

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Иваново – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет»

Научный консультант: **Румянцева Варвара Евгеньевна**, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РААСН

Официальные оппоненты: **Леонович Сергей Николаевич**, доктор технических наук, профессор, иностранный академик РААСН, Белорусский национальный технический университет, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технология строительства»

Низина Татьяна Анатольевна, доктор технических наук, профессор, советник РААСН, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва», и.о. директора института архитектуры и строительства, профессор кафедры «Строительные конструкции»

Артамонова Ольга Владимировна, доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет»

Защита состоится «16» февраля 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.300.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет» по адресу: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 21, ауд. У-109.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета (www.ivgtu.ru).

Автореферат разослан «___» января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Касьяненко Наталья Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Растущее значение, придаваемое эксплуатационным характеристикам железобетонных изделий в течение всего срока 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 коррозионного повреждения бетона и стальной арматуры и прогнозирование долговечности железобетона в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности с применением математического моделирования.

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 CaCl₂; 174 суток – для 2 %-ого раствора MgCl₂; для случая коррозии железобетона 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 CaCl₂; 540 суток (1 год и 6 месяцев) в 2 %-ом растворе MgCl₂. В гидрофобизированных бетонах марок по водонепроницаемости W10 и W16 в 2 %-ом растворе MgCl₂ 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 MgCl₂, 7 месяцев – в случае 0,1 %-ого раствора CaCl₂, 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».

Теоретические положения и практические результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ».

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 кольматации пор цементного камня бетона.

Экспериментальные исследования проведены с применением современных физических и физико-химических методов анализа, таких как комплексометрия, 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. 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) молодежной 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 молодежной 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 (EESC – 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 BIT 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», посвященной 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 техноферной 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.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 125 научных публикациях, в том числе: 15 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 19 статьях в научных журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Web of Science и Scopus; монографии; патенте 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор, включающий в себя теоретические аспекты коррозионных процессов бетона и железобетона в средах различной степени агрессивности и их влияния на основные характеристики строительных материалов; актуальные взгляды на механизмы коррозии стальной арматуры железобетона в различных жидких агрессивных средах; мероприятия по обеспечению стойкости и долговечности бетона, металлов и железобетона; существующие в настоящее время модели деструкции строительных материалов и подходы к прогнозированию срока службы бетона и железобетона.

Во второй главе приведены характеристики используемых материалов и оборудования. Исследования коррозионной стойкости проводилось над образцах-кубах с гранью 3 см, изготовленных из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. В индивидуальном и массовом строительстве распространено использование бетонов марки по водонепроницаемости W10-W16. Марка цемента по водонепроницаемости W10, W14 и W16 регулировалась гидрофобизирующей добавкой стеаратом кальция, который вводился на стадии изготовления испытуемых образцов для обеспечения объемной гидрофобизации. Было установлено, что марке бетона W10 соответствует концентрация гидрофобизатора в количестве 0,8 % по массе бетона, марке W14 – 1,1 %, марке W16 – 1,3 %.

В качестве агрессивных сред использовались дистиллированная вода, 2 %-ый раствор $MgCl_2$, 0,1 %-ый раствор $CaCl_2$, раствор HCl с $pH = 5$. По отношению к цементному камню бетона 2 %-ый раствор $MgCl_2$ является сильно агрессивной средой, 0,1 %-ый раствор $CaCl_2$ – средне агрессивной, раствор HCl с $pH = 5$ – слабо агрессивной.

Представлен комплекс взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований коррозионной стойкости строительных материалов и методик испытаний их свойств. Для изучения свойств, структуры и состава исследуемых в работе материалов (твердой и жидкой фазы) до и после воздействия жидких агрессивных сред проведены экспериментальные исследования с применением методов химического и физико-химического анализа: методики определения плотности, водопоглощения, пористости, водопоглощения и прочности цементного камня; анализ распределения пор в цементном камне по размеру; рентгенографический анализ; дифференциально-термический анализ; количественный анализ катионов кальция в жидкой среде по методу комплексонометрического титрования; количественный анализ ионов железа в жидкой среде по методу перманганатометрии; электрометрический метод измерения водородного показателя pH среды; методика поляризационных измерений; метод контактной коррозии; методика измерения сопротивления исследуемой среды; методика хронопотенциометрических измерений; методика исследования поверхности защитных покрытий с помощью атомно-силового микроскопа.

В расчетах процессов массопереноса, протекающих при жидкостной коррозии бетона, применяется сформированная на уравнениях массопередачи и массоотдачи математическая модель коррозии II вида бетона, разработанная научной школой академика РААСН С.В. Федосова (уравнение (1)).

Здесь: $\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x,\tau) - C_0}{C_0}$ – безразмерная концентрация; $\bar{x} = \frac{x}{\delta}$ – безразмерная координата; $Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}$ – массообменный критерий Фурье; $Ki_m^* = \frac{q_n \delta}{k C_0 \rho_0}$ – модифицированный критерий Кирпичева; n – число членов ряда; ξ – координата интегрирования в диапазоне $0 \leq \xi \leq \bar{x}$; $Po^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \delta^2}{k C_0 \rho_0}$ – модифицированный критерий Померанцева; $C(x, \tau)$ – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , в пересчете на CaO , кг CaO /кг бетона; x – характерный размер, м; τ – время процесса, с; k – коэффициент массопроводности, m^2/c ; $q_v(x)$ – источник массы вещества в результате химической реакции, $kg/(m^3 \cdot c)$; ρ_0 –

плотность бетона, кг/м³; δ – 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/(м²·с).

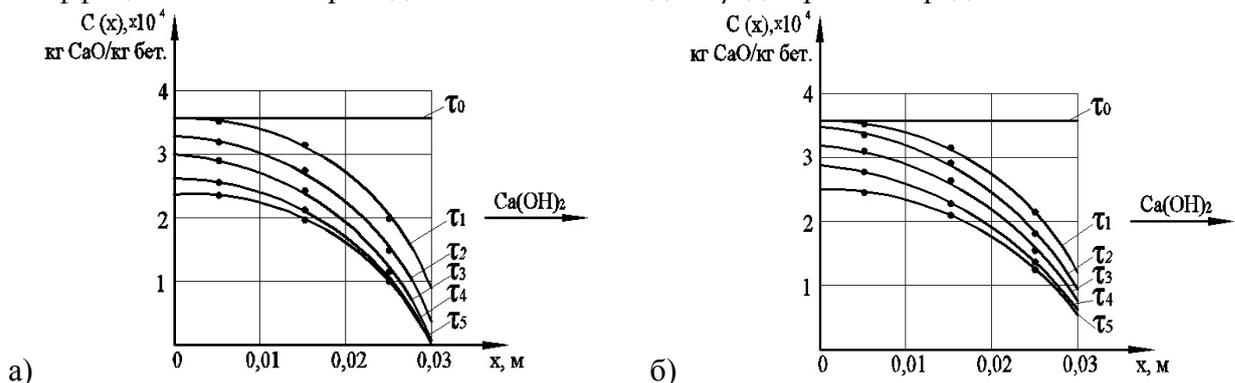
$$\begin{aligned} \theta(\bar{x}, Fo_m) = & -\frac{Ki_m^*}{6}(6Fo_m + 3\bar{x}^2 - 1) \\ & + \frac{2Ki_m^*}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(\pi n \bar{x}) \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \int_0^1 \theta_0(\xi) d\xi \\ & + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\pi n \bar{x}) \int_0^1 \theta_0(\xi)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

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.

Установлено, что равновесная концентрация катионов кальция достигается после 150 суток пребывания образца в коррозионной среде. После достижения равновесия, изменения концентрации не происходит вследствие затрудненности проникания коррозионной среды вглубь цементного камня.

С помощью дериватографического анализа установлено содержание гидроксида кальция в разных частях цементного камня, что позволило построить профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца цементного камня в водных солевых и кислой средах (рис. 1). По данным проведенных физико-химических исследований можно предположить, что в рассматриваемой системе после 70 суток начинают устанавливаться условия близкие к равновесным. На рис. 1 видно, что последние две кривые сходятся в одной точке, поэтому можно предположить, что именно при этом значении будет достигнуто равновесие в системе.

Анализ полученных профилей концентраций позволяет определить градиенты концентраций переносимого компонента на границе раздела фаз и рассчитать значения коэффициентов массопроводности k и массоотдачи β для разных сред.



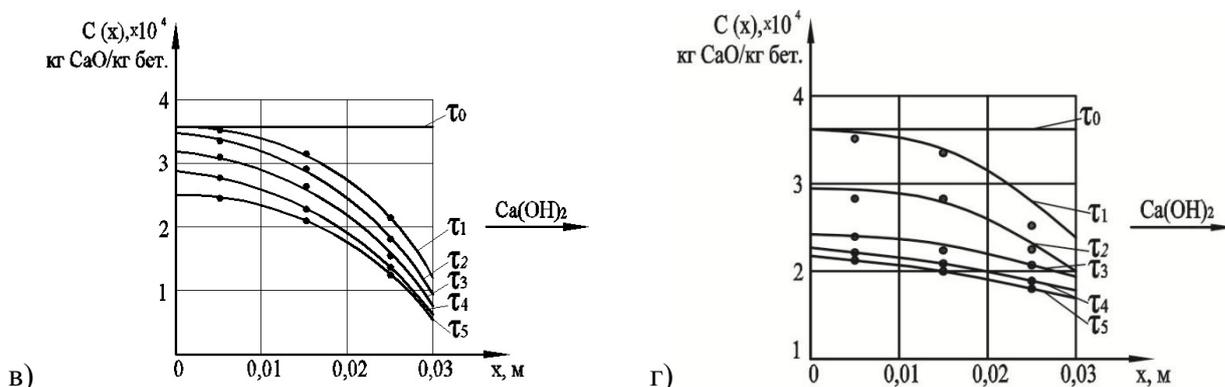


Рис. 1. Профили концентраций Ca(OH)_2 по толщине образца в: а) 2 %-ом растворе MgCl_2 ; б) 0,001 %-ом растворе HCl ($\text{pH} = 5$); в) 0,1 %-ом растворе CaCl_2 ; г) воде при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

При повышении степени агрессивности среды происходит усиление интенсивности потока массы вещества; аналогичным образом ведут себя коэффициенты массопроводности (рис. 2-а) и массоотдачи (рис. 2-б). При коррозии цементного камня бетона в воде коэффициент массопроводности изменяется по линейному закону, в жидких хлоридсодержащих средах – по экспоненциальному. 2 %-ый раствор MgCl_2 является наиболее агрессивной средой из исследуемых, деградация цементного камня происходит интенсивнее, замедление коррозионных процессов наступает позже.

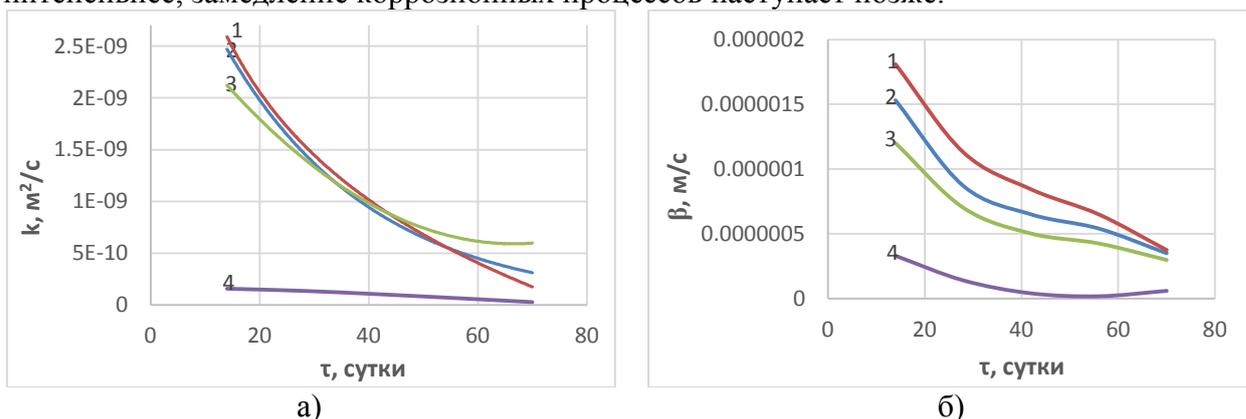


Рис. 2. Изменение значения коэффициента (а) массопроводности и (б) массоотдачи при коррозии образцов цементного камня в: 1) 2 %-ом растворе MgCl_2 ; 2) 0,1 %-ом растворе CaCl_2 ; 3) 0,001 %-ом растворе HCl ($\text{pH} = 5$); 4) воде

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. Гидроксид кальция хорошо растворяется в дистиллированной воде при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении температуры, из-за разрушения стабилизирующих сольватных оболочек молекул гидроксида кальция, его растворимость падает. Для отслеживания зависимости коррозии бетонов от температуры образцы выдерживались в водных средах при температуре $6\text{ }^\circ\text{C}$ – средняя температура воды водоемов в холодный период года.

На рис. 3 представлены профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине цементобетонного образца, подвергнутого воздействию водных сред при $6\text{ }^\circ\text{C}$ на разных этапах проведения эксперимента.

Из рис. 4 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. 2-а). Значения коэффициентов массопроводности выше при 6 °С, что обусловлено более интенсивным растворением гидроксида кальция в структуре цементного камня под воздействием водных сред.

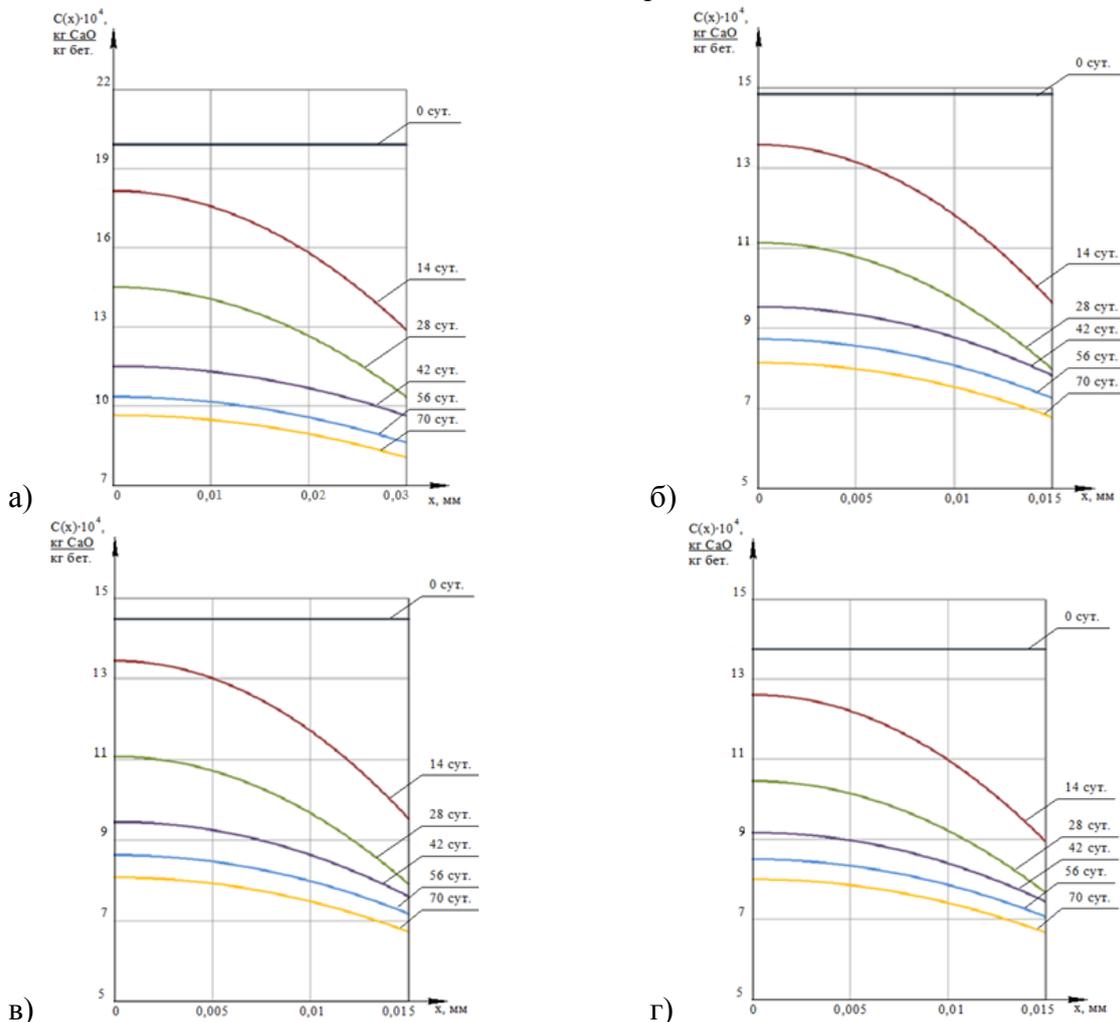


Рис. 3. Профили концентраций Ca(OH)_2 по толщине образца, выдержанного при 6 °С в: а) 2 %-ом растворе MgCl_2 ; б) 0,1 %-ом растворе CaCl_2 ; в) растворе HCl с $\text{pH} = 5$; г) воде

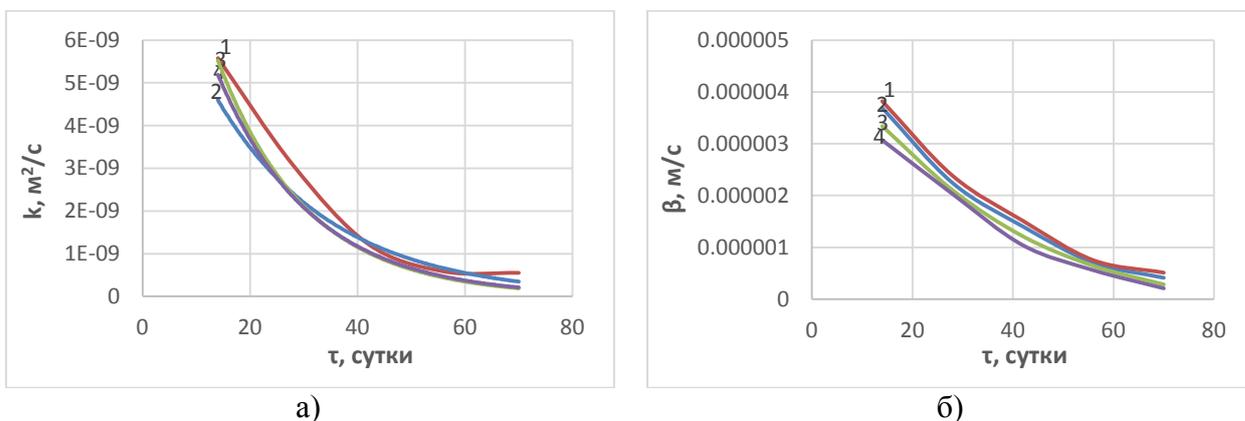


Рис. 4. Изменение значения коэффициента (а) массопроводности и (б) массоотдачи при коррозии образцов цементного камня при температуре 6 °С в: 1) 2 %-ом растворе MgCl_2 ; 2) 0,1 %-ом растворе CaCl_2 ; 3) растворе HCl ($\text{pH} = 5$); 4) воде

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

Проанализированы результаты испытаний влияния жидких хлоридсодержащих сред на физико-механические характеристики цементных бетонов после 150 суток воздействия на них жидких агрессивных сред (таблица 1). 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.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики образцов цементного камня из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5Н до и после воздействия жидких сред

Параметр	Среда				
	До воздействия	Вода	0,1 %-ый раствор CaCl ₂	2 %-ый раствор MgCl ₂	Раствор HCl с pH = 5
Плотность, 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

Уменьшение плотности и изменение водопоглощения образцов обусловлено выщелачиванием цементного камня под воздействием жидких сред, при котором происходит изменение его структуры. Изменение водопоглощения связано также с изменением пористости цементного камня в процессе жидкостной коррозии.

На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что из структурных составляющих исследованной марки портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н низкоосновные гидросиликаты кальция, портландит и этtringит быстрее поддаются разложению при коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах, что оказывает основное влияние на изменение прочностных характеристик бетона.

Разработаны рекомендации по замедлению коррозионных процессов цементных бетонов в жидких средах посредством кольматации пор в результате объемной гидрофобизации стеаратом кальция. В индивидуальном и массовом строительстве распространено использование бетонов марки по водонепроницаемости W10-W16. Введение гидрофобизирующих добавок в цементную смесь уменьшает количество испаряющейся при твердении воды, что приводит к усилению процессов гидратации и, как следствие, образованию в структуре большего количества гидросиликатов кальция и этtringита, вследствие чего изменяются характеристики цементного камня бетона (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики гидрофобизированного цементного камня

Характеристика	Марка бетона по водонепроницаемости		
	W10	W14	W16
Плотность, кг/м ³	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

В ходе проведения коррозионных испытаний установлено, что состояние, близкое к равновесной концентрации катионов кальция в растворе, достигается после 14 суток пребывания гидрофобизированных образцов цементного камня в коррозионной среде.

Установлено, что для цементного бетона, содержащего 1,1 и 1,3 % гидрофобизатора, кинетика вымывания кальция в агрессивной среде почти одинакова, поэтому дальнейшие исследования проводились на образцах марок по водонепроницаемости W10 и W16.

На рис. 5 показаны профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине гидрофобизированных образцов цементного камня, подвергнутых воздействию 2 %-ого раствора $MgCl_2$, на разных этапах проведения эксперимента.

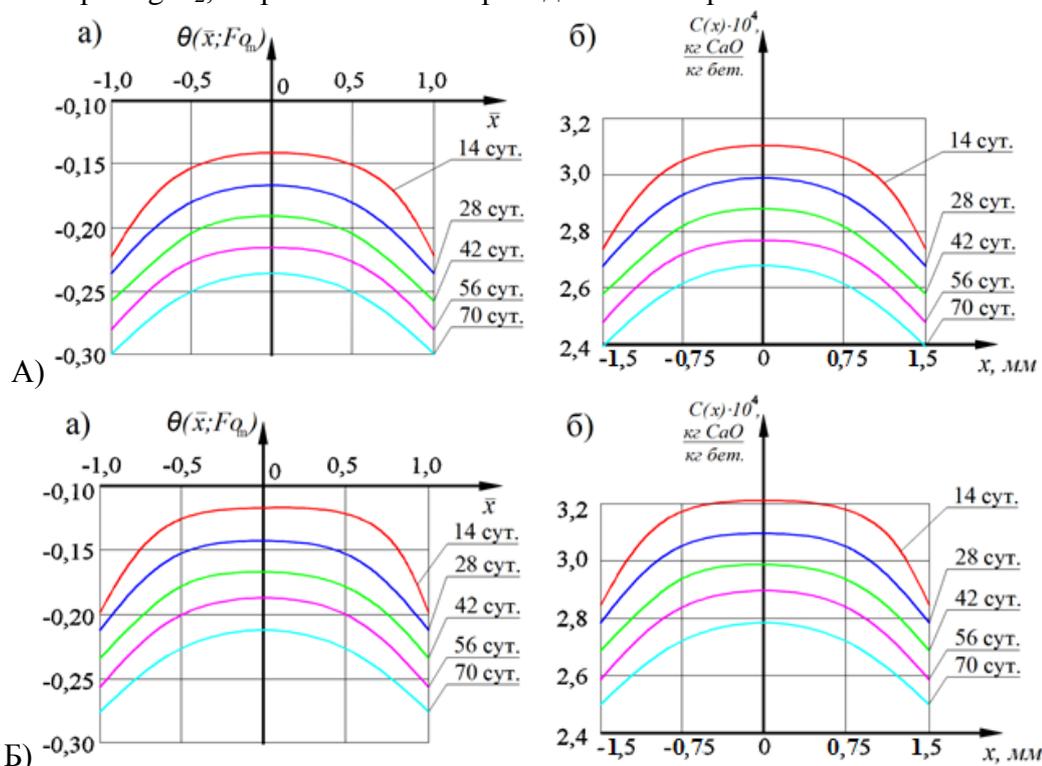


Рис. 5. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца марки по водонепроницаемости (А) W10 и (Б) W16 в (а) безразмерных координатах и (б) в координатах с реальными физическими размерами

На рис. 6-а видно, что коэффициент 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. 2), что говорит о значительно меньшей скорости протекания коррозионных процессов в этом случае.

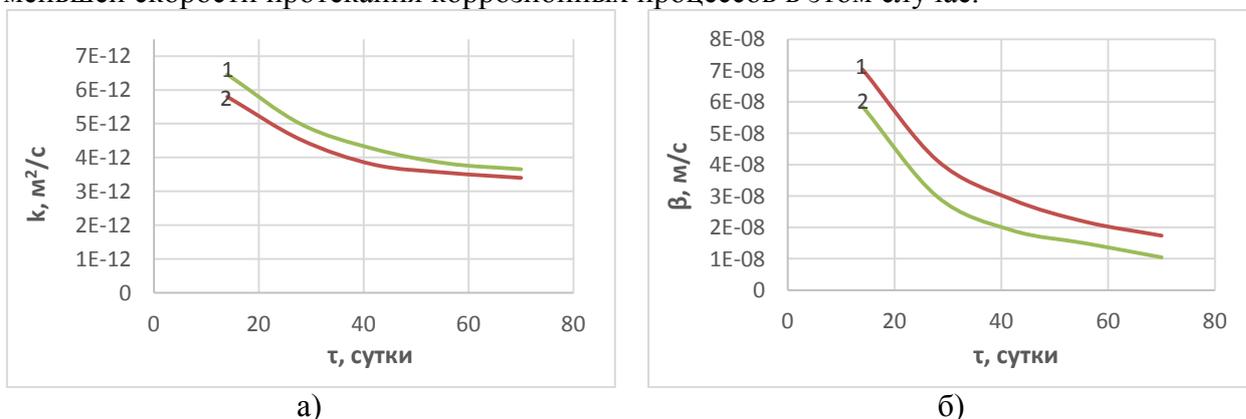


Рис. 6. Изменение значений коэффициентов (а) массопроводности и (б) массоотдачи при коррозии образцов цементного камня марки по водонепроницаемости (1) W10 и (2) W16 в 2 %-ом растворе $MgCl_2$

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 в средах различной степени агрессивности.

Для того, чтобы иметь возможность эффективно использовать процесс кольматации в предотвращении распространения фронта коррозии вглубь бетона, использована разработанная в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова модель кольматации, позволяющая определить скорость распространения фронта кольматации в порах бетона и толщину образующегося слоя кольматанта.

Для экспоненциальной 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:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = A_1 \cdot \exp(-\hat{B}_1 Fo_m) \cdot \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{v_{AD} \cdot K_{\rho c}}{(1 - \varepsilon_{oc})}, \quad (2)$$

$$L(Fo_m) = \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{A_1 \cdot K_{\rho c} \cdot v_{AD}}{\hat{B}_1 \cdot (1 - \varepsilon_{oc})} \cdot [1 - \exp(-\hat{B}_1 Fo_m)]. \quad (3)$$

Здесь: $K_{\rho c} = K_{\rho} \cdot C_{в.о.}$ – коэффициент плотности; $K_{\rho} = \frac{\rho_{ос}}{\rho_{бет}}$; $\rho_{бет}$ – плотность бетона, кг/м³; $\rho_{ос}$ – плотность осадка, кг/м³; $\frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}}$ – 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; $\hat{B}_1 = \frac{B_1 \cdot \delta_{ос}^2}{k_{г0}}$; A_1, B_1 – экспериментально определяемые коэффициенты экспоненты; $k_{г0}$ – коэффициент массопроводности компонента В_{тв} (гидроксида кальция в бетоне), м²/с.

На рис. 2 видно, что с течением времени происходит уменьшение коэффициента массопроводности по экспоненциальному закону, что соответствует замедлению массообменных процессов, протекающих в бетоне при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах, вследствие образования в порах продуктов коррозии. С учетом этого по уравнениям (2) и (3) произведен расчет скорости кольматации цементного бетона (рис. 7-а) и толщины слоя кольматанта (рис. 7-б) при жидкостной коррозии в хлоридсодержащих средах.

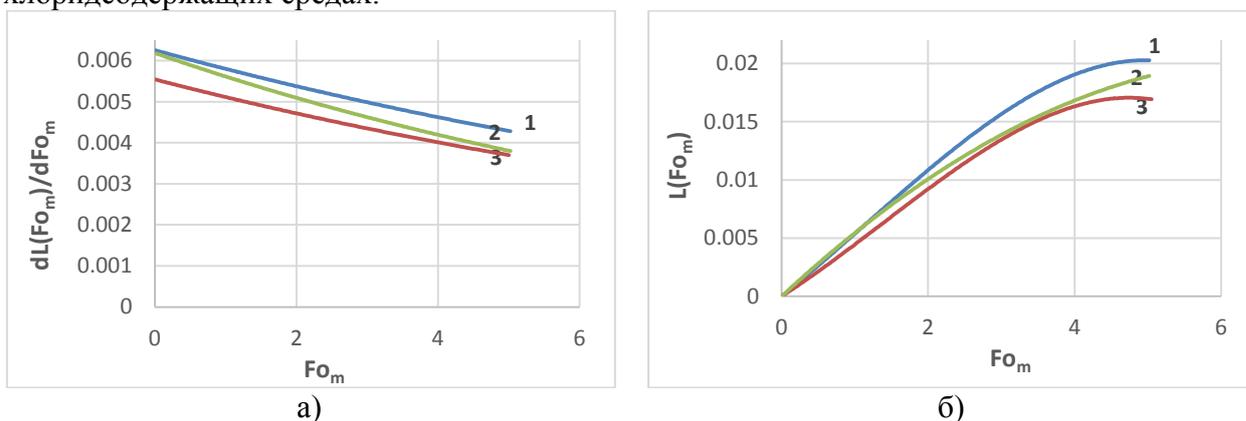


Рис. 7. Изменение во времени (а) скорости кольматации $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ и (б) толщины слоя кольматанта $L(Fo_m)$ при жидкостной коррозии цементного бетона в: 1) 2 %-ом растворе $MgCl_2$; 2) 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$; 3) растворе HCl с $pH = 5$

Почти линейный вид кривых на рис. 7-а 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 на рис. 7-а предполагает продолжение кольматирования пор при воздействии на цементный камень 2 %-ого раствора $MgCl_2$, несмотря на то что толщина кольматанта, которым является нерастворимый продукт реакции $Ca(OH)_2 + MgCl_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2$ гидроксид магния $Mg(OH)_2$, достигает практически неизменяющегося значения. По-видимому, осаждение продуктов коррозии происходит во вновь появляющихся в структуре цементного камня под воздействием агрессивной среды порах.

Судя по наклону линий, кольматация при коррозии в 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$ 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 $CaCl_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaO \cdot CaCl_2 \cdot 2H_2O$.

Коррозия цементного камня в растворе HCl протекает по реакции $Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$. Поскольку нерастворимых соединений не образуется, кольматация обусловлена осаждением продуктов разрушения структурных фаз цементного камня.

Одним из примеров кольматации пор бетонов является объемная гидрофобизация посредством введения гидрофобизирующих добавок в цементный раствор на стадии изготовления. Из рис. 6 следует, что коэффициент массопроводности в твердой фазе для случая коррозии гидрофобизированных образцов цементного камня в жидких хлоридсодержащих средах снижается во времени по экспоненциальной зависимости. С учетом этого по уравнениям (5) и (6) произведен расчет скорости кольматации и толщины слоя кольматанта при жидкостной коррозии гидрофобизированных цементных бетонов марки по водонепроницаемости W10 и W16 в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ (рис. 8).

Вид линий для гидрофобизированных бетонов на рис. 8 совпадает с видом линий для негидрофобизированного бетона на рис. 7. Значения скорости кольматации и толщины слоя кольматанта 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.

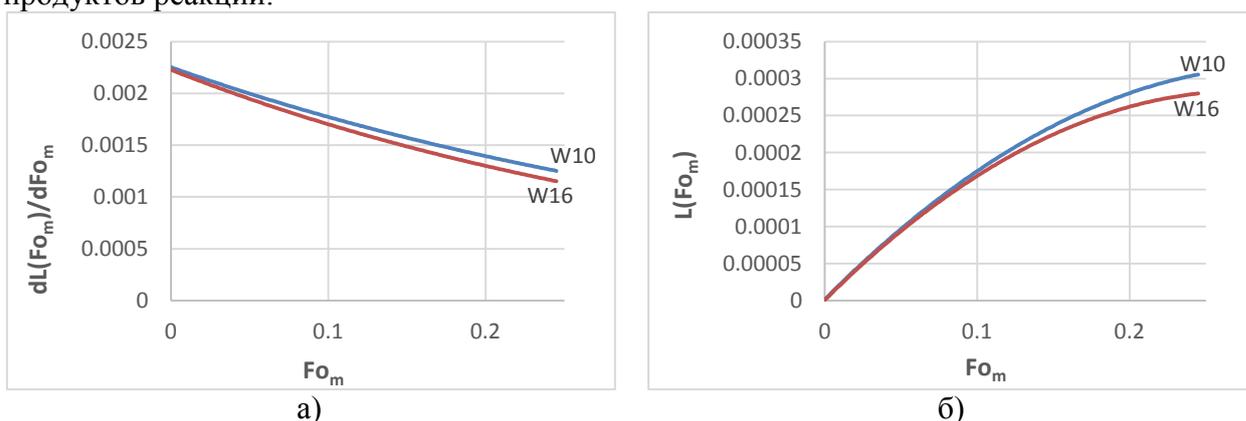


Рис. 8. Изменение во времени (а) скорости кольматации $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ и (б) толщины слоя кольматанта $L(Fo_m)$ при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ гидрофобизированного цементного бетона

Таким образом, имея представления о кинетике массообменных процессов и о механизме естественной кольматации при жидкостной коррозии цементных бетонов,

можно управлять процессами коррозионной деструкции, влияя на скорость коррозии посредством искусственной кольматации поровой структуры бетона.

С помощью математических моделей коррозии второго вида цементных бетонов на основании результатов проведенных экспериментальных исследований определены сроки безопасной эксплуатации конструкций из бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности.

Представленные экспериментальные данные, используемые для подстановки в математическую модель массопереноса для описания жидкостной коррозии цементных бетонов по механизму второго вида (выражение (1)), позволяют прогнозировать динамику массообменных процессов в теле бетона.

Концентрация «свободного гидроксида кальция» на границе образца достигает значения, соответствующего моменту начала разложения высокоосновных составляющих цементного камня на 874 сутки (2 года и 5 месяцев) в сильно агрессивной среде, на 1006 сутки (2 года и 9 месяцев) в средне агрессивной хлоридсодержащей среде, на 1213 сутки (3 года и 4 месяца) в слабо агрессивной среде. Эти временные интервалы соответствуют окончанию первого этапа (стадии) коррозии цементного бетона II вида в жидких хлоридсодержащих средах по кинетике убывания «свободного гидроксида кальция».

Деструкция цементного камня бетона в жидких хлоридсодержащих средах различной степени агрессивности протекает в 4,5-5 раз быстрее, по сравнению с коррозией в нейтральной водной среде. Уже через 2 года необратимые коррозионные повреждения в цементном бетоне, находящемся в условиях постоянного воздействия жидких хлоридсодержащих сред, распространятся на глубину 2,5-3 мм. Через 10 лет коррозией будет затронут слой толщиной 8-9 мм. Прогноз на 50-летний срок эксплуатации цементного бетона в условиях хлоридной коррозии показывает, что около 2 см бетонного покрытия будут подвержены растрескиванию и разрушению.

Через 8 лет при прогнозировании нахождения образца из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н марки по водонепроницаемости W10 в данной агрессивной среде в слоях бетона, близко расположенных к агрессивной среде, начинается разложение основных составляющих цементного камня: высоко и низкоосновных гидросиликатов кальция. Затем к 16 годам эксплуатации разложение соединений происходит по всей толщине бетонного образца, а к 20 годам концентрация «свободного гидроксида кальция» становится такой, что прочность бетона будет крайне низкая и не сможет обеспечить дальнейшую безопасную эксплуатацию изделия.

Для образца бетона марки по водонепроницаемости W16 разложение соединений в поверхностных слоях в агрессивной хлоридсодержащей среде начинается через 11 лет и к 27 годам эксплуатации протекает по всей толщине. Снижение концентрации «свободного гидроксида кальция» до опасных к дальнейшей эксплуатации изделия значений происходит к 35 годам.

Как показано выше, в бетоне без гидрофобизирующих добавок разложение высокоосновных составляющих цементного камня начинается примерно через 2,5 года воздействия данной агрессивной среды. Таким образом, посредством объемной гидрофобизации возможно значительно повысить долговечность и срок службы бетонного изделия. 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.

Модель кольтации пор бетона, основанная на уравнениях массопереноса, позволяет оценивать глубину коррозионных повреждений цементных бетонов с учетом снижения проницаемости. Введение гидрофобизирующих добавок повышает срок службы бетонного изделия при коррозии в жидких хлоридсодержащих средах в 4 раза. Объемная гидрофобизация позволяет снизить водопоглощение и увеличить плотность цементного камня, а значит уменьшить количество поступающей внутрь бетона агрессивной среды и снизить степень коррозионного разрушения цементного камня.

В четвертой главе диссертации теоретически и экспериментально исследован массообменный механизм подвода электролита к поверхности арматурной стали в цементном камне бетона, проанализированы результаты экспериментальных исследований кинетики коррозионных процессов на границе раздела фаз «агрессивная среда – цементный бетон – арматурная сталь».

Из экспериментально рассчитанных характеристик массопереноса для случая коррозии цементного камня бетона из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в жидких хлоридсодержащих средах при 20 °С, видно, что плотность потока «свободного гидроксида кальция» в образце уменьшается при одновременном увеличении плотности потока поступающих вглубь цементного камня хлорид-ионов (рис. 9).

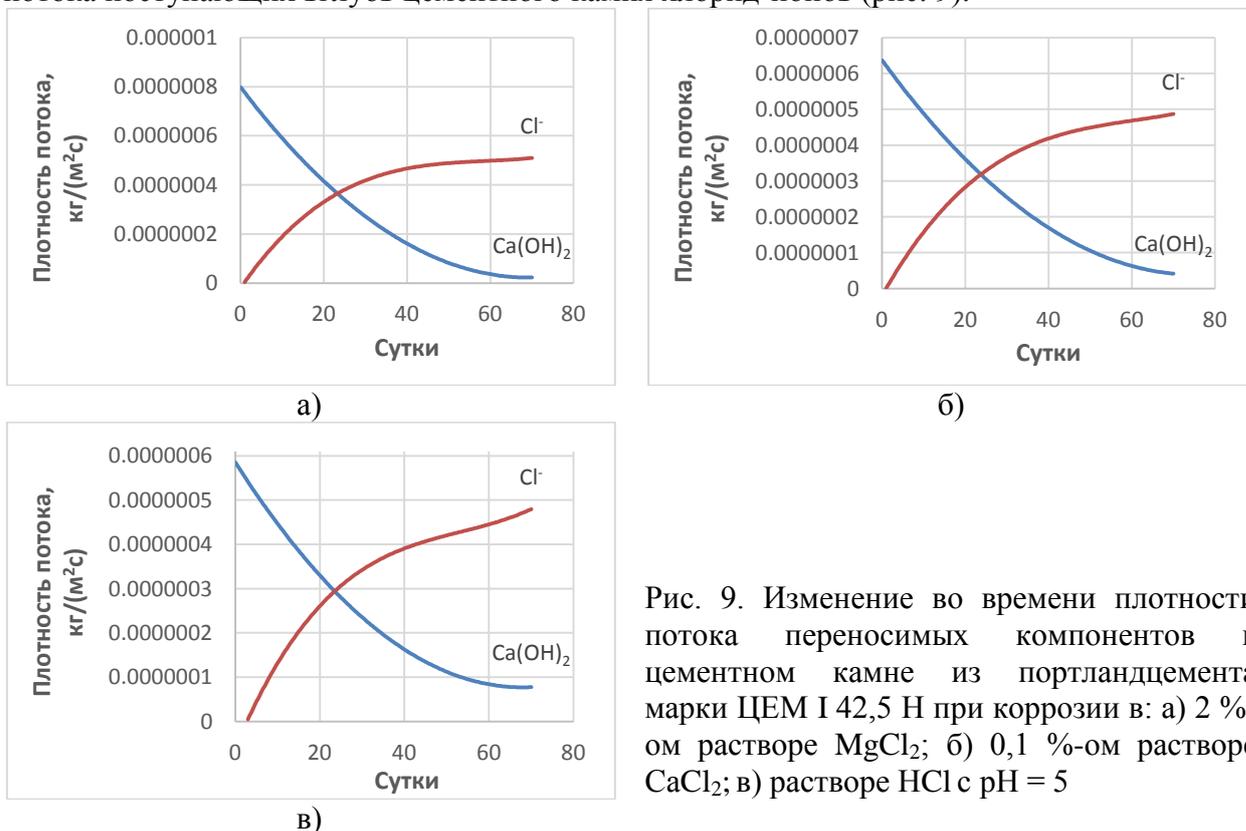


Рис. 9. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в цементном камне из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н при коррозии в: а) 2 %-ом растворе $MgCl_2$; б) 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$; в) растворе HCl с pH = 5

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 арматурной стали.

Анализ профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца в хлоридсодержащих средах, которые представлены на рис. 1, позволяет провести расчет концентраций хлорид-ионов, поступающих через бетонное покрытие к поверхности стальной арматуры. Расчет проводится с учетом стехиометрии протекающих химических реакций, характеризующих взаимодействие агрессивных сред с гидроксидом кальция в поровой жидкости цементного камня бетона. На рис. 10 изображены профили

концентраций хлорид-ионов по толщине образцов цементного камня, подвергающихся коррозии в различных жидких хлоридсодержащих средах.

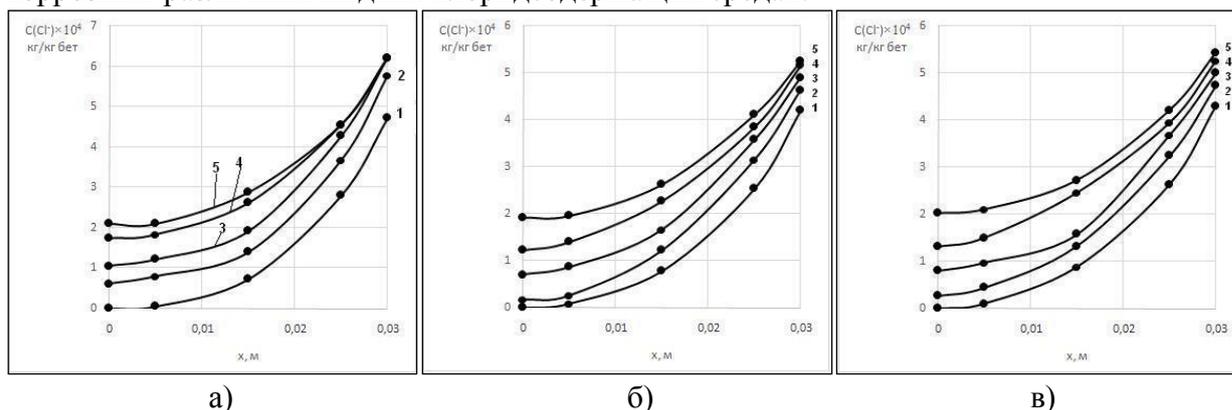


Рис. 10. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца цементного камня из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н в: а) 2 %-ом растворе $MgCl_2$; б) растворе HCl с $pH = 5$; в) 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$ при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Полученные профили концентраций позволяют спрогнозировать время достижения концентрации хлорид-ионов, при превышении которой на поверхности стальной арматуры начинают развиваться коррозионные процессы. В качестве порогового значения концентрации хлорид-ионов, необходимого для начала коррозии арматурной стали, традиционно принимается 0,4 % по массе цемента. Для исследуемых образцов цементного камня бетона пороговое значение содержания хлорид-ионов составляет $2,36 \cdot 10^{-4}$ кг/кг бетона. Для достижения такой концентрации хлорид-ионов у поверхности стальной арматуры в бетоне при коррозии в растворе HCl с $pH = 5$ понадобятся 331 сутки; в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ – 174 суток; в 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$ – 210 суток.

В гидрофобизированных бетонах массообменные процессы замедлены вследствие частичной коагуляции пор вводимыми добавками. На рис. 11 видно, что плотность потока хлорид-ионов в гидрофобизированном цементном камне значительно ниже, чем в образце без добавок (рис. 9-а).

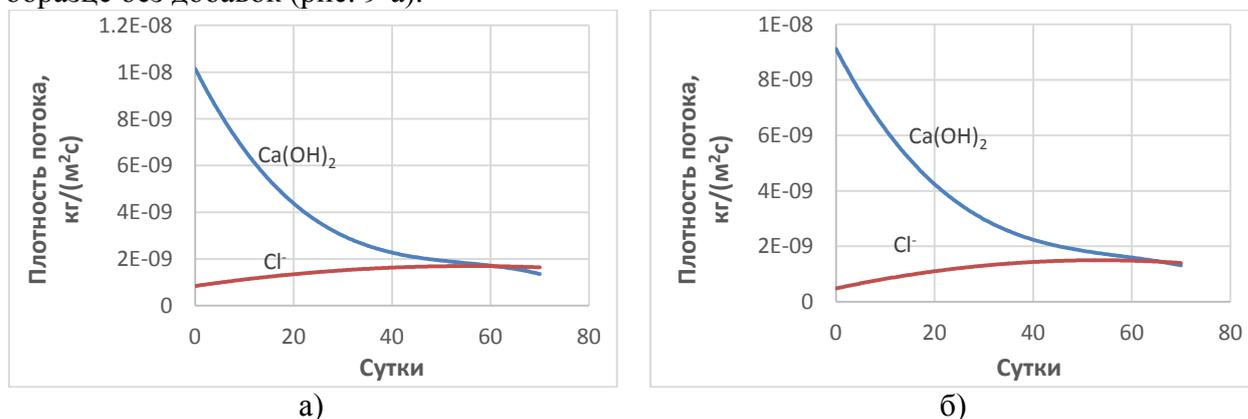


Рис. 11. Изменение во времени плотности потока переносимых компонентов в бетоне марки по водонепроницаемости (а) W10 и (б) W16 при коррозии в 2 %-ом растворе $MgCl_2$

Также установлена степень хлоридизации гидрофобизированных бетонов. Аналогичным образом рассчитаны концентрации хлорид-ионов, поступающих к поверхности стальной арматуры через поровую структуру цементного камня бетона, и построены профили концентраций по толщине образца, представленные на рис. 12.

Установлено, что пороговое значение концентрации хлорид-ионов при коррозии в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ достигается в бетоне марки по водонепроницаемости W10 через 2851 сутки (8 лет); в бетоне марки по водонепроницаемости W16 – 3712 суток (10,5 лет).

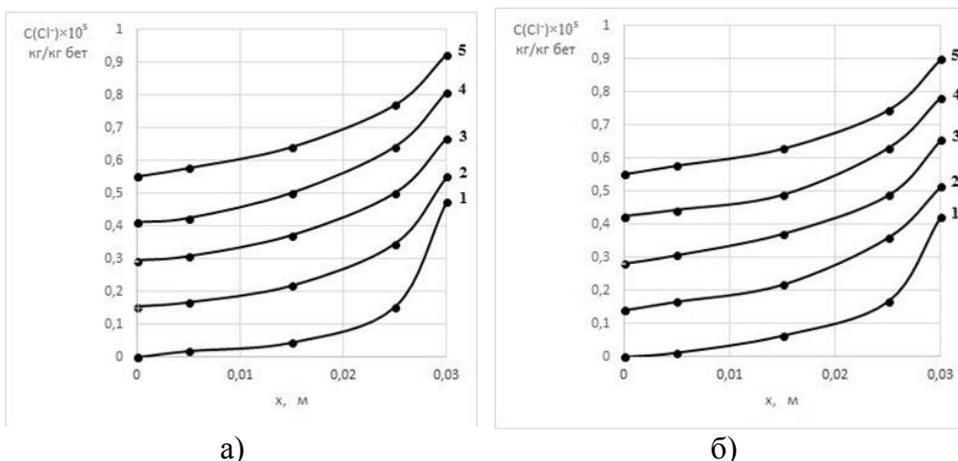


Рис. 12. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образцов марок (а) W10 и (б) W16 в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ при t : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

О скорости коррозии арматуры в бетоне можно судить по изменению величины ее электродного потенциала. На рис. 13 представлены результаты измерений потенциала поверхности стальной арматуры класса прочности A500С из стали марки Ст3 в цементном камне бетона, находящемся под воздействием различных хлоридсодержащих сред.

Изменение величины потенциала арматуры в системе «железобетон – 2 %-ый раствор $MgCl_2$ » начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде. Это соответствует времени достижения предельно допустимой концентрации хлорид-ионов у поверхности арматуры, 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 $CaCl_2$ » потенциал арматуры начинает изменяться через 7 месяцев нахождения цементного камня в жидкой среде, что совпадает с рассчитанным в предыдущем разделе этой главы временем начала развития коррозионных процессов. 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.

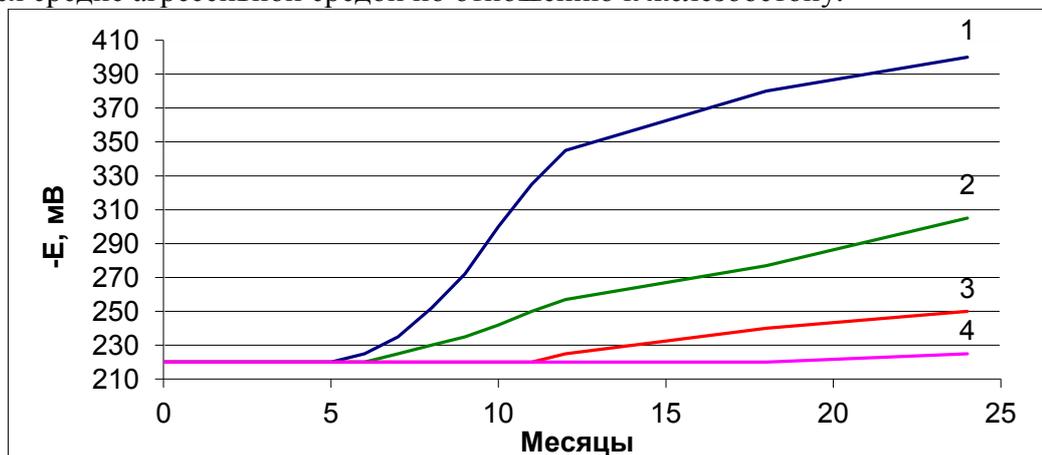


Рис. 13. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3, находящейся в цементном камне бетона, подвергающемся воздействию: 1) 2 %-ого раствора $MgCl_2$; 2) 0,1 %-ого раствора $CaCl_2$; 3) раствора HCl с $pH = 5$; 4) воды

Потенциал стальной арматуры начинает меняться в системе «железобетон – раствор HCl с $pH = 5$ » через 12 месяцев воздействия агрессивной среды, как и было рассчитано в предыдущем разделе этой главы. Спустя 18 месяцев испытаний наблюдается тенденция к установлению постоянного потенциала арматуры на уровне $-240 \div -250$ мВ, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе «коррозионная среда – бетон – стальная арматура». 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. 13. 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.

На рис. 14 представлены результаты измерений изменения потенциала поверхности стальной арматуры класса прочности А500С из стали марки Ст3 в гидрофобизированных образцах цементного камня бетона, находящихся под воздействием 2 %-ого раствора $MgCl_2$. В течение 24 месяцев испытаний изменения потенциала поверхности стальной арматуры в гидрофобизированных бетонах 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 подтверждаются данными, полученными при электрохимических измерениях.

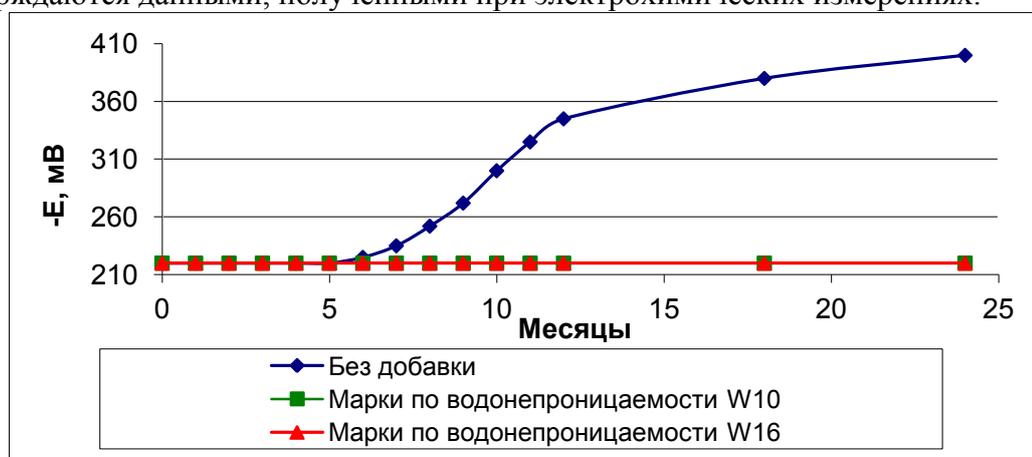


Рис. 14. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3, находящейся в цементном камне бетона, подвергающемся воздействию 2 %-ого раствора $MgCl_2$

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» 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 коррозионных процессов на поверхности стальной арматуры за этот период очень низкая.

При коррозионных измерениях с использованием метода контактной коррозии получены экспериментальные данные для образцов арматуры, находящихся в исследуемых жидких средах. Для наибольших величин достигнутого тока рассчитаны показатели скорости коррозии арматуры из стали марки Ст3, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – 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 ² ·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 $CaCl_2$	0,2476	0,2754
2 %-ый раствор $MgCl_2$	0,2675	0,2976

Исходя из значений глубинного показателя коррозии, можно сделать заключение, что на поверхности арматурных стержней развиваются значительные повреждения. Прогнозируемая скорость коррозии в жидких хлоридсодержащих средах составляет не менее 0,2 мм/год. Это значит, что через 10 лет глубина локального коррозионного повреждения стальной арматуры в зависимости от степени агрессивности хлоридсодержащей среды достигнет значений 2,5-3 мм. Такое повреждение превышает предельное значение 10 % от диаметра арматуры и является опасным, поскольку приведет к потере прочности железобетонного элемента конструкции.

Согласно данным, представленным в исследованиях других авторов, 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 можно сделать вывод, что при 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.

Срок безремонтной службы железобетонного изделия, эксплуатируемого в условиях воздействия сильно агрессивной хлоридсодержащей среды, при гидрофобизации увеличивается с 4 до 12 лет.

В пятой главе представлены практические рекомендации по повышению коррозионной стойкости армированного бетона в условиях воздействия жидких хлоридсодержащих сред. Разработаны и научно-обоснованы составы растворов и режимы для получения на поверхности арматурной стали фосфатных покрытий холодным способом (таблица 4).

Таблица 4 – Составы модифицированных растворов холодного фосфатирования стальной арматуры класса проката А500С, (г/л)

Компоненты	Раствор №1	Раствор №2
Препарат «Мажеф»	30 – 40	35 – 45
$Zn(NO_3)_2$	50 – 60	50 – 65
$NaNO_2$	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

Для улучшения структуры и снижения пористости покрытий в традиционный раствор холодного фосфатирования, имеющий состав: препарат «Мажеф» 30-40 г/л; $Zn(NO_3)_2$ 50-60 г/л; $NaNO_2$ 3-4 г/л, было добавлено 1 г/л глюкозы или 1 г/л глицерина. Помимо глюкозы и глицерина в растворы фосфатирования предложено вводить трилон А или трилон Б. Слабые органические кислоты и их соли, дающие с ионами железа устойчивые комплексные соединения, являются буферными добавками для поддержания pH растворов фосфатирования в пределах значений 2,6÷3,2, поскольку при повышении кислотности происходит растворение образующейся фосфатной пленки. Поддержание уровня pH необходимо также для снижения шламообразования в процессе фосфатирования. Введение в состав фосфатирующего раствора эмульгаторов ОП-7, ОП-10 способствует обезжириванию поверхности стали и формированию более равномерного

покрытия. Однако эти вещества с экологической точки зрения не безопасны и негативно влияют на здоровье человека при контакте с ними. В качестве альтернативы предложен препарат ОС-20, который также обладает эмульгирующим и смачивающим действием, но экологически менее опасен.

Вводимые добавки, по-видимому, адсорбируются на активных участках поверхности стали и тем самым увеличивают количество центров кристаллизации. В результате поверхность фосфатного покрытия приобретает более мелкокристаллическую структуру по сравнению с пленкой, полученной из стандартного раствора, как видно на рис. 15.

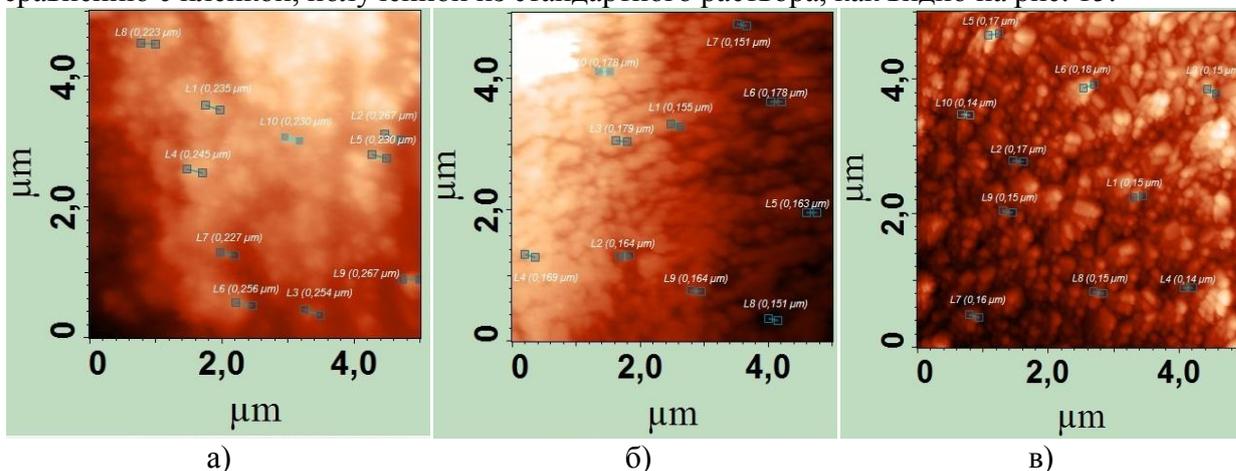


Рис. 15. Снимки с атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO поверхности фосфатных покрытий, полученных из растворов холодного фосфатирования: а) традиционного; б) модифицированного №1; в) модифицированного №2

По снимкам с атомно-силового микроскопа установлено, что средний диаметр зерен фосфатных пленок, полученных из растворов с добавками, составляет 165 нм, а для покрытий без добавок этот параметр равен 243 нм. Поскольку меньший размер зерна обуславливает более высокие механические и эксплуатационные свойства покрытий, очевидно, что введение органических добавок в растворы фосфатирования благоприятно сказывается на качестве осаждаемых фосфатных пленок. Кроме того, добавки существенно снижают шероховатость поверхности фосфатной пленки, сглаживают неровности.

Измерения потенциала образцов стальной арматуры в различном состоянии в течение 2 лет показало (рис. 16), что у незащищенных образцов изменение электродного потенциала при воздействии на них агрессивной хлоридсодержащей среды начинается уже на 14-15 сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечении 150 суток потенциал превышает -400 мВ. Стальная арматура с покрытиями, полученными из модифицированных растворов холодного фосфатирования, сохраняет потенциал на уровне -320 мВ в течение 50 суток. Защитные свойства фосфатных пленок сохраняются. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых очагов коррозии, под влиянием проникающих к стали хлорид-ионов. Однако, у образцов, защищенных фосфатными пленками, изменение потенциала не столь резкое, как у образцов без покрытия, и «разблагораживание» стали происходит медленнее. Изменения потенциала поверхности арматуры с фосфатным покрытием, находящейся в цементном камне, не наблюдалось. Очевидно, что дополнительная защита арматуры в бетоне посредством нанесения фосфатного покрытия обеспечит требуемую долговечность железобетонных конструкций в массовом строительстве.

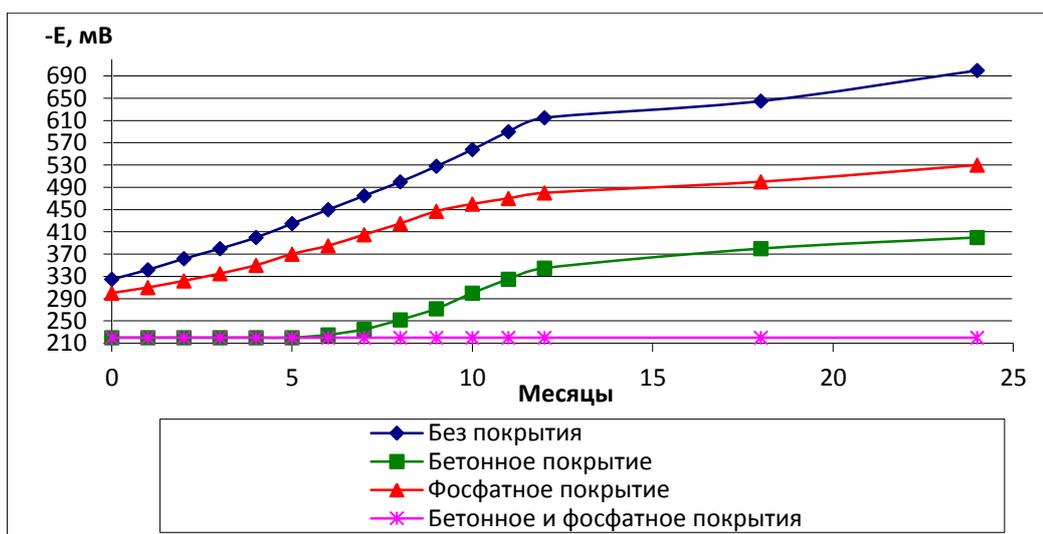


Рис. 16. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 в процессе коррозии в 2 %-ом растворе $MgCl_2$

Разработаны рекомендации по ингибированию коррозии стальной арматуры в бетоне добавками нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов. Добавки-ингибиторы снижают содержание хлорид-ионов, не допуская достижения предельного значения, необходимого для депассивации поверхности стали, а также уменьшают скорость коррозии в случае, если пассивное состояние уже нарушено. В случае со сталью в бетоне мы говорим о химических веществах, которые либо подмешиваются в свежий бетон, либо проходят через затвердевший бетон, вступая в реакцию с поверхностью арматурной стали, чтобы замедлить скорость коррозии. Это различие является фундаментальным. Путем смешивания в процессе изготовления бетона контролируется точная дозировка, и условия могут быть легко проверены. Нанесение ингибиторов на затвердевший бетон как часть системы восстановления гораздо более проблематично с точки зрения обеспечения эффективной дозировки при поступлении к арматуре, а также при измерении, тестировании и прогнозировании долгосрочных характеристик.

Проведено исследование влияния добавок на коррозионную стойкость цементного камня бетона. Образцы, изготовленные из портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н с В/Ц = 0,3 с добавками ингибиторов в количестве 0,5 % от массы цемента, помещали в растворы жидких хлоридсодержащих сред различной степени агрессивности. Установлено, что добавки ингибиторов не оказывают существенного влияния на массообменные процессы, протекающие в цементном камне на начальном этапе коррозии бетона в жидких хлоридсодержащих средах.

По данным измерений прочности цементного камня бетона (таблица 5) видно, введение ингибиторов в цементную смесь не оказывает влияние на набор прочности в процессе твердения цементного камня. У образцов цементного камня бетона с добавками ингибиторов потеря прочности через 150 суток воздействия составила: в водной среде – 4 %; в растворе HCl с $pH = 5$ – 14 %; в 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$ – 22 %; в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ – 26 %. У образцов цементного камня, изготовленных без ингибирующих добавок, прочность на сжатие под воздействием этих сред через 150 суток уменьшилась на 14, 20, 30 и 34 %, соответственно.

Ингибирующие добавки нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов не влияют на процессы массопереноса в цементном камне бетона, поскольку в момент взаимодействия агрессивной среды с компонентами цементного камня они находятся в связанном состоянии. Из поверхностного слоя цементного камня нитрат-ионы быстро вымываются агрессивной средой, но накапливаются в поровой жидкости внутри бетона, где взаимодействуют с хлорид-ионами и замедляют их поступление к поверхности

стальной арматуры. Введение ингибиторов в цементную смесь при приготовлении бетона способствует замедлению ухудшения его прочностных характеристик в результате воздействия жидких хлоридсодержащих сред в 1,3-1,6 раз в зависимости от степени агрессивности среды.

Таблица 5 – Изменение 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 CaCl_2	2 %-ый раствор MgCl_2	Раствор HCl с $\text{pH} = 5$
-	49,78	42,44	34,78	32,54	38,64
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
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

Поскольку больший эффект на снижение вывода кальция из цементного камня оказала добавка KNO_3 , дальнейшие расчеты проводились для образцов с этим ингибитором. С помощью дериватографического анализа установлено содержание катионов кальция в разных частях цементного камня, в результате чего были построены профили концентраций, определяются величины градиентов концентрации переносимого компонента, используемые для расчета показателей массопереноса: коэффициентов массопроводности и массоотдачи по формулам (2) и (4). Рассчитанные значения показателей массопереноса представлены на рис. 17.

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. Такое поведение обусловлено слабым ингибированием растворения кальцийсодержащих фаз в цементном камне под воздействием жидкой агрессивной среды из-за усложнения проникновения хлорид-ионов вглубь пористой структуры цементного камня.

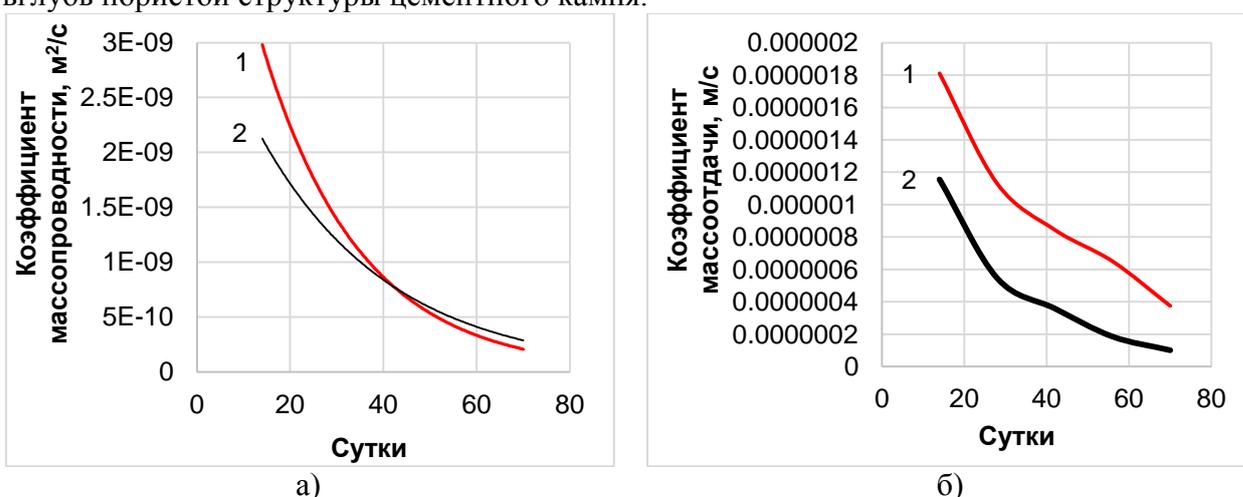


Рис. 17. Изменение значений коэффициента (а) массопроводности и (б) массоотдачи образцов цементного камня: 1) без добавки; 2) с добавкой 0,5 % KNO_3 при коррозии в 2 %-ом растворе MgCl_2

С помощью показателей массопереноса возможно прогнозировать сроки накопления в поровой жидкости цементного камня порогового содержания хлорид-ионов 0,4 % по массе цемента. 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 % добавкой KNO_3 – 260 суток.

Для установления влияния ингибирующей добавки на скорость развития коррозии стальной арматуры в бетоне проведено измерение изменения величины ее электродного потенциала в различных условиях воздействия жидких сред. Поскольку нитрат калия в большинстве случаев показал лучший результат по замедлению коррозионных процессов, в цементную смесь вводилось 0,5 масс. % KNO_3 . Ингибирование коррозии стальной арматуры посредством введения в цементную смесь при изготовлении бетона нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов показывает хорошие результаты. Из рис. 18 видно, что в коррозионной среде с ингибиторами потенциал стальной арматуры снижается.

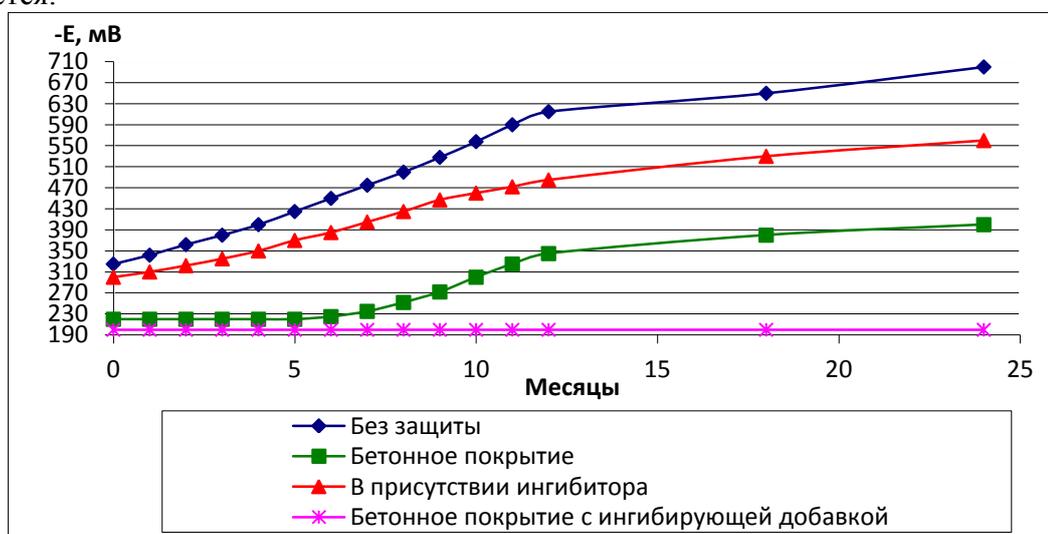


Рис. 18. Изменение потенциала поверхности арматуры из стали марки Ст3 в процессе коррозии в 2 %-ом растворе $MgCl_2$

Интенсивное изменение электродного потенциала поверхности стали наблюдается в течение 12 месяцев, затем происходит замедление коррозионных процессов. При введении добавки в цементную смесь обеспечивается сохранение потенциала арматуры при значении -200 мВ, что соответствует вероятности возникновения коррозии менее 10 %. В жидких хлоридсодержащих средах с добавкой нитрата калия концентрацией 0,5 % снижение величины потенциала стальной арматуры ниже -350 мВ, что соответствует высокой вероятности развития коррозионных процессов, происходит: в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ через 4 месяца; в 0,1 %-ом растворе $CaCl_2$ через 6 месяцев; в растворе HCl с $pH = 5$ через 8 месяцев.

В заключении изложены основные результаты диссертационной работы, представляющие научную и практическую значимость:

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 ($6\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 $\text{pH} = 5$ – 331 сутки; в 0,1 %-ом растворе CaCl_2 – 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 инициирование 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 $\text{pH} = 5$, 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, и ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС», г. Ростов-на-Дону;

- для повышения долговечности железобетонных изделий при жидкостной коррозии в практической деятельности компаний ООО «Мераком», г. Москва, и ООО «ХолодБизнесГрупп», г. Ростов-на-Дону;

- при оценке остаточного срока службы железобетонных изделий и сооружений на объектах ООО «Омега-строй», г. Южно-Сахалинск. 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. 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, и ООО «Вира-96», г. Южно-Сахалинск. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящий в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, **В.С. Коновалова** // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 2 (31). – С. 79-82.
2. Влияние модификаторов холодного фосфатирования на коррозионную стойкость сталей / К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Строительство и реконструкция. – 2013. – №3 (47). – С. 64-68.
3. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций // В.Е. Румянцева, Н.М. Виталова, **В.С. Коновалова** // Строительство и реконструкция. – 2014. – № 4 (54). – С. 65-72.
4. Исследование процессов коррозионной деструкции железобетонных изделий в агрессивных средах с хлорид-ионами / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Вестник гражданских инженеров. – 2016. – № 5 (58). – С. 61-67.
5. Жидкостная коррозия бетонов в среде с различной степенью агрессивности / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, И.В. Караваев // Вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 4 (62). – С. 113-118.
6. 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.
7. Управление процессами коррозионной деструкции строительных материалов на основе законов массопереноса / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, И.Н. Гоглев, Б.Е. Нармания // Вестник гражданских инженеров. – 2019. – № 3 (74). – С. 106-111.
8. Моделирование динамики массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом явления кольматации / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, А.С. Евсяков, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2020. – № 6. – С. 27-32.
9. Коррозия стальных элементов конструкций при тепловых нагрузках / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, А.В. Осыко, А.В. Шенберева // Современные проблемы гражданской защиты. – 2022. – № 2 (43). – С. 131-142.
10. Влияние ингибирующих добавок нитратов на степень повреждения цементного камня бетона при жидкостной коррозии в хлорид-содержащих средах / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, Б.Е. Нармания // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 4 (19). – С. 60-66.

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ

11. Влияние ускорителей фосфатирования и ингибиторов коррозии железобетонных конструкций на деструкцию арматуры и бетонов / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова** // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – Вып. 1. – С. 107-109.
12. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки / С.В. Федосов В.Е. Румянцева И.В. Красильников И.В. Караваев, **В.С. Коновалова** // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2017. – № 6 (372). – С. 268-276.
13. Mathematical modeling of diffusion processes of mass transfer of «free calcium hydroxide» during corrosion of cement concretes / S.V. Fedosov, V.E. Rummyantseva, **V.S. Konovalova**, S.A. Loginova // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. – 2018. – Vol. 14. – No. 3. – Pp. 161-168.

14. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / S.V. Fedosov, V.E. Romyantseva, I.V. Krasilnikov, **V.S. Konovalova**, A.S. Evsyakov // Инженерно-строительный журнал. – 2018. – № 7 (83). – С. 198-207.

15. Ингибирование коррозии бетонного композита комбинированной добавкой нитрита натрия и силиката натрия / В.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, И.Н. Гоглев, Н.С. Касьяненко // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 8. – С. 57-62.

Статьи в изданиях, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus

16. Physical and Mathematical Modelling of the Mass Transfer Process in Heterogeneous Systems under Corrosion Destruction of Reinforced Concrete Structures / S.V. Fedosov, V.Eu. Roumyantseva, I.V. Krasilnikov, **V.S. Konovalova** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 456. – 012039.

17. Monitoring of the Penetration of Chloride Ions to the Reinforcement Surface Through a Concrete Coating During Liquid Corrosion / S.V. Fedosov, V.Eu. Roumyantseva, I.V. Krasilnikov, **V.S. Konovalova**, A.S. Evsyakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 463. – 042048.

18. Phosphate coatings as a way to protect steel reinforcement from corrosion // S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, **V.S. Konovalova** // MATEC Web of Conferences. – 2019. – Vol. 298. – P. 00126.

19. Analysis of the corrosion behavior of steel reinforcement protected by phosphate coatings / **V.S. Konovalova** // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 329. – 02001.

20. The Influence of Structure Formation Conditions of the Composite on the Mass Transfer Processes / S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, **V.S. Konovalova**, I.N. Goglev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 753. – 042047.

21. Influence of temperature on durability of concrete exposed to liquid corrosion / S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, **V.S. Konovalova**, A.A. Osyko // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2020. – Vol. 70. – Pp. 145-155.

22. The Effect of Volumetric Hydrophobization on Moisture Transfer During Hardening of Concrete / S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, **V.S. Konovalova** // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1007. – Pp. 85-89.

23. The role of colmatation in liquid corrosion of hydrophobized concrete // S.V. Fedosov, V.E. Romyantseva, **V.S. Konovalova**, A.S. Evsyakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 896. – 012096.

24. Corrosion Protection of Reinforcement with Phosphate Coatings / V.E. Romyantseva, **V.S. Konovalova** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 890. – 012091.

25. The Reinforced Concrete Reinforcement Corrosion Degradation Inhibition with Nitrates of Alkali and Alkali-Earth Metals / V.E. Romyantseva, **V.S. Konovalova** // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 1011. – Pp. 72-78.

26. Pore Colmatation in Case of Liquid Corrosion of Concrete / S.V. Fedosov, V.E. Romyantseva, **V.S. Konovalova**, A.S. Evsyakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 911. – 012002.

27. Investigation of a Steel Local Corrosion in Chloride-Containing Media / V.E. Romyantseva, **V.S. Konovalova** // Key Engineering Materials. – 2020. – Vol. 872. – Pp. 7-13.

28. The effect of temperature on the corrosion rate of iron-carbon alloys / **V.S. Konovalova** // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 38. – Part 4. – Pp. 1326-1329.

29. Effect of modifiers introduced into cold phosphating solutions on the physical and mechanical properties of the formed phosphate films / **V.S. Konovalova** // MATEC Web of Conferences. – 2021. – Vol. 346. – P. 01034.

30. Changes in the structural and phase composition and strength characteristics of concrete during liquid corrosion in chloride-containing media / V.E. Rumyantseva, **V.S. Konovalova**, B.E. Narmaniya // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1926. – P. 012057.

31. Modified Phosphate Coatings Applied to Steel by Cold Method / V.E. Rumyantseva, **V.S. Konovalova**, B.E. Narmaniya // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2131. – P. 042027.

32. Influence of chloride-containing media on the protective properties of concrete / **V.S. Konovalova** // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 95. – Pp. 260-265.

33. Corrosion of Steel Reinforcement in Hydrophobized Concrete under the Influence of Aggressive Chloride-Containing Medium / V.E. Rumyantseva, **V.S. Konovalova**, B.E. Narmaniya, M.A. Korinchuk // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2911. – P. 020016.

34. Investigation of the Effect of Volumetric Hydrophobization on the Kinetics of Mass Transfer Processes Occurring in Cement Concretes during Corrosion / **V.S. Konovalova** // Materials. – 2023. – Vol. 16. – Issue 10. – P. 3827.

Монография

35. Коррозия строительных материалов: проблемы, пути решения / С.В. Федосов, В.Ф. Степанова, В.Е. Румянцева, В.Г. Котлов, А.Ю. Степанов, **В.С. Коновалова**. – М.: Издательство АСВ, 2022. – 400 с.

Патент

36. Пат. №2495962 Российская Федерация, МПК С23С 22/13 (2006.01). Раствор для холодного фосфатирования стальной арматуры / В.Е. Румянцева, Ю.А. Щепочкина, К.Е. Румянцева, **В.С. Коновалова**, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина; заявитель и патентообладатель В.Е. Румянцева; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29.