

## АНАЛІЗ ПРОБЛЕМИ КОРОЗІЇ ЦЕМЕНТОБЕТОНУ В АТМОСФЕРНИХ УМОВАХ І РОЛЬ ВОДИ У ЦЬОМУ ПРОЦЕСІ

Запропоновано узагальнення опублікованих в останній час робіт присвячених хімічній корозії бетону. Зроблена спроба виявлення основних закономірностей деградації цементного каменю та участі в цьому процесі вуглекислого газу, хлоридів, сульфатів та води. Запропоновано шляхи підвищення атмосферостійкості бетону методом його вторинного захисту.

Предложено обобщение опубликованных в последнее время работ посвященных химической коррозии бетона. Сделана попытка выявления основных закономерностей деградации цементного камня и участия в этом процессе углекислого газа хлоридов, сульфатов и воды. Предложены пути повышения атмосфероустойчивости бетона методом его вторичной защиты.

The surveying article is devoted to generalization of the published lately works devoted to chemical corrosion of concrete. The attempt of exposure of basic conformities to the law of degradation of cement stone and participation in this process of carbon dioxide, chlorides, sulfates and water is done. Offered ways of increase of atmospheric stability of concrete by the method of his second defence.

### Вступ

Бетонні і залізобетонні вироби, конструкції та штучні споруди під час експлуатації піддаються активному впливу атмосферних факторів і агресивних компонентів середовища: кислих газів, у першу чергу  $\text{CO}_2$  і  $\text{SO}_3$ ; розчинів електролітів – хлоридів і сульфатів; промивки та продуктів неповного згоряння палива та інших сполук [1–4]. У результаті цих процесів руйнується захисний шар залізобетону, кородує металева арматура, що в кінцевому рахунку призводить до виходу із ладу конструкції. Ліквідація цих наслідків вимагає суттєвих матеріальних і людських ресурсів. Тому актуальність проблеми вторинного захисту від атмосферної корозії бетонних і залізобетонних конструкцій, яка передбачає нанесення на їх поверхню спеціальних сумішей і створення бар'єрного прошарку, не викликає сумніву.

Досвід експлуатації бетонних і залізобетонних споруд на залізничному транспорті, хімічній і нафтохімічній промисловості, сільському господарстві показав, що в деяких випадках агресивний вплив навколишнього середовища на бетон і залізобетон настільки великий, що конструкції вимагали капітального ремонту через 2–3 роки після зведення [5]. У зв'язку із цим, тема вторинного захисту залізобетону активно розроблялася багатьма вченими [6–9]. Слід зазначити фундаментальний внесок учених України в цю проблему і серед них: академіків М. Г. Воронкова та О. О. Пашенко, професорів В. П. Корольова, О. І. Балицького, Й. Й. Лучко, Л. О. Шейнича і багатьох інших.

Разом з тим моніторинг стану бетонних і залізобетонних споруд в Україні свідчить, що проблема їхнього хімічного захисту як і раніше актуальна. Це пов'язане з недостатньою ефективністю існуючих захисних сумішей або необхідністю закупівлі імпортованих матеріалів з високою ціною.

Цементний камінь є джерелом утворення капілярно-пористої структури у бетоні та визначає, в основному, його стійкість до впливу різноманітних агресивних середовищ. Відомо [10], що проникнення агресивного середовища у бетон відбувається по капілярах, число яких визначається кількістю води затворіння бетонної суміші, у зв'язку з цим, природно, чим нижче водоцементне співвідношення, тим щільніший бетон і вища його хімічна стійкість.

Для водонепроникності бетону шкідливі наскрізні макропори (капіляри, що фільтрують), які утворюються у результаті нерівномірного температурного розширення компонентів бетону при термообробці, у результаті пластичної усадки та седиментації при ущільненні [11].

### Корозія цементного каменю під впливом води

Проникаючи в пори, вода здійснює руйнівний вплив на силікатні, керамічні і природні кам'яні будівельні матеріали. Вода не тільки вимиває компоненти будівельного каменю, викликаючи корозію I типу, але й знижує його міцність за рахунок адсорбційного полегшення деформаційних процесів. До зниження монолітності його структури призводить і розклинювальна дія водних плівок [6].

Найбільш легкорозчинним компонентом портландцементного каменю є гідроксид кальцію, його розчинність залежить від температури та має залежність аномального характеру [1]. Гідросилікати й гідроалюмінати кальцію, які складають основний об'єм гідратованого клінкерного матеріалу і які забезпечують міцність цементному каменю, також піддаються розчиненню у воді. Присутність у воді різних електролітів впливає і на розчинність цементного каменю. Так, при уведенні в розчин хлориду натрію розчинення гідроксиду кальцію підсилюється [1]. Особливу небезпеку становить процес вилуговування при фільтрації води через тіло бетону.

Легкі бетони мають значне водопоглинання, яке досягає у окремих видів більше 30 %. Проникаюча усередину конструкції волога може викликати появу висолів на поверхні. Крім того, змінюються деякі фізичні властивості матеріалу і, насамперед – теплопровідність, яка при збільшенні вологовмісту в огорожжуваних конструкціях на 10 % підвищується в 1,5...2,0 рази [6].

При позмінному заморожуванні й відтаванні зменшується міцність бетону. Перетворюючись у лід, вода збільшується в об'ємі на 9,7 %, при цьому створюється сильний розклинювальний тиск, що руйнує стінки пор і капілярів [12]. Отже, чим менше загальна пористість бетону, тим вище його морозостійкість [13]. Основними деструктивними факторами, які визначають пошкодження бетону при низьких температурах, є: гідростатичний тиск води в замкнутих порах, гідравлічний тиск води при її віджимі від фронту промерзання, кристалізаційний тиск льоду при його агрегації. Прояв кожного з перерахованих факторів залежить від умов заморожування бетону, його структури, стану поверхні твердої фази й інших параметрів [14].

Першим видом морозного руйнування приймають його однократне заморожування в ранньому віці, тобто до сформування необоротної структури, коли в порах замерзає вільна вода, присутня у них. Ступінь руйнування характеризується зниженням міцності, деформативності та зміною зовнішнього вигляду. Другим видом руйнування вважають порушення структурної стійкості затверділого бетону при багаторазовому, циклічному заморожуванні-відтаванні у водонасиченому стані. Третім видом є тріщиноутворення в конструкціях аж до повного порушення цілісності через деформації при лінійному скороченні або об'ємному стиску під впливом низьких температур нижче – 30 °C [12].

Процес ускладнюється за наявності у воді електролітів [15]. Відомо [16], що заморожування й відтавання при контакті бетону з розчинами солей діє на звичайні бетони більш руйнуюче, ніж аналогічний процес у воді. Особливо гостро пошкодження бетону від такого впливу проявляється в цементобетонних дорожніх покриттях, у процесі експлуатації яких застосовують хлористі солі для боротьби з ожеледдю. Морозосолеву корозію відрізняє її чітко виражена шаруватість [17].

У разі дрібношарового руйнування структури бетону відбувається відділення зерен заповнювача великої і середньої фракції. Руйнування бетону з утворенням деструктивної тріщини на глибині 0,5...1,0 см призводить до відшарування бетону разом з великим заповнювачем. Можуть спостерігатися випадки руйнування бетону по контактних площинах великого заповнювача із цементно-піщаної складової бетону. Руйнування бетону в результаті морозосолевої корозії відрізняється тим, що раптовому прояву інтенсивної деструкції з повною втратою механічної міцності бетону передують прихований період передруйнування, який характеризується наявністю дрібних непомітних або малопомітних тріщин, що не знижують або мало знижують міцність бетону при стиску.

З метою визначення строків експлуатації виробів зроблені спроби математичного прогнозування морозо- [18] і морозосолевої [15] стійкості бетону.

Вода здатна транспортувати в об'єм будівельного матеріалу різні електроліти (кислоти й луги) викликаючи корозію цементобетону II типу. Крім того, вода при міграції в порах переносить розчини солей (наприклад, сульфати), збільшення об'ємів яких при гідратації і кристалізації також призводить до зниження міцності основи (корозія III типу) [1; 2].

### **Карбонізація поверхні бетонних і залізобетонних виробів і конструкцій**

У будівельних виробках, конструкціях і спорудах поступово накопичуються різного роду дефекти, які в тій чи іншій мірі впливають на їх експлуатаційні можливості. Фізичний знос призводить зрештою до втрати надійності та довговічності конструкції, внаслідок розвитку дефектів старіння і погіршення властивостей матеріалів. Цей процес особливо властивий для залізобетонних мостів, опор і стояків, градирень, шлюзів, маяків, портових, хімічних та сільськогосподарських споруд та ін. (рис. 1).



*a*



*б*

Рис. 1. Стан залізобетонних елементів мостових споруд (*a*) та опор електропередач (*б*) після тривалої експлуатації

Вважається, що для залізобетону термін експлуатації становить 60...100 років, проте в конструкціях штучних споруд, залежно від умов експлуатації і типу елементів термін надійності залізобетону може зменшитися до 30...40 років [19]. Довговічність залізобетону визначається двома основними показниками – водонепроникністю та рівнем карбонізації бетону. Залежно від виду і міцності бетону мають 3...15 % об'єму дрібних пор і каналів. Саме губчаста структура бетону забезпечує проникнення в нього агресивних компонентів атмосфери.

Залізобетонні конструкції в більшості випадків виходять з ладу в результаті корозії робочої арматури як наслідок вичерпання захисних властивостей бетону. Як правило, втрата захисних властивостей поверхнього шару бетону викликана його карбонізацією, наслідком якої є зниження рН порової рідини та порушення пасивності поверхні сталі [20].

Таким чином, карбонізація є одним з тих процесів, які визначають довговічність залізобетонних конструкцій в повітряно-вологому середовищі.

Як тільки фронт карбонізації доходить до найближчих до поверхні стрижнів арматури і руйнує на них шар пасивації, арматура балки починає інтенсивно кородувати, і відбувається руйнування бетону під тиском продуктів корозії сталі, які більше за об'ємом від початкового об'єму металу. При цьому спочатку ініціюються тріщини, що йдуть уздовж поверхні арматури, процес розповсюдження яких не затухає. За рахунок різкого зниження морозостійкості захисного шару бетону за кілька років тріщини розкриваються до декількох міліметрів [21]. Потім, звичайно, відбувається повне сколювання захисного шару і корозія швидко наростає на відкритому повітрі. Внаслідок чого відбувається різке зниження експлуатаційної надійності конструкції або споруди (рис. 2).



*a*

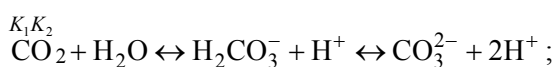


*б*

Рис. 2. Руйнування бетону та корозія робочої арматури стояка електропередачі (*a*) та балки моста (*б*)

У разі карбонізації вуглекислий газ повітря просочується до пор та капілярів бетону і розчиняється у поровій рідині та вступає в реакцію з вапном (гідроксидом кальцію) і утворює карбонат кальцію. Процес може продовжуватися до повного використання вапна в карбонізованому шарі бетону і розкладання гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію [22].

У природних умовах концентрація вуглекислого газу (CO<sub>2</sub>) в атмосфері коливається в межах 0,02...0,04 %. При промисловому забрудненні концентрація CO<sub>2</sub> може зростати і в кілька разів перевищувати нормальну, особливо в умовах автодоріг, за рахунок вихлопів двигунів внутрішнього згоряння. Вуглекислий газ, внаслідок його дифузії в поровому просторі бетону, розчиняється в рідкій фазі бетону, утворюючи вугільну кислоту, яка дисоціює на гідрокарбонат- і карбонатіони:

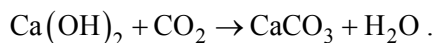


$$K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11}.$$

Менш стійким до дії гідрокарбонатних і карбонатних іонів є моногідросульфоалюмінат кальцію. Вже протягом першого місяця впливу має місце його руйнування з утворенням гідрокарбонату кальцію, гібситу і гідроалюмінату кальцію та двоводного сульфату кальцію. Після трьох місяців такого впливу він повністю руйнується і має місце кристалізація еттрингіту, як більш стабільної сульфатної фази.

Протікання подібних процесів неприпустимо в сформованому каркасі цементного каменю, через виникнення деформацій, що викликані перекристалізацією під впливом гідрокарбонатних іонів метастабільного моногідросульфоалюмінату кальцію в стабільну форму тригідросульфоалюмінату кальцію. Подібні деформації виникають через сильно відмінні розміри і морфологічні форми моногідросульфоалюміната і тригідросульфоалюміната кальцію і призводять до руйнування цементного каменю.

При реакції гідроксиду кальцію з вуглекислим газом (спрощена схема карбонізації) об'єм твердих продуктів реакції на 12 % перевищує об'єм вапна:



Цей факт призвів до помилкового погляду [19; 23], що поки карбонізація не дійшла до глибинних шарів бетону, які безпосередньо контактують з поверхнею сталеві арматури, – вона грає позитивну роль, тому що продукти реакції колюматують капіляри і пори бетону, тим самим підвищують щільність, твердість і міцність його поверхневих шарів.

Дослідження проведені академіком П. Г. Комоховим з співробітниками [24] показали, що ущільнення та зміцнення структури карбонатом кальцію не компенсує зменшення міцності бетону, яке викликане розчиненням гідроксиду кальцію.

Найбільш інтенсивно корозія карбонізації розвивається при періодичному зволоженні конструкції або утворенні конденсату. Вода, яка потрапляє у пори в початковому періоді ідентична з складом знесоленої води, і в ній протікає інтенсивне розчинення як CO<sub>2</sub>, так і компонентів цементного каменю аж до насичення (рівноважного стану). При висушуванні бетону відбувається виділення карбонату кальцію з перенасиченого розчину, крім того утворюються наскрізні пори, що забезпечують проникнення в глибину бетону нових порцій вуглекислого газу.

Карбонізація прогресує з поверхні бетону, викликаючи поступову нейтралізацію лужності цементу, і тим швидше, чим більша пористість бетону, а відповідно і дифузійна проникність. Цементне середовище з моменту початку тужавіння (рН ≈ 12,6 при насиченості гідроксидом кальцію) поступово втрачає свою лужність. Значення рН знижується 12,6...10 (для вуглекислого кальцію) і падає нижче 10 для суміші вуглекислого кальцію з Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, у зв'язку з цим створюються сприятливі умови для корозії арматури [25]. Потрібно мати на увазі, що за наявності на поверхні бетону хлор-іонів (наприклад, з солей протиожеледних складів), вони здатні транспортуватися рідиною в пори і проникати в глибину, викликаючи депасивацію сталі і корозію в лужному середовищі бетону, тобто раніше ніж він буде нейтралізований реакцією карбонізації [26].

Встановлено, що процес карбонізації лімітується дифузією CO<sub>2</sub> в поровій газовій фазі бетону. Для такого обмеження характерне повне поглинання газу в тонкому реакційноздатному шарі, який утворює своєрідний фронт, що залишає за собою «відпрацьований» шар. Дифузія двоокису вуглецю в бетоні описується першим законом А. Фіка, на основі якого рівняння процесу карбонізації може бути подано у такому вигляді [27]

$$X = \alpha \sqrt{T}, \quad (1)$$

де  $X$  – глибина карбонізації бетону на протягом часу  $T$ ;  $\alpha$  – величина, що характеризує швидкість карбонізації, залежить від ефективного коефіцієнта дифузії, концентрації вуглекислого газу, вологості середовища експлуатації.

Як відомо [1], корозія карбонізації не має практичного значення при низькій відносній вологості повітря (менше 60 %), а також в водонасиченому бетоні; інтенсивна корозія має місце при вологості повітря  $W = 75 \dots 95$  %. Для бетонів всіх складів при відносній вологості навколишнього середовища 60...75 % найбільша експлуатаційна вологість (9 %) в зоні знаходження арматури має місце в грудні – лютому; мінімальна – в червні–жовтні і, як правило не перевищує 5 % [28]. Під час збільшенні вологості середовища вище 75 %, при інших рівних умовах, експлуатаційна вологість залізобетону в зоні знаходження арматури коливається 6...13 %, що після повної карбонізації бетону буде сприяти розвитку корозії металу.

Більшість авторів [24] для розрахунку глибини карбонізації рекомендує такий вираз:

$$X = \sqrt{2D^*C_0\tau/m_0}, \quad (2)$$

де  $D^*$  – ефективний коефіцієнт дифузії;  $C_0$  – концентрація  $\text{CO}_2$ ;  $\tau$  – термін експлуатації;  $m_0$  – реакційна ємність бетону. На жаль, формула (2) ніяк не враховує зміни вологості і температури навколишнього середовища.

Чернищук Г. В. за допомогою математичної моделі на основі розв'язання рівняння, яке є виразом другого закону А. Фіка описав швидкість поширення фронту карбонізації з врахуванням добового коливання температури [29]. Він відзначає, що значення концентрації насичення може змінюватися протягом року більше ніж в два рази, що дає помилку при розрахунках швидкості корозії карбонізації більше 50 %.

Полак А. Ф. з співробітниками вивів рівняння (3), яке дозволяє встановити час  $T$ , необхідний для проникнення агресивних речовин до поверхні металу [30]

$$T = L^2/4D^*. \quad (3)$$

З виразу (3) витікає, що довговічність конструкції визначається товщиною покриття  $L$  і ефективним коефіцієнтом дифузії агресивних компонентів в покритті.

При атмосферних умовах глибина карбонізації бетону міцністю 40...50 МПа складає приблизно 1...1,5 мм на рік [31]. Разом з тим підвищена концентрація вуглекислого газу в навколишній атмосфері призводить до різкого прискорення процесу карбонізації.

Розглядаючи процес карбонізації бетону, можна виділити його основні стадії:

- доступ вуглекислого газу до поверхні бетону з навколишнього середовища за рахунок конвективного перемішування;
- дифузія вуглекислого газу в заповнені повітрям пори і капіляри бетону;
- розчинення газу в рідкій фазі бетону з утворенням вугільної кислоти;
- дисоціація вугільної кислоти ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) на іони водню ( $\text{H}^+$ ), гідрокарбонат-іони ( $\text{HCO}_3^-$ ), карбонат-іони ( $\text{CO}_3^{2-}$ );
- розчинення гідроксиду кальцію, дисоціація його на іони кальцію ( $\text{Ca}^{2+}$ ) і гідроксиду ( $\text{OH}^-$ );
- дифузія в рідкій фазі утворених іонів;
- взаємодія іонів кальцію з гідрокарбонат- і карбонат-іонами з утворенням гідрокарбонату і карбонату кальцію;
- утворення насиченого розчину і кристалізація карбонату кальцію.

Перешкоджаючи вищевказаним процесам, ми можемо знизити швидкість корозії карбонізації бетону чи зупинити її. Згідно з СНиП [32] вуглекислий газ повітря є слабо – чи середньо-агресивним середовищем по відношенню до залізобетонних конструкцій, що експлуатуються в нормальних і вологих умовах.

Аналіз результатів обстеження технічного стану залізобетонних конструкцій (ЗБК) різних за призначенням об'єктів свідчить про те, що граничний стан конструкцій за умови збереження арматури для великого числа конструкцій настає значно раніше за нормативний термін експлуатації. У зв'язку з цим очевидно, що дотримання вимог СНиП [32] необхідне, але недостатнє для забезпечення довговічності ЗБК, що вимагається в умовах корозії внаслідок карбонізації, оскільки за певних умов вуглекислий газ є сильноагресивним середовищем.

Однією з головних причин невідповідності очікуваної і фактичної довговічності конструкцій є той факт, що проектування захисту до теперішнього часу здійснюється відповідно до СНиП [32] без використання яких-небудь (навіть найпростіших) розрахункових методів. Останнє, у свою чергу, обумовлене двома причинами: недостатнім вивченням питання (за порівнянням, наприклад з методами проектування конструкцій) і складністю прогнозування в часі зміни параметрів експлуатаційного середовища [24].

В цілому можливо відмітити, що значне підвищення довговічності залізобетонних прогонових будов, при первинному захисті, може бути досягнуте цілим рядом технологічних заходів: збільшенням мінімальної товщини захисного шару, використання бетонів з високим вмістом цементу і низьким водоцементним співвідношенням, підвищенням щільності бетону.

Варто зауважити, що вітчизняними нормами встановлено занижену мінімальну товщину захисного шару, тоді як зарубіжні норми для аналогічних умов в 1,5...2 рази більші [33].

Якщо за результатами обстеження штучних споруд, що експлуатуються, встановлено, що захисний шар бетону карбонізований, то автори [24] пропонують стабілізувати корозійний процес двома способами: створенням осушуючого температурно-вологого режиму ( $W < 60\%$ ) або нанесенням покриттів. Реальним способом є облаштування покриттів, термін дії яких ( $T$ ) може бути оцінений за формулою

$$T = \alpha_3^2 / 4D_1^* + \left[ \delta\alpha_3 / 2D_2^* + \alpha_3^2 / 2D_1^* \right] \ln C_2 / (C_2 - C_{кр}), \quad (4)$$

де  $\alpha_3$ ,  $\delta$  – товщина захисного шару і покриття відповідно;  $D_2$ ,  $D_1$  – ефективні коефіцієнти дифузії  $CO_2$  в карбонізованому захисному шарі і покритті відповідно;  $C_2$ ,  $C_{кр}$  – концентрація  $CO_2$  в зовнішньому середовищі і критична (у поверхні арматури), що відповідає початку корозії арматури.

На засадах теоретичних досліджень процесів карбонізації співробітниками ДерждорНДІ була запропонована методика по прогнозуванню залишкового ресурсу залізобетонних мостів [34]. На підставі розрахунку глибини або часу нейтралізації захисного шару бетону даються рекомендації з подальшої експлуатації мостових конструкцій та їх захисту.

Потрібно ясно уявляти, що гетерогенна реакція твердого гідроксиду кальцію з газоподібним  $CO_2$  має дуже малу константу швидкості реакції і нею можна знехтувати [35–39]. В свою чергу, ця реакція нейтралізації у водному розчині протікає миттєво. Значить, оберігаючи бетон від води, тобто усуваючи реакційне середовище, ми практично припиняємо процес корозії карбонізації. В зв'язку з цим викликає зацікавленість залежність (5) [31], яка визначає швидкість корозії  $V$  мм/рік від вологості повітря  $W$

$$V = 0,005W - 0,29. \quad (5)$$

Таким чином, вода є обов'язковим учасником процесу карбонізації цементного каменю. Більшість стадій цього процесу відбуваються тільки у середовищі води. Розуміння сутності цього явища [40] дозволяє розробити надійний засіб вторинного захисту залізобетону від вуглекислотної корозії.

### Хлоридна корозія захисного шару залізобетонних штучних споруд

В особливо жорстких хімічних умовах експлуатуються бетонні і залізобетонні конструкції морських причалів, маяки, портові споруди, мости та ін. У них корозія, як правило, описується двома основними процесами, що протікають паралельно: перший – карбонізацією бетону захисного шару і другий – руйнуванням його під дією хлоридів.

Середовище, яке містить хлориди – це агресивний компонент по відношенню до залізобетонних конструкцій і виробів (рис. 3), які широко використовуються в транспортному будівництві.



Рис. 3. Хлоридна корозія бетонного бордюру

Проникаючи до об'єму елементів конструкцій воно викликає деструкцію бетону, а при досягненні критичної концентрації хлоридів в зоні розміщення арматурних стержнів починається корозія металу. Зміна властивостей бетону і корозійний знос арматури призводять до перерозподілу напруг в конструкції, змінюючи несучу здатність і довговічність елементів.

Проникання хлоридів у бетон мостових споруд із зовнішнього середовища перш за все обумовлено застосуванням на даний час хлоридів натрію, кальцію і магнію при утриманні автодоріг в зимовий період [41]. Крім того, хлористі солі вводилися до бетонної суміші під час виготовлення. Так, хлористий кальцій широко використовувався в 70-х роках як домішка-прискорювач тужавлення бетону. «Указаннями по антикоррозионной защите строительных конструкций» СН 262-67 допускалося вводити до бетону не більше 1 % хлоридів за умови, що залізобетонні конструкції будуть експлуатуватися при відносній вологості не більше 60 %. На практиці неодноразово помічалися порушення чинних норм як з експлуатації, так і з завищенням вмісту хлоридів [42].

При введенні до бетонної суміші хлористого кальцію частина його зв'язується в малорозчинні з'єднання – гідрохлоралюмінат кальцію та оксихлориди. Залишкова частина  $\text{CaCl}_2$  залишається в активному по відношенню до бетону і сталі стані. В цьому випадку можливий розвиток внутрішньої корозії, тобто таких процесів, які протікають всередині бетону без участі компонентів зовнішнього середовища, за виключенням обов'язкової присутності порової води [43].

В реальних умовах корозія залізобетону може ускладнитися існуванням блукаючих електричних струмів. Цементний камінь в залізобетонній будові являє неоднорідну систему з високорозвиненою поверхнею дисперсної фази, частки якої (цементні, кристалогідратні і гелеві) мають подвійні електричні шари, що поляризуються при накладанні зовнішнього поля [44]. Таким чином, блукаючі струми викликають не тільки корозію металеві арматури, але й сприяють дифузійному переміщенню хлоридів в об'ємі бетону.

В звичайних умовах дифузія хлоридів в бетоні підлягає рівнянню (6) [45; 46]:

$$C_{a,\tau} = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} a / \sqrt{D\tau} \right], \quad (6)$$

де  $C_{a,\tau}$  – концентрація хлорид-іону на деякій глибині  $a$  захисного шару бетону, через час  $\tau$ ;  $D$  – коефіцієнт дифузії  $\text{Cl}^-$  в бетоні;  $\operatorname{erf}$  – інтеграл вірогідності;  $C_0$  – врівноважена концентрація  $\text{Cl}^-$  на поверхні конструкції.

Значення  $C_{a,\tau}$ , отримане із залежності (6), умовно вважається детермінативною величиною, яка враховує, що часткове (біля 10...15 %) зв'язування хлоридів в бетоні на портландцементі в нерозчинні солі Фріделя і верхня довірна межа дають взаємно нівелюючі ефекти [47].

Кінетика проникання агресивного хлоридного середовища в бетон конструктивного елемента підлягає рівнянню дифузії:

$$\delta C / \delta \tau = \operatorname{div}(D \cdot \operatorname{grad} C) - g(C), \quad (7)$$

де  $C$  – концентрація агресивного середовища;  $\tau$  – час;  $D$  – коефіцієнт дифузії агресивного середовища;  $g(C)$  – швидкість змінення концентрації середовища внаслідок хімічної взаємодії. Згідно з основними положеннями термодинаміки необоротних процесів коефіцієнт дифузії не залежить від градієнта концентрації, але є функцією локальних параметрів стану системи. Вплив водоцементного співвідношення  $W$ , температури  $T$  та напруженого стану бетону  $\sigma$  на коефіцієнт дифузії можливо вирахувати за допомогою функцій впливу

$$D = D_0 f_1(W) f_2(T) f_3(\sigma), \quad (8)$$

де  $D_0$  – коефіцієнт дифузії при деяких базових значеннях водоцементного співвідношення і температури в ненапруженому бетоні [48].

Експериментальні дані [49] свідчать, що залежність коефіцієнта дифузії від перерахованих вище параметрів можливо подати функціями:

- від водоцементного співвідношення

$$f_1(W) = W/W_0 \exp k_1 (1/W_0 - 1/W); \quad (9)$$

- від температури

$$f_2(T) = T/T_0 \exp k_2 (1/T_0 - 1/T); \quad (10)$$

- від напруженого стану

$$f_3(\sigma) = \exp(-k_3 \sigma), \quad (11)$$

де  $W_0$ ,  $T_0$  – базові значення водоцементного співвідношення і температури;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  – коефіцієнти, що визначаються з експериментальних даних.

Авторами [50; 51] встановлено, що експериментальні дані переміщення іонів хлору в глибину елементів конструкцій, підлягають залежності

$$h_{\text{Cl}} = k \cdot \tau^{0,7}, \quad (12)$$

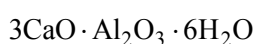
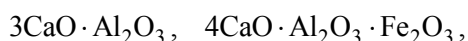
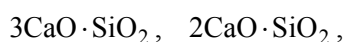
де  $h_{\text{Cl}}$  – глибина проникнення іонів хлору, мм;  $k$  – коефіцієнт пропорційності: 0,44 [50]; 0,33 [51];  $\tau$  – час експлуатації конструкції, рік; 0,7 – емпіричний коефіцієнт, який залежить від властивостей бетону.

Перетворюючи залежність (12), можливо отримати формулу (13) розрахункового терміну служби залізобетонних конструкцій  $\tau_n$  за фактом пасивувальної дії захисного шару бетону [51]

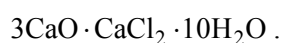
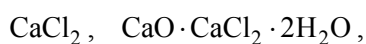
$$\tau_n = \exp(1,42 \ln B/3,3), \quad (13)$$

де  $B$  – товщина захисного шару бетону.

Якщо вода, яка проникає в тіло бетонної конструкції містить розчинені в ній хлоридні солі, то процес виносу з цементного каменю розчинних сполук, в тому числі вапна, посилюється (корозія бетону II виду). Як наслідок реакції хлоридів з цементним каменем [52]:



утворюється ряд продуктів взаємодії [47;48]:



Переміщення солей хлору, що викликають корозію арматури, вглиб бетону протікає швидше, у порівнянні з переміщенням фронту карбонізації і арматура починає кородувати в лужному середовищі [51]. Зростання об'єму продуктів корозії арматурної сталі сприяє руйнуванню захисного шару бетону. Поряд з вологими плямами, висолами, іржавими відбитками арматури утворюються тріщини в захисному шарі бетону вздовж арматурних стрижнів, сколи бетону. Різко зменшується морозостійкість бетону і руйнування захисного шару настає через 2...4 роки після початку корозії арматури [45–47]. Об'єм пошкодження конструкцій, які викликані корозією арматури, з часом зростає нелінійно, і несвоєчасний або відкладений ремонт призводить до різкого зростання витрат на ремонт та реконструкцію.

У карбонізованому бетоні, лужність (рН) рідкої фази в якому знижена, критичний вміст хлорид-іона має приблизно вдвічі менше значення, ніж в непрокарбонізованому бетоні [47]. Спільний вплив карбонізації і хлоридної агресії на залізобетонну конструкцію, що експлуатується, може бути схематично описаний таким чином: оскільки в основі обох процесів лежить дифузійний механізм проникнення корозійних агентів через захисний шар бетону до арматури, то функції, яким підлягають обидва процеси мають подібні харак-

теристики, але карбонізація починається з моменту будівництва конструкції, а достатньо високий хлоридний потенціал, що призводить до проникнення хлоридів в бетон в небезпечній концентрації, створюється через декілька років після початку експлуатації, як наслідок накопичення в поверхневому шарі концентрації хлорид-іону біля 0,6...0,8 % від маси цементу.

На швидкість обох процесів впливає велика кількість різноманітних чинників. Але один з них зостається незмінним: наявність води (порової рідини) як середовища протікання описаних фізико-хімічних процесів. Отже, зниження вологості бетону, наприклад, вторинними засобами захисту, повинно значно уповільнити і навіть спинити корозію бетону.

Інакше, в конструкції виникає поступове накопичення хлоридів у приарматурному шарі, але корозія арматури настає, коли вміст  $\text{Cl}^-$  досягає критичного значення, наприклад 0,4 % [53]. Якщо внаслідок переміщення фронту карбонізації приарматурний шар бетону виявляється вже прокарбонізованим, критична концентрація  $\text{Cl}^-$  різко падає до 0,2 %. У реакцію відразу вступають ті хлориди, що містяться в бетоні, але внаслідок високої лужності рідкої фази бетону знаходилися в неактивному стані. Корозія сталі різко інтенсифікується, вона проходить на достатньо поширених за довжиною ділянках арматури.

Проникання хлоридів через дефектну або порушену гідроізоляцію не призводить до негайного руйнування конструкцій, і небезпечність цих дефектів недооцінюється експлуатаційними службами. Моніторинг стану транспортних споруд в Росії свідчить про те, що якщо навіть локальний дефект в гідроізоляції не усунутий в перший же літній сезон, та існує на протязі одного – двох років, при загальноприйнятій нормі застосування солей – протиожеледнювачів це є достатньою умовою для утворення критичної концентрації хлорид-іону на локальній ділянці арматури [35].

Взимку при охолодженні водних розчинів солей хлоридів в порах цементного каменю лід утворюється в першу чергу в великих порах і капілярах, внаслідок чого значно підвищується концентрація розчину солей, що залишилися, за рахунок зменшення кількості прісної води в системі соляний розчин – лід. Під дією тиску льодоутворення насичений розчин просочується в більш тонкі пори, де навіть при короткочасному впливі вступає в реакцію з продуктами гідратації із значним зменшенням міцності зчеплення мінерального наповнювача з цементним каменем



за рахунок адсорбції іонів  $\text{Na}^+$  на поверхні часток гідросилікату кальцію. Таким чином, циклічне охолодження бетону при насиченні його розчинами хлоридів ініціює хімічне руйнування цементного каменю при одночасному фізичному розпушуванні його структури.

Перехід розчинів солей при випаровуванні або виморожуванні частини води у кристалогідрати супроводжується зростанням їх об'ємів в 1,3...2,7 рази, що в свою чергу викликає об'ємні деформації і руйнування цементного каменю [1]. Даний процес класифікується як корозія бетону III виду.

Виявлена схильність цементного каменю накопичувати хлориди, витягуючи їх з навколишнього середовища. Так, при експлуатації бетону в морській воді або в середовищі засоленого ґрунту концентрація хлорид-іону в поровому розчині в декілька разів перевищує його концентрацію в електроліті навколишнього середовища. Це пов'язане з тим, що проникання хлор-іону в бетон з зовнішнього середовища протікає одночасно під дією двох чинників: дифузії за рахунок різниці концентрацій іону в електроліті зовнішнього середовища і поровому розчині бетону; а також дифузії за рахунок адсорбції хлор-іону поверхнею цементного каменю [54].

У тому випадку, якщо опори залізобетонних конструкцій піддаються дії хвиль морської води, то на дифузію хлоридів накладається фільтрація води під високим тиском, яка протікає набагато скоріше, ніж дифузія [55]. Динамічний тиск хвиль у короткочасні пікові моменти досягає сотень атмосфер. Багатократний вплив високої інтенсивності неодмінно викликає порушення зчеплення бетону з арматурою на окремих ділянках, із утворенням повітряних порожнин, які орієнтовані вздовж поверхні арматури. Оголення арматури призводить до її інтенсивної корозії [56].

У промислових зонах, окрім солей, джерелом хлоридів у бетонах можуть бути: газоподібний хлор, концентрація якого у повітрі досягає 1...20 мг/м<sup>3</sup> [50; 51], або хлористий водень [54]. При взаємодії хлору з гідроксидом і карбонатом кальцію утворюються добре розчинні гігроскопічні солі у вигляді хлористого кальцію, гіпохлориту та їх похідних: трикальцієвого гідрохлоралюмінату, гідроксихлориду, гідрохлорферриту. Утворений розчин хлористого кальцію за рахунок дифузії і капілярного насичення переміщується у глиб бетону. Внаслідок перетворення значної частини твердої фази цементного каменю в соляний розчин поверхневий шар бетону стає більш пористим і руйнується [51].

Хлористий водень добре розчинюється у воді, з утворенням соляної кислоти, яка нейтралізується лужними складовими порової рідини. Луг поступає до зони хімічної реакції як за рахунок розчинення стінок пор, так і внаслідок дифузії з глибини бетону. У таких умовах завжди мається надлишок  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і хімічна реакція протікає практично миттєво. Внаслідок взаємодії розчиненого  $\text{HCl}$  і луку утворюються хлористий кальцій і вода.

Процес корозії залізобетону в таких середовищах може протікати за двома схемами. При високій концентрації хлористого водню в атмосфері вміст утвореного хлористого кальцію в поровій рідині швидко досягає насичення і він випадає в осад  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Оскільки ця сіль має високу гігроскопічність та об'єм кристалогідрату значно більше об'єму похідних продуктів, протікає колюматація порового простору, усувається доступ агресивного газу в глибину бетону і процес руйнування бетону має яскраво виражений пошаровий характер. Корозія арматури при цьому настає після повної нейтралізації захисного шару бетону.

При низькій концентрації  $\text{HCl}$  корозія арматури протікає при зовнішньо непошкодженому захисному шарі і викликається активаційною дією хлор-іонів при остатній високій лужності рідкої фази бетону. Хлористий кальцій не випадає до осаду, а параметри порового простору мало змінюються [57].

Ремонт конструкцій, які були зволожені розчинами хлоридів, полягає в видаленні засоленого бетону, чищенні арматури від іржі та бетонуванні. Однак при цьому не виключається можливість дифузії хлоридів з глибинних шарів бетону, особливо при експлуатації конструкції у вологому середовищі. Для усунення шкідливого впливу іонів хлору, що залишилися в бетоні і на поверхні сталі, доцільно використовувати в бетонних сумішах домішок інгібітора корозії та ізолювати поверхню сталі фосфатуючою полімерцементною мастикою [42].

Якщо є потреба, кількісне визначення хлоридіонів у бетоні проводять за методикою [58], якщо рекомендований в ній хлор-селективний електрод недоступний, то підготовлені зразки аналізують аргентумометричним [59] або меркурнометричним [60] способами, після чого результати зіставляють з нормами, що рекомендуються [53; 61].

### Сульфатна корозія цементобетону

Руйнівним видом хімічної дії на цементний камінь є сульфатна корозія. Термін «сульфатна корозія» використовується для характеристики

руйнування бетону при взаємодії сульфатних середовищ різноманітних типів з цементним каменем, при цьому стійкість матеріалу багато в чому визначається умовами твердіння бетону і особливостями сульфатної дії. Великий вклад у вивчення цього процесу зроблено проф. С. В. Федосовим із співробітниками [4; 62–64].

Джерелом сульфат-іонів можуть бути: кислотні дощі, які утворюються внаслідок поглинання сірчаного ангідриду, що виділяється при згорянні твердих видів палива; ґрунтові води; хімічні виробництва. Часто хлоридні суміші, які використовуються взимку при утриманні автодоріг, містять значні домішки сульфатів кальцію та магнію.

В ґрунтових водах вміст сульфатів нерідко коливається в межах 3...16 г/л [65]. Гетеропориста структура бетону та капілярно – пориста структура ґрунтів, дотичних до конструкцій, зумовлює можливість капілярного підсмоктування розчинів солей у тіло бетону.

Необхідна умова капілярного підняття вологи – випаровування її з зовнішньої поверхні бетону. При достатньо малих значеннях коефіцієнтів фільтрації і падінні значної частини тиску поблизу напірної грані [66], зовнішня поверхня бетону може здаватися сухою, оскільки величина випаровування з вільної поверхні перевищує кількість вологи, що поступає до зовнішньої поверхні бетону.

На довговічність бетону, за наявності капілярного підсмоктування водних розчинів, впливають умови його експлуатації. В першу чергу сюди відноситься мінералізація ґрунтових вод. При їх сульфатній агресивності по відношенню до бетону, внаслідок капілярного підсосу, розчин рухатиметься у бік випарювальної поверхні. Рідина, що знаходиться в порах бетону поблизу такої поверхні, випаровує наявну в ній вологу, замість якої по капілярам поступає нова порція сольового розчину. Концентрація солей збільшується внаслідок випаровування і досягає насичення, а потім пересичення, в результаті з пересичених розчинів поблизу поверхонь, що випаровуються, кристалізуються похідні, які розпушуватимуть структуру бетону.

Зовнішня дія сульфатів має місце при фільтрації агресивного середовища через товщу бетону. Внутрішня дія сульфатів має місце при дії рідких середовищ, які не містять сульфатів, але за наявності в матеріалі внутрішніх джерел сульфатів, наприклад, таких як високосульфатвміщуючі або гіпсвміщуючі заповнювачі. Згідно з даними [62; 67] внутрішній вплив сульфатів і пов'язане з ним утворення еттрингіту характерне тільки для бетонів, що пройшли теплову обробку та експлуатуються довгий час в атмосферних умовах.

Складність вирішення питань, пов'язаних з сульфатною корозією бетону полягає в тому, що цей вид корозії розвивається залежно від великої кількості чинників, які кількісно або якісно відображають як властивості агресивного середовища, так і самого бетону. Окремі дослідники нараховують більше двадцяти чинників [67], тому вибір найбільш суттєво впливаючих на процеси корозії бетону, викликає чималі труднощі.

Корозія бетону носить пошировий характер, тому для практичних цілей її розвиток доцільно характеризувати як глибину проникнення ( $L$ ) агресивних іонів (або як глибину корозії бетону). Коефіцієнт стійкості з достатньою точністю дозволяє визначити значення глибини проникання агресивних іонів [67]

$$L = h/6(1 - KC), \quad (14)$$

де  $h$  – сторона поперечного перетину балки;  $KC$  – коефіцієнт стійкості.

У роботі [68] збудована статистично обґрунтована багатофакторна модель для обчислення глибини проникання агресивних іонів при сульфатній корозії бетону з урахуванням впливу властивостей бетону і агресивного середовища. В основу побудови закладено лінійний поліном

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^n b_j X_j, \quad (15)$$

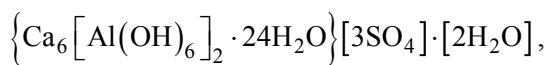
де  $Y$  – залежна змінна;  $X_j$  – незалежна змінна;  $n$  – кількість чинників;  $b_0, b_j$  – коефіцієнти.

Залежна змінна  $Y$  характеризується глибиною проникання  $L$  до бетону агресивних іонів, яка визначається за формулою (14), після зберігання зразків протягом шести місяців в розчинах сульфату натрію. У випадку, що розглядається, за допомогою восьми факторів вдається задовільно обчислити глибину проникання агресивних іонів при сульфатній корозії бетону.

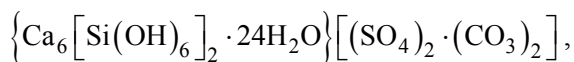
Якщо бетон знаходиться в умовах змінної вологості, то динамічний вплив вологи активізує фізико-хімічні процеси взаємодії фазових складових бетону. Такі умови інтенсифікують процеси внутрішнього масообміну в бетоні. Це сприяє міграції речовин в структурі бетону, що викликає змінення складу порової рідини і концентрації лугів у бетоні. У капілярах транспортні процеси, що відбуваються, можуть уриватися, наприклад, повітряними порами, порами недоуцільнення, тріщинами, контактними зонами між заповнювачем і це-

ментним каменем. Це призводить до неоднорідного розподілу концентрацій мігруючих речовин на різних ділянках структури бетону, що викликає нерівномірність скупчення утворень експансивної фази [63].

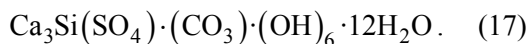
Значну роль в розвитку сульфатної корозії грає рН порової рідини бетону. Величина рН бетону визначається концентрацією гідроксиду кальцію, натрію і калію. При цьому визначальне значення для величини рН має гідроксид кальцію, оскільки його вміст у бетоні набагато перевищує вміст гідроксидів натрію і калію [69; 70]. Продукти взаємодії агресивного сульфатного середовища і цементного каменю мають експансивний характер, і до них, в першу чергу, відносяться еттрінгіт (16) і таумасит (17):



брутто формула



брутто формула



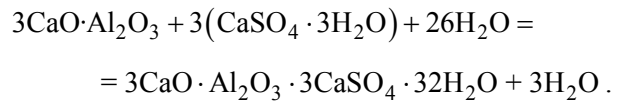
Таумасит являє собою силікатвміщуючу фазу, тоді як еттрінгіт-алюмінатну у бетоні таумасит утворюється як результат реакції між силікатами кальцію цементу, карбонату кальцію і сульфатів.

Утворення еттрінгіту і таумаситу супроводжується збільшенням об'єму твердої фази кристалічних новоутворень, яке викликає внутрішні напруження, що є причиною корозійного руйнування бетону під дією сульфатів [62] (рис. 4).



Рис. 4. Руйнування бетону під впливом сульфатної корозії

Коли еттрінгіт утворюється у свіжовиготовленій бетонній суміші і його розподілення є відносно гомогенним, то він не стає причиною руйнування бетону. Такий тип еттрінгіту згідно міжнародною класифікацією [4; 71] називається первинним (Early Ettringite Formation – EEF). Прикладом утворення первинного еттрінгіту є реакція двоводного гіпсу з трикальцієвим алюмінатом у присутності води



В процесі цієї реакції еттрінгіт адсорбується на поверхні цементних зерен, перешкоджаючи просоченню до них води і адгезії цементного гелю, таким чином, виступаючи як регулятора терміну схвачування [62].

В тому разі, коли еттрінгіт утворюється в більш пізній термін (протягом декількох місяців або навіть років), виникає неоднорідна експансія в жорсткій бетонній структурі, що стає основою утворення мікротріщин і розвитку процесів тріщиноутворення. Згідно з міжнародною термінологією [71; 72] такий еттрінгіт називається вторинним (Delayed Ettringite Formation-DEF). Руйнівний ефект, який виникає внаслідок утворення вторинного еттрінгіту, залежить від концентрації реагуючих компонентів на локальних ділянках бетонної структури і кристалічної форми новоутворень [62].

Як вже наголошувалося, руйнування бетону в процесі сульфатної корозії може відбуватися не тільки за участю еттрінгіту, але і за участю таумаситу. Утворення таумаситу супроводжується значною втратою міцності і адгезійної властивості цементного каменю, які обумовлені трансформацією гідросилікатів кальцію в білу гелеподібну масу (таумасит), а також розвитком внутрішніх напружень в матеріалі. Цей процес може протікати за участю будь-яких типів сульфатвміщуючих солей і в основному розвивається при температурі навколишнього середовища нижче +15 °С [4], оскільки якраз при такій температурі створюються умови для виникнення шестивалентного кремнію, що входить до структури таумаситу.

Крім цього, таумасит може утворюватися з еттрінгіту внаслідок ізоморфного заміщення алюмінію на кремній та групи  $[3SO_4] \cdot [2H_2O]$  на групи  $[(SO_4)_2 \cdot (CO_3)_2]$ . Результати численних досліджень бетонних конструкцій, підданих дії сульфатів [73; 74] показали, що еттрінгіт і таумасит дуже часто утворюються в кристалічній суміші.

Утворення в бетоні системи еттрінгіт-таумасит призводить до виникнення внутрішніх напружень. Причиною напруженого стану стає збільшення об'єму продуктів реакції в порівнянні з вихідними компонентами. У досліджах [74] кристалізаційний тиск еттрінгіту при температурі 25 °С склав біля 55,5 МПа. Крім того, на думку ряду дослідників [71; 75] тиск може створюватися водою, що адсорбована поверхнею кристалів новоутворень, особливо мілкокристалічної фази. Виникнення внутрішніх напружень викликає тріщиноутворення та зростання деформацій бетону [62].

Механізм виникнення внутрішніх напружень у бетоні при сульфатній корозії [62] дуже складний, бо їх джерелами можуть бути різноманітні чинники. По-перше, кристалізаційний тиск новоствореною експансивної фази. По-друге, джерелом напружень може стати зміння габітусу кристалів під впливом зовнішніх умов, зокрема, зміна рН порової рідини бетону. Так, при рН від 10 до 12 спостерігаються довгі голчасті кристали, а при рН > 13 кристали дуже дрібні або спостерігається навіть аморфний еттрінгіт.

По-третє, напруження можуть виникати при кристалізації в порах бетону солей, що містяться в агресивному середовищі, при позмінному зволоженні і висушуванні конструкції. При цьому найбільш небезпечна для стійкості бетону не просто кристалізація солі, а кристалізація при температурі вище за температуру точки фазового переходу, потім зволоження при зменшеній температурі і утворення кристалогідрату зі збільшенням об'єму твердої фази. Так, якщо бетон з порами, заповненими безводним сірчаноокислим натрієм при температурі вище за 32,3 °С, буде зволожуватися при більш низькій температурі, то утворюється стабільний за цих умов десятиводний кристалогідрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Об'єм, який займає цей кристалогідрат, більше ніж в 4 рази перевищить об'єм вихідної безводної солі. Як наслідок розвивається значний тиск, який викликає руйнування бетону.

По-четверте, напруження можуть розвиватися за рахунок тиску, що створюється водою, адсорбованою на поверхні кристалів експансивної фази. У відповідності до вищенаведених чинників, які визначають стійкість бетону до сульфатного середовища, є: вміст  $\text{C}_3\text{A}$  в цементі; середній розмір пор та однорідність їх розподілу в бетоні; рН порової рідини бетону; умови експлуатації будівельних конструкцій.

Авторами [76] отримані залежності (18), (19), що дозволяють з використанням методики [67] обчислити довговічність залізобетонних конструкцій, які експлуатуються в сульфатних середовищах:

$$\gamma_{s,1} = 1 + 0,049Q_{\text{SO}_3} (1 - 0,17Q_{\text{SO}_3}), \quad (18)$$

$$\gamma_{s,2} = 1 + 0,052Q_{\text{SO}_3} (1 - 0,15Q_{\text{SO}_3}), \quad (19)$$

де  $\gamma_{s,1}$  і  $\gamma_{s,2}$  – функції, що враховують розвиток корозійних процесів в структурі бетону,  $Q_{\text{SO}_3}$  – кількість зв'язаних цементним каменем сульфат-іонів в перерахунку на  $\text{SO}_3$  (в % по відношенню до цементного каменю).

Оцінку сульфатстійкості бетону проводять [77] за коефіцієнтом сульфатстійкості, що є відношенням міцності зразків на вигин, які зберігалися в розчині сульфату натрію (концентрація 5 %) протягом 180 діб, до міцності аналогічних зразків, що зберігалися у воді.

В умовах, коли бетонні вироби піддаються впливу агресивних розчинів, інтенсивність корозійних процесів залежить від кінетики проникнення до них агресивних компонентів. Водоцементне співвідношення значно впливає на довговічність бетону, тому що є одним з найважливіших чинників, які визначають параметри його структури.

Підвищення водоцементного співвідношення призводить до збільшення водопоглинання бетону, яке збільшує його проникність і зменшує корозійну стійкість [78]. Встановлено [64], що найбільшу стійкість до корозійних процесів, викликаних кристалізацією еттрінгіту і таумаситу, мають бетони із значеннями водоцементного співвідношення в межах 0,3...0,37.

Зміна міцності бетону в процесі корозії залежно від цементно-піщаного співвідношення показує, що підвищення корозійної стійкості бетону спостерігається при відношенні цементної і піщаної складових 0,27...0,35 (1:2,8...1:3,7  $\approx$  1:3...1:4). Таким чином, найбільшу стійкість до корозійних процесів, викликаних ростом кристалів еттрінгіту і таумаситу, мають бетони щільної дрібнозернистої структури.

Відмічена висока сульфатстійкість бетону на змішаному в'язучому, яка зумовлена підвищеною щільністю головним чином за рахунок зменшення долі капілярних пор та їх розмірів, зменшеною концентрацією вільного гідроксиду кальцію в цементному камені і підвищеним вмістом низько-основних гідросилікатів і гідроалюмінатів кальцію [62].

У разі проектування методів захисту бетону від корозії необхідно враховувати комплекс заходів, які забезпечують підвищення експлуатаційної надійності конструкцій. До цих заходів можливо віднести: використання цементів з обмеженим вмістом  $C_3A < 7\%$ ; використання ефективних методів ущільнення і суперпластифікаторів для отримання бетонів з щільною однорідною структурою; використання мінеральних та органічних модифікаторів для стабілізації рН порової рідини бетону.

Неодмінною умовою протікання усіх видів хімічної корозії бетону [40; 61], включаючи сульфатну, є наявність води. Вода транспортує до об'єму цементного каменю агресивні хімічні речовини, розчиняє  $Ca(OH)_2$ , є реакційним середовищем, приймає участь в утворенні кристалогідратів солей. Отже, при зменшенні водопроникності бетону і збереженні паропроникності утворюється можливість зупинити хімічну корозію бетону і захистити конструкції від руйнування. Вказаний процес може бути здійснений з використанням кремнійорганічних захисних просочень [79; 80].

#### **Інші види хімічної корозії цементобетону**

У перших розділах статті були систематизовані літературні відомості, що опубліковані в останній час, відносно корозії цементобетону в результаті вилуговування водою, впливу  $CO_2$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ . Перераховані речовини є найбільш поширеними агентами, що викликають корозію бетону. Як правило, на реальні будівельні і транспортні конструкції діє комплекс агресивних компонентів атмосфери та навколишнього середовища.

Іноді, суттєве значення має магнезіальна корозія, яка розвивається у присутності солей магнію, особливо сірководневого магнію. Він знаходиться у морській воді. Активне руйнування бетону викликають: сірководень, аміак, органічні і неорганічні кислоти та луги, глюкоза, нафта і нафтопродукти та ін.

У зонах позмінного зволоження бетонних конструкцій (опори мостів, стіни шлюзів) на поверхні розвиваються біологічні обростання і водорості. Продуктами їх метаболізму є органічні кислоти, що здатні викликати суттєве руйнування цементного каменю [1; 2].

У випадку невідлого підбору заповнювачів бетону та упущень при виготовленні, в нього можуть потрапляти шкідливі домішки. До них відносяться: аморфні різновиди діоксиду кремнію (халцедон, опал, кремій), шаруваті силіка-

ти, магнетит, нефелін, фосфорит, азбест, горючі сланці та ін. Вони можуть викликати внутрішню корозію бетону і арматури [43].

Необхідно відмітити, що у всіх перерахованих вище випадках хімічної корозії бетону обов'язковим учасником процесу є вода. Тобто, запобігаючи проникненню вологи в бетон у рідиннофазному вигляді можна значно ослабити або зупинити руйнування бетонних і залізобетонних будівельних виробів і конструкцій. Вторинний захист бетону від водопоглинення може бути виконаний розчинами кремнійорганічних сполук [79; 80].

#### **Гідрофобізація бетону розчинами кремній-органічних сполук**

В сучасній науково-технічній літературі дається визначення: гідрофобізація – це різке зниження здатності виробів і матеріалів змочуватися водою і водними розчинами при збереженні паро- і повітропроникності [81]. Таким чином, це один з видів вторинного захисту будівельного каменю від хімічного руйнування під дією води і процесів, в яких вона бере участь.

Гідрофобізація застосовується в наступних випадках: для покриття зовнішніх поверхонь в цілях значного зниження їх водопоглинання і на цій основі – підвищення морозостійкості і теплоізолюючих властивостей; для запобігання корозії від атмосферних опадів і корозії зовнішньої поверхні виробів та конструкцій; для покриття готових виробів з метою захисту їх від зволоження при зберіганні на відкритих заводських складах; при транспортуванні виробів на будівельні майданчики і при експлуатації їх в конструкціях [82–85]. При цьому максимальний ефект як з технологічного, так і з економічного боку, на думку ряду авторів [86–88], дає поверхнева обробка.

Фундаментальний внесок в теорію гідрофобізації різних матеріалів був внесений академіками: К. Андріановим, М. Воронковим, А. Пашенко, Л. Хананашвілі. Ними було показано, що при обробці мономерними або олігомерно-полімерними кремнійорганічними сполуками поверхні будівельного матеріалу вуглеводневі радикали силосана орієнтуються у напрямку протилежній поверхні основи, тобто у бік навколишнього середовища.

Силосанові зв'язки ( $Si-O$ ), навпаки, розташовуються ближче до поверхні матеріалу. Завдяки такому орієнтуванню молекул силосанів, поверхня виявляється вкритою полімерною плівкою, має проявляє водовідштовхуючі властивості, аналогічні парафінам.

Матеріали, оброблені прозорими силосановими сполуками, зберігають свій зовнішній вигляд і паропроникність. Гідрофобна силосанова плівка стійка до сонячного ультрафіолету, розчинів електролітів, стабільна в інтервалі температур  $-60...300$  °С. Хімічну дію на неї мають концентровані розчини лугів і кислот, вона легко руйнується плавиковою кислотою [89]. Гідрофобні властивості плівка зберігає протягом тривалого терміну існування (10...25 років), оскільки вона не руйнується атмосферними факторами, а від стирання її захищає будівельний камінь, в порах якого вона знаходиться [90; 91].

У монографіях [6–9] детально висвітлені: фізико-хімічні основи гідрофобізації, способи отримання кремнійорганічних сполук і покриттів, їх властивості. У зв'язку з цим метою даної частини статті є аналіз досліджень в цій області за останній час і досвіду застосування промислових гідрофобізуючих кремнійорганічних рідин.

Дилатометричні і калориметричні дослідження дозволили оцінити ступінь підвищення довговічності бетону при захисті його поверхні гідрофобними складами. Відомо, що дисперсія температури замерзання води визначається розміром пор, в яких вона замерзає. Чим менше пори, тим при більш низькій температурі вода переходить в лід [92]. Автори [93] спостерігали на зразках з кремнійорганічним покриттям 136-41 (ГКЖ-94), що вода кристалізувалася в порах при  $-12...-13$  °С, проти  $-4$  і  $-11$  °С в контрольних зразках. Гідрофобне поверхнєве покриття бетонних зразків ГКЖ-94 незалежно від наявності в них модифікуючих добавок сприяло багаторазовому зменшенню деформацій зразків при заморожуванні. Воно перешкоджає насиченню пор бетону водою до критичного стану і, як наслідок, неминуче сприяє підвищенню водо- і морозостійкості бетону.

Ефект гідрофобізації поверхні, з погляду значного зниження водопоглинання бетону, автори [93] спостерігали при короткочасному зволоженні до 24 ч. Потім при знаходженні у воді протягом 48 ч за методикою дилатометричних випробувань, ефект гідрофобізації зводився до нуля і відновлювався при висиханні бетону.

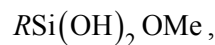
Очевидно, що такий нетривалий в часі захисний ефект дії рідин, що гідрофобізують, обумовлений їх низькою концентрацією (2...3 %), що рекомендується у ряді робіт [6; 8]. У зв'язку з цим концепція рецептуропобудови захисних органосилосанових складів повинна містити вимоги до мінімальної концентрації кремнійорганічних сполук, яка знаходиться, на нашу думку, в межах 10...15 %.

Встановлено, що більш тривала і інтенсивна обробка гідрофобізуючими складами здатна збільшити глибину захисного шару, при цьому водопоглинання незначно змінюється, проте збільшується надійність ефекту водовідштовхування [87; 94; 95].

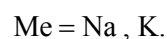
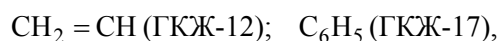
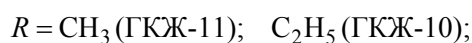
При калориметричному методі дослідження структура бетону оцінювалися по об'ємній льодистості  $i_0$  (калориметричному ефекту), або по узагальненому параметру  $m = i_0 \cdot (V/\Omega)^{-1/3}$ . Дані дослідження дозволили встановити, що в зразках з гідрофобним покриттям і без нього вода замерзає в різних умовах [93].

Вода, яка міститься в поверхневому шарі контрольного бетону, без покриття, кристалізується, в першу чергу блокує воду, що знаходиться в центральній частині зразків, тому остання як би замерзає усередині зразка, розширюючи його об'єм. У бетонних зразках з гідрофобним покриттям поверхневий шар містить меншу кількість води, тому при охолодженні зразків вона мігрує, а, отже, замерзає без деформації бетону.

В середині минулого сторіччя з'явилися перші гідрофобізатори: ГКЖ-10 (етилсилікат натрію) і ГКЖ-11 (метилсилікат натрію), пізніше були розроблені ГКЖ-12 і ГКЖ-17. Ці препарати випускаються у вигляді 30...50 % водно-спиртових розчинів, їх діюча речовина може бути описана загальною формулою



де



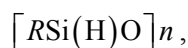
Застосування їх водних розчинів концентрацією 3...5 % є їх великою екологічною перевагою. Вінільні радикали дозволяють хімічно прищепляти ГКЖ-12 на шкіру, папір, деревину і пластмасу, а наявність ароматичних фенільних радикалів (ГКЖ-17) істотно підвищувала радіаційну стабільність покриттів. Але широкий досвід їх використання при вторинному захисті цементобетонів показав їх недостатню ефективність. Нанесені з води, вони легко вимиваються дощем, потрібен значний проміжок часу для їх закріплення; висока лужність розчинів викликала зміну кольору, появу розводів на поверхні ряду будівельних матеріалів і, крім того, вимагала додаткових засобів захисту працюючих.

Низька концентрація діючої речовини демонструвала високодекоративний гідрофобний ефект, навіть при мономолекулярному шарі, але не забезпечувала захист від електролітів, тривалу водостійкість і морозостійкість. На відміну від мономолекулярного шару, схильного до гідрофілізації, полімолекулярний шар більш стійкий до дії зовнішніх факторів [90; 96].

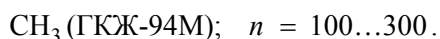
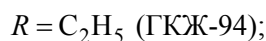
Недостатня ефективність гідрофобізаторів (ГКЖ-10, -11) багато в чому обумовлена використанням натрієвих солей алкілсилікатів. За рубежом перевагу віддають калієвим похідним [81; 87]. Карбонізація цих солей після нанесення на поверхню бетону приводить до карбонату натрію або калію.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на відміну від  $\text{K}_2\text{CO}_3$  при утворенні в порах бетону кристалогідрату, на кожну молекулу солі приєднує 10 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , які в процесі зростання спочатку колюються, а потім руйнують мікропористу структуру цементного каменю.

Разом з тим, ймовірно завдяки доступності алкілсилікатів натрію, продовжуються дослідження з оптимізації технологічних параметрів обробки ними щільних цементних [97] і керамічних [97–100] матеріалів. Встановлено, що витрата гідрофобізатору, концентрація робочого розчину і технологія нанесення забезпечують максимальну ефективність і довговічність гідрофобного захисту, які пов'язані з характеристиками оброблюваного матеріалу: щільністю, параметрами порової структури, хімічною природою матеріалу та ін. Більшою мірою ці матеріали ефективні при первинному захисті цементних композицій, який інколи називають об'ємною гідрофобізацією [10].

Пізніше, були отримані неводні розчини, або водні емульсії ГКЖ-94, ГКЖ-94М на основі олігогідроксилосиліканів:



де



При концентрації 5...10 %, вони виявилися більш ефективними, ніж алкілсилікати натрію, і знайшли використання, як при первинному, так і при вторинному захисті будівельного каменю. Разом з тим, якщо першу групу гідрофобізаторів отримують лужним гідролізом нецільових продуктів кремнійорганічного виробництва, то на виготовлення ГКЖ-94 йде дорогий мономер ректифікації, що істотно позначається на вартості гідрофобізатору.

Крім того, група гідрофобізаторів на основі алкілгідроксилосиліканів не універсальна, і не надає гідрофобних властивостей ряду будівельних матеріалів, наприклад, на основі гіпсу. Аналіз водостійкості матеріалів, оброблених гідрофобізаторами, що випускаються в Росії, показав [101], що в більшості випадків вони мають незадовільні властивості або діють дуже короткий час. У зв'язку з цим ведеться інтенсивна розробка нового покоління силіконових гідрофобізаторів.

Проблема вторинного захисту штучного каменю і споруд з нього, з метою подовження довговічності, актуальна як за рубежом, так і в Україні. У зв'язку з цим великі зарубіжні фірми, що спеціалізуються на випуску хімічних матеріалів для будівництва активно виходять на вітчизняний ринок зі своїми захисними складами для цементного каменю.

Російська фірма «Сазі» рекламує в Україні свої кремнійорганічні продукти «Тіпром КО-30» і «Кіпром-К», що являють собою розчини відповідно ГКЖ-94 і ГКЖ-10 [102]. Фірма «Deiterman» (Німеччина) рекомендує провадити додаткову ізоляцію стін, що запобігає дії вертикально проникаючої вологи за допомогою лужного розчину метилсилікату калію «Адексіна-ХС». Для похилих фасадів ними рекомендується «Дітерол-С», «Дітерол-СЛФ» та ін., за основу яких взято силіконові лаки і гідроксиметилсилікан [103]. Італійські склади «Максгейз» на вітчизняному ринку представлені, в основному, фірмою «Drizozo». Всі ці склади виготовлені на основі традиційної сировини.

Серед українських будівельників широко відома продукція швейцарської фірми «Sika». Для вторинного захисту бетону і залізобетону вона випускає як кремнійорганічні, так і акрилатні склади. Історично склалося так, що в Україні в основному відомий і використовується для захисту транспортних штучних споруд акрилатний склад «Sikagard 680 S», хоч він уступає кремнійорганічним матеріалам по атмосферостійкості та довговічності.

Особливий інтерес мають склади «Sarsil W» і «Sarsil-Еко» виробництва «SiP» (Силікони Польські), виготовлені на основі силіконових лаків, і сухий залишок, яких становить відповідно 5 і 25 %, що дозволяє використовувати їх не тільки в якості гідрофобізаторів, але і захисних покриттів, що забезпечують стійкість до дії солей, негативних температур, хімічних агентів. Таким чином, як засоби вторинного захисту для цементного каменю, на будівельному ринку, найбільш поширені кремнійорганічні композиції. Це пояснюється їх унікальними властивостями і достатньою доступністю.

Останнім часом за кордоном та в Україні [104–107] значно виріс інтерес до об'ємної гідрофобізації будівельних матеріалів. Це пов'язане з тим, що вода під дією сил поверхневого тяжіння підіймається з ґрунту в гору по капілярах захисних конструкцій (бетонних, цегляних та ін.), викликаючи ряд ускладнень при їх експлуатації. Для зниження їх водопоглинання вводять водорозчинні або вододисперсійні об'ємні гідрофобізатори на стадії виготовлення будматеріалів [108].

При реставраційно-ремонтних роботах здійснюють просочення фундаментів методом ін'єкції. В стінках під нахилом, на 95 % їх ширини, в шаховому порядку свердлять шпури, в які потім під тиском подається розчин силосанового імпрегуючого розчину. Водовідштовхувальний шар, що утворюється, оберігає верхню частину фундаменту від підйому води.

Відомо, що нанесення на поверхню будівельних матеріалів кремнійорганічних гідрофобізаторів перешкоджає їх забрудненню (graffiti) [109]. В світовій практиці переважаючою тенденцією стає використання неводних розчинів для водовідштовхуючих просочень [110; 111]. Вони забезпечують не тільки гідрофобний ефект покриттю, але і захист від водних розчинів солей, слабких кислот і лугів, підвищення морозостійкості.

### Висновки

Аналіз науково-технічної літератури присвяченої дослідженню властивостей цементобетонів, свідчить про руйнуючий вплив на них компонентів атмосфери та навколишнього середовища. Цементний камінь вступає в фізико-механічну взаємодію з  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , органічними кислотами і лугами та ін. Цим процесам сприяє висока реакційна здатність  $Ca(OH)_2$  та розвинута мікрокапілярна поверхня цементного каменю. У всіх процесах хімічної корозії бетону і залізобетону простежується загальна закономірність – наявність порової води.

Деструктивна роль води у руйнуванні бетону зводиться до: участі у процесах вилугування цементного каменю; висушування та зволоження, заморожування та відтавання; транспортування хімічно агресивних речовин у об'єм матеріалу та виносу продуктів реакції; створення середовища протікання фізико-хімічних процесів; гідратації продуктів хімічної агресії.

Виходячи з вищенаведеного впливає, що запобігши доступу води, у рідкій фазі в об'єм бетону, може бути суттєво уповільнена або зупинена його атмосферна корозія.

Досить ефективним способом вторинного захисту будівельного каменю є гідрофобізація. До гідрофобізаторів висуваються такі вимоги: вони повинні глибоко проникати в пори будівельного каменю, при висиханні не утворювати поверхневої кірки, не перешкоджати випаровуванню вологи з матеріалу, зберігати кольори та фактуру каменю, володіти високою хімічною та атмосферостійкістю, а також бути нешкідливими та економічними. Цим вимогам відповідають кремнійорганічні (органосилоксанові) сполуки.

### БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. С. Н. Алексеев. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры и др. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
2. Лучко Й. Й. Методи підвищення корозійної стійкості та довговічності бетонних та залізобетонних конструкцій і споруд / Й. Й. Лучко, І. І. Глагола, Б. Л. Назаревич // НАН України; Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка: Каменяр, 1999. – 229 с.
3. Шилин А. А. Гидроизоляция подземных и заглубленных сооружений при строительстве и ремонте / А. А. Шилин, М. В. Зайцев, И. А. Золотарев и др. – Тверь: Русская торговая марка, 2003. – 396 с.
4. Федосов С. В., Базанов С. М. Сульфатная коррозия бетона / С. В. Федосов, С. М. Базанов. – М: Изд-во АСВ, 2003. – 192 с.
5. Александровский С. В. Долговечность наружных ограждающих конструкций. – М.: РААСН, 2004. – 332 с.
6. Пашенко А. А. Гидрофобизация / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, Л. А. Михайленко и др. – К.: Наук. думка, 1974. – 240 с.
7. Андрианов В. И. Силоксановые композиционные материалы / В. И. Андрианов, В. В. Баев, И. Ф. Бунькин и др. – М.: Стройиздат, 1990. – 224 с.
8. Соболевский М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 296 с.
9. Пашенко А. А. Полифункциональные элементоорганические покрытия. – К.: Вища шк., 1978. – 198 с.
10. Батраков В. Г. Применение химических добавок – способ первичной защиты железобетона / В. Г. Батраков, Е. С. Силина // Бетон и железобетон. – 1990. – № 3. – С. 11–12.
11. Крылов Б. А. Бетон с комплексной добавкой на основе суперпластификатора и кремнийорганического полимера / Б. А. Крылов, П. П. Орендлихер, Н. А. Асатов // Бетон и железобетон. – 1993. – № 3. – С. 11–13.



12. Подмазова С. А. Технологические аспекты обеспечения морозостойкости бетона // Бетон и железобетон. – 2004. – № 3. – С. 28–29.
13. Кланченко В. И. Влияние гидрофобизации на морозостойкость ячеистого бетона / В. И. Кланченко, Г. Е. Краснянский, С. Д. Лаповская и др. // Строительные материалы и конструкции. – 1993. – №2. – С. 41–43.
14. Миронов С. А. Основные виды разрушения бетона морозом // Бетон и железобетон. – 1992. – № 12. – С. 25–28.
15. Гладков В. С. О морозостойкости бетона // Бетон и железобетон. – 1990. – № 3. – С. 9–11.
16. Гурский В. В. Морозостойкие бетоны // Бетон и железобетон. – 1992. – № 4. – С. 18–19.
17. Коренюк А. Г. Отличительная особенность морозосолевой коррозии / А. Г. Коренюк, Л. С. Думанова // Изв. вузов. Строительство. – 1992. – № 4. – С. 57–60.
18. Сизов В. П. Прогнозирование морозостойкости бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – № 6. – С. 25–27.
19. Воля О. В. Исследование мостов и тоннелей на автодорогах / О. В. Воля, С. О. Зега, В. Н. Кухтин и др. – М.: Сб.н.трудов МАДИ, 1981. – С. 110–116.
20. Алексеев С. Н. Кинетика карбонизации бетона / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. – С. 22–24.
21. Mehta P. K., Schiessl P., Raupach M. In: Proceed. 9th ICCS. – 1992. – Vol. 1. – P. 572–635.
22. Комар А. Г. Карбонизация продуктов гидратации сульфаталюминатных цементов / А. Г. Комар, С. И. Иващенко // Изв. вузов. Строительство. – 2001. – № 4. – С. 59–63.
23. Кокоев М. Н. Карбонизация армобетона электростатического формования // Бетон и железобетон. – 2003. – № 4. – С. 27–29.
24. Комохов П. Г. Оценка защитных свойств цементных материалов в условиях коррозии карбонизации / П. Г. Комохов, В. М. Лапытов, Р. Ф. Вагалов и др. // Изв. вузов. Строительство. – 1998. – № 3. – С. 113–119.
25. Concrete Bridge Protection. Repair and Rehabilitation. Relative to Reinforcement Corrosion. A. Methods Application Manual. – Washington, 1993. – 266 p.
26. Durability Design of Concrete Structures. RILEM. Report of TC 130-CSL. Ed. by Sarja A., Vesikari E. – 1994.
27. Чирков В. П. Прогнозирование сроков карбонизации защитного слоя бетона / В. П. Чирков, А. Н. Кардангушев // Трансп. стр-во. – 1992. – № 6. – С. 30–33.
28. Алексеев С. Н. Перспективы использования методов первичной защиты конструкций / С. Н. Алексеев, В. Ф. Степанова, В. В. Яковлев // Бетон и железобетон. – 1990. – № 3. – С. 13–15.
29. Чернышук Г. В. К вопросу о влиянии температурного фактора на скорость углекислотной коррозии сооружений из бетона и железобетона // Строит. м-лы, оборудов., технологии XXI века. – 2001. – № 4. – С. 34.
30. Полак А. Ф. Определение срока защитного действия антикоррозионного покрытия / А. Ф. Полак, Т. В. Латыпова, А. А. Шаймухаметов и др. // Бетон и железобетон. – 1990. – № 3. – С. 29.
31. Сетков В. Ю. Действие углекислого газа на железобетонные балки и плиты промышленных зданий и сооружений / В. Ю. Сетков, И. С. Шибанова, О. П. Рысева // Изв.вузов. Строительство. – 1988. – № 2. – С. 4–6.
32. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии. – М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1986. – 48 с.
33. Страхова Н. Є. Експлуатація та реконструкція мостів / Н. Є. Страхова, В. О. Голубев, П. М. Ковальов та ін.; Під ред. А. І. Лантухалещенко. – К.: ТАУ, 2000. – 384 с.
34. Коваль П. М. Методика прогнозування залишкового ресурсу залізобетонних мостів на основі визначення ступеню карбонізації бетону / П. М. Коваль, П. М. Сташук, А. Є. Фаль та ін. – К.: Укравтодор, 2004. – 13 с.
35. Хабитулин К. И. Солевая агрессия городской среды против железобетонных конструкций транспортных сооружений / К. И. Хабитулин, И. Б. Каспэ, М. С. Собченко и др. // Трансп. стр-во. – 2000. – № 9. – С. 16–19.
36. Васильев А. И. Прогноз коррозии арматуры железобетонных мостовых конструкций при карбонизации защитного слоя // Бетон и железобетон. – 2000. – № 3. – С. 16–20.
37. Васильев А. И. Вероятностные оценки срока службы эксплуатируемых автодорожных мостов в условиях коррозии арматуры // Бетон и железобетон – 2003. – № 2. – С. 17–20.
38. Усев Б. В., Степанова В. Ф., Чернышук Г. В. Модель расчета коррозионной стойкости бетонов при воздействии агрессивной углекислоты воздуха // Бетон и железобетон – 1999. – № 1. – С. 27–28.
39. Use of Innovation Materials for Bridge Construction and Repair. PIARC. – World road association, 2002. – 182 p.
40. Колесник Д. Ю. Карбонізація захисного шару бетону несучих конструкцій мостів / Д. Ю. Колесник, М. Г. Парубець, П. М. Коваль та ін. // Автошляховик України. – 2005. – № 2. – С. 34–36.
41. Жучко Г. П. Технологічні карти по очищенню автомобільних доріг від снігу на під'їздах до великих міст України / Г. П. Жучко, В. П. Висоцький, І. М. Кравченко та ін. – К.: Укравтодор, 2002. – 69 с.
42. Орбелин С. И. Долговечность строительных конструкций и материалов / С. И. Орбелин, И. А. Скачков. – К.: 1973. – С. 34–38.
43. Иванов Ф. М. Внутренняя коррозия бетона // Бетон и железобетон. – 1992. – № 8. – С. 8–10
44. Плагин А. Н. Электрокоррозия железобетонных мостов и других искусственных сооружений / А. Н. Плагин, А. А. Скорик, А. А. Плагин та ін. // Залізничний транспорт України. – 2004. – № 1. – С. 11–13.

45. HETEK. Chloride penetration into concrete. – Copenhagen: State of the Art, 1996. – 151 p.
46. Schiessl P. (Ed) Corrosion of Steel in Concrete RILEM Report. – L-NY.: Chapman and Hall, 1988. – 102 p.
47. Васильев А. И. Прогноз коррозии арматуры железобетонных конструкций автодорожных мостов в условиях хлоридной агрессии и карбонизации / А. И. Васильев, А. М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 2002. – № 6. – С. 27–32.
48. Овчинников И. Г. Неоднородность распределения хлоридсодержащей среды, проникающей в армированный конструктивный элемент через частично защищенную поверхность / И. Г. Овчинников, Н. С. Дядькин // Изв. вузов. Строительство. – 2002. – № 9. – С. 24–31.
49. Berke N. S., Hicks M. C. Predicting Chloride Profiles in Concrete. // Corrosion (USA). – 1994. – Vol. 50, № 3 – P. 234–239.
50. Коррозия железобетона при действии хлорсодержащей среды / В. Г. Демченко, О. П. Рысева, В. Ю. Сетков и др. // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – № 4. – С. 30–33.
51. Сетков В. Ю. Срок службы сборных железобетонных перекрытий промзданий в среде, содержащей хлор / В. Ю. Сетков, И. С. Шибанова, О. П. Рысева // Бетон и железобетон. – 1994. – № 1. – С. 24–26.
52. Гладков Д. И. Сопротивление бетона разрушению // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 8. – С. 47–53.
53. EN 206-1 Concrete – Performance, production and conformity. 2000.
54. Шлаен А. Г. Критическая концентрация хлориона в бетоне, активизирующая стальную арматуру // Изв. вузов. Строительство. – 1993. – № 4. – С. 34–37.
55. Повреждение причалов порта Новороссийск: причины и уроки / И. В. Белухин, Б. А. Ксенко, А. И. Васильев и др. // Транспортное строительство. – 2005. – № 2. – С. 14–17.
56. Concrete under Severe Condition (Труды международной конференции, Саппоро). – London, New-York: 1995. – Vol. 1, 2.
57. Полак А. Ф. Коррозия железобетона в среде, содержащей хлористый водород / А. Ф. Полак, В. В. Яковлев, В. М. Кравцов // Бетон и железобетон. – 1976. – № 3. – С. 4–6.
58. Методика определения содержания хлоридов в железобетонных конструкциях мостовых сооружений. – М.: Росавтодор, 2002. – 19 с.
59. ДСТУ 4079-2001 Визначення загального вмісту хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату, як індикатора (метод Мора). – Введ. 28.12.2001. – К.: Держстандарт України, 2002. – 6 с.
60. КНД 211.1.4.037-95 Методика меркурометричного визначення хлоридів в поверхневих і стічних водах. – Введ. 25.04.1995. – К.: УкрНЦОВ, 1995. – 12 с.
61. Колесник Д. Ю. Руйнування захисного шару залізобетонних конструкцій мостів під дією хлоридів / Д. Ю. Колесник, М. Г. Парубець, П. М. Коваль // Автошляховик України. – 2005. – № 5. – С. 33–36.
62. Базанов С. М. О некоторых проблемах сульфатной коррозии бетона / С. М. Базанов, С. В. Федосов // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 11. – С. 27–30.
63. Федосов С. В. Влияние pH поровой жидкости бетона на развитие процессов сульфатной коррозии / С. В. Федосов, С. М. Базанов // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 4. – С. 27–30.
64. Федосов С. В. Некоторые особенности повышения коррозионной стойкости бетона / С. В. Федосов, М. В. Акулова, С. М. Базанов и др. // Изв. вузов. Строительство. – 2002. – № 5. – С. 27–30.
65. Читашвили Т. Г. Исследование состояния бетонной тоннельной отделки в сульфатной среде // Бетон и железобетон. – 1976. – № 3. – С. 23–24.
66. Саввина Ю. А. Исследование механизма переноса агрессивной сульфатной среды через цементный материал при наличии испаряющей поверхности / Ю. А. Саввина, И. И. Курбатова, Т. А. Гамхарашвили Исследования в области защиты бетона. – М.: 1984. – С. 26–28.
67. Гузеев Е. А. Разрушение бетона и его долговечность / Е. А. Гузеев, С. Н. Леонович, А. Ф. Милованов и др. – Минск: 1997. – 170 с.
68. Попеско А. И. Статистический анализ глубины проникания агрессивных ионов при сульфатной коррозии бетона // Изв. вузов. Строительство. – 1994. – № 12. – С. 48–51.
69. Stark J., Bollmann K. Delayed Ettringite Formation in Concrete // Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen. Weimar. – Vol. 4, № 6/7. – P. 17–35.
70. Mehta P. Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete – another look // Cement and Concrete Research. – 1983. – P. 401–406.
71. Штарк Й. Является ли этtringит причиной разрушения бетона? / Й. Штарк, К. Больманн, К. Зайфарт // Цемент и его применение. – 1998. – № 2. – С. 13–22.
72. Федосов С. В. Оценка коррозионной стойкости бетонов при образовании и росте кристаллов системы этtringит – таумасит / С. В. Федосов, С. М. Бабанов // Строительные материалы – Наука. – 2003. – № 1. – С. 13–15.
73. Fedosov S. V. The crystals system ettringite – thaumasite formation and the growth estimation of the concrete corrosion processes / S. V. Fedosov, S. M. Bazanov, M. V. Toropova, N. L. Fedosova // IBAUSIL. – 2003. – Part 2. – P. 1223 – 1229.
74. Min D. Formation and expansion of ettringite crystals / D. Min, T. Minshu // Cement and concrete research. – 1994. – Vol. 24, № 1. – P. 119–126.
75. Colleparidi M. Damage by Delayed Ettringite Formation – A Holistic Approach and New Hypothesis // Concrete International. – 1999. – Vol. 21, № 1. – P. 69–74.

76. Мамаев Т. Л. Трещиностойкость бетона в условиях развития процессов сульфатной коррозии // Бетон и железобетон / Т. Л. Мамаев, Е. А. Гузев, К. А. Пирадов. – 1999. – № 2. – С. 23.
77. Изотов В. С. Коррозионная стойкость бетонов на смешанном вяжущем / В. С. Изотов, Н. Н. Морозова // Изв. вузов. Строительство. – 1997. – № 12. – С. 50–52.
78. Островский Ч. Некоторые особенности механизма разрушения гипсоцементных материалов / Ч. Островский, С. В. Федосов, О. П. Акаев и др. // Строит. м-лы, оборудов., технологии XXI века. – 2001. – № 5. – С. 32.
79. Коваль П. М. Підвищення атмосферостійкості цементобетонних матеріалів поверхневою обробкою силосановими композиціями / П. М. Коваль, Д. Ю. Колесник, В. Г. Сиченко та ін. // Нові технології в будівництві. – 2005. – № 1(9). – С. 65–68.
80. Коваль П. М. Економічна доцільність вторинного захисту залізобетонних мостових конструкцій / П. М. Коваль, М. Г. Парубець, А. О. Шкуратовський та ін. // Автошляховик України. – 2005. – № 4. – С. 34–39.
81. Сураев В. Гидрофобизация. Теория и практика // Строительный эксперт. – 2002. – № 22. – С. 17.
82. Пат. 4769405 США, МКИ C08L 001/00. Aqueous silicone emulsion coating material: Kondo; Toray Silicone Company, Ltd. – № 132506; Заявл. 14.12.1987; Оpubл. 6.09.1988, НКИ 524/35.
83. Пат. 4810748 США, МКИ C08L 083/08. Concrete joint sealant having improved adhesion: C. Warren; Dow Corning Corporation. – № 181793; Заявл. 15.04.1988; Оpubл. 7.03.1989, НКИ 524/725.
84. Пат. 6174461 США, МКИ C09K 003/00. Concrete sealers with migrating corrosion inhibitors: D. Jerry; Cortec Corporation. – № 342436; Заявл. 29.06.1999; Оpubл. 16.01.2001, НКИ 252/389.32.
85. Пат. 6476159 США, МКИ C08L 083/07. Gelcoat composition: D. Robert, P. Kuo-Liang; Bridgestone Corporation. – № 639993; Заявл. 16.08.2000; Оpubл. 5.11.2002, НКИ 525/474.
86. Чухланова В. Ю. Гидрофобизирующая эмульсия для зданий и сооружений из бетона / В. Ю. Чухланова, Н. Ю. Никонова, А. Н. Алексеенко // Строит. м-лы, оборудов., технологии XXI века. – 2004. – № 3. – С. 30–31.
87. Ferrari A Protection facades: Performance composition of different systems and test methods / A. Ferrari, F. Gennaro, F. Lucherini and others // Surface Coatings International. Part A. – 2005. – № 3. – P. 111–114.
88. Lucherini F. Il concetto di craspirabilità, picture e Vernici // European Coatings. – 2003. – № 1. – P. 18–22.
89. Логанина В. И. К вопросу о прогнозировании срока службы защитно-декоративных покрытий цементных бетонов // Изв. Вузов. Строительство. – 1996. – № 3. – С. 59–61.
90. Зайцев А. К. Защита зданий и сооружений от разрушающего действия сырости // Будівництво України. – 1998. – № 2. – С. 24–26.
91. Пат. 5782961 США, МКИ C04B 041/64. Method for the protective treatment of mineral material structures, treatment composition intended for performing of the method and use thereof: A. Karlsson. – № 5782961; Заявл. 20.09.1996; Оpubл. 21.07.1998, НКИ 106/474.
92. Горганов Г. И. Влияние ледообразования в порах бетона на морозостойкость / Г. И. Горганов, В. И. Иванов, И. И. Лифанов и др. // Бетон и железобетон. – 1977. – № 2. – С. 37–41.
93. Орентанхер Л. П. Способ оценки влияния поверхностной гидрофобизации бетона и модифицирующих его структуру добавок / Л. П. Орентанхер, И. П. Новикова, И. И. Лифанов и др. // Бетон и Железобетон. – 1991. – № 2. – С. 28–30.
94. Пат. 4999249 США, МКИ B32B 009/04. Mixtures containing organosilicon compounds and their use for waterproofing and antimicrobial impregnation: L. Michael; Degussa Aktiengesellschaft. – № 399586; Заявл. 28.08.1989; Оpubл. 12.03.1991, НКИ 428/447.
95. Пат. 5672384 США, МКИ B05D 007/22. Method of eliminating moisture problems in housing: P. Bernard. – № 693237; Заявл. 17.08.1995; Оpubл. 30.09.1997, НКИ 427/330.
96. Пат. 4273813 США, МКИ B05D 003/02. Method of providing waterproof coating for masonry walls: H. Ronald; Dow Corning Corporation. – № 150867; Заявл. 19.03.1980; Оpubл. 16.05.1991, НКИ 427/387.
97. Ершова С. Г. Гидрофобная защита плотных цементных и керамических материалов растворимыми кремнийорганическими соединениями // Изв. вузов. Строительство. – 2004. – № 8. – С. 65–70.
98. Пат. 5492730 США, МКИ B05D 003/02. Siloxane coating process for metal or ceramic substrates: D. Dubash. – № 264475; Заявл. 23.06.1994; Оpubл. 20.02.1996, НКИ 427/387.
99. Ніконець І. І. Можливості гідрофобізації будівельної цегли / І. І. Ніконець, Л. О. Добрянська // Будівництво України. – 2001. – № 1. – С. 43–44.
100. Пат. 5814397 США, МКИ B64C 001/40. Method for waterproofing ceramic materials: D. Lawrence. – № 537585; Заявл. 13.09.1995; Оpubл. 29.09.1998, НКИ 428/216.
101. Славин Г. С. Новейшие водоотталкивающие пропитки // Стройка. – 2002. – № 20. – С. 256.
102. Применение кремнийорганических гидрофобизаторов в современном строительстве // Технологии строительства. – 2003. – № 23. – С. 58–61.
103. Волочай О. Обзор рынка гидроизолирующих материалов // Строительство и реконструкция. – 2004. – № 9. – С. 26–30.
104. Morgenweck G. Remonty – problemy z wilgocią murów // Forum budowlane. – 1998. – № 3. – P. 70–72.

105. Gasewicz J. Hydrofobizacja mineralnych materiałów elewacyjnych // Materiały budowlane. – 2001. – № 9. – P. 40–42.
106. Пат. 4716051 США, МКИ В05С 001/16. Impregnation of concrete in depth: L.Sadie. – № 801792; Заявл. 26.11.1985; Опубл. 29.12.1987, НКИ 427/136.
107. Пат. 5334039 США, МКИ В29С 039/10. Waterproof connector housing and method of producing the same: H. Jay. – № 922730; Заявл. 31.07.1992; Опубл. 2.08.1994, НКИ 439/371.
108. Добрянський І. М. Вплив кремнійорганічної домішки ГКЖ-94 на властивості бетону / І. М. Добрянський, І. І. Ніконець // Будівництво України. – 2001. – № 4. – С. 31–33.
109. Zelecka M. Zabezpieczanie różnych materiałów budowlanych przed niepożądanymi napisami graffiti // Renowacje. – 1998. – № 7. – P. 32–34.
110. Porcja I. Sarsil W do ochrony elewacji // Materiały budowlane. – 2001. – № 9. – P. 55
111. Пат. 6309577 США, МКИ С08К 005/54. Silicone rubber sealant composition: P. Veronica; Investors Diversified Capital, Inc. – № 665416; Заявл. 6.03.1991; Опубл. 10.11.1992, НКИ 524/108.

Надійшла до редколегії 25.04.2006.