

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»

На правах рукописи

Коновалова Виктория Сергеевна

РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АРМАТУРЫ
ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ОТ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ

Специальность

05.23.05. – Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:



Доктор технических наук, доцент
советник РААСН
Румянцева Варвара Евгеньевна

Иваново 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Современное представление о коррозионных процессах в железобетоне и мерах по их предупреждению и устранению.....	13
1.1. Коррозия бетона.....	15
1.1.1. Коррозия бетона первого вида.....	16
1.1.2. Коррозия бетона второго вида.....	17
1.1.3. Коррозия бетона третьего вида.....	18
1.1.4. Щелочная реакция наполнителя.....	20
1.2. Коррозия стальной арматуры в бетоне.....	23
1.2.1. Классификация арматурной стали.....	24
1.2.2. Карбонизация.....	26
1.2.2.1. Скорость коррозии при карбонизации.....	29
1.2.3. Процесс коррозии стальной арматуры.....	30
1.2.4. Скорость коррозии стальной арматуры.....	33
1.3. Электрохимический механизм коррозии арматуры в бетоне.....	36
1.4. Защита арматуры от коррозии.....	38
1.4.1. Ингибирование коррозии стальной арматуры.....	38
1.4.2. Краткий обзор методов нанесения фосфатных пленок на стальные поверхности.....	40
1.4.2.1. Сущность и механизм процесса фосфатирования.....	41
1.4.2.3. Холодное фосфатирование.....	43
1.5. Постановка задач исследования.....	44
Глава 2. Материалы, приборы и методики экспериментальных исследований.....	47
2.1. Используемые материалы.....	47
2.2. Краткое описание применяемых экспериментальных методик...	51
2.2.1. Определение коррозионной стойкости бетонов.....	52

2.2.2. Количественный анализ ионов кальция в жидкой среде по методу комплексонометрии.....	54
2.2.3. Электрометрический метод определения водородного показателя рН.....	56
2.2.4. Определение плотности, водопоглощения и пористости бетона.....	56
2.2.5. Методы определения защитной способности фосфатных пленок.....	58
2.2.6. Методика исследования поверхности фосфатных покрытий.....	64
2.2.7. Методика проведения рентгеноструктурного анализа.....	65
2.2.8. Установление характера контроля коррозионного процесса.....	66
Глава 3. Экспериментальные исследования жидкостной коррозии цементного камня.....	69
3.1. Результаты экспериментальных исследований жидкостной коррозии цементного камня.....	69
3.2. Исследование физико-механических свойств цементного камня..	75
3.3. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности	78
3.4. Мониторинг проникновения хлорид-ионов к поверхности арматуры.....	84
Глава 4. Экспериментальные исследования массообменных процессов на поверхности металлов и разработка рекомендаций по антикоррозионной защите.....	87
4.1. Экспериментальные исследования коррозионных процессов на поверхности арматурной стали.....	87
4.2. Разработка состава для холодного фосфатирования арматурной стали.....	99
4.3. Исследование защитных свойств разработанных модифици-	107

рованных фосфатных покрытий.....	
Заключение.....	121
Библиографический список.....	125
Приложения.....	154
Приложение 1.....	155
Приложение 2.....	156
Приложение 3.....	157
Приложение 4.....	159
Приложение 5.....	160
Приложение 6.....	162
Приложение 7.....	163
Приложение 8.....	164

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы. В настоящее время, как и прежде, бетон является основным строительным материалом.

Армирование бетонных элементов конструкций нашло применение в начале XIX века [230]. Сегодня железобетон является самым распространенным и важным материалом в строительной индустрии. Он используется для строительства зданий и различных инженерных сооружений, таких как туннели, мосты, аэропорты, а также гидравлические и дренажные системы. Усилия исследователей, в настоящее время, сфокусированы на расширении комплекса прочностных и антикоррозионных свойств бетона в соответствии с множеством вариантов его применения.

Главным фактором, вызывающим разрушение железобетона, является коррозия стальной арматуры, около 80 % повреждений обусловлены этим явлением [231]. Многие спецификации и стандарты дают точные указания для подбора состава бетона, толщины бетонного покрытия и технологии изготовления бетона для поддержания долговечности бетонной конструкции в течение всего срока эксплуатации и предотвращения коррозии стальной арматуры для различных условий окружающей среды.

Экономические потери от коррозии металлов огромны. В США, по данным международной ассоциации инженеров NACE, ущерб от коррозии и затраты на борьбу с ней составляют 3,1 % от ВВП (276 млрд. долларов). В Германии этот ущерб составляет 2,8 % от ВВП. По оценкам специалистов различных стран эти потери в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта [1]. При этом потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали. В нашей стране нет официальной статистики, которая бы отражала

экономический ущерб от коррозии, но, по некоторым оценкам [1], он составляет не менее 5 % от ВВП.

Таким образом, очень важно понимать причины возникновения коррозии строительных материалов, выявлять факторы, влияющие на этот сложный процесс, устанавливать и обобщать закономерности массопереноса в бетоне и железобетоне под воздействием различных сред.

В Ивановском государственном политехническом университете в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР ИВГПУ по теме «Проведение фундаментальных исследований в области изучения коррозионных процессов. Определение долговечности надземных и подземных железобетонных конструкций» проводилась работа по изучению процессов массопереноса при жидкостной коррозии железобетонных изделий и разработке практических рекомендаций для защиты железобетона от жидкостной коррозии.

Степень разработанности темы. Представленная работа является логическим продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей процессов коррозии в разных средах, предложены пути борьбы с коррозионной деструкцией. Фундаментальные исследования в области строительных материалов проводились А.Ф. Полаком, В.М. Москвиным и его учениками Ф.М. Ивановым и С.Н. Алексеевым, в настоящее время ведутся в НИИЖБ В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталем, а также С.Н. Леоновичем в БНТУ Республика Беларусь. Однако исследований процессов массопереноса при жидкостной коррозии в системе «жидкая агрессивная среда – бетон – стальная арматура» и разработки практических

рекомендаций для защиты железобетона от жидкостной коррозии не проводилось. Все отмеченное и определило цель настоящей работы, которая выполнялась в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ и при поддержке гранта Минобрнауки РФ шифр 91-21-2, 4-109 в области архитектуры и строительных наук.

Цель диссертационного исследования разработать состав и исследовать свойства покрытий для защиты арматурной стали при жидкостной коррозии железобетонных.

Исходя из указанной цели, основными **задачами** диссертационной работы являются:

1. Изучить механизм подвода агрессивной среды к поверхности арматуры через бетонное покрытие.
2. Установить изменения структурно-фазового состава бетона в результате жидкостной коррозии II вида.
3. Изучить электрохимическую коррозию арматурной стали под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы.
4. Изучить действия ингибиторов на электрохимическую коррозию арматурной стали под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы.
5. Разработать состав холодного фосфатирования арматурной стали и исследовать защитные свойства модифицированных фосфатных покрытий, осаждаемых на поверхности стальной арматуры железобетона.

Научная новизна:

- проведен мониторинг механизмов проникновения агрессивного компонента (хлорид-ионов) через защитный слой бетона к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в агрессивную среду посредством построения профилей концентраций по толщине образца в агрессивных

средах, позволяющий прогнозировать временные интервалы прекращения обеспечения защиты сохранности арматуры бетоном;

- определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 в различных средах;

- изучено анодное поведение стальной арматуры железобетона, экспериментально исследован массообменный механизм подвода электролита к поверхности твердой фазы (арматурной стали), позволяющий разработать практические рекомендации по повышению коррозионной стойкости строительных материалов;

- определена роль углеродсодержащей фазы сплавов в коррозионном поведении арматурной стали; установлена эффективная энергия активации процесса коррозии арматуры класса прочности А500С из стали марки СтЗпс;

- определены основные показатели коррозии стальной арматуры в агрессивной среде, содержащей хлорид-ионы;

- разработаны методика осаждения и состав раствора для получения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом, защищенный патентом на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные представления о коррозионной деструкции железобетонов с учетом закономерностей процессов массопереноса позволяют спрогнозировать последствия воздействия агрессивных сред на систему «бетон – стальная арматура» и применяются при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, на производственных объектах ООО «Базовый инжиниринг».

Разработанные методика осаждения и состав раствора электролита для нанесения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом позволяют предотвратить преждевременное развитие коррозионных процессов на поверхности стальной арматуры в железобетоне

и находят применение в деятельности ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом. Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект, ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ, составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе обобщены, систематизированы и проанализированы имеющиеся в отечественной и зарубежной научно-технической литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулированы задачи, предложены пути их выполнения и проведена проверка достоверности полученных результатов. Для этого использованы методы теоретического и эмпирического уровня исследований.

Полученные результаты и выводы, приведенные в работе, основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований, таких как электро-, комплексо- и перманганатометрия, методы контактной коррозии, хронопотенциометрических измерений и рентгеноструктурного анализа и их статистической обработки, подтверждены сходимостью результатов расчетов и экспериментальных данных, а так же их корреляцией с известными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты мониторинга механизма подвода агрессивной среды к поверхности арматуры через бетонное покрытие;
- результаты исследования прочностных характеристик и изменения структурно-фазового состава бетона в результате жидкостной коррозии II вида;

- результаты исследований процессов электрохимической коррозии стальной арматуры класса прочности А500С из стали марки СтЗпс в бетоне под воздействием агрессивных сред, содержащих хлорид-ионы;

- методика осаждения и состав раствора электролита для получения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом;

- результаты исследований защитных свойств осаждаемых на арматурной стали фосфатных покрытий.

Достоверность полученных результатов. Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Погрешность полученных результатов не превышает 3% при допустимой погрешности аналитических методов 5%. Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены соответствием разработанной методики осаждения и раствора фосфатирования для защиты арматурной стали от коррозии и полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о реальной картине процесса массопереноса при коррозионной деструкции и результатам ранее проведенных исследований других авторов.

Апробация результатов работы и публикации. Основные положения диссертации опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: «Вестник гражданских инженеров» №2 (31) 2012; «Строительство и реконструкция» №3 (47) 2013; «Строительство и реконструкция» №4 (54) 2014; «Химия и химическая технология» Т. 58, Вып. 1, 2015; «Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского» № 1 (59), 2016; «Вестник гражданских инженеров» №5 (58) 2016. Доложены на IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» г. Плес, 2012; на 9-ой и 10-ой Международных научно-технических конференциях «Покрытия и обработка поверхности» г. Москва, 2012-2013; на XX-XXII Международных научно-технических конференциях

«Информационная среда вуза» г. Иваново, 2013-2015; на заседании Круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий» г. Иваново, 2013; на Международной научно-технической конференции «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» г. Саранск, 2013; на VIII Академических чтениях РААСН – Международной научно-технической конференции «Механика разрушения строительных материалов и конструкций» г. Казань, 2014; на Международной студенческой научной конференции «Актуальные проблемы архитектуры, строительства и дизайна» г. Магнитогорск, 2014; на 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции «Актуальные проблемы городского и регионального развития» г. Череповец, 2014; на XVIII Международном научно-практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». SMARTEX – 2015 г. Иваново, 2015; на Первых Международных Лыковских научных чтениях, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе» г. Москва, 2015; на межвузовской научно-технической конференции с международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (ПОИСК-2016) г. Иваново, 2016; на XI Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: методология, теория, практика» г. Челябинск, 2016.

Внедрение результатов исследований. Практические результаты исследований применяются для повышения коррозионной стойкости компанией ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности

стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия (акт о внедрении № 110 ООО «Мераком», г. Москва (Приложение 1)). Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также строительных материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, на производственных объектах (акт о внедрении №15 ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново (Приложение 2)).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы» (акт о внедрении от 05.09.2016 г., г. Иваново (Приложение 3)).

Теоретические положения и результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ» (акт о внедрении №22.02-1 от 22.02.2016 г. (Приложение 4)).

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ЖЕЛЕЗОБЕТОНЕ И МЕРАХ ПО ИХ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЮ И УСТРАНЕНИЮ

Железобетонные конструкции вечные, или почти вечные, как предполагалось до 70-х годов XX века [2]. Сегодня установлено, что срок их службы ограничивается процессами коррозии арматуры. Фактически, бетон обеспечивает идеальные условия для защиты арматуры благодаря своей щелочности. Если проект конструкции, выбор материалов, состав смеси и размещение, уплотнение и отверждение осуществляются в соответствии с действующими нормами, тогда бетон, при большинстве условий, способен обеспечивать защиту более 50 лет, что типично для требуемого срока службы многих конструкций, по крайней мере, в регионах с умеренным климатом. Однако, при высоко агрессивных условиях (присутствие хлоридов) [3,4] даже бетон, который был качественно изготовлен и отвержден, может терять свои защитные свойства, этот факт способствует началу коррозии арматуры до достижения срока в 50 лет, что приводит к серьезным последствиям.

Проблема коррозии железобетонных конструкций является злободневной и ей должно быть уделено особое внимание. Фактически, только с начала 50-х годов XX века исследователи стали уделять серьезное внимание этой проблеме. Известны труды В.И. Бабушкина, С.В. Шестоперова, В.М. Москвина, Ю.М. Бутта, Ф.М. Иванова, О.П. Мчедлова-Петросяна, Ю.М. Баженова, Н.А. Мощанского, С.Н. Алексеева, А.Ф. Полака, В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталя, С.Н. Леоновича, С.В. Федосова [2,5-18]. Были изучены многие аспекты поведения стали в бетоне, такие как природа поровой жидкости в затвердевшем бетоне, электрохимия стали в этой среде, механизм защиты стали оксидными пленками и т.д. [19-28]. Исследования [29-33] объяснили феноменологию и механизм коррозии, определили вызывающие ее условия и законы, регулирующие ее развитие, усовершенствовали технику для диагностики и контроля коррозионных

разрушений. В частности, было показано, что только при условиях, вызывающих коррозию, наблюдается одновременное присутствие депассивации (например, благодаря карбонизации или воздействию хлоридов) и кислорода, и влажности [13,34].

В области строительства был также достигнут заметный прогресс: детально рассмотрены проблема коррозии в железобетоне и общая долговечность конструкции; были выведены новые законы, стали доступны новые технологии [35-57].

Разработаны новые правила и стандарты, являющиеся обязательными на уровне законодательства, новые технологии в области восстановления повреждений конструкций от коррозии [58-65]. Однако накопленный массив знаний не предотвращает от аварий и катастроф, вызванных коррозионной деструкцией. Трагедии, подобные разрушению Трансвааль парка в Москве в 2004 г., уносят человеческие жизни и наносят экономический ущерб.

Железобетонные конструкции формируют важную часть нашей инфраструктуры. Сочетание прочности бетона при сжатии и высоких прочностных свойств арматурной стали дает идеальный композитный материал, который предлагает, по сравнению с другими, широкий спектр применения в области проектирования и строительства зданий. Здания, плиты, балки, опоры мостов, сваи, резервуары и трубы – все эти конструкции выполняются из железобетона [66-69].

Традиционно, структурные и неструктурные факторы, влияющие на работоспособность зданий, рассматривались как отдельные вопросы [28,70]. Но важно рассматривать не только механическую нагрузку: каждая структура подвергается воздействию среды, которая может иметь огромное влияние на срок службы изделия в целом [71-75].

Обычно, взаимодействие между материалом конструкции и окружающей средой называется коррозией [7]. Известно большое количество случаев, когда коррозия конструкции и, в частности, коррозия стальной

арматуры, приводят к преждевременному разрушению и дорогостоящему восстановлению [76,77]. Таким образом, коррозия стальной арматуры в конструкциях является причиной затрат значительных средств на техническое обслуживание существующих зданий и способствует структурным разрушениям [13,78,79].

Даже после 50 лет опыта борьбы с коррозией железобетонных конструкций [2,3,42,59,79-96] существует необходимость в исследовании факторов и параметров, влияющих на коррозию железобетона, и в разработке или дополнении стандартов и норм, делая акцент на необходимости обеспечения долговечности конструкции. Конечно, имеет место не только технический взгляд на проблему. Недостатки в эксплуатационной надежности отражаются преимущественно в экономических потерях, которые могут быть понесены за счет временного или полного выхода здания из строя, стоимости восстановительных работ или мониторинга коррозии, или, в худшем случае, аварий и необходимости преждевременного сноса сооружений [15,97,98].

1.1. КОРРОЗИЯ БЕТОНА

Причины разрушения бетона могут быть классифицированы следующим образом: физические (вызываемые природными температурными изменениями, такими как циклы заморзания-оттаивания, или искусственными, например, вызванными пожарами), механические (истирание, эрозия, сотрясение, взрыв), химические (воздействие кислот, сульфатов, ионов магния и аммония, чистой воды или реакциями щелочных составляющих), биологические (загрязнение, биогенное воздействие) и структурные (перенагрузки, осадка, циклическая нагрузка). На практике эти процессы могут происходить одновременно, часто вызывая синергетическое действие [232,233].

Процессы разрушения бетона и коррозия арматуры тесно связаны. Первый процесс провоцирует разрушение бетонного покрытия или вызывает образование микротрещин, что подрывает его защитные свойства. С другой стороны, обширное действие продуктов коррозии вызывает растрескивание или расслаивание бетона и ухудшает его адгезию к арматуре [232,233].

По классификации профессора В.М. Москвина выделяется коррозия первого, второго и третьего видов [7]. Под коррозией бетона первого (I) вида (выщелачивание) подразумевается растворение и вымывание (выщелачивание) из него растворимых составных частей [99]. В результате происходит увеличение проницаемости бетона, а также снижение его прочности [99]. При коррозии бетона второго (II) вида в бетоне образуются продукты коррозии, не обладающие вяжущими свойствами [99]. Этот вид коррозии включает процессы, при которых происходят химические взаимодействия – обменные реакции – между компонентами цементного камня и агрессивной среды. Образующиеся продукты реакции либо легко растворимы и выносятся из структуры в результате диффузии влаги, или отлагаются в виде аморфной массы [100]. Коррозия бетона третьего (III) вида проявляется в образовании и накоплении малорастворимых солей, кристаллизующихся с увеличением объема твердых фаз [99].

1.1.1. КОРРОЗИЯ БЕТОНА ПЕРВОГО ВИДА

Чистая вода, т.е. вода с низким содержанием растворенных солей, в частности ионов кальция, действует агрессивно по отношению к бетону, поскольку она имеет тенденцию растворять соединения кальция. Если скорость потока воды высокая, продолжается гидролиз продуктов гидратации, поскольку раствор при контакте с бетоном постоянно обновляется. Вначале, вымывается самый растворимый компонент цементной смеси – «свободный гидроксид кальция» (по терминологии академика РААСН С.В. Федосова) [4, 43,72,101-103]. Затем другие компоненты подвергаются воздействию, образуя

более открытую матрицу. Бетон становится более проницаемым для дальнейшего действия агрессивного раствора. В итоге, оказывается пагубное влияние на прочность бетона. В присутствии трещин или дефектов конструкции, вода может легко проходить сквозь бетон, интенсифицируя вышеупомянутые процессы [82,104,105].

Уровень действия чистой воды зависит в большей степени от проницаемости бетона. Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также играет важную роль. Виды бетона с низким уровнем $\text{Ca}(\text{OH})_2$, как в шлаково-цементном бетоне, имеют повышенную стойкость к данному типу разрушения [8,38,83].

Обычно бетон устойчив к воздействию воды, поскольку свободная известь реагирует с CO_2 , образуя CaCO_3 , который не растворим. Только в мягкой воде с высокой концентрацией свободного CO_2 CaCO_3 растворяется с образованием растворимого $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Особым случаем является действие на бетон очень мягких вод, которые растворяют «свободный гидроксид кальция» (растворимость 1,7 г/л). Когда свободная известь растворяется или вымывается, другие составляющие цементной смеси подвергаются воздействию, и стойкость бетона снижается [26,87]. Агрессивность воды к бетону может быть классифицирована, например, согласно стандарту EN 206 [234], где pH, содержание свободного CO_2 , аммиака, магния и сульфат-ионов принимаются в качестве критериев.

Содержание кальция в обычной дождевой воде достаточно низкое, чтобы сделать ее агрессивной к бетону. Кислый дождь (pH = 3,5-4,5) является агрессивным, но количество осадков обычно небольшое, поэтому действие кислотного дождя ничтожно мало [230].

1.1.2. КОРРОЗИЯ БЕТОНА ВТОРОГО ВИДА

Гидратированные компоненты (C-S-H, портландит, сульфоалюминаты) в матрице цемента находятся в равновесии с поровой жидкостью, характеризующейся высоким pH, благодаря присутствию OH^- (образуются

гидроксиды с ионами Na^+ и K^+). Когда бетон вступает в контакт с кислотными растворами, эти компоненты могут растворяться со скоростью, которая зависит от проницаемости бетона, концентрации и вида кислоты [16,106,107].

Кислоты, оказывающие действие на бетон: серная, соляная, азотная, органические кислоты (уксусная, гуминовая) и растворенный CO_2 . Скорость действия на цементную матрицу зависит от растворимости образованных солей и, следовательно, от природы участвующих анионов. Более растворимым продуктам реакции соответствуют высокие скорости воздействия, по сравнению с нерастворимыми продуктами [108].

При взаимодействии с соляной кислотой образуется растворимый хлорид кальция, тогда как с серной кислотой образуется менее растворимый сульфат кальция (гипс). Вода, содержащая растворенный CO_2 , может иметь кислую среду, и в результате ионообменной реакции между угольной кислотой и компонентами гидратированной цементной пасты, в частности гидроксидом кальция, образуется карбонат кальция, который является труднорастворимым. При больших концентрациях CO_2 карбонат кальция преобразуется в более растворимый бикарбонат кальция [109,110].

Стандарт EN 206 [234] выделяет три класса агрессивности кислой среды, в зависимости от pH или содержания CO_2 : ХА1, ХА2 и ХА3 (таблица 1.1).

1.1.3. КОРРОЗИЯ БЕТОНА ТРЕТЬЕГО ВИДА

Бетон обычно вступает в контакт с водой или почвами, содержащими сульфаты. Эти ионы могут проникать в бетон и реагировать с компонентами цементной смеси, вызывая обширные химические реакции [6,19,31,70,106, 108-112]. Возникает вздутие, начинающееся с краев или углов бетонных элементов, что приводит к увеличению растрескивания и разрушению.

Влияние сульфатов может также проявляться в виде прогрессирующей потери прочности цементной смеси из-за уменьшения сцепления между

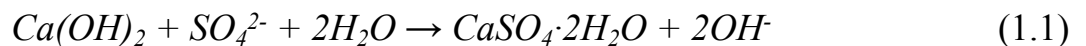
продуктами гидратации [113]. Концентрация растворенных сульфатов в грунтовой воде выше нескольких сотен мг/л, что образует потенциально агрессивную среду [235].

Таблица 1.1

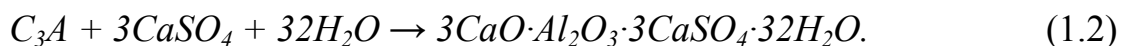
Определяющие значения для классов опасности при химическом воздействии из природных почв и грунтовых вод, согласно EN 206 [234]

Химические характеристики	Справочный метод испытания	ХА1	ХА2	ХА3
Грунтовая вода				
SO ₄ ²⁻ мг/л	EN 196-2	≥200 и ≤600	>600 и ≤3000	>3000 и ≤6000
pH	ISO 4316	≤6,5 и ≥5,5	<5,5 и ≥4,5	<4,5 и ≥4
CO ₂ мг/л	pr EN 13577	≥15 и ≤40	>40 и ≤1000	>100 и до насыщения
NH ⁴⁺ мг/л	ISO 7150-1 или ISO 7150-2	≥15 и ≤30	>30 и ≤60	>60 и ≤100
Mg ²⁺ мг/л	ISO 7980	≥300 и ≤1000	>1000 и ≤3000	>3000 и до насыщения
Почва				
SO ₄ ²⁻ мг/кг	EN 196-2	≥2000 и ≤3000	>3000 и ≤12000	>12000 и ≤24000
Кислотность мл/кг	DIN 4030-2	>200	Не встречается на практике	

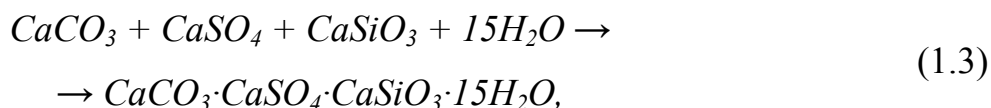
Действие сульфатов начинается с проникновения сульфат-ионов в бетон. Затем могут протекать главным образом две реакции. Сульфаты могут реагировать с гидроксидом кальция с образованием гипса [111]:



и с алюминатами кальция с образованием этtringита:



При особых условиях, когда присутствует CO₂, высокая влажность (> 95 % относительной влажности) и низкая температура, сульфаты могут реагировать с гидроксидом кальция и гидратированным силикатом кальция с образованием таумасита:



что приводит к полной потере бетоном прочности.

Базовой, является реакция, связанная с образованием этtringита, который вызывает расширение бетона. Механизм расширяющего действия этtringита обычно объясняется давлением, оказываемым на рост кристаллов этtringита, и разбуханием из-за абсорбции воды недостаточно кристаллизованным этtringитом (коллоидным этtringитом, образованным в виде мелких иглообразных кристаллов). К тому же, часть этtringита, как правило, находится на поверхности раздела между пастой и наполнителем, что приводит к ухудшению связи [111,114,115].

Опасность воздействия зависит, главным образом, от концентрации сульфатов в почве или в воде, находящихся в контакте с бетоном, и определенным образом от противоиона. Например, сульфат магния вызывает более заметное действие, чем другие сульфаты, поскольку он также приводит к разрушению гидратированного силиката кальция. Сульфат аммония особенно агрессивен, поскольку получаемый аммиак, выходит в виде газа [31,108,110-113].

1.1.4. ЩЕЛОЧНАЯ РЕАКЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ

Некоторые типы наполнителя могут реагировать с ионами Na^+ , K^+ и OH^- в поровой жидкости, что дает нежелательное расширение. Щелочные реакции могут происходить с наполнителем, содержащим определенные формы аморфного кремнезема (щелочная реакция кремнезема) и с наполнителем из доломитового известняка (щелочная реакция карбоната) [105].

Значимость щелочной реакции кремнезема для бетонных конструкций заключается в том, что нежелательное расширение вызывает растрескивание бетона и уменьшает предел прочности на растяжение [236,237], что может отрицательно сказываться на надежности конструкции [238]. В некоторых случаях, восстановление поверхности трещин торкретированием приводит к

повторному растрескиванию из-за введения новых щелочей. Эффективный подход к устранению последствий может заключаться в удалении растрескавшейся части бетона и восстановлению с использованием низкощелочного известкового раствора или шлаковой или золо-шлаковой цементной смеси, с последующей установкой водонепроницаемой мембраны и/или гидрофобной обработкой для предотвращения дальнейшего проникновения воды [239].

Цемент содержит небольшое количество щелочных оксидов (Na_2O , K_2O), извлеченных из минералов, входящих в состав цемента. В результате гидратации, оксиды переходят в раствор в виде гидроксидов [26]:



Щелочность цемента, главным образом, выражена в виде эквивалентного процента Na_2O от массы цемента. Так как молекулярные массы Na_2O и K_2O равны соответственно 62 и 94, эквивалентный процент Na_2O рассчитывается по формуле:

$$\% \text{Na}_2\text{O}_{eq} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \cdot \% \text{K}_2\text{O}. \quad (1.6)$$

Эффективное содержание натрия (Na_2O_{eq}) в цементе меньше или равно по массе 0,6%, что соответствует низкой щелочности. Показано, что жидкая фаза присутствует в порах портландцементной пасты или бетона (для большинства частей), образуя раствор NaOH и KOH . Концентрация этих гидроксидов увеличивается с увеличением Na_2O_{eq} . Цементы с добавками, содержащими пуццолан, золу или шлаки, образуют слабощелочную среду. Добавление микрокремнезема приводит к еще большему снижению pH [8,16].

Помимо цемента, другие компоненты бетона (вода, наполнители, примеси, добавки) могут содержать щелочи, но, как правило, в достаточно меньших количествах. Из этих щелочей, только растворенные в поровой жидкости могут реагировать с наполнителями [28].

Механизм реакции между щелочью и реактивным кремнистым наполнителем является сложным [100]. Он требует присутствия гидроксила, щелочного металла, ионов кальция и воды. Гидроксил ионы вызывают разрушение атомных связей кремнистых соединений, щелочные ионы реагируют с $\text{Si}(\text{OH})_4$ комплексами с образованием жидкого геля (Na,K)-Si-OH, который затем обменивает Na^+ и K^+ на Ca^{2+} , после чего гель застывает. Застывший гель абсорбирует воду и разбухает [2,28].

Это разбухание может вызвать растягивающее напряжение в бетоне и привести к появлению трещин (с рисунком, который зависит от геометрии структуры, расположения арматуры и уровня растягивающих напряжений). Например, в полах или фундаментах, т.е. элементах, которые обычно только слегка усилены и не имеют значительных растягивающих напряжений, типичный рисунок растрескивания, так называемая «карта трещин», имеет случайное распределение трещин, из которого может вытекать бледный гель. Другой характерной особенностью являются выступы, которые представляют собой выталкивание небольших частиц бетона [78,85,100].

Протекание щелочной реакции кремнезема может быть очень медленным и его действие может проявиться только через длительный период времени (до нескольких десятилетий) [240].

Реакционная способность минералов кремнезема зависит от их кристаллической структуры и построения. Пористость, проницаемость, особенная поверхность наполнителей и наличие обогащенных железом и алюминием покрытий может оказывать влияние на кинетику реакции [100]. Время протекания реакции зависит от количества реагирующего кремнезема, присутствующего в наполнителе [100].

Использование бетона с малоэффективным содержанием щелочей будет препятствовать возникновению опасной щелочной реакции кремнезема [85].

Теоретически, щелочность в бетоне может устанавливаться за счет поступления компонентов из внешних источников, например, в прибрежных

конструкциях или мостах, где применяются противогололедные соли. Однако проникание щелочей в бетон протекает относительно медленно (медленнее, чем диффузия хлорид-ионов), и в большинстве практических случаев внешние щелочи не способствуют образованию итоговой щелочности и, таким образом, не увеличивают риск возникновения щелочных реакций кремнезема [241,242].

Щелочная реакция кремнезема может происходить только во влажной среде: в действительности наблюдается, что в условиях с относительной влажностью ниже 80-90%, щелочи и реагирующие наполнители могут сосуществовать, не вызывая разрушения [243]. Температура оказывает влияние на реакцию, т.к. благоприятствует ее протеканию при повышении [100].

Чтобы предотвратить щелочную реакцию кремнезема, предпочтительно использовать неактивные наполнители, низкощелочной портландцемент или смешанный цемент с достаточным количеством доменного шлака или золы [243]. Альтернативная стратегия – использование смешанного цемента или добавление пуццолана или молотого гранулированного доменного шлака в портландцемент. Очевидно, что вышесказанное относится к конструкциям, подвергаемым действию влаги; бетон в сухих условиях не поддается действию щелочной реакции кремнезема [28].

1.2. КОРРОЗИЯ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ

В этой части главы обсуждаются основные аспекты коррозии стальной арматуры в бетоне.

В порах бетона содержится вода, попадающая в пустоты в процессе отверждения, из-за дождливой погоды или в условиях высокой влажности воздуха, которая является основной причиной коррозии. Однако из-за щелочной среды бетона сталь не будет корродировать внутри него. За счет своей щелочности бетон может защищать сталь от коррозии. Щелочность

бетона объясняется тем, что внутри микропор содержится большая концентрация оксидов кальция, натрия и магния [13].

Эти оксиды при добавлении воды образуют гидроксиды, которые обеспечивают высокую щелочность ($\text{pH} = 12-13$) [13,116]. Щелочность будет обеспечивать образование пассивного слоя на поверхности стальной арматуры; состоящий из оксидов и гидроксидов, оксидный слой является плотным и препятствует началу коррозии [244-247]. Оксидный слой сохраняется не долго. Два фактора оказывают влияние на разрушение пассивного слоя: процесс карбонизации и поступление хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры [20,48,117,248].

1.2.1. КЛАССИФИКАЦИЯ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

Сталь – деформируемый (ковкий) сплав железа с углеродом и другими элементами. Сталь служит материальной основой практически всех отраслей промышленности [118].

Обычно стали разных марок используют для изготовления арматуры железобетона. В среднем для получения 1 м³ железобетона требуется 50...100 кг стали. Для армирования железобетона применяют стальные стержни и проволоку, а также стальные сетки и каркасы, изготавливаемые, в основном, заводским методом [23].

Прочностные характеристики арматуры зависят от химического состава стали (содержания углерода, легирующих добавок) и характера её обработки (упрочнение стали в холодном состоянии волочением, вытяжкой, сплющиванием; термическая обработка).

В зависимости от условий применения арматуру подразделяют на ненапрягаемую – для обычного армирования и напрягаемую, используемую в предварительно напряженном железобетоне [23].

Стержневая арматурная сталь, гладкая или периодического профиля, представляет собой горячекатаные стержни диаметром 6...80 мм [77]. В

зависимости от марки стали и соответственно физико-механических показателей стержневую арматуру делят на шесть классов (таблица 1.2) [119]. С повышением класса увеличивается предел прочности и снижается относительное удлинение при разрыве арматурной стали [120].

Таблица 1.2

Физико-механические свойства стержневой арматурной стали

Класс арматуры	Марка стали	Диаметр, мм	Предел, МПа, не менее		Относительное удлинение, %
			текучности	прочности	
А-I	Ст3	6...40	235	375	25
-	28Г2С	40...80	-	-	-
А-II	Ст5	10...40	294	490	19
-	18Г2С	10...80	-	-	-
А-III	25Г2С	6...40	392	590	14
-	35ГС	-	-	-	-
А-IV	20ХГ2Ц	10...22	590	883	6
-	80С	10...18	-	-	-
А-V	23Х2Г2Т	10...22	785	1030	7
А-VI	22Х2Г2АЮ	10...22	980	1230	7
-	22Х2Г2Р	-	-	-	-
-	20Х2Г2СР	-	-	-	-

Арматурные стержни класса А-I гладкие, А-II...А-VI – периодического профиля (рис. 1.1 а, б), который улучшает их сцепление с бетоном [120]. Стержневая арматура с диаметром более 10 мм поставляется в виде стержней длиной от 6 до 18 м; с диаметром 6-9 мм (так называемая катанка) – в бухтах и выпрямляется в стержни на месте применения. Стальная арматурная проволока изготавливается двух классов: В-I – из низкоуглеродистой стали (с пределом прочности 550-580 МПа) и В-II – из высокоуглеродистой или легированной стали (с пределом прочности 1300-1900 МПа) [120].

Проволоку получают из стальных прутьев путем вытяжки; при этом она упрочняется в результате изменения структуры металла (явление наклепа) [120]. Проволока класса В-I предназначена для

армирования бетона без предварительного напряжения, а В-II – для предварительно напряженного армирования. Если на проволоке сделаны рифления для улучшения сцепления с бетоном (рис. 1.1 в), то в обозначении добавляется буква р (например, Вр-I или Вр-II) [120].

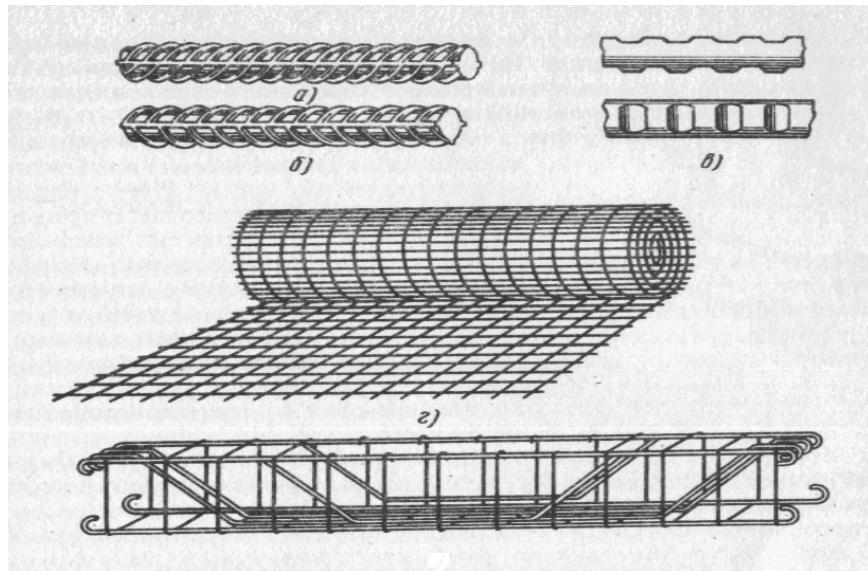


Рис. 1.1. Стальная арматура для железобетона [77]:

а, б – горячекатаные стержни периодического профиля; в – холоднотянутая профилированная проволока; г – арматурная сетка; д – арматурный каркас

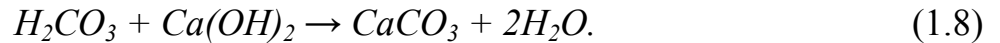
Из стальной проволоки изготавливаются также арматурные сетки и каркасы (рис. 1.1 г, д), нераскручивающиеся пряди (трех-, семи и двенадцатипроволочные) марок П-3, П-7 и П-12, а также стальные канаты. Канаты и пряди применяются в качестве напряженной арматуры [121].

Основа взаимодействия бетона и арматуры – наличие сцепления между ними. Применение арматуры периодического профиля, сварных каркасов и сеток, устройство крюков и анкеров увеличивают сцепление арматуры с бетоном и улучшают их совместную работу [13].

1.2.2. КАРБОНИЗАЦИЯ

Карбонизация является результатом химической реакции между CO_2 из атмосферы и гидроксидами в бетоне. Как и многие другие газы, CO_2

растворяется в воде, образуя угольную кислоту, которая, в отличие от других кислот, не влияет на цементную пасту, но гораздо лучше нейтрализует щелочную среду поровой жидкости, образуя карбонат кальция:



Эта реакция наиболее интересна, особенно для бетона, изготовленного с применением портландцемента. Карбонизация С-S-H также возможна, когда вымывается «свободный гидроксид кальция», например, по пуццолановой реакции в бетоне, изготовленного на основе смешанного цемента [249].

Гидроксид кальция находится в бетоне и увеличивает его щелочность на уровне рН = 12-13; после воздействия карбонат-ионов и распространения их внутри бетона, они образуют карбонаты кальция. Как показано в уравнении (1.8), значение рН будет снижаться до уровня, при котором начинается коррозия стали [79].

Процесс карбонизации происходит интенсивно, когда покрытие бетона малой толщины. Карбонизация, которая является результатом присутствия открытых пор в бетоне, способствующих быстрому распространению CO_2 , также может возникать в большом по толщине слое бетонного покрытия в результате преобразований [101,122,123].

Карбонизация распространяется внутрь бетона в соответствии с диффузионной теорией: скорость диффузии обратно пропорциональна расстоянию между стальной арматурой и поверхностью бетона, т.е. толщине бетонного покрытия [124,125]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_0}{x}, \quad (1.9)$$

где: x – расстояние от поверхности бетона, мм; t – время, ч; D_0 – скорость диффузии, которая зависит от качества бетона, m^2/c .

Когда бетон подвержен карбонизации, значение щелочности будет падать от $pH = 11-13$ до $pH < 8$. При этой щелочности защитные свойства пассивного слоя нарушаются, начинается процесс коррозии [7,70].

Скорость карбонизации зависит от толщины бетонного покрытия и также от его качества, зависящего от пропорций смеси [96,102].

Если уплотнение бетона достаточное, чтобы уменьшить количество пор, то бетон будет защищен от карбонизации. Этого можно достигнуть посредством использования новых материалов, таких как микрокремнезем, который имеет очень малый размер частиц (примерно 0,1-0,2 нм), что будет снижать количество пустот в бетоне. Микрокремнезем с пластификаторами применяется сейчас для получения бетона высоко прочности с пределом прочности от 120 Н/мм² и более [39,40,126].

Различные стандарты и спецификации устанавливают соответствующую толщину бетонного покрытия, зависящую от условий окружающей среды. Также, они указывают водоцементное отношение в бетонной смеси, обосновывают содержание цемента, подходящий метод уплотнения и время процесса отверждения, необходимое, чтобы избежать преобразования карбонизации в бетоне [86, 234].

В конструкциях, подвергаемых воздействию морской воды или растворенных солей, хлориды в бетоне обычно проникают к поверхности арматуры; они вызывают коррозию стали быстрее, чем карбонизация [127,128]. Цикл сушки и увлажнения поверхности бетона помогает ускорить процесс карбонизации; ввод углекислого газа разрешен в сухом цикле, тогда как в цикле увлажнения он растворяется [129]. Это является проблемой прибрежных городов, таких как Гонконг.

В случае, когда бетонное покрытие небольшой толщины, процесс карбонизации будет ускоряться. Эта ситуация может привести к коррозии уже через 5 лет эксплуатации конструкции [130,131].

Распространение CO_2 внутри бетона и скорость движения карбонизации обычно подчиняется закону Фика (1.9). Поскольку процесс карбонизации предполагает изменение характеристик поровых пустот бетона, снижение щелочности и значение рН, то эта зависимость приближительна. Изменение компонентов бетона и изменение уровня относительной влажности по глубине будет отклоняться от значений диффузии, рассчитанных по закону Фика (1.9) [18,51,250,251].

Инженеры могут контролировать процесс карбонизации, принимая в расчет правильный выбор толщины бетонного покрытия и снижая водоцементное отношение в составе бетонной смеси [252-254]. Особое внимание должно быть обращено на контроль качества при строительстве железобетонных конструкций. Измерение проницаемости важно не только для того, чтобы измерить прочность бетона, но также, чтобы обеспечить надежность бетонной конструкции и способность выдержать процесс карбонизации [29,131-133].

1.2.2.1. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ

Процесс преобразования карбонизации или распространение хлоридов внутрь бетона являются главными причинами для разрушения пассивного защитного слоя стальной арматуры и, таким образом, способствуют началу коррозии. После начала коррозии разрушение стали зависит от скорости процесса. Это, в свою очередь, зависит от многих факторов; в случае карбонизации на скорость коррозии сильное влияние оказывает относительная влажность. Она гораздо ниже в случае относительной влажности внутри пор бетона (менее чем 75%); скорость коррозии значительно увеличивается, когда относительная влажность повышается (при 95%) [255]. Температура имеет большое влияние на скорость коррозии. Для любого вида коррозии характерно также уменьшение (с коэффициентом приблизительно 5-10) скорости коррозии при снижении температуры на 10 °С [256,257].

В соответствии с работой Шиссля [254] скорость коррозии в бетоне при карбонизации является функцией от относительной влажности, влажных или сухих условий и содержания хлоридов. Таким образом, решающие параметры, контролирующие коррозию в бетоне при карбонизации, будут связаны с установившейся относительной влажностью или циклами сушки/увлажнения [134]. Проводимость увеличивается соответственно с уровнем содержания хлоридов в бетоне [135], хотя, скорость коррозии в некоторых исследованиях установлена в интервале от 0,015 до 0,09 мм/год [258].

Многими исследователями использовались различные вероятностные модели для описания начала коррозии и скорости коррозии стальной арматуры в анализе надежности конструкции. В 1994 г. Ясухидэ Мори и Брюс Эллингвуд использовали процесс Пуассона с параметром $\nu(t)$ для описания начала коррозии, следующей за карбонизацией [259].

С другой стороны, типичная скорость коррозии стали в разных условиях среды была описана в некоторых публикациях в последние годы. Согласно Себастиану Тингу [260], средняя скорость коррозии (C_r) для пассивной стали в бетоне, подвергаемой действию хлоридов, примерно 100 нм/год. Согласно Ясухидэ Мори и Брюсу Эллингвуду [259], типичная скорость коррозии (C_r) является стационарной случайной переменной, описываемой логарифмическим распределением, со значением $C_r = 50$ нм/год, коэффициент отклонения $V_{cr} = 50\%$. Поскольку скорость коррозии меняется при различных условиях, нет точных данных для предсказания реальной скорости коррозии.

1.2.3. ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Срок службы железобетонных конструкций может быть разделен на две отдельные фазы (рис. 1.2). Первая фаза – начало коррозии, в которой арматура находится под защитой пассивного слоя, но по ряду причин эта пассивность может быть нарушена, например, когда имеет место карбонизация или

проникновение хлорид-ионов в бетонное покрытие. Вторая фаза – развитие коррозии, которая начинается, когда сталь депассивирована, и заканчивается, когда достигается предельное значение, после которого последствия коррозии не могут быть предотвращены [255,261].

Продолжительность начальной фазы зависит от толщины покрытия и скорости проникновения агрессивных веществ, так же как от концентрации, необходимой для депассивации стали. Скорость проникновения агрессивных веществ зависит от качества бетонного покрытия (пористости, проницаемости) и от микроклиматических условий (влажные или сухие) на поверхности бетона [17,255].

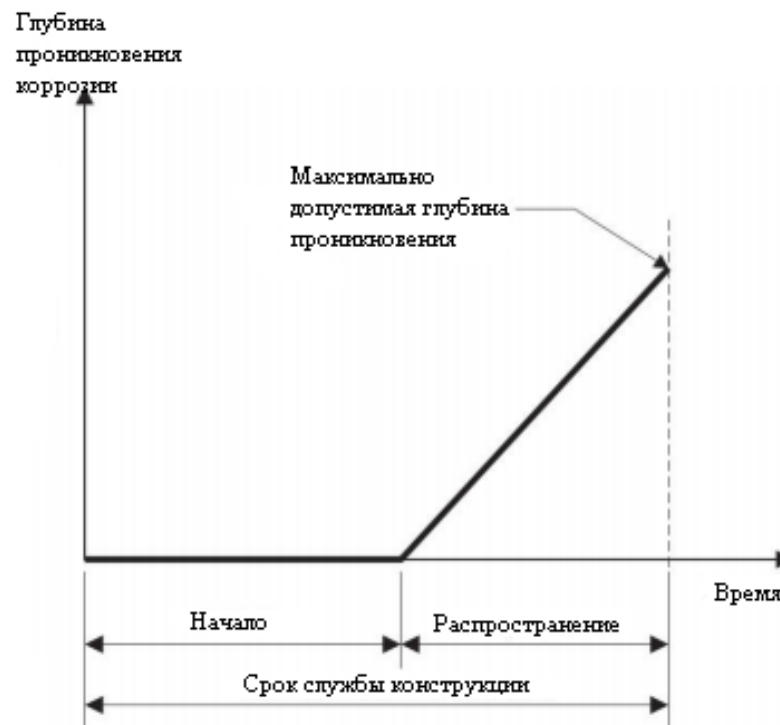


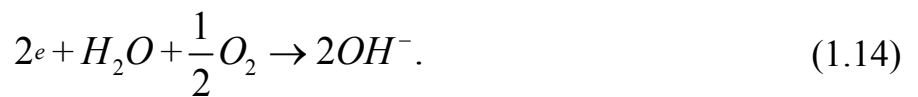
Рис. 1.2. Периоды начала и развития коррозии железобетонных конструкций [255]

После разрушения защитного слоя, на поверхности стальных стержней незамедлительно появляются признаки коррозии в виде ржавчины. Химические реакции, происходящие при коррозии стали, одинаковы и в случае карбонизации, и в случае воздействия хлоридов. Когда процесс

коррозии арматуры начинается, железо растворяется в порах, содержащих воду. Электроны будут накапливаться в соответствии с уравнением, которое иллюстрирует анодную реакцию [70]:

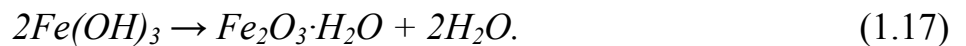
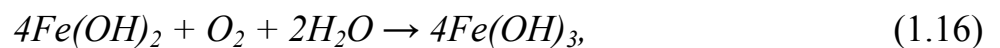


Если электрон будет накапливаться на другой части стальной арматуры, но не будет накапливаться в большом количестве на одной поверхности, тогда происходит другая реакция, которая задействует число электронов с кислородом и водой – катодная реакция [70]:



Из этого уравнения следует, что присутствие гидроксид-ионов OH^- обусловлено катодной реакцией. Гидроксид-ионы увеличивают щелочность и незначительно уменьшают влияние карбонизации и хлоридов. Таким образом, установлено, что вода является главной причиной развития коррозионных процессов [13].

Как показано в предыдущих уравнениях и на рис. 1.3, катодные и анодные реакции являются первым шагом в процессе развития коррозии, так как гидроксид-ионы будут реагировать с ионами железа Fe^{2+} по реакции (1.15) [34]. В результате образуются гидроксиды железа, которые реагируют с кислородом и водой, образуя гидроксиды железа (III):



Предыдущие химические уравнения иллюстрируют преобразование стали до $Fe(OH)_2$, взаимодействующего с кислородом и водой с образованием $Fe(OH)_3$ и $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ [13].

$Fe(OH)_3$ оказывает большее влияние на разрушение бетона и растрескивание бетонного покрытия, поскольку его объем увеличивает объем стальной арматуры в два или более раза [262]. Когда железо гидратируется до

Fe_2O_3 в присутствии воды, его объем увеличивается примерно в 10 раз и продукт реакции становится мягким [136,137]. На этой стадии начинает растрескивание бетона до обрушения куска бетонного покрытия, после чего можно ясно увидеть коричневые пятна ржавчины на стальных стрежнях [136,138].

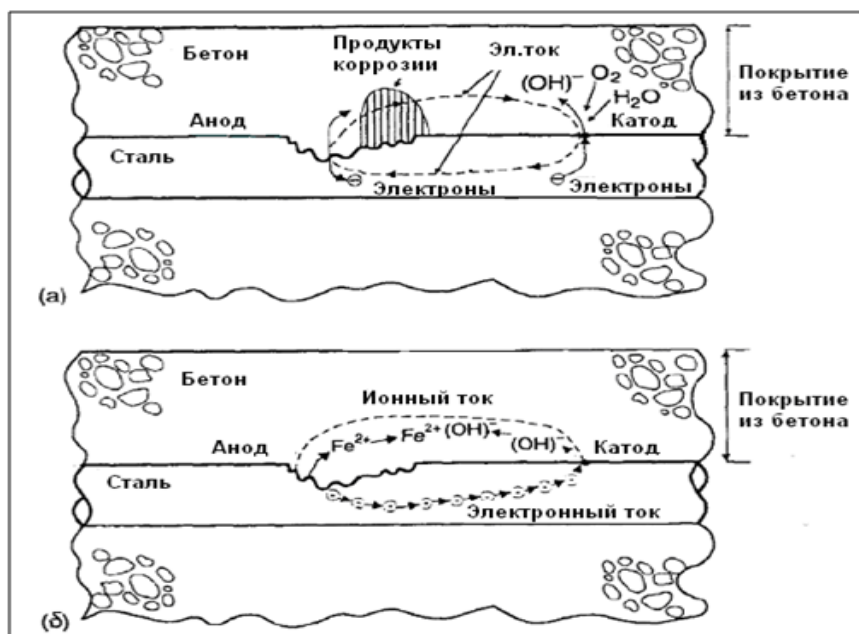


Рис. 1.3. Коррозионный процесс на поверхности стальной арматуры:

(а) – реакции на аноде и катоде, электрический ток;

(б) – поток электрических зарядов в цепи во время процесса коррозии

1.2.4. СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Коррозионный процесс и его формы уже были описаны. Теперь перейдем к обсуждению скорости коррозии стальной арматуры. Скорость коррозии рассматривается в качестве самого важного фактора в коррозионном процессе, с точки зрения безопасности, и в подготовке программ по сохранению конструкций. Этот фактор является экономическим при эксплуатации конструкции [139]. Когда скорость коррозии очень высока, вероятность обрушения конструкции резко увеличивается и сохранность конструкции быстро понижается. Скорость коррозии зависит от различных факторов [118,140-142], таким образом, если возможно контролировать эти факторы, тогда скорость коррозии будет незначительной [17,141].

Главным фактором, который влияет на скорость коррозии, является наличие кислорода, особенно в катодной зоне, как продемонстрировано на рис. 1.4 [143]. В случае отсутствия кислорода скорость коррозии будет незначительной и поэтому следует применять различные методы для предотвращения распространения кислорода внутри бетона, например, позаботиться об уплотнении бетона для того, чтобы получить плотное бетонное покрытие, обеспечивающие снижение или предотвращение проникновения кислорода [10,83]. При предотвращении проникновения кислорода внутрь бетона снижается его содержание у поверхности арматуры. Разница в потенциалах между анодными и катодными зонами также будет меньше – эффект, называемый «поляризацией».

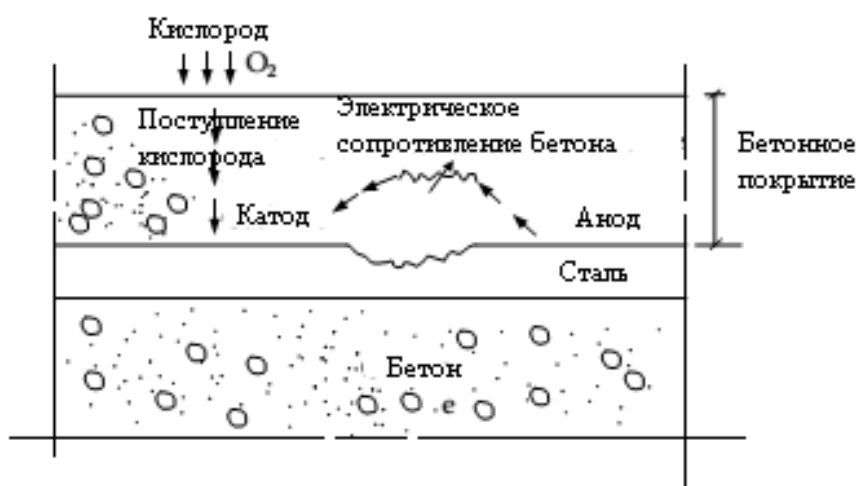


Рис. 1.4. Факторы, влияющие на скорость коррозии

Диаграмма Эванса (рис. 1.5) показывает поляризационные кривые отдельно для анодной и катодной реакций, пересекающиеся в точке P , где анодная и катодная плотность тока равны и представляют скорость коррозии с точки зрения средней коррозионной плотности тока $I_{кор}$. Электродный потенциал пары в этой точке называется коррозионным потенциалом $E_{кор}$ [118,144].

Вторым важным фактором, оказывающим влияние на скорость коррозии, является движение ионов внутри пор бетона около поверхности стальной арматуры. Если скорость движения ионов очень незначительна или

отсутствует, скорость коррозии будет также, очень мала, или равняться нулю. Этот случай может происходить, когда бетон вокруг стальных стержней имеет высокое сопротивление к электрической проводимости между анодом и катодом [139].

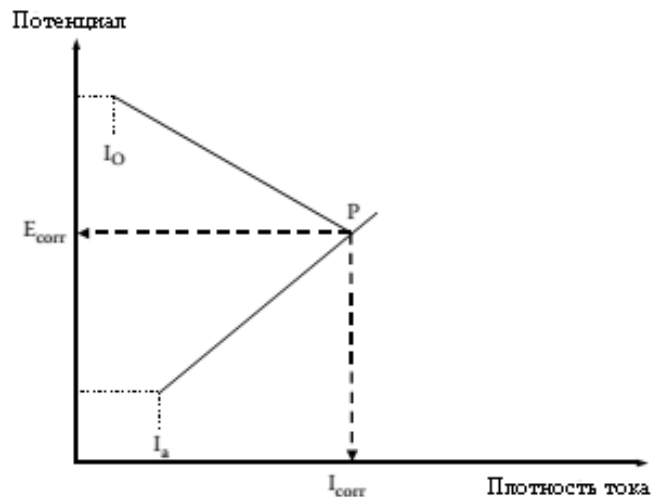


Рис. 1.5. Диаграмма Эванса для простой коррозионной пары

Измерение электрического сопротивления бетона, окружающего стальную арматуру, может дать предположение о скорости коррозии и скорости химической реакции. Существует множество способов измерить скорость коррозии посредством измерения электрического сопротивления [144,145].

Другие факторы также могут контролировать скорость коррозии, поскольку существуют различные типы металла. Один из них – сталь, реагирующая с кислородом с образованием слоя толщиной 0,01 нм из оксидов металла поверхности. В случае стабильности слоя он защищает от разрушения в любых средах. Металл будет защищен, когда в растворе уменьшается выход ионов с его поверхности, таким образом, скорость коррозии будет очень мала при наличии пассивного слоя и ею можно пренебречь [141].

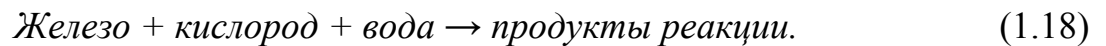
В этом случае пассивный защитный слой является первым способом для защиты от коррозии, как в случае с нержавеющей сталью. Нержавеющая сталь содержит некоторое количество хрома, никеля и других металлов,

которые обеспечивают стабильность защитного пассивного слоя. Слой будет стабильным, если водный раствор содержит высокое количество гидроксид-ионов [13,34].

Пассивный слой подвергается воздействию хлорид-ионов или карбонатов, увеличивая содержания гидроксидов в водном растворе, находящемся внутри пор бетона, что будет содействовать образованию язв на стали [117,141].

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ

Процесс коррозии стали может быть представлен следующей схематической реакцией [146]:



Обычно эта реакция является электрохимической [2,145,147,245,248, 263-266] и состоит из четырех отдельных процессов:

1. Окисление железа (*анодный процесс*), при котором происходит освобождение электронов из металлической фазы и происходит увеличение количества ионов железа, которые гидролизуются с образованием кислой среды;

2. Восстановление кислорода (*катодный процесс*), при котором поглощаются эти электроны, образуется щелочная среда;

3. Перемещение электронов внутри металла от анодных участков, где они высвобождаются, к катодным, где они поглощаются (поскольку электроны несут отрицательный заряд, это приводит к тому, что номинальный электрический ток течет в обратном направлении);

4. Для того, чтобы кругооборот был замкнут, течение тока внутри бетона от анодных участков к катодным обеспечивается ионами в поровой жидкости.

Эти четыре процесса являются взаимодополняющими, происходят синхронно. Анодный ток I_a (т.е. количество электронов, которые освободились при анодной реакции в единицу времени), катодный ток I_c (т.е.

количество электронов, которые поглотились при катодной реакции), ток, который течет внутри арматуры от катодных участков к анодным (I_m), и ток, который циркулирует внутри бетона от анодных участков к катодным (I_{con}), должны быть равны [230]:

$$I_a = I_c = I_m = I_{con} = I_{cor}. \quad (1.19)$$

Отношение между анодным током I_a и скоростью коррозии, выраженной как потеря массы за время t , может быть получено из первого закона Фарадея [147,148]:

$$\Delta m = e_{ech} \cdot q = e_{ech} \cdot I_a \cdot t, \quad (1.20)$$

где: Δm – потеря массы на аноде после прохождения заряда q ; e_{ech} – электрохимический эквивалент корродирующего металла:

$$e_{ech} = A / (zF), \quad (1.21)$$

где: A – атомная масса металла (55,8 для железа), $F = 96559$ (постоянная Фарадея), z – валентность образующихся по анодной реакции катионов ($z = 2$ для реакции $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$).

Общее значение токов (I_{cor}) является, в электрохимических единицах, скоростью процесса коррозии [149]. Скорость коррозии будет, таким образом, определяться самым медленным из этих четырех процессов [248].

Скорость коррозии является незначительной, когда присутствует одно из следующих условий [230]: анодный процесс замедлен, поскольку арматура пассивна, как в случае, когда бетон не подвергается карбонизации и не содержит хлоридов; катодный процесс замедлен, поскольку скорость, с которой кислород достигает поверхности арматуры, мала, как в случае с водонасыщенным бетоном; электрическое сопротивление бетона высоко, как в случае конструкций, находящихся в сухих условиях или при низких значениях относительной влажности.

Первый случай называется пассивным контролем, второй – контролем перемещения кислорода и третий – омическим контролем [150,230].

С другой стороны, скорость коррозии значительна в тех случаях, когда при следующих условиях присутствуют одновременно следующие обстоятельства [230]: 1) арматура более не пассивна; 2) кислород может достигнуть поверхности стали; 3) сопротивление бетона низкое (т.е. ниже $1000 \Omega \cdot \text{m}$).

Содержание влаги в бетоне является главным фактором, контролирующим скорость коррозии [263]. В бетоне низкой пористости максимальные значения скорости коррозии достигаются при содержании влаги около 95%, что эквивалентно равновесию с относительной атмосферной влажностью. Для меньшей плотности бетона это соответствует равновесию с атмосферными условиями при незначительно более высокой относительной влажности [255].

Бетон с высоким содержанием влаги характеризуется низким удельным сопротивлением и низкой диффузией кислорода. Контролирующий процесс в данном случае катодный, и скорость коррозии будет понижаться с повышением влагосодержания, до тех пор, пока она не станет приблизительно равной нулю. В бетоне с низким влагосодержанием удельное сопротивление будет высоким и повышается с уменьшением влагосодержания [26]. Скорость коррозии, таким образом, зависит от удельного сопротивления бетона; чем ниже влагосодержание, тем ниже скорость коррозии.

1.4. ЗАЩИТА АРМАТУРЫ ОТ КОРРОЗИИ

1.4.1. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Дополнительные меры по защите арматуры от коррозии применяются, как правило, в случаях, когда конструкция подвергается воздействию сильно агрессивных сред. Для предотвращения или снижения скорости коррозионного процесса в агрессивную среду вводят специальные вещества – ингибиторы коррозии. Согласно стандарту ISO 8044-1986

[151] ингибиторами коррозии (ИК) называют химические соединения, присутствующие в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшающие скорость коррозии без значительного изменения любого из коррозионных реагентов. Ингибиторами коррозии могут быть также композиции из различных химических соединений. Содержание ингибиторов в коррозионной среде должно быть незначительным [152,153].

Существует две разновидности ингибиторов коррозии: анодные и катодные [154]. Применение анодных ингибиторов зависит от того, есть ли на поверхности стальной арматуры защитный пассивный слой. Катодная защита ингибиторов основывается на препятствовании прониканию кислорода в бетон. Анодные ингибиторы являются более эффективными в качестве защиты от коррозии, по сравнению с катодными, поэтому обычно именно они применяются на практике для обеспечения защиты арматуры. Самым распространенным из анодных ингибиторов является нитрат кальция, который хорошо известен благодаря своей совместимости с заливкой бетонной смесью на месте и, как правило, не имеет неблагоприятных воздействий на свойства бетона, даже после его полного отверждения [153,154]. Другими анодными ингибиторами являются нитраты калия и натрия, которые обладают очень высокой эффективностью по предотвращению развития коррозии бетонов. Тем не менее, они не настолько широко используются, как, например, нитрат кальция, поскольку, если в составе присутствуют компоненты, обладающие высокой щелочностью, они могут реагировать с цементом, вызывая нежелательное действие [154,231]. С целью повышения эффективности действия ингибиторов предложено [155,156] их комбинирование.

Механизм, согласно которому ингибиторы предотвращают коррозию стали, основан на стабилизации пассивирующей пленки на металле, которая разрушается при поступлении к поверхности агрессивных веществ, например, хлорид-ионов [153, 154,156]. Ингибиторы коррозии вступают в

реакцию с хлорид-ионами и, тем самым, снижают их концентрацию, необходимую для протекания коррозии [231].

Концентрация ингибиторов оказывает значительное влияние на развитие процесса коррозии стали. Установлено, что оптимальная концентрация ингибирующих добавок составляет 0,5-1,2 % [152,156]. При недостаточном количестве ингибитора потенциал поверхности стали изменяется незначительно, при этом коррозионный ток сильно увеличивается, в результате скорость процесса коррозии также возрастает. В больших количествах ингибирующие добавки могут даже стать активаторами коррозионных процессов, поэтому применение ингибиторов в концентрации, превышающей 1 %, является нецелесообразным [156].

1.4.2. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ НАНЕСЕНИЯ ФОСФАТНЫХ ПЛЕНОК НА СТАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Фосфатирование давно и успешно применяют как метод защиты металлических изделий и конструкций от коррозии. Главное достоинство фосфатной пленки состоит в том, что она обладает высокой коррозионной стойкостью во всех видах горючих, смазочных и органических маслах, в бензоле, толуоле и во всех газах, кроме сероводорода. Кроме защиты от коррозии, фосфатирование металла применяется в качестве основы под нанесение лаков, красок, клеев, масел, воски и т.д. Фосфатные покрытия обеспечивают отличную адгезию – они «связывают» органические покрытия с металлической поверхностью.

Холодное фосфатирование металла входит в категорию лучших методов, применяемых для защиты металлических поверхностей от коррозии и подготовки их под окраску [157,158].

Фосфатные покрытия защищают арматуру механически. Они изолируют защищаемый металл от окружающей среды. При этом пористость снижает

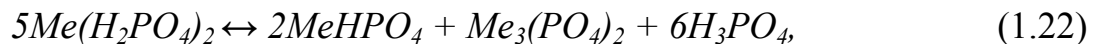
защитные свойства покрытий, и возникает необходимость разрабатывать новые растворы для нанесения покрытий со сниженной пористостью.

1.4.2.1. СУЩНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ФОСФАТИРОВАНИЯ

Фосфатирование применяют для защиты изделий из черных и цветных металлов, процесс заключается в образовании малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка [157]. Метод основан на свойствах солей фосфорной кислоты. Ортофосфорная кислота – H_3PO_4 – может образовывать три вида солей: однозамещенные – дигидрофосфаты $Me(H_2PO_4)_2$; двухзамещенные – моногидрофосфаты $MeHPO_4$; трехзамещенные – фосфаты $Me_3(PO_4)_2$ [157].

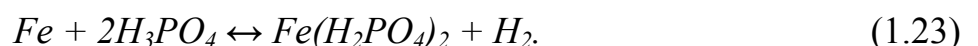
Растворимыми в воде являются только фосфаты аммония и щелочных металлов. Двух- и трехзамещенные фосфаты железа, марганца и цинка являются малорастворимыми. Следовательно, если создать условия для их образования, тогда они будут осаждаться на поверхности металла. В образовании защитной фосфатной пленки участвуют продукты реакции фосфорной кислоты с металлом и вещества, которые входят в состав раствора для фосфатирования [159].

Фосфатирование деталей из черных металлов осуществляется в растворе однозамещенных солей ортофосфорной кислоты и связано с гидролизом этих солей по схеме [157]:



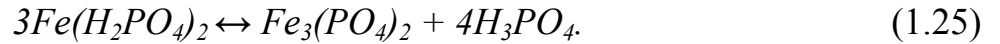
который происходит особенно интенсивно при нагревании.

Формирование фосфатной пленки начинается со взаимодействия металла с фосфорной кислотой при погружении в фосфатирующий раствор:



Вследствие этого, равновесие реакции (1.22) нарушается и сдвигается вправо, что приводит к дальнейшему выпадению нерастворимых фосфатов.

Образующиеся однозамещенные фосфаты легко гидролизуются до двух- и трехзамещенных:



Выделяющаяся свободная фосфорная кислота способствует дальнейшему ходу процесса. Формирующаяся пленка состоит как бы из двух слоев: 1) внутреннего, барьерного, небольшой толщины, гладкого, эластичного, весьма пористого, непосредственно прилегающего к металлу; 2) наружного, имеющего кристаллическое строение, хрупкого, состоящего из вторичных и третичных фосфатов и определяющего основные положительные свойства пленки. По мере роста слоя фосфатной пленки поверхность металла изолируется от воздействия раствора, и скорость процесса постепенно уменьшается [160-162]. Фосфатирование заканчивается после того, как вся поверхность покроется сплошной пленкой, и выделение водорода прекратится [162].

Было установлено [157], что качественное фосфатное покрытие образуется лишь в довольно узком интервале концентрации водородных ионов, когда величина рН раствора в холодном состоянии 2,35-2,46. При температуре, близкой к кипению, когда осуществляется обычный процесс фосфатирования, кислотность раствора резко повышается и остается постоянной в пределах рН = 1,68-1,72. Для сохранения постоянства значения рН раствора в процессе фосфатирования при длительной эксплуатации раствора необходимо, чтобы фосфатирующий препарат обладал буферными свойствами. Эти свойства присущи монофосфатам железа, марганца, цинка, кадмия и некоторых других металлов.

Для увеличения скорости образования фосфатных пленок в растворы вводят окислители, например, $NaNO_3$, $NaNO_2$, $Zn(NO_3)_2$, $KBrO_3$, $KClO$, в результате чего увеличивается скорость катодного процесса [157]. Окислители, обладая пассивирующим действием, превращают часть анодных

участков внеактивные катодные. В результате суммарная площадь анодных участков уменьшается. Таким образом, соотношение между катодными и, остающимися еще активными, анодными участками увеличивается, что благоприятствует катодному процессу и, следовательно, форсирует образование покрытия [157].

Существенное значение имеет не только абсолютная концентрация нитрит-ионов, но главным образом соотношение концентрации ионов $\text{NO}_3^-:\text{NO}_2^-$. Это подтверждается тем, что только увеличением добавки нитрита ускорить процесс фосфатирования не представляется возможным. Если концентрация нитрита превысит некоторый предел, то фосфатное покрытие не образуется вследствие пассивирования поверхности, которое препятствует взаимодействию фосфорнокислого электролита с металлом, а также вследствие перевода почти всего закисного железа в растворе в окисное, осаждающееся в виде нерастворимых фосфатов на дно ванны [157].

Кроме того, в присутствии окислителей катионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} , которые с аннонами PO_4^{3-} образуют FePO_4 . Фосфат железа не окисляется кислородом воздуха, поэтому фосфатные пленки обладают более высокими защитными свойствами [161].

1.4.2.2. ХОЛОДНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ

Очень важным преимуществом способов холодного фосфатирования является широкая возможность управления процессом и применения их для обработки больших поверхностей и громоздких сложных конструкций пульверизацией раствора [161].

Фосфатирование в горячих растворах потребляет большое количество энергии. Кроме того, основная реакция гидролитического разложения фосфатирующих препаратов происходит и при отсутствии покрываемых деталей в ванне, что ведет к увеличению свободной кислотности раствора и, соответственно, к повышению пористости пленок и уменьшению защитных

свойств. Фосфатирование при комнатной температуре резко снижает скорость реакции гидролитического разложения фосфатирующих веществ с образованием свободной ортофосфорной кислоты, вследствие чего почти полностью исключается растворение кристаллофосфатов, которые образуются на поверхности детали при ее фосфатировании. Наиболее благоприятным интервалом температур фосфатирующих растворов является 20-30 °С. Однако в холодных растворах фосфатирования наблюдается значительное уменьшение скорости образования фосфатной пленки и ее толщины [161]. Для ускорения процесса взаимодействия поверхности стали со свободной ортофосфорной кислотой в фосфатирующий раствор вводят окислители – нитраты, нитриты, фториды [157].

Составы растворов для холодного фосфатирования стали готовят на основе препарата «Мажеф» (30-60 г/л) или монофосфата цинка (60-100 г/л) с небольшим количеством специальных добавок [162]. Из таких растворов образуются светло-серые фосфатные пленки толщиной 3-8 мкм с мелкокристаллической структурой поверхности [162,163].

Для улучшения качества и защитных свойств пленок в растворы рекомендуется вводить большее количество нитрата цинка, а также оксалат-ионы [164,165].

1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

За прошедшие годы были установлены основные механизмы поведения стали в бетоне, такие, как характер водной поровой жидкости, находящейся в затвердевшем бетоне, коррозия стали в этой среде, механизм защиты стали оксидной пленкой и др. Исследования объяснили основы механизма коррозии и условия, которые вызывают и предполагают закономерности ее развития. Учеными разработаны методы диагностирования и контроля коррозионных процессов. В частности, было показано, что обстоятельства, которые могут привести к коррозии стальной арматуры, проявляются только

когда происходит депассивация (т.е. в результате карбонизации или действия хлоридов) и в системе присутствуют кислород и влага.

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

- разработать состав холодного фосфатирования арматурной стали и исследовать защитные свойства модифицированных фосфатных покрытий, осаждаемых на поверхности стальной арматуры железобетона;

- исследовать основные физико-химические процессы, происходящие в системе «агрессивная среда – бетон – арматура» на начальных этапах процесса коррозии;

- установить зависимость между изменением прочностных характеристик и структурно-фазовым составом бетона при жидкостной коррозии бетона II вида;

- изучить механизм подвода агрессивной среды к поверхности арматуры через бетонное покрытие;

- поставить и провести натурный эксперимент с целью детального изучения электрохимических аспектов поведения стальной арматуры и определения основных показателей коррозии;

- разработать, на основании полученных экспериментальных данных, научно обоснованные рекомендации по повышению коррозионной стойкости строительных материалов к воздействию агрессивных жидких сред и применению их на практике: при проведении обследований строительных объектов; при проведении экспертизы промышленной безопасности технических устройств и материалов, используемых при их изготовлении, объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов; для оптимизации сроков межремонтного обслуживания инженерных сооружений.

В соответствии с поставленными целями диссертационной работы **во второй главе** представлены методики получения экспериментальных

данных, подготовки образцов к исследованию и последующей обработки результатов.

В третьей главе проанализированы результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, позволяющие судить об изменениях, произошедших в цементном камне вследствие воздействия жидких агрессивных сред. Произведена попытка установить зависимость между изменением прочностных характеристик и структурно-фазовым составом бетона после воздействия агрессивных сред.

В четвертой главе диссертации теоретически и экспериментально исследован массообменный механизм подвода электролита к поверхности твердой фазы (арматурной стали), проанализированы результаты экспериментальных исследований коррозионных процессов на границе раздела фаз: «бетона – арматурная сталь». Теоретически и экспериментально исследованы аспекты электрохимической коррозии арматуры в бетоне, определены основные показатели коррозии. Предпринята попытка определения роли углеродсодержащей фазы сплавов в коррозионном поведении сталей различных марок.

Разработан новый состав раствора для холодного фосфатирования арматурной стали, не требующий предварительной обработки поверхности, защищенный патентом на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г. Изучены антикоррозионные свойства модифицированных защитных фосфатных пленок, осаждаемых на поверхности арматурной стали.

В заключении изложены основные результаты диссертационной работы, представляющие научную и практическую ценность, а также перспективы для дальнейших исследований по тематике диссертационного исследования.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Портландцемент. При исследовании свойств материалов в качестве вяжущего использован портландцемент с нормированным составом без минеральных добавок марки ПЦ 500-Д0 ОАО «Осколцемент» (Белгородская обл., г. Старый Оскол). Выбор данной марки портландцемента не случаен, так как, по мнению компетентных источников, она является наиболее распространенной и востребованной на внутреннем рынке России [166,167]. Установленный паспортом качества (Приложение 6) химический состав портландцемента, представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав портландцемента, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	ППП	CaO
21,55	5,55	4,7	62,93	0,76	2,37	0,54	1,15	0,45

Минералогический состав портландцемента ПЦ 500-Д0 приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Содержание основных минералов портландцемента, %

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ AF	ТЭА
68,1	11,0	8,7	11,9	0,3

Строительно-технические свойства портландцемента определены методами, установленными ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» и приведены в таблицах 2.3 и 2.4 (Приложение 5).

Портландцемент имеет следующие свойства (Приложение 6): нормальная густота цементного теста – 26 %; начало схватывания – 2,4 ч; конец схватывания – 3,3 ч; активность при пропаривании – 37,4 МПа.

Таблица 2.3

Физические свойства портландцемента

Марка портланд-цемента	Тонкость помола, %	Удельная поверхность, м ² /кг	Сроки схватывания, мин.		Нормальная густота, %
			начало	конец	
ПЦ 500-Д-0	5,0-8,0	320-325	115-135	130-160	24,0-26,0

Таблица 2.4

Пределы прочности, МПа

Марка портланд-цемента	При изгибе		При сжатии	
	в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток	в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток
ПЦ 500-Д-0	8,1-8,4	5,0-5,8	51,0-54,5	33,5-37,5

Применяемый портландцемент марки ПЦ 500-Д0 соответствует требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» и ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия» (Приложение 5).

Вода. Вода, использованная для приготовления цементного камня, соответствует требованиям ГОСТа 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» (Приложение 5), в ней не содержится пленок от нефтепродуктов, жиров или масел. Водородный показатель – рН = 5,5. Сведения о количестве содержащихся в используемой для приготовления цементного камня воде примесей приведены в таблице 2.5. В используемой воде не содержится примесей в количествах, которые нарушали бы сроки схватывания и твердения цементного камня, снижали бы его прочность и морозостойкость.

Таблица 2.5

Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Содержание примесей, мг/л, не более			
Растворимых солей	Анионов SO_4^{2-}	Анионов Cl^-	Взвешенных частиц
10000	2700	3500	300

В качестве растворителя для приготовления растворов для проведения лабораторных испытаний коррозионной стойкости цементного камня используется дистиллированная вода, которая соответствует требованиям ГОСТа 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» (Приложение 5). Сведения о составе и количестве примесей, которые содержатся в используемой дистиллированной воде, приведены в таблице 2.6.

Водородный показатель – $\text{pH} = 5,4-6,6$. Удельная электропроводность при $20\text{ }^\circ\text{C}$ составляет не более $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Таблица 2.6

Содержание примесей в дистиллированной воде

Содержание примесей, мг/л, не более												
Сухой остаток после выпаривания	Сухой остаток после прокаливания	Аммиак и соли аммония	Нитраты	Хлориды	Сульфаты	Zn	Al	Fe	Ca	Cu	Pb	Вещества, окисляемые KMnO_4
5	1	0,02	0,20	0,02	0,50	0,20	0,05	0,05	0,80	0,02	0,05	0,08

Электролиты. Раствор электролита – $0,1\text{н}$ H_2SO_4 готовили из реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды. Выбор электролита неслучаен, так как H_2SO_4 относится к неокислительным кислотам.

Для приготовления растворов 2%-ого $MgCl_2$, 0,001%-ой HCl , 1%-ого $CaCl_2$ и 10%-ого $NaCl$ использовали реактивы марки «х.ч.» и дистиллированной воды. Выбор электролитов обусловлен высокой активностью хлорид-ионов, создающих агрессивную для стали и бетона среду (таблица 2.7) [168].

Таблица 2.7

Основные характеристики агрессивных сред

Водная среда ($t = 20\text{ }^\circ\text{C}$)	Молярная масса химического соединения, г/моль	Концентрация растворенного вещества, %	pH	Плотность, кг/м ³
Водный раствор $MgCl_2$	94	2	5,6	1015
Водный раствор HCl	36,5	0,001	5	998,2
Водный раствор $CaCl_2$	110	1	6,1	1007
Водный раствор $NaCl$	58,5	10	4,8	1071

Концентрацию агрессивных сред, в количестве 5000 мг/л катионов Mg^{2+} и pH = 5 для водного раствора неорганической кислоты приняли в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 5) по таблице 3 приложения 2, как допускаемую для агрессивных сред концентрацию.

В качестве ингибиторов коррозии стали использовали реактивы марки «х.ч.». Растворы для холодного фосфатирования готовили из реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды.

Арматура. Исследования проводились на образцах из арматурной термомеханической упрочненной стали класса проката А500С ОАО «Ревякинский металлопрокатный завод» (Тульская обл., пос. Ревякино). Выбор марки арматуры обусловлен тем, что применение арматуры А500С достаточно широко [15]. В разнообразных областях промышленности данный вид металлопроката используют при возведении многоэтажных зданий и сооружений промышленного назначения. Такая арматура может быть применена в токсичной или любой другой технологической среде. В соответствии с сертификатом качества № 781 (Приложение 7) химический состав материала представлен в таблице 2.8.

Таблица 2.8

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

C	Si	Mn	P	Fe	S	Cr	Ni	Cu	N	As
0,16	0,21	0,44	0,006	98,7	0,017	0,05	0,04	0,07	0,012	0,08

Механические свойства материала приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9

Механические свойства стали арматурной термомеханической упрочненной,
класс проката А500С, %

Временное сопротивление н/мм ²	Предел текучести н/мм ²	Относительное удлинение
685	618	16

2.2. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

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: количественный анализ катионов кальция в жидкой среде по методу комплексонометрического титрования; электрометрический метод для измерения водородного показателя рН среды; методика определения плотности, водопоглощения и пористости; метод контактной коррозии; количественный анализ ионов железа в водной среде по методу перманганатометрии; методика хронопотенциометрических измерений; методика измерения сопротивления исследуемой среды; методика проведения рентгеноструктурного анализа; методика исследования поверхности защитных покрытий.

2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

Метод испытаний на коррозионную стойкость цементного камня в агрессивных средах соответствует ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 5). Сущность метода состоит в сравнении значений показателей, которые характеризуют коррозионную стойкость исследуемых образцов цементного камня, помещенных в агрессивные среды, со значениями показателей контрольных образцов цементного камня, не подвергавшихся воздействию агрессивных сред [169].

Для проведения испытаний использовался «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» (патент РФ на полезную модель № 71164), разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова [170]. Достижение технического результата обусловлено тем, что в используемом для исследования коррозионных процессов строительных материалов приборе, состоящем из сосуда для жидкости, элемента крепления исследуемого образца, запорного устройства, в объеме сосуда размещен элемент крепления образца, который присоединен к его крышке (рис. 2.2) [169,170].

Сущность применения прибора для исследования коррозионных процессов строительных материалов заключается в следующем [72,170]. Подготавливают сосуд 1, устанавливают в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливают, используя мерную шкалу 9, жидкость, например, воду, в необходимом количестве. На сетчатую площадку *b* элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней *a* к крышке 2, укладывают образец строительного материала *A*, например, бетонный куб. После чего, крышку устанавливают (навинчивают) на сосуд, при этом по мерной шкале отмечают объем жидкости с учетом объема образца.

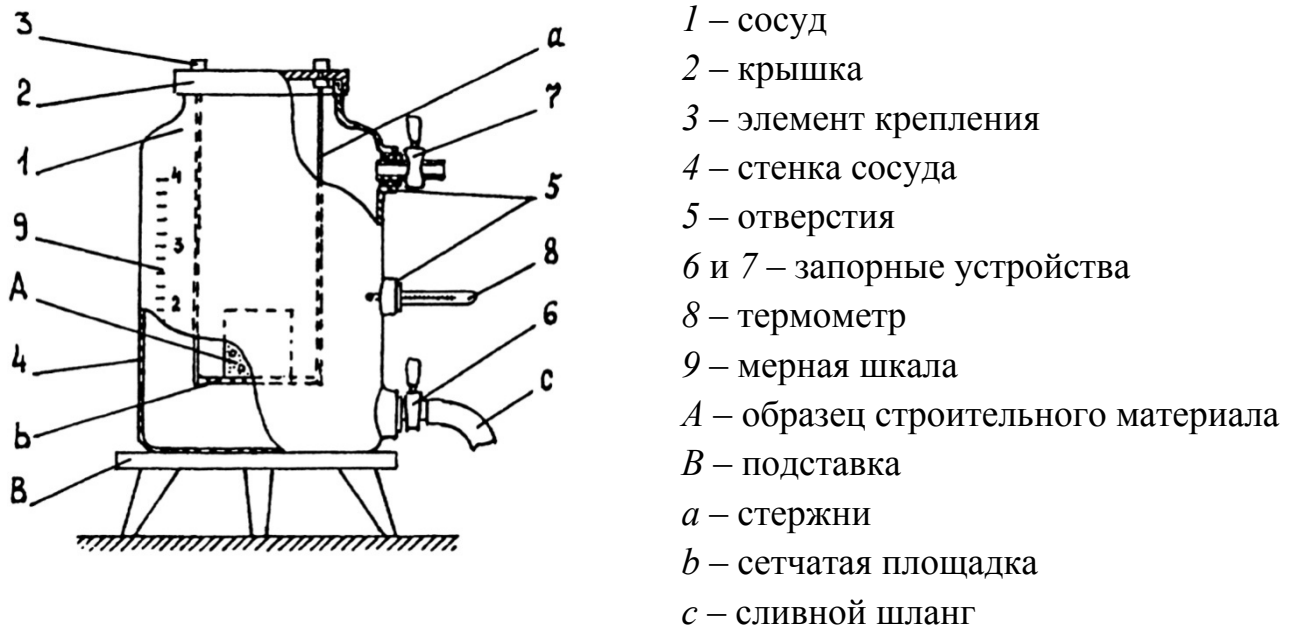


Рис. 2.2. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов

Сосуд с образцом устанавливают на опорную поверхность подставки *B*. Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4. Температуру жидкости в сосуде контролируют термометром 8. После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого условиями эксперимента, жидкость из сосуда (в нужном количестве) сливают

по шлангу *c* в емкость (не показана) для последующего титрования. Затем снимают крышку и извлекают образец.

Исследование коррозионной стойкости проводилось на образцах-кубах с длиной стороны 3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3.

Образцы изготавливались из растворов нормальной густоты. После 28-суточного предварительного твердения при нормальных условиях их погружают в агрессивные растворы.

Размеры образцов и условия их твердения (температура 20 ± 2 °С и относительная влажность воздуха 50-70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» (Приложение 5).

Образцы-кубы из цементного камня с длиной стороны 3 см помещали на 150 суток в емкости (рис. 2.2) объемом 3000 см³, наполненных растворами 2%-ого MgCl₂, 0,001%-ой HCl, 1%-ого CaCl₂ и дистиллированной водой.

2.2.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ПО МЕТОДУ КОМПЛЕКСОМЕТРИИ

Комплексометрическое определение катионов кальция основано на прямом титровании исследуемого раствора стандартным раствором комплексона III при добавлении индикатора мурексида или кислотного хромоген темно-синего [171]. Индикаторы образуют комплексное соединение с ионами кальция, имеющее красный цвет. При проведении титрования исследуемого раствора комплексом III в точке эквивалентности происходит переход красной окраски в окраску, характерную для свободного индикатора.

В результате проведения титрования растворов солей кальция стандартным раствором комплексона III происходит образование кислоты и комплекса CaY⁻ по реакции [171]:



Комплекс CaY^- , образующийся в результате реакции, является относительно неустойчивым:

$$PP = \frac{[\text{Ca}^{++}][\text{Y}^{--}]}{[\text{CaY}^-]} = 3 \cdot 10^{-11}. \quad (2.2)$$

Поэтому образование свободной кислоты при протекании реакции или добавление ее в исследуемый раствор перед проведением титрования сдвигает равновесие указанной реакции влево, т.е. в сторону разрушения комплекса CaY^- .

Этилендиаминтетрауксусная кислота является четырехосновой слабой органической кислотой, поэтому водородный показатель рН растворов ее комплекса с ионами Ca^{++} должен быть не меньше значения 10,3. Если значение рН будет меньше, то $\text{Y}^{=}$ с ионами H^+ будет образовывать соответствующие гидроанионы: HY^{--} , H_2Y^- , H_3Y^- и кислоту H_4Y . Комплекс CaY^- при этом разрушается или совсем не образуется.

Следовательно, устойчивость внутрикомплексной соли, которая образуется при взаимодействии катионов кальция и комплексона III, находится в зависимости от значения рН раствора [171].

Поэтому титрование растворов солей кальция стандартным раствором ЭДТА следует проводить с добавлением буферного раствора для поддержания сильнощелочной среды с $\text{pH} > 12$ с целью обеспечения оптимального течения реакции образования комплекса CaY^- . При соблюдении данного условия происходит полная нейтрализация свободной кислоты, которая образуется в процессе титрования, и наблюдается максимальный скачок на кривой титрования [171].

Метод определения. В коническую колбу пипеткой отбирают 25 мл анализируемого раствора, добавляют 50 мл дистиллированной воды, 25 мл 20 %-ого раствора едкого натра, 2-3 капли индикатора и титруют, при непрерывном перемешивании, 0,1 н раствором комплексона III до перехода красной окраски в фиолетовую или синюю.

Расчет содержания определяемого вещества в граммах:

$$g_A = \frac{\mathcal{E}_A N_B V_B}{1000}, \quad (2.3)$$

где: g_A – общее содержание определяемого вещества в исследуемом продукте, г; \mathcal{E}_A – грамм-эквивалент определяемого вещества; N_B – нормальность стандартного раствора реактива, г-экв/л; V_B – объем стандартного раствора реактива, мл.

2.2.3. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH

Величина pH раствора оказывает существенное влияние на ход многих химических реакций [144].

Для измерения pH использован электрометрический метод с применением стеклянного электрода.

Ход определения: В две мерные колбы отбирают по 100 мл анализируемого раствора. Собирают гальванический элемент, электроды подсоединяют к pH-метру (ЭВ-74) [172]. Его работа основана на компенсационном принципе. На электродах, погруженных в анализируемый раствор, в зависимости от концентрации ионов водорода возникает различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины pH на приборе – от 0 до 14. Включают в сеть переменного тока pH-метр и оставляют его на 5-10 мин для стабилизации температурного режима, после чего измеряют pH каждого анализируемого раствора, пользуясь прилагаемой к прибору инструкцией по эксплуатации.

2.2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ БЕТОНА

Методы определения плотности, водопоглощения и пористости соответствуют ГОСТ 12730.0-78* «Бетоны. Общие требования к методам

определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости» (Приложение 5) и европейским [173] и российским [174,175] методам испытания бетона. Плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-78* «Бетоны. Методы определения плотности» (Приложение 5).

Плотность бетона ρ вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} 1000, \quad (2.4)$$

где: m – масса образца, г; V – объем образца, см³.

Объем образцов вычисляют по их геометрическим размерам. Размеры образцов определяют линейкой с погрешностью не более 1 мм. Массу образцов определяют взвешиванием с погрешностью до 1 г.

Истинную плотность бетона определяют путем измерения массы единицы объема измельченного и высушенного образца.

Для определения истинной плотности бетона берут две навески по 10 г каждая, всыпают их в два чистых высушенных и предварительно взвешенных пикнометра, после чего каждый пикнометр с песком взвешивают. Затем оба пикнометра с навесками заливают на 2/3 их объема дистиллированной водой, перемешивают содержимое. После пикнометр освобождают от содержимого, промывают, наполняют до метки дистиллированной водой и снова взвешивают.

Истинную плотность бетона ρ_w вычисляют по формуле:

$$\rho_w = \frac{m\rho_e}{m + m_1 - m_2}, \quad (2.5)$$

где: m – масса навески, кг; ρ_e – плотность воды, кг/м³; m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой, кг; m_2 – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой, кг.

Водопоглощение бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.3-78* «Бетоны. Методы определения водопоглощения»

(Приложение 5). Водопоглощение определяют испытанием серии образцов с размерами 10x10x10 см.

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

$$W_m = \frac{m_c - m_g}{m_c} 100\%, \quad (2.6)$$

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

Пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.4-78* «Бетоны. Методы определения показателей пористости» (Приложение 5).

Полный объем пор бетона Π_n вычисляют в процентах определяют с погрешностью до 0,1 % по формуле:

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) 100\%, \quad (2.7)$$

где: ρ_w – истинная плотность бетона, кг/м³; ρ – плотность бетона, определенная по ГОСТ 12730.1-78*, кг/м³.

2.2.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ ФОСФАТНЫХ ПЛЕНОК

Метод контактной коррозии. Объектами исследования являлись образцы железоуглеродистых сплавов, характеристики которых приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10

Характеристики железоуглеродистых сплавов

Марка сплава	Содержание углерода, %	Площадь поверхности, см ²
Сталь СтЗсп	0,14-0,22	0,5

Составляли модельный коррозионный элемент (рис. 2.3) из двух разнопотенциальных электродов. Измеряли рабочую поверхность образца и

помещали его в одно из колен U-образного сосуда. В другое колено сосуда помещали графитовый электрод и наливали в U-образный сосуд 10 %-ый раствор NaCl. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод [176]. Измеряли цифровым вольтметром Щ – 300 потенциалы электродов и определяли их полярность при разомкнутой цепи.

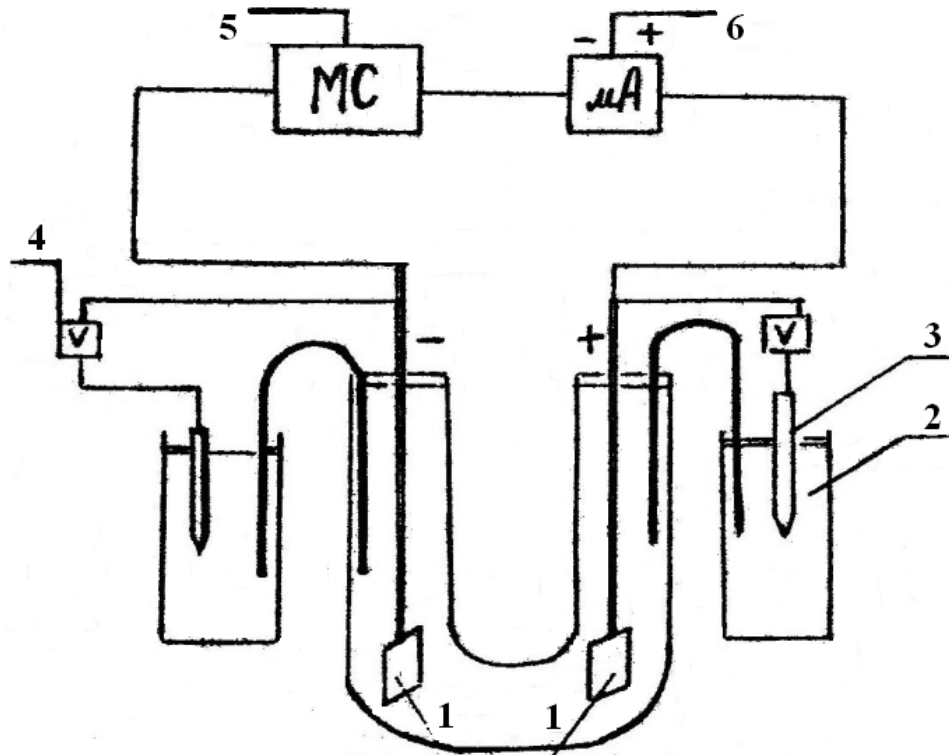


Рис. 2.3. Схема модельного коррозионного элемента: 1 – электроды; 2 – стакан; 3 – хлор-серебряный электрод; 4 – цифровой вольтметр; 5 – магазин сопротивлений; 6 – микроамперметр

Затем устанавливали сопротивление декадного магазина 50000 Ом, 10000 Ом, 5000 Ом, 1000 Ом, 500 Ом, 100 Ом и измеряли потенциалы анода, катода и ток при каждом значении внешнего сопротивления.

Количественный анализ ионов железа в водной среде по методу перманганатометрии. В качестве исследуемых образцов использовалась арматура из стали марки СтЗсп диаметром 10 мм.

Защитным слоем служила фосфатная пленка, полученная из традиционного раствора холодного фосфатирования [177], а также из разработанных модифицированных растворов.

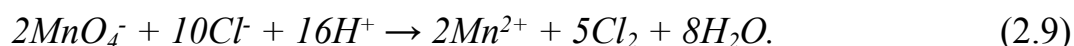
Помещали образцы на 150 суток в 12 емкостей (рис. 2.2) объемом 3000 см³, наполненных дистиллированной водой, 2%-ым раствором MgCl₂, раствором HCl с pH = 5. В трех емкостях – арматурная сталь без защиты, в трех – с фосфатной пленкой, полученной из традиционного раствора холодного фосфатирования, в трех – с фосфатной пленкой, полученной из одного модифицированного раствора, в трех – с фосфатной пленкой, полученной из другого модифицированного раствора холодного фосфатирования.

Раз в три дня отбирали из емкостей пробы раствора и титровали на наличие ионов железа (II).

Определение ионов Fe^{2+} основано на следующей реакции [171]:



Проводить титрование ионов железа (II) раствором перманганата калия следует в среде серной или соляной кислот. В сернокислой среде не наблюдается каких-либо осложнений. Наличие в титруемом растворе хлорид-ионов вызывает перерасход раствора перманганата и размытие точки эквивалентности. Это связано с тем, что реакция, происходящая между ионами железа (II) и перманганатом, способствует протеканию реакции между ионами MnO_4^- и Cl^- [171]:



Причем в отсутствие ионов Fe^{2+} эта реакция не протекает. Реакции подобного типа, не идущие одна без другой, называются сопряженными или индуцированными. Индуцированная реакция не протекает, если в растворе присутствуют достаточные количества фосфорной кислоты и ионов марганца (II). Поэтому перед проведением титрования в исследуемый раствор

рекомендуется добавлять смесь Рейнгарда-Циммермана, которая состоит из фосфорной и серной кислот, а также сульфата марганца (II). Наличие H_2SO_4 в составе этой смеси обеспечивает необходимую концентрацию в титруемом растворе протонов. Наличие H_3PO_4 обеспечивает связывание ионов Fe^{3+} в бесцветные комплексы и образование фосфатных комплексов с ионами Mn^{3+} . Если не маскировать железо, то окраска его комплексов с хлорид-ионами будет влиять на образование окраски бледно-розового цвета в конце титрования перманганатом калия [171]. Ионы железа (III) перед проведением титрования необходимо восстановить до ионов железа (II) раствором $SnCl_2$. Избыток хлорида олова (II) можно убрать с помощью сулемы [171].

Проведение эксперимента [171]. Исследуемый раствор или навеску определяемого вещества помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл (V_k), добавляют около 50 мл 2 н раствора H_2SO_4 и доводят объем содержимого колбы водой до метки, после чего тщательно перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора ($V_a = 10,00$ мл) осторожно переносят в для титрования коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют смесь Рейнгарда-Циммермана 5 мл, которую готовят следующим образом: 70 г $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворить в 400 мл воды, добавить 130 мл концентрированной серной кислоты, охладить, влить в раствор 140 мл концентрированной фосфорной кислоты и разбавить водой до 1 л; $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ можно заменить на 50 г $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ или 30 г $MnCO_3$; в колбу вносят 100 мл воды и медленно оттитровывают при интенсивном перемешивании 0,1М раствором перманганата калия до изменения окраски раствора до бледно-розовой, устойчивой в течение 30 секунд. Отмечают объем израсходованного на титрование титранта (V_t). Оттитровывают еще две пробы по этой же методике. Результаты параллельных измерений должны различаться не более чем на 0,1-0,2 мл. Вычисляют содержание ионов железа (II) в исследуемом растворе или в навеске исследуемого вещества [171]:

$$m(Fe) = C(15KMnO_4) \cdot V(KMnO_4) \cdot M(Fe) \cdot \frac{V_k}{V_a} \quad (2.10)$$

Методика хронопотенциометрических измерений. Хронопотенциометрические измерения без наложения внешнего тока для определения продолжительности процесса фосфатирования проводились на экспериментальной установке (рис. 2.4). Потенциал и время регистрировали на самопишущем двухкоординатном потенциометре ПДА-1.

В качестве рабочего электрода использовалась арматурная сталь, запрессованная в стеклянную трубку, с площадью поверхности 0,6 см². Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Для уменьшения омической ошибки при измерении потенциала анода под током использовался капилляр Лuggина, который подводился к электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру (50 мкм). Контроль между капилляром и исследуемой поверхностью осуществляли с помощью отсчетного микроскопа МПБ-2.

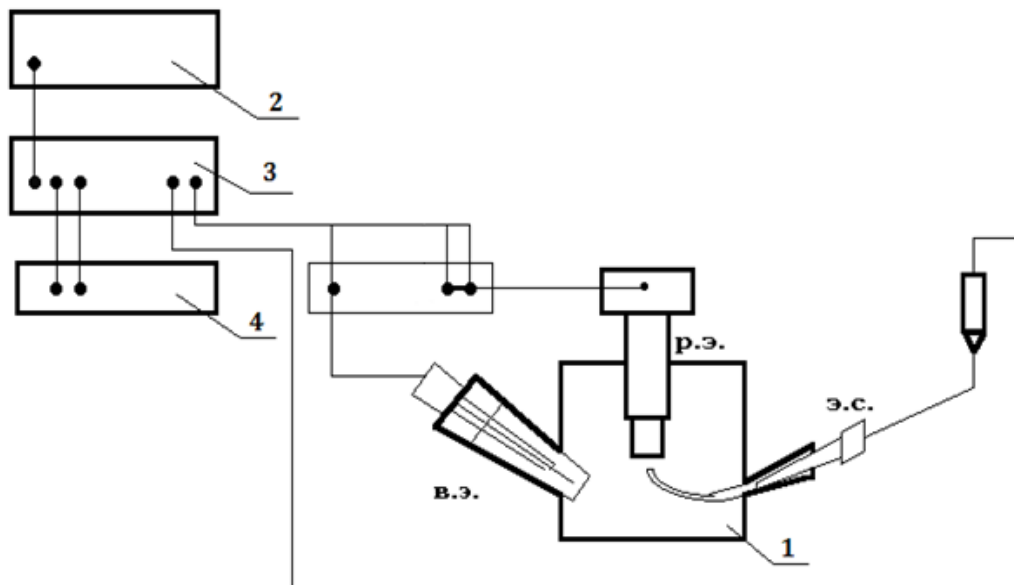


Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки для проведения поляризационных измерений: 1 – электрохимическая ячейка; 2 – программатор ПР-8; 3 – потенциостат ПИ-50-1; 4 – двухкоординатный регистрирующий прибор ПДА-1

Измерение сопротивления исследуемой системы. Изменение поляризационного сопротивления проводили на переменном токе в двухэлектродной ячейке, представляющей собой стакан емкостью 0,15 л с крышкой, в которой крепились электроды (рис. 2.5) [178].

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

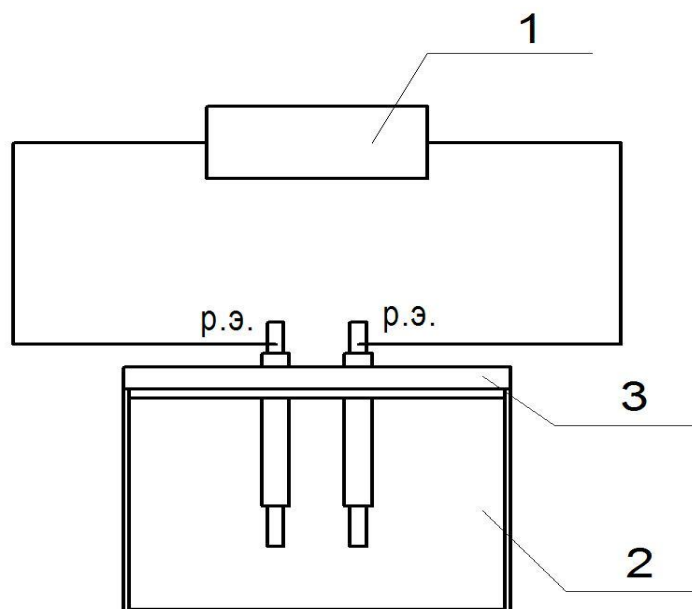


Рис. 2.5. Установка для измерения поляризационного сопротивления:

1 – измерительный прибор Е7-13; 2 – стакан емкостью 0,15 л;

3 – крышка

В ячейку заливали изучаемый раствор фосфатирования и подключали к измерительному прибору Е7-13. Сопротивление исследуемой системы записывали, вначале каждые 20 секунд, по истечению 5 минут – каждые 60

секунд в течение 30 минут при комнатной температуре с одним видом раствора.

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

Каплю раствора наносили на исследуемую поверхность, покрытую фосфатной пленкой, и следили за ее цветом, который менялся от голубого до оранжево-красного [176], определяя время появления первых признаков коррозии.

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

При испытании под каплей реактива иногда наблюдалось выделение мельчайших частиц металлической меди. Это явление, если оно не сопровождалось изменением капли, при оценке коррозионной стойкости фосфатного покрытия не учитывали.

2.2.6. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Анализ поверхности исследуемых фосфатных покрытий проводился с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа. Принцип работы этого микроскопа основан на использовании сил атомных связей, которые действуют между атомами вещества.

На малых расстояниях между двумя атомами (около одного ангстрема, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$) действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Аналогичные силы действуют и между любыми

сближающимися телами (рис. 2.6).

Исследования проводились на микроскопе SolverP47–PRO. Этот универсальный прибор для проведения комплексных исследований различных объектов с высоким разрешением позволяет проводить исследования поверхности образцов на участках размером до 50×50 мкм. Минимальный шаг сканирования микроскопа составляет 0.0004 нм, 0.0011 нм, 0.006 нм.

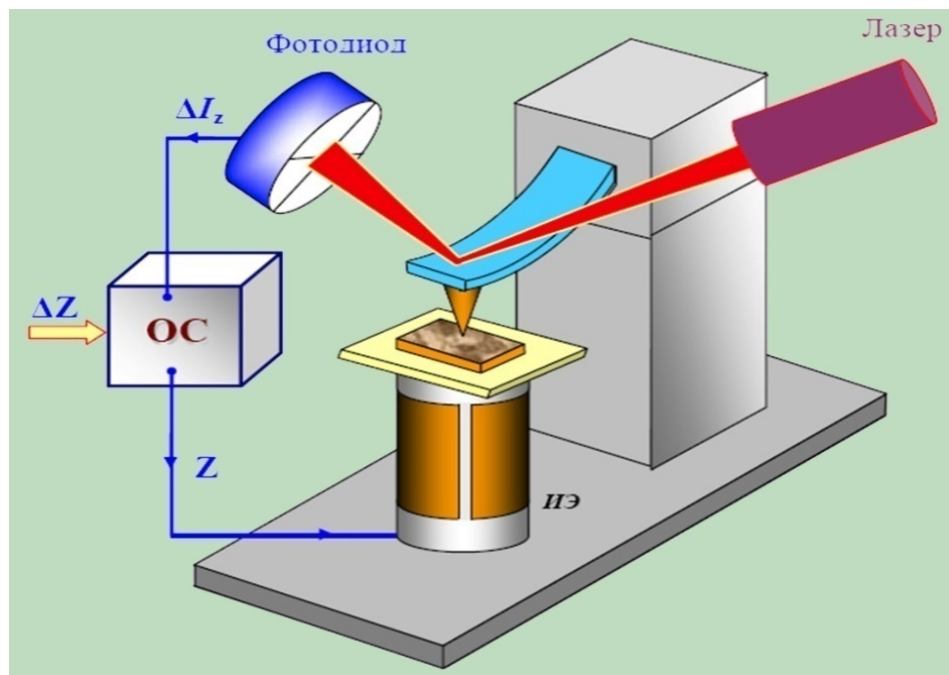


Рис. 2.6. Схема сканирующего атомно-силового микроскопа

2.2.7. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Сущность качественного рентгенографического анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний, линий и их интенсивности с эталонными рентгенограммами [179,180]. Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов дифракции 2θ и соответствующих им межплоскостных расстояний, а также относительной интенсивности каждой линии. По найденному для каждого пика значения угла θ при известной длине волны λ применяемого рентгеновского излучения определяются величины межплоскостного расстояния d по уравнению Вульфа – Бреггов:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2.11)$$

Рентгенограммы снимались с фосфатных покрытий, осажденных на ламельную ленту, и с препарата «Мажеф», запрессованного в форму, при длине волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, а также с растертых образцов цементного камня, запрессованных в таблетку. Расшифровка рентгенограмм проводилась при использовании кристаллографической базы МИНКРИСТ [181].

2.2.8. УСТАНОВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Объектами исследования являлись образцы железоуглеродистых сплавов, марки которых приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11

Характеристики железоуглеродистых сплавов

Марка сплава	Содержание углерода, %	Площадь поверхности, см ²
Ламель	0	1,25
Сталь 0,8 кп	0,08	1
Сталь 10	0,1	1,2
Сталь 20	0,2	1,25
Сталь Ст3пс	0,14-0,22	0,5
Сталь 45	0,45	1,2
Сталь У7	0,65-0,74	1,3
Чугун СЧ 20	3,3-3,5	0,3

Испытывали образцы в водном растворе серной кислоты (0,1 н) при температурах: 20, 35, 45, 55, 65 °С на установке, изображенной на рис. 2.7 [176]. В стакан 6 наливают раствор кислоты и, включив электромоторы 2

мешалок 10, включают электронагрев термостата. Три образца с отверстием для подвешивания зачищают наждачной бумагой и измеряют штангенциркулем их размеры. Затем поверхность образцов обезжиривают, протирая фильтровальной бумагой или ватой, смоченными органическими растворителями, и взвешивают на аналитических весах. Когда в термостате установится необходимая температура, планки 5 с подвешенными к ним на стеклянных крючках образцами 7 помещают в стакан 6 с раствором кислоты и записывают время опыта. По истечении 2 часов извлекают образцы из растворов, промывают водой и тщательно высушивают фильтровальной бумагой, а затем взвешивают на аналитических весах [176].

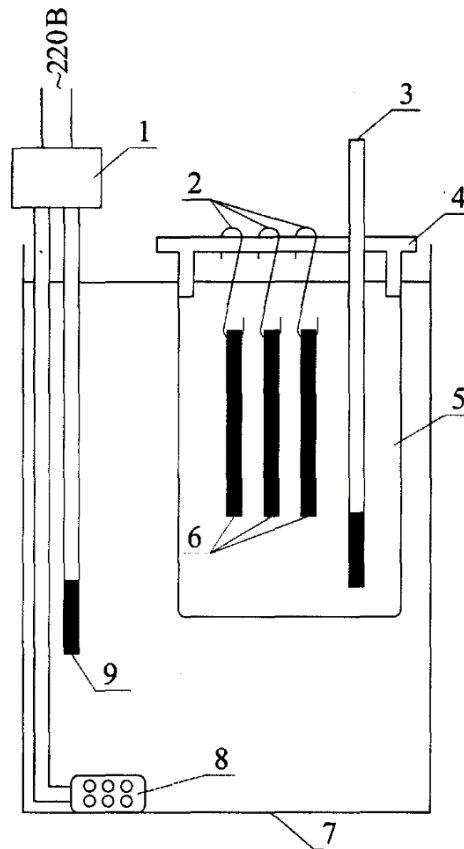


Рис. 2.7. Схема установки для исследования кислотной коррозии металлов при стандартных условиях: 1 – электронное реле; 2 – стеклянные крючки для подвешивания образцов; 3 – термометр; 4 – планка; 5 – стеклянный сосуд с электролитом (0,1 н H_2SO_4); 6 – испытываемые образцы; 7 – водяной термостат; 8 – электрический нагреватель; 9 – контактный термометр

Таким образом, базируясь на методах, представленных в данной главе диссертационного исследования, получены экспериментальные данные, позволяющие исследовать закономерности массопереноса при жидкостной коррозии железобетонных конструкций и разработать рекомендации по анитикоррозионной защите арматурной стали, которые представлены в главах 3 и 4.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Для изучения процессов, происходящих при жидкостной коррозии бетонов, проведено исследование по определению степени выщелачивания цементного камня. Коррозионный процесс цементного камня определяется обычно как процесс растворения извести, поскольку гидроксид кальция является наиболее растворимым структурным компонентом цементного камня, приготовленного на основе портландцемента [7,182]. Процесс коррозии цементного камня обусловлен диффузией «свободного гидроксида кальция» из объема цементного камня к его поверхности, которая граничит с агрессивной средой, и переходом вещества через границу раздела фаз «твердое тело – жидкость» и его растворением в жидкой среде [183,184].

Диффузионные процессы в бетонах протекают с малой интенсивностью, их продолжительность определяется годами, а порой и десятилетиями. Поэтому, для рассматриваемой системы «цементный камень – агрессивный компонент» уравнения массопереноса для гидроксида кальция могут быть записаны в виде следующей краевой задачи [46]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_\delta} \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad (3.1)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x), \quad (3.2)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (3.3)$$

$$-k\rho_\delta \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta} = q_n. \quad (3.4)$$

Уравнение (3.1) является дифференциальным уравнением параболического типа в частных производных.

Здесь: $C(x, \tau)$ – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , в пересчете на CaO, кг CaO/кг бетона; $C_0(x)$ – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой x в пересчете на CaO, кг CaO/кг бетона; k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м²/с; δ – толщина стенки конструкции, м; x – координата, м; τ – время, с; $q_v(x)$ – источник массы вещества в результате химической реакции, кг/(м³·с); q_n – плотность потока массы вещества из бетона в жидкую среду, кг/(м²·с); ρ_b – плотность бетона, кг/м³.

В общем случае мощность объемного источника массы есть величина, распределенная по координате по произвольному закону.

Начальное условие (3.2) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало отсчета, концентрация переносимого компонента («свободного гидроксида кальция»), имеет распределение по толщине бетонной конструкции.

Граничное условие (3.2) является условием непроницания на внешней границе конструкции.

Граничное условие (3.4), являющееся условием второго рода, показывает, что на границе конструкции с жидкой средой существует массообмен между твердой и жидкой фазами.

Запишем в окончательном виде краевую задачу массопроводности в безразмерных переменных [185,186]:

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}) ; Fo_m > 0; 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.5)$$

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{Fo_m=0} = \theta_0(\bar{x}) \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = 0 \quad (3.7)$$

$$-\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = Ki_m^* \quad (3.8)$$

Здесь: $Ki_m^* = \frac{q_i \delta}{k \cdot C_0 \cdot \rho_a}$ – модифицированный критерий Кирпичева; $Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}$ –

массообменный критерий Фурье; $\bar{x} = \frac{x}{\delta}$ – безразмерная координата;

$\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0}$ – безразмерная концентрация; $Po^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_b}$ –

модифицированный критерий Померанцева.

Решение краевой задачи массопроводности в области оригиналов, представится следующим образом [185,187]:

$$\begin{aligned} \theta(\bar{x}, Fo_m) = & -\frac{Ki_m^*}{6}(6Fo_m + 3\bar{x}^2 - 1) + \frac{2Ki_m^*}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(\pi n \bar{x}) \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \\ & + \int_0^1 \theta_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\pi n \bar{x}) \int_0^1 \theta_0(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) + \left(Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 + 2}{6} \right) \times \\ & \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi - \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi \cdot d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cdot \xi^2 \cdot d\xi - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \cos(\pi n \bar{x}) \times \\ & \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi n \xi) d\xi \cdot \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Здесь: n – число членов ряда; ξ – координата интегрирования в диапазоне $0 \leq \xi \leq \bar{x}$.

Окончательным решением для расчета поля концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне в произвольный момент времени является уравнение (3.9) [185,188].

По полученным выражениям могут быть определены плотность потока агрессивного компонента и коэффициент массоотдачи – β [189].

Очень важным случаем на практике является коррозия цементного камня в условиях ограниченного объема жидкой среды [156,188,190].

Отличительная черта такого процесса в том, что переносимый компонент переходит в жидкую фазу из твердой в условиях так называемого ограниченного объема жидкой фазы, в жидкой фазе происходит изменение концентрации вещества в ходе этого процесса [183,191].

Исследования коррозионной стойкости проводилось на образцах-кубах с гранью 3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3 [169]. Контроль содержания катионов кальция в различных агрессивных средах проводился методом объемного титрования, результаты которого представлены на рис. 3.1.

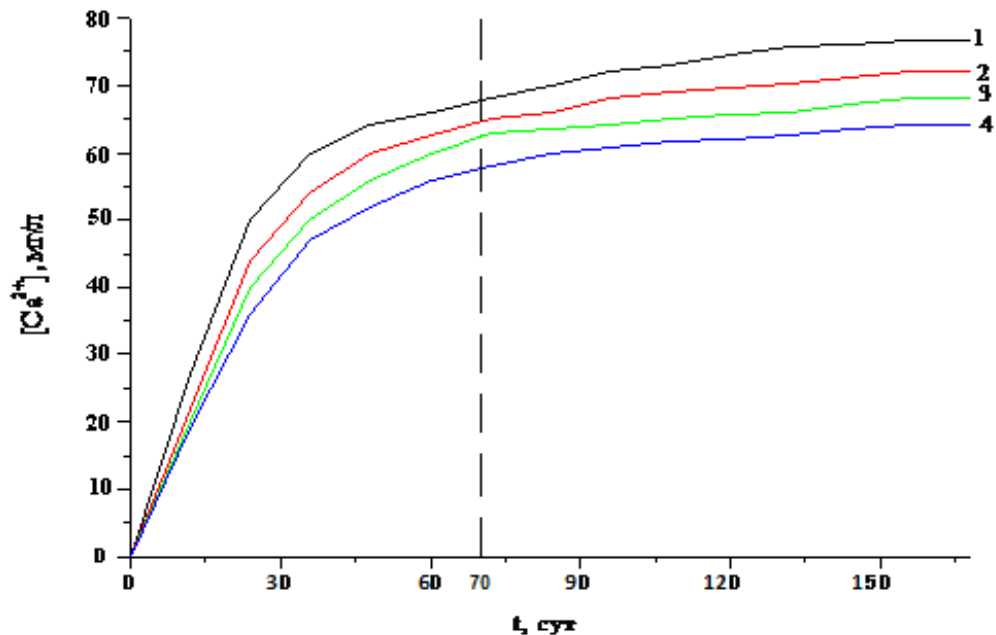


Рис. 3.1. Кинетические кривые концентрации катионов кальция в (1) 0,001 %-ом растворе HCl (pH=5); (2) 2 %-ом растворе MgCl₂; (3) 0,1 %-ом растворе CaCl₂; (4) воде.

При проведении опыта 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.

Полученные в ходе опыта результаты позволяют определять в произвольный момент времени значения концентраций для переносимого компонента «свободного гидроксида кальция» по всей толщине конструкции из бетона и, помимо этого, дают возможность производить расчет содержания переносимого компонента в жидкой фазе и среднего содержания по толщине и объему конструкции, т.е. рассчитывать кинетику процесса массопереноса по твердой и жидкой фазам [169,186,192,193].

Параллельно с определением коррозионной стойкости образцов цементного камня регистрировалось значение водородного показателя рН исследуемых растворов с помощью прибора ЭВ-74 по методике, изложенной в п. 2.2.3. Результаты наблюдений сведены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1

Изменение рН среды

	τ , сут					
	исход.	14	28	42	56	70
<i>pH</i>	вода					
	6,60	7,50	7,59	7,69	7,75	7,80
	0,001 %-ый раствор HCl (pH = 5)					
	5	5,30	5,57	5,65	5,70	5,74
	2 %-ый раствор MgCl ₂					
	5,60	6,10	6,55	6,61	6,65	6,70
	0,1 %-ый раствор CaCl ₂					
	6,10	6,25	6,44	6,60	6,75	6,93

В условиях, когда на бетонное изделие оказывает действие агрессивная среда, интенсивность развития процессов коррозии зависит от скорости проникновения в цементный камень агрессивных веществ, определяемая, в значительной, степени структурными особенностями цементного камня [48]. Для определения плотности цементного камня в соответствии с изложенной

во второй главе п. 2.2.5. методикой проведения испытаний, были изготовлены образцы-кубы из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 [169].

Плотность образцов ρ_w вычислена по формуле (2.4):

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{58,9}{27} \cdot 1000 = 2181,5 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Истинная плотность образцов ρ вычислена по формуле (2.5):

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} \cdot 1000 = \frac{10 \cdot 1}{10 + 80,5 - 86,7} \cdot 1000 = 2631,6 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

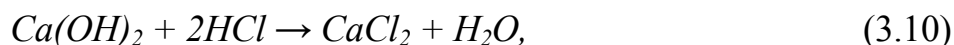
Водопоглощение образцов вычислено по формуле (2.6):

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} \cdot 100\% = \frac{|58,9 - 69,3|}{58,9} \cdot 100\% = 17,7\%.$$

Полный объем пор Π_n вычислен по формуле (2.7):

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{2631,6 - 2181,5}{2631,6} \right) \cdot 100\% = 17,1\%.$$

На снимках поверхности образцов (рис. 3.2) видно, что основной продукт коррозии – хлорид кальция, представляет собой белые или бесцветные кристаллы, образующиеся по реакциям:



В ионном виде реакцию можно записать следующим образом:

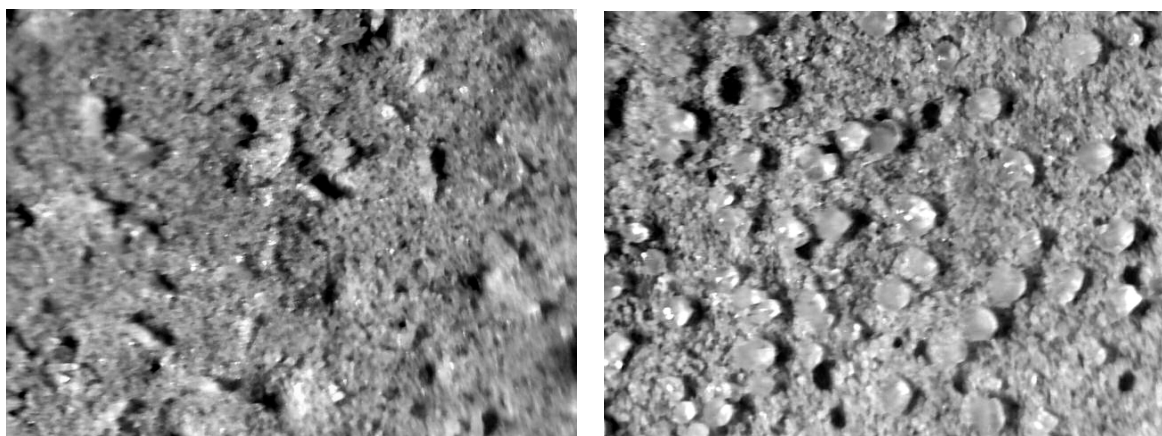


Рис. 3.2. Снимки поверхности образцов со следами продуктов коррозии

3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

В таблице 3.2 представлены результаты испытаний на прочность образцов из портландцемента, подвергавшихся воздействию различных сред в течение 150 суток. Очевидно, что для образцов без специальных добавок наиболее агрессивной средой является 2%-ый раствор $MgCl_2$, он оказывает более сильное влияние на снижение прочностных характеристик.

Таблица 3.2

Изменение прочностных характеристик образцов из портландцемента после воздействия на них агрессивных сред

Тип образца	Напряжение разрушения, МПа
До воздействия	35,78
После воздействия воды	32,44
После воздействия 2 %-ого раствора $MgCl_2$	22,54
После воздействия 0,001%-ого раствора HCl	24,78
После воздействия 0,1%-ого раствора $CaCl_2$	28,64

Поскольку между структурой и механикой разрушения цементного камня существует тесная связь, то важным аспектом исследований является изучение структурно-фазовых изменений, происходящих в цементном камне под воздействием агрессивных сред [8,194]. Рентгенографический анализ позволяет качественно определить фазовый состав цементного камня. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своим набором определенных линий на рентгенограмме. Рентгенограммы образцов сравниваются либо с рентгенограммами составляющих минералов, либо с известными табличными данными.

Минералогический состав цемента представлен следующими клинкерными минералами: алитом C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$); белитом C_2S

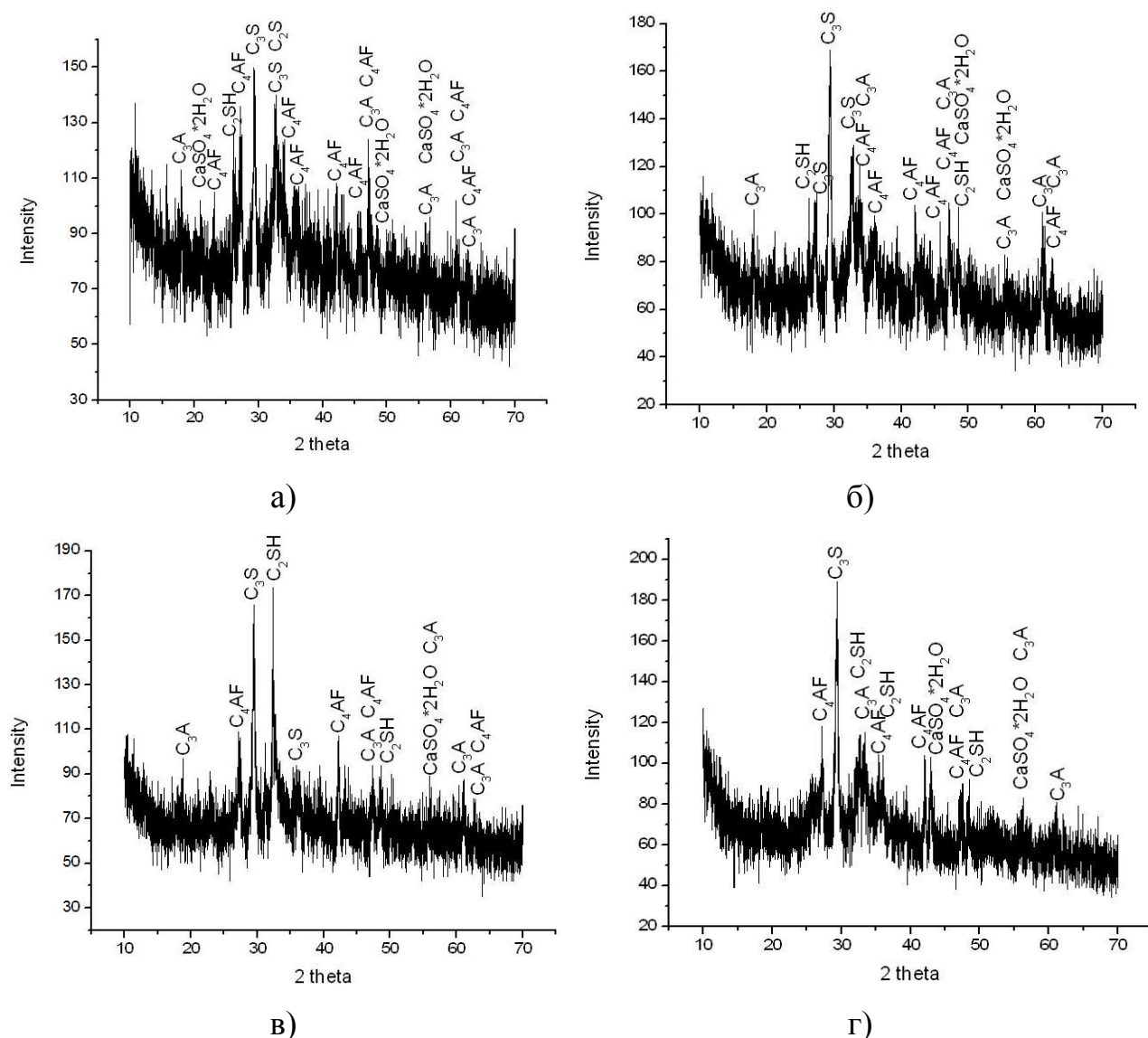


Рис. 3.4. Рентгенограммы образцов из цементного камня, подвергшихся воздействию сред разной агрессивности: а) вода; б) 0,1%-ый раствор $CaCl_2$; в) 0,001%-ый раствор HCl ($pH=5$); г) 2%-ый раствор $MgCl_2$

Снижение интенсивности и исчезновение с рентгенограмм линий, соответствующих продукту гидратации алита и белита – гидросиликату кальция C_2SH , подтверждает данные прочностных испытаний цементных образцов после воздействия агрессивных сред [198]. С увеличением агрессивности среды, структурной фазы – гидросиликата кальция C_2SH становится меньше, однако повышается интенсивность линий, соответствующих алиту C_3S . На рис. 3.3-в видно, что появляется линия,

соответствующая гидросиликату кальция C_2SH максимальной интенсивности, такая же линия, но меньшей интенсивности присутствует на рис. 3.3-г, а на рис. 3.3-б этой линии нет.

Среднее уменьшение интенсивности линий алита C_3S на рентгенограммах составляет 20%, белита C_2S – 12%, трехкальцевого алюмината C_3A – 16%, четырехкальцевого алюмоферрита C_4AF – 20%, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 10%.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа можно установить взаимосвязь между характеристиками структуры цементного камня и параметрами прочности цементного камня. Рентгенограммы доказывают, что реальная долговременная прочность и трещиностойкость цементного камня и бетона определяется не только пористостью и степенью гидратации, но и характеристиками дисперсно-кристаллитной структуры цементного камня.

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССООТДАЧИ И МАССОПРОВОДНОСТИ

Модельные представления о характере процесса массопереноса в исследуемой системе «твердое тело – жидкая агрессивная среда» [46,47,199], которые были приняты ранее, подтверждаются анализом результатов проведенных комплексных физико-химических исследований, что позволяет произвести расчет по разработанной в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова математической модели (3.9), (3.10) [56,71,73,200] характеристик процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция» при коррозии бетона второго вида, в результате воздействия выбранных агрессивных сред: 2%-ого водного раствора $MgCl_2$; 0,001%-ого водного раствора HCl ; 0,1%-ого водного раствора $CaCl_2$ в соответствии с известными методиками расчета [185,188, 192,193,201].

Анализ полученных профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца цементного камня в водных солевых и кислой

средах (рис. 3.4-3.7) [185,186,193] позволяет определить градиенты концентраций переносимого компонента на границе раздела фаз и рассчитать по формуле (3.4) [169] значения коэффициентов массопроводности k для разных сред.

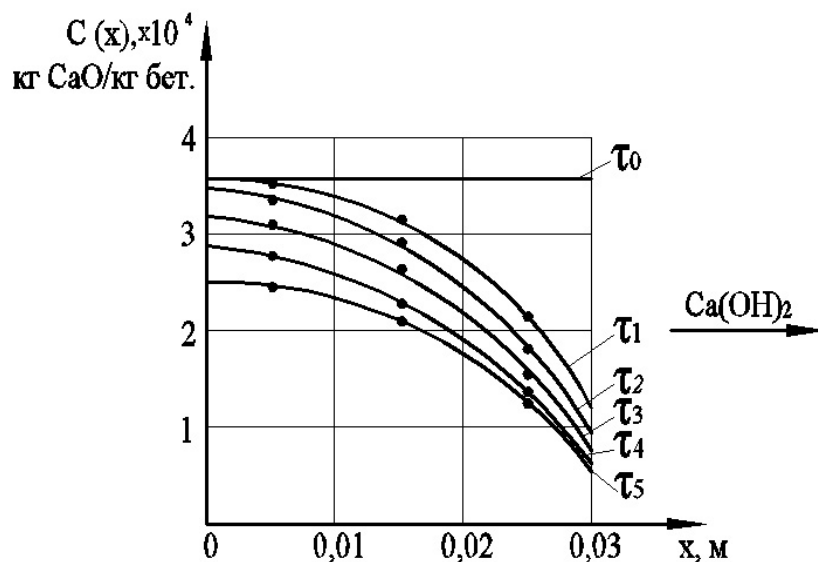


Рис. 3.4. Профили концентраций $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по толщине образца в 2 %-ом водном растворе MgCl_2 при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

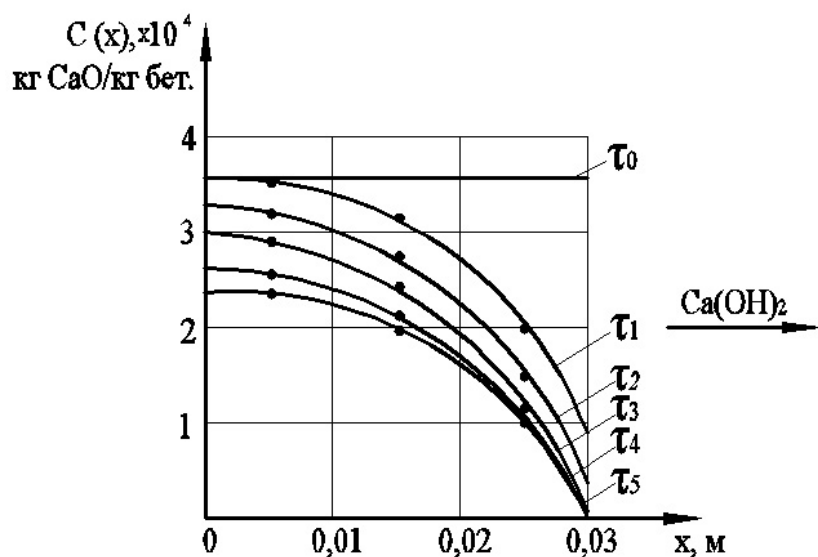


Рис. 3.5. Профили концентраций «свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » по толщине образца в 0,001 %-ом водном растворе HCl при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5–70 сут

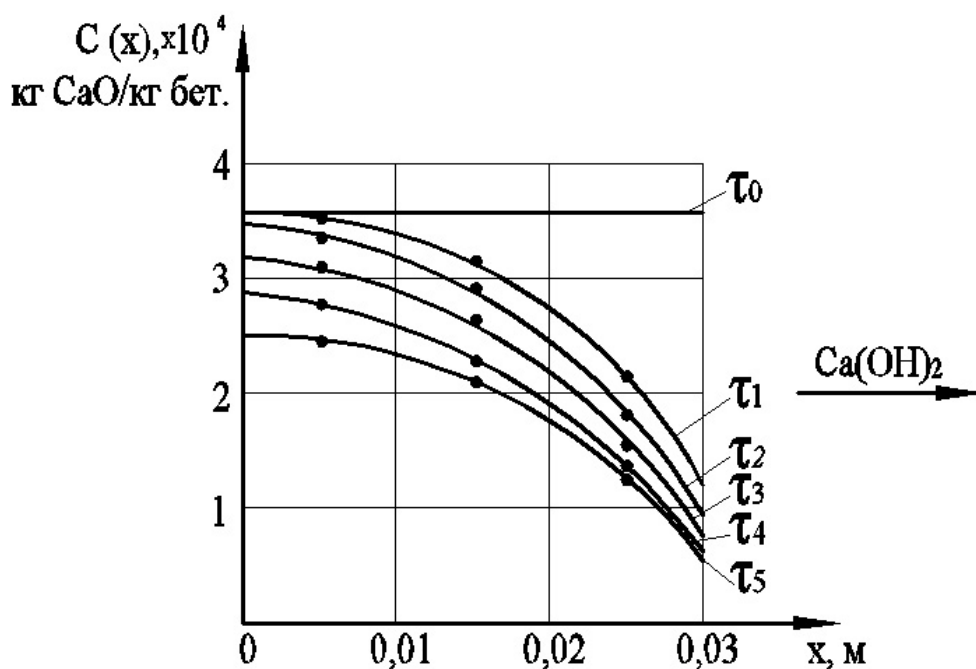


Рис. 3.6. Профили концентраций «свободного $Ca(OH)_2$ » по толщине образца в 0,1 %-ом водном растворе $CaCl_2$ при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

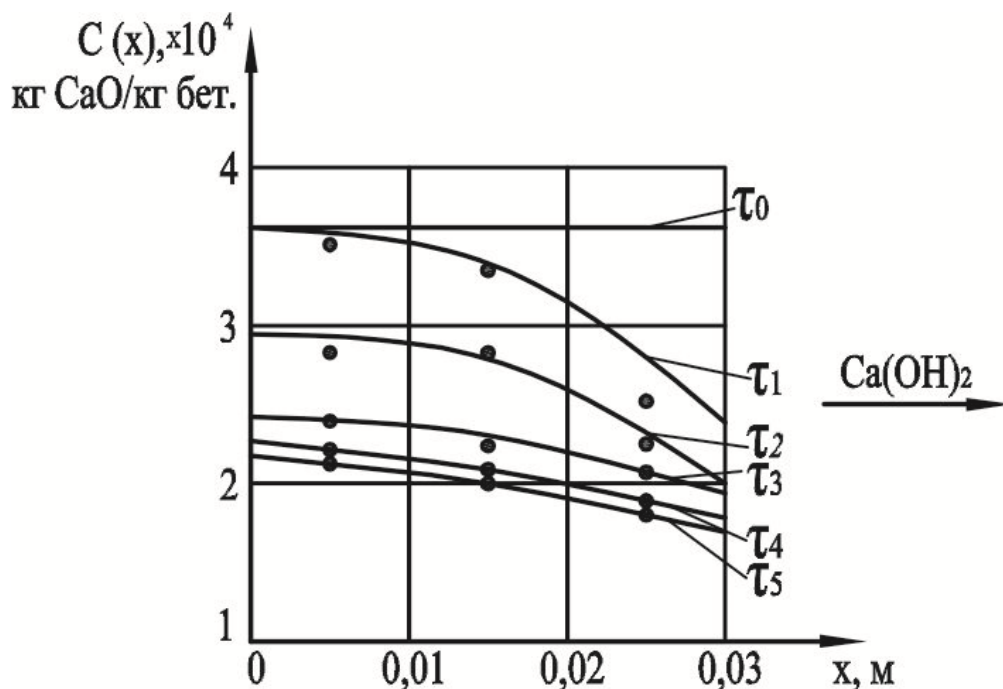


Рис. 3.7. Профили концентраций «свободного $Ca(OH)_2$ » по толщине образца в водной среде при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

$$k = \frac{q}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (3.14)$$

где: q – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м²·с);
 ρ_0 – плотность твердой фазы, кг/м³.

Расчет плотности потока массы вещества q из цементного камня в жидкую среду производится по уравнению [169]:

$$q = \frac{\Delta C_{жк}}{S \cdot \tau}, \quad (3.15)$$

где: $\Delta C_{жк}$ – масса вещества, перешедшего из цементного камня в жидкую среду, кг.

Для расчета процессов переноса вещества удобно вводить коэффициент массоотдачи β . Он определяется как отношение диффузионного потока j к разности концентраций (3.6).

$$\beta = \frac{q}{\Delta C}, \quad (3.16)$$

где: ΔC – разность концентраций, кг/м³.

Результаты расчетов сведены в таблицу 3.3.

Полученные данные показывают, что в начальный период времени поток массы переносимого компонента является максимальным и в дальнейшем значительно снижается [169]. Резкое изменение значений всех характеристик массопереноса сменяется вялотекущим процессом, постепенно выходящим на постоянные параметры [169].

Анализируя изменение потока массы вещества в зависимости от среды, можно сделать вывод, что при повышении степени агрессивности среды

происходит усиление интенсивности потока массы вещества; аналогичным образом ведут себя коэффициенты массопроводности и масоотдачи.

Таблица 3.3

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса

Для системы «2 %-ый водный раствор MgCl ₂ – цементный бетон»						
№п/п	Наименование показателя	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного Са(ОН) ₂ » в образце, кг/(м ² ·с)	4,29·10 ⁻⁷	3,00·10 ⁻⁷	1,13·10 ⁻⁷	1,07·10 ⁻⁷	3,39·10 ⁻⁸
2	Плотность потока Mg ²⁺ в жидкости, кг/(м ² ·с)	2,60·10 ⁻⁸	4,43·10 ⁻⁸	5,12·10 ⁻⁸	5,15·10 ⁻⁸	5,97·10 ⁻⁹
3	Коэффициент масоотдачи, м/с	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	2,26·10 ⁻⁹	1,73·10 ⁻⁹	6,94·10 ⁻¹⁰	7,27·10 ⁻¹⁰	2,61·10 ⁻¹⁰
Для системы «0,001 %-ый водный раствор HCl – цементный бетон»						
№ п/п	Наименование показателя	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного Са(ОН) ₂ » в образце, кг/(м ² ·с)	5,11·10 ⁻⁷	3,15·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁷	6,12·10 ⁻⁸	2,14·10 ⁻⁸
2	Плотность потока HCl в жидкости, кг/(м ² ·с)	4,67·10 ⁻⁸	7,54·10 ⁻⁸	8,66·10 ⁻⁸	9,22·10 ⁻⁸	9,41·10 ⁻⁸
3	Коэффициент масоотдачи, м/с	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	2,46·10 ⁻⁹	1,87·10 ⁻⁹	8,02·10 ⁻⁹	4,56·10 ⁻¹⁰	1,77·10 ⁻¹⁰
Для системы «0,1 %-ый водный раствор СаCl ₂ – цементный бетон»						
№ п/п	Наименование показателя	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного Са(ОН) ₂ » в образце, кг/(м ² ·с)	3,83·10 ⁻⁷	2,91·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁷	9,19·10 ⁻⁸	8,27·10 ⁻⁹
2	Плотность потока Са ²⁺ в жидкости, кг/(м ² ·с)	3,83·10 ⁻⁷	2,91·10 ⁻⁷	1,23·10 ⁻⁷	9,19·10 ⁻⁸	8,27·10 ⁻⁹
3	Коэффициент масоотдачи, м/с	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	2,02·10 ⁻⁹	1,68·10 ⁻⁹	7,51·10 ⁻¹⁰	6,23·10 ⁻¹⁰	6,41·10 ⁻¹⁰
Для системы «вода – цементный бетон»						
№ п/п	Наименование показателя	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного Са(ОН) ₂ » в образце, кг/(м ² ·с)	3,06·10 ⁻⁷	2,45·10 ⁻⁷	1,84·10 ⁻⁷	7,66·10 ⁻⁸	3,06·10 ⁻⁸
3	Коэффициент масоотдачи, м/с	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸	1,53·10 ⁻⁸
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	1,47·10 ⁻⁹	1,66·10 ⁻⁹	1,43·10 ⁻⁹	6,61·10 ⁻¹⁰	2,77·10 ⁻¹⁰

По данным проведенных физико-химических исследований можно предположить, что в рассматриваемой системе после $\tau = 70$ сут начинают устанавливаться условия близкие к равновесным (рис. 3.7). На рис. 3.4-3.6 видно, что последние две кривые сходятся в одной точке, поэтому можно предположить, что именно при этом значении будет достигнуто равновесие в системе. Зная значение концентрации переносимого компонента – гидроксида кальция в определенный момент времени в жидкой и твердой фазах, согласно уравнению закона Генри (3.17) [169,202, 203] определяется значение константы равновесия – m (таблица 3.4):

$$C_p(\tau) = mC_{ж}(\tau), \quad (3.17)$$

где: C_p – равновесная концентрация в твердой фазе, кг СаО/кг бетона; $C_{ж}$ – равновесная концентрация в жидкой фазе, кг СаО/кг жидкости; m – константа равновесия (Генри), не зависящая от концентрации, кг жидкости/кг бетона.

Таблица 3.4

Рассчитанные по экспериментальным данным значения m для образцов цементного камня на портландцементе при действии на них различных сред

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

Рассчитанные экспериментально значения характеристик массопереноса соответствуют литературным и справочным данным и дополняют полученные ранее результаты исследований других авторов [16,169,204-209].

3.4. МОНИТОРИНГ ПРОНИКНОВЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ К ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРЫ

При коррозии железобетонных конструкций арматура железобетона долгое время находится в сохранности под защитой слоя бетона. Со временем частицы агрессивной среды мигрируют к поверхности арматурных стержней через поры бетона, а также благодаря структурным дефектам, образующимся при разрушении бетона в процессе коррозии (рис. 3.8). Образование микротрещин в бетоне или его частичное обрушение способствуют усиленной коррозии арматуры [13].

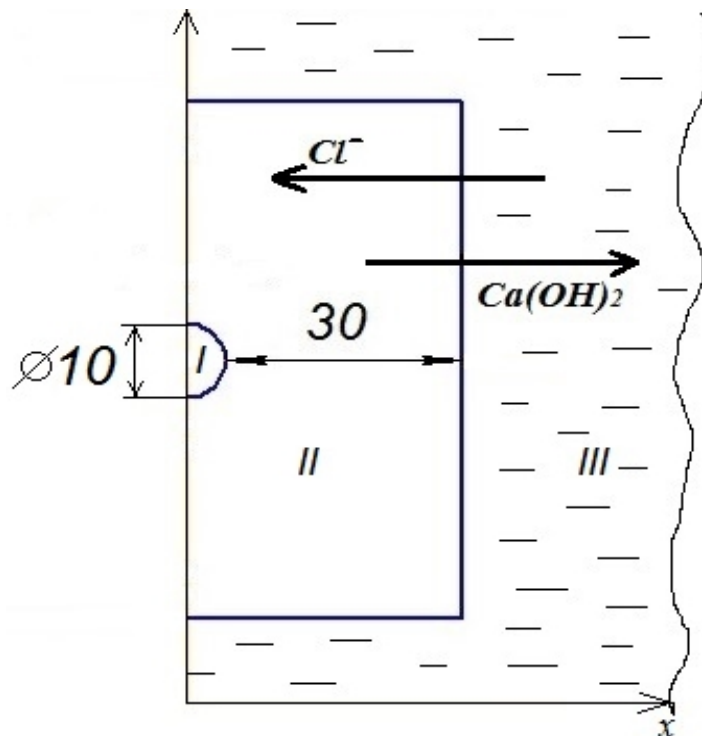


Рис. 3.8. Система «стальная арматура – бетон – агрессивная среда»:

I – стальная арматура; II – бетон; III – агрессивная среда

Анализируя профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца в водных солевых и кислой средах (рис. 3.4-3.7), полученные ранее [185, 192, 193], проведен расчет концентрации хлорид-ионов, поступающих через бетонное покрытие к стержню арматуры (рис. 3.9-3.10).

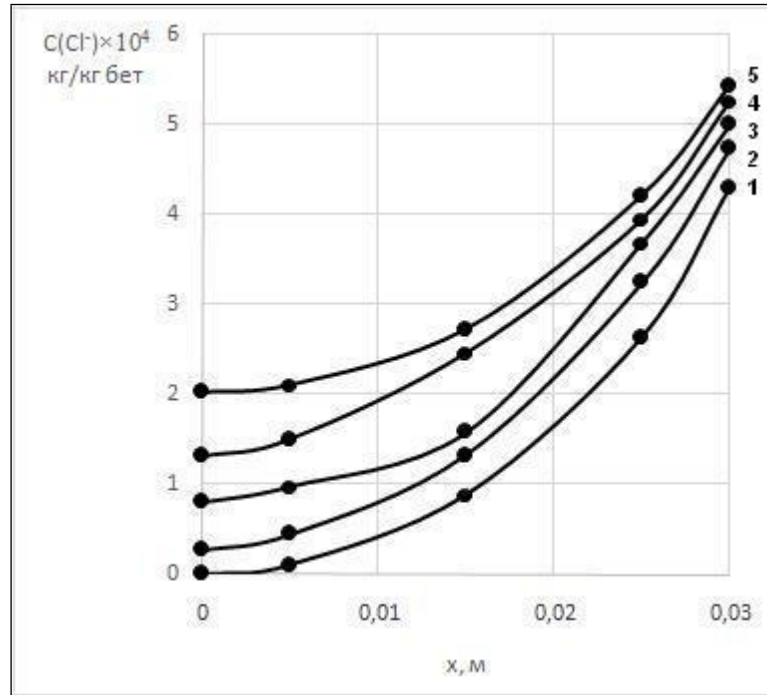


Рис. 3.8. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 2%-ом водном растворе MgCl_2 при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

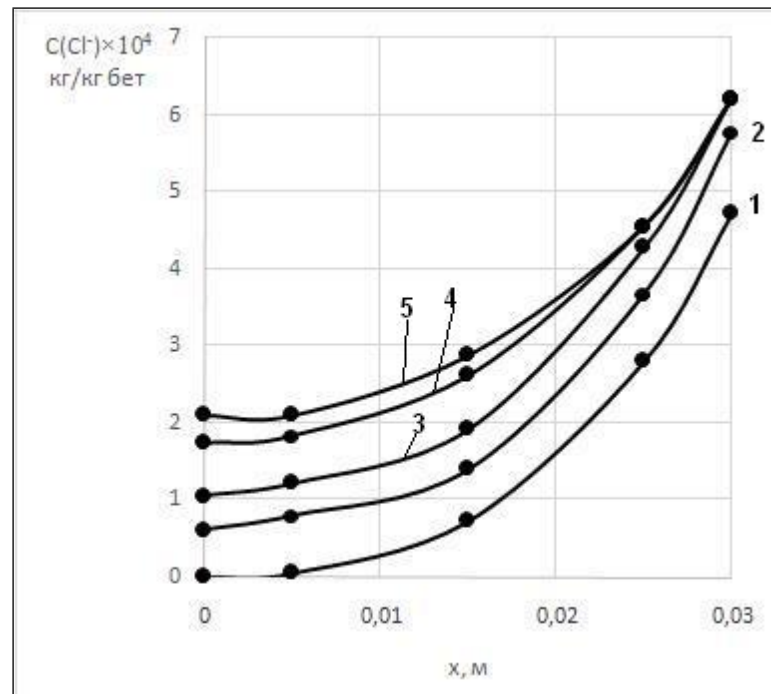


Рис. 3.9. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 0,001 %-ом водном растворе HCl при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

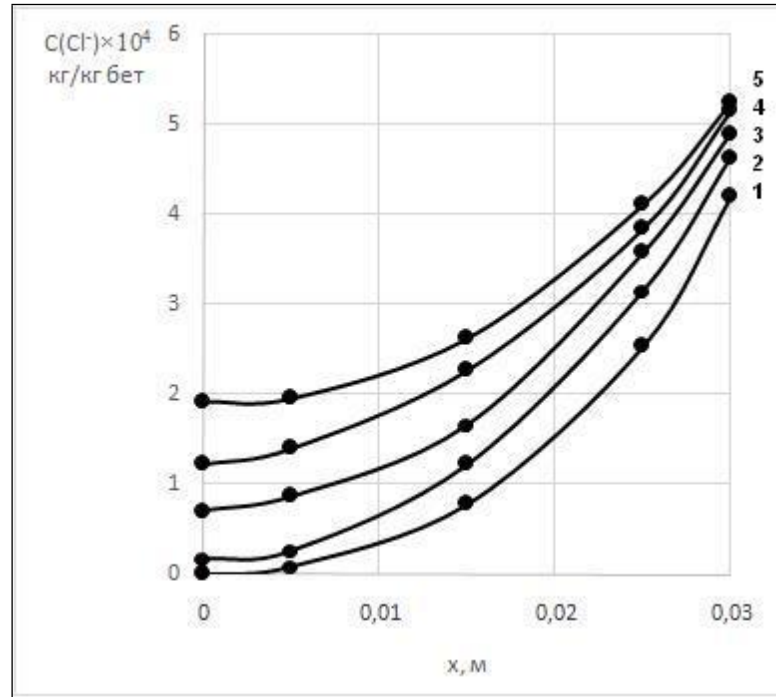


Рис. 3.10. Профили концентраций хлорид-ионов по толщине образца в 0,1 %-ом водном растворе CaCl_2 при τ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Полученные профили концентраций позволяют спрогнозировать время достижения концентрации хлорид-ионов, необходимой для начала коррозии арматурной стали. В качестве порогового значения концентрации хлорид-ионов, при превышении которого начинают развиваться коррозионные процессы на поверхности арматуры, традиционно принимается 0,4 % по массе цемента [13,65,79,96]. Для исследуемых образцов пороговое значение содержания хлорид-ионов составляет $2,36 \cdot 10^{-4}$ кг/кг бетона. Для достижения такой концентрации хлорид-ионов у поверхности арматуры в бетоне при жидкостной коррозии в 0,001 %-ом водном растворе HCl понадобится 331 сутки; в 2 %-ом водном растворе MgCl_2 – 174 суток; в 0,1 %-ом водном растворе CaCl_2 – 210 суток.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЕ

4.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

Первым этапом исследований стало определение эффективной энергии активации процесса коррозии стали марок: Сталь 08кп, Ст3, Сталь 10, Сталь 20, Сталь 45, У7 и чугуна марки СЧ20. В качестве коррозионной среды был взят 0,1 н раствор серной кислоты. Разумеется, в бетоне не образуется кислоты, и она не поступает к арматуре извне, однако в поровую жидкость с водой поступают сульфат-ионы, ведущие к сульфатной коррозии бетона. Кроме того, для определения эффективной энергии активации необходима агрессивная среда, что и обусловило выбор серной кислоты.

На основании полученных результатов построены графики зависимости $\lg K_m^{-1}/T$, пример одного из которых приведен на рис. 4.1.

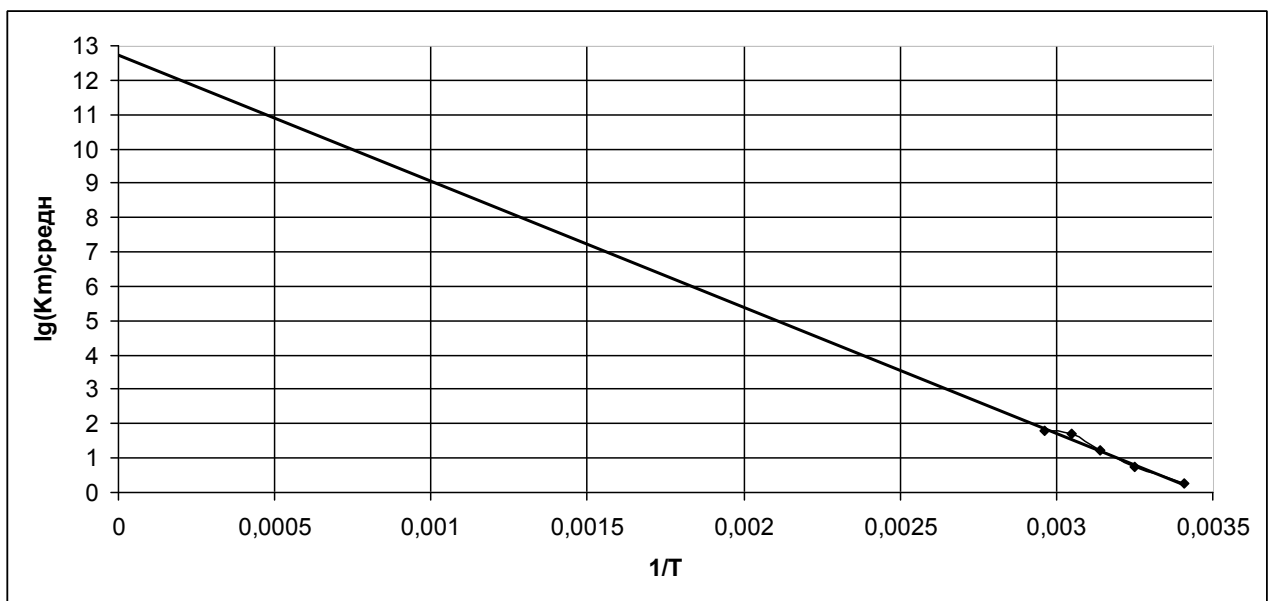


Рис. 4.1. Зависимость $\lg K_m^{-1}/T$ для стали Ст3

Расчет эффективной энергии активации проводился двумя методами: наименьших квадратов (МНК) и графическим.

При коррозии металлов, протекающей с водородной деполяризацией, наблюдается экспоненциальная зависимость скорости коррозии от температуры, которую можно условно выразить уравнением [176]:

$$K_m^- = A e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (4.1)$$

где: K_m^- – отрицательный показатель изменения массы, г/(м²·ч); A – постоянная, равная K_m^- при $T = \infty$ или $1/T = 0$; Q – эффективная энергия активации процесса, кал/моль; $R = 1,99$ кал/(град·моль) – газовая постоянная; T – абсолютная температура, °К.

Это уравнение в координатах $\lg K_m^- - 1/T$ преобразуется в уравнение прямой:

$$\lg K_m^- = \lg A - \frac{Q}{2,303RT}. \quad (4.2)$$

Данная зависимость очень удобна для графического нахождения отсутствующих значений K_m^- при каких-либо температурах. Ее можно использовать и для определения постоянных A и Q из опытных данных:

$$\lg A = \lg K_m^- \text{ при } \frac{1}{T} = 0; \quad (4.3)$$

$$\frac{Q}{2,303R} = \operatorname{tg} \beta, \quad (4.4)$$

где: β – угол, образуемый прямой $\lg K_m^- = f\left(\frac{1}{T}\right)$ с отрицательным направлением оси $1/T$.

Зная эффективную энергию активации процесса, можно приблизительно судить о природе стадии, определяющей скорость данного коррозионного процесса. При электрохимической поляризации, в частности при перенапряжении водорода, эффективная энергия активации Q лежит в пределах 37,7-87,9 кДж/моль [176].

Результаты вычислений по обоим методам (таблица 4.1) различаются в пределах допустимой погрешности, поэтому окончательно для расчетов был выбран метод наименьших квадратов, как наиболее точный.

Таблица 4.1

Сводная таблица результатов вычисления постоянной A и эффективной энергии активации

Марка стали	Расчет постоянной A и эффективной энергии активации	
	Метод наименьших квадратов	Графический метод
Армко-железо	$A = 6,19$ $Q = 35,85$ кДж/моль	$A = 6,18$ $Q = 33,8$ кДж/моль
Ст3пс	$A = 12,73$ $Q = 70,37$ кДж/моль	$A = 12,69$ $Q = 71,32$ кДж/моль
Сталь 10	$A = 8,81$ $Q = 49,42$ кДж/моль	$A = 8,8$ $Q = 49,38$ кДж/моль
Сталь 20	$A = 8,77$ $Q = 50,41$ кДж/моль	$A = 8,76$ $Q = 50,57$ кДж/моль
Сталь 45	$A = 10,17$ $Q = 54,49$ кДж/моль	$A = 10,21$ $Q = 54,86$ ккал/моль
Сталь У7	$A = 12,06$ $Q = 64,17$ кДж/моль	$A = 12,07$ $Q = 65,84$ кДж/моль
Чугун СЧ 20	$A = 12,74$ $Q = 69,63$ кДж/моль	$A = 12,75$ $Q = 70,41$ кДж/моль

Результаты обработки экспериментальных данных (таблица 4.2) свидетельствуют о том, что с увеличением содержания углерода в сплаве повышается эффективная энергия активации процесса коррозии (рис. 4.2), следовательно, увеличивается коррозионная стойкость сплава.

Полученные значения эффективной энергии активации свидетельствуют об электрохимической природе коррозии стальной арматуры в бетоне [176,210].

Кроме того, эти результаты коррелируют с данными о том, что с увеличением содержания углерода в сплаве его коррозионная стойкость уменьшается [211]. Видимо, это связано с тем, что с ростом содержания углерода возрастает количество пар «металл – углеродсодержащая фаза». Чем больше подобных пар, тем вероятнее и сильнее коррозия.

Таблица 4.2

Результаты исследований в системе «сталь – 0,1 н H_2SO_4 » при стандартных условиях

Марка стали	Содержание углерода, %	$S \cdot 10^3$, м ²	$m_0 \cdot 10^3$, кг	$m_1 \cdot 10^3$, кг	K_m , г/(м ² ·ч)	Q, кДж/моль
Армко-железо	0,017	1,352	1,3707	1,36835	0,7345	35,85
СтЗпс	0,14 - 0,22	1,782	16,0708	16,0657	1,431	70,37
Сталь 10	0,1	1,504	6,6632	6,66165	0,5153	49,42
Сталь 20	0,2	1,342	8,56605	8,5644	0,6148	50,41
Сталь 45	0,45	1,648	18,37885	18,36395	4,5206	54,5
Сталь У7	0,47	1,5085	25,04375	25,02845	5,0713	64,17
Чугун СЧ20	2,14 – 6,67	0,553	5,7607	5,75825	2,2166	69,63

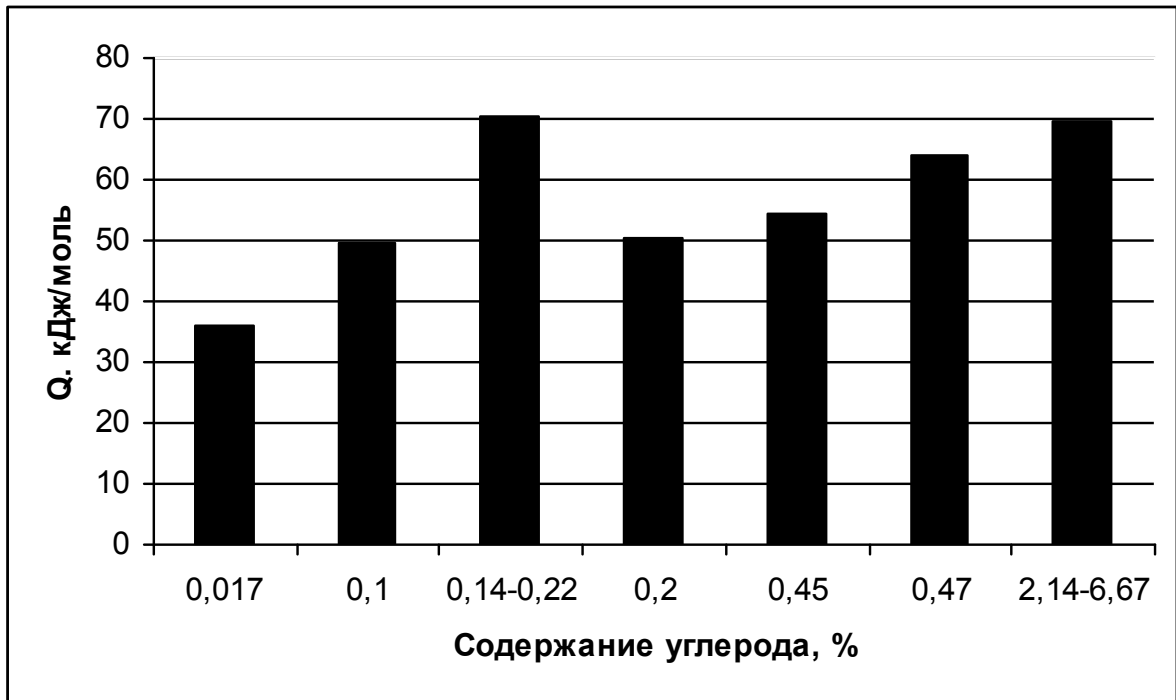


Рис. 4.2. Зависимость значения эффективной энергии активации Q от содержания углерода в железоуглеродистом сплаве

О скорости коррозии арматуры в бетоне можно судить по изменению ее потенциала. Результаты испытаний стальной арматуры класса прочности А500С из стали марки Ст3 представлены в виде диаграмм (рис. 4.3).

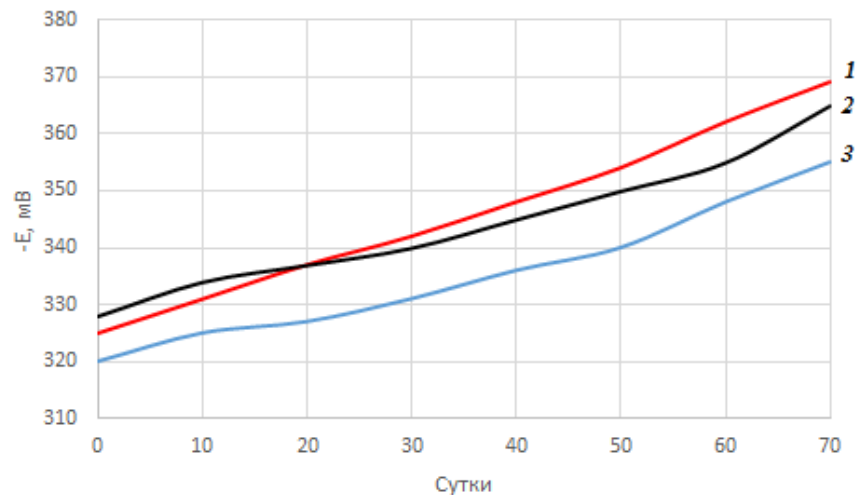


Рис. 4.3. Изменение потенциала поверхности стальной арматуры из стали марки Ст3, находящейся в бетоне, в: 1 – 0,001%-ом растворе HCl; 2 – 2%-ом растворе MgCl₂; 3 – 0,1%-ом водном растворе CaCl₂

Коррозия стальной арматуры железобетонных конструкций усиливается при поступлении к ее поверхности агрессивных частиц (в частности, хлорид-ионов) [13]. У незащищенных образцов изменение потенциала начинается уже на 14-15 сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечении 70 суток потенциал превышает -350 мВ [212]. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых очагов коррозии под влиянием проникающих к стали хлорид-ионов.

При помощи метода коррозионных измерений [176] получены экспериментальные данные для образцов арматуры, находящихся в 10 %-ом растворе NaCl с добавками нитритов натрия и калия, хромата калия, нитратов цинка, магния и кальция. Графическим методом для наибольших значений достигнутого тока рассчитаны показатели коррозии стали марки Ст3 [156], представленные в таблицах 4.3-4.6.

$$C_a = \frac{\Delta\varphi_a}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\% , \quad (4.5)$$

$$C_k = \frac{\Delta\varphi_k}{\varphi_{pa} - \varphi_{pk}} \cdot 100\% , \quad (4.6)$$

$$K_m^- = \frac{IA}{zS26,8} , \quad (4.7)$$

$$K_h = K_m^- \frac{8,76}{\rho_{me}} , \quad (4.8)$$

где: C_a – степень анодного контроля, %; C_k – степень катодного контроля, %; $\Delta\varphi_a$ – анодная поляризация, В; $\Delta\varphi_k$ – катодная поляризация, В; φ_{pk} – начальное значение потенциала катода, В; φ_{pa} – начальное значение потенциала анода, В; K_m^- – отрицательный показатель изменения массы, г/м²·ч; I – коррозионный ток, А; A – атомная масса металла, г; Z – валентность иона металла, переходящего в раствор; S – поверхность анода, м²; K_h – глубинный показатель коррозии, мм/год; ρ_{me} – плотность металла, г/см³.

Таблица 4.3

Показатели коррозии стали марки Ст3 в 10 %-ом растворе NaCl с добавками

Концентрация добавки 0,5 %	Степень анодного контроля S_a , %	Степень катодного контроля S_k , %	Степень омического контроля $S_{ом}$, %	Показатель изменения массы K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии $10^3 K_h$, мм/год
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO ₂	18	59	23	1,02	1,15
Mg(NO ₃) ₂	15	59	26	1,26	1,41
Ca(NO ₃) ₂	14	57	29	1,32	1,48
NaNO ₂	20	42	38	1,563	1,75
Zn(NO ₃) ₂	13	64	23	1,63	1,83
K ₂ CrO ₄	14	61	25	1,055	1,21

Таблица 4.4

Показатели коррозии стали марки Ст3 в 10 %-ом растворе NaCl с добавками

Концентрация добавки 1 %	Степень анодного контроля S_a , %	Степень катодного контроля S_k , %	Степень омического контроля $S_{ом}$, %	Показатель изменения массы K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии K_h , мм/год
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO ₂	11	64	25	1,904	2,25
Mg(NO ₃) ₂	10	61	29	2,44	2,89
Ca(NO ₃) ₂	8	54	38	5,57	6,59
NaNO ₂	16	59	25	1,99	2,35
Zn(NO ₃) ₂	8	23	14	0,929	1,099
K ₂ CrO ₄	15	55	30	1,388	1,554

Таблица 4.5

Показатели коррозии стали марки Ст3 в 10 %-ом растворе NaCl с добавками

Концентрация добавки 1,5 %	Степень анодного контроля C_a , %	Степень катодного контроля C_k , %	Степень омического контроля $C_{ом}$, %	Показатель изменения массы K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии K_h , мм/год
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO ₂	18	60	22	0,891	1,001
Mg(NO ₃) ₂	14	61	25	0,846	0,95
Ca(NO ₃) ₂	13	59	28	1,271	1,43
NaNO ₂	20	42	38	1,563	1,75
Zn(NO ₃) ₂	12	77	21	0,899	1,01
K ₂ CrO ₄	14	62	24	0,982	1,133

Таблица 4.6

Показатели коррозии стали марки Ст3 в 10 %-ом растворе NaCl с добавками

Концентрация добавки 5 %	Степень анодного контроля C_a , %	Степень катодного контроля C_k , %	Степень омического контроля $C_{ом}$, %	Показатель изменения массы K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии K_h , мм/год
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO ₂	17	71	12	1,6562	1,843
Mg(NO ₃) ₂	17	69	14	1,7854	1,5643
Ca(NO ₃) ₂	13	75	12	1,4965	1,67
NaNO ₂	22	64	14	1,5716	1,75
Zn(NO ₃) ₂	16	75	9	1,34	1,49
K ₂ CrO ₄	15	68	17	0,938	1,104

Для сравнения полученных результатов расчетные данные представлены на диаграмме (рис. 4.4). Анализируя рассчитанные показатели коррозии, можно сказать, что наилучшие ингибирующие свойства показывают добавки нитратов натрия, калия и магния (при высоких значениях степеней анодного контроля процесса коррозии низкие значения

показателей изменения массы и глубинных показателей коррозии) [156,212]. В растворах с добавкой NaNO_2 в количестве 0,5 %, 1 %, 1,5 % и 5 % зафиксированы меньшие потери массы исследуемых образцов [156]. Увеличение концентрации ингибиторов в растворе до значения 5 %, является нецелесообразным, так как повышение степени анодного контроля не сопровождается увеличением значений показателей изменения массы исследуемых образцов и глубинного показателя коррозии. Наиболее оптимальная концентрация ингибирующей добавки в коррозионной среде составляет 0,5 % [156,213], поэтому для проведения исследований в дальнейшем использовались добавки нитратов калия, натрия и магния с 0,5 %-ым содержанием в агрессивной среде.

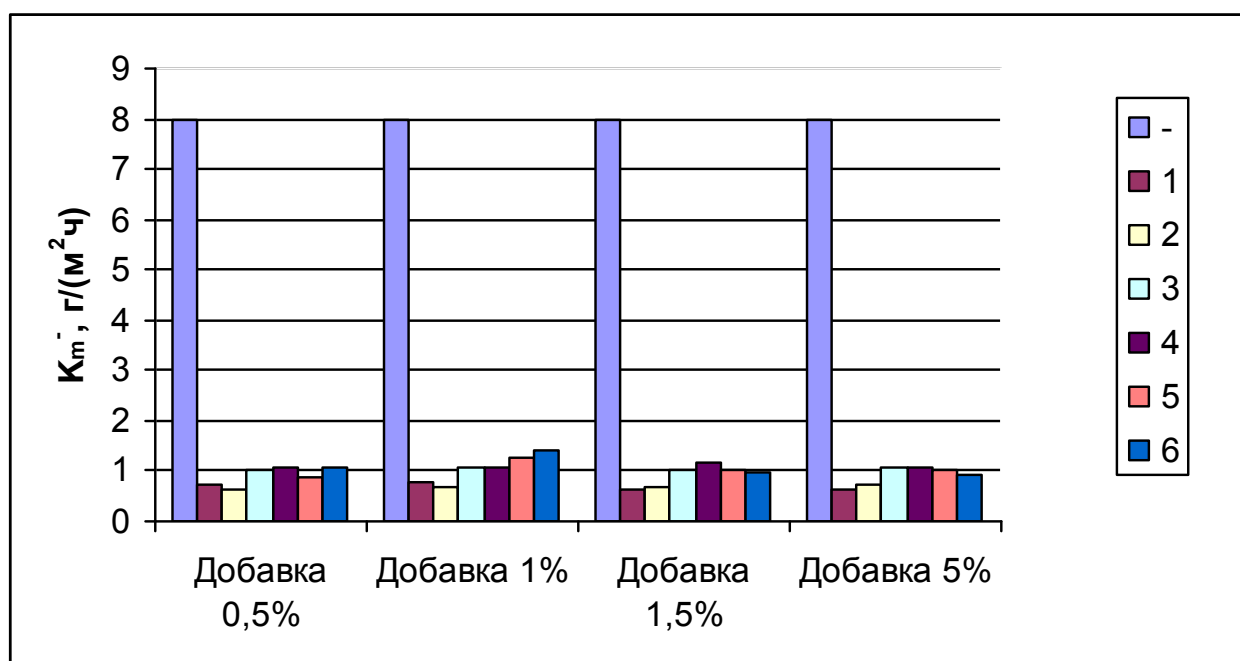


Рис. 4.4. Влияние концентрации добавок ингибиторов на коррозионное поведение арматурной стали марки Ст3: 1 – добавка KNO_2 ; 2 – добавка NaNO_2 ; 3 – добавка $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 4 – добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 5 – добавка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; 6 – добавка K_2CrO_4

Анодные поляризационные кривые (рис. 4.5) позволяют судить о степени влияния ингибирующих добавок на скорость процесса коррозии

стальной арматуры железобетона. В растворе агрессивного к стали электролита, например в 10 %-ом растворе NaCl (кривая 4), пассивация начинается в том случае, если потенциал поверхности стали значительно смещается в сторону положительных значений, а ток пассивного состояния поверхности имеет небольшое значение [156,214].

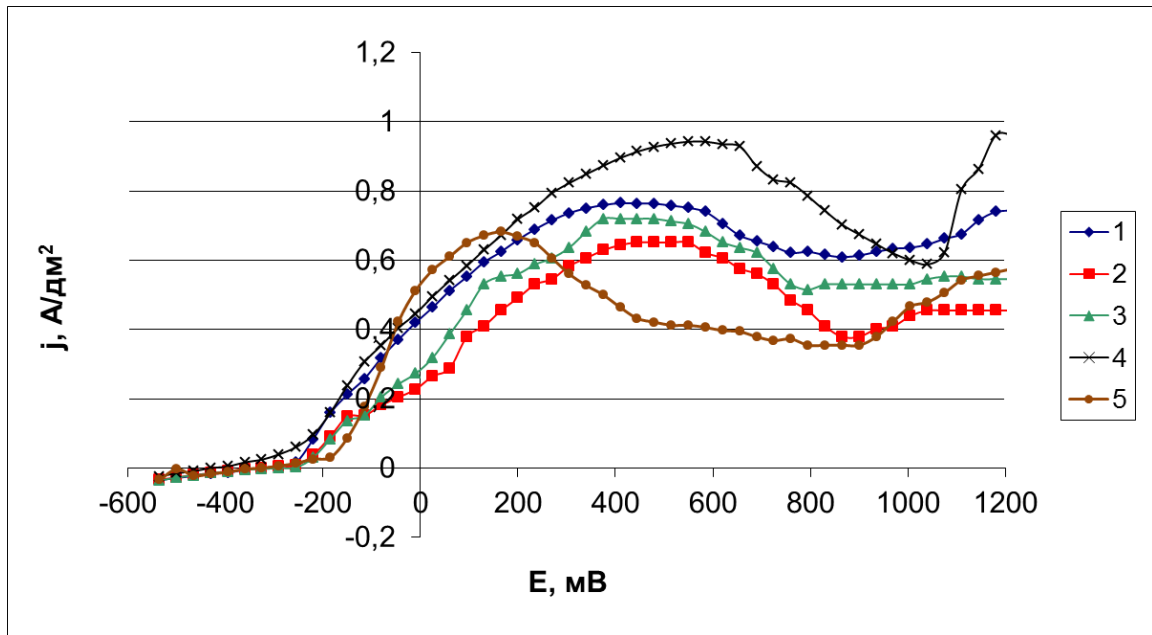


Рис. 4.5. Поляризационные кривые для образцов стали марки Ст3 в 10 %-ом растворе NaCl: 1 – раствор с 0,5%-ой добавкой $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2 – раствор с 0,5%-ой добавкой $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 3 – раствор с 0,5%-ой добавкой KNO_2 ; 4 – раствор без добавок; 5 – раствор с 0,5%-ой добавкой NaNO_2

В связи с тем, что совокупный эффект от электрохимического процесса коррозии металлов – это результат реакций анодного процесса, для которого интенсивность определяется величиной значения протекающего тока I , А между катодными и анодными участками поверхности, на которых протекает коррозия металла. Скорость электрохимического процесса коррозии металлов, таким образом, выражается через токовый показатель или плотность тока коррозионного процесса – j , А/дм² [137]:

$$j = \frac{I}{S_a}, \quad (4.9)$$

где: S_a – корродирующая поверхность металла (поверхность анодных участков), дм^2 .

Следовательно, скорость коррозионного процесса определяется как изменение массы образца за единицу времени, отнесенное к единице поверхности образца [213].

При использовании ингибирующих добавок анодного действия стационарный потенциал поверхности смещается в сторону положительных значений, вследствие торможения анодного процесса. При смещении потенциала стали до значения, не достигающего потенциала полной пассивации, плотность коррозионного тока увеличивается, и скорость коррозионного процесса возрастает. Защитный эффект ингибитора проявляется в случае смещения потенциала в область значений полной пассивации при введении в агрессивную среду ингибитора [213].

Кривая 5 (рис. 4.5) показывает, что добавка NaNO_2 в концентрации 0,5 % в агрессивную среду благоприятствует быстрому снижению значения плотности тока при меньшем, по сравнению с другими образцами, смещении потенциала арматуры в область положительных значений. Увеличение достигаемой плотности тока при больших значениях потенциала арматурной стали свидетельствует о значительной поляризации, обеспечивающей пассивацию поверхности образцов в растворах электролитов [213].

Результаты электрохимических исследований коррозии стали марки Ст3 в растворах электролитов с комбинированными добавками ингибиторов приведены в таблице 4.7 [156,215,216]. С использованием метода коррозионных измерений получены экспериментальные данные, позволяющие рассчитать значения показателей коррозии стали марки Ст3: показатель изменения массы K_m^- , $\text{г/м}^2\text{ч}$; глубинный показатель коррозии K_h , мм/год . Результаты исследований коррозии стали марки Ст3 в растворах с добавками ингибиторов приведены на рис. 4.6.

Очевидно, что комбинирование добавок ингибиторов дает более низкие показатели коррозии, чем введение добавок по отдельности [156].

Таблица 4.7

Показатели коррозии стали марки Ст3 в растворах NaCl 10 % с комбинированными добавками

Добавка 0,5 %	Степень анодного контроля C_a , %	Степень катодного контроля C_k , %	Степень омического контроля $C_{ом}$, %	Показатель изменения массы K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии K_h , мм/год
-	9	73	18	2,55	6,82
KNO ₂ + NaNO ₂	11	74	15	1,78	1,98
NaNO ₂ + Mg(NO ₃) ₂	14	79	7	0,94	1,05
KNO ₂ + Mg(NO ₃) ₂	16	75	9	0,985	1,03
KNO ₂ + NaNO ₂ + Mg(NO ₃) ₂	24	62	14	0,9246	1,14

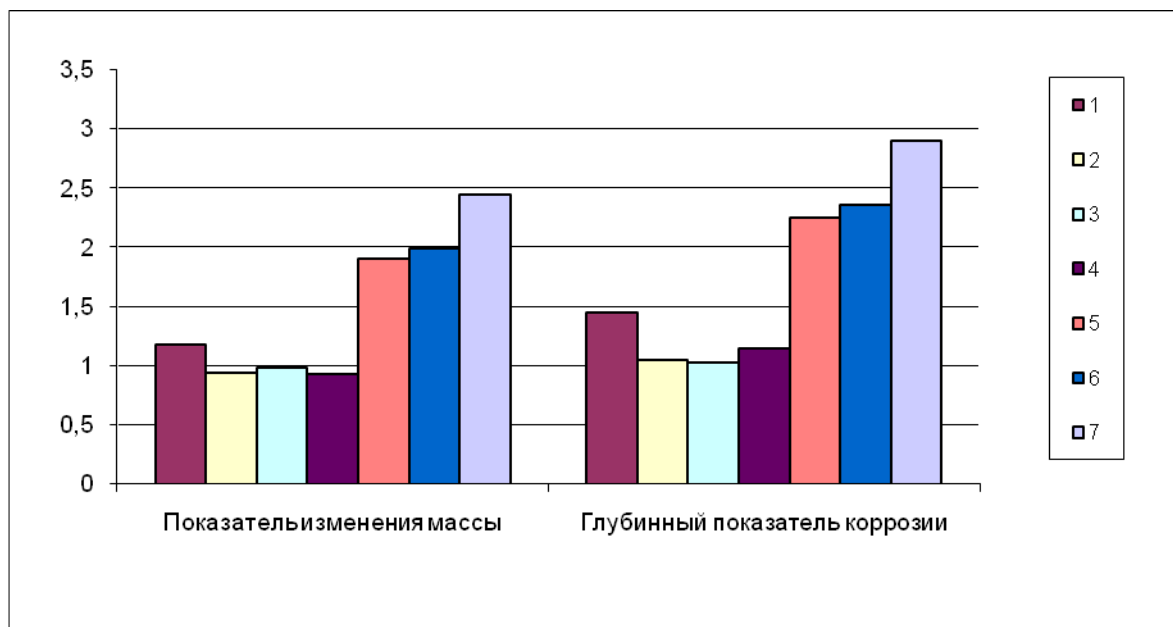


Рис. 4.6. Ингибирующее влияние добавок ингибиторов (0,5 %) на коррозию стали марки Ст3: 1 – добавка KNO₂ + NaNO₂; 2 – добавка NaNO₂ + Mg(NO₃)₂; 3 – добавка KNO₂ + Mg(NO₃)₂; 4 – добавка KNO₂ + NaNO₂ + Mg(NO₃)₂; 5 – добавка KNO₂; 6 – добавка NaNO₂; 7 – добавка Mg(NO₃)₂

4.2. РАЗРАБОТКА СОСТАВА ДЛЯ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

Для улучшения структуры и снижения пористости покрытий в традиционный раствор холодного фосфатирования, имеющий состав: «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 и 1 г/л глицерина. На образцах из стали получили фосфатные покрытия из стандартного раствора и из растворов с этими добавками. Время формирования покрытия составляло 20 мин. Образцы, покрытые фосфатными пленками, подверглись испытанию капельным методом (таблица 4.8).

Таблица 4.8

Результаты испытаний коррозионной стойкости фосфатных покрытий
капельным методом

Состав фосфатирующего раствора	Традиционный	С добавкой глюкозы	С добавкой глицерина
Контрольное время непосредственно после фосфатирования, сек.	60	130	135
Контрольное время после 24 часов, сек.	180	380	375

Полученные данные свидетельствуют о том, что пленка, сформированная в стандартном растворе, имеет низкую коррозионную стойкость. Помимо глюкозы и глицерина предложено вводить другие органические добавки: нитрилотриуксусную кислоту / трилон А, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты / 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 2,6-3,2. Их введение не только снижает шламообразование в процессе фосфатирования, но и положительно сказывается на защитных свойствах покрытий. Введение в состав фосфатирующего раствора эмульгаторов типа 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 [217].

Для дальнейших исследований предложены модифицированные растворы холодного фосфатирования (таблица 4.9).

Таблица 4.9

Составы модифицированных растворов холодного фосфатирования стали, (г/л)

Компоненты	Модифицированный раствор №1	Модифицированный 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
ОП – 7	3 – 5	-
ОП – 10	3 – 5	-
ОС – 20	-	5 – 10

Следующим испытанием было измерение сопротивления поляризации в течение процесса фосфатирования поверхности стальной арматуры (рис. 4.7).

Большее значение сопротивления в растворах фосфатирования с добавками свидетельствует о том, что образующиеся модифицированные покрытия имеют меньшую пористость и более мелкокристаллическую структуру [192]. Кроме того, из графика следует, что добавки уменьшают время фосфатирования поверхности стальной арматуры, поскольку максимальное значение сопротивления достигается уже через 10 минут обработки. Это предположение требует дополнительных исследований.

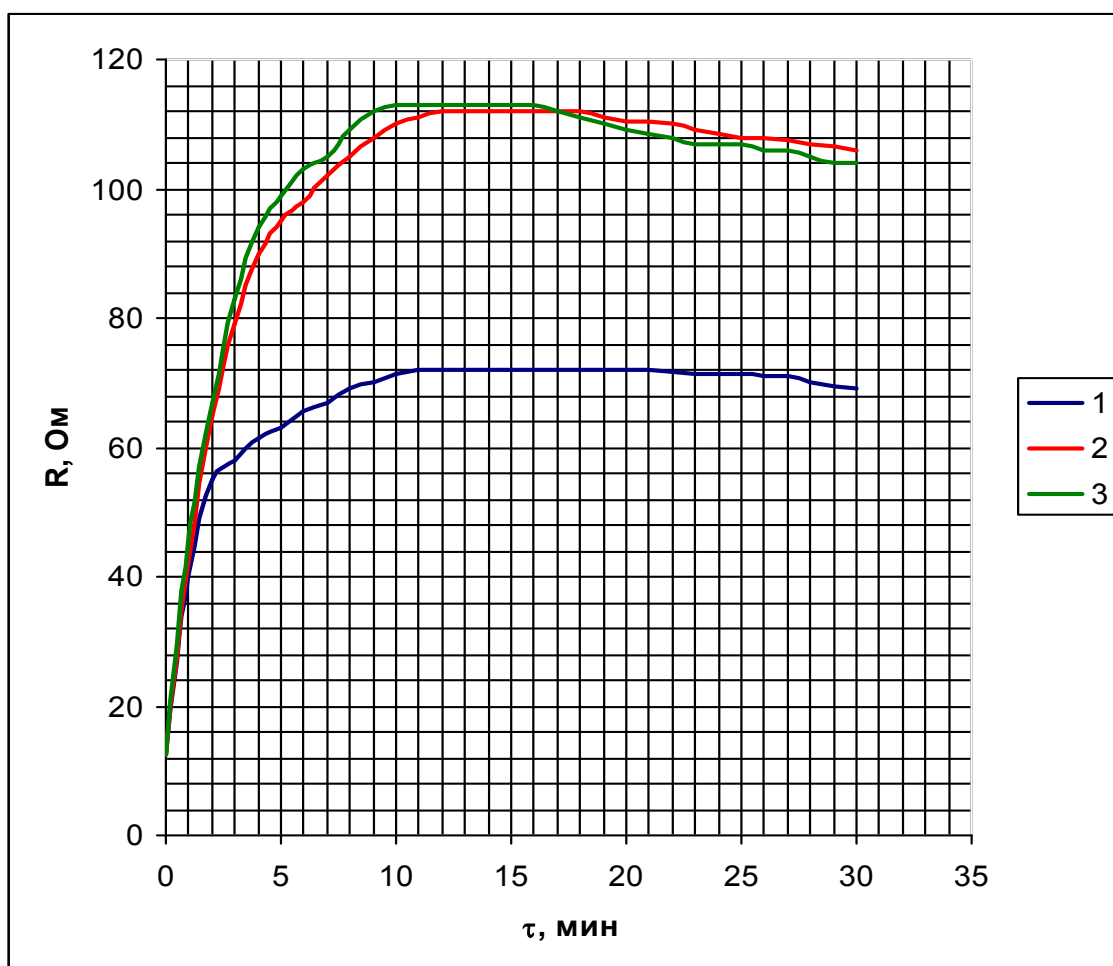


Рис. 4.7. Зависимость значения сопротивления двухэлектродной системы от времени выдержки в растворах: 1 – традиционный раствор холодного фосфатирования; 2 – модифицированный раствор №1; 3 – модифицированный раствор №2

Дополнительные сведения о процессе фосфатирования были получены в ходе хронопотенциометрических исследований [192]. Для этого был измерен потенциал поверхности стальной арматуры в процессе фосфатирования (рис. 4.8).

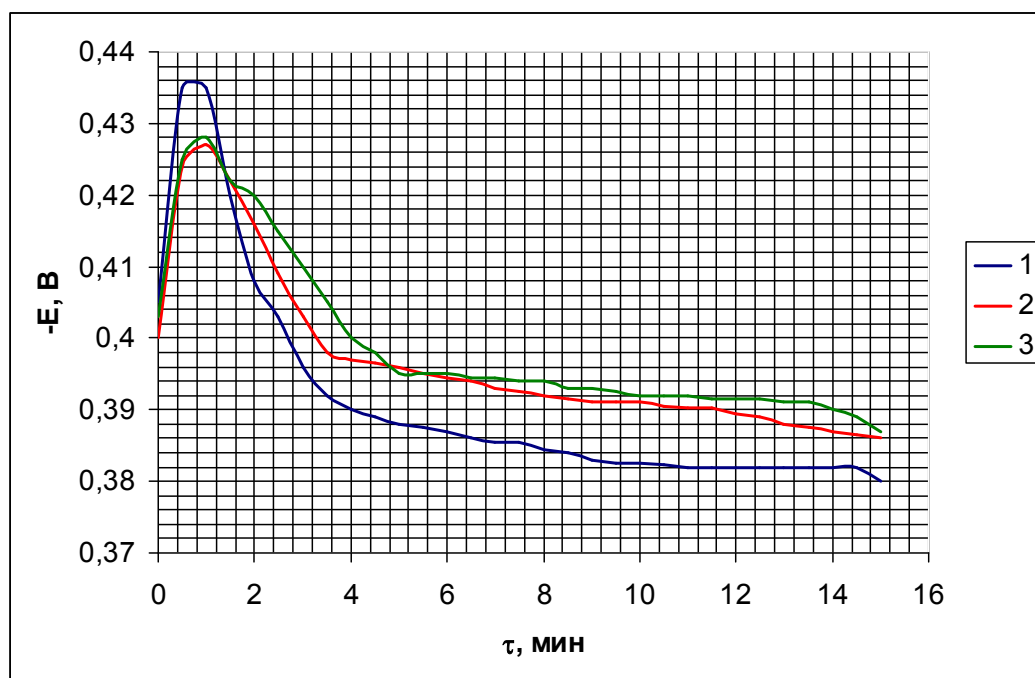


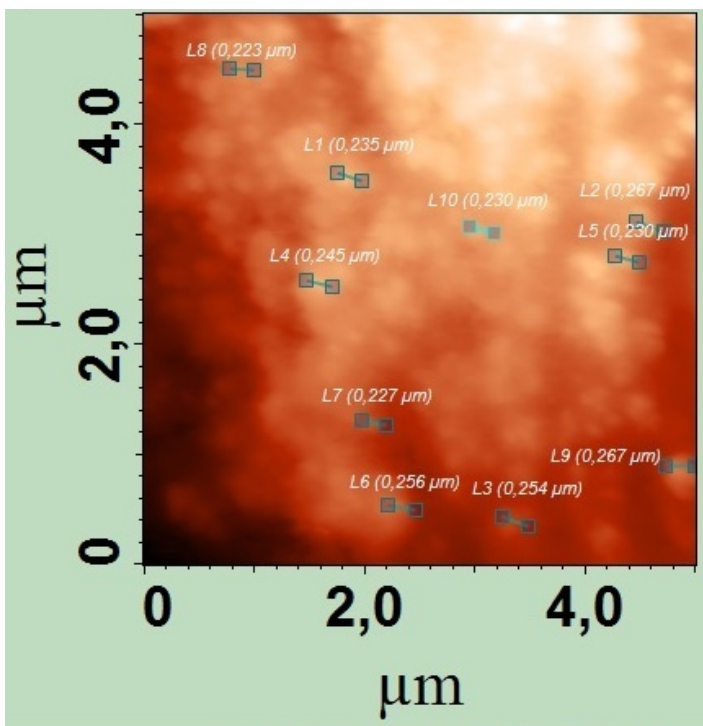
Рис. 4.8. Зависимость значений потенциала стального электрода от времени выдержки в растворах: 1 – традиционный раствор; 2 – модифицированный раствор №1; 3 – модифицированный раствор №2

Пик на графике (рис. 4.8) свидетельствует о том, что первым этапом процесса является активация поверхности арматуры, т.е. стравливание естественной оксидной пленки с поверхности стали. Только после этого начинается сам процесс фосфатирования поверхности, о чем свидетельствует смещение значения потенциала в область положительных значений [192, 218]. После 10-15 минут выдержки в модифицированных растворах холодного фосфатирования потенциал поверхности стали стабилизируется. Тогда как в стандартном растворе фосфатирования продолжается процесс наращивания пленки. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными при

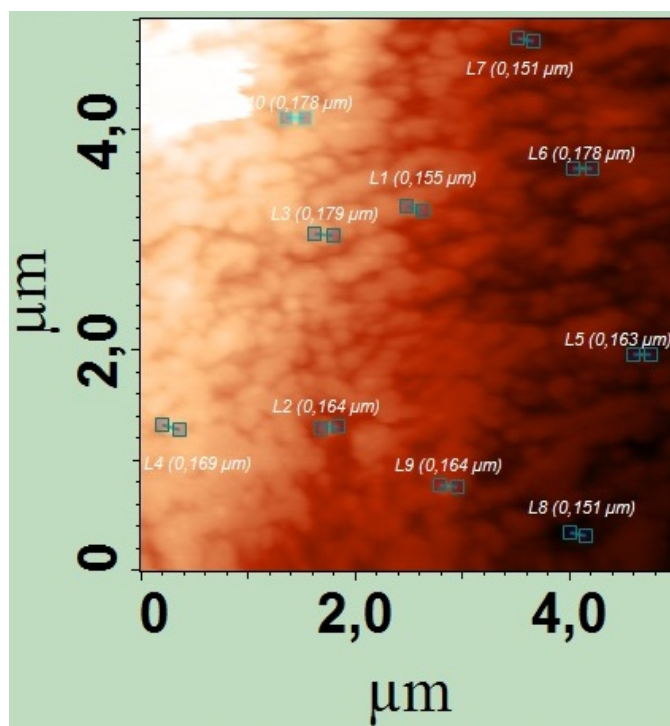
измерениях электрического сопротивления двухэлектродной системы. Таким образом, для формирования защитного слоя достаточно 10-15 минут фосфатирования в растворах с добавками.

Вводимые добавки повышают стойкость пленки и являются ингибиторами коррозии стали. По-видимому, они адсорбируются на активных центрах коррозии стали и тем самым увеличивают количество центров кристаллизации. В результате поверхность пленки приобретает более мелкокристаллическую структуру по сравнению с пленкой, полученной из стандартного раствора (рис. 4.9). После выдержки образцов на воздухе в течение суток защитная способность фосфатной пленки возрастает в результате окисления железа в порах пленки [192,219]. По снимкам с атомно-силового микроскопа установлено, что средний диаметр зерен пленок, полученных из растворов с добавками, равен 165 нм, а для покрытий без добавок этот параметр составляет 243 нм. Поскольку меньший размер зерна обуславливает более высокие механические и эксплуатационные свойства покрытий [192,220], очевидно, что введение органических добавок благоприятно сказывается на качестве пленок.

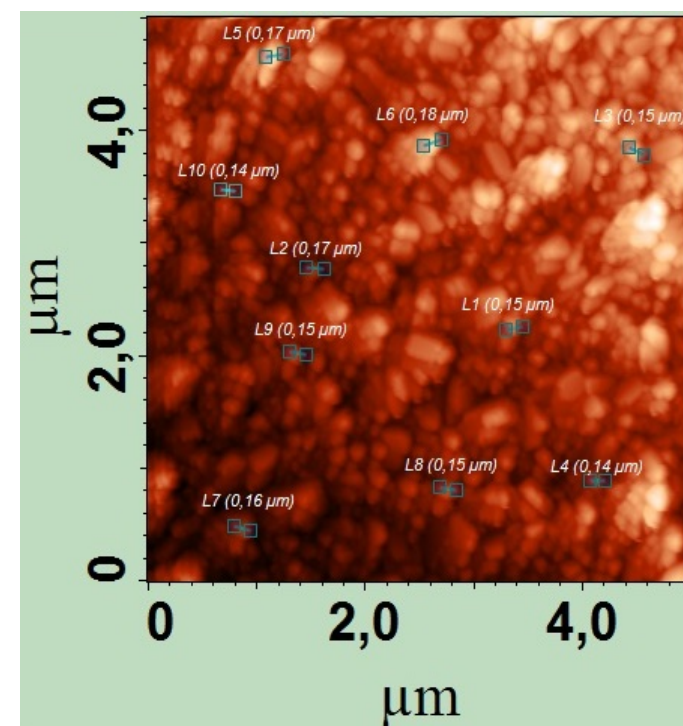
Кроме того, добавки существенно снижают шероховатость поверхности, сглаживают неровности. На 3-D моделях (рис. 4.10) и профилограммах (рис. 4.11) поверхности видно, что модифицированные покрытия обладают более ровным рельефом поверхности по сравнению с традиционным покрытием. Высота поверхности снизилась с 700 нм у традиционного покрытия до 500 нм у модифицированных покрытий. Данные, полученные при определении шероховатости поверхности на профилометре, также свидетельствуют о благоприятном влиянии органических добавок. Средний показатель шероховатости (Ra) поверхности составляет 0,455 мкм и 0,406 мкм для модифицированных покрытий №1 и №2 соответственно. Для традиционного покрытия этот показатель равен 0,96 мкм.



а)



б)



в)

Рис. 4.9. Снимки поверхности фосфатных покрытий с атомно-силового микроскопа SolverP47–PRO:

а) традиционное фосфатное покрытие; б) модифицированное фосфатное покрытие №1; в) модифицированное покрытие №2

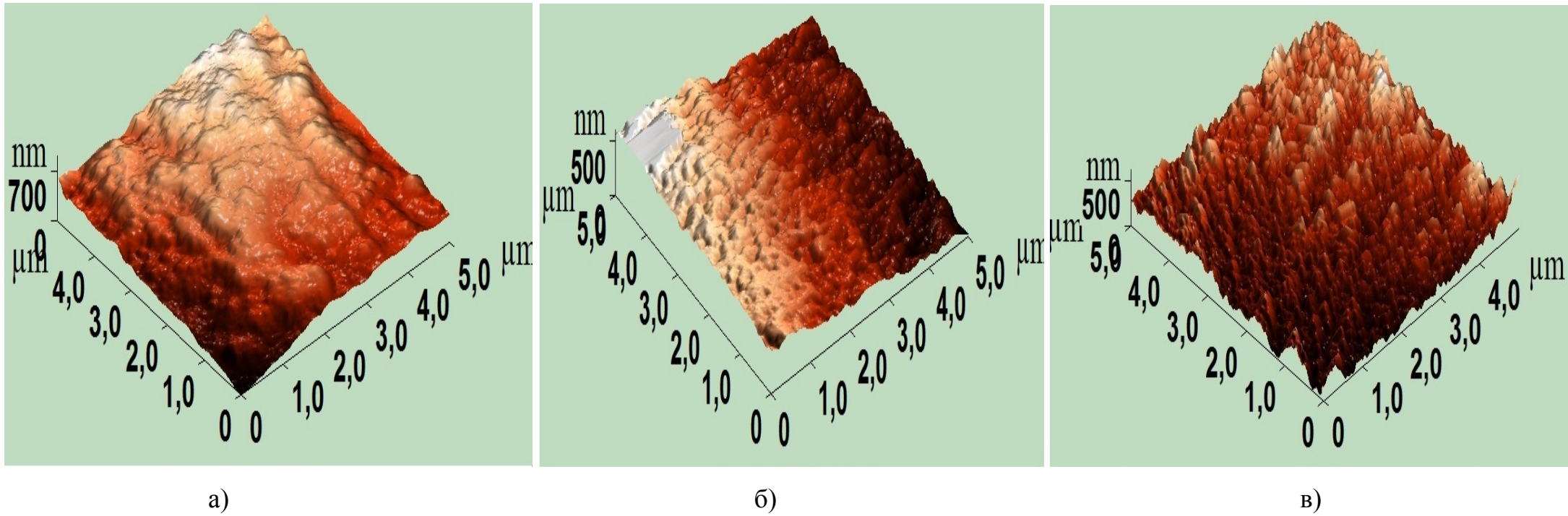
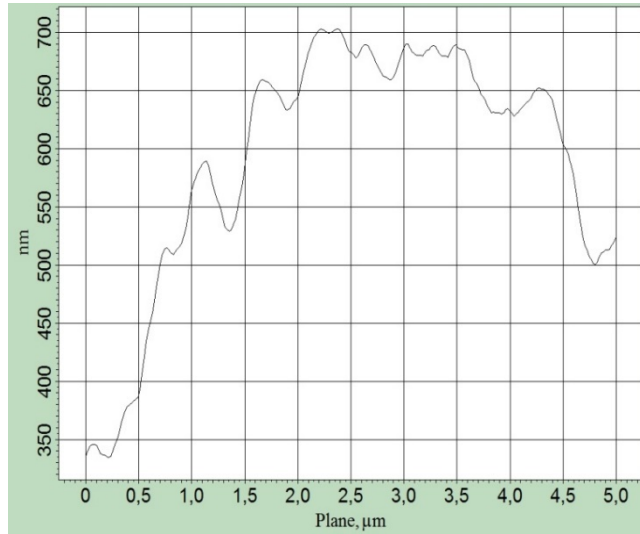
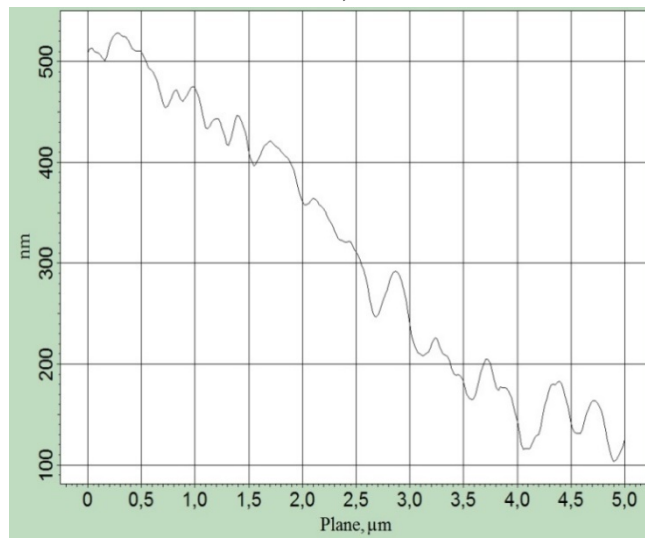


Рис. 4.10. 3-D модели поверхности фосфатных покрытий:

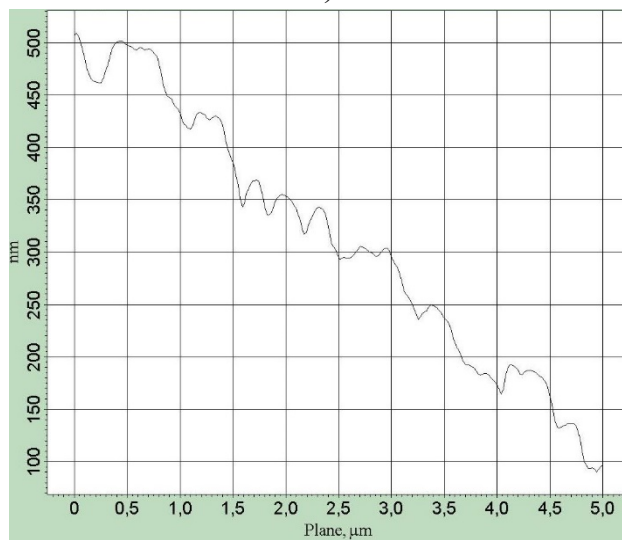
а) традиционное фосфатное покрытие; б) модифицированное фосфатное покрытие №1; в) модифицированное фосфатное покрытие №2



а)



б)



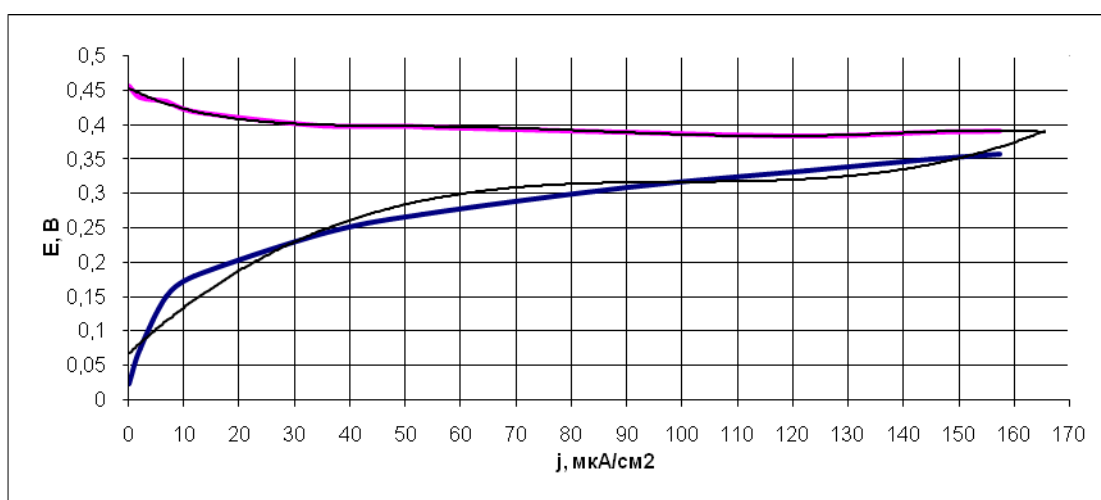
в)

Рис. 4.11. Профилограммы поверхности фосфатных покрытий:
а) традиционного; б) модифицированного №1; в) модифицированного №2

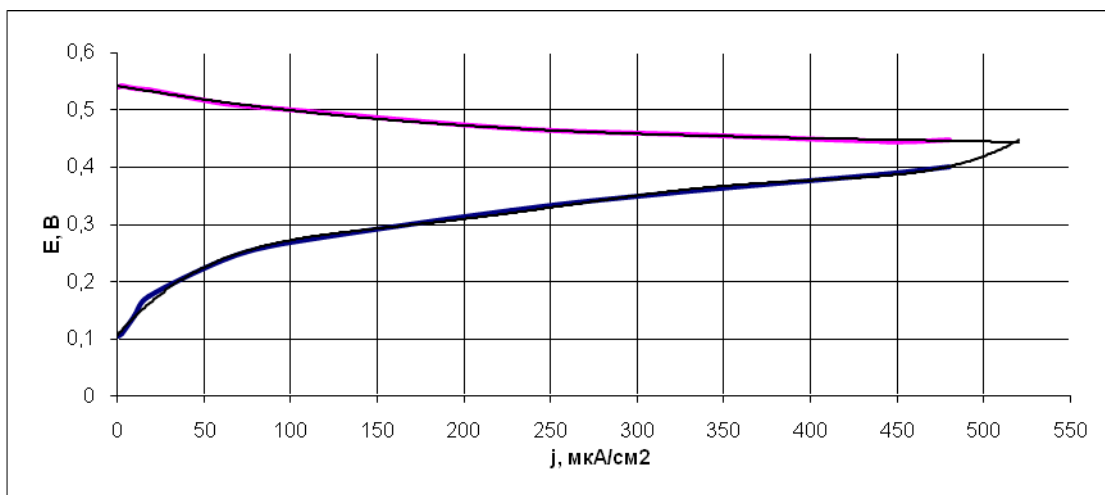
4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для графического способа расчета скорости и характеристик процесса коррозии строят поляризационные диаграммы: $\varphi_a - i_a$ – кривую анодной поляризации анодных участков и $\varphi_k - i_k$ – кривую катодной поляризации катодных участков. Анализ коррозионных диаграмм сводится к определению контролирующего процесса, т.е. стадии процесса электрохимической коррозии, которая обладает наибольшим сопротивлением по сравнению с остальными стадиями. Для определения контролирующего фактора необходимо сравнить $\Delta\varphi_a$, $\Delta\varphi_k$ и $\Delta\varphi_{ом}$. О сопротивлении отдельных стадий можно судить по степени контроля. Под степенью контроля понимают долю сопротивления данной ступени по отношению к общему сопротивлению всего процесса.

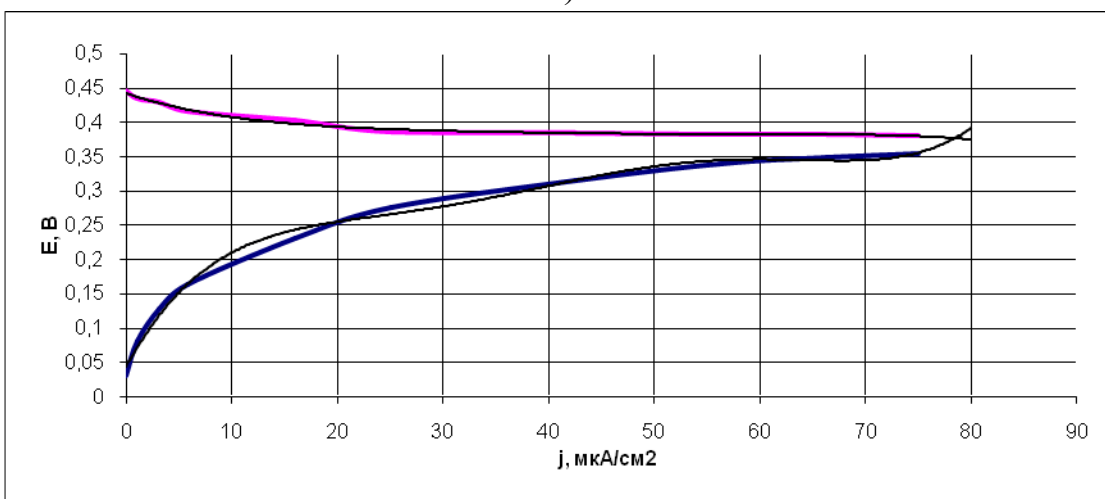
С помощью метода коррозионных измерений получены экспериментальные данные для образцов из стали марки СтЗпс, покрытых защитными фосфатными пленками и без них, в 10 %-ом растворе NaCl [210, 221]. На основании полученных результатов построены коррозионные диаграммы (рис. 4.12).



а)



б)



в)

Рис. 4.12. Коррозионная диаграмма для образца из стали марки Ст3пс в 10%-ом растворе NaCl: а) без защитного покрытия б) с модифицированным покрытием №1; в) с модифицированным покрытием №2

Графическим методом для наибольшего значения достигнутого тока определены показатели коррозии образцов из стали марки Ст3пс [156] (таблица 4.10).

Данные испытаний антикоррозионной защиты фосфатных покрытий методом контактной коррозии (таблица 4.10) показывают [211], что пленки, обладающие более мелкокристаллической структурой, как в модифицированных покрытиях, сильнее препятствуют анодному растворению металла подложки. Модифицированный раствор №2 в

большинстве случаев показывает лучшие результаты, однако, ненамного более высокие, чем у модифицированного раствора №1. При этом глубинный показатель коррозии у модифицированных покрытий не превышает 0,3 мм/год, а допустимый колеблется от 0,3 до 0,5 мм/год [222]. Кроме того, эти результаты коррелируют с данными о том, что с увеличением содержания углерода в сталях их коррозионная стойкость уменьшается [213]. Видимо, это связано с тем, что с ростом содержания углерода возрастает количество пар металл – углеродсодержащая фаза. Чем больше подобных пар, тем вероятнее и сильнее коррозия.

Таблица 4.10

Данные испытаний антикоррозионной защиты фосфатных покрытий методом контактной коррозии

Марка стали	Состояние поверхности образцов	Степень анодного контроля C_a , %	Степень катодного контроля C_k , %	Показатель изменения массы образца K_m , г/м ² ч	Глубинный показатель коррозии, K_h , мм/год
Ст3сп	Без покрытия	12	88	0,56074	0,682
	Модифицированное покрытие №1	30	70	0,1492	0,168
	Модифицированное покрытие №2	25	75	0,1563	0,175

В ходе проведения эксперимента по изучению массообменных процессов, происходящих при жидкостной коррозии железобетонных конструкций, с целью разработки математических моделей для их описания [156] исследована кинетика процесса коррозии стальной арматуры с защитными фосфатными покрытиями и без них в течение 150 суток в растворах различных составов [223,224]. На протяжении срока эксперимента определяли содержание катионов Fe^{2+} в растворах посредством титрования проб исследуемых сред раствором перманганата калия. Как видно на рис. 4.13-4.15, в растворах с

образцами, защищенными фосфатными пленками, появление первых признаков наличия катионов железа происходит позднее, чем у образцов, не покрытых пленками; состояние равновесия в таких системах достигается быстрее, содержание железа к моменту наступления равновесия ниже.

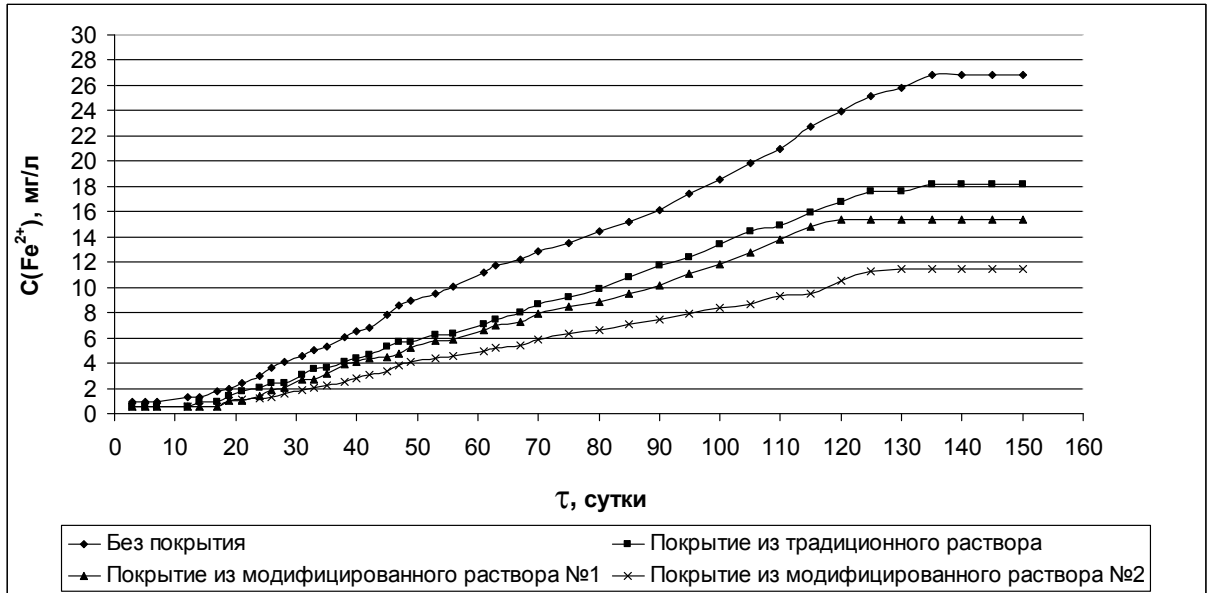


Рис. 4.13. Кинетические кривые процесса коррозии стальной арматуры в воде

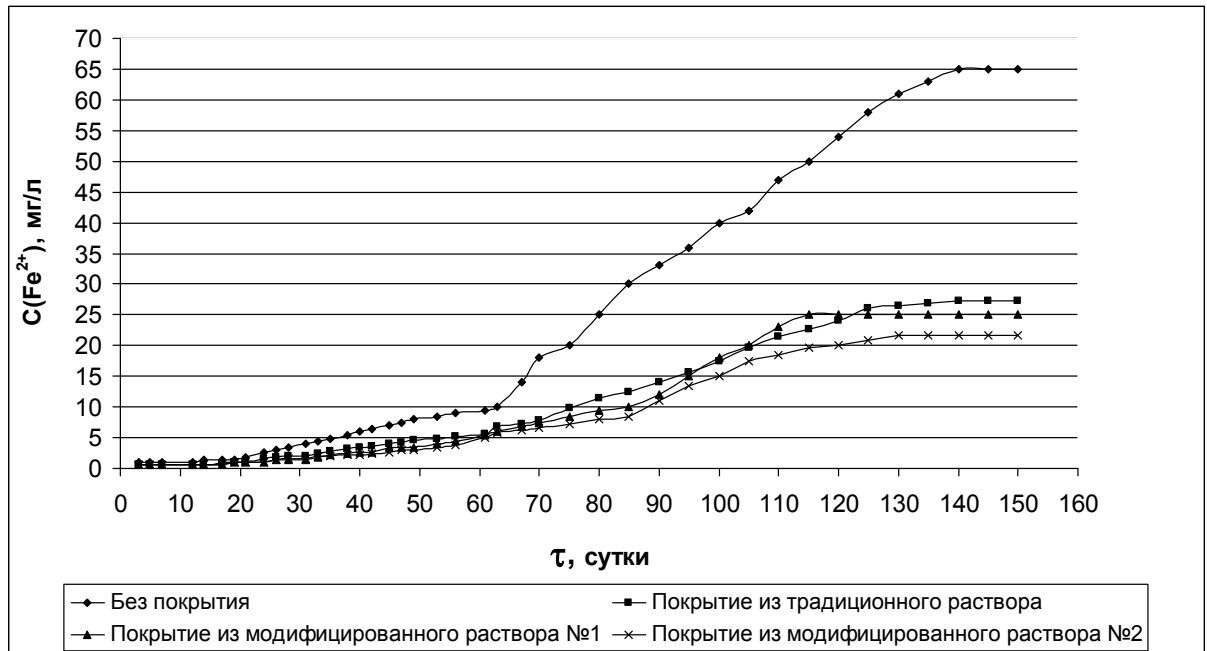


Рис. 4.14. Кинетические кривые процесса коррозии стальной арматуры в 2%-ом растворе MgCl_2

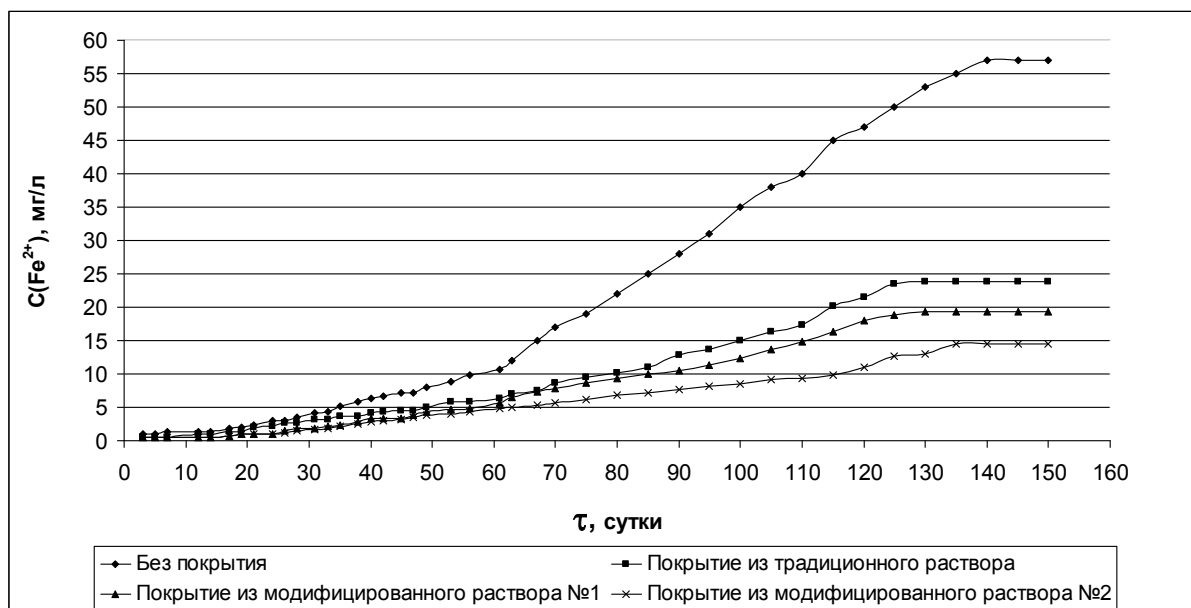


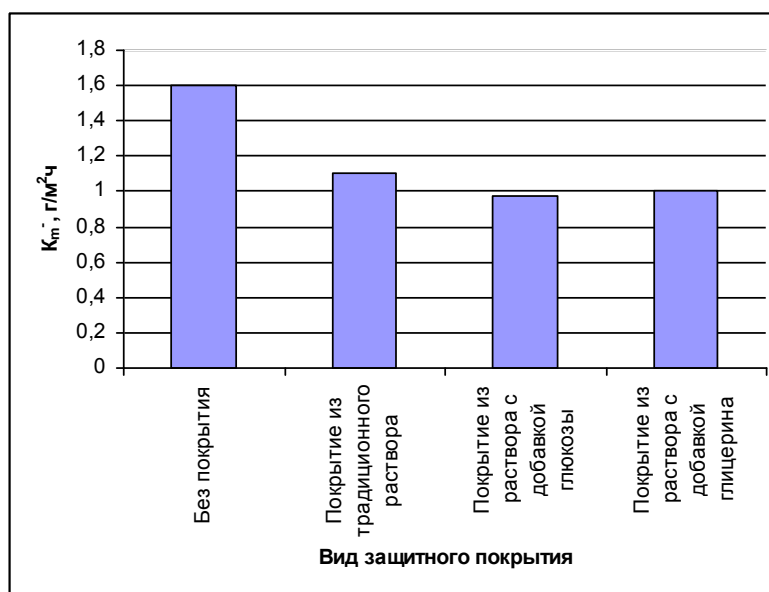
Рис. 4.15. Кинетические кривые процесса коррозии стальной арматуры в 0,001%-ом растворе HCl (pH=5)

Фосфатные пленки механически препятствуют воздействию коррозионной среды на сталь. При нарушении сплошности защитного покрытия возникают очаги местной коррозии. Модификаторы, вводимые в состав растворов фосфатирования, улучшают антикоррозионные свойства покрытий, снижают вероятность их растрескивания под действием внутренних напряжений.

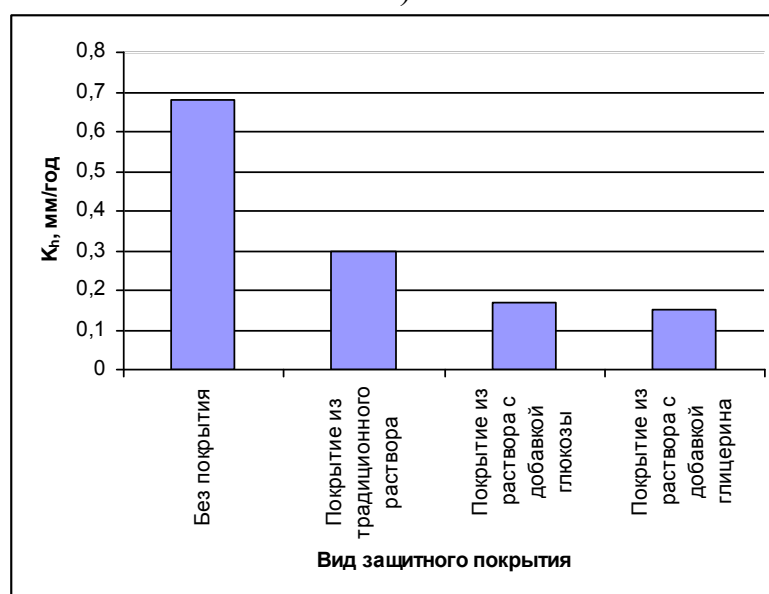
Полученные результаты позволяют рассчитать основные показатели коррозии стальной арматуры (рис. 4.16).

На протяжении срока испытаний определяли значение потенциала арматуры и pH среды. Из таблицы 4.11 видно, что в растворах с образцами, защищенными фосфатными пленками, изменение потенциала в отрицательную сторону не столь резкое, как у образцов без защиты. Значение потенциала на арматуре, защищенной модифицированными фосфатными покрытиями, установилось постоянным спустя 70 суток после начала эксперимента, а на образцах с традиционным покрытием – спустя 90 суток.

Величина стационарного потенциала во всех исследуемых растворах не превышала -400 мВ.



а)



б)

Рис. 4.16. Показатели скорости коррозии: а – отрицательный показатель изменения массы образцов; б – глубинный показатель коррозии.

Массовые потери образцов с модифицированными покрытиями составили 15-20 мг/л, для арматуры без защиты это значение достигло 65 мг/л. Фосфатные пленки механически препятствуют воздействию коррозионной среды на сталь. При нарушении сплошности защитного

покрытия возникают очаги локальной коррозии. Модификаторы, вводимые в состав растворов фосфатирования, улучшают антикоррозионные свойства покрытий, снижают вероятность их растрескивания под действием внутренних напряжений [225].

Таблица 4.11

Результаты испытаний арматуры, защищенной фосфатными покрытиями, в различных электролитах

Вид покрытия	Электролит	Стационарный потенциал Ест, мВ		Значения pH	
		Исходное состояние	6 мес. испытаний	Исходное состояние	6 мес. испытаний
Без покрытия	вода	-315	-440	6,3	6,45
	2 %-ый MgCl ₂	-320	-455	5,13	5,38
	HCl (pH=5)	-320	-458	5	5,21
Традиционное покрытие	вода	-310	-389	6,3	6,37
	2 %-ый MgCl ₂	-315	-390	5,13	5,25
	HCl (pH=5)	-320	-396	5	5,11
Модифицированное покрытие с глюкозой	вода	-310	-360	6,3	6,33
	2 %-ый MgCl ₂	-315	-355	5,13	5,18
	HCl (pH=5)	-315	-362	5	5,04
Модифицированное покрытие с глицерином	вода	-310	-350	6,3	6,35
	2 %-ый MgCl ₂	-310	-360	5,13	5,15
	HCl (pH=5)	-315	-358	5	5,03

В таблице 4.12 приведены данные, полученные при исследовании анодного поведения арматуры с защитными фосфатными пленками в бетоне [226,227]. Арматурные стержни погрузили в бетонную смесь на портландцементе и, после выдержки в течение 28 суток, поместили в сосуды с различными растворами. После 6 месяцев испытаний наблюдается тенденция смещения потенциала в область отрицательных значений, а по диаграмме Пурбе [137] (рис. 4.17) область невосприимчивости железа к

коррозии находится ниже линии, соответствующей значению потенциала - 620 мВ. Значения рН растворов намного меньше значения, необходимого для пассивации стали, т.е. менее 11,8, что соответствует рН бетона [7]. Изменения рН среды в зависимости от уменьшения кислотности в обоих случаях не значительны.

Таблица 4.12

Результаты исследований арматуры, защищенной фосфатными покрытиями, в бетоне в различных средах

Вид покрытия	Электролит	Стационарный потенциал Ест, мВ		Значения рН	
		Исходное состояние	6 мес. Испытаний	Исходное состояние	6 мес. Испытаний
Без покрытия	вода	-210	-330	6,3	6,35
	2 %-ый MgCl ₂	-220	-330	5,13	5,17
	HCl (рН=5)	-220	-345	5	5,04
Традиционное покрытие	вода	-165	-275	6,3	6,33
	2 %-ый MgCl ₂	-197	-280	5,13	5,15
	HCl (рН=5)	-200	-290	5	5,03
Модифицированное покрытие с глюкозой	вода	-150	-215	6,3	6,32
	2 %-ый MgCl ₂	-155	-245	5,13	5,15
	HCl (рН=5)	-155	-230	5	5,02
Модифицированное покрытие с глицерином	вода	-160	-220	6,3	6,31
	2 %-ый MgCl ₂	-165	-230	5,13	5,14
	HCl (рН=5)	-160	-245	5	5,03

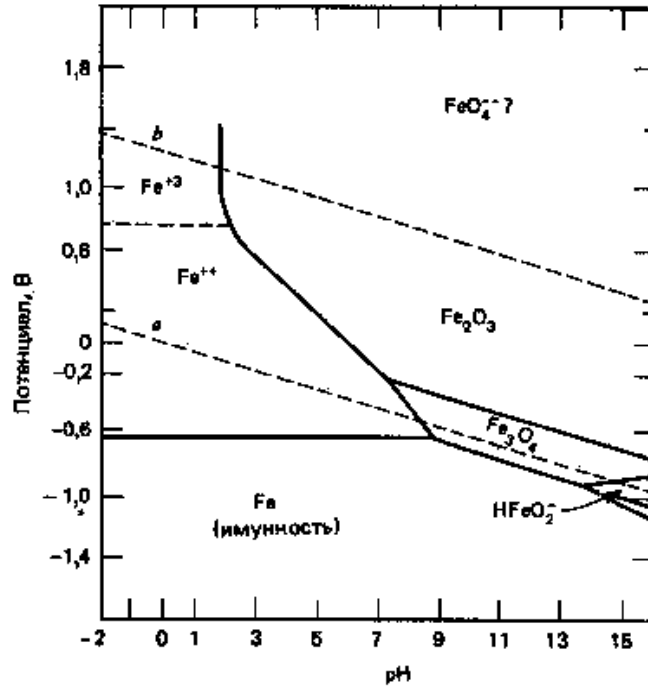


Рис. 4.17. Диаграмма Пурбе для железа [137]

Параллельно определению содержания ионов железа в растворах проводили измерения потенциала образцов (рис. 4.18-4.20) [212, 228].

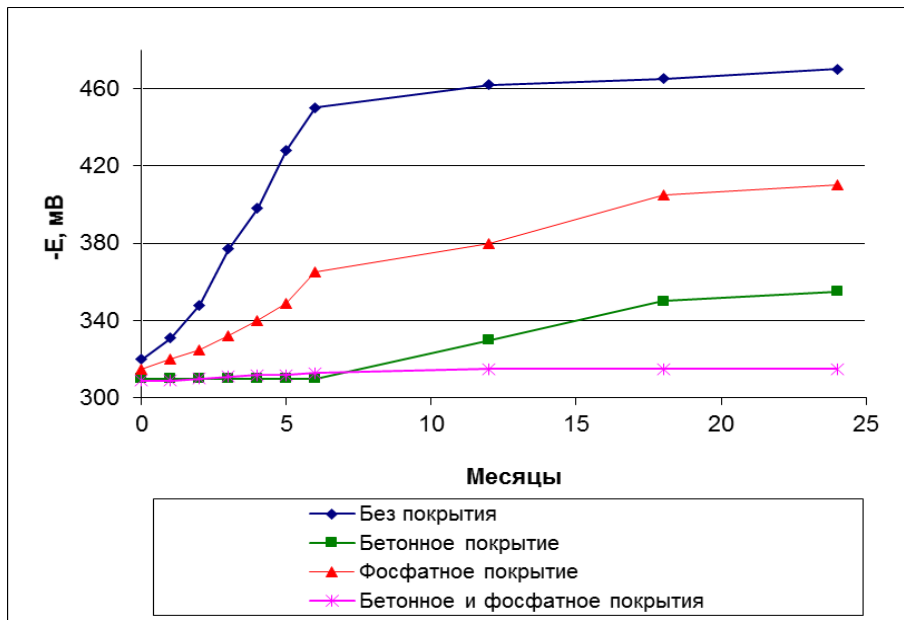


Рис. 4.18. Значения потенциала арматуры в воде

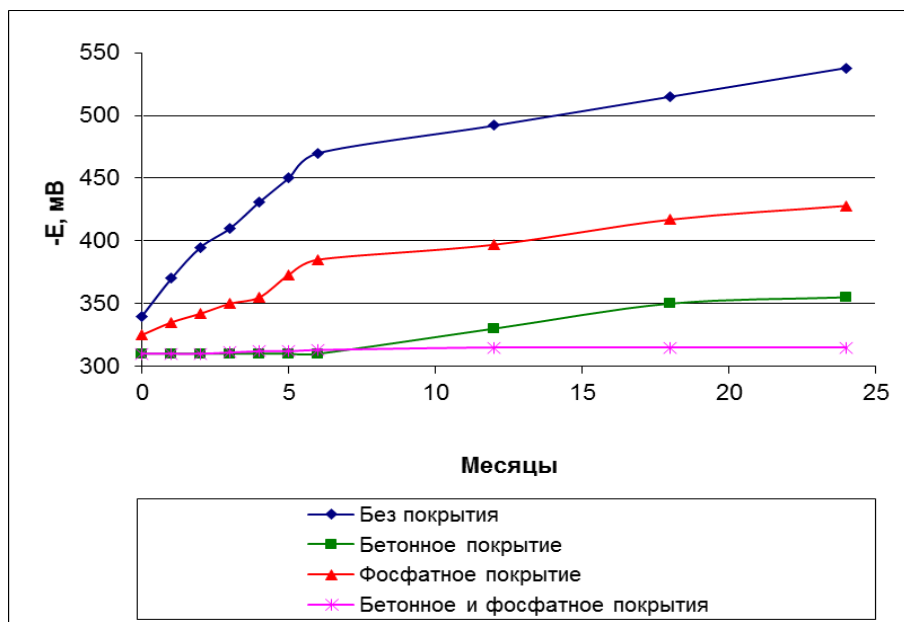
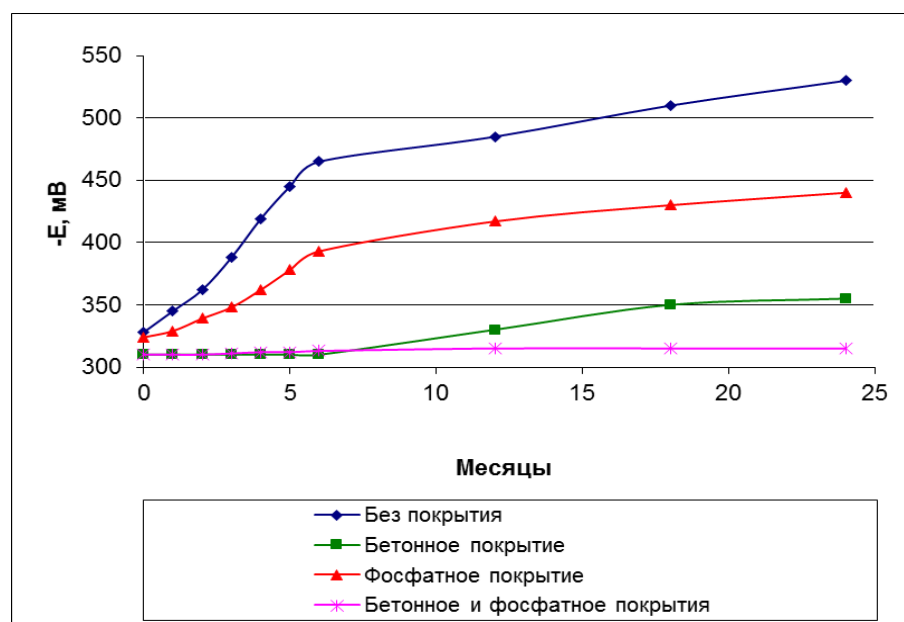


Рис. 4.19. Значения потенциала арматуры в растворе HCl (pH = 5)

Рис. 4.20. Значения потенциала арматуры в 2%-ом растворе MgCl₂

У незащищенных образцов изменение электродного потенциала начинается уже на 14-15 сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечении 150 суток потенциал превышает -440 мВ. Стальная арматура, защищенная модифицированными фосфатными пленками, сохраняет потенциал на уровне -320 мВ в течение 50 суток. Защитные свойства покрытия 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 [212].

Изменение потенциала арматуры, находящейся под защитой покрытия из цемента, начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде. Затем электродный потенциал плавно понижается, и спустя 18 месяцев испытаний наблюдается тенденция к установлению постоянного потенциала арматуры на уровне $-350 - -355$ мВ, что свидетельствует о наступлении равновесия в системе «бетон – коррозионная среда – арматура» [229].

Очевидно, что дополнительная защита арматуры в бетоне посредством нанесения фосфатного покрытия обеспечит требуемую долговечность железобетонных конструкций в массовом строительстве.

При помощи электронного микроскопа оценили состояние поверхности фосфатных покрытий и арматуры без защиты после пребывания их в указанных выше растворах. На фотографиях поверхности арматуры, не защищенной фосфатной пленкой, наблюдается питтинговый характер поражения поверхности (рис. 4.21-4.23: а). На фотографиях традиционного покрытия в различных средах (рис. 4.21-4.23: б) видны ярко выраженные очаги коррозии. Можно сделать вывод о распространении коррозии не только под покрытием, с последующим его отслаиванием, но и вглубь металла. На снимках модифицированных покрытий в различных средах (рис. 4.21-4.23: в и г) наблюдается появление продуктов коррозии небольшими единичными участками в местах растрескивания пленок.

Несмотря на то, что в состав раствора фосфатирования входит цинк, он не является протектором при коррозии, так как входит в состав фосфатной пленки в виде фосфатов и не обеспечивает электрохимической защиты основного металла.

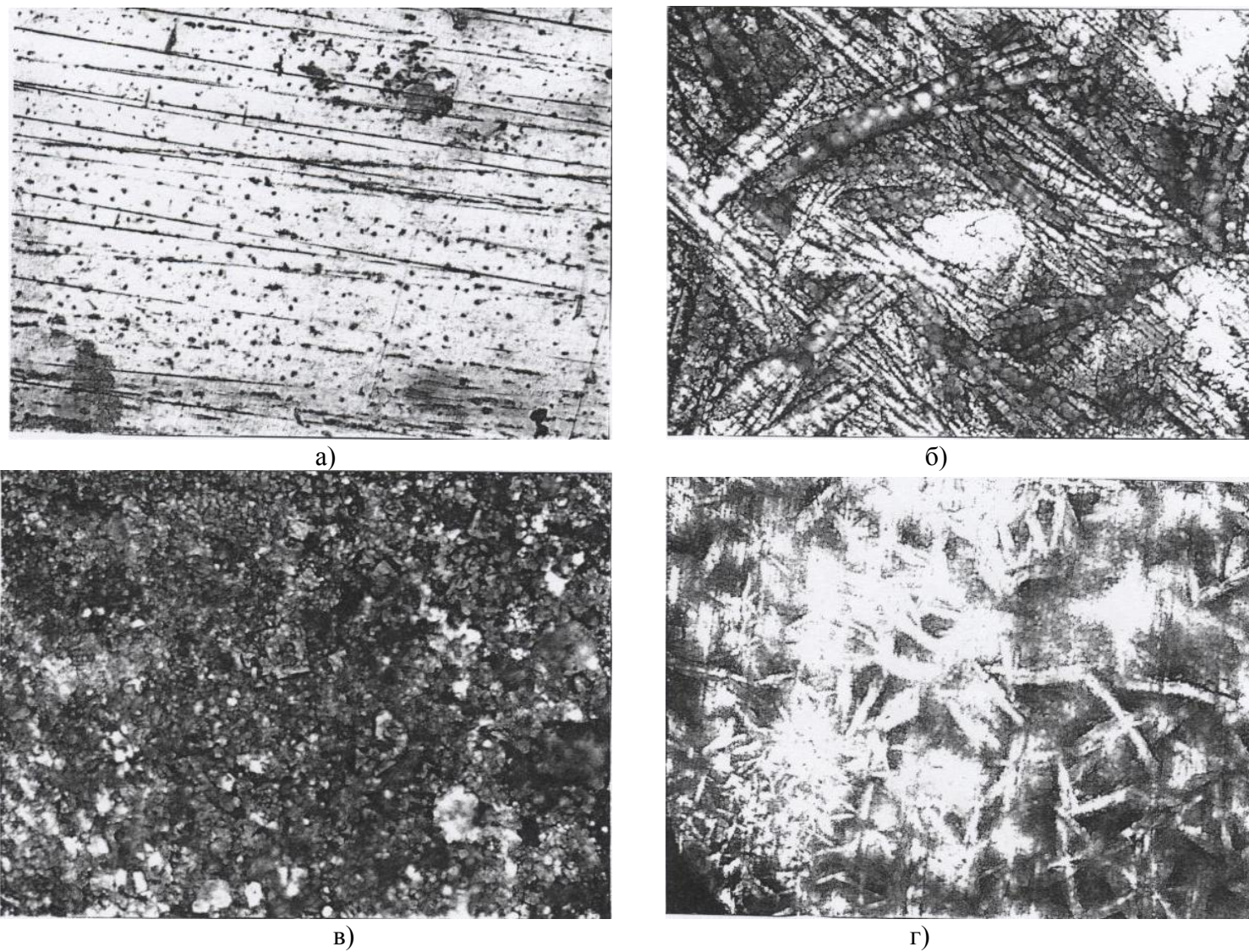


Рис. 4.21. Фотографии (увеличение 200^x) поверхностей арматуры после выдержки в воде в течение 150 суток: а) арматура без покрытия; б) традиционное покрытие; в) модифицированное покрытие №1; г) модифицированное покрытие №2

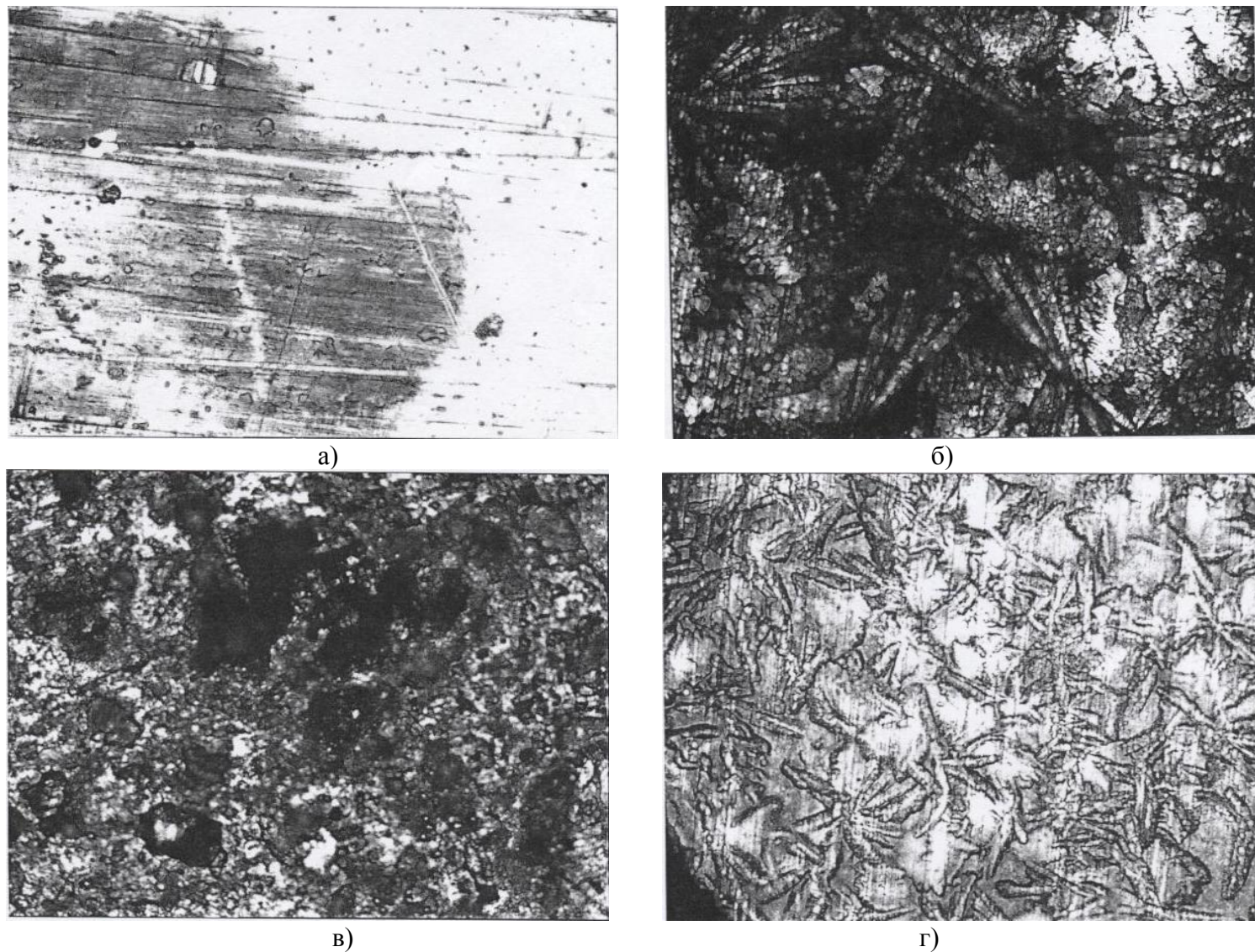


Рис. 4.22. Фотографии (увеличение 200^x) поверхностей арматуры после выдержки в 2 %-ом растворе $MgCl_2$ в течение 150 суток: а) арматура без покрытия; б) традиционное покрытие; в) модифицированное покрытие №1; г) модифицированное покрытие №2



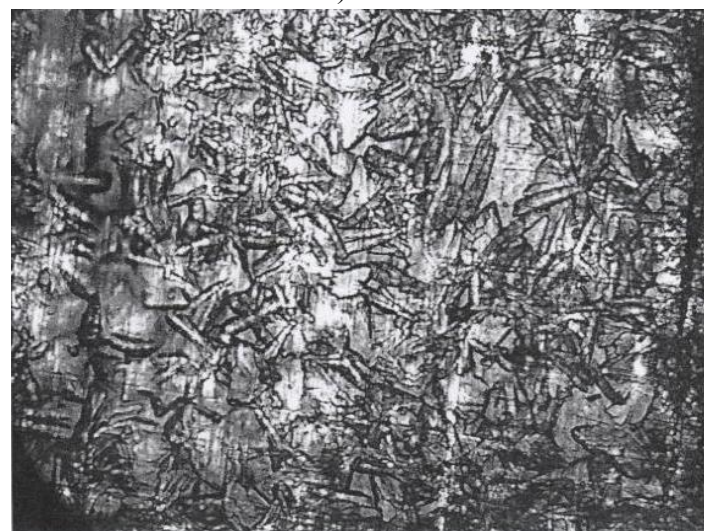
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.23. Фотографии (увеличение 200^x) поверхностей арматуры после выдержки в 0,001 %-ом растворе HCl (pH = 5) в течение 150 суток: а) арматура без покрытия; б) традиционное покрытие; в) модифицированное покрытие №1; г) модифицированное покрытие №2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Анализ литературных источников показал, что в строительном материаловедении накоплен огромный теоретический и практический материал о коррозионных процессах, протекающих в бетонах. Многие работы посвящены изучению коррозии арматуры в бетоне. Однако имеющихся результатов исследований механизма подвода агрессивной среды через бетонное покрытие к поверхности арматуры явно не достаточно для представления общей картины кинетики процессов массопереноса и коррозионной деструкции бетона и арматуры.

2. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 в различных средах. Коэффициент массопроводности для водной среды составляет $2,77 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 0,1 %-ого раствора CaCl₂ – $6,41 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 2 %-ого раствора MgCl₂ – $2,61 \cdot 10^{-10}$ м²/с; для 0,001 %-ого раствора HCl – $1,77 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

3. Проанализированы полученные результаты экспериментальных исследований коррозионных процессов на границах раздела фаз: «агрессивная среда – бетон» и «бетон – арматурная сталь»; проведен мониторинг проникновения агрессивного компонента (хлорид-ионов) через защитный слой бетона к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в агрессивную среду посредством построения профилей концентраций по толщине образца в агрессивных средах, позволяющий прогнозировать временные интервалы прекращения обеспечения защиты сохранности арматуры бетоном. Экспериментально установлены временные интервалы, соответствующие достижению концентрации хлорид-ионов, необходимых для начала коррозионного процесса на поверхности арматуры в

бетоне при жидкостной коррозии, которые соответствуют: для 0,001 % – ого водного раствора HCl – 331 суткам; для 2%-ого водного раствора MgCl₂ – 174 суткам; для 0,1 %-ом водного раствора CaCl₂ – 210 суткам.

4. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено, что из структурных составляющих исследованной марки портландцемента ПЦ 550-Д-0 алит быстрее поддается разложению при коррозии бетона II вида и оказывает основное влияние на изменение прочностных характеристик бетона.

5. Теоретически и экспериментально исследованы аспекты электрохимической коррозии арматуры в бетоне. Экспериментально установлено, что изменение потенциала поверхности стальной арматуры в бетоне начинается через полгода нахождения образцов в коррозионной среде, что подтверждает результаты расчетов по полученным профилям концентраций хлорид-ионов. Предпринята попытка определения роли углеродсодержащей фазы сплавов в коррозионном поведении сталей различных марок. С увеличением содержания углерода в стали эффективная энергия активации процесса коррозии повышается, скорость распространения коррозии понижается.

6. Разработаны методика осаждения и состав раствора для получения модифицированных фосфатных покрытий на стали холодным способом, защищенный патентом на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

7. Изучены антикоррозионные свойства модифицированных защитных фосфатных пленок, осаждаемых на поверхности арматурной стали. Глубинный показатель коррозии стали, защищенной модифицированными фосфатными покрытиями, составляет 0,168 и 0,175 мм/год, тогда как допустимый по ГОСТ 9.908-85 колеблется от 0,3 до 0,5 мм/год. Скорость коррозии арматуры, защищенной фосфатными покрытиями, снижается в три раза.

8. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации, которые внедрены компанией ООО «Мераком» при проведении подготовки поверхности стальных изделий посредством нанесения модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г. (акт о внедрении № 110 ООО «Мераком», г. Москва (Приложение 1)). Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также строительных материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, на производственных объектах (акт о внедрении №15 ООО «Базовый инжиниринг», г. Иваново (Приложение 2)). Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы» (акт о внедрении от 05.09.2016 г., г. Иваново (Приложение 3)). Теоретические положения и результаты диссертационного исследования внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ» (акт о внедрении №22.02-1 от 22.02.2016 г., г. Новосибирск (Приложение 4)).

Перспективы дальнейшей разработки тематики: разработанные на основании полученных экспериментальных данных рекомендации по повышению коррозионной стойкости строительных материалов к воздействию жидких агрессивных сред находят применение на практике: при проведении обследований строительных объектов; при проведении экспертизы промышленной безопасности технических устройств и материалов, используемых при их изготовлении, объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов; для оптимизации сроков межремонтного обслуживания инженерных сооружений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ивановский, В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования / В.Н. Ивановский // Инженерная практика. – 2010. – № 6. С. 4-14.
2. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
3. Байков, А.А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов / А.А. Байков // Собрание трудов. – М.: Изд. АН СССР. – 1948. – Т.V. 210 с.
4. Байков, А.А. О влиянии минеральных вод на портландцемент и о способах его устранения / А.А. Байков // Строительная промышленность. – 1926. – № 4. С. 251-254.
5. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. – М.: Автотрансиздат, 1955. – 480 с.
6. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1956. – №5. С.20-22.
7. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 342 с.
8. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. – М.: Госстройиздат, 1953. – 259 с.
9. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. – М.: НИИЖБ, 1968. – 420 с.
10. Мчедлов-Петросян, О.П. Контроль твердения цементов и бетонов / О.П. Мчедлов-Петросян, Г.А. Салоп, Я.Й. Сидорович. – М.: Стройиздат, 1969. – 104 с.
11. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.

12. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1951. – 174 с.
13. Алексеев, С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне / С.Н. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1968. – 232 с.
14. Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности / А.Ф. Полак // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т.12. С.35.
15. Степанова, В.Ф. Проблема долговечности зданий и сооружений (от конференции до конференции) / В.Ф. Степанова // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. – СПб.: Роза мира, 2007. – С. 12-15.
16. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. – М.: Федеральное гос. унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП), 2006. – 520 с.
17. Леонович, С.Н. Модели периода иницирования коррозии арматуры / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2012. – № 9. С. 74-75.
18. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – №5. С. 20-21.
19. Москвин, В. М. Влияние едкого натра на коррозию бетона в сульфатных средах / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая, Л.С. Бубнова // Защита от коррозии строительных конструкций и повышение их долговечности. – М.: Стройиздат, 1969. – С.57-62.
20. Леонович, С.Н. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций при карбонизации / С.Н. Леонович, О.Ю. Чернякевич // Строительные материалы. – 2013. – № 1. С. 28-31.

21. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1988. – 303 с.
22. Леонович, С.Н. Физико-механические свойства бетона и коррозия арматуры в среде хлорида натрия: влияние аминоспиртов / С.Н. Леонович [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 1. С. 34-36.
23. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. – М.: Высш.шк., 1984. – 672 с.
24. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1962. – 89 с.
25. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Тр. НИИЖБ. – 1958. – Вып. 2. С. 112-118.
26. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]; Под общ. ред. В.М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
27. Волженский, А.В. Гипсоцементно-пущоцолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. – 318 с.
28. Рояк, Г.С. Предотвращение щелочной коррозии бетона активными минеральными добавками / Г.С. Рояк, И.В. Грановская, Т.Л. Трактирникова // Бетон и железобетон. – 1986. – №7. С. 16-17.
29. Степанова, В.Ф. Важнейшие условия долговечного сохранения основных фондов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. – 9 февраля 2007. – №6. С. 48.
30. Шестоперов, С.В. Цементный бетон в дорожном строительстве / С.В. Шестоперов. – М.: Дориздат, 1950. – 199 с.
31. Шестоперов, С.В. Сульфатостойкость и содержание алюминатов в цементах / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1950. – №4. С. 18-19.

32. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А.Е. Шейкин. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.
33. Гусев, Б.В. Разработка и первичная идентификация математической модели коррозии бетонов в жидких агрессивных средах / Б.В. Гусев [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 1999. – №4. С. 16-17.
34. Эванс, Ю.Р. Коррозия, пассивность и защита металлов / Ю.Р. Эванс. – Л.: Metallurgizdat, 1941. – 885 с.
35. Скрамтаев, Б.Г. Крупнопористый бетон и его применение в строительстве / Б.Г. Скрамтаев. – М.: Госстройиздат, 1955. – 134 с.
36. Гусев, Б.В. Математическая модель процессов коррозии в жидких средах / Б.В. Гусев [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 1998. – №4. С. 56-60.
37. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
38. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
39. Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1981. – 213 с.
40. Рояк, С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 279 с.
41. Комохов, П.Г. Энергетические и кинетические аспекты механики разрушения бетона / П.Г. Комохов, В.П. Попов. – Самара: РИА, 1999. – 111 с.
42. Комохов, П.Г. Долговечность бетона и железобетона (приложения методов математического моделирования с учетом ингибирующих свойств цементной матрицы) / П.Г. Комохов [и др.] – Уфа: Белая река, 1998. – 216 с.
43. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетона I вида / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 7. С. 60-62.

44. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. – 2007. – №5. С. 70-71.
45. Федосов, С.В. Массоперенос между неограниченной пластиной и ограниченным объемом жидкости / С.В. Федосов [и др.] // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: материалы IVМеждунар. науч.-практ. конф. – Ростов н/Д: РГСУ, 2006. – Т. 2. С.511-515.
46. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы.– 2008. – № 7. С. 35-39.
47. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование массопереноса, лимитированного внутренней диффузией в процессах коррозии бетона первого и второго видов / В.Е. Румянцева // Строительные материалы. – 2009. – №2. С. 22-25.
48. Леонович, С.Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2013. – № 5. С. 94-95.
49. Иванов, Ф.М. Исследование некоторых свойств растворов и бетонов с повышенными добавками хлористых солей / Ф.М. Иванов // Строительная промышленность. – 1954. – №9. С. 15-17.
50. Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1982. – №7. С. 45-46.
51. Полак, А.Ф. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах / А.Ф. Полак [и др.] // Бетон и железобетон. – 1981. – №9. С. 44-45.
52. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строительные материалы. – 2008. – №3. С. 38-41.

53. Федосов, С.В. Моделирование процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов [и др.] // Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, экологии: докл. V Всерос. науч.-техн. конф. – Тула: ТулГУ, 2006. – С. 152-155.
54. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетонов первого вида / С.В. Федосов [и др.] // Информационная среда вуза: сб. материалов XIII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2006. – С. 477-484.
55. Хрунов, В.А. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона I вида по диффузионной модели / В.А. Хрунов // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 101-103.
56. Касьяненко, Н.С. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона II вида по диффузионной модели / Н.С. Касьяненко // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 115.
57. Смельцов, В.Л. Решение задачи диффузии для процессов коррозии бетона первого вида. Частный случай – малое время процесса / В.Л. Смельцов // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. – Иваново: ИГАСУ, 2007. – С. 92-94.
58. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с.
59. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. – М.: Стройиздат, 1987. – 259 с.
60. Соломатов, В.И. Мелкозернистые полимерные композиты / В.И. Соломатов, А.П. Прошин, В.Н. Зимтинг. – М.: Стройиздат, 1991. – 144 с.
61. Петров, В.В. Расчет элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой / В.В. Петров, И.Г. Овчинников, Ю.М. Шихов. – Саратов: изд-во Саратовского ун-та, 1987. – 288 с.

62. Овчинников, И.Г. Расчет элементов конструкций с наведенной неоднородностью при различных схемах воздействия хлорид содержащих сред / И.Г. Овчинников, Н.С. Дядькин. – Саратов: изд-во Саратовского гос. технич. ун-та, 2003. – 220 с.
63. Овчинников, И.Г. Напряженно-деформированное состояние армированных элементов конструкций при воздействии радиационных полей / И.Г. Овчинников, А.В. Матора, Г.А. Наумова. – Саратов: изд-во Саратовского гос. технич. ун-та, 2004. – 204 с.
64. Федосов, С.В. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов // Состояние и перспективы развития энерготехнологии (XIV Бенардосовские чтения): материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГЭУ, 2007. – Т. 1. С. 108.
65. Федосов, С.В. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Междунар. конф. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. – С. 92-99.
66. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, Г.Н. Гельфман. – М.: Стройиздат, 1971. – 176 с.
67. Степанова, В.Ф. Защита от коррозии строительных конструкций - основа обеспечения долговечности зданий и сооружений / В.Ф. Степанова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – №3. С. 16-19.
68. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. – М.: АСВ, 2006. – 336 с.

69. Федосов, С.В. Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов / С.В. Федосов [и др.] – М.: АСВ, 2005. – 277 с.
70. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 205 с.
71. Федосов, С.В. Массоперенос гидроксида кальция в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов [и др.] // Ученые записки инженерно-строительного факультета. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 28-32.
72. Хрунов, В.А. Исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / В.А. Хрунов; науч. рук. работы С.В. Федосов. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – 140 с.
73. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетона второго вида в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн.конф. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 796-801.
74. Федосов, С.В. О некоторых проблемах математического моделирования жидкостной коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Вестник отделения строительных наук. – М.: Орел, 2009. – Вып. 13. С. 93-101.
75. Федосов, С.В. Прогнозирование долговечности строительных конструкций с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов [и др.] // Вестник ВолгГАСУ. Серия «Строительство и архитектура», раздел «Строительные материалы и изделия». – Волгоград: ВолГАСУ, 2009. – Вып. 14 (33). С. 117-122.
76. Степанова, В.Ф. Проблемы долговечности бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве / В.Ф. Степанова // Бетон на

- рубеже третьего тысячелетия: материалы 1-ой Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. – М.: НИИЖБ. 2001. – С. 1403-1407.
77. Байков, В.Н. Железобетонные конструкции / В.Н. Байков, Э.Е. Сигалов. – М.: Стройиздат, 1984. – 728 с.
78. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона и железобетона / Под ред. В.М. Москвина и В.М. Медведева. – М.: Стройиздат, 1965. – 176 с.
79. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1990. – 316 с.
80. Пухонто, Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен / Л.М. Пухонто. – М.: АСВ, 2004. – 424 с.
81. Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт / пер. с немец. П.В. Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 294 с.
82. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии / Ф.М. Иванов. – М.: Транспорт, 1968. – 175 с.
83. Москвин, В.М. О диффузионной проницаемости цементного камня / В.М. Москвин [и др.] // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. С. 11-13.
84. Колокольникова, Е.И. Долговечность строительных материалов (бетон и железобетон) / Е.И. Колокольникова. – М.: Высш. шк., 1975. – 159 с.
85. Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии / Н.К. Розенталь // Столичное качество строительства. – 2008. – № 2. С. 56-59.
86. Руководство по определению скорости коррозии цементного камня, раствора и бетона. – М.: НИИЖБ, 1975. – 28 с.
87. Латыпов, В.М. Долговечность бетона и железобетона в природных эксплуатационных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / В.М. Латыпов. – С. Петербург: СПбГАСУ, 1998. – 32 с.

88. Рябчун, С.А. Долговечность железобетонных буронабивных свай в агрессивных природных средах: автореф. дисс. канд. техн. наук / С.А. Рябчун. – М.: НИИЖБ, 1988. – 22 с.
89. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. – Минск: Высш. шк., 1986. – 200 с.
90. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Вища шк., 1989. – 163 с.
91. Степанова, В.Ф. Бетон и железобетон для долговечных объектов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. – 5 октября 2007. – № 40.
92. Бадовска, Г. Анतिकоррозийная защита зданий / Г. Бадовска, В. Данилецкий, М. Мочинский. – М.: Стройиздат, 1976. – 128 с.
93. Панарина, Н.Я. Железобетонные конструкции / Н.Я. Панарина. – М.: Высш. шк., 1971. – 544 с.
94. Розенталь, Н.К. Защитные материалы проникающего действия для повышения долговечности конструкций / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии. – М.: Центр экономики и маркетинга. – 2002. – С. 75-79.
95. Гусев, Б.В. Тенденции развития науки о повышении коррозионной стойкости бетона и железобетона / Б.В. Гусев // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. – СПб.: РИФ Роза мира, 2007. – С. 8-11.
96. Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций / А.Ф. Полак. – Уфа: изд-во Уфимского нефтяного института, 1983. – 116 с.
97. Шуляченко, А.Р. Действие морской воды на цементы и влияние его на прочность морских сооружений / А.Р. Шуляченко // Зодчий. – 1902. – № 8. 14 с.
98. Бутт, Ю.М. Исследования коррозии цемента / Ю.М. Бутт // Труды МХТИ. – 1940. – № 7. С. 43-45.

99. Терминологический словарь по бетону и железобетону / Под общей редакцией К.В. Михайлова, Б.А. Крылова, А.М. Подвальнова [и др.] – М.: ФГУП «НИЦ «Строительство», НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2007. – 111 с.
100. Москвин, В.М. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя / В.М. Москвин, Г.С. Рояк. – М.: Госстройиздат, 1962. – 247 с.
101. Савина, Ю.А. О процессе фильтрации воды и газа через бетон разной плотности / Ю.А. Савина // Сб. НИИЖБ «Стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах». – М.: Стройиздат, 1977. – С. 106-117.
102. Элбакидзе, М.Г. Фильтрация воды через бетон и бетонные гидротехнические сооружения / М.Г. Элбакидзе. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 103 с.
103. Рубецкая, Т.В. Скорость коррозии I вида в ненапорных конструкциях / Т.В. Рубецкая [и др.] // Сб. «Коррозия бетона в агрессивных средах». – М.: Стройиздат, 1971. – С. 30-35.
104. Чарномский, В.К. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов в портах Западной Европы и в Южнорусских портах / В.К. Чарномский, А.А. Байков // Труды отдела торговых портов. – 1907. – 58 с.
105. Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов / Й. Штарк. – Киев: Наукова думка, 2010. – 196 с.
106. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. – 1953. – № 6. С. 3-8.
107. Москвин, В.М. Условия образования и существования сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин // Труды конф. по коррозии бетона. – М.: изд-во АН СССР, 1937. – С. 31-58.

108. Москвин, В.М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1963. – № 8. С. 16.
109. Чехний, Г.В. Бетоны на портландцементе, стойкие в агрессивных сульфатных средах с различной бикарбонатной щелочностью: автореф. дисс. канд. техн. наук / Г.В. Чехний. – М.: НИИЖБ, 1985. – 21 с.
110. Иванов, Ф.М. Коррозионная стойкость бетона в водах с сульфатами и бикарбонатами / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1986. – № 3. С. 5-6.
111. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М.: АСВ, 2003. – 192 с.
112. Иванов, Ф.М. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. – Ростов н/Д: изд-во Ростовского ун-та, 1985. – С. 34-41.
113. Глекель, Ф.Л. Линейные деформации при сульфатной коррозии пуццолановых портландцементов / Ф.Л. Глекель // Коррозия цементов и меры борьбы с ней. – Ташкент: изд-во АН УзССР, 1961. – Вып. 1. С. 138.
114. Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы этtringит-таумасит / С.В. Федосов, С.М. Базанов // Строительные материалы. Наука. – 2003. – № 1. С. 13.
115. Базанов, С.М. Исследование влияния системы этtringит-таумасит на свойства и коррозионную стойкость бетонов: дисс. канд. техн. наук / (05.23.05. – «Строительные материалы и изделия») / С.М. Базанов; науч. рук. С.В. Федосов. – Иваново: ИГАСА, 2002. – 127 с.
116. Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамика силикатов / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев. – М.: Стройиздат, 1972. – 350 с.

117. Алексанян, А.Ю. Влияние хлорид- и сульфат анионов на скорость растворения железа в нейтральных и близких к ним средах / А.Ю. Алексанян, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев // Защита металлов. – 2007. – Т. 21. – № 3. С. 135-138.
118. Томашов, Н.Ю. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Ю. Томашов. – М.: изд-во АН СССР, 1959. – 590с.
119. Федосов, С.В. Арматура в производстве железобетона / С.В. Федосов, Г.В. Серегин. – Иваново: ИГАСА, 2003. – 107с.
120. Баженов, Г.Л. Арматура и арматурные изделия в сборном железобетоне / Г.Л. Баженов. – Н. Новгород: изд-во Нижегород. у-та, 1991. – 70 с.
121. Михайлов, К.В. Проволочная арматура для предварительно напряженного железобетона / К.В. Михайлов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1964. – 190 с.
122. Измайлова, Е.В. Повышение стойкости бетонов в условиях капиллярного всасывания растворов солей и испарения: автореф. дисс. канд. техн. наук / Е.В. Измайлова. – М.: НИИЖБ, 1993. – 19 с.
123. Заседателев, И.Б. К вопросу механизма переноса солевых растворов в бетоне / И.Б. Заседателев [и др.] // Сборник материалов «Специальные бетоны и защита строительных конструкций от коррозии». – М.: ВНИПИ Теплопроект, 1977. – С. 50-58.
124. Иванов, Ф.М. Исследование диффузии солей в цементных растворах / Ф.М. Иванов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1971. – № 12. С. 272-274.
125. Курбанов, Ф.М. Исследование диффузии хлоридов из грунта в бетон железобетонных труб / Ф.М. Курбанов [и др.] // Коррозионная стойкость бетона, арматуры и железобетона в агрессивных средах. – М.: НИИЖБ, 1988. – С. 10-15.
126. Несветаев, Г.В. Влияние некоторых гиперпластификаторов на пористость, влажностные деформации и морозостойкость цементного камня /

- Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строительные материалы. – 2010. – № 1. С. 44-46.
127. Иванов, Ф.М. Исследование цементных растворов, подвергавшихся в течение 60 лет действию морской воды / Ф.М. Иванов // Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред. – М.: НИИЖБ, 1975. – С. 119-129.
128. Печко, Э.Н. Учет влияния морской среды при проектировании причальных сооружений из железобетона в южных морях / Э.Н. Печко // Строительная климатология: тез. докл. симпозиума. – М., 1982. – С. 271-277.
129. Подвальный, А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды / А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 1982. – № 9. С. 9.
130. Кардумян, Г.С. Коррозионная стойкость бетонов на основе напрягающих цементов в многокомпонентных жидких агрессивных средах: автореф. дисс. канд. техн. наук / Г.С. Кардумян. – М.: НИИЖБ, 1989. – 23 с.
131. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. – М.: Гостехиздат, 1954. – 296 с.
132. Федосов, С.В. Применение методов математической физики для моделирования массо- и энергопереноса в строительной индустрии / С.В. Федосов, А.М. Ибрагимов, А.В. Гуцин // Строительные материалы. – 2008. – № 4. С. 65-68.
133. Москвин, В.М. Бетон для морских гидротехнических сооружений / В.М. Москвин. – М.: Машстройиздат, 1949. – 102 с.
134. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.
135. Полак, А.Ф. Кинетика коррозии бетона в жидкой агрессивной среде / А.Ф. Полак [и др.] // Коллоидный журнал. – 1971. – № 3. С. 429-432.

136. Бахвалов, Г.Т. Защита металлов от коррозии / Г.Т. Бахвалов. – М.: Металлургия, 1964. – 288 с.
137. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
138. Горшков, В.К. Защита строительных конструкций от коррозии / В.К. Горшков [и др.] – Иваново: ИГХТУ, 2003. – 192 с.
139. Артамонов, В.С. Исследование коррозионного поведения стали в бетоне / В.С. Артамонов // Прикладная химия.– 1960. – Т. XXXIII. С. 26-29.
140. Пурин, Б.А. К вопросу о скорости коррозии железа в щелочных растворах / Б.А. Пурин, Л.К. // Известия АН Латв. ССР. – 1958. – № 6. С. 89-91.
141. Томашов, Н.Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Наука, 1962. – 208 с.
142. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
143. Скорчелетти, В.В. Теоретическая электрохимия / В.В. Скорчелетти. – Л.: Химия, 1974. – 568 с.
144. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: издательский дом Интеллект, 2008. – 424 с.
145. Фрумкин, А.Н. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1952. – 319 с.
146. Розенфельд, И.Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) / И.Л. Розенфельд. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
147. Салем, Р.Р. Начала теоретической электрохимии / Р.Р. Салем. – М.: КомКнига, 2005. – 320 с.
148. Изгарышев, Н.А. Курс теоретической электрохимии / Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачев. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 503 с.

149. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высш. шк., 1983. – 400 с.
150. Салем, Р.Р. Электродинамика в приложении к электродному потенциалу и электрохимической кинетике / Р.Р. Салем // Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2009. – Т.45. – № 1. С. 116-121.
151. ИСО 8044:1986 «Коррозия металлов и сплавов. Термины и определения».
152. Алексеев, С.Н. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях / С.Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с., ил.
153. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
154. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
155. Румянцева, В.Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций посредством введения комбинированных добавок в коррозионную среду / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Актуальные проблемы городского и регионального развития: Материалы 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции: сб. статей. – Череповец: ЧГУ, 2014. – С. 135-137.
156. Румянцева, В.Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, Н.М. Виталова // Строительство и реконструкция. – Орел: Изд-во Госуниверситет, 2014. – № 4 (54). С. 65-72.
157. Лапатухин, В.С. Фосфатирование металлов. Исследование процессов ускоренного и холодного фосфатирования / В.С. Лапатухин. – М.: МАШГИЗ, 1958. – 264 с.
158. Румянцева, В.Е. Защита стальной арматуры от коррозии / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Материалы XX

Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново, 2013. – С. 773-778.

159. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. Под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

160. Коротин, А.И. Технология нанесения гальванических покрытий: Учебн. пособие для сред. проф.-техн. училищ / А.И. Коротин. – М.: Высш. шк., 1984. – 200 с., ил.

161. Грилихес, С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов / С.Я. Грилихес. Под. ред. П.М. Вячеславова. 5-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1985. – 96 с.

162. Хаин, И.И. Теория и практика фосфатирования металлов / И.И. Хаин. – Л.: Химия, 1973. – 312 с.

163. Ажогин, Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / Ф.Ф. Ажогин [и др.] – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

164. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.

165. Ямпольский, А.М. Краткий справочник гальванотехника. 3-е изд., перераб. и доп. / А.М. Ямпольский, В.А. Ильин. – Л.: Машиностроение, 1981. – 269 с., ил.

166. Семенов, А.А. Ситуация на Российском рынке цемента: развитие производственной базы, перспективы, проблемы / А.А. Семенов // Строительные материалы. – 2011. – № 3. С. 60-62.

167. Фежделюк, Д. Для развития экономики России в условиях ВТО крайне нужна ускоренная модернизация цемзаводов / Д. Фежделюк [и др.] // Строительная газета. – 5 октября 2012. – № 40.

168. Спутник химика по «CHEMIKER-TASCHENBUCH». Т. IV, Вып. 2. – Л.-М.: Гос. науч.-техн. изд-во химической литературы, 1940. – 914 с.

169. Румянцева, В.Е. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / В.Е. Румянцева [и др.] // Приволжский научный журнал. – 2010. – № 1. С. 39-45.
170. Пат. № 71164 Российская Федерация, МПК G01N 15/08 (2006.01). Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Ю.А. Щепочкина, В.А. Хрунов, В.Л. Смельцов; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
171. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
172. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
173. Болотских, О. Европейские методы физико-механических испытаний бетона / О. Болотских. – Харьков: ТОРНАДО, 2010. – 144 с.
174. Попов, К.Н. Оценка качества строительных материалов / К.Н. Попов, М.Б. Каддо, А.В. Кульков. – М.: Высш. шк., 2004. – 288 с.
175. Попов, К.Н. Физико-механические испытания строительных материалов / К.Н. Попов, И.К. Шмурнов. – М.: Высш. шк., 1989. – 238 с.
176. Томашов, Н.Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов [и др.] – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
177. Пат. №2495962 Российская Федерация, МПК C23C 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.

178. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.
179. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ / А.И. Китайгородский. – М.: Гостехиздат, 1950. – 651 с.
180. Бокий, Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Кошиц. – М.: изд-во Московского ун-та, 1964.– Т. 1. 492 с.
181. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php> дата обращения: 05.01.2016.
182. Шпынова, Л.Г. Формирование и генезис микроструктуры цементного камня: электронная стереомикроскопия цементного камня / Л.Г. Шпынова [и др.]; под ред. Л.Г. Шпыновой – Львов: Вища шк., 1975. – 158 с., ил.
183. Федосов, С.В. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций / С.В. Федосов [и др.] // Строительство и реконструкция. – 2011. – №5 (37). С. 63-70.
184. Румянцева, В.Е. Коррозия бетона: Причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Материалы XXI Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИВГПУ, 2014. – С. 642-647.
185. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)). / Н.С. Касьяненко; науч. рук. Работы С.В. Федосов. – Иваново, 2010. – 156 с.
186. Федосов, С.В. Массоперенос в процессах жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов контролируемый диффузионно-кинетическим сопротивлением / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2011.– № 1. С. 50-53.

187. Федосов, С.В. Этапы математического моделирования процессов массопереноса при коррозии I и II видов / С.В. Федосов [и др.] // I Академические чтения «Актуальные проблемы бетона и железобетона. Материалы и конструкции. Расчет и проектирование»: материалы науч.-практ. конф. – Ростов н/Д: РГСУ, 2010. – С. 69-71.
188. Румянцева, В.Е. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева [и др.] // Информационная среда вуза: сб. материалов XVII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 533-538.
189. Румянцева, В.Е. Математические модели для описания коррозии бетонов I и II видов / В.Е. Румянцева [и др.] // Материалы XXII Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 728-735.
190. Румянцева, В.Е. Некоторые актуальные вопросы процесса коррозии в агрессивных средах / В.Е. Румянцева [и др.] // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 257-261.
191. Федосов, С.В. Экспериментальные и теоретические исследования процессов массопереноса при коррозии II вида цементных бетонов в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов [и др.] // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова. – М: Москва, 2015. – С. 281-283.
192. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)). /

- В.Е. Румянцева; науч. консультант работы С.В. Федосов. – Иваново, 2011. – 444 с.
193. Шестеркин, М.Е. Массообменные процессы при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»). / М.Е. Шестеркин; науч. рук. работы В.Е. Румянцева. Иваново, 2015. – 181 с.: ил.
194. Никитина, Л.В. Фазовые превращения этtringита в расширяющихся системах / Л.В. Никитина и др. // Физико-химические исследования бетонов и их составляющих: тр. НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1975. – Вып. 17. С. 39-55.
195. Жданок, С.А. Нанотехнологии в строительном материаловедении: реальность и перспективы / С.А. Жданок [и др.] // Наука и Техника. – 2009. – № 3. С. 5-23.
196. Леонович, С.Н. Спектральный анализ минералогического состава цемента / С.Н. Леонович [и др.] // Технологии бетонов. – 2009. – № 6. С. 46-47.
197. Бутт, Ю.М. Технология вяжущих веществ / Ю.М. Бутт [и др.] – М.: Высшая школа, 1965. – 620 с.
198. Коновалова, В.С. Рентгенографический анализ цементного камня / В.С. Коновалова, И.В. Караваев, С.А. Логинова // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. – Иваново: Иванов. Гос. Политехн. Ун-т, 2016. – С. 98-99.
199. Федосов, С.В. Массоперенос в системе «бетон – агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С.В. Федосов [и др.] // Вестник отделения строительных наук. – М.: Орел; Курск, 2011. – Вып. 15. С. 216-219.

200. Румянцева, В.Е. Проблемы коррозии бетона и железобетона с позиции математического моделирования / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, В.А. Хрунов // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 302-307.
201. Румянцева, В.Е. О некоторых проблемах математического моделирования массообменных процессов жидкостной коррозии бетонов второго вида / В.Е. Румянцева [и др.] // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2009. – С. 432-436.
202. Тимофеев, Д.П. Кинетика адсорбции / Д.П. Тимофеев. – М.: Академия наук СССР, 1962. – 252 с.
203. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
204. Диткин, В.А. Справочник по операционному исчислению / В.А. Диткин, А.П. Прудников. – М.: Высш. шк., 1965. – 468 с.
205. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида при неравномерном распределении потенциалов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: сб. материалов Междунар. симпозиума. – Украина, Одесса: ОГАСА, 2007. – С. 58.
206. Федосов, С.В. Некоторые проблемы математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов [и др.] // Вестник центрального регионального отделения РААСН. – Воронеж; Липецк: ЛГТУ, 2008. – Вып. 7. С. 171-177.
207. Федосов, С.В. О некоторых проблемах долговечности железобетонных конструкций при жидкостной коррозии / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Вестник гражданских инженеров. – 2010. – №4 (25). С. 130-135.

208. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – №1 (26). С. 104-107.
209. Федосов, С.В. О некоторых проблемах технологии безопасности и долговечности зданий, сооружений, и инженерной инфраструктуры / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 3. С. 8-12.
210. Федосов, С.В. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 2 (31). С. 79.
211. Румянцева, В.Е. Влияние модификаторов холодного фосфатирования на коррозионную стойкость сталей / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Строительство и реконструкция. – 2013. – № 3 (47). С. 64-68.
212. Коновалова, В.С. Коррозионное поведение в различных средах стальной арматуры, защищенной модифицированными фосфатными пленками / В.С. Коновалова, К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева // 10-я юбилейная Междунар. н.-т. конф. «Покрyтия и обработка поверхности». – Москва, 2013. – С. 48-49.
213. Румянцева, В.Е. Влияние ингибиторов, вводимых в бетоны, на коррозию стальной арматуры железобетонов / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2016 – № 1 (59). С. 29-34.
214. Румянцева, В.Е. 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. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – Вып. 1. С. 107-109.

215. Румянцева, В.Е. Ингибирование коррозии железобетонных конструкций посредством введения комбинированных добавок в коррозионную среду / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Актуальные проблемы городского и регионального развития: материалы 4-й Всероссийской студенческой научно-практической конференции: сб. статей. – Череповец: ЧГУ, 2014. – С. 135-137.
216. Румянцева, В.Е. Деструкция железобетонных конструкций под действием агрессивных сред. Проблемы. Пути решения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Сборник материалов VIII Академических чтений РААСН – Междунар. н.-т. конф. «Механика разрушения строительных материалов и конструкций». – Казань: КГАСУ, 2015. – С. 262-267.
217. Коновалова, В.С. Оптимизация процесса химического фосфатирования стали / В.С. Коновалова, К.Е. Румянцева // Материалы 9-ой Международной научно-технической конференции «Покрытия и обработка поверхности». – Москва, Россия, 2012. – С. 64-65.
218. Румянцева, В.Е. Закономерности роста защитных фосфатных покрытий на стали / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2016): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. – Иваново: Иванов. Гос. Политехн. Ун-т, 2016. – С. 100-101.
219. Румянцева, В.Е. К вопросу об антикоррозионной защите стальной арматуры / В.Е. Румянцева [и др.] // Материалы II международной научной конференции «Современные методы в теоретической и прикладной электрохимии». – Плёт, 2010. – С. 219.
220. Румянцева, В.Е. Физико-механические свойства модифицированных фосфатных покрытий / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях

воздействия различных эксплуатационных факторов: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2013. – С. 421-425.

221. Коновалова, В.С. К вопросу о защите стальной арматуры / В.С. Коновалова, К.Е. Румянцева, В.Е. Румянцева // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Плес, 2012. – С.15.

222. Эванс, Ю.Р. Коррозия и окисление металлов / Ю.Р. Эванс. Пер. с англ. – М.: Машгиз, 1962. – 855 с.

223. Румянцева, В.Е. Фосфатные покрытия как метод защиты от коррозии стальной арматуры / В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Сборник научных трудов по материалам круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова: «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий». – Иваново: ПресСто, 2013. – С. 41-44.

224. Коновалова, В.С. Исследование кинетики коррозии арматуры, защищенной модифицированными фосфатными покрытиями / В.С. Коновалова // Актуальные проблемы архитектуры, строительства и дизайна: материалы международной студенческой научной конференции. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. – С. 201

225. Коновалова, В.С. Исследование массообменных процессов при коррозии арматурной стали, защищенной фосфатными пленками / В.С. Коновалова, В.Е. Румянцева // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК – 2014): сборник материалов межвуз. н.-т. конф. аспирантов и студентов с междунар. участием. Ч. 2. – Иваново: ИВГПУ, 2014. – С. 198.

226. Федосов, С.В. Анализ коррозионного поведения стальной арматуры в различных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова //

Вестник отделения строительных наук. – М.: РААСН, 2014. – Вып. 18. С. 134-136.

227. Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Современные научные исследования: методология, теория, практика: материалы XI Международной научно-практической конференции. – Челябинск: Сити-Принт, 2016. – С. 162-166.

228. Румянцева, В.Е. Коррозия стальной арматуры в бетоне: причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Материалы XXII Междунар. н.-т. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново, 2015. – С. 153-158.

229. Коновалова, В.С. Влияние хлоридов на защитные способности бетона в железобетонных конструкциях / В.С. Коновалова, В.Е. Румянцева // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 308-312.

230. Bertolini L, Elsener B. Corrosion of Steel in Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair. – Viernheim: Wiley, 2004. – 394 p.

231. Mohamed El-Reedy. Steel-reinforced concrete structures: assessment and repair of corrosion. – Taylor & Francis Group, 2008. – 218 p.

232. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Structure, Properties, and Materials. – Prentice Hall, 1993. – 548 p.

233. Biczok I. Concrete Corrosion, Concrete Protection. 8th Edn. – Akademiai Kiado, Budapest, Weisbaden, 1972.

234. EN 206-1:2000, Concrete – Part 1: Specification, Performance, Production and Conformity. – European Committee for Standardization, 2000.

235. Thistlethwayte D.K.B. Control of Sulfides in Sewage Systems. – Butterworths, Sydney, Melbourne, Brisbane, 1972.
236. Nijland T.G., Siemes A.J.M. Alkali-silica reaction in the Netherland: Experiences and current research // Heron. – 2002. – № 47 (2). pp. 81-86.
237. Siemes A.J.M., Han N., Visser J.H.M. Unexpectedly low tensile strength in concrete structures // Heron. – 2002. – № 47 (2). pp. 111-124.
238. Den Uijl J.A., Kaptijn N. Structural consequences of ASR: an example on shear capacity // Heron. – 2002. – № 47 (2). pp. 125-140.
239. Borsje H., Peelen W.H.A., Postema F.J., Bakker J.D. Monitoring alkali-silica reaction in structures // Heron. – 2002. – № 47 (2). pp. 95-100.
240. Heijnen W.M.M., Borsje H., Polder R.B. Aluminous cement in sewers (in Dutch) // Cement. – 1994. – № 11. pp. 68-74.
241. Visser J. H. M., Polder R. B. Alkali-silica reaction in concrete: penetration of alkalis (in Dutch) // TNO Building and Construction Research report, 2000.
242. Sibbick R.G., Page C.L. Threshold alkali contents for expansion of concretes containing British aggregates // Cement and Concrete Research. – 1992. – № 22. pp. 990-994.
243. Nijland T.G., De Bruijn W.A. New Dutch guideline on ASR-prevention // Heron. – 2002. – № 47 (2). pp. 87-94.
244. Pourbaix M. Lectures on Corrosion. – Plenum Press, New York, 1973.
245. Gouda V.K. Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel – I. Immersed in alkaline solutions // British Corrosion Journal. – 1970. – № 5. pp. 198-203.
246. Apur H. The mechanism of the protection of steel by concrete // Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction. – Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1983. – pp. 151-157.
247. Rossi A., Puddu G., Elsener B. The surface of iron and Fe-Cr alloys in alkaline media // Proc. Eurocorr, 2001.

248. Pedferri P., Bertolini L. Durability of Reinforced Concrete (in Italian). – McGrawHill Italia, Milan, 2000.
249. Neville A.M. Properties of Concrete. 4th Edn. – Longman Group Limited, Harlow, 1995.
250. Parrott L.J. Carbonation-induced corrosion. – Paper presented at the Institute of Concrete Technology Meeting, Reading, England, 1994.
251. Parrot L.J. Steel corrosion in concrete: How does it occur? // Materials Protection. – 1987. – № 6. pp. 19-23.
252. Parrott L.J. Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimen // Materials and Structures. – 1994. – № 27. pp. 460-468.
253. Parrott L.J., Hong C.Z. Some factors influencing air permeation measurements in cover concrete // Materials and Structures Journal. – 1991. – № 24. pp. 403-408.
254. Schiessl P. Corrosion of steel in concrete. – Report of the Technical Committee 60-CSC, 1988.
255. Tuutti K. Corrosion of Steel in Concrete. // Swedish foundation for concrete research. – Stockholm, 1982.
256. Beddoe R., Setzer M.J. A low temperature DSC investigation of hardened cement paste subjected to chloride action // Cement and Concrete Research. – 1988. – № 18. p. 249.
257. Beddoe R., Setzer M.J. Phase transformations of water in hardened cement paste. A low temperature DSC investigation // Cement and Concrete Research. – 1990. – № 20. pp. 236-242.
258. El-Abiary S. et al. Deteriorated concrete structures. – University Publishing House. Cairo, Egypt, 1992.
259. Mori, Y., Ellingwood B.R. Maintaining reliability of concrete structures. I: Role of inspection/repair // Journal of Structural Engineering. – 1994. – № 120 (3). pp. 824-845.

260. Ting S.C. The effects of corrosion on the reliability of concrete bridge girder. – Ph.D. thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 1989.
261. Bažant Z.P. Physical model for steel corrosion in concrete sea structures // Journal of the Structural Division. – 1979. – № 105 (ST6). pp. 1137-1166.
262. Washa G.W., Wendt K.F. Fifty year properties of concrete // Journal of the American Concrete Institute. – 1975. – vl. 72. – №1.
263. Harris D.H.C, Windsor C.G., Lawrence C.D. Free and bound water in cement pastes // Mag. Concr. Res. – 1974. – № 26 (87). pp. 65-72.
264. Pedferri P. Corrosion and Protection of Metallic Materials (in Italian). – Clup, Milan, 1980.
265. Shreir L.L., Jarman R.A., Burnstein G.T. Corrosion. 3rd Edn. – Butterworth Heinemann, 1994.
266. Revie R.V. Uhlig's Corrosion Handbook. 2nd Edn. – J. Wiley and Sons, 2000.

ПРИЛОЖЕНИЯ



№ 110

По теме: Научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор ООО «Мераком»

Кутовой С. А.

**АКТ****о внедрении результатов научно-исследовательской работы**

Настоящим подтверждается, что для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий используются практические рекомендации, разработанные на кафедре «Химия, экология и микробиология» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет». В частности, при проведении подготовки поверхности стальных изделий в качестве окончательной операции применяется нанесение модифицированного фосфатного покрытия холодным способом в соответствии с рецептурой раствора, изложенной в патенте на изобретение РФ № 2495962 от 20.10.2013 г.

Установлено, что срок службы изделий с нанесенной фосфатной пленкой возрастает в три раза. При этом экономический эффект ввиду отсутствия необходимости ремонтно-восстановительных работ составляет 7-10 % от себестоимости единицы изделия.

Разработчики: д.т.н., доцент Румянцева В.Е., магистр химической технологии Коновалова В.С. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер
Тел. 8-499-394-00-14
8-926-146-97-34
merakom@list.ru

Бучнев Виктор Викторович



№15

по теме: научно-исследовательские работы

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ООО «Базовый инжиниринг»

Моклоков А. Б.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов были использованы практические рекомендации, разработанные на кафедре «Химия, экология и микробиология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет».

Назначение рекомендаций: повышение коррозионной стойкости бетона и стальной арматуры железобетонных конструкций.

Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Разработчики: д.т.н., доцент Румянцева В.Е., магистр химической технологии Коновалова В.С. ФГБОУ ВО «ИВГПУ».

Главный инженер
Тел.: 8 (4932) 21-21-34
baseengin@list.ru



Моклоков Алексей Борисович

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»

УТВЕРЖДАЮ:
РЕКТОР
Р.М. АЛОЯН

«05» сентября 2016 г.



АКТ

**О внедрении результатов диссертационной работы Коноваловой
Виктории Сергеевны на тему: «Разработка состава и исследование
свойств фосфатного покрытия для защиты арматуры железобетона от
жидкостной коррозии» в учебный процесс**

Комиссия ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» в составе:

- проректор по учебной работе, к.э.н., доцент Шутенко В.В.;
- директор центра планирования и организации учебного процесса Зиновьева Е.В.;
- директор института социально-гуманитарных и естественных наук, советник РААСН, заведующий кафедрой химии, экологии и микробиологии, д.т.н., доцент Румянцева В.Е.

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Коноваловой Виктории Сергеевны на тему: «Разработка состава и исследование свойств фосфатного покрытия для защиты арматуры железобетона от жидкостной коррозии» внедрены в учебный процесс кафедры химии, экологии и микробиологии ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров

направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Эксплуатационные и антикоррозионные материалы».

Проректор по учебной работе,
к.э.н., доцент



В.В. Шутенко

Директор ЦПОУП

Е.В. Зиновьева

Директор ИСГЕН,
советник РААСН, д.т.н., доцент



В.Е. Румянцева

Зав. кафедрой ХЭМ,
советник РААСН, д.т.н., доцент



В.Е. Румянцева



ООО «Центр содействия развитию научных исследований»
 (ООО «ЦСРНИ»)
 ИНН/ КПП 5404455429/540401001
 630041 г. Новосибирск,
 1-й Экскаваторный переулок, д.23
 Тел. 8-960-796-56-02
 e-mail: admin@csrni.ru
 http://www.csrni.ru

22.02.2016 № 22.02-1

На № _____ от _____

Акт о внедрении результатов диссертационного исследования и их апробации

Настоящим актом подтверждается, что положения и результаты диссертационного исследования Коноваловой Виктории Сергеевны внедрены в научно-методическую и проектную деятельность ООО «ЦСРНИ».

Апробация результатов диссертационного исследования осуществлялась в форме выступления на XI Международной научно-практической конференции «Современные научные исследования: методология, теория, практика» (Челябинск, 22 февраля 2016 г.) с докладом на тему: «Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред».

Выходные данные публикации:

Коновалова В. С., Румянцева В. Е. Теоретические основы и практическое обеспечение сохранности стальной арматуры в бетоне с учетом закономерностей процессов массопереноса и воздействия агрессивных сред // Современные научные исследования: методология, теория, практика: материалы XI Международной научно-практической конференции (Челябинск, 22 февраля 2016 г.). – Челябинск: Сити-Принт, 2016. – С. 162-166

Директор ООО «Центр содействия
 развитию научных исследований»



Омельченко А.В.

22.02.2016

СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия»
- ГОСТ 12730.0-78* «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости»
- ГОСТ 12731.1-78* «Бетоны. Методы определения плотности»
- ГОСТ 12730.3-78* «Бетоны. Метод определения водопоглощения»
- ГОСТ 12730.4-78* «Бетоны. Методы определения показателей пористости»
- ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия»
- ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия»
- ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний».
- ГОСТ 28574-90 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные»
- ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия»
- ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема»
- ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии»
- ГОСТ 5781-82 «Сталь горячекатаная для армирования железобетонных конструкций. Технические условия»
- ГОСТ 1050-2013 «Металлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия»
- ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний»
- СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии»

СНиП 3.04.03-85 «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии»

Пособие к СНиП 2.03.11-85 «Пособие по проектированию защиты от коррозии бетонных и железобетонных строительных конструкций»

СТ СЭВ 4419-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Термины и определения»

СТ СЭВ 4420-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Общие положения»

СТ СЭВ 4421-83 «Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний»

Стандарт EN 206-1 «Бетон - Общие технические требования, производство и контроль качества» разработан техническим комитетом ТС 104, утвержден 12 мая 2000 г.

ГОСТ 9.305-84. «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий».

ГОСТ 9.302-88. «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля»

ГОСТ 1050.88 «Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия».

ГОСТ 30062-93. «Арматура стержневая для железобетонных конструкций. Вихретоковый метод контроля прочностных характеристик».

ГОСТ 9.908-85 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости»



ОАО "Осколцемент"

Россия, 309530, Белгородская обл., г. Старый Оскол, площадка цемзавода
адрес изготовителя: индекс, город, область, улица, дом

Тел.: (4725) 26-06-21 Факс: 44-17-36, e-mail: _____

ДОКУМЕНТ О КАЧЕСТВЕ

Портландцемент ПЦ 500 ДО
ГОСТ 10178-85, ГОСТ 30515-97,
(СЕМ I 42.5N по EN 197-1:2000)

Партия № 404

Дата отгрузки " 15 " 7 2007 г.
№№ вагонов 92 6 849 26
Тонкость помола (%) 5.5
Класс прочности (марка) ПЦ 500-ДО (СЕМ I 42.5N)
Минеральная добавка (%) нет
вид, количество
Нормальная плотность цементного теста 26
Наличие признаков ложного схватывания _____
есть, нет
Средняя активность при пропаривании 37.9
за предыдущий месяц, МПа
Группа по эффективности пропаривания 1
Значение удельной эффективности активности естественных радионуклидов
249.8 Бк/кг, при норме не более 370 Бк/кг
Гарантийный срок (суток) 60

Химический состав цемента (%)

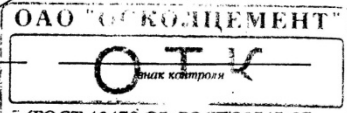
Содержание оксида магния MgO в клинкере	<u>0.78</u>	№
Содержание оксида серы (VI) SO ₃	<u>2.37</u>	№
Содержание хлор-иона Cl ⁻	<u>0.001</u>	№
Массовая доля щелочных оксидов R ₂ O	<u>0.54</u>	№

Минералогический состав клинкера (%)

C ₃ S (трехкальциевый силикат)	<u>68.7</u>	№
C ₂ S (двухкальциевый силикат)	<u>11</u>	№
C ₃ A (трехкальциевый алюминат)	<u>8.7</u>	№
C ₄ AF (четырекальциевый алюмоферрит)	<u>11.8</u>	№

Ввод ТЭА 0.03

Начальник ОТК и лаборатории _____



Потребителю:

В соответствии с договором поставки (ГОСТ 10178-85, ГОСТ 30515-97,
EN 197-1:2000) испытания цементов производятся по ГОСТ 310.1-76,
ГОСТ 310.2-76, ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.6-85,
EN 196.1-91, EN 196.3-91, EN 196.6-91.

СЕРТИФИКАТ КАЧЕСТВА № 781



ОАО "Резервоарный металлургический завод"
 301084, Тульская обл., г. Щекино, ул. Советская, д. 4
 тел. факс 7328-18-35



Отпущено
 Станция назначения
 Получатель
 Номер вагона

301084, Тульская обл., г. Щекино, ул. Советская, д. 4
 тел. факс 7328-18-35

АИЯ СЕРТИФИКАТ
 Сертификат качества
 № 781

07.04.11 г.г. Филиппо Масловский
 Бас-Бульварно Моск.
 ЗАО "Металлопрокат", фирма "Металлопрокат"
 левит 777377
 88434882

№ партии	№ чистки	Наименование продукции	Длина	Вес, кг	Масса нетто	Химический состав, %											Механические свойства			
						C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	N	As	Н/мм2 Вместе сложит	Р/мм2 Гранит сплит	% Остаток сплит	Н/мм2 с разбавл. и кислот	Вид и сорт
26882	13754	Арматура А 500 С ф12 термомеханически упроченная сталь 11.7 ГОСТ 5052-93	11,7 8000	23210		0,16	0,44	0,21	0,17	0,006	0,06	0,04	0,07	0,12	0,08	665	818	18	в.в.д.	в.в.д.
47771	13753	Арматура А 500 С ф12 термомеханически упроченная сталь 11.7 ГОСТ 5052-93	11,7 8000	44186		0,16	0,43	0,21	0,16	0,004	0,04	0,02	0,04	0,12	0,08	690	603	22	в.в.д.	в.в.д.
47771	13753	Арматура А 500 С ф12 термомеханически упроченная сталь 11.7 ГОСТ 5052-93	11,7 8000	1390		0,16	0,43	0,21	0,16	0,004	0,04	0,02	0,04	0,12	0,08	690	603	22	в.в.д.	в.в.д.
				Итого:													68765	18		

13687
 47474
 Начальник ОТК *[Signature]*



6.05.11

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2495962

**РАСТВОР ДЛЯ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ
СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ**

Патентообладатель(ли): *Румянцева Варвара Евгеньевна (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012130567

Приоритет изобретения 17 июля 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 октября 2013 г.

Срок действия патента истекает 17 июля 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

