

# ОТЗЫВ

официального оппонента

д.т.н., профессора Артамоновой Ольги Владимировны

на диссертационную работу Коноваловой В.С. на тему:

**«Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах»,  
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук  
по специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия**

## Актуальность темы диссертации

Железобетон является самым известным и важным материалом в строительной индустрии. Многие исследования сфокусированы на расширении комплекса прочностных и антикоррозионных свойств бетона в соответствии со множеством вариантов его применения. Происходящие разрушения в бетоне необратимы и требуют огромных расходов на восстановление. Главным фактором, вызывающим разрушение железобетона, является коррозия стальной арматуры, около 80 % повреждений обусловлены этим явлением.

Установление параметров и механизмов 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.

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.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, приложений. Текст изложен на 342 страницах машинописного текста, содержит 114 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 654 наименований.

## Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Целью диссертационной работы Коноваловой В.С. является 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.

Задачи диссертационного исследования заключаются в следующем:

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.

Научные положения, сформулированные Коноваловой В.С., позволяют достигнуть поставленную в работе цель:

- 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 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>. В гидрофобизированных бетонах 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;

- 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.

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.

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 кольматации 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 новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Достоверность полученных диссертантом теоретических положений подтверждается тем, что полученные экспериментальным способом и рассчитанные параметры коррелируют с установленными в ходе экспериментов величинами, вписываются в общепринятые закономерности, не противоречат известным данным.

Автором подтверждена научная гипотеза диссертационной работы о 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.

По результатам исследования автором 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.

### **Замечания по диссертационной работе**

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В проведенных исследованиях образцы бетона были изготовлены из портландцемента марки ЦЕМ I Н 42,5. Портландцемент марки ЦЕМ I 42,5 Н согласно ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные» может иметь в своем составе до 5% вспомогательных компонентов, которые у разных производителей варьируются по количеству и химическому составу. В связи с этим количество свободного гидроксида кальция в разных цементах этой марки может быть различно, соответственно профили концентраций, также будут отличаться. Сами компоненты могут обладать реакционной способностью с хлорсодержащей агрессивной средой, что также внесет коррективы в процессы коррозии. Возникает вопрос, как полученные результаты перенести на бетоны из цементов с другим минералогическим составом?

2. В работе представлены результаты качественного рентгенодифрактометрического анализа цементных образцов. Возможно ли по полученным рентгенограммам рассчитать количественные содержания различных фаз по интенсивности и ширине пиков, что позволило бы вывести зависимости изменения прочности цементного камня от его фазового состава?

3. Отверждение опытных образцов цементного камня проводилось в воздушно-сухих условиях (температура  $20 \pm 2$  °С и относительная влажность воздуха 50 – 70 %). Это могло стать причиной того, что протекание процессов гидратации образцы цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н прошло не полностью, о чем свидетельствует присутствие на полученных рентгенограммах фаз алита и белита. Могло ли это также сказаться на изменении проницаемости цементного камня и повышении его восприимчивости к воздействию жидких хлоридсодержащих сред?

4. В чем новизна методики осаждения фосфатного покрытия на стальную арматуру? Фосфатирование стальных поверхностей давно применяется для защиты изделий от коррозии. Проведение процесса без нагревания также хорошо изучено и апробировано на практике. Были ли внесены принципиально новые стадии в последовательность подготовки и обработки поверхности стальной арматуры? Есть ли ограничения по

фосфатированию сталей, например, химический состав сплава, состояние поверхности, конфигурация изделия, условия последующей эксплуатации?

### **Заключение о соответствии диссертации критериям, «Положению о порядке присуждения ученой степени»**

Актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Коноваловой В.С. несомненны. Полученные результаты соответствуют уровню докторской диссертации по рассматриваемой специальности. Указанные выше замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы.

Проведенный анализ диссертационной работы Коноваловой Виктории Сергеевны позволяет сделать вывод о том, что она соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Правительством РФ 24.09.2013г. № 842, предъявляемым к докторским (кандидатским) диссертациям, является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложен методологический подход, повышающий точность прогнозирования продолжительности периодов коррозии и учитывающий 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.

Диссертационная работа Коноваловой Виктории Сергеевны «Методологические принципы повышения долговечности армированных бетонов, эксплуатирующихся в жидких хлоридсодержащих средах» соответствует паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия в части области исследования – 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.

