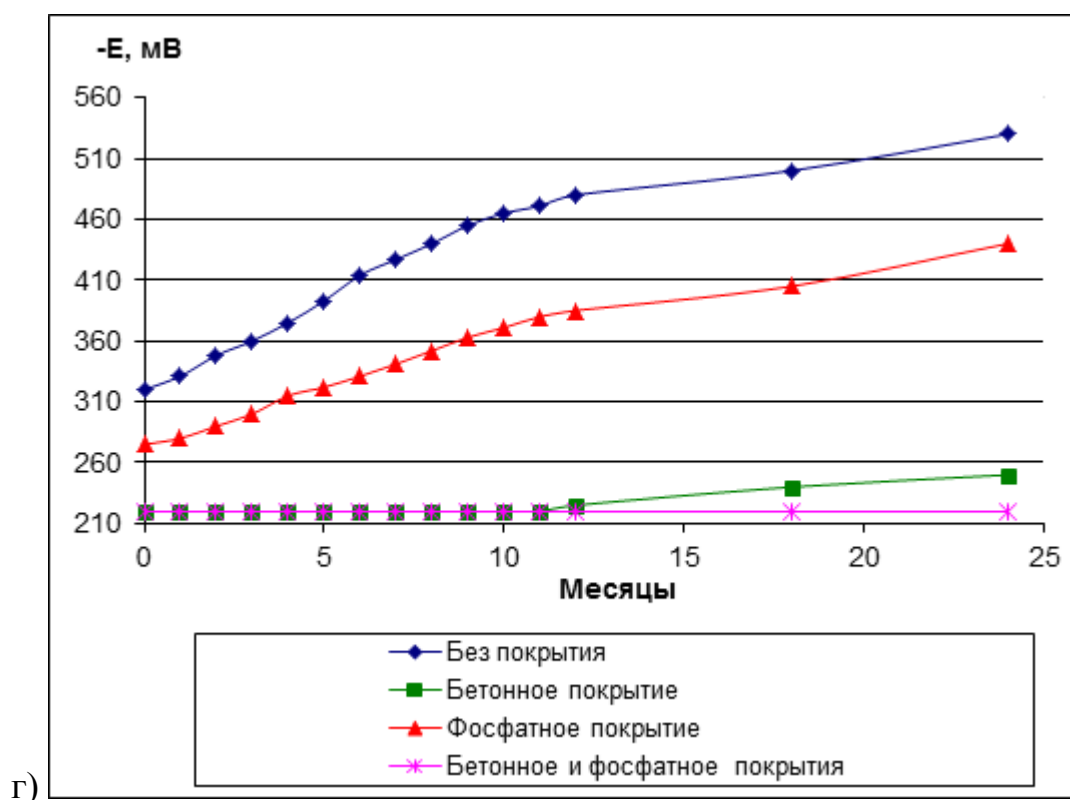


Рис. 5.9. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 при коррозии в а) воде; б) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; в) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; г) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$

В случае, когда арматурный стержень находился внутри цементного камня, потенциал не менялся на протяжении 20 месяцев. Затем произошло небольшое снижение вследствие накопления у поверхности арматуры критического количества хлорид-ионов. У образца арматуры с фосфатным покрытием в бетоне этого смещения не наблюдалось, что говорит об отсутствии коррозионных процессов. Следовательно, фосфатные покрытия могут быть рекомендованы в качестве способа повышения долговечности железобетона в условиях воздействия на него жидких сильно агрессивных хлоридсодержащих сред.

## 5.2. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИНГИБИРОВАНИЮ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ

Ингибиторы коррозии могут действовать по двум механизмам: предотвращают поступление хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры,

адсорбируясь на ней, или в случае депассивации поверхности металла снижают скорость коррозионных процессов, конкурируя с хлоридами в химических реакциях. В железобетон добавки ингибиторов могут быть введены при изготовлении, нанесены на поверхность бетона после твердения, либо поступают вместе с агрессивной средой. Добавление ингибиторов в цементную смесь при замешивании бетона позволяет точно устанавливать их содержание, необходимое для контроля коррозии. Введение реагентов в агрессивную среду или опрыскивание поверхности бетона не всегда доступно и не дает возможности контролировать количество проникающих в бетон ингибиторов.

Среди первых ингибиторов коррозии железобетона наиболее известным и широко распространенным был нитрит кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ . Ингибирующее действие было обнаружено и у других нитратов и нитритов активных металлов. Были разработаны рекомендации по эффективному ингибированию коррозии бетона фторсфосфатом и молибдатом натрия, сульфатом двухвалентного олова, аминными соединениями, малоновой кислотой, 5-гексил-бензотриазолом, нитритом дициклогексиламмония, дунатриевым глицерофосфатом [31, 435, 638-645].

Нитраты и нитриты металлов обладают анодным характером действия. В их присутствии в пассивном слое на поверхности стали происходит окисление растворимого хлоридами гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  до более устойчивого гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [435, 644-646]. Под воздействием ингибиторов анодного действия происходит подавление анодного процесса, вследствие чего значения электродного потенциала металла становятся более положительными.

Если потенциал стали не достигает величин, обеспечивающих полную пассивацию поверхности, происходит возрастание коррозионной плотности тока, приводящее к ускорению коррозии. При добавлении ингибиторов коррозии в коррозионную среду потенциал стали смещается в область значений, при которых стальная поверхность находится в пассивном состоянии [647, 648].

На рис. 5.10-5.14 представлены полученные в ходе поляризационных измерений кривые, описывающие коррозионное состояние арматуры из стали СтЗ

под воздействием 3,5 %-ого раствора NaCl и влияние на него добавления в раствор нитратов натрия, калия, цинка, кальция и магния в количестве 0,5, 1 и 1,5 масс. %. Нитраты цинка, калия и магния известны как ингибиторы коррозии стали и бетона. Выбор нитратов кальция и натрия обусловлен тем, что они находят применение также в качестве ускорителей твердения и вводятся в бетон для сокращения времени тепловлажностной обработки изделия [31, 435, 649].

В агрессивной среде поверхность стали переходит в пассивное состояние, когда значение потенциала сильно смещается в положительную область при сохранении невысокой величины тока [650]. Поляризационные кривые дали информацию о том, что наличие малых концентраций нитратов цинка и калия в агрессивной среде приводит к торможению растворения стали на анодных участках поверхности арматуры.

Максимальные значения тока на полученных диаграммах использованы для расчета по формулам (2.34) и (2.35) показателей скорости коррозии стальной арматуры в 3,5 %-ом растворе NaCl с ингибирующими добавками, представленных в таблице 5.4.

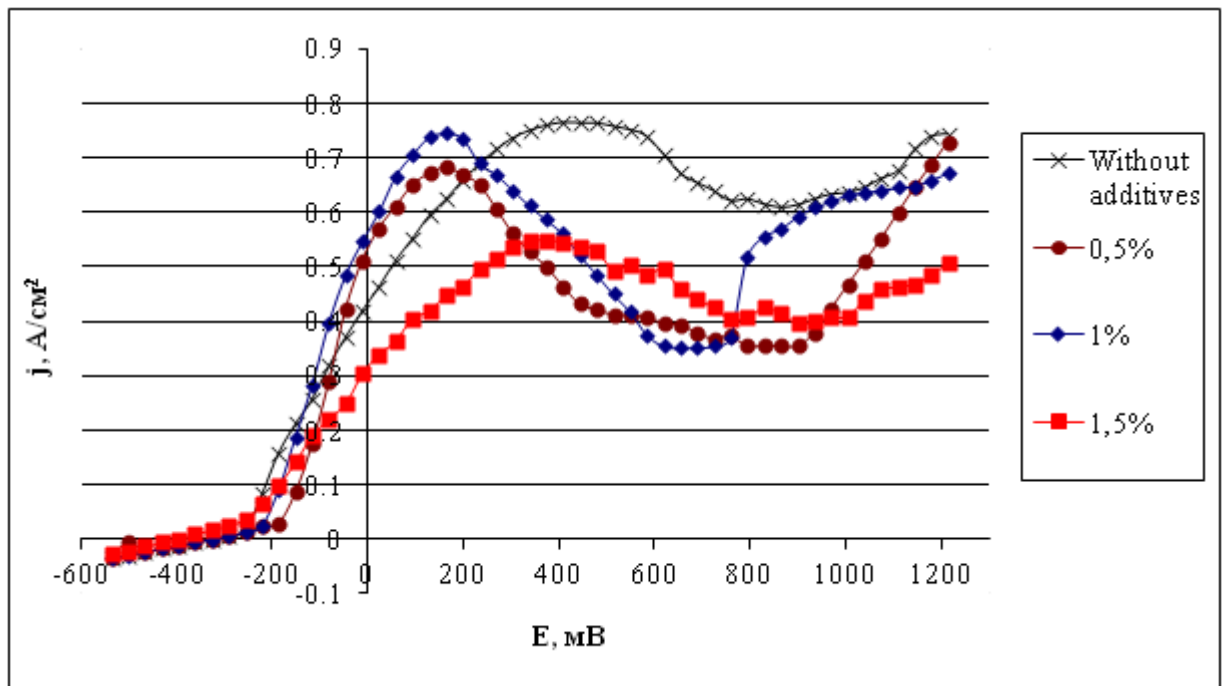


Рис. 5.10. Поляризационные кривые для случая коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками  $\text{KNO}_3$  разных концентраций

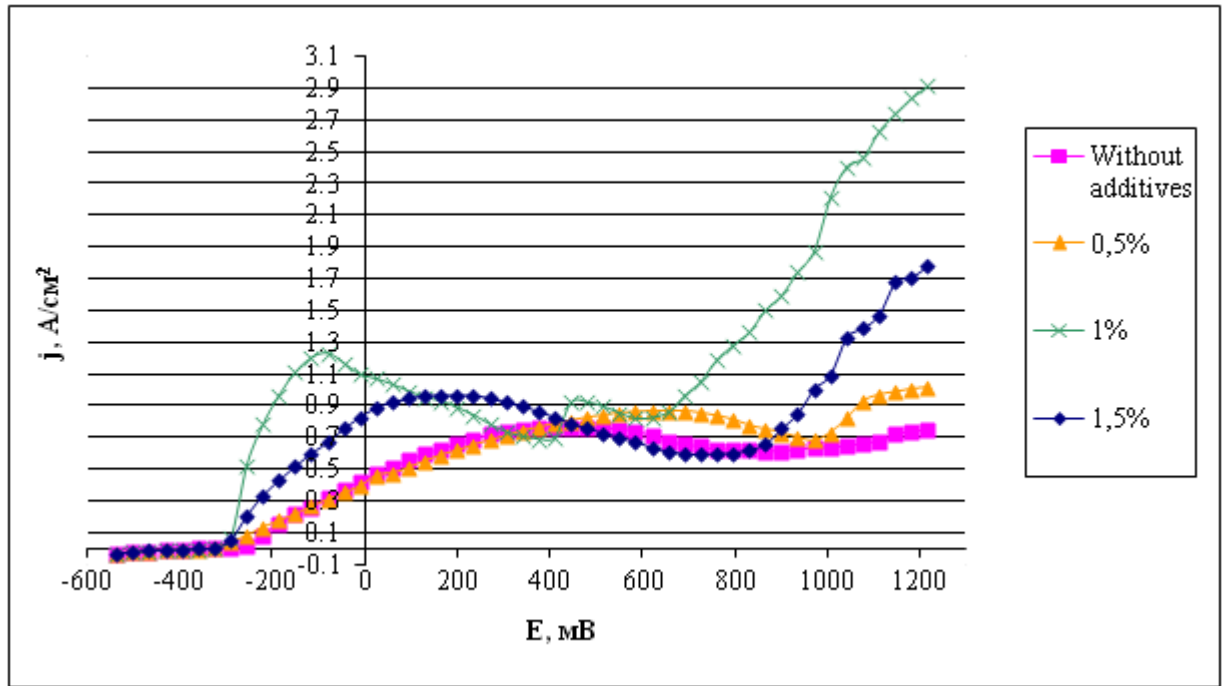


Рис. 5.11. Поляризационные кривые для случая коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> разных концентраций

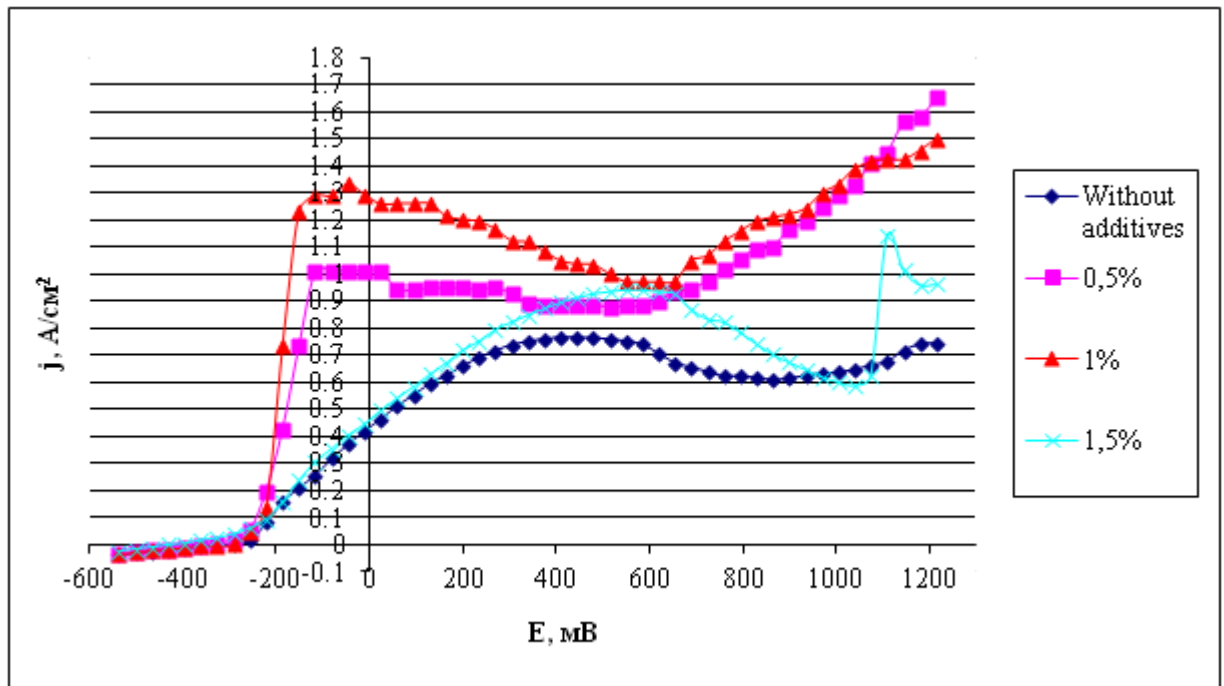


Рис. 5.12. Поляризационные кривые для случая коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками NaNO<sub>3</sub> разных концентраций

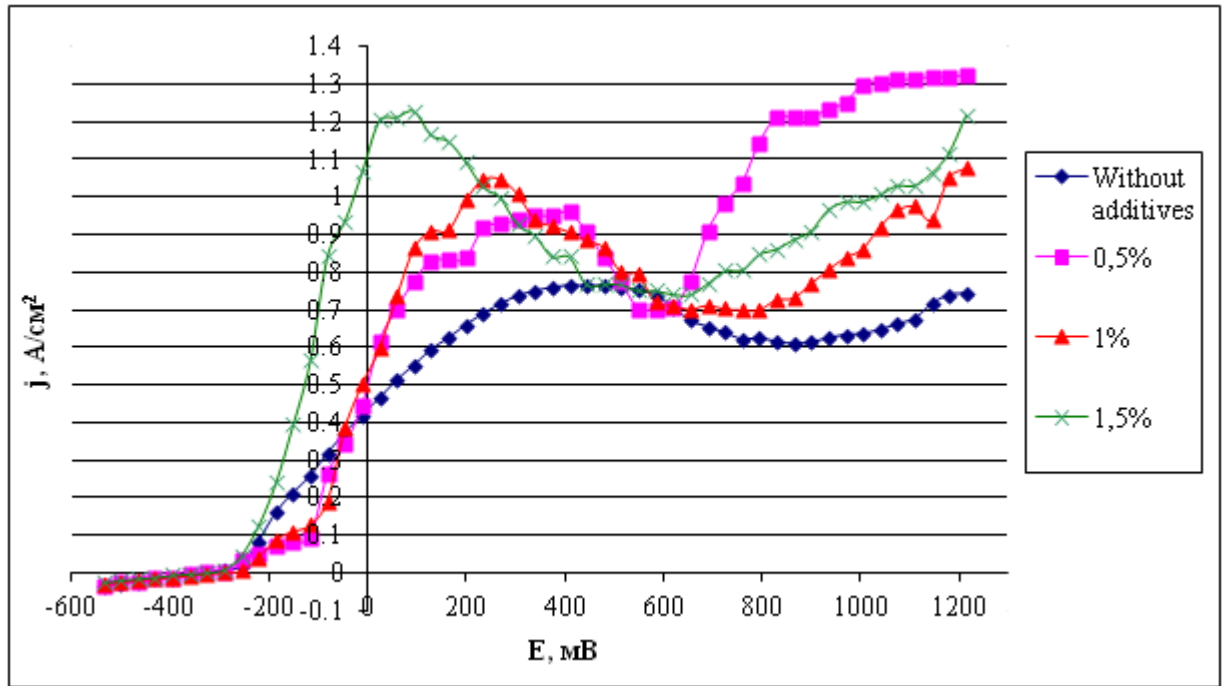


Рис. 5.13. Поляризационные кривые для случая коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками  $Mg(NO_3)_2$  разных концентраций

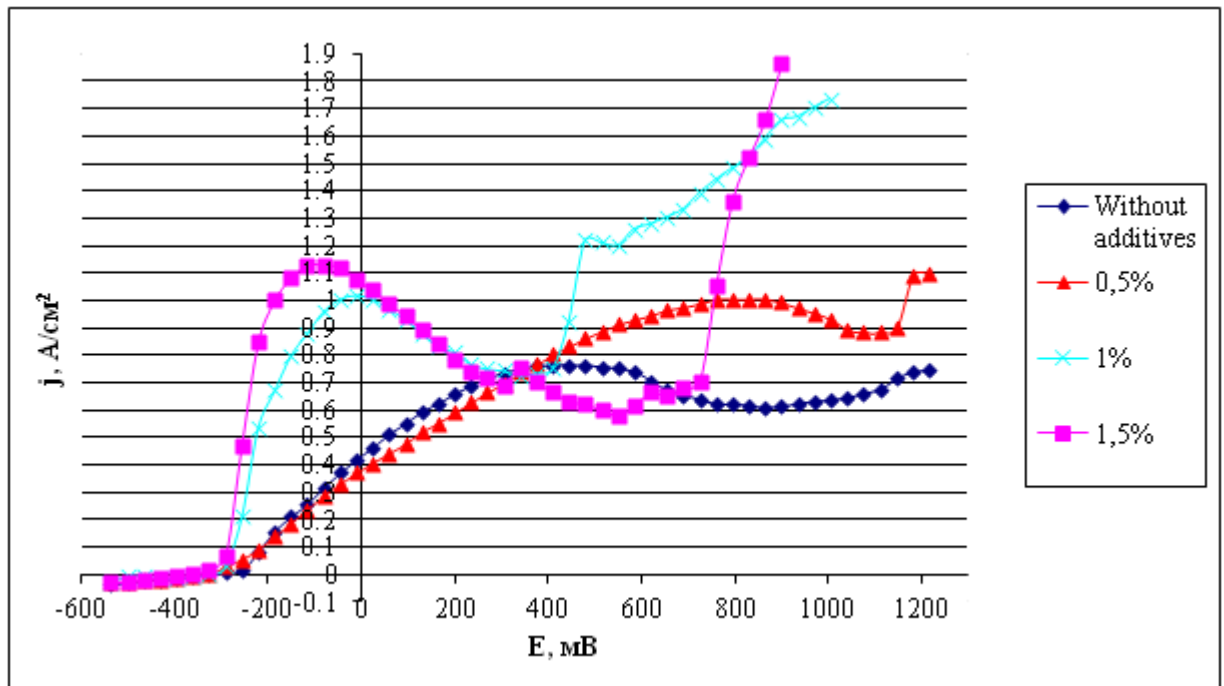


Рис. 5.14. Поляризационные кривые для случая коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками  $Ca(NO_3)_2$  разных концентраций



Значения показателей скорости коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с ингибирующими добавками

Концентрация добавки	Ингибитор	Показатель изменения массы $K_m^-, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Глубинный показатель коррозии $K_h, \text{ мм/год}$
-	-	0,5709	0,6351
0,5 %	KNO <sub>3</sub>	0,341	0,379
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,399	0,444
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,348	0,387
	NaNO <sub>3</sub>	0,355	0,395
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,399	0,444
1 %	KNO <sub>3</sub>	0,357	0,397
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,392	0,436
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,362	0,403
	NaNO <sub>3</sub>	0,388	0,432
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,384	0,427
1,5 %	KNO <sub>3</sub>	0,349	0,388
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,404	0,449
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,378	0,421
	NaNO <sub>3</sub>	0,382	0,425
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,404	0,449

Судя по рассчитанным значениям показателя скорости коррозии, наилучшим ингибитором коррозии арматуры из стали марки Ст3 является KNO<sub>3</sub>. В растворах с этой добавкой снижение массы образцов происходит в меньшей степени. При содержании в агрессивной среде 0,5 % KNO<sub>3</sub> происходит резкое снижение плотности тока при более отрицательных значениях потенциала стальной арматуры. Пассивация поверхности стальной арматуры в исследуемой

среде обусловлена сильной поляризацией, которая характеризуется большими плотностями тока при высоких величинах потенциала.

При повышении концентрации добавок до 1 % не произошло значительного снижения скорости коррозии стальной арматуры, показатели скорости коррозии незначительно превышают значения, полученные при испытании растворов с 0,5 % содержанием ингибиторов. Введение добавок концентрацией 1,5 % также дает схожие результаты по влиянию на скорость анодного растворения стальной арматуры с растворами, в которых концентрация добавок составляла 0,5 %. Таким образом, увеличение концентрации ингибирующих добавок является нецелесообразным.

Поскольку в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавкой KNO<sub>3</sub> в количестве 0,5 % коррозия стальной арматуры протекает медленнее, проведено исследование влияния на анодное растворение стали этого ингибитора совместно с другими добавками такой же концентрации. В таблице 5.5 представлены показатели скорости коррозии, рассчитанные для стальной арматуры в агрессивной среде с комбинированными добавками нитратов металлов.

Таблица 5.5

Скорость коррозии арматуры из стали марки Ст3 в 3,5 %-ом растворе NaCl с добавками ингибиторов

Комбинация добавок	Показатель изменения массы $K_m^-$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии $K_h$ , мм/год
KNO <sub>3</sub> + Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,312	0,347
KNO <sub>3</sub> + Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,304	0,338
KNO <sub>3</sub> + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,315	0,35
KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	0,308	0,343

По рассчитанным данным видно, что комбинирование добавок ингибиторов оказывает примерно такое же влияние на скорость коррозии арматурной стали,

как и введение только  $\text{KNO}_3$ . Комбинирование ингибиторов является менее эффективным, по сравнению с введением в агрессивную среду одиночных добавок, поскольку значимого влияния на скорость коррозии от совместного действия не было обнаружено.

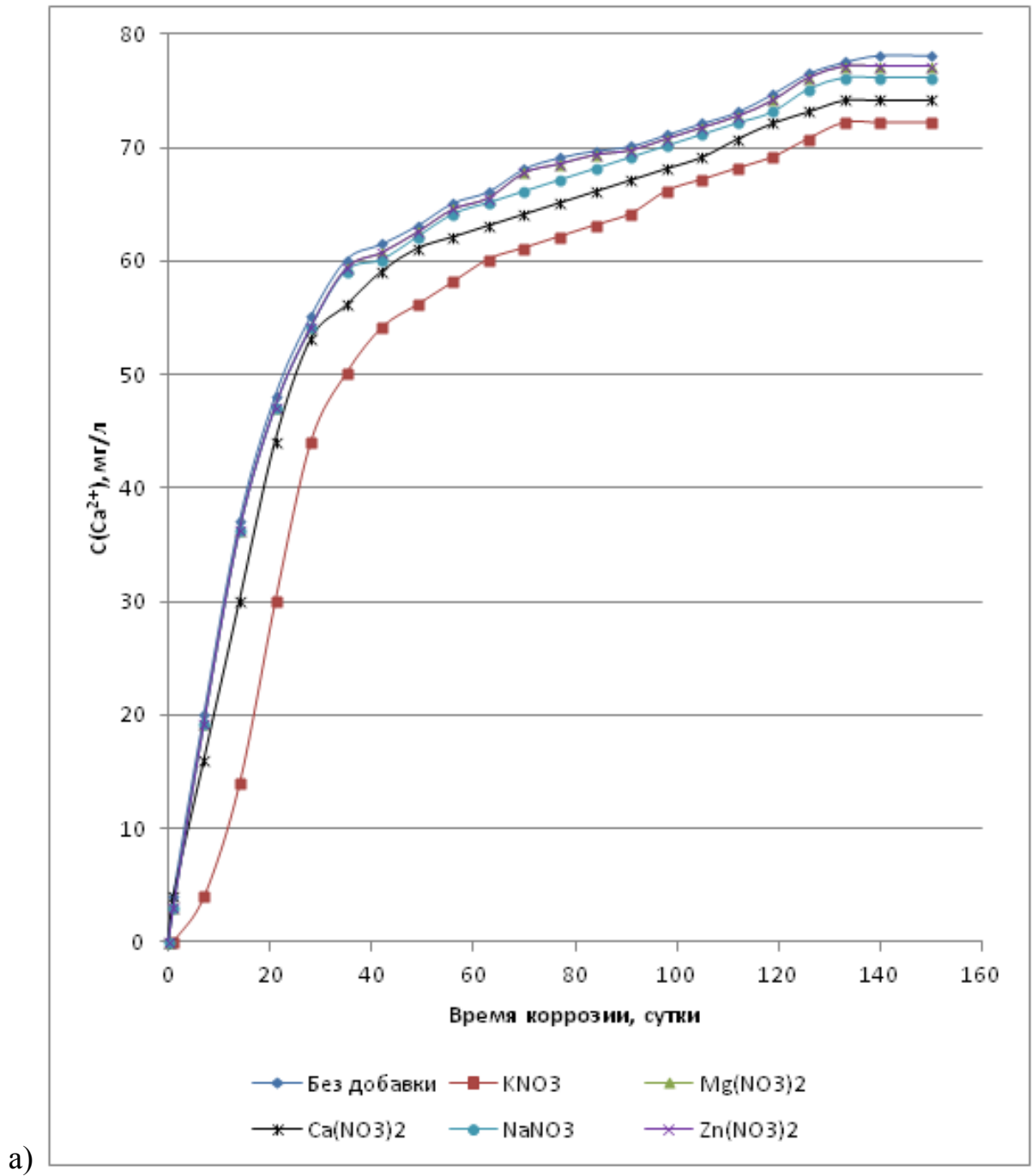
В качестве наилучших ингибиторов коррозии арматуры из стали марки Ст3 в сильно агрессивной жидкой хлоридсодержащей среде определены добавки нитратов калия и кальция с концентрацией 0,5-1 %. В целом введением в агрессивную среду нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов можно замедлить анодное растворение арматуры из стали марки Ст3 в 1,5 раза.

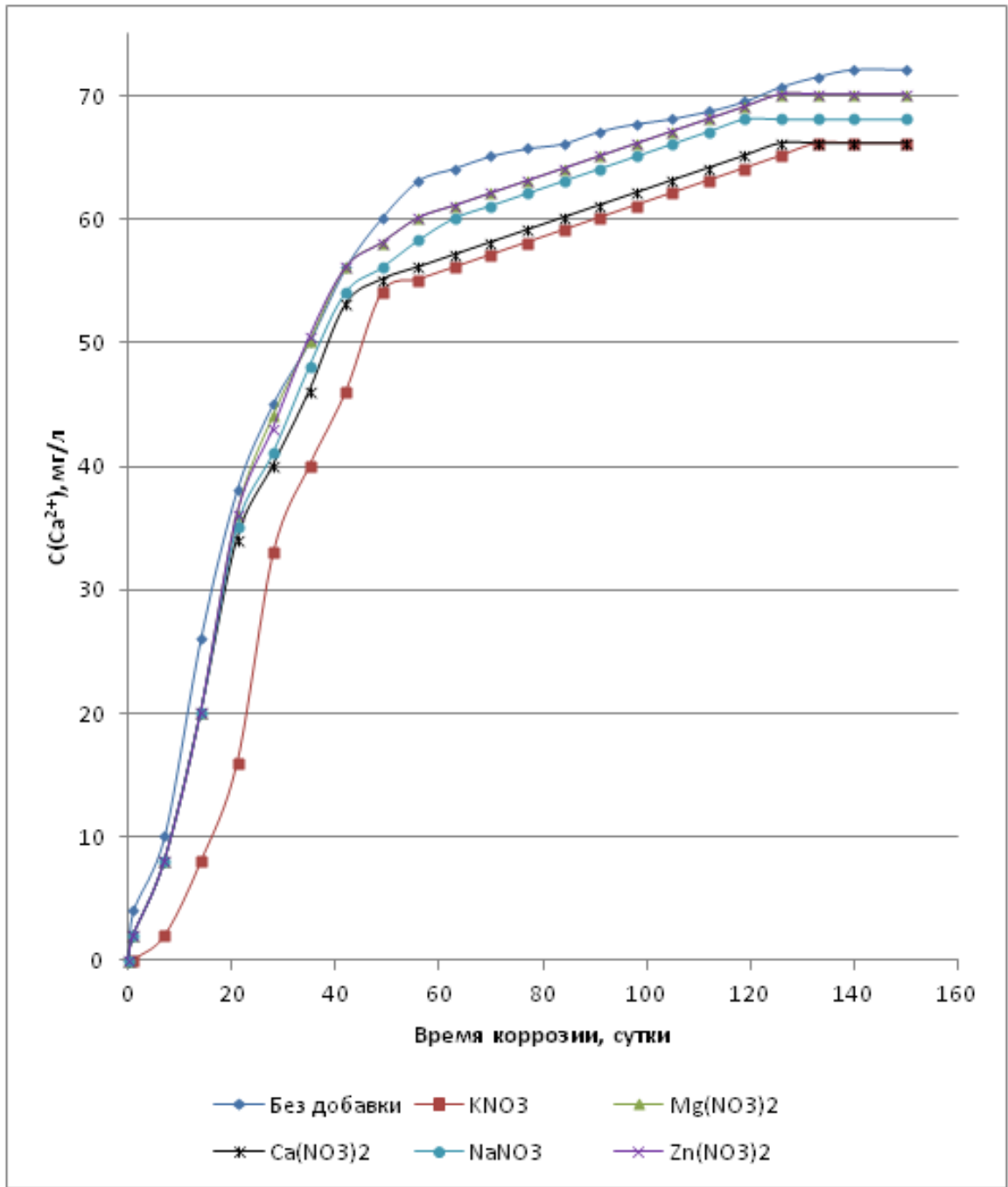
Так как ингибирующие добавки предлагается вводить в цементную смесь при изготовлении бетона, следует изучить их влияние на его стойкость к коррозионным воздействиям. Коррозионная стойкость цементного камня, содержащего 0,5 масс. % нитрата металла, исследовалась в условиях воздействия на него жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности. О степени подверженности образцов действию агрессивных сред судили по изменению концентрации катионов кальция в жидкости (рис. 5.15), которая определялась по описанной в п. 2.3.9 методике.

Графические зависимости показывают, что на начальной стадии жидкостной коррозии процессы массопереноса в цементном камне с добавками нитратов металлов протекают без существенного отличия от образца без добавок.

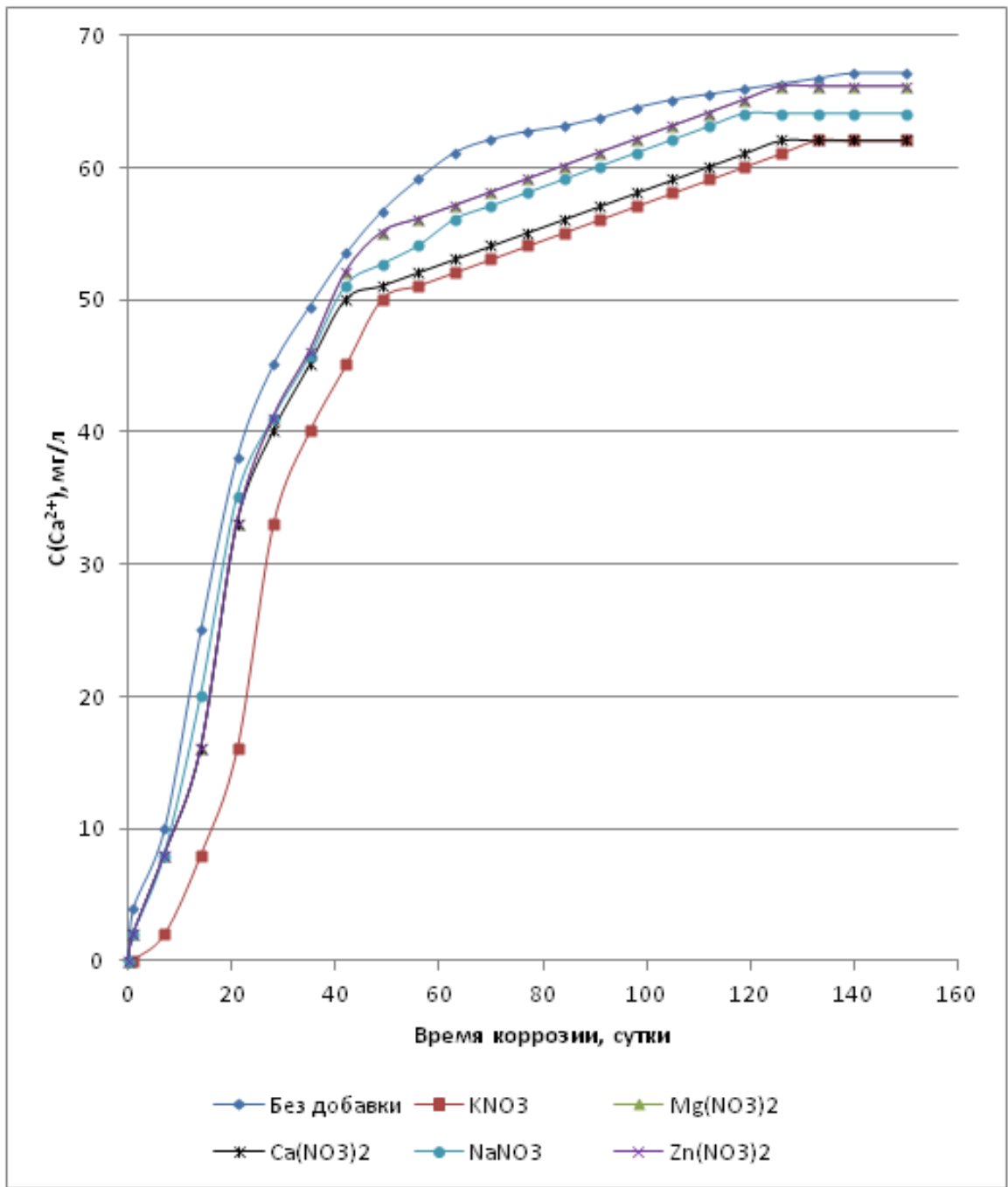
Добавки нитратов не влияют на прочность цементного камня, приобретаемую при твердении (таблица 5.6). Однако ингибиторы снижают потери прочности цементным камнем при воздействии жидких хлоридсодержащих сред. После 150 суток пребывания образцов, содержащих ингибиторы, в воде прочность снизилась на 4 %, а без добавок – на 14 %. При коррозии в растворе  $\text{HCl}$  с  $\text{pH} = 5$  прочность цементного камня с ингибиторами уменьшилась на 14 %, без добавок – на 20 %. После воздействия 0,1 %-ого раствора  $\text{CaCl}_2$  на образец с добавками его прочность понизилась на 22 %, а на не содержащий ингибиторы образец – на 30 %. Потеря прочности составила 26 % после коррозионного

воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$  на содержащий ингибиторы цементный камень и 34 % в случае коррозии образца без добавок.





б)



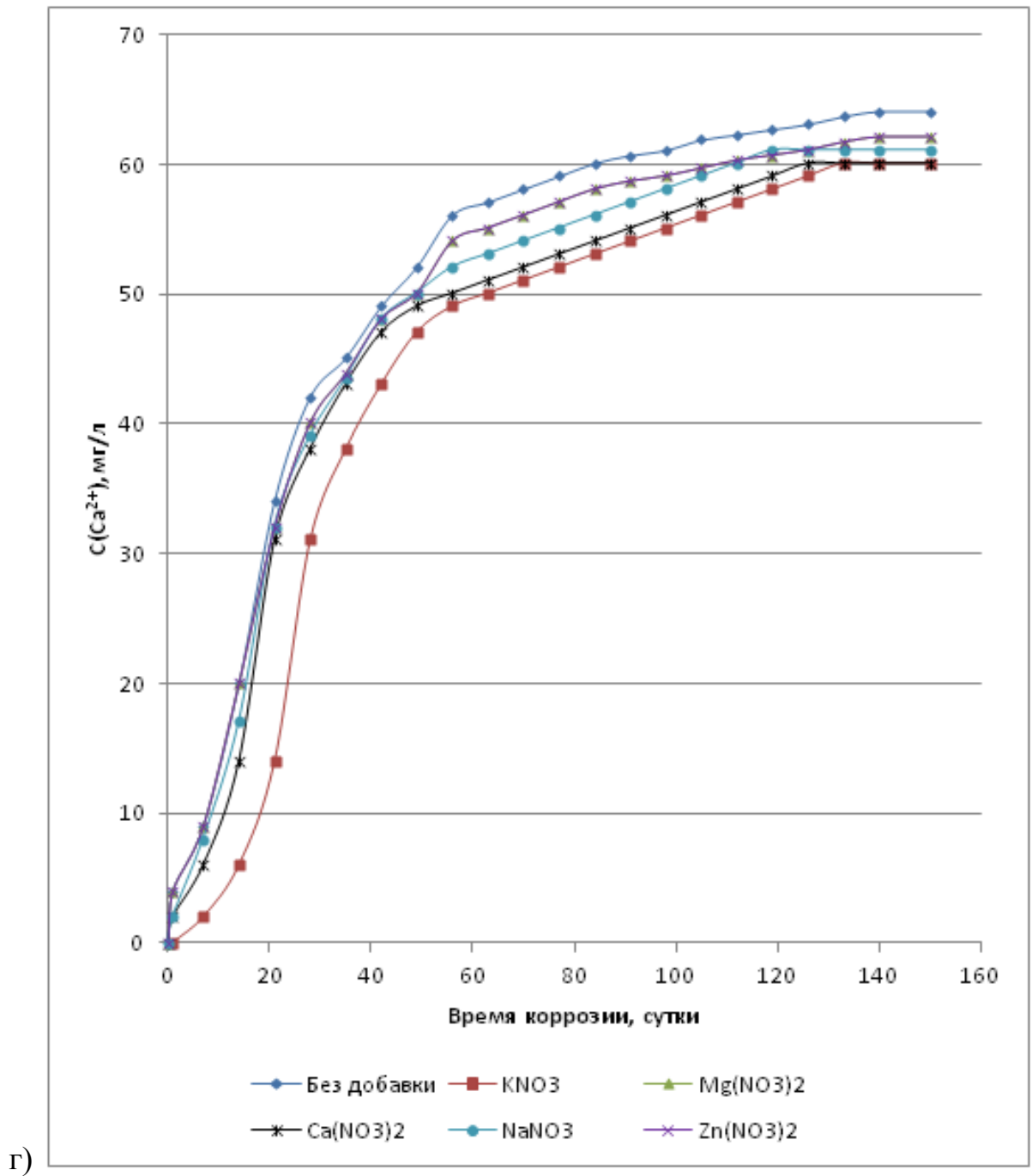


Рис. 5.15. Кинетические кривые концентрации катионов кальция для случая коррозии в а) 2 %-ом растворе  $MgCl_2$ ; б) 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$ ; в) растворе  $HCl$  с  $pH = 5$ ; г) воде цементного камня, содержащего 0,5 % ингибитора

Значения прочности, МПа, образцов цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н, содержащего ингибирующие добавки в количестве 0,5 %, до и после воздействия жидких хлоридсодержащих сред в течение 150 суток

Вид добавки	Среда				
	До воздействия	Вода	0,1 %-ый раствор $\text{CaCl}_2$	2 %-ый раствор $\text{MgCl}_2$	Раствор $\text{HCl}$ с $\text{pH} = 5$
-	49,78	42,44	34,78	32,54	38,64
$\text{KNO}_3$	49,64	47,36	38,63	36,72	42,9
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	49,9	47,72	38,84	36,24	42,13
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	49,54	47,63	38,72	36,98	42,84
$\text{NaNO}_3$	49,47	47,24	38,69	36,65	42,54
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	49,84	47,65	38,91	36,36	42,22

Вводимые в бетон при изготовлении добавки нитратов в процессе твердения переходят в связанное состояние, поэтому в поровую жидкость они поступают с течением времени, которого достаточно для диффузии хлорид-ионов в цементный камень и начала разложения его компонентов, как видно из представленных на рис. 5.15 кинетических кривых накопления ионов кальция в агрессивной среде при коррозии цементного камня.

Снижение скорости проникновения хлорид-ионов и коррозионного воздействия на бетон и стальную арматуру происходит, когда нитрат-ионы начинают выводиться из структуры цементного камня в поровой раствор. Это обуславливает меньшее ухудшение прочностных характеристик бетона.

Поскольку больший эффект на снижение вывода кальция из цементного камня оказала добавка  $\text{KNO}_3$ , дальнейшие расчеты проводились для образцов с этим ингибитором.



С помощью дериватографического анализа установлено содержание катионов кальция в цементном камне на разных уровнях толщины для построения представленных на рис. 5.16 профилей.

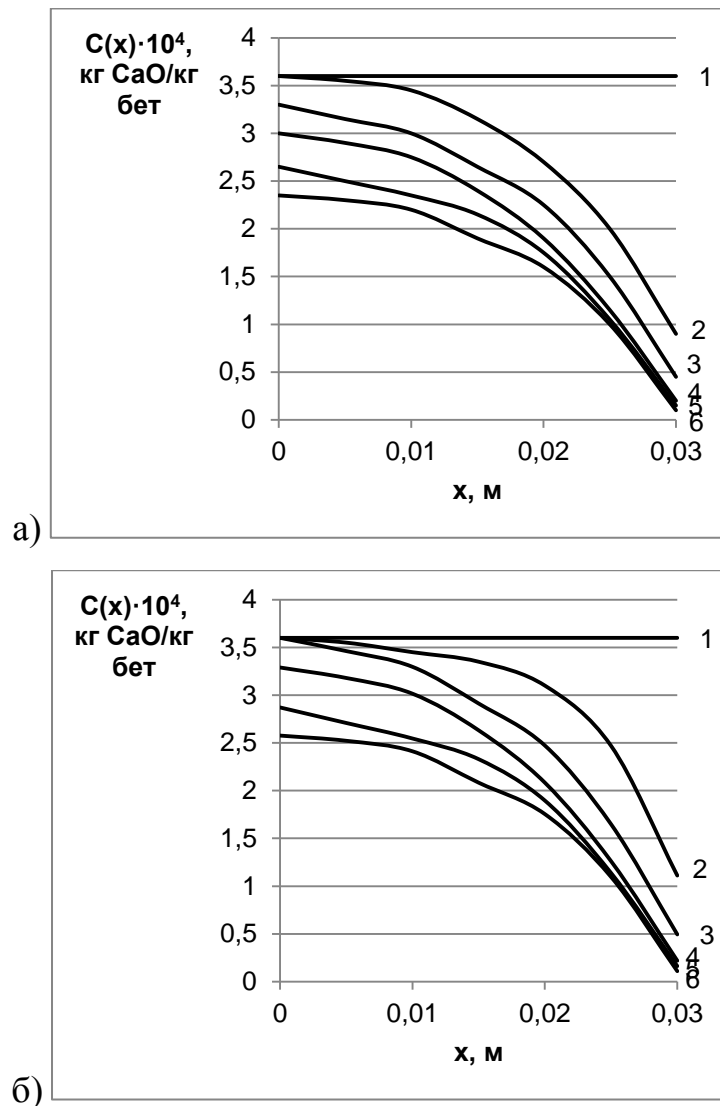


Рис. 5.16. Распределение содержания гидроксида кальция в цементном камне без добавки (а) и с добавкой 0,5 %  $\text{KNO}_3$  (б), подвергающемся воздействию 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$  в течение: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Равновесие в системе отмечается на 70-е сутки. К этому времени характеристики массопереноса выходят на неизменные значения, процессы массообмена не претерпевают изменений.

С помощью значений содержания гидроксида кальция проведен расчет профилей концентраций хлорид-ионов (рис. 5.17) по толщине цементного камня с

учетом стехиометрии протекающей в поровой жидкости химической реакции (2.6).

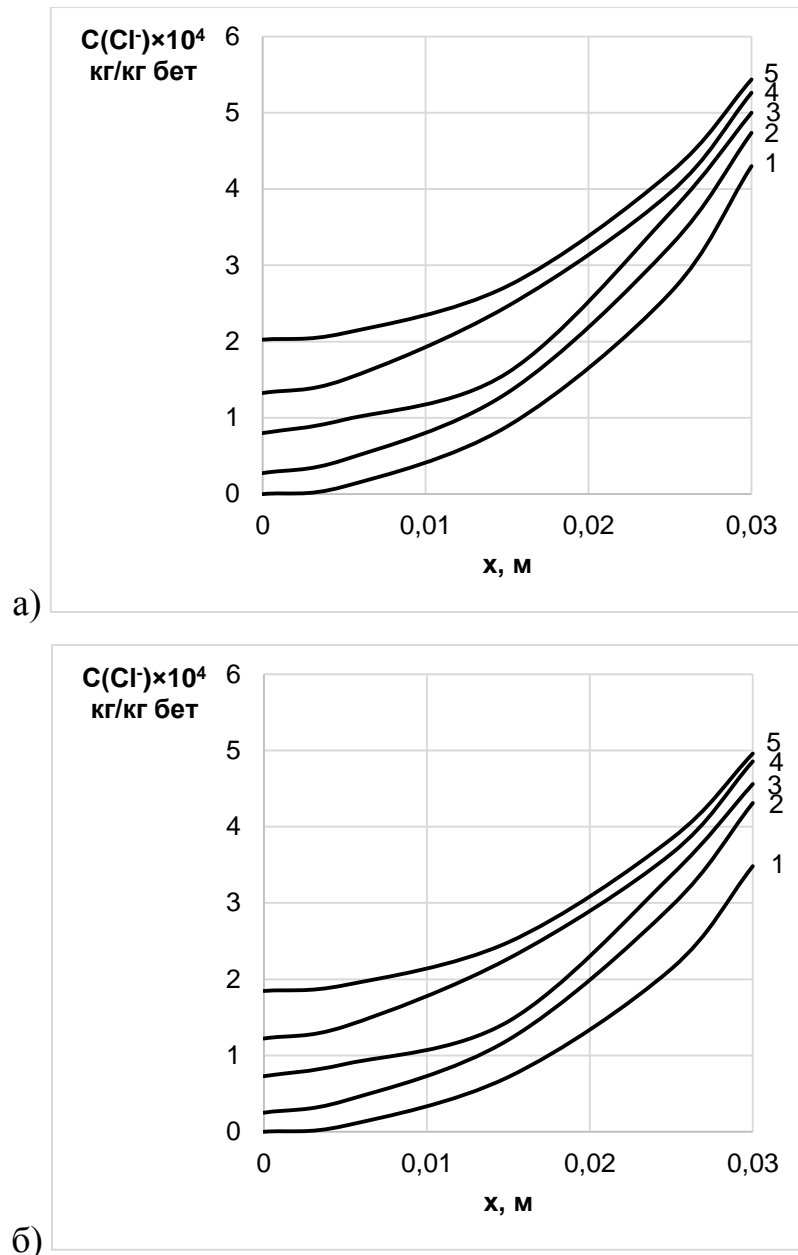


Рис. 5.17. Распределение содержания хлорид-ионов в цементном камне без добавки (а) и с добавкой 0,5 %  $\text{KNO}_3$  (б), подвергающемся воздействию 2 %-ого раствора  $\text{MgCl}_2$  в течение: 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

По профилям концентраций определяются величины градиентов концентрации переносимого компонента, используемые для расчета показателей массопереноса: коэффициентов массопроводности и массоотдачи по формулам

(3.1)-(3.3). Рассчитанные значения показателей массопереноса представлены на рис. 5.18 и рис. 5.19.

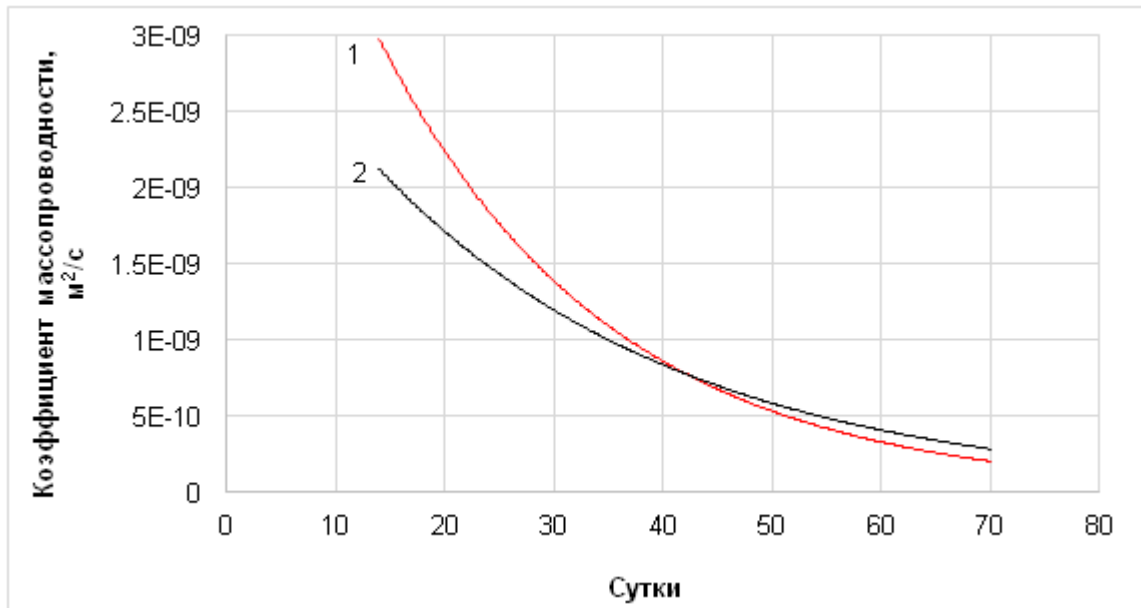


Рис. 5.18. Изменение значений коэффициента массопроводности образцов цементного камня: 1) без добавки; 2) с добавкой 0,5 %  $\text{KNO}_3$  при коррозии в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$

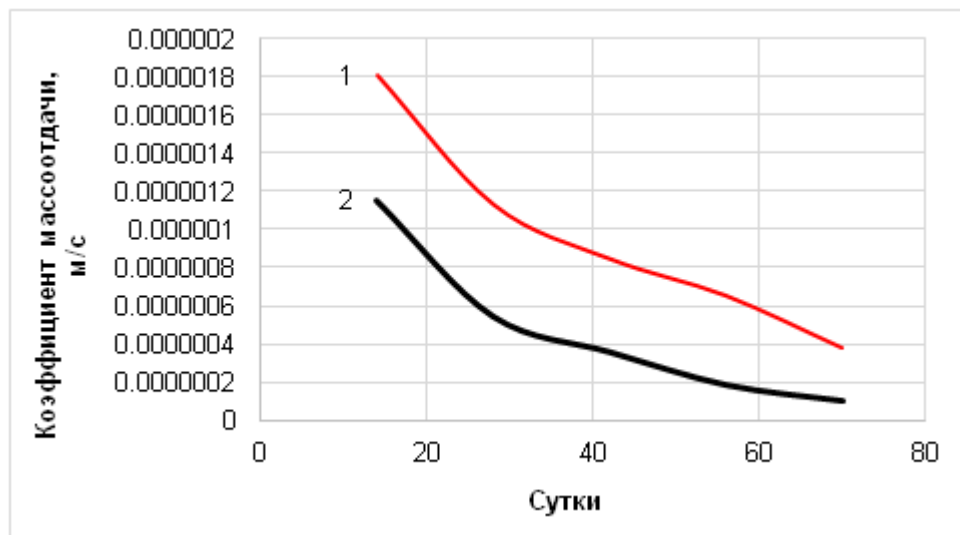


Рис. 5.19. Изменение значений коэффициента массоотдачи образцов цементного камня: 1) без добавки; 2) с добавкой 0,5 %  $\text{KNO}_3$  при коррозии в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$

Значения коэффициентов массопроводности и массоотдачи изменяются по экспоненциальному закону и в случае ингибированного цементного камня имеют

меньшие значения, что также свидетельствует о меньшей скорости развития и протекания коррозионных массообменных процессов и соответствует кинетическим кривым на рис. 5.15-а. Именно торможением диффузии хлорид-ионов в цементный камень обусловлено замедление разложения компонентов его структуры [651].

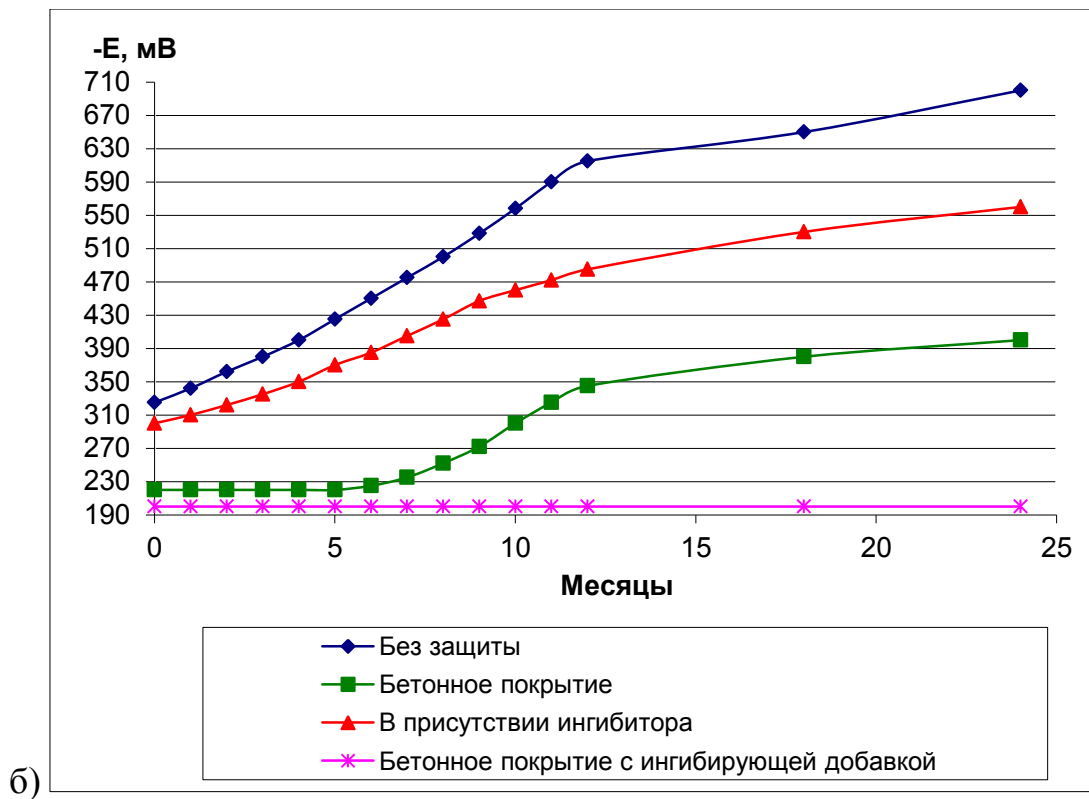
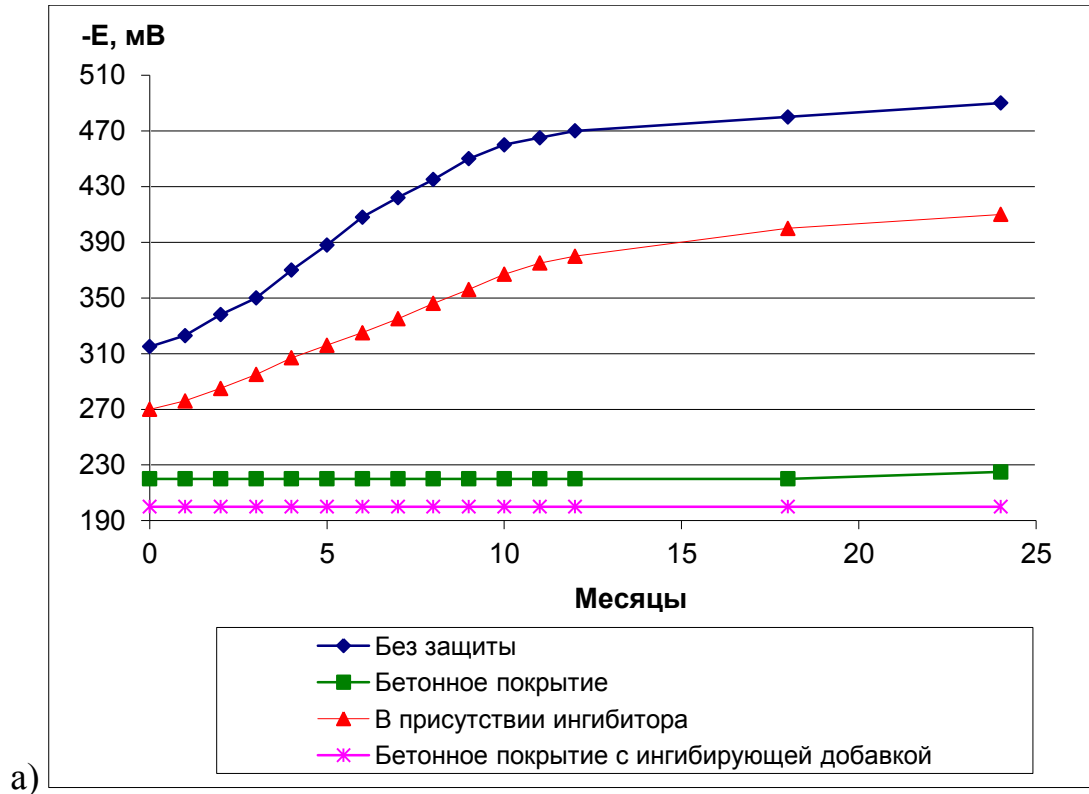
С помощью показателей массопереноса возможно прогнозировать сроки накопления в поровой жидкости цементного камня порогового содержания хлорид-ионов 0,4 % по массе цемента [48, 112, 652-654]. Для накопления хлорид-ионов в количестве, при котором начинается коррозия стальной арматуры, в бетоне без ингибирующей добавки под воздействием 2 %-ого раствора  $MgCl_2$  понадобится 174 суток, в бетоне с 0,5 %-ой добавкой  $KNO_3$  – 260 суток.

По изменению значений потенциала стальной арматуры определялось влияние на степень ее коррозионного повреждения 0,5 %-ой добавки  $KNO_3$  в цементный камень. Рис. 5.20 показывает снижение потенциала арматуры в растворах, содержащих нитрат калия. В целом, добавление в бетон нитратов металлов дает хороший ингибирующий эффект.

В течение 12 месяцев коррозионного воздействия потенциал стали меняется интенсивно, затем изменение замедляется, что связано с ослаблением коррозии. В цементном камне с ингибитором коррозии потенциал стальной арматуры сохраняет значение -200мВ. Это значит, что вероятность развития коррозии составляет меньше 10 % согласно данным таблицы 4.1.

При непосредственном воздействии на стальную арматуру растворов, содержащих 0,5 %-ую добавку ингибитора, потенциал становится меньше -350 мВ уже через 9 месяцев даже в воде (рис. 5.20-а), что подразумевает большую вероятность возникновения коррозии стали согласно данным таблицы 4.1.

Высокая вероятность коррозии стальной арматуры в хлоридсодержащих растворах с 0,5 %-ым содержанием  $KNO_3$  возникает после 4 месяцев действия сильно агрессивной среды, 6 месяцев – средне агрессивной, 8 месяцев – слабо агрессивной.



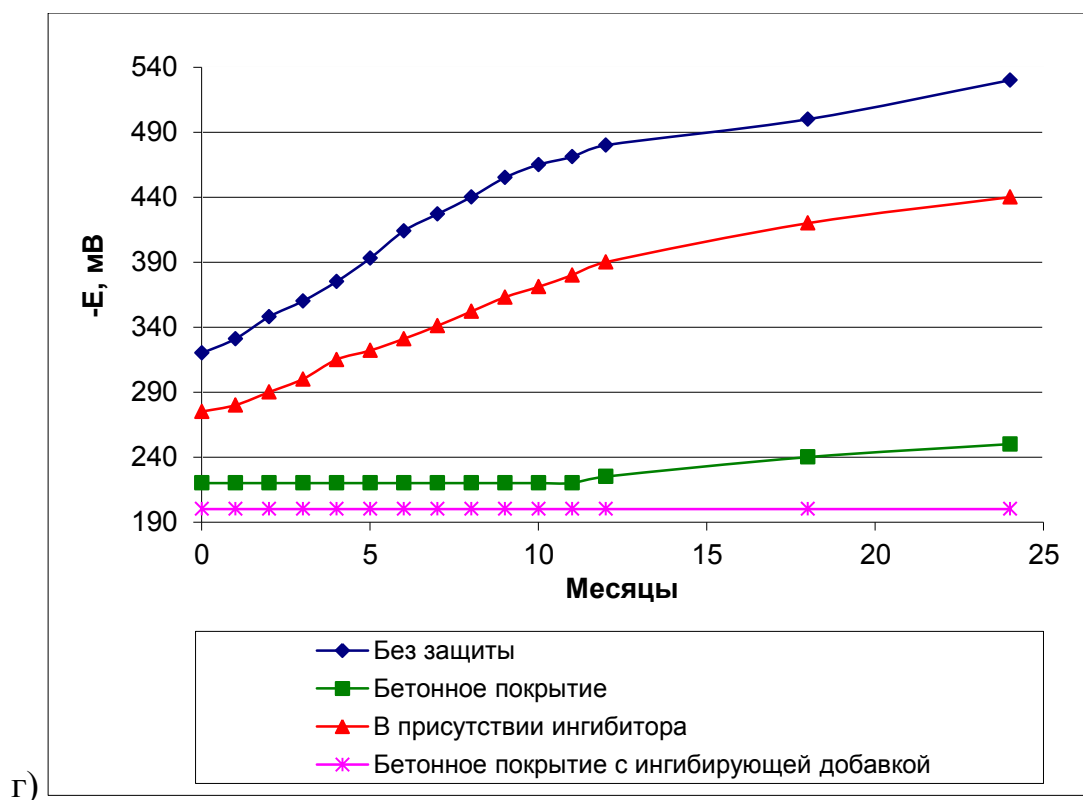
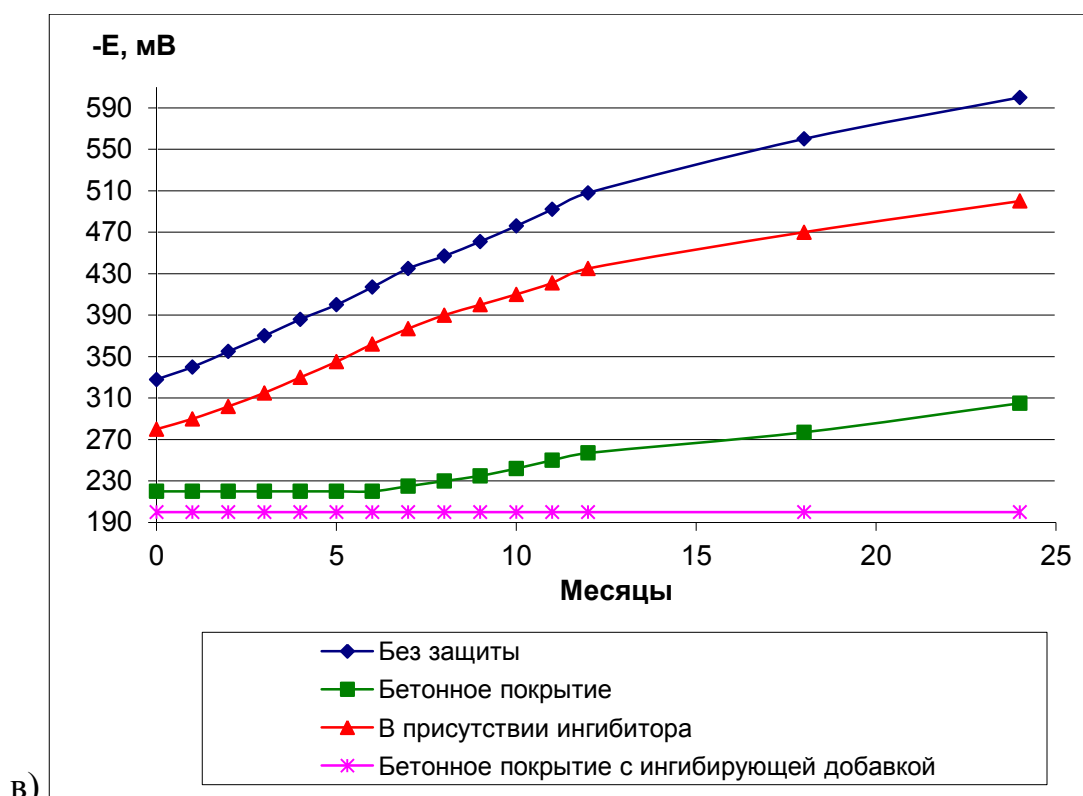


Рис. 5.20. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 при воздействии а) воды; б) 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ ; в) 0,1 %-ого раствора  $CaCl_2$ ; г) раствора  $HCl$  с  $pH = 5$

Посторонние анионы, такие как  $\text{NO}_3^-$ , которые не разрушают пассивную пленку и не вызывают изъязвления, конкурируют с ионами  $\text{Cl}^-$  для участков на пассивной поверхности, что делает необходимым смещение потенциала к еще более высокому значению, чтобы увеличить концентрацию хлорид-ионов, достаточную для успешного обмена с адсорбированным кислородом

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Для защиты стали от коррозии предложены составы фосфатных растворов, работающие без нагревания. В качестве модификаторов предложено вводить в растворы фосфатирования глюкозу или глицерин для увеличения активных центров кристаллизации на поверхности стали, трилон А или трилон Б для поддержания рН раствора и снижения шламообразования, препараты ОП-7, ОП-10 или ОС-20 в качестве эмульгаторов.

2. Фосфатные покрытия из растворов с модификаторами имеют структуру меньшей степени кристалличности и меньшую пористость, чем покрытие из традиционного состава раствора для холодного фосфатирования. Стальная арматура корродирует в 3,7 раза медленнее при нанесении на поверхность защитного покрытия из раствора фосфатирования, содержащего модификаторы.

3. Фосфатные пленки на поверхности стальной арматуры в бетоне являются надежной защитой от воздействия хлорид-ионов, накапливающихся в поровой жидкости с течением времени. В случае нарушения сплошности бетонного покрытия и поступления жидкой хлоридсодержащей среды непосредственно к поверхности арматуры защитные свойства фосфатных пленок сохраняются в течение 2 месяцев, после чего значение электродного потенциала стальной арматуры начинает медленно изменяться в область отрицательных величин вследствие возникновения локальных коррозионных повреждений при воздействии хлорид-ионов.

4. Добавление в цементную смесь при изготовлении бетона нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов не оказывает воздействия на массообменные процессы при жидкостной коррозии, так как эти добавки имеют

связанное состояние на начальном этапе коррозионного взаимодействия компонентов цементного камня с агрессивными веществами. Нитраты вымываются из поверхностного слоя бетона при воздействии на него жидкостей, однако в поровом растворе со временем они накапливаются и мешают диффузии хлорид-ионов к поверхности арматуры. Нитраты металлов, вводимые в бетон при изготовлении в качестве ингибиторов коррозии, снижают потерю им прочности при жидкостной коррозии в 1,3-1,6 раз в зависимости от степени агрессивности хлоридсодержащей среды.

5. В качестве наилучших ингибиторов коррозии арматуры из стали марки Ст3 в сильно агрессивной жидкой хлоридсодержащей среде определены добавки нитратов калия и кальция с концентрацией 0,5 %. Анодное растворение арматуры из стали марки Ст3 в присутствии этих добавок в коррозионной среде высокой степени агрессивности понижается в 1,5 раза. При накоплении в бетоне у поверхности арматуры критической концентрации хлорид-ионов в условиях воздействия сред с 0,5 %-ой добавкой ингибитора  $KNO_3$  возникновение коррозионного состояния стали происходит медленнее в 2 раза в сильно агрессивной среде, в 3 раза в средне агрессивной среде, в 4 раза в слабо агрессивной среде.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В отечественных и зарубежных научных публикациях содержится большое количество теоретических и экспериментальных данных о происходящих в железобетоне при коррозии процессах. В частности, определены и изучены схемы основных протекающих химических реакций; процессы коррозии разных видов описаны с помощью математических зависимостей; создан ряд математических и физических моделей для прогнозирования разрушения и установления срока службы бетона и железобетона; оптимизированы составы бетонов для улучшения эксплуатационных характеристик и повышения коррозионной стойкости; изучены аспекты и установлены закономерности коррозионного поведения арматурной стали в бетоне; сформирован комплекс стандартов для применения антикоррозионных методов при строительстве сооружений из бетона и железобетона; разработаны новые и модернизированы имеющиеся аппараты и методики диагностики коррозионной деструкции строительных материалов. Несмотря на преимущества математического моделирования, изучение коррозионных процессов железобетона с помощью математического описания с учетом закономерностей массопереноса не находит достаточного внедрения на практике.

2. В процессе экспериментального исследования массопереноса в ходе жидкостной коррозии бетона установлены коэффициенты массопроводности и массоотдачи для процессов, протекающих в разных хлоридсодержащих средах. Изучены начальные этапы коррозии в системе «цементный камень – жидкая хлоридсодержащая среда» с учетом массопереноса в протекающих физико-химических процессах. Установлены параметры для прогнозирования изменения прочности бетона в результате коррозионного воздействия жидких сред, содержащих хлорид-ионы. Установлено, что при коррозии цементного камня бетона в воде коэффициент массопроводности изменяется по линейному закону, в жидких хлоридсодержащих средах – по экспоненциальному. Установлено влияние температурного фактора и водопроницаемости бетона на скорость

массообмена в процессе хлоридной коррозии бетона. При пониженной температуре (6 °С) скорость коррозионных процессов в цементных бетонах увеличивается в 1,5 раза.

3. Разработаны рекомендации по объемной гидрофобизации цементного камня бетона для снижения скорости коррозионной деструкции и повышения долговечности при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности. Оптимальное количество стеарата кальция для получения бетона высокой плотности и повышения долговечности при коррозии в слабо агрессивных хлоридсодержащих средах составляет 0,8 масс. %, в средне агрессивных средах – 1,1 масс. %, в сильно агрессивных средах – 1,3 масс. %. Добавление стеарата кальция в бетонную смесь приводит к формированию при твердении цементного камня структуры высокой степени кристалличности с повышенным содержанием гидросиликатов кальция и этtringита, что обуславливает повышение прочности. Введение гидрофобизирующих добавок повышает срок службы бетонного изделия при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах в 4 раза.

4. Проведена оценка снижения проницаемости и замедления массообменных процессов в цементных бетонах в результате естественной (при образовании и накоплении нерастворимых продуктов коррозии) и искусственной (при объемной гидрофобизации) кольматации пор при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах. Со временем в цементном камне происходит увеличение слоя кольматанта в порах, что приводит к уменьшению скорости кольматации и массопереноса в целом.

5. При изучении механизма подвода через бетонное покрытие к поверхности арматуры агрессивной среды установлено увеличение со временем плотности потока хлорид-ионов в поровой жидкости цементного камня. После установления равновесного состояния в системе происходит накопление хлоридов у поверхности арматуры в бетоне. С помощью профилей концентраций хлорид-ионов в цементном камне рассчитаны сроки начала развития коррозии арматуры: в растворе HCl с pH = 5 – 331 сутки; в 0,1 %-ом растворе CaCl<sub>2</sub> – 210

суток; в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  – 174 суток. Для гидрофобизированных бетонов марок по водонепроницаемости W10 и W16 в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  иницирование коррозии стальной арматуры произойдет через 8 и 10,5 лет соответственно.

6. Экспериментально изучена электрохимическая коррозия стальной арматуры в бетоне в условиях воздействия жидких сред, содержащих хлорид-ионы. Смещение потенциала стальной арматуры в цементном камне в коррозионную область происходит после 6 месяцев воздействия 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ , в случае коррозии в 0,1 %-ом растворе  $CaCl_2$  – через 7 месяцев, после 12 месяцев действия раствора  $HCl$  с  $pH = 5$ , в случае коррозии гидрофобизированных бетонов изменения потенциала арматуры зафиксировано не было. На поверхности арматурных стержней развиваются значительные повреждения с прогнозируемой скоростью коррозии не менее 0,2 мм/год.

7. С использованием математической модели коррозии второго вида бетона спрогнозированы сроки службы железобетона в условиях хлоридной коррозии в жидких средах. В результате образования и накопления продуктов коррозии на поверхности стальной арматуры образование трещин в цементном камне в сильно агрессивной хлоридсодержащей среде начнется через 10 месяцев; в среде средней агрессивности – через 11 месяцев; в слабой коррозионной среде – спустя 16 месяцев. При эксплуатации железобетона в жидкой хлоридсодержащей среде высокой степени агрессивности срок безопасного состояния при гидрофобизации увеличивается с 4 до 12 лет.

8. Предложена методика защиты поверхности стальной арматуры железобетона фосфатными покрытиями, осаждаемыми из модифицированных растворов фосфатирования холодным способом. Скорость коррозии образцов стальной арматуры с фосфатными покрытиями, полученными из модифицированных растворов, в 3,7 раза ниже, чем у образцов без защиты.

9. Изучено ингибирующее действие нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов на коррозионные процессы, протекающие на поверхности стальной арматуры в хлоридсодержащих средах. В качестве наилучших

ингибиторов коррозии арматуры из стали марки Ст3 в сильно агрессивной жидкой хлоридсодержащей среде определены добавки нитратов калия и кальция с концентрацией 0,5 %. Анодное растворение арматуры из стали марки Ст3 в присутствии этих добавок происходит медленнее в 2 раза в сильно агрессивной среде, в 3 раза в средне агрессивной среде, в 4 раза в среде слабой агрессивности.

10. На основании результатов проведенных исследований разработаны практические рекомендации, внедренные:

- для установления ресурса безопасной эксплуатации строительных изделий и сооружений специалистами компаний ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы № 15, Приложение 3; акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы № 27, Приложение 7) и ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС», г. Ростов-на-Дону (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы № 65 от 7.12.2020 г., Приложение 6);

- для повышения долговечности железобетонных изделий при жидкостной коррозии в практической деятельности компаний ООО «Мераком», г. Москва (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы № 18-н2 от 21.11.2018 г., Приложение 4) и ООО «ХолодБизнесГрупп», г. Ростов-на-Дону (акт о внедрении № 44 от 17.11.2020 г., Приложение 5);

- при оценке остаточного срока службы железобетонных изделий и сооружений на объектах ООО «Омега-строй», г. Южно-Сахалинск (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы, Приложение 8). Неудовлетворительное состояние стальной арматуры в бетоне достигается через 15 лет после начала воздействия хлоридсодержащих сред на поверхность цементного бетона, когда арматура теряет 10 % сечения;

- для прогнозирования коррозионной стойкости выпускаемых изделий в деятельности ООО «Сахалинстойинвест», г. Южно-Сахалинск (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы от 6.04.2022 г., Приложение 9). Инженерная методика позволяет оценить скорость жидкостной коррозии бетона и произвести расчет периодов начала коррозионных разрушений в железобетоне

при воздействии жидких хлоридсодержащих сред. Коррозия стальной арматуры в бетоне в жидких хлоридсодержащих средах начинается через 8-10 месяцев воздействия;

- для обеспечения коррозионной стойкости стальных изделий в деятельности компаний ООО «Мераком», г. Москва (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы № 110, Приложение 10) и ООО «Вира-96», г. Южно-Сахалинск (акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы, Приложение 11). Срок службы стальных изделий, защищенных фосфатными пленками, повышается в 3 раза. Вследствие отсутствия необходимости проведения ремонтно-восстановительных мероприятий экономический эффект от обработки стальной поверхности фосфатными покрытиями достигает 7-10 % от себестоимости защищаемого изделия.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Алексеев, С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне / С.Н. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1968. – 229 с.
2. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 205 с.
3. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
4. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. – М.: Автотрансиздат, 1955. – 480 с.
5. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 342 с.
6. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]; Под общ. ред. В.М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
7. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, Г.Н. Гельфман. – М.: Стройиздат, 1971. – 176 с.
8. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redaelli, R.B. Polder. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2013. – 434 p.
9. Tuutti, K. Corrosion of Steel in Concrete / K. Tuutti. – Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982. – 468 p.
10. El-Reedy, M. Steel-reinforced concrete structures: assessment and repair of corrosion / M. El-Reedy. – Taylor & Francis Group, 2008. – 218 p.
11. Mehta, P.K. Concrete: microstructure, properties and materials / P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro. – McGraw-Hill Education, New York, 2014. – 704 p.
12. Biczók, I. Concrete Corrosion, Concrete Protection / I. Biczók. – Akademiai Kiado, Budapest, Weisbaden, 1972. – 545 p.

13. Бутт, Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Ю.М. Бутт. – М.: Стройиздат, 1976. – 407 с.
14. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев; Под ред. Тимашева В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
15. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 524 с.
16. Домокеев, А.Г. Строительные материалы / А.Г. Домокеев. – М.: Высшая школа, 1989. – 495 с.
17. Воробьев, В.А. Строительные материалы / В.А. Воробьев, А.Г. Комар. – М.: Стройиздат, 1971. – 496 с.
18. Блэнкс, Р. Технология цемента и бетона / Р. Блэнкс, Г. Кеннеди. – М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1957. – 327 с.
19. Рояк, С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
20. Тейлор, Х.Ф.У. Химия цемента / Х. Тейлор; Пер. с англ. А.И. Бойковой, Т.В. Кузнецовой. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
21. Справочник химика: в 7 томах / под ред. Б.П. Никольского. – М.; Ленинград: Химия, 1965-1968.
22. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 383 с.
23. Кузнецова, Т.В. Микроскопия материалов цементного производства / Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко. – М.: МИКХиС, Изд.-полиграфический центр, 2007. – 301 с.
24. Трофимов, Б.Я. Влияние на долговечность бетона микроструктуры гидратных фаз цементного камня / Б.Я. Трофимов, К.В. Шулдяков, А.М. Махмудов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 3. – С. 8-18.
25. Hewlett, P.C. Lea's Chemistry of Cement and Concrete / P.C. Hewlett, M. Liska. – Butterworth-Heinemann, 2017. – 896 p.

26. Science and Technology of Concrete Admixtures / Eds. P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt. – Woodhead Publishing, 2015. – 666 p.
27. Hydration water and microstructure in calcium silicate and aluminate hydrates / E. Fratini, F. Ridi, S.-H. Chen, P. Baglioni // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18. – No. 36. – Pp. S2467-S2483.
28. Толмачев, С.Н. Влияние вовлеченного воздуха на свойства дорожных бетонов и фибробетонов / С.Н. Толмачев, Е.А. Беличенко // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С. 68-72.
29. Чернышов, Е.М. Морозная деструкция бетонов. Часть 1. Механизм, критериальные условия управления / Е.М. Чернышов // Строительные материалы. – 2017. – № 9. – С. 40-46.
30. Горчаков, Г.И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г.И. Горчаков, М.М. Капкин, Б.Г. Скрамтаев. – М.: Стройиздат, 1965. – 195 с.
31. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран [и др.]; Под ред. В.С. Рамачандрана; Перевод с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева, В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 570 с.
32. Невилль, А.М. Свойства бетона / Сокр. пер. с англ. канд. техн. наук В.Д. Парфенова и Т.Ю. Якуб. – М.: Стройиздат, 1972. – 344 с.
33. Karakurt, C. Freeze-Thaw Resistance of Normal and High Strength Concretes Produced with Fly Ash and Silica Fume / C. Karakurt, Y. Bayazit // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 830984.
34. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип», 2006. – 244 с.
35. Зайченко, Н.М. Модифицированные цементные бетоны для устойчивого развития / Н.М. Зайченко. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2018. – 471 с.
36. Lazniewska-Piekarczyk, B. Frost Resistance of Concrete from Innovative Air-Entraining Cements / B. Lazniewska-Piekarczyk, P. Miera // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 603. – Issue 4. – P. 042082.



37. Chylinski, F. Imenite Mud Waste as an Additive for Frost Resistance in Sustainable Concrete / F. Chylinski, K. Kuczynski // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 2904.
38. Влияние некоторых рецептурных факторов на показатели морозостойкости и водонепроницаемости бетонов слитной структуры / Н.А. Доценко, А.В. Яновская, Е.Э. Коржаева, А.Д. Бондарук, И.С. Магульян, А.Х. Кукаев // *Вестник Евразийской науки*. – 2020. – Т. 12. – №1. – 9 с.
39. Чикин, А.В. Технология повышения долговечности бетона с современными добавками / А.В. Чикин // *Экология и строительство*. – 2015. – № 3. – С. 8-13.
40. Чаус, К.В. Технология производства строительных материалов, изделий и конструкций / К.В. Чаус, Ю.Д. Чистов, Ю.В. Лабзина. – М.: Стройиздат, 1988. – 448 с.
41. Берг, О.Я. Высокопрочный бетон / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Г.Н. Писанко; Под ред. д-ра техн. наук, проф. О.Я. Берга. – М.: Стройиздат, 1971. – 208 с.
42. Чаттерджи, А.К. Разрушение бетона: проявления и механизмы / А.К. Чаттерджи // *Цемент и его применение*. – 2020. – № 3. – С. 36-43.
43. Королев, Е.В. Особенности структуры цементного камня и бетона / Е.В. Королев // *Инновации и инвестиции*. – 2017. – № 8. – С. 150-156.
44. Цементные бетоны с минеральными наполнителями / Л.И. Дворкин, В.И. Соломатов, В.Н. Выровой, С.М. Чудновский; Под ред. Л.И. Дворкина. – К.: Будивэльныйк, 1991. – 136 с.
45. Kearsley, E.P. Porosity and permeability of foamed concrete / E.P. Kearsley, P.J. Wainwright // *Cement and concrete research*. – 2001. – Vol. 31. – Issue 5. – Pp. 805-812.
46. Concrete Microstructure Porosity and Permeability / D.M. Roy, P.W. Brown, D. Ski, B.E. Scheetz, W. May // *Strategic Highway Research Program, National Research Council*. – Washington, DC, 1993. – 90 p.

47. Investigation of the Porosity Distribution, Permeability, and Mechanical Performance of Pervious Concretes / R. Liu, H. Liu, F. Sha, H. Yang, Q. Zhang, S. Shi, Z. Zheng // Processes. – 2018. – Vol. 6. – No. 7. – P. 78.

48. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссль; Под ред. Ф.М. Иванова. – М.: Стройиздат, 1990. – 313 с.

49. Савин, А.В. К проблеме коррозионной стойкости железобетона / А.В. Савин, В.С. Лесовик, Н.И. Алфимова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 2. – С. 7-12.

50. Стрижевский, И.В. Коррозия и защита арматуры железобетонных трубопроводов / И.В. Стрижевский, Б.Л. Рейзин, Э.И. Иоффе. – М.: Стройиздат, 1972. – 97 с.

51. Степанова, В.Ф. Долговечность бетона / В.Ф. Степанова. – Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. – 124 с.

52. Степанова, В.Ф. Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности арматуры в бетонах на пористых заполнителях: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.23.05 / Научно-исслед., проектно-кон. и технологич. ин-т бетона и желез. – Москва, 2003. – 46 с.

53. Калиновская, Н.Н. Долговечность бетона. Анализ причин и способы снижения усадочных деформаций модифицированного бетона / Н.Н. Калиновская, Д.С. Котов, Е.А. Иванова // Технологии бетонов. – 2017. – № 11-12. – С. 14-17.

54. Анализ срока службы современных цементных бетонов / П.Б. Рапопорт, Н.В. Рапопорт, В.Г. Полянский, Е.Р. Соколова, Р.Б. Гарибов, А.В. Кочетков, Л.В. Янковский // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4.

55. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и коррозионных воздействиях: в 2 ч. Ч. 1 / С.Н. Леонович, Д.А. Литвиновский, О.Ю. Чернякевич, А.В. Степанова; под ред. С.Н. Леоновича. – Минск: БНТУ, 2016. – 393 с.

56. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и коррозионных воздействиях: в 2 ч. Ч. 2 / С.Н.

Леонович, Д.А. Литвиновский, О.Ю. Чернякевич, А.В. Степанова; под ред. С.Н. Леоновича. – Минск: БНТУ, 2016. – 204 с.

57. Шулдяков, К.В. Структурный фактор долговечности бетона / К.В. Шулдяков, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2020. – Т. 20. – № 1. – С. 46-51.

58. Mechanical and Durability Properties of Concrete Made with Used Foundry Sand as Fine Aggregate / G.G. Prabhu, J.W. Bang, B.J. Lee, J.H. Hyun, Y.Y. Kim // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 161753.

59. Akindahunsi, A.A. Strength and Durability Properties of Concrete with Starch Admixture / A.A. Akindahunsi, H.C. Uzoegbo // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2015. – Vol. 9. – Pp. 323-335.

60. Артамонова, О.В. Влияние наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении / О.В. Артамонова, М.А. Шведова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28. – № 4. – С. 159-164.

61. Высокая прочность как один из факторов повышения долговечности цементных бетонов / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Л.В. Макарова, Е.А. Каштанова, А.А. Каштанов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора Соломатова Василия Ильича. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 2016. – С. 84-90.

62. Кожникова, Е.А. Оценка влияния водоцементного отношения на прочность бетона с активированным цементом / Е.А. Кожникова // Инженерный вестник Дона. – 2017. – № 1.

63. Влияние водоцементного отношения и суперпластификаторов на процессы тепловыделения, гидратации и твердения цемента / И.М. Иванов, Д.В.

Матвеев, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 42-49.

64. Получение бетона заданных свойств / Ю.М. Баженов, Г.И. Горчаков, Л.А. Алимов, В.В. Воронин. – М.: Стройиздат, 1978. – 53 с.

65. Беляев, Н.М. Метод подбора состава бетона / Н.М. Беляев. – Л: Ленингр. ин-т инж-ров пут. сообщ., 1930 (Центр. тип. Наркомвоенмора). – 136 с.

66. Дворкин, Л.И. Основы бетоноведения / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Санкт-Петербург: Строй Бетон, 2006. – 691 с.

67. Скрамтаев, Б.Г. Способы определения состава бетона различных видов / Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенкин, Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат, 1966. – 160 с.

68. Сизов, В.П. Проектирование составов тяжелого бетона / В.П. Сизов. – М.: Стройиздат, 1979. – 144 с.

69. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount / Y.-Y. Kim, K.-M. Lee, J.-W. Bang, S.-J. Kwon // Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 273460.

70. Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete / Ed. S. Mindess. – Woodhead Publishing, 2019. – 442 p.

71. Effect of Water to Cement Ratio and Age on Portland Composite Cement Mortar Porosity, Strength and Evaporation Rate / E.R. Latifee, D. Sen, Md.R. Kabir // American Journal of Engineering Research (AJER). – 2016. – Vol. 5. – Issue 8. – Pp. 120-127.

72. Understanding the Tensile Properties of Concrete / Ed. J. Weerheijm. – Woodhead Publishing, 2013. – 398 p.

73. Mehta, P.K. Durability – Critical issues for the future / P.K. Mehta // Concrete International. – 1997. – Vol. 19. – No. 7. – Pp.27-33.

74. Durability of Concrete Structure Research and Development Direction / L. Jiang, J.T. Yao, R. Xin, W. Li // Applied Mechanics and Materials. – 2010. – Vols. 44-47. – Pp. 2346-2353.

75. Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона и железобетона в агрессивных жидких и газовых средах: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.23.05. – Самара, 2000. – 38 с.

76. A Cracking Model for Reinforced Concrete Cover, Taking Account of the Accumulation of Corrosion Products in the ITZ Layer, and Including Computational and Experimental Verification / T. Krykowski, T. Jaśniok, F. Recha, M. Karolak // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – No. 23. – P. 5375.

77. On the penetration of corrosion products from reinforcing steel into concrete due to chloride-induced corrosion / H.S. Wonga, Y.X. Zhao, A.R. Karimi, N.R. Buenfeld, W.L. Jin // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – Issue 7. – Pp. 2469-2480.

78. Лушникова, В.Ю. Влияние коррозии арматуры на сцепление между арматурой и бетоном / В.Ю. Лушникова, А.Г. Тамразян // *Инженерно-строительный журнал*. – 2018. – № 4 (80). – С. 128-137.

79. Леонович, С.Н. Вязкость разрушения высокопрочного бетона после воздействия высокой температуры / С.Н. Леонович, Д.А. Литвиновский // *Строительные материалы*. – 2017. – № 11. – С. 12-17.

80. Cracking of the concrete cover due to reinforcement corrosion: A two-dimensional lattice model study / B. Šavija, M. Luković, J. Pacheco, E. Schlangen // *Construction and Building Materials*. – 2013. – Vol. 44. – Pp. 626-638.

81. Леонович, С.Н. Моделирование трещинообразования в бетоне под действием корродирующей арматуры / С.Н. Леонович // *Вестник БНТУ*. – 2010. – № 6. – С. 14-20.

82. Мещерин, В. Высокопрочные и сверхпрочные бетоны: технологии производства и сферы применения / В. Мещерин // *Бетоны. СтройПРОФИЛЬ*. – 2008. – № 8 (70). – С. 32-35.

83. Shrinkage Cracking Propensity of UHPC / I. De La Varga, R.P. Spragg, R.G. El-Helou, B.A. Graybeal // *Proceedings of Second International Interactive Symposium on Ultra-High Performance Concrete, 2019*. – Vol. 2(1). – 11 p.

84. Early-Age Cracking in Concrete: Causes, Consequences, Remedial Measures, and Recommendations / M. Safiuddin, A.B.M.A. Kaish, C.-O. Woon, S.N. Raman // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – No. 10. – P. 1730.

85. Torres, J. Initiation Period of Corrosion by Chloride Ion in Cracked Concrete Structures / J. Torres, J. Sánchez // International RILEM Conference on Early-Age and Long-Term Cracking in RC Structures. CRC 2021. RILEM Bookseries, vol 31. – Springer, Cham, 2021. – Pp. 115-126.

86. Shaikh, F.U.A. Effect of Cracking on Corrosion of Steel in Concrete / F.U.A. Shaikh // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2018. – Vol. 12. – Article no. 3.

87. Овчинников, И.И. Моделирование кинетики деформирования армированных конструкций в специальных эксплуатационных средах / И.И. Овчинников, В.Н. Мигунов, И.Г. Овчинников. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 280 с.

88. Шамшина, К.В. Коррозия арматуры в нормальных трещинах железобетонных элементов и конструкций при действии переменной нагрузки / К.В. Шамшина // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». – 2018. – Т. 5. – № 2. – 15 с.

89. Дронов, А.В. Прочность и деформативность железобетонных изгибаемых элементов с коррозионными повреждениями: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.01 / Дронов Андрей Васильевич; [Место защиты: Юго-Зап. гос. ун-т]. – Белгород, 2017. – 21 с.

90. Correlation between concrete cracks and corrosion characteristics of steel reinforcement in pre-cracked plain and fibre-reinforced concrete beams / E. Chen, C.G. Berrocal, I. Löfgren, K. Lundgren // Materials and Structures. – 2020. – Vol. 53. – Article no. 33.

91. Гильмутдинов, Т.З. Влияние трещин на кинетику карбонизации бетона / Т.З. Гильмутдинов, П.А. Федоров // Строительные материалы. – 2016. – № 10. – С. 63-66.

92. Васильев, А.И. О выборе толщины защитного слоя бетона мостовых конструкций / А.И. Васильев, А.С. Бейвель, А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 2001. – № 5. – С. 25-27.

93. Голшани, М. Прогнозирование глубины карбонизации бетона железобетонных мостовых конструкций / М. Голшани, В.В. Бабицкий, О.М. Вайтович // Строительная наука и техника. – 2011. – № 3. – С. 13-16.

94. Mu, S. Transient Diffusion Behavior of Chloride Ions in Concrete with a Macro Crack / S. Mu, G. De Schutter, J.Z. Liu // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vols. 405-408. – Pp. 2671-2676.

95. Jin, W.L. Chloride diffusion in the cracked concrete / W.L. Jin, Y.D. Yan, H.L. Wang // Proceedings of FraMCoS-7. – 2010. – Pp. 880-886.

96. Carbonation of concrete taking into account the cracks in the protective concrete layer / T.Z. Gil'mutdinov, P.A. Fedorov, V.M. Latypov, E.V. Lutsyk, T.V. Latypova // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 12. – No. 15. – Pp. 4406-4413.

97. Lu, Y. Modeling of Chloride Transport in Cracked Concrete: A 3D Image-Based Microstructure Simulation / Y. Lu, E. Garboczi, D. Bentz // *COMSOL Conference*. – 2012. – 11 p.

98. Wang, L. Mesoscale modelling of the chloride diffusion in cracks and cracked concrete / L. Wang, T. Ueda // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2011. – Vol. 9. – No. 3. – Pp. 241-249.

99. Артамонов, В.С. Защита железобетона от коррозии / В.С. Артамонов. – М.: Стройиздат, 1967. – 128 с.

100. Защита от коррозии строительных конструкций: (Методы испытания защитных покрытий для бетона) / Под ред. д-ра техн. наук проф. В.М. Москвина и канд. техн. наук В.В. Шнейдеровой; Госстрой СССР. Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона «НИИЖБ». – М.: Стройиздат, 1971. – 128 с.

101. Петров, Л.Н. Коррозия под напряжением / Л.Н. Петров. – Киев: Вища шк., 1986. – 141 с.

102. Кемхадзе, В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках / В.С. Кемхадзе. – М.: Наука, 1983. – 108 с.
103. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, Е. Валашковский. А. Видуховский, Г. Станкевич; Пер. с пол. В.И. Грибеля; Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1978. – 301 с.
104. Andrade, C. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling / C. Andrade // *Materials and Structures*. – 2019. – Vol. 52. – Article no. 2.
105. Verma, S.K. Monitoring Corrosion of Steel Bars in Reinforced Concrete Structures / S.K. Verma, S.S. Bhadauria, S. Akhtar // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 957904. – 9 pages.
106. Степанова, В.Ф. Коррозия и защита арматуры в бетонах на пористых заполнителях / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов. – М.: НИЦ Стр-во, НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2016. – 191 с.
107. Розенталь, Н.К. Бетоны высокой коррозионной стойкости и нормирование их характеристик / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века Кровельные и изоляционные материалы*. – 2017. – № 3-4. – С. 16-21.
108. Audenaert, K. Influence of cracks and crack width on penetration depth of chlorides in concrete / K. Audenaert, G. De Schutter, L. Marsavina // *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. – 2011. – Vol. 13. – Issue 5. – Pp. 561-572.
109. ElSafty, A. Investigation of Likelihood of Cracking in Reinforced Concrete Bridge Decks / A. ElSafty, A. Abdel-Mohti // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2013. – Vol. 7. – Pp. 79-93.
110. Селяев, В.П. Модели разрушения строительных композитов под действием агрессивных сред / В.П. Селяев, Т.А. Низина // *Предотвращение аварий зданий и сооружений*. – 2009. – Вып. 8. – С. 490-508.
111. Мигунов, В.Н. Влияние жидких хлоридсодержащих сред и переменной эксплуатационной нагрузки на деформационные свойства железобетонных элементов и характеристики коррозионного поражения арматуры в расчётных



поперечных трещинах бетона / В.Н. Мигунов, И.Г. Овчинников, К.В. Шамшина // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2015. – Т. 7. – № 6. – 18 с.

112. Розенталь, Н.К. О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С. 82-85.

113. Гарибов, Р.Б. Моделирование влияния хлоридсодержащих сред на железобетонные мостовые конструкции / Р.Б. Гарибов, И.И. Овчинников // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2014. – № 4 (77). – С. 14-20.

114. Розенталь, Н.К. Хлориды в бетоне и их влияние на развитие коррозии стальной арматуры / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 1. – С. 92-96.

115. Desnerck, P. The effect of local reinforcing bar reductions and anchorage zone cracking on the load capacity of rc half-joints / P. Desnerck, J.M. Lees, C.T. Morley // Engineering Structures. – 2017. – Vol, 152. – Pp. 865-877.

116. Angst, U.M. Chloride induced reinforcement corrosion in concrete: Concept of critical chloride content – methods and mechanisms // Thesis for the degree of Philosophiae Doctor. – Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2011. – 73 p.

117. Zhou, X. Research on Mechanical Properties of Reinforced Concrete (RC) Beams for the Corrosion by Sea Water / X. Zhou, X.K. Yan // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 507. – Pp. 317-321.

118. Твердение цементных материалов с противоморозными добавками / В.П. Архипов, Д.А. Ермаков, В.М. Журавлев, О.В. Тараканов // Эффективные высокопрочные и обычные бетоны. Под общ. ред. В.И. Калашникова. – Пенза: Автономная некоммерческая научно-методическая организация «Приволжский Дом знаний», 2015. – С. 49-91.

119. Москвин, В.М. Добавки-ускорители твердения бетона / В.М. Москвин. – М.; Л.: ОНТИ. Глав. ред. строит. лит-ры, 1937. – 188 с.

120. Шатов, А.Н. Инновационные противоморозные модификаторы для решения современных вопросов зимнего бетонирования / А.Н. Шатов // Технологии бетонов. – 2011. – № 9-10 (62-63). – С. 17-20.
121. Ружинский, С.И. Противоморозные добавки / С.И. Ружинский. – Харьков: Изд. центр ХАИ, 2004. – 75 с.
122. Вавржин, Ф. Химические добавки в строительстве / Ф. Вавржин. – М.: Стройиздат, 1964. – 288 с.
123. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов. – М.: Стройиздат, 1973. – 207 с.
124. Ратинов, В.Б. Комплексные добавки для бетона / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг, Г.Д. Кучеряева // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 9-10.
125. Vehmas, T. Calcium chloride acceleration in ordinary Portland cement / T. Vehmas, A. Kronlöf, A. Swirzen // Magazine of Concrete Research. – 2018. – Vol. 70. – Issue 16. – Pp. 856-863.
126. Попов, В.Г. Механизм разрушения бетонов при воздействии на них хлоридных антигололедных реагентов / В.Г. Попов, С.В. Чурюкина, Д.И. Дусеев // Евразийский союз ученых. – 2016. – № 5-3 (26). – С. 121-124.
127. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.23.05 / Науч.-исслед., проект.-конструкт. и технол. ин-т бетона и железобетона Госстроя РФ. – Москва, 2005. – 36 с.
128. Котлярский, Э.В. Влияние противогололедных реагентов на свойства битумов и асфальтобетонов / Э.В. Котлярский, О.А. Воейко // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2008. – № 4 (47). – С. 39-41.
129. Котлярский, Э.В. Воздействие агрессивной среды на изменение поверхностной прочности асфальтобетона / Э.В. Котлярский, О.А. Воейко, Н.С. Лебедев // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 6-8.
130. Рейнов, М. Коррозия металла под воздействием противогололедных средств. Мифы и реальность / М. Рейнов // Транспортная стратегия – XXI век. – № 32. – С. 50-51.

131. Durability of Concrete and Cement Composites / Eds. C.L. Page, M.M. Page. – Woodhead Publishing, 2007. – 416 p.
132. Handbook of Environmental Degradation of Materials / Ed. M. Kutz. – William Andrew, 2018. – 684 p.
133. Corrosion of Steel in Concrete Structures / Ed. A. Poursaei. – Woodhead Publishing, 2016. – 312 p.
134. Claisse, P.A. Civil Engineering Materials / P.A. Claisse. – Butterworth-Heinemann, 2016. – 528 p.
135. The Effect of Deicing Chemicals on Reinforced Concrete / A. Nedezdin, D.A. Mason, B. Malric, D.F. Lawless, J.P. Dedosoff // Transportation Research Record. – 1988. – Vol. 1157. – Pp. 31-37.
136. Chatterji, S. Mechanism of the  $\text{CaCl}_2$  Attack on Portland Cement Concrete / S. Chatterji // Cement and Concrete Research. – 1978. – Vol. 8. – Issue 4. – Pp. 461-468.
137. Damage Development in Cementitious Materials Exposed to Magnesium Chloride Deicing Salt / Y. Farnam, A. Wiese, D. Bentz, J. Davis, J. Weiss // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 93. – Pp. 384-392.
138. Шалый Е.В. Хлоридная коррозия морского бетона / Е.В. Шалый, Л.В. Ким // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2018. – № 2 (35). – С. 101-110.
139. Reinforced concrete in marine environment: Effect of wetting and drying cycles, height and positioning in relation to the sea shore / M.H.F. Medeiros, A. Gobbi, G.C. Réus, P. Helene // Construction and Building Materials. – 2013. – Vol. 44. – Pp. 452-457.
140. Study on Durability against Dry-Wet Cycles and Chloride Ion Erosion of Concrete Revetment Materials at the Water-Level-Fluctuations Zone in Yellow River Delta Wetlands / R. Sun, D. Wang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Gu // Wetlands. – 2020 – Vol. 40. – Pp. 2713-2727.

141. A Research About One-dimensional Chloride Ion Erosion In Concrete Under Drying-wetting Cycles / H. Shen, J. Li, C. Chen, Y. Li, W. Ji // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 272. – P. 01020.

142. Chloride Ion Transmission Model under the Drying-wetting Cycles and Its Solution / Y. Huang, J. Wei, R. Dong, H. Zeng // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2014. – Vol. 29. – Pp. 445-450.

143. Шестовицкий, Д.А. Прогнозирование срока службы железобетонных пролетных строений автодорожных мостов: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.11 / Шестовицкий Дмитрий Александрович; [Место защиты: Науч.-исслед. ин-т транспортного строительства]. – Санкт-Петербург, 2017. – 28 с.

144. Карапетов, Э.С. Прогнозирование срока службы железобетонных мостов с учетом внешних факторов и особенностей бетона защитного слоя / Э.С. Карапетов, Д.А. Шестовицкий // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2014. – № 2 (39). – С. 17-29.

145. Полак, А.Ф. Основы моделирования коррозии железобетона / А.Ф. Полак. – Уфа: Изд. Уфимск. нефт. ин-та, 1986. – 69 с.

146. Математическое моделирование процессов коррозии как основа реформирования норм агрессивности эксплуатационной среды по отношению к бетону и железобетону / В.М. Латыпов, А.Р. Анваров, П.А. Федоров, Е.В. Луцык, Г.К. Дербинян // Строительные материалы. – 2016. – № 10. – С. 67-71.

147. Мигунов, В.Н. Экспериментально-теоретическое исследование коррозии и долговечности железобетонных конструкций с трещинами. Часть 2 / В.Н. Мигунов. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 304 с.

148. Троян, В.В. Моделирование долговечности железобетонных конструкций / В.В. Троян // Збірник Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2010. – № 37. – С. 1-6.

149. Леонович, С.Н. Моделирование хлоридной агрессии на высококачественный бетон для обеспечения расчетного срока эксплуатации / С.Н. Леонович, А.В. Степанова // Системные технологии. – 2016. – № 19. – С. 75-85.

150. Кольматация: явление, теория, перспективы применения для управления процессами коррозии бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // *Строительные материалы*. – 2017. – № 10. – С. 10-17.
151. Berke, N.S. Predicting Chloride Profiles in Concrete / N.S. Berke, M.C. Hicks // *Corrosion*. – 1994. – Vol. 50. – Issue 3. – Pp. 234-239.
152. Real-World Considerations for Predicting Service Life of Steel-Reinforced Concrete Exposed to Chlorides / D.P. Bentz, W.S. Guthrie, S.Z. Jones, N. Martys // *Concrete International*. – 2014. – Vol. 36. – No. 9. – Pp. 55-64.
153. Zhang, J. Chloride diffusivity analysis of existing concrete based on Fick's second law / J. Zhang, J. Wang, D. Kong // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2010. – Vol. 25. – Pp. 142-146.
154. Modeling Chloride Diffusion Coefficient of Steel Fiber Reinforced Concrete under Bending Load / Q. Wang, W. Sun, L. Guo, C. Gu, J. Zong // *Advances in Civil Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 3789214. – 6 p.
155. Alkam, M.K. Prediction of the Service Life of a Reinforced Concrete Column under Chloride Environment / M.K. Alkam, M. Alqam // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 156298. – 8 p.
156. Paul, S.K. Chloride diffusion study in different types of concrete using finite element method (FEM) / S.K. Paul, S. Chaudhuri, S.V. Barai // *Advances in Concrete Construction*. – 2014. – Vol. 2. – No. 1. – Pp. 39-56.
157. Степанова, А.В. Зоны конвекции и диффузии в кривых проникновения хлоридов в железобетонные конструкции / А.В. Степанова // *Вестник Белорусского государственного университета транспорта: Наука и транспорт*. – 2017. – № 2 (35). – С. 139-140.
158. Glass, G.K. Reinforcement corrosion / G.K. Glass // *Advanced Concrete Technology*. Eds. J. Newman, B.S. Choo. – Butterworth-Heinemann, 2003. – Vol. 1. – Pp. 1-27.
159. Chloride transport and induced steel corrosion in recycled aggregate concrete: A review / C.-F. Liang, Z. Cai, H. Wu, J. Xiao, Y. Zhang, Z. Ma // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 282. – P. 122547.

160. Conciatori, D. Capillary suction and diffusion model for chloride ingress into concrete / D. Conciatori, H. Sadouki, E. Brühwiler // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38. – Issue 12. – Pp. 1401-1408.

161. Wang, L.C. Prediction of Chloride Ingress into Concrete by Capillary Absorption / L.C. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2010. – Vols. 163-167. – Pp. 3210-3213.

162. Wang, L. Investigation on chloride penetration into unsaturated concrete under short-term sustained tensile loading / L. Wang, J. Bao // *Materials and Structures*. – 2017. – Vol. 50. – Article no. 227.

163. Numerical and experimental study of moisture and chloride transport in unsaturated concrete / C. Sun, L. Yuan, X. Zhai, F. Qu, Y. Li, B. Hou // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 189. – Pp. 1067-1075.

164. Тур, В.В. Исследования проницаемости хлорид-ионов в бетонах различных составов / В.В. Тур, Н.В. Левчук, А.В. Замировский // *Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2015. – № 1. – С. 39-41.

165. Prediction of Chloride Penetration Depth Rate and Diffusion Coefficient Rate of Concrete from Curing Condition Variations due to Climate Change Effect / T.K. Kim, S.J. Choi, J.H. Choi, J.H.J. Kim // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2018. – Vol. 13. – Article no. 15.

166. Маринин, А.Н. Прогнозирование напряженно-деформированного состояния железобетонных мостовых пролетных строений с учетом хлоридной коррозии и карбонизации: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.11 / Маринин Александр Николаевич; [Место защиты: Волгогр. гос. архитектур.-строит. акад.]. – Волгоград, 2007. – 22 с.

167. Леонович, С.Н. Воздействие хлоридов на железобетонные конструкции: моделирование проникновения в бетон / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // *Наука и техника*. – 2012. – № 2. – С. 34-38.

168. Time and Crack Effect on Chloride Diffusion for Concrete with Fly Ash / S.H. Jung, H.S. Ryu, S. Karthick, S.J. Kwon // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2018. – Vol. 12. – Article no. 14.

169. Influence of traversing crack on chloride diffusion into concrete / A. Djerbi, S. Bonnet, A. Khelidj, V.B. Bouny // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38. – Issue 6. – Pp. 877-883.

170. Wang, X. Y. Analysis of Chloride Diffusion in Cracked Concrete / X.Y. Wang, H.S. Lee // *Key Engineering Materials*. – 2008. – Vols. 385-387. – Pp. 661-664.

171. The Effect of Cracks on Chloride Penetration into Concrete / I.S. Yoon, E. Schlangen, M.R. de Rooij, K. van Breugel // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vols. 348-349. – Pp. 769-772.

172. Glass, G.K. The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete / G.K. Glass, N.R. Buenfeld // *Corrosion Science*. – 1997. – Vol. 39. – Issue 5. – Pp. 1001-1013.

173. High volume Portland cement replacement: A review / C.O. Nwankwo, G.O. Bamigboye, I.E.E. Davies, T.A. Michaels // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 260. – P. 120445.

174. Parangusan, H. A review of passivity breakdown on metal surfaces: influence of chloride- and sulfide-ion concentrations, temperature, and pH / H. Parangusan, J. Bhadra, N. Al-Thani // *Emergent materials*. – 2021. – Vol. 4. – Pp. 1187-1203.

175. Шведова, М.А. Исследование влияния многокомпонентной добавки на структурообразование и твердение цементных композитов / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2022. – Т. 24. – № 1. – С. 116-128.

176. Васильев, А.А. Оценка и прогнозирование технического состояния железобетонных конструкций с учетом карбонизации бетона: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.23.05 / Васильев Александр Анатольевич; [Место защиты: Белорусский национальный технический университет]. – Минск, 2021. – 50 с.

177. Изотов, В.С. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре как функция структуры цементного композита / В.С. Изотов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2006. – № 1 (5). – С. 23-27.

178. Зиневич, А.М. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии / А.М. Зиневич, В.И. Глазков, В.Г. Котик. – М.: «Недра», 1975. – 288 с.

179. Ortolan, V.K. Evaluation of the influence of the pH of concrete pore solution on the corrosion resistance of steel reinforcement / V.K. Ortolan, M. Mancio, B.F. Tutikian // Journal of Building Pathology and Rehabilitation. – 2016. – Vol. 1. – Article no. 10.

180. Effect of pH on the Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Concrete Pore Solutions / Y.-F. Zhu, R.G. Du, H. Xu, Y. Li, F.-M. Tang, W. Chen, C.-J. Lin // ECS Transactions. – 2011. – Vol. 33. – No. 35. – Pp. 77-83.

181. Степанова, В.Ф. Коррозия и защита арматуры в бетонах на пористых заполнителях / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов. – М.: Типография ООО «Бумажник», 2016. – 192 с.

182. О влиянии ингибитора ИФХАН-80 на коррозионно-электрохимическое поведение арматурной стали в бетоне / И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Е.В. Старовойтов, В.Ф. Степанова, Т.Л. Зимина, Л.П. Харитонова // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 12. – С. 15-16.

183. Steel-Corrosion Characteristics of an Environmental Inhibitor using Limestone Sludge and Acetic Acid / H.S. Ryu, D.M. Kim, S.H. Shin, W.J. Park, S.J. Kwon // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2018. – Vol. 12. – Article no. 13.

184. Electrochemical corrosion parameters for active and passive reinforcing steel in carbonated and sound concrete / M.G. Sohail, S. Laurens, F. Deby, J.P. Balayssac, N. Al Nuaimi // Materials and Corrosion. – 2021. – Vol. 72. – Issue 12. – Pp. 1854-1871.



185. Справочник химика: [В 3 т.]. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / [Ред. коллегия: чл.-кор. АН СССР Б. П. Никольский (глав. ред.) и др.]. – Л.; М.: Госхимиздат. [Ленингр. отд-ние], 1964. – 1005 с.
186. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 423 с.
187. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
188. Муратова, Н.А. Интерпретация пассивного состояния железа и высокоуглеродистой стали на основе диаграмм Пурбе / Н.А. Муратова, С.А. Калужина // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2008. – Т. 10. – № 3. – С. 223-225.
189. Law, D.W. Galvanostatic Pulse Measurements of Passive and Active Reinforcing Steel in Concrete / D.W. Law, S.G. Millard, J.H. Bungey // *Corrosion*. – 2000. – Vol. 56. – Issue 1. – Pp. 48-56.
190. Болеев, А.А. Изучение влияния величины рН и солесодержания воды на скорость коррозии трубопроводов / А.А. Болеев, Р.В. Потоловский, О.Ю. Акимов // Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань: АИСИ. – 2012. – № 2 (3). – С. 103-105.
191. Tzaneva, B. Effect of pH on the corrosion behaviour of high nitrogen stainless steel in chloride medium / B. Tzaneva // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2013. – Vol. 48. – No. 4. – Pp. 383-390.
192. Дронов, А.В. Особенности развития питтинговой коррозии стальной арматуры железобетонных изгибаемых элементов / А.В. Дронов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2017. – № 3. – С. 32-36.
193. Овчинникова, Т.С. Коррозия и антикоррозионная защита железобетонных мостовых конструкций / Т.С. Овчинникова, А.Н. Маринин, И.Г. Овчинников // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2014. – № 5 (24). – С. 06КО514.

194. Saura-Gómez, P. The Useful Life of Reinforced Concrete Structures with Reinforcement Corrosion Due to Carbonation in Non-Aggressive and Normal Exposures in the Spanish Mediterranean / P. Saura-Gómez, C. Rizo-Maestre, V. Echarri-Iribarren // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 745.

195. Suvash, C.P. A Review on Reinforcement Corrosion Mechanism and Measurement Methods in Concrete / C.P. Suvash, J.B. Adewumi // *Civil Engineering Research Journal*. – 2018. – Vol. 5. – Issue 3. – Article ID. 555661. – Pp. 0080-0090.

196. Penttala, V. Causes and mechanisms of deterioration in reinforced concrete / V. Penttala // *Failure, Distress and Repair of Concrete Structures*. Ed. N. Delatte. – Woodhead Publishing, 2009. – Pp. 3-31.

197. Carbonation-Induced and Chloride-Induced Corrosion in Reinforced Concrete Structures / Y. Zhou, B. Gencturk, K. Willam, A. Attar // *Journal of Materials in Civil Engineering*. – 2014. – Vol. 27. – Issue 9. – P. 04014245.

198. Васильев, А.А. Модель карбонизации бетона в атмосферных условиях / А.А. Васильев // *Вестник полоцкого государственного университета. Серия Ф. Строительство. Прикладные науки*. – 2009. – № 12. – С. 69-82.

199. Numerical Simulation on Carbonation Depth of Concrete Structures considering Time- and Temperature-Dependent Carbonation Process / J. Peng, H. Tang, J. Zhang, S.C.S. Cai // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 2326017.

200. Tae, S. Chapter 2 – Life Cycle CO<sub>2</sub> Evaluation on Reinforced Concrete Structures With High-Strength Concrete / S. Tae, C. Baek, S. Roh // A. Nazari, J.G. Sanjayan. *Handbook of Low Carbon Concrete*. – Butterworth-Heinemann, 2017. – Pp. 17-38.

201. Liang, M.T. Mathematical modeling and prediction method of concrete carbonation and its applications / M.T. Liang, W. Qu, C.-H. Liang // *Journal of Marine Science and Technology*. – 2002. – Vol. 10. – No. 2. – Pp. 128-135.

202. Liang, M.-T. Carbonation service life prediction of existing concrete viaduct/bridge using time-dependent reliability analysis / M.-T. Liang, R. Huang, S.-A.

Fang // *Journal of Marine Science and Technology*. – 2013. – Vol. 21. – No. 1. – Pp. 94-104.

203. Интеллектуальные композиты и их использование для получения самовосстанавливающихся бетонов / В.Т. Ерофеев, В.М. Круглов, Н.И. Ватин, С.Д.С. Аль Дулайми // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». – 2019. – Т. 6. – № 4. – С. 12SATS419.

204. Рузавин, А.А. Применение метода ускоренной карбонизации в технологии бетонного производства / А.А. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 72-75.

205. *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications* / Ed. R. Siddique. – Woodhead Publishing, 2020. – 411 p.

206. Якуб, И.А. Коррозия арматуры в легких бетонах / И.А. Якуб, С.Н. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1971. – 111 с.

207. Effect of relative humidity and air permeability on prediction of the rate of carbonation of concrete / D. Russell, P.A.M. Basheer, G.I.B. Rankin, A.E. Long // *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Structures and Buildings*. – 2001. – Vol. 146. – Issue 3. – Pp. 319-326.

208. Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC / S. von Greve-Dierfeld, B. Lothenbach, A. Vollpracht, B. Wu, B. Huet, C. Andrade, C. Medina, C. Thiel, E. Gruyaert, H. Vanoutrive, I.F.S. del Bosque, I. Ignjatovic, J. Elsen, J.L. Provis, K. Scrivener, K.C. Thienel, K. Sideris, M. Zajac, N. Alderete, Ö. Cizer, P. Van den Heede, R.D. Hooton, S. Kamali-Bernard, S.A. Bernal, Z. Zhao, Z. Shi, N. De Belie // *Materials and Structures*. – 2020. – Vol. 53. – Article no. 136.

209. Fattuhi, N.I. Concrete carbonation as influenced by curing regime / N.I. Fattuhi // *Cement and Concrete Research*. – 1988. – Vol. 18. – Issue 3. – Pp. 426-430.

210. Marangu, J.M. Review of Carbonation Resistance in Hydrated Cement Based Materials / J.M. Marangu, J.K. Thiong'o, J.M. Wachira // *Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 8489671.

211. Голшани, М. Влияние структурных особенностей бетона на глубину его карбонизации / М. Голшани, М.С. Бибики, В.В. Бабицкий // Строительная наука и техника. – 2011. – № 6. – С. 21-25.

212. Молодин, В.В. Влияние карбонизации бетонных поверхностей на их сцепление со свежееуложенным бетоном / В.В. Молодин, А.Е. Ануфриева, С.Н. Леонович // Наука и техника. – 2021. – Т. 20. – № 4. – С. 320-328.

213. Лесная, В.И. Влияние карбонизации бетона на долговечность строительных конструкций / В.И. Лесная, В.Т. Гуляев // Вологодские чтения. – 2008. – № 70. – С. 48-50.

214. Carbon Dioxide Uptake by Cement-Based Materials: A Spanish Case Study / M.Á. Sanjuán, C. Andrade, P. Mora, A. Zaragoza // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10. – Issue 1. – P. 339.

215. Новичков, П.И. Взаимосвязь интенсивности коррозии со структурой и влажностью порового пространства бетона / П.И. Новичков // Вестник Мордовского университета. – 2008. – № 4. – С. 159-164.

216. Protection of Concrete Structures: Performance Analysis of Different Commercial Products and Systems / D. Coffetti, E. Crotti, G. Gazzaniga, R. Gottardo, T. Pastore, L. Coppola // Materials. – 2021. – Vol. 14. – Issue 13. – P. 3719.

217. Шалый, Е.Е. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчёта-прогноза срока службы / Е.Е. Шалый, Л.В. Ким, С.Н. Леонович // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2018. – № 6. – С. 5-14.

218. Effect of Freeze–Thaw Cycles on Carbonation Behavior of Three Generations of Repeatedly Recycled Aggregate Concrete / H. Liu, M. Hua, P. Zhu, C. Chen, X. Wang, Z. Qian, Y. Dong // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – Issue 6. – P. 2643.

219. Carbonation Behavior of Concrete in Cyclic Wetting-Drying Environment / J.T. Ma, Z.H. Shui, W. Chen, X.X. Chen // Advanced Materials Research. – 2012. – Vols. 450-451. – Pp. 126-130.

220. Leonovich, S.N. Reinforced Concrete under the Action of Carbonization and Chloride Aggression: a Probabilistic Model for Service Life Prediction / S.N. Leonovich, E.E. Shalyi, L.V. Kim // *Science and Technique*. – 2019. – Vol. 18. – No. 4. – Pp. 284-291.

221. Совместное действие карбонизации и хлоридной агрессии на конструкционный бетон: вероятностная модель / Е.Е. Шалый, С.Н. Леонович, Л.В. Ким, В.Е. Румянцева, Н.А. Будревич // *Вестник Гражданских инженеров*. – 2018. – № 3 (68). – С. 123-131.

222. Yoon, I.-S. Deterioration of concrete due to combined reaction of carbonation and chloride penetration: experimental study / I.-S. Yoon // *Key Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 348-349. – Pp. 729-732.

223. Lee, C.S. Prediction of deterioration process for concrete considering combined deterioration of carbonation and chloride ion / C.S. Lee, I.S. Yoon // *Journal of the Korea Concrete Institute*. – 2003. – Vol. 15. – No. 6. – Pp. 902-912.

224. Chindaprasirt, P. Effect of carbon dioxide on chloride penetration and chloride ion diffusion coefficient of blended portland cement mortar / P. Chindaprasirt, S. Rukzon, V. Sirivivatnanon // *Construction and Building Materials*. – 2008. – Vol. 22. – Issue 8. – Pp. 1701-1707.

225. Zhu, X. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete / X. Zhu, Z. Goangseup // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 110. – Pp. 369-380.

226. Овчинников, И.И. Моделирование кинетики деформирования армированных конструкций в специальных эксплуатационных средах / И.И. Овчинников, В.Н. Мигунов, И.Г. Овчинников. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 280 с.

227. Balaji, K.V.G.D. Deterioration of concrete structures in coastal environment due to carbonation / K.V.G.D. Balaji, SSSV Gopalaraju, T. Jena // *Indian Journal of Environmental Health*. – 2010. – Vol. 52. – No. 3. – Pp. 265-268.

228. Corrugated stainless steels embedded in carbonated mortars with and without chlorides: 9-Year corrosion results / A. Bautista, S.M. Alvarez, E.C. Paredes, F.

Velasco, S. Guzman // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 95. – Pp. 186-196.

229. Combine ingress of chloride and carbonation in marine-exposed concrete under unsaturated environment: A numerical study / X.-H. Shen, Q.-F. Liu, Z. Hu, W.-Q. Jiang, X. Lin, D. Hou, P. Hao // *Ocean Engineering*. – 2019. – Vol. 189. – P. 106350.

230. Angst, U.M. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete / U.M. Angst // *Materials and Structures*. – 2018. – Vol. 51. – Article no. 4.

231. Кузьмина, В.П. Бетон. Этапы способов восстановления / В.П. Кузьмина // *Технологии бетонов*. – 2021. – № 3 (176). – С. 33-40.

232. Redaelli, E. Resistance to carbonation of concrete after re-alkalization by absorption of sodium carbonate solution / E. Redaelli, L. Bertolini // *Studies in Conservation*. – 2016. – Vol. 61. – Issue 5. – Pp. 297-305.

233. Re-alkalinization of carbonated concrete by means of alkaline migration / A. Darimont, R. Degeimbre, P. Gilles, E. Dondonne, P. Demars, A. Mertens de Wilmars, G. Lorenzi, G. Lefebvre // *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. – 2006. – Vols. 261-262. – Pp. 121-130.

234. Розенталь, Н.К. Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя / Н.К. Розенталь, А.Н. Розенталь, Г.В. Любарская // *Бетон и железобетон*. – 2012. – № 1. – С. 50-60.

235. Воронков, М.Е. Взаимодействия кремнеземсодержащих добавок в цементных композициях в условиях щелочного расширения: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Воронков Михаил Евгеньевич; [Место защиты: С.-Петербург. гос. технол. ин-т]. – Санкт-Петербург, 2013. – 19 с.

236. A comparison of methods for chemical assessment of reactive silica in concrete aggregates by selective dissolution / X.X. Gao, M. Cyr, S. Multon, A. Sellier // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Vol. 37. – Pp. 82-94.

237. Fernandes, I. Alkali–Silica Reactions: An Overview. Part I / I. Fernandes, M.A.T.M. Broekmans // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2013. – Vol. 2. – Pp. 257-267.

238. Studies of alkali-silica reaction — part II effect of air-entrainment on expansion / A.D. Jensen, S. Chatterji, P. Christensen, N. Thaulow // *Cement and Concrete Research*. – 1984. – Vol. 14. – Issue 3. – Pp. 311-314.

239. Штарк, И. Долговечность бетона / И. Штарк, Б. Вихт. Пер. с нем. А. Тулганова, под ред. П. Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 295 с.

240. Петрова, Т.М. Внутренняя коррозия бетона как фактор снижения долговечности объектов транспортного строительства / Т.М. Петрова, Ю.А. Сорвачева // *Наука и транспорт. Транспортное строительство*. – 2012. – № 4. – С. 56-60.

241. Owskiak, Z. Diagnosis of concrete structures distress due to alkali-aggregate reaction / Z. Owskiak, J. Zapała-Sławeta, P. Czapik // *Bulletin of the Polish academy of sciences technical sciences*. – 2015. – Vol. 63. – No. 1. – Pp. 23-29.

242. Alkali-Aggregate Reactions in Concrete / G. Topličić-Ćurčić, V.V. Mitić, D. Grdić, M. Miljković // *Proceedings of the III Advanced Ceramics and Applications Conference*. – Atlantis Press, Paris, 2016. – Pp. 361-383.

243. Ицкович, С.М. Технология заполнителей бетона / С.М. Ицкович, Л.Д. Чумаков, Ю.М. Баженов. – М.: Высш. шк., 1991. – 271 с.

244. ASTM C289-03. Standard Test Method for Potential Alkali-Silica Reactivity of Aggregates (Chemical Method).

245. ASTM C227-03. Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Cement-Aggregate Combinations (Mortar-Bar Method).

246. Sommer, H. AAR-5: Rapid preliminary screening test for carbonate aggregates / H. Sommer, P.J. Nixon, I. Sims // *Materials and Structures*. – 2005. – Vol. 38. – Pp. 787-792.

247. Berra, M. Use of lithium compounds to prevent expansive alkali—silica reactivity in concrete / M. Berra, T. Mangialardi, A.E. Paolini // *Advances in Cement Research*. – 2003. – Vol. 15. – Issue 4. – Pp. 145-154.

248. Studies on lithium salts to mitigate ASR-induced expansion in new concrete: a critical review / X. Feng, M.D.A. Thomas, T.W. Bremner, B.J. Balcom, K.J. Folliard // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Vol. 35. – Issue 9. – Pp. 1789-1796.

249. Latifee, E.R. State-of-the-Art Report on Alkali Silica Reactivity Mitigation Effectiveness Using Different Types of Fly Ashes / E.R. Latifee // *Journal of Materials*. – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 7871206.

250. Sustainable and Durable Performance of Pozzolanic Additions to Prevent Alkali-Silica Reaction (ASR) Promoted by Aggregates with Different Reaction Rates / E. Menéndez, M.Á. Sanjuán, R. García-Roves, C. Argiz, H. Recino // *Applied Sciences*. – 2020. – Vol. 10. – Issue 24. – P. 9042.

251. Трофимов, Б.Я. Деформации и стойкость бетона при циклическом замораживании / Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // *Строительные материалы*. – 2014. – № 8. – С. 46-51.

252. Ярмаковский, В.Н. Физико-химические основы стойкости бетонов к воздействию низких отрицательных температур / В.Н. Ярмаковский, Д.З. Кадиев // *Строительство и реконструкция*. – 2020. – № 4 (90). – С. 122-136.

253. *Building Materials in Civil Engineering* / Ed. H. Zhang. – Woodhead Publishing, 2011. – 440 p.

254. Истомина, А.Д. Влияние природных циклов замораживания - оттаивания на прочность и деформативность бетона / А.Д. Истомина, Т.А. Назаров // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2019. – № 3 (381). – С. 52-56.

255. Effect of freezing-thawing on concrete behavior / Z.A. Etman, T.I. Ahmed // *Challenge journal of concrete research letters*. – 2018. – Vol. 9. – No. 1. – Pp. 21-36.

256. Marzouk, H. Effects of Freezing and Thawing on Tension Properties of High-strength Concrete / H. Marzouk, D. Jiang // *ACI Materials journal*. – 1994. – Vol. 91. – Issue 6. – Pp. 577-586.

257. Леонович, С.Н. Напряженно-деформированное состояние железобетонных конструкций в условиях циклического замораживания-оттаивания / С.Н. Леонович // *Вестник БНТУ*. – 2002. – № 6. – С. 12-18.

258. Cyr, M. The frost resistance of alkali-activated cement-based binders / M. Cyr, R. Pouhet // *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes*. Eds.



F. Pacheco-Torgal, J.A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindapasirt. – Woodhead Publishing, 2015. – Pp. 293-318.

259. Черкасов, Г.И. Введение в технологию бетона / Г.И. Черкасов. М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. Иркут. политехн. ин-т. М-во пром. стр-ва СССР. Главвостоксибстрой. – Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1974. – 311 с.

260. Freezing of partially saturated air-entrained concrete: A multiphase description of the hygro-thermo-mechanical behaviour / D. Eriksson, T. Gasch, R. Malm, A. Ansell // International Journal of Solids and Structures. – 2018. – Vol. 152-153. – Pp. 294-304.

261. Корсун, А.М. Морозостойкость цементного бетона во взаимосвязи с искусственно создаваемой пористостью / А.М. Корсун, Э.И. Батяновский // Проблемы современного бетона и железобетона: сборник научных трудов. Институт БелНИИС; редкол.: О.Н. Лешкевич [и др.]. – Минск, 2018. – Вып. 10. – С. 169-184.

262. О морозостойкости бетонов с суперпластификаторами / Г.В. Несветаев, И.В. Корчагин, Ю.Ю. Лопатина, С.В. Халезин // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2016. – Т. 8. – № 5. – С. 88TVN516.

263. Shang, H.-S. Freeze-Thaw Durability of Air-Entrained Concrete / H.-S. Shang, T.-H. Yi // The Scientific World Journal. – 2013. – Vol. 2013. – Article ID 650791.

264. Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete / H.S. Wong, A.M. Pappas, R.W. Zimmerman, N.R. Buenfeld // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41. – Issue 10. – Pp. 1067-1077.

265. Hover, K.C. Some Recent Problems with Air-Entrained Concrete / K.C. Hover // Cement, Concrete, and Aggregates. – 1989. – Vol. 11. – Issue 1. – Pp. 67-72.

266. Волосевич, С.В. Гипотезы о морозостойкости. Связь морозостойкости со структурой бетона / С.В. Волосевич, Б.Н. Тютин, А.И. Бондарович // Актуальные проблемы технологии бетона и строительных материалов: материалы 70-й студенческой научно-технической конференции. – БНТУ: Минск, 2015. – С. 4-11.

267. Determining the air-void distribution in fresh concrete with the Sequential Air Method / M.T. Ley, D. Welchel, J. Peery, S. Khatibmasjedi, J. LeFlore // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 150. – Pp. 723-737.

268. Tanesi, J. Freeze-Thaw Resistance of Concrete with Marginal Air Content / J. Tanesi, R. Meininger // *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. – 2007. – Vol. 2020. – Issue 1. – Pp. 61-66.

269. Lian, C. The relationship between porosity and strength for porous concrete / C. Lian, Y. Zhuge, S. Beecham // *Construction and Building Materials*. – 2011. – Vol. 25. – Issue 11. – Pp. 4294-4298.

270. Damage constitutive model of coal gangue concrete under freeze-thaw cycles / J. Qiu, Y. Zhou, N.I. Vatin, X. Guan, S. Sultanov, K. Khemarak // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 264. – P. 120720.

271. Hossain, M.A. Effects of deicing salts on strength properties of concrete / M.A. Hossain, M.S. Islam // *Proceedings of 4<sup>th</sup> International Conference on Advances in Civil Engineering 2018 (ICACE 2018)*. – CUET, Chittagong, Bangladesh, 2018. – 6 p.

272. Wetting and drying of concrete using aqueous solutions containing deicing salts / R.P. Spragg, J. Castro, W. Li, M. Pour-Ghaz, P.-T. Huang, J. Weiss // *Cement and Concrete Composite*. – 2011. – Vol. 33. – Issue 5. – Pp. 535-542.

273. Wang, K. Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials / K. Wang, D.E. Nelsen, W.A. Nixon // *Cement and Concrete Composites*. – 2006. – Vol. 28. – Issue 2. – Pp. 173-188.

274. Valenza, J.J. Mechanism for salt scaling of a cementitious surface / J.J. Valenza, G.W. Scherer // *Materials and Structures*. – 2007. – Vol. 40. – Pp. 259-268.

275. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 2 / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.

276. Thaulow, N. Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization / N. Thaulow, S. Sahu // *Materials Characterization*. – 2004. – Vol. 53. – Issues 2-4. – Pp. 123-127.

277. Salt crystallization in porous construction materials I Estimation of crystallization pressure / A. La Iglesia, V. González, V. López-Acevedo, C. Viedma // *Journal of Crystal Growth*. – 1997. – Vol. 177. – Issues 1-2. – Pp. 111-118.

278. Desarnaud, J. The Pressure induced by salt crystallization in confinement / J. Desarnaud, D. Bonn, N. Shahidzadeh // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – Article no. 30856.

279. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 191 с.

280. Influence of sulfate salt type on passive film of steel in simulated concrete pore solution / P. Xu, L. Jiang, M.-Z. Guo, J. Zha, L. Chen, C. Chen, N. Xu // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 223. – Pp. 352-359.

281. Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks / E. Rozière, A. Loukili, R. Hachem, F. Grondin // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – Issue. 12. – Pp. 1188-1198.

282. Santhanam, M. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulfate attack on cement mortars / M. Santhanam, M.D. Cohen, J. Olek // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32. – Issue 4. – Pp. 585-592.

283. Pommersheim, J.M. Expansion of cementitious materials exposed to sulfate solutions, scientific basis for nuclear waste management / J.M. Pommersheim, J.R. Clifton // *Materials Research Society*. – 1994. – Vol. 333. – Pp. 363-368.

284. Рязанова, В.А. Особенности сульфатной коррозии бетона в условиях направленного влагопереноса / В.А. Рязанова // *Башкирский химический журнал*. – 2016. – Т. 23. – № 3. – С. 45-52.

285. Базанов, С.М. О некоторых проблемах сульфатной коррозии бетона / С.М. Базанов, С.В. Федосов // *Известия высших учебных заведений. Строительство*. – 2004. – № 11 (551). – С. 27-30.

286. Min, H. Investigation on the Sulfuric Acid Corrosion Mechanism for Concrete in Soaking Environment / H. Min, Z. Song // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 3258123.

287. Кузнецова, Т.В. Состав, свойства и применение сульфоалюминатного цемента / Т.В. Кузнецова // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2018. – Т. 4. – № 1. – С. 22-28.

288. Tian, B. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion? / B. Tian, M.D. Cohen // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – Issue 1. – Pp. 117-123.

289. Deterioration Process of Concrete Exposed to Internal Sulfate Attack / W. Chen, B. Huang, Y. Yuan, M. Deng // Materials. – 2020. – Vol. 13. – Issue 6. – P. 1336.

290. Тараканов, О.В. Структурообразование и твердение цементных бетонов с комплексными ускоряющими и противоморозными добавками на основе вторичного сырья: автореферат дис. ... доктора технических наук: 05.23.05 / Пенз. гос. ун-т архитектуры и стр-ва. – Пенза, 2004. – 46 с.

291. Свищ, И.С. Исследование набора прочности во времени в агрессивной среде тяжелого бетона с использованием сульфатостойкого цемента, крымских заполнителей и добавки на основе эфиров поликарбоксилатов / И.С. Свищ // Строительство и техногенная безопасность. – 2018. – № 1. – С. 63-38.

292. Strength Deterioration of Concrete in Sulfate Environment: An Experimental Study and Theoretical Modeling / Y. Zhou, H. Tian, L. Sui, F. Xing, N. Han // Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 951209.

293. Толыпина, Н.М. Физико-химические основы повышения коррозионной стойкости цементных систем путем оптимизации вещественного состава: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.11 / Толыпина Наталья Максимовна; [Место защиты: Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова]. – Белгород, 2016. – 393 с.

294. Tixier, R. Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I. Formulation / R. Tixier, B. Mobasher // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2003. – Vol. 15. – Issue 4. – Pp. 305-313.

295. Chemical, Mechanical, and Durability Properties of Concrete with Local Mineral Admixtures under Sulfate Environment in Northwest China / Q. Nie, C. Zhou, X. Shu, Q. He, B. Huang // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – Issue 5. – Pp. 3772-3785.

296. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций с учетом сульфатной коррозии бетона / В.П. Селяев, В.А. Неверов, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, О.А. Юдина // *Инженерно-строительный журнал*. – 2014. – № 1. – С. 41-52.

297. Анализ экспериментальных данных по кинетике проникания сульфатсодержащих сред в железобетонные конструкции и влиянию их на механические характеристики компонентов железобетона. Часть 1. Эксперименты по изучению кинетики проникания / И.И. Овчинников, И.Г. Овчинников, Ч. Тао, А.М. Успанов // *Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ»*. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 51TVN116.

298. Анализ экспериментальных данных по кинетике проникания сульфатсодержащих сред в железобетонные конструкции и влиянию их на механические характеристики компонентов железобетона. Часть 2. Влияние на механические характеристики железобетона / И.И. Овчинников, И.Г. Овчинников, Ч. Тао, А.М. Успанов // *Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ»*. – Т. 8. – №.2. – С. 11TVN216.

299. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 463 с.

300. Сопротивление цементных бетонов сульфатной коррозии / В.П. Селяев, В.А. Неверов, Л.М. Ошкина, П.В. Селяев, Е.В. Сорокин, Е.Л. Кечуткина // *Строительные материалы*. – 2013. – № 12. – С. 26-31.

301. Chen, X. Effects of Various Corrosive Ions on Metakaolin Concrete / X. Chen, Z. Sun, J. Pang // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1108.

302. Ming, F. Mechanical and Durability Evaluation of Concrete with Sulfate Solution Corrosion / F. Ming, Y.-S. Deng, D.-Q. Li // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 6523878.

303. Strength Deterioration of Concrete in Sulfate Environment: An Experimental Study and Theoretical Modeling / Y. Zhou, H. Tian, L. Sui, F. Xing, N. Han // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 951209.

304. Shehata, M.H. Long-term durability of blended cement against sulfate attack / M.H. Shehata, G. Adhikari, Sh. Radomski // *ACI Materials Journal*. – 2008. – Vol. 105. – Issue 6. – Pp. 594-602.

305. Курс химии. Ч. 2: Специальная / В.А. Киреев, П.Р. Таубе, К.И. Филиппова, М.Ю. Финогенов, М.И. Хигерович. – 1968. – 248 с.

306. Sodium sulfate attack on Portland cement structures: experimental and analytical approach / L.C.B. Costa, J.M.R. Escoqui, T.M. Oliveira, L.G. da Fonseca, M.C.R. Farage // *REM – International Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 71. – Issue 4. – Pp. 531-542.

307. Javaherdashti, R. Microbiologically Influenced Corrosion: An Engineering Insight / R. Javaherdashti. – Springer International Publishing, Switzerland, 2017. – 216 p.

308. Borenstein, S.W. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook / S.W. Borenstein. – Woodhead Publishing, 1994. – 304 p.

309. Василенко, М.И. Микробиологические особенности процесса повреждения бетонных поверхностей / М.И. Василенко, Е.Н. Гончарова // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 4-4. – С. 886-891.

310. Строганов, В.Ф. Биоповреждение строительных материалов: Учебное пособие / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2018. – 61 с.

311. Светлов, Д.А. Микробиологическая коррозия строительных материалов / Д.А. Светлов, А.Н. Качалов // *Интернет-журнал «Транспортные сооружения»*. – 2019. – Т. 6. – №4. – С. 19SATS419.

312. Микробиологическая коррозия металлов и защита от нее / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина, Р.Я. Дебердеев, О.В.

Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 5. – С. 131-133.

313. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. 1 / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.

314. *Microbial Aspects of Metallurgy* / Ed. J.D.A. Miller. – New York, American Elsevier Publishing Co., Inc., 1970. – 202 p.

315. Перкинс, Ф.Г. Железобетонные сооружения. Ремонт, гидроизоляция и защита / Ф.Г. Перкинс; Пер. с англ. А.В. Швецов. – М.: Стройиздат, 1980. – 256 с.

316. Кузнецов, А.Е. Научные основы экобиотехнологии / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова. – М.: Мир, 2006. – 504 с.

317. Биокоррозия цементных бетонов, особенности ее развития, оценки и прогнозирования / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12-4. – С. 708-716.

318. Чижик, К.И. Модель микробиологической коррозии бетона в системах канализации / К.И. Чижик, Н.В. Белоокая // *Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость*. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 75-83.

319. *H<sub>2</sub>S biotreatment with sulfide-oxidizing heterotrophic bacteria* / N. Hou, Y. Xia, X. Wang, H. Liu, H. Liu, L. Xun // *Biodegradation*. – 2018. – Vol. 29. – Pp. 511-524.

320. *Corrosion Caused by Sulfur Dioxide in Reinforced Concrete* / F.B. Mainier, P.C.F. de Almeida, B. Nani, L.H. Fernandes, M.F. dos Reis // *Open Journal of Civil Engineering*. – 2015. – Vol. 5. – Pp. 379-389.

321. *Growth kinetics of hydrogen sulfide oxidizing bacteria in corroded concrete from sewers* / H.S. Jensen, P.N.L. Lens, J.L. Nielsen, K. Bester, A.H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 189. – Issue 3. – Pp. 685-691.

322. Строганов, В.Ф. Биоповреждение строительных материалов / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // *Строительные материалы*. – 2015. – № 5. – С. 5-9.

323. Старцев, С.А. Проблемы обследования строительных конструкций, имеющих признаки биоповреждения / С.А. Старцев // Инженерно-строительный журнал. – 2010. – №7. – С. 41-46.

324. Биоповреждения в строительстве / Под ред. Ф.М. Иванова, С.Н. Горшина. – М.: Стройиздат, 1984. – 320 с.

325. Микроорганизмы и низшие растения - разрушители материалов и изделий: Сб. статей / АН СССР, Секция хим.-технол. и биол. наук, Науч. совет по биоповреждениям; Отв. ред. М.В. Горленко. – М.: Наука, 1979. – 254 с.

326. Розенталь, Н.К. Коррозия цементных материалов, вызванная воздействием грибков / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний, А.И. Мельникова // Бетон и железобетон. – 2000. – № 6. – С. 23-26.

327. Dakal, T.C. Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes and mechanisms involved / T.C. Dakal, S.S. Cameotra // Environmental Sciences Europe. – 2012. – Vol. 24. – Article no. 36.

328. Metabolic Activity of Micromycetes Affecting Urban Concrete Constructions / G. Yakovleva, E. Sagadeev, V. Stroganov, O. Kozlova, R. Okunev, O. Plinskaya // The Scientific World Journal. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 8360287.

329. Survival of hydrogen sulfide oxidizing bacteria on corroded concrete surfaces of sewer systems / H.S. Jensen, A.H. Nielsen, T. Hvitved-Jacobsen, J. Vollertsen // Water Science & Technology. – 2008. – Vol. 57. – Issue 11. – Pp. 1721-1726.

330. A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion / Ed. G. Kobrin. – NACE International: Houston, TX, USA, 1993. – 233 p.

331. Моисеева, Л.С. Биокоррозия нефтегазопромыслового оборудования и химические методы ее подавления. Ч. I / Л.С. Моисеева, О.В. Кондрова // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – № 4. – С. 417-426.

332. Болеев, А.А. Предотвращение биологического обрастания металлических конструкций оголовка водозаборных сооружений: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Болеев Александр Андреевич;



[Место защиты: Волгогр. гос. архитектурно-строит. ун-т]. – Волгоград, 2013. – 19 с.

333. Орлова, М.И. Биообрастание, морские и континентальные воды: теория, практика, перспективы региональных междисциплинарных исследований / М.И. Орлова, В.А. Родионов // *Фундаментальная и прикладная гидрофизика*. – 2020. – Т. 13. – № 4. – С. 121-136.

334. Перспективы и технико-экономические аспекты разработки новых методов контроля биообрастания на морском транспорте / Ю.Н. Кульчин, А.Ю. Звягинцев, Е.П. Субботин, С.И. Масленников, А.А. Бегун // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. – 2015. – № 6 (184). – С. 96-102.

335. Broomfield, J.P. *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair* / J.P. Broomfield. – CRC Press, 2007. – 296 p.

336. Гильмутдинов, Т.З. Результаты исследований по ускоренной карбонизации бетона и цементного камня во влажных условиях эксплуатации / Т.З. Гильмутдинов, П.А. Федоров, В.М. Латыпов // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2016. – № 1 (35). – С. 155-164.

337. Wang, S. Life Prediction Model of Mineral Admixture Cement Based-Materials under Early Age CO<sub>2</sub>-Erosion / S. Wang, J. Chen, X. Wen // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11. – P. 413.

338. Jiang, J.P. Application of Non-Linear Partial Least-Squares Regression in the Prediction of Carbonization Depth of Concrete / J.P. Jiang // *Advanced Materials Research*. – 2011. – Vols. 341-342. – Pp. 53-57.

339. Cady, P.D. Predicting Service Life of Concrete Bridge Decks Subject to Reinforcement Corrosion / P.D. Cady, R.E. Weyers // Ed. V. Chaker. *Forms and Control for Infrastructure*. – Philadelphia, American Society for Testing and Materials, 1992. – Pp. 328-338.

340. Siamphukdee, K. Sensitivity Analysis of Corrosion Rate Prediction Models Utilized for Reinforced Concrete Affected by Chloride / K. Siamphukdee, F. Collins, R.

Zou // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2013. – Vol. 22. – Pp. 1530-1540.

341. Service Life Prediction of Reinforced Concrete in a Sea-Crossing Railway Bridge in Jiaozhou Bay: A Case Study / Z. Li, Z. Jin, T. Zhao, P. Wang, L. Zhao, C. Xiong, Y. Kang // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9. – Issue 17. – P. 3570.

342. Анисимов, А.В. Деградационные процессы в железобетоне мостовых конструкций. Методы оценки и прогнозирования: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Пенз. гос. архитектур.-строит. акад. – Пенза, 2003. – 22 с.

343. Овчинникова, Т.С. Коррозионные повреждения мостовых сооружений / Т.С. Овчинникова, И.Г. Овчинников // Новые идеи нового века: материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ. – Хабаровск: Тихоокеанский государственный университет, 2014. – Т. 3. – С. 357-362.

344. Гарибов, Р.Б. Моделирование влияния хлоридсодержащих сред на железобетонные мостовые конструкции / Р.Б. Гарибов, И.И. Овчинников // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2014. – № 4 (77). – С. 14-20.

345. Al-Attar, T.S. Effect of Chloride Ions Source on Corrosion of Reinforced Normal and High Performance Concrete / T.S. Al-Attar, M.S. Abdul-Kareem // *AGIR Bulletin (The General Association of Engineers of Romania)*. – 2011. – No. 2. – Pp. 107-112.

346. Buenfeld, N.R. Predicting the Life of Concrete using Neural Networks / N.R. Buenfeld, N.M. Hassanein // *Proceedings of the Institution of Civil Engineers Structures and Buildings*. – 1998. – Vol. 128. – Issue 1. – Pp. 38-48.

347. Кацуба, Ю.Н. Применение искусственных нейронных сетей для прогнозирования технического состояния изделий / Ю.Н. Кацуба, Л.В. Григорьева // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2016. – № 3 (45). – Часть 2. – С. 19-21.

348. Ткалич, С.А. Нейро-нечеткое прогнозирование прочности железобетонных изделий / С.А. Ткалич, О.Ю. Таратынов // Вестник

Воронежского государственного технического университета. – 2017. – Т. 13. – № 3. – С. 20-27.

349. Akpınar, P. Intelligent prediction of concrete carbonation depth using neural networks / P. Akpınar, I.D. Uwanuakwa // *Bulletin of the Transilvania University of Braşov. Series III: Mathematics, Informatics, Physics.* – 2016. – Vol. 9 (58). – No. 2. – Pp. 99-108.

350. Зеленцов, Д.Г. Использование нейронных сетей при решении задач расчета долговечности корродирующих конструкций / Д.Г. Зеленцов, Ю.В. Гаврилюк, Л.В. Новикова // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2013. – № 5/1 (65). – С. 71-74.

351. Application of Novel Machine Learning Techniques for Predicting the Surface Chloride Concentration in Concrete Containing Waste Material / A. Ahmad, F. Farooq, K.A. Ostrowski, K. Śliwa-Wieczorek, S. Czarnecki // *Materials.* – 2021. – Vol. 14. – Issue 9. – P. 2297.

352. Yartsev, V.P. Assessment and Modeling of Bond Strength of Corroded Reinforcement in Concrete Structures / V.P. Yartsev, A.N. Nikolyukin, T.M. Pluzhnikova // *Advanced Materials & Technologies.* – 2018. – No. 3. – Pp. 70-82.

353. A Crack Identification Method for Concrete Structures Using Improved U-Net Convolutional Neural Networks / W. Qiao, H. Zhang, F. Zhu, Q. Wu // *Mathematical Problems in Engineering.* – 2021. – Vol. 2021. – Article ID 6654996.

354. Predicting of crack spacing for concrete by using neural networks / A.A. Elshafey, N. Dawood, H. Marzouk, M. Haddara // *Engineering Failure Analysis.* – 2013. – Vol. 31. – Pp. 344-359.

355. Kuhn, T.S. *The Structure of Scientific Revolutions* / T.S. Kuhn. – 4th ed. – Chicago; London: The University of Chicago Press, 2012. – 269 p.

356. O'Rourke, P. *Theory Formation by Abduction: A Case Study Based on the Chemical Revolution* / P. O'Rourke, S. Morris, D. Schulenburg // J. Shrager, P. Langley (eds.). *Computational Models of Scientific Discovery and Theory Formation.* – San Mateo: Morgan Kaufmann Publishers, 1990. – Pp. 197-224.

357. Dahl, O.J. SIMULA: An ALGOL Based Simulation Language / O.J. Dahl, K. Nygaard // Communications of the ACM. – 1966. – Vol. 9. – Issue 9. – Pp. 671-678.

358. Kim, W. Introduction to Object Oriented Databases / W. Kim. – Boston: The MIT Press, 1990. – 256 p.

359. Касьяненко, Н.С. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона II вида по диффузионной модели / Н.С. Касьяненко // V научная конференция аспирантов и соискателей: материалы конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 115.

360. Смельцов, В.Л. Решение задачи диффузии для процессов коррозии бетона первого вида. Частный случай – малое время процесса / В.Л. Смельцов // V научная конференция аспирантов и соискателей: материалы конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 92-94.

361. Федосов, С.В. Применение методов математической физики для моделирования массо- и энергопереноса в строительной индустрии / С.В. Федосов, А.М. Ибрагимов, А.В. Гушин // Строительные материалы. – 2008. – № 4. – С. 65-68.

362. Pedferri, P. La Durabilità del Calcestruzzo Armato / P. Pedferri, L. Bertolini. – McGrawHill: Milano, Italia, 2000. – 199 p.

363. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 5. – С. 20-21.

364. Полак, А.Ф. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах / А.Ф. Полак, Р.Г. Хабибуллин, В.В. Яковлев, В.М. Латыпов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 44-45.

365. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 38-41.

366. Хрунов, В.А. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона I вида по диффузионной модели / В.А. Хрунов // V научная конференция аспирантов и соискателей: материалы конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 101-103.

367. Parrott, L.J. Damage caused by carbonation of reinforced concrete / L.J. Parrott // *Materials and Structures*. – 1990. – Vol. 23. – Issue 3. – Pp. 230-234.
368. Parrott, L.J. Steel corrosion in concrete: How does it occur? / L.J. Parrott // *Materials Protection*. – 1967. – Vol. 6. – No. 11. – Pp. 19-23.
369. Parrott, L.J. Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimen / L.J. Parrott // *Materials and Structures*. – 1994. – Vol. 27. – No. 4. – Pp. 460-468.
370. Parrott, L.J. Some factors influencing air permeation measurements in cover concrete / L.J. Parrott, C.Z. Hong // *Materials and Structures Journal*. – 1991. – Vol. 24. – Issue 6. – Pp. 403-408.
371. Marcus, P. Corrosion mechanisms in theory and practice: Third edition / P. Marcus. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. – 941 p.
372. Bamforth, P.B. Long term performance of RC elements under UK coastal conditions / P.B. Bamforth, J. Chapman-Andrews // *Proceedings of International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*. – Sheffield Academic Press, 1994. – Pp. 139-156.
373. Polder, R.B. Investigation of concrete exposed to North Seawater submersion for 16 years / R.B. Polder, J.A. Larbi // *Heron (Delft)*. – 1995. – No. 40 (1). – Pp. 31-56.
374. Nilsson, L.O. Chloride ingress data from field exposure in a Swedish environment / L.O. Nilsson, A. Andersen, L. Tang, P. Utgenannt // *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Rilem Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*. – Paris: RILEM Publications SARL, 2000. – Pp. 69-83.
375. Lindvall, A. Chloride ingress data from Danish and Swedish road bridges exposed to splash from de-icing salt / A. Lindvall, A. Andersen, L.O. Nilsson // *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Rilem Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*. – Paris: RILEM Publications SARL, 2000. – Pp. 85-103.
376. Tang, L. Chloride ingress data from five years field exposure in a Swedish marine environment / L. Tang, A. Andersen // *Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Rilem*

Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris: RILEM Publications SARL, 2000. – Pp. 105-119.

377. Andrade, C. Several years study on chloride ion penetration into concrete exposed to Atlantic ocean water / C. Andrade, J.L. Sagrera, M.A. Sanjuan // Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Rilem Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris: RILEM Publications SARL, 2000. – Pp. 121-134.

378. Izquierdo, D. Statistical analysis of the diffusion coefficients measured in the piles of Maracaibo's bridge / D. Izquierdo, C. Andrade, O. de Rincon // Proceedings of 2<sup>nd</sup> International Rilem Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris: RILEM Publications SARL, 2000. – Pp. 135-148.

379. Полак, А.Ф. Физико-химические основы коррозии железобетона: Элементарные процессы коррозии / А.Ф. Полак. – Уфа: УНИ, 1982. – 74 с.

380. Perchanok, M.S. Highway Deicers: Standards, Practice and Research in the Province of Ontario. MAT-91-13 / M.S. Perchanok, D.G. Manning, J.J. Armstrong. – Toronto, Ministry of Transportation, Ontario, 1991. – 53 p.

381. Fay, L. Environmental Impacts of Chemicals for Snow and Ice Control: State of the Knowledge / L. Fay, X. Shi // Water, Air, & Soil Pollution. – 2012. – Vol. 223. – Pp. 2751-2770.

382. Ferguson, K.D. Minimizing the environmental impact of urea de-icer from airport runways / K.D. Ferguson. – Vancouver, The University of British Columbia, 1977. – 115 p.

383. Shi, X. Impact of airport pavement deicing products on aircraft and airfield infrastructure / X. Shi. – ACRP Synthesis 6, Airport Cooperative Research Program, Transportation Research Board, Washington, D.C., USA, 2008. – 58 p.

384. Dehdezi, P.K. De-Icing/Anti-Icing Agents and their effects on Airfield Asphalt Pavements / P.K. Dehdezi, I. Widyatmoko // Journal of the Institute of Asphalt Technology. – 2015. – No. 63. – Pp. 28-32.

385. Effect of Ageing on Self-Healing Properties of Asphalt Concrete Containing Calcium Alginate/Attapulgite Composite Capsules / X. Yu, Q. Liu, P. Wan, J. Song, H. Wang, F. Zhao, Y. Wang, J. Wu // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Issue 4. – P. 1414.

386. Microcapsules for self-healing of asphalt mixture without compromising mechanical performance / T. Al-Mansoori, R. Micaelo, I. Artamendi, J. Norambuena-Contreras, A. Garcia // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 155. – Pp. 1091-1100.

387. Garcia, A. Internal asphalt mixture rejuvenation using capsules / A. Garcia, J. Jelfs, C.J. Austin // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 101. – Part 1. – Pp. 309-316.

388. Optimization of the Calcium Alginate Capsules for Self-Healing Asphalt / S. Xu, A. Tabaković, X. Liu, D. Palin, E. Schlangen // *Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 9. – Issue 3. – P. 468.

389. Электропроводящая композиция бетона / И.Ю. Денисюк, М.В. Успенская, М.И. Фокина, К.Ю. Логушкова // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 158-162.

390. Подъяпольская, Е.Ю. Применение электропроводящего бетона в конструктивных элементах городских дорог и улиц для борьбы с зимней наледью / Е.Ю. Подъяпольская, С.М. Дмитриев, В.А. Долженков // *Дороги и мосты*. – 2019. – № 1 (41). – С. 262-270.

391. Development of Carbon Fiber-modified Electrically Conductive Concrete for Implementation in Des Moines International Airport / A. Sassani, H. Ceylanb, S. Kim, A. Arabzadeh, P.C. Taylor, K. Gopalakrishnan // *Case Studies in Construction Materials* – 2018. – Vol. 8. – Pp. 277-291.

392. Configuration of Electrodes for Electrically Conductive Concrete Heated Pavement Systems / H. Abdulla, H. Ceylan, S. Kim, M. Mina, K. Gopalakrishnan, A. Sassani, P.C. Taylor, K.S. Certin // *Airfield and Highway Pavements 2017: Pavement Innovation and Sustainability: proceedings of International Conference on Highway Pavements and Airfield Technology*. – Philadelphia, Pennsylvania, Transportation & Development Institute of ASCE, 2017. – 9 p.

393. Multi-objective optimization of the design and operation for snow-melting pavement with electric heating pipes / K. Liu, S. Huang, H. Xie, F. Wang // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 122. – Pp. 359-367.

394. New Technology and Experimental Study on Snow-Melting Heated Pavement System in Tunnel Portal / J. Lai, J. Qiu, J. Chen, H. Fan, K. Wang // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 706536. – 11 p.

395. Козин, В.М. Резонансный метод разрушения ледяного покрова: автореф. дис. д-ра техн. наук: 01.02.04 / В.М. Козин. – Владивосток: ИМиМ ДВО РАН, 1993. – 44 с.

396. Электроимпульсная очистка карнизов / В.А. Захаренко, В.В. Захаренко, М.Ю. Николаев, А.Г. Шкаев // *Омский научный вестник*. – 2019. – № 5 (167). – С. 77-81.

397. Патент РФ 2408760. Способ удаления льда и наледи с различных поверхностей / А.П. Рыбкин; патентообладатель А.П. Рыбкин; заявл.: 23.12.2008; опубл.: 10.01.2011. Бюл. № 1. 10 с.

398. Microwave Deicing Efficiency: Study on the Difference between Microwave Frequencies and Road Structure Materials / L. Ding, X. Wang, W. Zhang, S. Wang, J. Zhao, Y. Li // *Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 8. – Issue 12. – P. 2360.

399. Kawamata, K. Application of Cathodic Protection for Prestressed-Concrete Structure / K. Kawamata // *Zairyo-to-Kankyo*. – 2000. – Vol. 49. – Issue 9. – Pp. 533-536.

400. Cathodic protection and cathodic prevention in concrete: principles and applications / L. Bertolini, F. Bolzoni, P. Pedferri, L. Lazzari, T. Pastore // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1998. – Vol. 28. – Pp. 1321-1331.

401. Byrne, A. State-of-the-art review of cathodic protection for reinforced concrete structures / A. Byrne, N. Holmes, B. Norton // *Magazine of Concrete Research*. – 2016. – Vol. 68. – Issue 13. – Pp. 664-677.



402. Arpaia, M. Hydrogen embrittlement of high strength steel wires under cathodic polarization / M. Arpaia, P.G. Orsini, P. Pernice // *Materials Chemistry and Physics*. – 1987. – Vol. 16. – Issue 5-6. – Pp. 501-509.

403. Бэкман, В. Катодная защита от коррозии: справ. изд. / В. Бэкман, В. Швенк. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 496 с.

404. Ашарин, С.Н. Разработка критериев и методов защиты от коррозии морских газопроводов: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 25.00.19 / С.Н. Ашарин; [Место защиты: Науч.-исслед. ин-т природ. газов и газовых технологий]. – Москва, 2018. – 25 с.

405. A fresh look at depolarisation criteria for cathodic protection of steel reinforcement in concrete / N. Rathod, P. Slater, G. Sergi, G. Seveviratne, D. Simpson // *MATEC Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 289. – P. 03011.

406. Фатхуллин, А.А. Новые перспективные материалы для анодов катодной защиты от коррозии / А.А. Фатхуллин, И.Г. Гараев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – № 8. – С. 296-299.

407. Byrne, A. Cathodic Protection for Reinforced Concrete Structures: present practice and moves toward using renewable energy / A. Byrne, N. Holmes, B. Norton // *Corrosion Science*. – 2015. – 56 p.

408. Патент РФ 2416678. Дискретный анод для катодной защиты железобетона / М. Теттаманти, К. Мояна, Д. Педринелли; патентообладатель Индустри Де Нора С.П.А.; заявл.: 19.09.2006; опубл.: 20.04.2011. Бюл. № 12. 12 с.

409. Galvanic Anodes for Reinforced Concrete Structures: A Review / O. Troconis de Rincón, A. Torres-Acosta, A. Sagüés, M. Martinez-Madrid // *Corrosion*. – 2018. – Vol. 74. – Issue 6. – Pp. 715-723.

410. Патент РФ 2249496. Комбинированный электрод для электрохимической восстановительной обработки поврежденного коррозией железобетона и способ управления таким электродом / У. Шнекк, Т. Винклер, Х. Грюнциг; патентообладатель Ситек ГМБХ; заявл. 14.09.2000; опубл. 10.04.2005. Бюл. № 10. 15 с.

411. Патент РФ 2019654. Способ восстановления эксплуатационных качеств железобетона / О. Веннесланд, О.А. Опсаль, Д.Б. Миллер; заявл. 15.05.1990; опубл. 15.09.1994. Бюл. № 10. 8 с.

412. Slater, J.E. Electrochemical Removal of Chlorides From Concrete Bridge Decks / J.E. Slater, D.R. Lankard, P.J. Moreland // Transportation Research Record. – 1976. – Vol. 604. – Pp. 6-15.

413. Elsener, B. The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete / B. Elsener, M. Molina, H. Böhni // Corrosion Science. – 1993. – Vol. 35. – Issues 5-8. – Pp. 1563-1565, 1567-1570.

414. The effect of electrochemical chloride extraction on pre-stressed concrete / M. Siegwart, J.F. Lyness, B.J. McFarland, G. Doyle // Construction and building materials. – 2005. – Vol. 19. – Issue 8. – Pp. 585-594.

415. Siegwart M. Influence of Electrochemical Chloride Extraction on the Performance of Prestressed Concrete under Dynamic Loading Conditions / M. Siegwart // Journal of materials in civil engineering. – 2006. – Vol. 18. – Issue 6.

416. Lima, T.T. Efficiency of Different Electrolytes on Electrochemical Chloride Extraction to Recover Concrete Structures under Chloride-Induced Corrosion / T.T. Lima, K.Y. Ann // Advances in Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 2020. – Article ID 6715283. – 11 p.

417. Electrochemical Chloride Extraction From Corrosion-Resistant Steel Bar-Reinforced Concrete / D. Fengyin, J. Zuquan, Z. Tiejun, D. Xueyan // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Vol. 13. – Pp. 7076-7094.

418. Быстрова, О.Н. Влияние хлорид-ионов и сероводорода на катодное поведение стали в нейтральных растворах / О.Н. Быстрова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 9. – С. 243-245.

419. Electrochemical Chloride Extraction from Concrete Bridge Components, Technical Brief #2. – Toronto, Canadian Strategic Highway Research Program (C-SHRP), 1995. – 8 p.

420. Comparison of Electrochemical Chloride Extraction Models for Reinforced Concrete Structures Based on Multiple Potential Theories / W. Xiao-hui, W. Yan-feng,

C. Jiejing, C. Xin, X. Jin // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 2022. – Article ID 9991434. – 19 p.

421. Liu, Y. Electrochemical Chloride Extraction and Electrochemical Injection of Corrosion Inhibitor in Concrete: State of the Knowledge / Y. Liu, X. Shi // *Corrosion Reviews*. – 2009. – Vol. 27. – No. 1-2. – Pp. 53-82.

422. СП 349.1325800.2017. Конструкции бетонные и железобетонные. Правила ремонта и усиления.

423. Особенности применения российских и европейских стандартов в области ремонта и защиты бетонных конструкций от коррозии / А.Е. Ходаков, М.В. Точёный, С.В. Беляева, О.Г. Никонова, Л. Пакрастиньш // *Строительство уникальных зданий и сооружений*. – 2015. – № 3 (30). – С. 129-142.

424. Electrochemical Realkalisation of Carbonated Concrete: an Alternative Approach to Prevention of Reinforcing Steel Corrosion / F. González, G. Fajardo, G. Arliguie, C.A. Juárez, G. Escadeillas // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – Vol. 6. – Pp. 6332-6349.

425. Electrochemical Realkalisation of Reinforced Concrete Using a Conductive Mortar Anode / F.J.B. Lopez, C.P.B. Durstewitz, G.F. San Miguel, R.E.N. Jaquez, F.A. Calderon, J.L. Almaral-Sánchez, J.H.C. Gonzalez // *ECS Transactions*. – 2010. – Vol. 29. – No. 1. – P. 125.

426. Факторы, влияющие на капиллярное водонасыщение бетонных образцов / И.И. Романенко, Э.М. Пинт, И.Н. Петровнина, К.А. Еличев, М.И. Романенко // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 10-2. – С. 343-348.

427. Zhang, S.P. Evaluation of Relationship between Water Absorption and Durability of Concrete Materials / S.P. Zhang, L. Zong // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 650373. – 8 p.

428. Mors, R. Effect on Concrete Surface Water Absorption upon Addition of Lactate Derived Agent / R. Mors, H. Jonkers // *Coatings*. – 2017. – Vol. 7. – Issue 4. – P. 51.

429. Толстошеева, С.И. Разработка протекторных грунтовок с пониженным содержанием цинкового порошка: автореферат дис. ... кандидата технических

наук: 05.17.03 / Толстошеева Светлана Ивановна; [Место защиты: Казан. нац. исслед. технол. ун-т]. – Казань, 2016. – 16 с.

430. Степин, С.Н. Протекторные цинконаполненные грунтовки. Влияние компонентов на противокоррозионную эффективность. Часть 1 / С.Н. Степин, С.И. Толстошеева, А.П. Светлаков // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С. 122-128.

431. Степин, С.Н. Протекторные цинконаполненные грунтовки. Влияние компонентов на противокоррозионную эффективность. Часть 1 / С.Н. Степин, С.И. Толстошеева, А.П. Светлаков // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 15. – С. 89-98.

432. Патент РФ 2613985. Грунт-эмаль для защитного противокоррозионного эпоксидного покрытия с толщиной защитного слоя до 500 мкм, способ формирования защитного противокоррозионного эпоксидного покрытия и изделие с защитным противокоррозионным эпоксидным покрытием / С.О. Полякова, М.В. Поляков; патентообладатель: С.О. Полякова; заявл. 30.10.2015; опубл. 22.03.2017. Бюл. № 9. 25 с.

433. Promoting Barrier Performance and Cathodic Protection of Zinc-Rich Epoxy Primer via Single-Layer Graphene / J. Liu, T. Liu, Z. Guo, N. Guo, Y. Lei, X. Chang, Y. Yin // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – Issue 6. – P. 591.

434. Jagtap, R.N. Effect of zinc oxide in combating corrosion in zinc-rich primer / R.N. Jagtap, P.P. Patil, S.Z. Hassan // *Progress in organic coatings*. – 2008. – Vol. 63. – Issue 4. – Pp. 389-394.

435. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. – М.: «Химия», 1977. – 352 с.

436. Study on Polymer Modified Cement-Based Coating with Healing Effect on Rusty Carbon Steel / K. Wang, Z. Liu, Z. Wang, W. Yang // *International Journal of Corrosion*. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 628191. – 7 p.

437. Effect of polymer modified cementitious coatings on chloride-induced corrosion of steel in concrete / A. Brenna, S. Beretta, M. Berra, M.V. Diamanti, M.

Ormellese, T. Pastore, M.P. Pedefferri, F. Bolzoni // *Structural Concrete*. – 2020. – Vol. 21. – Issue 5. – pp. 1810-1822.

438. Патент РФ 2064908. Сухая смесь для защиты от коррозии стальной арматуры / В.Ф. Степанова, Л.И. Елшина, В.А. Войтович, Р.Я. Муший; патентообладатель: Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона; заявл. 09.12.1993; опубл. 10.02.1996. 5 с.

439. Cementitious coatings for improved corrosion resistance of steel reinforcement / X. Pei, M. Noël, M. Green, A. Fam, G. Shier // *Surface and coatings technology*. – 2017. – Vol. 315. – Pp. 188-195.

440. Патент РФ 2478734. Мигрирующий ингибитор коррозии стальной арматуры в бетоне / Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Ю.И. Кузнецов, Н.К. Розенталь, Е.В. Старовойтова, В.Ф. Степанова; патентообладатель: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН); заявл. 31.01.2012; опубл. 10.04.2013. Бюл. № 10. 6 с.

441. Физико-химические принципы создания мигрирующих ингибиторов коррозии стальной арматуры в бетоне / Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Д.С. Булгаков, Е.В. Старовойтова // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2013. – Т. 18. – № 5. – С. 2269-2274.

442. Corrosion inhibitors in reinforced concrete structures Part 3 – migration of inhibitors into concrete / M. Ormellese, F. Bolzoni, S. Goidanich, M.P. Pedefferri, A. Brenna // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2011. – Vol. 46. – Issue 4. – Pp. 334-339.

443. Leonovich, S.N. Migrating Corrosion Inhibitor (MCI) for Concrete Rebar and Its Inhibitory Efficiency / S.N. Leonovich, L.S. Karpushenkava, S.A. Karpushenkov // N.I. Vatin, A.G. Tamrazyan, A.N. Plotnikov, S.N. Leonovich, L. Pakrastins, A. Rakhmonzoda (eds). *Advances in Construction and Development*.

Lecture Notes in Civil Engineering. – Vol. 197. – Springer, Singapore, 2022. – Pp. 195-206.

444. Сравнение защитных свойств мигрирующих ингибиторов коррозии / Н.Н. Андреев, И.А. Гедвилло, А.С. Жмакина, Т.Л. Зимина, В.Ф. Степанова, Л.П. Харитоновна // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – № 1 (71). – С. 14-16.

445. Migrating Corrosion Inhibitor Blend for Reinforced Concrete: Part 1—Prevention of Corrosion / B. Elsener, M. Büchler, F. Stalder, H. Böhni // Corrosion. – 1999. – Vol. 55. – Issue 12. – Pp. 1155-1163.

446. ASTM A775/A775M-19. Standard Specification for Epoxy-Coated Steel Reinforcing Bars.

447. BS ISO 14654:1999. Epoxy-Coated Steel for the Reinforcement of Concrete.

448. Sagüés, A. Corrosion Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel in Marine Substructure Service / A. Sagüés, H.M. Perez-Duran, R.G. Powers // Corrosion. – 1991. – Vol. 47. – Issue 11. – Pp. 884-893.

449. Nürnberger, U. Stainless Steel in Concrete: State of the Art Report / U. Nürnberger // European Federation of Corrosion Reports. – No. 18. – London, The Institute of Materials, 1996. – 30 p.

450. Исследование коррозионной стойкости конструкционных сталей в пластовой воде / С.Н. Виноградов, В.И. Волчихин, Е.В. Ширина, А.С. Мещеряков // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2008. – № 4 (8). – С. 139-144.

451. Горевая, М.А. Оценка относительной коррозионной стойкости ряда нержавеющей сталей в различных технологических средах: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 05.17.03 / Горевая Мария Александровна; [Место защиты: Тамб. гос. техн. ун-т]. – Тамбов, 2016. – 16 с.

452. Зрунек, М. Противокоррозионная защита металлических конструкций / М. Зрунек; Перевод с чеш. Л.М. Левина. – М.: Машиностроение, 1984. – 135 с.

453. Corrosion of Carbon Steels, Stainless Steels, and Titanium in Aqueous Lithium Bromide Solution / J.L. Guiñon, J. Garcia-Anton, V. Pérez-Herranz, G. Lacoste // *Corrosion*. – 1994. – Vol. 50. – Issue 3. – Pp. 240-246.

454. Corradi, M. Repair and Reinforcement of Historic Timber Structures with Stainless Steel—A Review / M. Corradi, A.I. Osofero, A. Borri // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – Issue 1. – P. 106.

455. McGurn, J.F. Stainless steel reinforcing bars in concrete / J.F. McGurn // *Proceedings of the International Conference of Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures*. – FHWA, Orlando, FL, USA, 1998. – 15 p.

456. Koteš, P. Diagnostics of Corrosion on a Real Bridge Structure / P. Koteš, M. Brodňan, F. Bahleda // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 2125604. – 10 p.

457. Yeomans, S.R. Galvanized Reinforcement in Bridge and Coastal Construction / S.R. Yeomans // *The Evolving Metropolis: proceedings of the 20<sup>th</sup> IABSE Congress*. – New York, 2019. – Pp. 1591-1597.

458. Hernandez-Alvarado, L.A. Evaluation of Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Conventional Conversion Coatings and a Chromate-Free Organic Inhibitor / L.A. Hernandez-Alvarado, L.S. Hernandez, S.L. Rodriguez-Reyna // *International Journal of Corrosion*. – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 368130. – 8 p.

459. Bond strength of galvanized steel: experimental and numerical study based on pull-out tests / F.G.L. Molina, M.A. F. Ruiz, E.H. Montes, M.C.A. Alonso // *Proceedings of 3<sup>rd</sup> International Conference on Mechanical Models in Structural Engineering*. – University of Seville, Spain, 2015. – Pp. 143-158.

460. Ramezani, M. Pull-out behavior of galvanized steel strip in foam concrete / M. Ramezani, J. Vilches, T. Neitzert // *International Journal of Advanced Structural Engineering*. – 2013. – Vol. 5. – Article No. 24.

461. Improvement the Corrosion Resistance for the Galvanized Steel by Adding Sn / Z. Hamid, S. Rehim, A. Shama, M. Ebrahim // *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. – 2016. – Vol. 6. – No. 2. – Pp. 58-71.

462. Research Progress of Nitrite Corrosion Inhibitor in Concrete / Y. Song, J. Liu, H. Wang, H. Shu // *International Journal of Corrosion*. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 3060869. – 9 p.

463. El-Jazairi, B. The Use of Calcium Nitrite as a Corrosion Inhibiting Admixture to Steel Reinforcement in Concrete / B. El-Jazairi, N.S. Berke // C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B.E. Bamforth (eds.). *Corrosion of Reinforcement in Concrete*. – London, Applied Science, 1990. – Pp. 571-585.

464. Мешкова, К.О. Исследование влияния нитрата кальция на свойства тампонажного цемента // К.О. Мешкова // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина*. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – С. 512-514.

465. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел: справочное издание / А.М. Сухотин, А.Ф. Богачев, В.Г. Пальмский, А.М. Бощевский, В.И. Никитин, В.В. Беренблит; под ред. А.М. Сухотина, В.М. Беренблит. – Л.: Химия, 1988. – 360 с.

466. The Passivation of Reinforcing Steel Exposed to Synthetic Pore Solution and the Effect of Calcium Nitrite Inhibitor / M. Tullmin, L. Mammoliti, R. Sohdi, C.M. Hansson, B.B. Hope // *Cement Concrete and Aggregates*. – 1995. – Vol. 17. – Issue 2. – Pp. 134-144.

467. Shi, J.-J. Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions / J.-J. Shi, W. Sun // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2012. – Vol. 19. – Pp. 38-47.

468. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete / K.Y. Ann, H.S. Jung, H.S. Kim, S.S. Kim // *Cement and Concrete Research*. – 2006. – Vol. 36. – Issue 3. – Pp. 530-535.

469. Experiences on corrosion inhibitors for reinforced concrete / F. Bolzoni, A. Brenna, G. Fumagalli, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M.P. Pedferri //



International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2014. – Vol. 3. – No. 4. – Pp. 254-278.

470. Numerical and Empirical Models for Service Life Assessment of RC Structures in Marine Environment / X. Chen, Y. Ming, F. Fu, P. Chen // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2022. – Vol. 16. – Article No. 11.

471. Real-World Considerations for Predicting Service Life of Steel-Reinforced Concrete Exposed to Chlorides / D.P. Bentz, W.S. Guthrie, S.Z. Jones, N. Martys // Concrete International. – 2014. – Vol. 36. – Issue 9. – Pp. 55-64.

472. Athibaranan, S. Investigation on service life prediction models of reinforced concrete structures exposed to chloride laden environment / S. Athibaranan, J. Karthikeyan, S. Rawat // Journal of Building Pathology and Rehabilitation. – 2022. – Vol. 7. – Article No. 16.

473. Al-Galawi, N.M. Effect Of Age And Concrete Cover Thickness On Steel Reinforcement Corrosion At Splash Zone In Reinforced Concrete Hydraulic Structures / N.M. Al-Galawi, A.A.H. Al-Tameemi, S.H. Al-Jarrah // International journal of scientific & technology research. – 2016. – Vol. 5. – Issue 9. – Pp. 129-133.

474. Kerkhoff, B. Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments / B. Kerkhoff. – Skokie, Illinois, Portland Cement Association, 2007. – 36 p.

475. Орлов, Ю.И. Регулирование деформативных свойств цементного камня с использованием модифицирующих добавок: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Санкт-Петербургский гос. технологич. ин-т. – Санкт-Петербург, 1998. – 18 с.

476. Effect of Chloride Ions on the Corrosion of Galvanized Steel Embedded in Concrete Prepared with Cements of Different Composition / J. Román, R. Vera, M. Bagnara, A.M. Carvajal, W. Aperador // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – Vol. 9. – Pp. 580-592.

477. Influence of content tricalcium aluminate in the cement on corrosion steel reinforcement in concrete / F. Bikić, M. Cacan, M. Rizvanović, P. Petrovski // Proceedings of 13<sup>th</sup> International Research/Expert Conference «Trends in the Development of

Machinery and Associated Technology» TMT 2009. – Hammamet, Tunisia, 2009. – Pp. 145-148.

478. Midgley, H.G. The penetration of chlorides into hardened cement pastes / H.G. Midgley, J.M. Illston / Cement and concrete research. – 1984. – Vol. 14. – Issue 14. – Pp. 546-558.

479. Effect of curing on durability / N. Gowripalan, J.G. Cabrera, A.R. Cusens, P.J. Wainwright // Concrete International. – 1990. – Vol. 12. – Issue 2. – Pp. 47-54.

480. Kinetics of Changes in the Physical and Mechanical Properties of High-Strength Cement Concretes of Different Types in the Long-Term Hardening Process Under Normal Temperature and Humidity Conditions / T.A. Nizina, A.S. Balykov, D.I. Korovkin, V.V. Volodin // Klyuev, S.V. (eds) Digital Technologies in Construction Engineering. Lecture Notes in Civil Engineering, vol 173. – Springer, Cham, 2022. – Pp. 371-379.

481. Калашников, В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего. Часть 1. Изменение составов и прочности бетонов / В.И. Калашников // Строительные материалы. – 2016. – № 1-2. – С. 96-103.

482. Бетоны нового поколения на основе сухих тонкозернисто-порошковых смесей / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, Ю.С. Кузнецов, В.М. Володин, Е.А. Белякова // Инженерно-строительный журнал. – 2012. – № 8. – С. 47-53.

483. Лхасаранов, С.А. Модифицированный бетон на композиционных вяжущих с применением нанокремнезема: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Лхасаранов Солбон Александрович; [Место защиты: Вост.-Сиб. гос. ун-т технологий и упр.]. – Улан-Удэ, 2013. – 23 с.

484. Шведова, М.А. Нано- и микромодифицирование цементного камня комплексными добавками на основе  $\text{SiO}_2$  / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, А.Ю. Ракитянская // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – № 6 (89). – С. 105-114.

485. Никоненко, Н.И. Повышение прочности материалов на основе портландцемента введением высокодисперсных минеральных добавок: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.11, 05.23.05 / Никоненко Нина

Игоревна; [Место защиты: Нац. исслед. Том. политехн. ун-т]. – Новосибирск, 2014. – 122 с.

486. Интенсификация твердения пластифицированного бетона с добавкой доменного гранулированного шлака / О.В. Кононова, Ю.А. Минаков, С.Н. Анисимов, А.Ю. Лешканов, А.О. Смирнов, Н.В. Губин // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 9-2. – С. 228-232.

487. Гергичны, З. Применение золы-уноса в составе цемента и бетона / З. Гергичны // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. – М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. – С. 76-80.

488. The Effect of Blast Furnace Slag/Fly Ash Ratio on Setting, Strength, and Shrinkage of Alkali-Activated Pastes and Concretes / A.M. Humad, A. Kothari, J.L. Provis, A. Cwirzen // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6. – Article No. 9. – 10 p.

489. Dunuweera, S.P. Cement Types, Composition, Uses and Advantages of Nanocement, Environmental Impact on Cement Production, and Possible Solutions / S.P. Dunuweera, R.M.G. Rajapakse // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 4158682. – 11 p.

490. Eren, Ö. Strength development of concretes with ordinary Portland cement, slag or fly ash cured at different temperatures / Ö. Eren // *Materials and Structures*. – 2002. – Vol. 35. – Pp. 536-540.

491. Композиционный заполнитель для легких бетонов с использованием хризотилцементных и золошлаковых отходов / Н.П. Лукутцова, А.А. Пыкин, Г.Н. Соболева, Н.В. Золотухина, А.А. Обыденная // *Строительные материалы*. – 2021. – № 8. – С. 53-59.

492. Кинетика ранних стадий твердения цементных систем с индивидуальными и комплексными добавками разной химической природы / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, В.В. Володин, М.О. Карабанов // *Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли*

российской федерации в 2020 году: сборник научных трудов РААСН: в 2 томах. – М.: Издательство АСВ, 2021. – С. 186-192.

493. Оценка кинетики твердения цементного камня, модифицированного добавками терморезистивной глины и карбонатных пород / Т.А. Низина, В.В. Володин, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин // Региональная архитектура и строительство. – 2021. – № 1 (46). – С. 86-94.

494. Влияние минеральных добавок на основе обожженной глины и карбонатных пород на физико-механические свойства цементного камня / А.С. Балыков, Т.А. Низина, В.В. Володин, Д.И. Коровкин // Долговечность, прочность и механика разрушения строительных материалов и конструкций: материалы XI академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции, посвященной памяти первого председателя научного совета РААСН «Механика разрушения бетона, железобетона и других строительных материалов», почетного члена РААСН, доктора технических наук, профессора Зайцева Юрия Владимировича. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 2020. – С. 27-32.

495. Зимакова, Г.А. Высокоэффективные бетоны с применением комплексных добавок и местных сырьевых ресурсов / Г.А. Зимакова, В.А. Солонина, М.П. Зелиг // Архитектура, строительство, транспорт. – 2021. – № 1. – С. 38-46.

496. Nguyen, D.V.Q. Effect of quartz powder and mineral admixtures on the properties of high-performance concrete / D.V.Q. Nguyen, Y.M. Bazhenov, O.V. Aleksandrova // Vestnik MGSU [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. – 2019. – Vol. 14. – Issue 1. – Pp. 102-117.

497. Нгуен, Т.В. Высокопрочные бетоны с органоминеральным модификатором, содержащим расширяющий компонент: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Т.В. Нгуен; [Место защиты: Моск. гос. строит. ун-т]. – Москва, 2012. – 24 с.

498. Иноземцев, А.С. Динамика развития высокопрочных лёгких бетонов. Анализ мировых достижений / А.С. Иноземцев, Е.В. Королев // Международный

научно-исследовательский журнал = Research journal of international studies. – 2013. – №12-1 (19). – С. 87-94.

499. Окольников, Г.Э. Перспективы развития железобетонных конструкций из высокопрочных бетонов / Г.Э. Окольников, Р.А. Хамракулов, Ю.В. Суслов // Системные технологии. – 2016. – № 18. – С. 7-16.

500. Dinakar, P. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete / P. Dinakar, P.K. Sahoo, G. Sriram // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2013. – Vol. 7. – Pp. 215-223.

501. Swamy, R.N. Properties of High-Strength Concrete / R.N. Swamy // ASTM International. – 1986. – Vol. 8. – Issue 1. – 9 p.

502. Dinesh, A. Study on Strength properties of High performance concrete / A. Dinesh, M. Jothilakshmi, C. Balaji // International Journal of Applied Engineering Research. – 2015. – Vol. 10. – No. 85. – Pp. 31-34.

503. Fracture behaviour of high-strength concrete at a wide range of loading rates / X.X. Zhang, G. Ruiz, R.C. Yu, M. Tarifa // International Journal of Impact Engineering. – 2009. – Vol. 36. – Issues 10-11. – Pp.1204-1209.

504. Self-compacting fine-grained concretes based on highly filled cement binders / A.S. Balykov, T.A. Nizina, V.V. Volodin, D.I. Korovkin // Smart composite in construction. – 2021. – Vol. 2. – No. 2. – Pp. 32-37.

505. Бетоны переходного и нового поколений. состояние и перспективы / В.И. Калашников, О.В. Тараканов, В.М. Володин, И.В. Ерофеева, Д.А. Абрамов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2-1. – 10 с.

506. Влияние суперпластифицирующих добавок на прочность бетона / С.В. Дружинкин, Д.А. Немыкина, Е.А. Краснова // Инженерный вестник Дона. – 2018. – № 2 (49). – С. 212.

507. Каприелов, С.С. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Дондуков // Строительные материалы. – 2017. – № 11. – С. 4-10.

508. Effect of Relative Levels of Mineral Admixtures on Strength of Concrete with Ternary Cement Blend / K. Mala, A.K. Mullick, K.K. Jain, P.K. Singh //

International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2013. – Vol. 7. – Pp. 239-249.

509. Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete: The importance of PCE compatibility with silica fume / J. Plank, C. Schroebl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber // Journal of advanced concrete technology. – 2009. – Vol. 7. – No. 1. – Pp. 5-12.

510. Влияние комплексных модификаторов на основе поликарбоксилатного суперпластификатора и минеральных добавок различного состава на технологические и физико-механические свойства цементных систем / Т.А. Низина, А.С. Балыков, Д.И. Коровкин, С.В. Володин, В.В. Володин // Региональная архитектура и строительство. – 2022. – № 1 (50). – С. 28-36.

511. Иноземцев, А.С. Средняя плотность и пористость высокопрочных легких бетонов / А.С. Иноземцев // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – №7. – С. 31-37.

512. Wolf, M. Ultra high performance concrete – more than just enormous strength / M. Wolf, S. Henze, K. Hinrichsmeyer // Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. строительство и архитектура. – 2015. – № 3. – С. 93-102.

513. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures / T.A. Nizina, A.S. Balykov, D.I. Korovkin, V.V. Volodin // International journal of nanotechnology. – 2019. – Vol. 16. – No. 6-10. – Pp. 496-509.

514. Estimation of rheo-technological effectiveness of polycarboxylate superplasticizer in filled cement systems in the development of self-compacting concrete for high-density reinforced building constructions / T.A. Nizina, A.S. Balykov, D.I. Korovkin, V.V. Volodin // Glagolev, S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). ICAM 2019. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. – Springer, Cham, 2019. – Pp. 372-375.

515. Assessment of Rheological and Piezoresistive Properties of Graphene based Cement Composites / S.K.U. Rehman, Z. Ibrahim, M. Jameel, S.A. Memon, M.F.

Javed, M. Aslam, K. Mehmood, S. Nazar // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2018. – Vol. 12. – Article No. 64.

516. Рыженко, А.В. Исследования механических и электрических свойств бетонов на основе минеральных сырьевых добавок Амурской области: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 01.04.07 / Амур. гос. ун-т. – Благовещенск, 2006. – 21 с.

517. Mechanical and electrical properties of concrete modified by carbon nanoparticles / L.A. Urkhanova, S.L. Buyantuev, A.A. Urkhanova, S.A. Lkhasaranov, G.R. Ardashova, R.S. Fediuk, A.P. Svintsov, I.A. Ivanov // Magazine of Civil Engineering. – 2019. – No. 92(8). – Pp. 163-172.

518. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. – М.: НИИЖБ, 1968. – 420 с.

519. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона и железобетона / Гос. ком. по делам строительства «Госстрой СССР». Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона «НИИЖБ»; Под ред. В.М. Москвина и В.М. Медведева. – М.: Стройиздат, 1965. – 176 с.

520. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Труды НИИЖБ. – 1958. – Вып. 2. – С. 112-118.

521. Латыпов, В.М. Долговечность бетона и железобетона в природных эксплуатационных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / В.М. Латыпов. – С. Петербург: СПбГАСУ, 1998. – 32 с.

522. Иванов, Ф.М. Исследование некоторых свойств растворов и бетонов с повышенными добавками хлористых солей / Ф.М. Иванов // Строительная промышленность. – 1954. – № 9. – С. 15-17.

523. Химическое сопротивление цементных композитов действию водных растворов, содержащих ионы хлора / В.П. Селяев, Л.И. Куприяшкина, А.А. Седова, П.В. Селяев, А.В. Колотушкин // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 1 (30). – С. 17-24.

524. Angst, U.M. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures / U.M. Angst, B. Elsener // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3. – No. 8. – e1700751.

525. Veleva, L. Atmospheric Corrosion / L. Veleva, R.D. Kane // *ASM Metals Handbook*. Vol. 13A – Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. – ASM International, 2003. – Pp. 196-209.

526. Nygaard, P.V. A method for measuring the chloride threshold level required to initiate reinforcement corrosion in concrete / P.V. Nygaard, M.R. Geiker // *Materials and Structures*. – 2005. – Vol. 38. – No. 4. – Pp. 489-494.

527. Zhang, R. The corrosion pattern of reinforcement and its influence on serviceability of reinforced concrete members in chloride environment / R. Zhang, A. Castel, R. Francois // *Cement and Concrete Research*. – 2009. – Vol. 39. – No. 11. – Pp. 1077-1086.

528. Mussato, B.T. Relative Effects of Sodium Chloride and Magnesium Chloride on Reinforced Concrete: The State of Art / B.T. Mussato, O.K. Gepraegs, G. Farnden // *Transport Research Record Journal of the Transportation Research Board*. – 2004. – Vol. 1866. – No. 1. – Pp. 59-66.

529. Ингибиторы коррозии (обзор) / Л.С. Козлова, С.В. Сибилева, Д.В. Чесноков, А.Е. Кутырев // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 2. – С. 67-75.

530. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; Под ред. И.В. Семеновой. – М. ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

531. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.

532. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: справочник рабочего / Л.С. Саакян, А.П. Ефремов, И.А. Соболева, А.Ф. Светличкин. – М.: Недра, 1985. – 206 с.



533. Smallman, R.E. Chapter 16 – Oxidation, corrosion and surface engineering / R.E. Smallman, A.H.W. Ngan // Modern physical metallurgy. – Butterworth-Heinemann, 2014. – Pp. 617-657.

534. Математические модели для описания коррозии бетонов I и II видов / В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина, В.С. Коновалова // Информационная среда вуза. – 2015. – № 1 (22). – С. 728-735.

535. Особенности математического моделирования массопереноса при коррозии бетона второго вида. Решение для малых чисел Фурье / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина, М.Е. Шестеркин // Строительные материалы. – 2012. – № 3. – С. 11-13.

536. Левандовский, А.Н. Моделирование разрушения пористого материала / А.Н. Левандовский, Б.Е. Мельников, А.А. Шамкин // Инженерно-строительный журнал. – 2017. – № 1 (69). – С. 3-22.

537. Патент № 71164 Российская Федерация. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Ю.А. Щепочкина, В.А. Хрунов, В.Л. Смельцов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08. Бюл. № 6. 7 с.

538. Патент № 2187804 Российская Федерация. Способ определения водонепроницаемости цементных материалов / А.И. Марков; заявитель и патентообладатель Государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»; заявл. 05.03.2001; опубл. 20.08.2002. 10 с.

539. Болотских, О.Н. Европейские методы физико-механических испытаний бетона / О.Н. Болотских. – Харьков: ТОРНАДО, 2010. – 144 с.

540. Попов, К.Н. Оценка качества строительных материалов / К.Н. Попов, М.Б. Каддо, А.В. Кульков. – М.: Высшая школа, 2004. – 288 с.

541. Попов, К.Н. Физико-механические испытания строительных материалов / К.Н. Попов, И.К. Шмурнов. – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.

542. Barrett, E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – Issue 1. – Pp. 373-380.

543. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ / А.И. Китайгородский. – М.: Гостехиздат, 1950. – 651 с.

544. Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М.: изд-во Московского ун-та, 1964. – Т. 1. – 492 с.

545. WWW-МИНКРИСТ – Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов. – <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php>. – Дата обращения: 25.04.2022.

546. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин, М.А. Окин, Н.А. Панькин. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

547. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

548. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

549. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов, Н.П. Жук, В.А. Титов, М.А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.

550. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

551. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 535 с.

552. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии / С.В. Федосов. – Иваново: ИПК «ПресСто», 2010. – 363 с.

553. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. – М.: Высшая школа, 1984. – 672 с.

554. Шведова, М.А. Эффективность модифицирования цементных систем нанодобавкой на основе  $\text{SiO}_2$  и суперпластификатора / М.А. Шведова, О.В. Артамонова, И.В. Останкова // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2021. – № 3 (48). – С. 83-93.

555. Изучение процессов повреждения цементного камня растворами серной кислоты различной концентрации / В.П. Селяев, А.А. Седова, Л.И. Куприяшкина, А.К. Осипов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 3 (11). – С. 61-68.

556. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes / M.G.D. Gutierrez-Padilla, A. Bielefeldt, M. Hernandez, J. Silverstein, S. Ovtchinnikov // Cement and Concrete Research. – 2010. – Vol. 40. – Issue 2. – Pp. 293-301.

557. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. – М.: Федеральное гос. унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП), 2006. – 520 с.

558. Формирование и генезис микроструктуры цементного камня: электронная стереомикроскопия цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Синенькая, В.И. Чих, И.И. Никонец, И.Ф. Дубинская, А.С. Криль, М.А. Саницкий, Е.В. Зданевич; под ред. Л.Г. Шпыновой – Львов: Вища шк., 1975. – 158 с.

559. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Строительство и реконструкция. – 2011. – №5 (37). – С. 63-69.

560. Румянцева, В.Е. Коррозия бетона: Причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Информационная среда вуза. – 2014. – С. 642-647.

561. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / В.Е. Румянцева, В.Л. Смельцов, Н.Л. Федосова, В.А. Хрунов, А.Я. Костерин // Приволжский научный журнал. – 2010. – № 1. – С. 39-45.

562. Федосов, С.В. Массоперенос в процессах жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов контролируемый диффузионно-кинетическим сопротивлением / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2011. – № 1. – С. 50-53.

563. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук: 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство) / В.Е. Румянцева; науч. консультант работы С.В. Федосов; [Место защиты: Иван. гос. архитектур.-строит. ун-т]. – Иваново, 2011. – 444 с.

564. Шестеркин, М.Е. Массообменные процессы при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента: дисс. к-та техн. наук: 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство) / М.Е. Шестеркин; науч. рук. работы В.Е. Румянцева; [Место защиты: Иван. гос. архитектур.-строит. ун-т]. Иваново, 2015. – 181 с.

565. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 35-39.

566. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование массопереноса, лимитированного внутренней диффузией в процессах коррозии бетона первого и второго видов / В.Е. Румянцева // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 22-25.

567. Массоперенос в системе «бетон – агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, В.А. Хрунов // Вестник отделения строительных наук РААСН. – 2011. – Вып. 15. – С. 216-219.

568. Касьяненко, Н.С. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона II вида по диффузионной модели / Н.С. Касьяненко // V научная конференция аспирантов и соискателей: материалы конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 115.

569. Федосов, С.В. Массоперенос гидроксида кальция в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Ученые записки инженерно-строительного факультета. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 28-32.

570. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетона второго вида в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Информационная среда вуза: сборник материалов XV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 796-801.

571. Румянцева, В.Е. Проблемы коррозии бетона и железобетона с позиции математического моделирования / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, В.А. Хрунов // Информационная среда вуза: сборник материалов XV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 302-307.

572. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук: 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство) / Н.С. Касьяненко; науч. рук. работы С.В. Федосов; [Место защиты: Иван. гос. архитектур.-строит. ун-т]. – Иваново, 2010. – 156 с.

573. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Н.Л. Федосова и др. // Информационная среда вуза: сборник материалов XVII Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 533-538.

574. О некоторых проблемах математического моделирования массообменных процессов жидкостной коррозии бетонов второго вида / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, Н.С. Касьяненко // Информационная среда вуза: сборник материалов XVI Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2009. – С. 432-436.

575. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. – М.: Академия наук СССР, 1962. – 252 с.

576. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1976. – 512 с.

577. Диткин, В.А. Справочник по операционному исчислению / В.А. Диткин, А.П. Прудников. – М.: Высш. шк., 1965. – 468 с.

578. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида при неравномерном распределении потенциалов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: сборник материалов Международного симпозиума. – Украина, Одесса: ОГАСА, 2007. – С. 58.

579. Федосов, С.В. О некоторых проблемах долговечности железобетонных конструкций при жидкостной коррозии / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Вестник гражданских инженеров. – 2010. – №4 (25). – С. 130-135.

580. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – №1 (26). – С. 104-106.

581. О некоторых проблемах технологии безопасности и долговечности зданий, сооружений, и инженерной инфраструктуры / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Строительные материалы. – 2015. – № 3. – С. 8-12.

582. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий, Х.С. Соболев, С.К. Мельник; Под ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Выща шк., 1981. – 158 с.

583. Mathematical modeling of diffusion processes of mass transfer of «free calcium hydroxide» during corrosion of cement concretes / S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, V.S. Konovalova, S.A. Loginova // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2018. – Vol. 14. – No. 3. – Pp. 161-168.

584. Леонович, С.Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 94-95.

585. Неделя, Н.Н. Влияние влажности бетона на его прочность / Н.Н. неделя // Бетон и железобетон. – 1983. – № 3. – С. 38-39.

586. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. – М.: Госстройиздат, 1953. – 259 с.

587. Никитина, Л.В. Фазовые превращения этtringита в расширяющихся системах / Л.В. Никитина, З.М. Ларионова, А.М. Лапшина // Физико-химические исследования бетонов и их составляющих: тр. НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1975. – Вып. 17. – С. 39-55.

588. Спектральный анализ минералогического состава цемента / С.Н. Леонович, В.Ю. Гуринович, В.С. Бураков, С.Н. Райков // Технологии бетонов. – 2009. – № 6. – С. 46-47.

589. К вопросу о механизме повреждения железобетона при коррозии выщелачивания / Б.Р. Анваров, Т.В. Латыпова, В.М. Латыпов, Л.Я. Крамар // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2015. – № 2 (674). – С. 12-26.

590. Deolate, R.S. Durability Aspects in Reference to Permeable Voids and Leaching of Calcium Hydroxide in Concrete with Quarrysand and Flyash / R.S. Deolate, Dr. A.M. Pande // International Journal of Civil, Mechanical and Energy Science. – 2017. – Vol. 3. – Issue 2. – Pp. 130-137.

591. Коррозия бетонных и железобетонных конструкций в пресных и морских водах / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний, И.М. Паршина, С.А. Орехов // Вестник НИЦ «Строительство». – 2017. – № 1 (12). – Pp. 43-53.

592. Афолина, И.Н. Выщелачивание как фактор, характеризующий долговечность бетона / И.Н. Афолина, И.Г. Лугинина // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 5-8.

593. Аяпов, У.А. Твердение вяжущих с добавками интенсификаторами / У.А. Аяпов, Ю.М. Бутт. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. – 256 с.

594. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel Porosity and capillary pore percolation / R.A. Patel, J. Perko, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, K. Van Bruegel // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 165. – Pp. 833-845.

595. Богданов, Р.Р. Исследование влияния отечественных гидрофобизаторов на основные свойства цементного теста и раствора / Р.Р. Богданов, Р.А. Ибрагимов, В.С. Изотов // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2013. – № 4 (26). – С. 207-210.

596. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. – 2017. – № 6 (372). – С. 268-276.

597. Румянцева, В.Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, Н.М. Виталова // *Строительство и реконструкция*. – 2014. – № 4 (54). – С. 65-71.

598. Иванов, Ф.М. Взаимодействие заполнителей бетона с щелочами цемента и добавок / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Н.К. Розенталь // *Бетон и железобетон*. – 1995. – № 1. – С. 15-18.

599. Рахимбаев, Ш.М. Кинетика процессов кольматации при химической коррозии цементных систем / Ш.М. Рахимбаев // *Бетон и железобетон*. – 2012. – № 6. – С. 16-17.

600. Влияние кольматации пор цементного камня на жидкостную коррозию гидрофобизированных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев, А.С. Евсяков // *Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций: сборник трудов III Международной научно-практической конференции*. – Саратов, 2017. – С. 485-489.

601. Федосов, С.В. К вопросам теории кольматации цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // *Информационная*



среда вуза: сборник материалов XXIV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИВГПУ, 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 403-407.

602. Влияние кольматации пор цементного камня на жидкостную коррозию гидрофобизированных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев, А.С. Евсяков // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2018. – № 6 (32). – С. 44-48.

603. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / S.V. Fedosov, V.E. Rumyantseva, I.V. Krasilnikov, V.S. Konovalova, A.S. Evsyakov // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – No. 07. – Pp. 198-207.

604. Евсяков, А.С. Исследование влияния кольматации на массообменные процессы, протекающие при жидкостной коррозии цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук: 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство) / А.С. Евсяков; науч. рук. работы С.В. Федосов; [Место защиты: Иван. гос. политех. ун-т]. – Иваново, 2021. – 154 с.

605. Gjörv, O.E. Durability of Concrete Structures / O.E. Gjörv // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2011. – Vol. 36. – Pp. 151-172.

606. Iffat, S. Relation Between Density and Compressive Strength of Hardened Concrete / S. Iffat // Concrete Research Letters. – 2015. – Vol. 6. – No. 4. – Pp. 182-189.

607. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда – цементный бетон». Частные случаи решения / Р.А. Каюмов, С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, Ю.В. Манохина, И.В. Красильников // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 4 (26). – С. 343-348.

608. Москвин, В.М. Долговечность бетона и теория коррозии / В.М. Москвин // Гидротехническое строительство. – 1985. – № 8. – С. 1-4.

609. Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.Л. Федосова // Известия высших учебных

заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 1. – С. 99-104.

610. Федосов, С.В. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Междунар. конф. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. – С. 92-99.

611. Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций / А.Ф. Полак. – Уфа: изд-во Уфимского нефтяного института, 1983. – 116 с.

612. Скорость проникновения хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры в гидрофобизированных бетонах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2018. – № 4 (56). – С. 93-98.

613. Федосов, С.В. Управление процессами коррозионной деструкции железобетона в условиях хлоридной агрессии / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2017 году: сборник научных трудов РААСН. Т. 2. – М.: Издательство АСВ, 2018. – С. 480-486.

614. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

615. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

616. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.

617. Курс физической химии. Т. 2 / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин. – М.: «Химия», 1966. – 656 с.

618. Добромыслов, А.Н. Оценка надежности зданий и сооружений по внешним признакам. Справочное пособие / А.Н. Добромыслов. – М.: Издательство АСВ, 2008. – 72 с.

619. Liu, Y. Modeling the Time-to-Corrosion Cracking in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures / Y. Liu, R.E. Weyers // *ACI Materials Journal*. – 1998. – Vol. 95. – No. 6. – Pp. 675-680.

620. Factors Controlling Cracking of Concrete Affected by Reinforcement Corrosion / C. Alonso, C. Andrade, J. Rodriguez, J.M. Diez // *Materials and Structures*. – 1998. – Vol. 31. – Pp. 435-441.

621. Kupwade-Patil, K. Mitigation of Chloride and Sulfate Based Corrosion in Reinforced Concrete via Electrokinetic Nanoparticle Treatment / К. Kupwade-Patil. – Ph.D. Thesis, Louisiana Tech, Ruston, LA, 2010. – 227 p.

622. Bohner, E. Modelling of reinforcement corrosion – Investigations on the influence of shrinkage and creep on the development of concrete cracking in the early propagation stage of reinforcement corrosion / E. Bohner, H. Müller // *Materials and Corrosion*. – 2006. – Vol. 57. – Issue 12. – Pp. 940-944.

623. Concrete cover cracking owing to reinforcement corrosion – theoretical considerations and practical experience / U. Angst, B. Elsener, A. Jamali, B. Adey // *Materials and Corrosion*. – 2010. – Vol. 63. – Issue 12. – Pp. 1069-1077.

624. Crack Prediction Model for Concrete Affected by Reinforcement Corrosion / J.M. Stefan, L.M. Calle, S.E. Eklund, M.R. Kolody, K. Kupwade-Patil, E.L. Montgomery, H.E. Cardenas // *Materials Sciences and Applications*. – 2019. – Vol. 10. – No. 6. – Pp. 475-495.

625. Лапатухин, В.С. Фосфатирование металлов. Исследование процессов ускоренного и холодного фосфатирования / В.С. Лапатухин. – М.: Машгиз, 1958. – 264 с.

626. Грилихес, С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов / С.Я. Грилихес. Под. ред. П.М. Вячеславова. – Л.: Машиностроение, 1985. – 96 с.

627. Хаин, И.И. Теория и практика фосфатирования металлов / И.И. Хаин. – Л.: Химия, 1973. – 312 с.

628. Sankara Narayanan, T.S.N. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review / T.S.N. Sankara Narayanan // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2005. – Vol. 9. – Issue 2. – Pp. 130-177.

629. Barati Draband, Gh. Electrochemical phosphate conversion coating: a review / Gh. Barati Draband, M. Liofkhazraei // *Surface review and letters*. – 2017. – Vol. 24. – No. 3. – P. 1730003.

630. Zayed, M.A. Effect of chemical composition of zinc phosphating solution on phosphate coating properties / M. Zayed, F.A. Nour El-Dien, A.I. Hassan // *Egyptian journal of chemistry*. – 2009. – Vol. 52. – No. 5. – Pp. 699-709.

631. Freeman, D.B. Phosphating and metal pretreatment: A guide to modern processes and practice / D.B. Freeman. – Cambridge: Woodhead – Faulkner in association with Pyrene chemical services, 1986. – IX, 229 p.

632. Rausch, W. The Phosphating of Metals / W. Rausch. – London: Finishing Publications Ltd., 1990. – 416 p.

633. Lorin, G. Phosphating of Metals / G. Lorin. – London: Finishing Publications, 1974. – 229 p.

634. Гальванотехника: справочник / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др. Под ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

635. Phosphating Modification with Metal Ions of Carbon Steel Surface to Improve the Influence of Anticorrosion Properties / M. Samardžija, V. Alar, V. Špada, F. Kapor // *Technologies*. – 2022. – Vol. 10. – P. 3.

636. Almeida, E. Surface Treatments and Coatings for Metals. A General Overview. 1. Surface Treatments, Surface Preparation, and the Nature of Coatings / E. Almeida // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – Issue 1. – Pp. 3-14.

637. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1962. – 855 с.

638. Tommaselli, M.A.G. Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components / M.A.G. Tommaselli,

N.A. Mariano, S.E. Kuri // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – Issue 1. – Pp. 328-333.

639. Sagoe-Crentsil, K.K. Corrosion inhibitors for mild steel: Stannous tin (SnII) in ordinary Portland cement / K.K. Sagoe-Crentsil, F.P. Glasser, V.T. Yilmaz // *Cement and Concrete Research*. – 1994. – Vol. 24. – Issue 2. – Pp. 313-318.

640. Preliminary testing of  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete / C. Andrade, C. Alonso, M. Acha, B. Malric // *Cement and Concrete Research*. – 1992. – Vol. 22. – Issue 5. – Pp. 869-881.

641. Sagoe-Crentsil, K.K. Corrosion inhibition of steel in concrete by carboxylic acids / K.K. Sagoe-Crentsil, V.T. Yilmaz, F.P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 1993. – Vol. 23. – Issue 6. – Pp. 1380-1388.

642. Monticelli, C. A study on corrosion inhibitors for concrete application / C. Monticelli, A. Frignani, G. Trabanelli // *Cement and Concrete Research*. – 2000. – Vol. 30. – Issue 4. – Pp. 635-642.

643. Nmai, C.K. Multifunctional organic corrosion inhibitor / C.K. Nmai // *Cement & Concrete Composites*. – 2004. – Vol. 26. – Issue 3. – Pp. 199-207.

644. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, М.В. Голубев, А.Б. Лаптев, А.А. Калимуллин. – Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. – Т. 1. – 296 с.

645. Hansson, C.M. Corrosion inhibitors in concrete: Part 1. The principles / C.M. Hansson, L. Mammoliti, B.B. Hope // *Cement and Concrete Research*. – 1998. – Vol. 28. – Issue 12. – Pp. 1775-1781.

646. Саакиян, Л.С. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов. – М.: Недра, 1982. – 227 с.

647. Dariva, C.G. Chapter 16. Corrosion inhibitors – Principles, mechanisms and applications / C.G. Dariva, A.F. Galio // *Developments in Corrosion Protection*. Ed. M. Aliofkhazraei. – London: IntechOpen, 2014. – Pp. 365-380.

648. Velichko, E. Theoretical and practical aspects of improving the durability of steel reinforcement in transport designs, using passivation and plasticizing chemical

additives / E. Velichko, L. Talipov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 90. – P. 012202.

649. Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete: A Review / H.-S. Lee, V. Saraswathy, S.-J. Kwon, S. Karthick // Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications. Ed. M. Aliofkhazraei. – London: IntechOpen, 2018. – Pp 95-120.

650. Effect of passivation on chloride concentration threshold of steel reinforcement corrosion / N. Bouzeghaia, A. Mihi, A. Aït-Mokhtar, M. Naoun // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2017. – Vol. 65. – No. 6. – Pp. 588-598.

651. Rummyantseva, V.E. Changes in the structural and phase composition and strength characteristics of concrete during liquid corrosion in chloride-containing media / V.E. Rummyantseva, V.S. Konovalova, B.E. Narmaniya // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1926. – Article no. 012057.

652. Скорость проникновения хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры в гидрофобизированных бетонах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2018. – № 4 (56). – С. 93-99.

653. Pacheco, J. Critical chloride concentrations in reinforced concrete specimens with ordinary Portland and blast furnace slag cement / J. Pacheco, R.B. Polder // HERON. – 2016. – Vol. 61. – No. 2. – Pp. 99-119.

654. Analysis of the Infiltration of Chloride Ions into Concrete Samples and Its Role in the Corrosion Onset of Embedded Steel Rebars / T. Pérez López, G. Canto, V.M. Moo-Yam, J. Reyes, J.T. Pérez-Quiroz, J. Genescá // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – Pp. 426-436.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**  
**высшего образования**  
**«Ивановский государственный политехнический университет»**

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор –  
 проректор по развитию ИВГПУ  
 Е.Н. НИКИФОРОВА



« 23 » ноября 2020 г.

**АКТ**

**о внедрении результатов диссертационной работы Коноваловой  
 Виктории Сергеевны на тему «Методологические принципы повышения  
 долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких  
 хлоридсодержащих средах» в учебный процесс**

Комиссия ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» в составе:

- проректор по образовательной деятельности, д.т.н., доцент Матрохин А.Ю.;

- начальник учебно-методического управления к.т.н., доцент Дрягина Л.В.;

- директор института информационных технологий, естественных и гуманитарных наук, зав. кафедрой естественных наук и техносферной безопасности, д.т.н., профессор Румянцева В.Е. составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Коноваловой Виктории Сергеевны на тему: «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах» внедрены в учебный процесс кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения магистрантов направления подготовки 15.04.02 «Технологические



машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Моделирование процессов коррозии».

Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Коноваловой Виктории Сергеевны на тему: «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах» заслушаны и обсуждены на заседании научно-методического совета ИВГПУ, протокол № 2 от 19.11.2020 г.

Проректор по образовательной деятельности,  
д.т.н., доцент



А.Ю. Матрохин

Начальник учебно-методического  
управления, к.т.н., доцент



Л.В. Дрягина

Директор ИИТЕГН,  
д.т.н., профессор



В.Е. Румянцева

Зав. кафедрой ЕНиТБ,  
д.т.н., профессор



В.Е. Румянцева



ООО «Центр содействия развитию научных исследований»  
 (ООО «ЦСРНИ»)  
 ИНН/ КПП 5404455429/540401001  
 630041 г. Новосибирск,  
 1-й Эскаваторный переулок, д.23  
 Тел. 8-960-796-56-02  
 e-mail: admin@csrni.ru  
 http://www.csrni.ru

22.02.2016 № 22.02-1

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

**Акт о внедрении результатов диссертационного исследования и их апробации**

Настоящим актом подтверждается, что положения и результаты диссертационного исследования Коноваловой Виктории Сергеевны внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ».

Апробация результатов диссертационного исследования осуществлялась в форме выступления на XI Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: методология, теория, практика» (Челябинск, 22 февраля 2016 г.) с докладом на тему: «Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред».

Выходные данные публикации:

Коновалова В. С., Румянцева В. Е. Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред // Современные научные исследования: методология, теория, практика: материалы XI Международной научно-практической конференции (Челябинск, 22 февраля 2016 г.). – Челябинск: Сити-Принт, 2016. – С. 162-166

Директор ООО «Центр содействия  
 развитию научных исследований»



Смельченко А.В.

22.02.2016



№15

по теме: научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Базовый инжиниринг»

Моклоков А. Б.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов были использованы практические рекомендации, разработанные на кафедре «Химия, экология и микробиология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет».

Назначение рекомендаций: повышение коррозионной стойкости бетона и стальной арматуры железобетонных конструкций.

Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Разработчики: д.т.н., доцент Румянцева В.Е., магистр химической технологии Коновалова В.С. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер  
Тел.: 8 (4932) 21-21-34  
[baseengin@list.ru](mailto:baseengin@list.ru)



Моклоков Алексей Борисович



Общество с ограниченной ответственностью «Мераком»  
 109316, г. Москва, Волгоградский пр-т, д. 47, оф. 209  
 e-mail: [merakom@list.ru](mailto:merakom@list.ru)  
 тел.: +7(499) 394-00-14  
[www.merakom.ru](http://www.merakom.ru)  
 ИНН 7721752264 | КПП 772201001  
 ОКПО 09109767  
 ОКВЭД 74.20  
 ОКАТО 4529059000  
 ОГРН 1127748164150  
 Филиал «Центральный» Банка ВТБ (ПАО):  
 р/с 40702810101680000329, а/с 30101810145250000411, БИК 044525411

Исх. №18-н2 от 21.11.2018 г.

Научно-исследовательские работы

### АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий используются практические рекомендации, разработанные на кафедре нанотехнологий, физики и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет».

Введение гидрофобизаторов, согласно рекомендациям, представленным в диссертационном исследовании, позволяет повысить коррозионную стойкость бетонов и увеличить срок безремонтной службы бетонных изделий в 1,3...1,5 раз в зависимости от назначения конструкции.

Разработчики: д.т.н., профессор, заведующая кафедрой нанотехнологий, физики и химии Румянцева В.Е., старший преподаватель кафедры нанотехнологий, физики и химии, к.т.н. В.С. Коновалова, соискатель ученой степени кандидата технических наук Караваяв И.В. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Генеральный директор  
(должность)



Кутовой Сергей Александрович  
(фамилия и инициалы)



Общество с ограниченной ответственностью  
«ХолодБизнесГрупп»  
Россия, 344002, г. Ростов-на-Дону,  
ул. Станиславского, дом 50/49/22 оф. 408  
тел./факс: +7 (863) 333-0-323  
E-mail: info@donholod.ru  
Сайт: www.donholod.ru  
ИНН 6166098440, КПП 616401001  
ОГРН 1166196058995, ОКПО 00255059

Исх. № 44 от 17 ноября 2020 г.

В диссертационный совет по  
присуждению ученых степеней

ООО «ХолодБизнесГрупп» подтверждает, что результаты научных исследований Коноваловой В.С. внедрены в практическую строительную деятельность и использованы для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий.

Введение гидрофобизаторов, согласно рекомендациям, представленным в диссертационном исследовании, позволяет повысить коррозионную стойкость бетонов и увеличить срок безремонтной службы бетонных изделий в 1,5 раза.

Разработчики: д.т.н., проф. С.В. Федосов, д.т.н., проф. В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова, инженер А.С. Евсяков.

Директор ООО «ХолодБизнесГрупп»



*Кузнецов А.Ю.*

Кузнецов А.Ю.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

**«ЭНЕРГОСЕРВИС»**

344002, г. Ростов-на-Дону, ул. Московская, 43/13  
тел., факс: +7 (863) 282-22-71, 282-22-73, 282-22-67  
e-mail: mail@usep.ru  
сайт: www.usep.ru

ИНН 6163078484 КПП 616401001  
ОГРН 1066163015984  
р/сч. 40702810952090019609  
ЮГО-ЗАПАДНЫЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК  
БИК 046015602

Исх. № 65 от «07» декабря 2020 г.

В диссертационный совет по  
присуждению ученых степеней

**АКТ**

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов были использованы практические рекомендации, направленные на повышение коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций. Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом N 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Разработчики: д.т.н., проф. С.В. Федосов, д.т.н., проф. В.Е. Румянцева,  
к.т.н. В.С. Коновалова, соискатель А.С. Евсяков.

Генеральный директор



М.М. Мамаев



№27

по теме: научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
ООО Базовый Инжиниринг  
Моклоков А. Б.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов были использованы практические рекомендации и инженерная методика, разработанные в диссертационном исследовании Коноваловой Виктории Сергеевны «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах».

Назначение рекомендаций: повышение коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких хлоридсодержащих средах.

Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом N 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Разработчики: чл.-корр. РААСН, д.т.н., профессор В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова, инженер Нармания Б.Е. ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет».

Гл. инженер

Караваев И.В.

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ОМЕГА-СТРОЙ»**

ИНН 6501291129, КПП 650101001

Россия, 693021, Сахалинская обл, г. Южно-Сахалинск, ул. Комарова, 3-21  
Р/сч 40702810102500109803, Кор.сч 30101810845250000999, БИК 044525999  
Филиал Точка ПАО Банка «Финансовая Корпорация Открытие»



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для установления ресурса безопасной эксплуатации конструкций из железобетона, подверженного воздействию жидких хлоридсодержащих сред, используются практические рекомендации, разработанные в диссертационном исследовании Коноваловой Виктории Сергеевны «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах».

В среднем увеличение скорости коррозии стальной арматуры в условиях воздействия хлоридсодержащих сред в бетоне происходит на 7 % в год.

Неудовлетворительное состояние стальной арматуры в бетоне достигается в течение 15 лет после начала воздействия хлоридсодержащих сред на поверхность цементного бетона, когда арматура теряет 10 % сечения.

Разработчики: чл.-корр. РААСН, д.т.н., профессор В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет».

Главный инженер Трибуцин В.Е. /Трибуцин В.Е./





**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«САХАЛИНСТРОЙИНВЕСТ»**

ИНН 6501266556 КПП 650101001 ОГРН 1146501005860

693005 г. Южно-Сахалинск, ул. Западная, д. 10

тел: 8 (4242) 50-01-47, E-mail: 500147@inbox.ru



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

Ким В.Г.

06 апреля 2022 г.

**АКТ**

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для прогнозирования коррозионной стойкости выпускаемых изделий используется методика, разработанная в диссертационном исследовании Коноваловой Виктории Сергеевны «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах».

Инженерная методика позволяет оценить скорость жидкостной коррозии бетона и произвести расчет периодов начала коррозионных разрушений в железобетоне при воздействии жидких хлоридсодержащих сред. Коррозия стальной арматуры в бетоне при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах начинается через 8-10 месяцев воздействия.

Обеспечение дополнительных мер по защите поверхности стальной арматуры в бетоне сокращает расходы на ремонтно-восстановительные работы на 25 %.

Разработчики: чл.-корр. РААСН, д.т.н., профессор В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет».

Главный инженер

Короватский А.С.



№ 110

По теме: Научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор ООО «Мераком»

Кутовой С. А.

**АКТ****о внедрении результатов научно-исследовательской работы**

Настоящим подтверждается, что для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий используются практические рекомендации, разработанные на кафедре «Химия, экология и микробиология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет». В частности, при проведении подготовки поверхности стальных изделий в качестве окончательной операции применяется нанесение модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия.

Разработчики: д.т.н., доцент Румянцева В.Е., магистр химической технологии Коновалова В.С. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер  
Тел. 8-499-394-00-14  
8-926-146-97-34  
merakom@list.ru

Бучнев Виктор Викторович



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «ВИРА-96»  
Россия, Сахалинская область, г. Южно-Сахалинск, ул. Хабаровская, 43, оф. 306  
Тел/факс: 8 (4242) 43-53-95 E-mail: info@vira-96.ru

### АКТ

#### о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий используется рецептура раствора для осаждения фосфатных покрытий на стали холодным способом, разработанная на кафедре естественных наук и техносферной безопасности федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет».

Установлено, что срок службы стальных изделий с нанесенной фосфатной пленкой в хлорид-содержащих средах возрастает в три раза.

Разработчики: чл.-корр. РААСН, д.т.н., профессор В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

С уважением,  
Директор ООО «Вира-96»

И.В. Камин





ЗАО "Осколцемент"



**ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА**  
за \_\_ II полугодие \_\_ 2021\_ год



**Портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н**  
ТР 2009/013/ВУ, ГОСТ 31108-2020

Показатели	Норматив по ГОСТ	Значение
<b>1 Строительно-технические свойства цемента</b>		
Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте: 2 суток	не менее 10,0	20,7
28 суток	не менее 42,5 не более 62,5	51,8
Начало схватывания, мин	не ранее 60	215
Конец схватывания, мин	не нормируется	310
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	не нормируется	288
Тонкость помола, остаток на сите № 008, %	не нормируется	6,0
Нормальная густота цементного теста, %	не нормируется	26,3
Равномерность изменения объема, мм	не более 10	0,50
Потеря массы при прокаливании, %	не более 5,0	1,02
Нерастворимый остаток, %	не более 5,0	3,51
Содержание оксида серы (VI) SO <sub>3</sub> , %	не более 3,5	2,87
Содержание хлор-иона Cl <sup>-</sup> , %	не более 0,1	0,003
Предел прочности при сжатии после ТВО, МПа	более 27,0	33,2
<b>2 Химический состав клинкера, %</b>		
Оксид кальция	CaO/SiO <sub>2</sub> >2,0	65,87
Оксид кремния		21,24
Оксид алюминия	не нормируется	5,65
Оксид железа (III)	не нормируется	4,30
Оксид магния	не более 5	0,86
Оксид серы (VI)	не нормируется	0,44
Щелочные оксиды (в пересчете на Na <sub>2</sub> O)	не нормируется	0,71
<b>3 Минералогический состав клинкера (расчетный), %</b>		
Трехкальциевый силикат (C <sub>3</sub> S)	C <sub>3</sub> S+C <sub>2</sub> S>67,0	61,40
Двухкальциевый силикат (C <sub>2</sub> S)		14,60
Трехкальциевый алюминат (C <sub>3</sub> A)	не нормируется	7,69
Четырехкальциевый алумоферит (C <sub>4</sub> AF)	не нормируется	13,01
<b>4 Санитарно-эпидемиологические свойства цемента</b>		
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов A <sub>эфф</sub> , Бк/кг	не более 370	49,8

Начальник лаборатории технического контроля



Попова Т.Н.

	<p>Система добровольной сертификации в строительстве в Российской Федерации</p> <p><b>«ФЦС-стройсертификация»</b></p>
	<p>Включена в единый реестр зарегистрированных систем добровольной сертификации за Пер. № РОСС RU.B1447.04ИГФ0 от 04.03.2016 г.</p>
<p>№ 001955</p>	
<p><b>СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ</b></p>	
<p>№ ФЦС RU.B1447.ПР01.0152</p>	
<p>СРОК ДЕЙСТВИЯ с 15.07.2020 по 15.07.2023</p>	
<p><b>ПРОДУКЦИЯ</b> Прокат арматурный периодического профиля класса А500С, А500СН, А500СНУ диаметром 8-40 мм Выпускается по ГОСТ 34028-2016 Серийный выпуск</p> <p><b>НАЗНАЧЕНИЕ</b></p>	<p>КОД ОКПД 2 24.10.62.213</p>
<p>Для армирования железобетонных конструкций</p>	
<p><b>СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ</b></p>	
<p>ГОСТ 34028-2016</p>	
<p>КОД ТН ВЭД 7214 20 000 0</p>	
<p><b>ИЗГОТОВИТЕЛЬ</b> Акционерное общество «Металлургический Завод Балаково»  Россия, 413810, Саратовская обл., Балаковский муниципальный район, село Быков Отрог, шоссе Metallургов, д. 2 ИНН 6439067450 Тел./факс +7 (8453) 66-90-00/ 66-90-01</p>	
<p><b>СЕРТИФИКАТ ВЫДАН</b> Акционерному обществу «Металлургический Завод Балаково»</p>	
<p><b>НА ОСНОВАНИИ:</b></p>	
<p>Протокола сертификационных испытаний № 179 от 14.07.2020 ИЦ «НИЦ «Строительство» г. Москва, ФЦС RU.B1447.02ИЦ01 от 20.06.2018г.</p>	
<p><b>ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ</b> Сертификация проведена по схеме Зс</p>	
<p><b>ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ</b> «НИЦ «Строительство» ФЦС RU.B1447.01ПР01 от 04.06.2018г. Россия, 109428, г. Москва, 2-я Институтская ул., д. 6 Тел./факс: (499) 170-70-01; E-mail: info@cstroy.ru</p>	
<p><b>РУКОВОДИТЕЛЬ ОРГАНА</b></p>	
<p>А.И. Звездов</p>	
<p><b>ЭКСПЕРТ</b></p>	<p>Г.Н. Гиниятулина</p>
<p>Россия, 109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 45, стр. 1, тел.(495) 133-01-57</p>	

