

## СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРИДОВ И ЗНАЧЕНИЕ pH В ПОРОВОМ РАСТВОРЕ БЕТОНА ПРИ КАРБОНИЗАЦИИ: АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. Н. Леонович<sup>1</sup>, Е. Е. Шалый<sup>2</sup>, Д. А. Литвиновский<sup>3</sup>,  
А. В. Степанова<sup>4</sup>, А. В. Журавская<sup>5</sup>, В. В. Малюк<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Доктор технических наук, профессор, декан строительного факультета Белорусского национального технического университета, главный научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории промышленного и гражданского строительства филиала БНТУ «Научно-исследовательский политехнический институт», Минск, Беларусь, e-mail: leonovichsn@tut.by

<sup>2</sup> Инженер Инженерной школы ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»

<sup>3</sup> Главный инженер ООО «ИнжСпецСтройПроект»

<sup>4</sup> Старший преподаватель кафедры Строительных технологий и конструкций Белорусского государственного университета транспорта

<sup>5</sup> Инженер-строитель, инженер кафедры Строительных материалов и технологий строительства Белорусского национального технического университета, Минск, Беларусь, e-mail: zhuravskaya.alin@yandex.by

<sup>6</sup> Генеральный директор ООО «Трансстрой-Трест»

### Реферат

Содержание хлоридов и значение pH порового раствора в зоне стальной арматуры являются определяющими параметрами инициации и скорости коррозии. Поровая жидкость цементного камня при исследовании была выделена из порового пространства высоким давлением. Влияние водо-цементного отношения, возраста и добавления хлорида в свежую смесь на содержание хлоридов в поровом растворе оценено методом ионной хроматографии. При этом определено значение pH порового раствора. Содержание растворенного хлорида уменьшается с увеличением водо-цементного отношения. Количество связанного хлорида со временем увеличивается, но уменьшается со снижением содержания растворенного хлорида в поровом растворе. Отмечено значительное влияние карбонизации на содержание растворенного хлорида в поровой жидкости. При полной карбонизации содержание растворенного хлорида в цементном камне увеличивается в 2–12 раз. Связанный хлорид уменьшается на 27 %–54 %, значение pH снижается с 13,2 до 8,0 из-за карбонизации. Можно сделать вывод, что карбонизация не только снижает значение pH, но и высвобождает связанный хлорид. Это одна из очевидных причин, почему комбинированное действие проникновения хлорида и карбонизации ускоряет коррозию стали и сокращает срок службы железобетонных конструкций.

**Ключевые слова:** хлорид, поровый раствор, карбонизация, значение.

## CHLORIDE CONTENT pH VALUE IN THE PORE SOLUTION OF CONCRETE DURING CARBONIZATION: ANALYSIS OF EXPERIMENTAL STUDIES

S. N. Leonovich, E. E. Shaly, D. A. Litvinovsky, A. V. Stepanova, A. V. Zhuravskaya, V. V. Malyuk

### Abstract

The chloride content and the pH value of the pore solution in the steel reinforcement zone are the determining parameters of the initiation and rate of corrosion. The pore liquid of the cement stone was isolated from the pore space by high pressure during the study. The effect of the water-cement ratio, age, and the addition of chloride to the fresh mixture on the chloride content in the pore solution was evaluated by ion chromatography. At the same time, the pH value of the pore solution is determined. The dissolved chloride content decreases with an increase in the water-cement ratio. The amount of bound chloride increases over time, but decreases with a decrease in the content of dissolved chloride in the pore solution. A significant effect of carbonation on the content of dissolved chloride in the pore liquid was noted. With complete carbonation, the content of dissolved chloride in cement stone increases by 2-12 times. The bound chloride decreases by 27%-54%, the pH value decreases from 13.2 to 8.0 due to carbonation. It can be concluded that carbonation not only reduces the pH value, but also releases bound chloride. This is one of the obvious reasons why the combined effect of chloride penetration and carbonation accelerates the corrosion of steel and shortens the service life of reinforced concrete structures.

**Keywords:** chloride, pore solution, carbonation, value.

### Введение

Сложная поровая структура цементного камня в бетоне состоит из нанопор с максимальным диаметром 2 нм, микропор с максимальным диаметром от 0,1 до 1 мкм и более крупных капиллярных пор диаметром до 1 мм. В обычных климатических условиях поровое пространство частично заполняется водой в зависимости от относительной влажности окружающей среды. Водный раствор в поровом пространстве содержит в основном такие катионы, как Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, такие анионы, как OH<sup>-</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, и Si(OH)<sub>4</sub>. Химический состав порового раствора изменяется в зависимости от типа цемента, отношения вода-цемент и степени гидратации. На более поздней стадии некоторые ионы могут покидать поровое пространство путем выщелачивания, а другие ионы, такие как хлорид, сульфат и аммоний, могут проникать. Кроме того, CO<sub>2</sub> может проникать в поровое пространство либо растворяясь в воде, либо в виде газа из окружающей среды.

Концентрация хлоридов и значение pH порового раствора в зоне стальной арматуры являются главными параметрами для иницирования и скорости коррозии. Процесс проникновения хлорида в поровое пространство бетона очень сложен и до конца не изучен. Если поверхность бетона соприкасается с морской водой или с водой,

содержащей противогололедную соль, водный раствор сначала быстро поглощается ввиду капиллярного подсоса. Когда скорость капиллярного поглощения становится незначительной, хлорид может переноситься вглубь бетона медленно в процессе диффузии. Но этот процесс диффузии трудно прогнозировать, поскольку он противодействует конвективному потоку ионов хлорида к поверхности во время длительного процесса сушки. Кроме того, диффузия хлоридов является реакционноспособным процессом диффузии. Часть ионов будет химически связана на пути к армированию, а другая часть будет закрепиться адсорбцией на внутренней поверхности цементного камня.

При гидратации цемента в присутствии хлорида соли Фриделя (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaCl<sub>2</sub>·10H<sub>2</sub>O) и Кузеля (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.5CaSO<sub>4</sub>·0.5CaCl<sub>2</sub>·10(11)H<sub>2</sub>O) могут быть сформированы в бетоне. Как соль Фриделя, так и соль Кузеля могут быть классифицированы как AFm, что является простым термином семейства гидратированных алюминатных фаз кальция. Балонис и др. (2010) [3] определили твердые растворы и взаимодействия соли Фриделя с другими фазами AFm. Они также предложили равновесную модель связывания хлоридов AFm и разработали факторы минералогии AF/AFm. Кристаллическая структура соли Кузеля была

подробно исследована Месбах (2011) [15–18]. Кроме того, некоторые хлориды могут быть химически связаны другими продуктами гидратации цемента путем замещения.

Тейссинг (1978) [20,21] изучал связывание хлорида в цементном камне в присутствии NaCl и CaCl<sub>2</sub>. Их результаты показали, что существует химическое равновесие между концентрацией хлорида в продуктах гидратации и концентрацией хлорида в поровом растворе. Хасимото и др. (2012) [12–14] обнаружили, что связывание хлоридов в присутствии NaCl было ускорено по сравнению с CaCl<sub>2</sub>.

В данной работе определено содержание хлорида в поровой жидкости цементного камня. Пористый раствор был выделен под высоким давлением. В исследовании варьировалось соотношение вода – цемент (*W/C*) и возраст твердения, некоторые образцы были сделаны с добавлением хлорида в свежую смесь. Наконец, исследовано влияние карбонизации на содержание растворенного хлорида. Растворенные ионы хлорида в поровом растворе определяли методом ионной хроматографии.

## 2 Экспериментальные исследования

### 2.1 Подготовка образцов

Для этих исследований были отобраны одна растворная смесь (М) и две смеси цементной пасты (НСП1 и НСП2) с использованием обычного портландцемента Р.О 42.5 и дистиллированной воды. Для производства образцов раствора использовался стандартный песок. В некоторые образцы было добавлено 0,5 % или 1,0 % хлорида натрия по отношению к массе цемента. Химический состав и характеристики цемента приведены в таблицах 1 и 2. Составы всех смесей раствора и цементной пасты приведены в таблице 3.

Для этих экспериментов были изготовлены два типа цилиндров диаметром 50 мм. Один тип цилиндра имел высоту 50 мм. Эти цилиндры использовали для экспрессии порового раствора после 3 и 7 дней соответственно. Второй тип имел высоту 10 мм. Эти тонкие диски подвергались ускоренной карбонизации до того, как был экспрессирован поровый раствор.

Таблица 1 – Химический состав цемента

Химический состав	Процент (%)	Химический состав	Процент (%)
SiO <sub>2</sub>	22.69	SO <sub>3</sub>	1.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21	K <sub>2</sub> O	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.79	Na <sub>2</sub> O	0.56
CaO	57.03	TiO <sub>2</sub>	0.41
MgO	4.54	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14

Таблица 2 – Дополнительные характеристики цемента

Характеристика	Значение
Свободный CaO (%)	1.26
Общее содержание хлоридов (%)	0.1773
Удельная площадь поверхности (м <sup>2</sup> /кг)	338.92
Потери при прокаливании (%)	2.31

Таблица 3 – Состав образцов

Смесь	Цемент (кг/м <sup>3</sup> )	Песок (кг/м <sup>3</sup> )	Вода (кг/м <sup>3</sup> )	W/C	NaCl
М	789	523	552	0.7	0; 0,5%; 1,0%
НСП1	1243	0	621	0.5	0; 0,5%; 1,0%
НСП2	1096	0	768	0.7	0; 0,5%; 1,0%

Распалубку образцов производили после 24 ч формования, а свежие образцы потом хранились в воде при температуре (20±3) °С в течение двух или шести дней. После трех или семи дней замеры в поровом растворе производились специальным прибором. Часть тонких дисков высушили при 50 °С в течение двух дней, а затем помещали в атмосферные условия с содержанием углекислого газа 20 % при относительной влажности 70 % до тех пор, пока диски не были полностью карбонизированы. Ход карбонизации проверяли распылением раствора фенолфталеина на свежееотколотые поверхности. После завершения карбонизации диски снова насыщали дистиллированной водой в контейнере, размер которого сводил к минимуму риск значительного выщелачивания в процессе

насыщения. После насыщения пять дисков укладывались один на другой, образуя цилиндр высотой 50 мм. Затем из того композитного цилиндра был извлечён поровый раствор.

### 2.2 Получение порового раствора

Барнибэк и Даймонд (1981) [4–8] разработали метод выдавливания порового раствора из бетона. Показано, что химический состав жидкости, полученной этим способом, близок по составу реальной поровой жидкости в цементном камне или бетоне. Однако этот метод имеет свои ограничения. Образцы должны быть специально подготовлены, водо-цементное отношение не может быть ниже определенного значения, а гидратация образцов не может быть слишком продвинутой. Конечно, остаётся еще небольшое количество жидкости, которую можно выдавить из цементных материалов. Поэтому также применялись альтернативные методы, такие как выщелачивание.

Несмотря на ограничения, прямая вытяжка по-прежнему является приемлемым способом получения порового раствора из цементирующих материалов по сравнению с другими методами. Хак и Кайяли [9,11] показали, что концентрация хлоридов в цементном растворе из молотого порошка бетона была примерно в два раза выше, чем у выжатого раствора в 24 испытаниях бетона. Кроме того, это превышение снижалось с увеличением прочности бетона и ростом концентрации хлоридов в бетоне. В испытаниях на образцах цементной пасты Арья и Ньюман (1990) [2] пришли к выводу, что тест на водорастворимый хлорид почти всегда завышает содержание свободных хлоридов в смесях, содержащих внутренний и внешний хлорид.

В ходе исследования после затвердевания длинных цилиндров или завершения карбонизации коротких цилиндров образцы были помещены в устройство отжатия порового раствора, которое было разработано на основе концепций Барнибэк и Даймонд (1981) [4] (рисунок 1). По достижению уровня нагрузки от 1600 до 1800 кН скорость загрузки поддерживалась постоянной в течение 3–5 минут. Под приложенной нагрузкой поровый раствор вытекал через слив и собирался в небольшой стеклянный стакан. Из каждого образца это устройство позволяет получить от 4 до 6 мл порового раствора для последующего анализа.

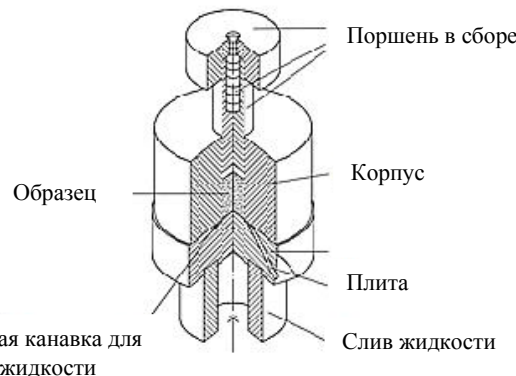


Рисунок 1 – Устройство для отжатия порового раствора

### 2.3 Анализ порового раствора

Отжатый поровый раствор пропускать через фильтрующую (0,45 μm) мембрану. Затем содержание растворенного хлорида в отжатом поровом растворе определяли методом ионной хроматографии.

Значение pH порового раствора измеряли с помощью калиброванного цифрового pH-метра.

## 3 Результаты и обсуждение

### 3.1 Содержание хлоридов в поровом растворе

Содержание растворенного хлорида в поровой жидкости раствора (М) и цементного камня с двумя различными водо-цементными соотношениями *W/C* = 0,5 (НСП1) и *W/C* = 0,7 (НСП2) показано в таблице 4. В свежую смесь были добавлены фиксированные количества NaCl (0; 0,5 % и 1,0 %). Это зафиксировано в таблице 4 значениями 0, 0,5 и 1,0 после соответствующего обозначения смеси. Содержание растворенного хлорида в поровой жидкости низкого *W/C* (0,5) выше, чем в поровом растворе более высокого *W/C* (0,7). Очевидной причиной этого эффекта является значительная разница в содержании воды в поровой системе и, следовательно, более высокое разбавление хлорида в НСП2.

Таблица 4 – Растворенный хлорид в поровом растворе

Тип смеси	Растворенный хлорид (мг/л)		
	3 д	7 д	7 д-С
M-0	130	106	1353
M-0,5	2459	1023	7332
M-1.0	6871	4262	12 746
HCP1-0	485	444	1767
HCP1-0.5	4866	2294	9063
HCP1-1.0	9488	8894	24 384
HCP2-0	292	233	983
HCP2-0.5	3140	1175	6436
HCP2-1.0	8372	3728	14 901

В первом столбце 0, 0,5 и 1,0 представляют 0, 0,5 % и 1,0 % NaCl, добавленных в свежую смесь.

Из таблицы 4 следует, что концентрация растворенного хлорида уменьшается при продолжающейся гидратации. Это объясняется тем, что все больше и больше хлорида связывается по мере гидратации. Часть его будет в солях Фриделя и Кузеля, в то время как вторая часть заменит другие ионы в обычных продуктах гидратации. Третья часть будет адсорбирована на поверхности продуктов гидратации и в нанопорах. Хлорид в нанопорах значительно увеличивает усадку за счет увеличения давления (Сковаццо и Тодд, 2001; Виттман и другие, 2009) [19,22].

Добавление хлорида непосредственно в цементирующий материал повысит содержание свободного хлорида в поровом растворе. Однако увеличение растворенного хлорида в поровом растворе выходит за рамки прямой пропорции к добавлению хлорида. Это связано со способностью связывания хлорида продуктами гидратации. Кроме того, содержание свободных хлоридов в поровой жидкости раствора ниже, чем в цементном растворе.

Карбонизация приводит к значительному увеличению концентрации хлоридов в поровом растворе (таблица 4). Для всех девяти смесей содержание растворенного хлорида в поровом растворе при ускоренной карбонизации в 2–12 раз превышает содержание в естественной атмосфере. Снижение общей пористости цементного камня и содержания водного раствора в порах при насыщении является одной из причин увеличения содержания растворенного хлорида в поровом растворе после карбонизации. Тем не менее в карбонизированном состоянии некоторые соединения становятся нестабильными, а затем связанный хлорид высвобождается обратно в поровый раствор. По сообщению Нагао и Уэда (2003) [16–18], отношение растворимого хлорида к общему хлориду вблизи открытой поверхности больше, чем в случае некарбонизированных образцов.

Растворимый хлорид занимает около 90 % общего хлорида в ближайшей зоне к открытой поверхности. Гоньи и Герреро (2003) [10] изучали стабильность соли Фриделя при карбонизации в цементных пастах из алюмината кальция, содержащих 3 % хлорида. По их мнению, карбонизация соли Фриделя не приводит к значительному увеличению растворимого хлорида. В результате исследования обнаружено, что растворенный хлорид действительно усиливается карбонизацией.

Содержание общего хлорида может быть рассчитано как сумма исходного хлорида в цементе (таблица 2) и добавленного хлорида. Кроме того, содержание воды в насыщенном образце может быть определено путем сушки. Затем можно получить количество растворенного хлорида в насыщенном образце. Содержание связанного хлорида рассчитывается из разницы общего и растворенного хлорида. Содержание общего, растворенного и связанного хлоридов приведено в таблице 5 и на рисунке 2–4.

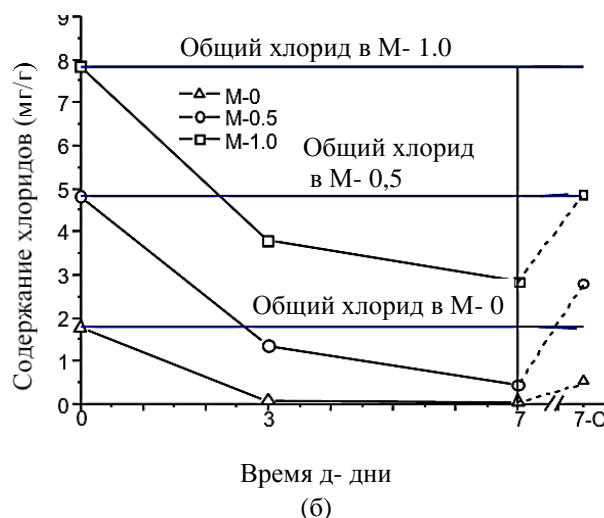
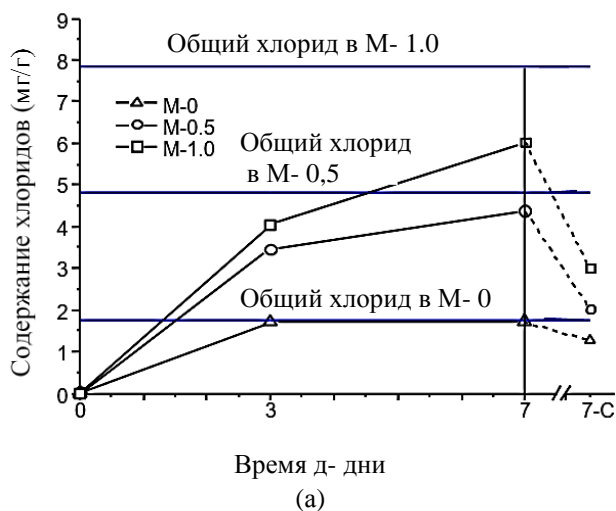
Распределение хлорида в бетоне зависит от общего содержания хлоридов. Количество связанного хлорида уменьшается с уменьшением содержания растворенного хлорида в поровом растворе. По сравнению с образцом без добавления NaCl отношение связанного хлорида к общему хлориду в поровом растворе образцов с добавлением хлорида 0,5 % и 1,0 % снижается соответственно на 25 % и 46 % в возрасте 3 сут. В возрасте 7 сут. отношение связанного хлорида к общему хлориду в поровом растворе образцов с добавлением хлорида 0,5 % и 1,0 % снижается на 7 % и 21 % соответственно.

На рисунке 2–4 показано значительное влияние карбонизации на содержание хлоридов в поровом растворе. Связанный хлорид значительно уменьшается (на 27 %–54 %) из-за карбонизации. Отмечено, что отношение связанного хлорида к общему хлориду увеличивается со временем твердения.

Таблица 5

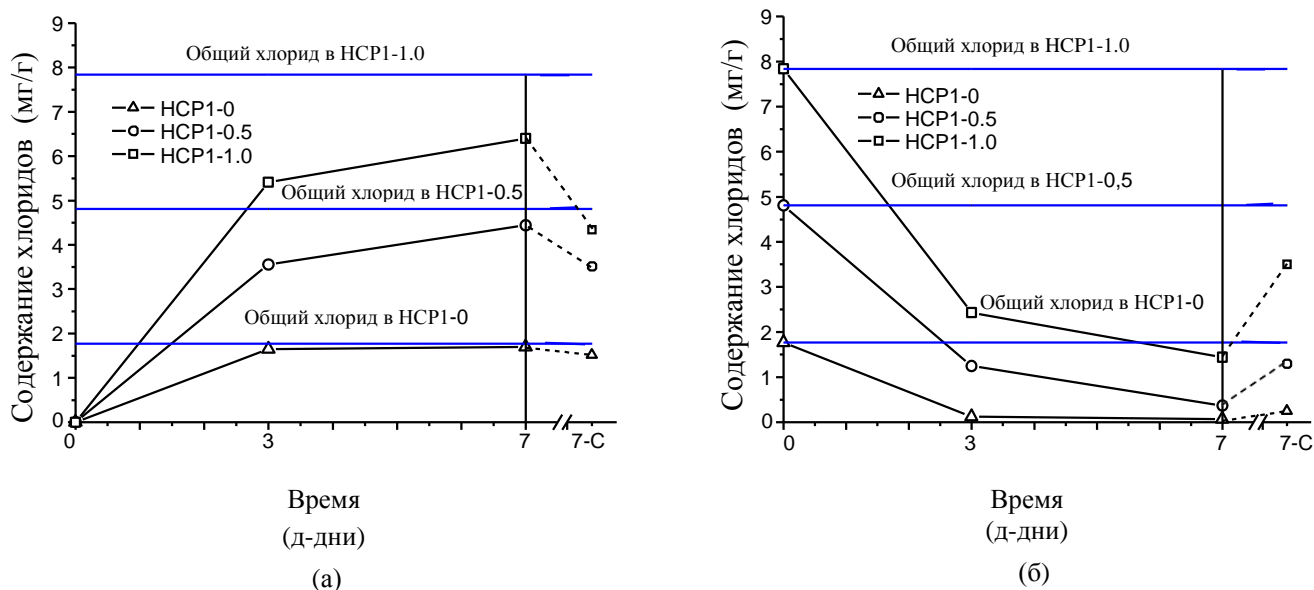
Тип смеси	Общий хлорид (мг/г)	Растворенный хлорид (мг/г)			Связанный хлорид (мг/г)		
		3д	7 д	7 д-с	3 д	7 д	7 д-с
M-0	1,77	0,07	0,05	0,51	1,70	1,72	1,26
M-0,5	4,81	1,36	0,44	2,79	3,45	4,37	2,02
M-1	7,84	3,79	1,83	4,84	4,05	6,01	3,00
HCP1-0	1,77	0,12	0,07	0,25	1,65	1,70	1,52
HCP1-0,5	4,81	1,25	0,37	1,30	3,56	4,44	3,51
HCP1-1	7,84	2,43	1,44	3,50	5,41	6,40	4,34
HCP2-0	1,77	0,10	0,08	0,29	1,67	1,69	1,48
HCP2-0,5	4,81	1,09	0,40	1,92	3,72	4,41	2,89
HCP2-1	7,84	2,91	1,25	4,44	4,93	6,59	3,40

7 д-С: 7 дней, карбонизированный

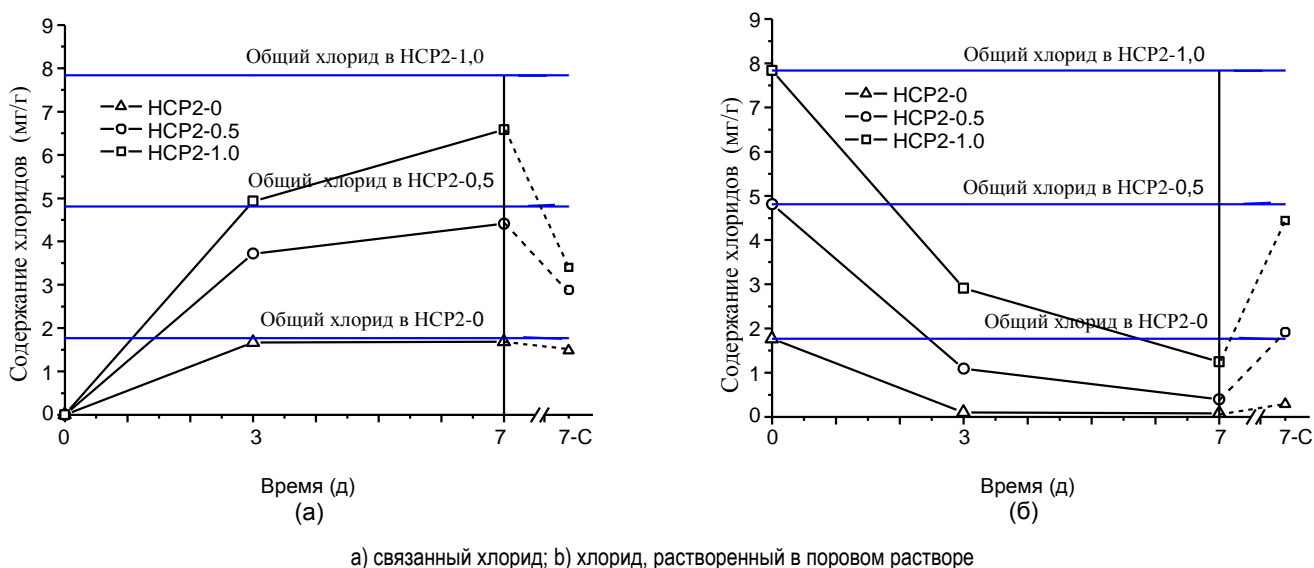


а) связанный хлорид; б) хлорид, растворенный в поровом растворе

Рисунок 2 – Распределение хлоридов в растворе (M) в зависимости от общего содержания хлоридов в разном возрасте и после карбонизации, мг/г цемента



(а) связанный хлорид; б) хлорид, растворенный в поровом растворе  
**Рисунок 3** – Распределение хлоридов в цементном камне с  $W/C = 0,5$  (HCP1) в зависимости от общего содержания хлоридов в разных возрастах и после карбонизации, мг/г цемента



а) связанный хлорид; б) хлорид, растворенный в поровом растворе  
**Рисунок 4** – Распределение хлоридов в цементном камне разного возраста с  $W/C=0,7$  (HCP2) в зависимости от общего содержания хлоридов после карбонизации, мг/г цемента

### 3.2 Значение pH порового раствора

Значение pH бетона в раннем возрасте высокое, и поэтому сталь защищена от коррозии в таком бетоне. После карбонизации значение pH уменьшается. Измеренные значения pH порового раствора показаны в таблице 6. Независимо от возраста значение pH цементного камня выше 13. После карбонизации были зафиксированы значения около 8.

**Таблица 6** – Значения pH порового раствора до и после карбонизации

Тип смеси	pH			
	3 д	7 д	14 д	7 д-С
HCP1-0	13.35	13.39	–	8.10
HCP1-0.5	13.37	13.47	–	7.92
HCP1-1.0	13.42	13.47	–	7.67
HCP2-0	–	13.29	13.23	8.00
HCP2-0.5	–	13.40	13.36	7.70
HCP2-1.0	–	13.19	13.39	7.68

Поскольку значение pH порового раствора снижается до уровня ниже 9, некоторые продукты гидратации становятся нестабильными. Основная форма связывания хлоридов обычно является химической реакцией с фазой алюмината, железа и этtringита с образованием солей Фриделя или Кузеля и физико-химическая реакция между ионами хлорида и C-S-H. Для адсорбции хлоридов AFm (соль Фриделя или соль Кузеля) уменьшение значения pH может снизить степень сопротивления, обеспечиваемой гидроксильными ионами, что приводит к увеличению растворимости AFm. Для адсорбции хлоридов C-S-H снижение общей пористости может обеспечить меньшее количество участков для реакции ионного обмена и физического связывания. Эти механизмы являются основными причинами, по которым хлорид высвобождается в поровый раствор после карбонизации. Повышенная концентрация хлоридов после карбонизации увеличивает разницу между концентрациями во внешнем слое и более глубоких областях. Из-за этой разницы концентраций хлоридов диффузия хлорида в сторону стальной арматуры значительно ускоряется. Юн и др. (2012) [23] изучена связь адсорбции и десорбции хлорид-ионов в поровом растворе со значением pH. Было обнаружено большое количество адсорбированных ионов

хлорида при высоком значении pH. Энстис и др. (2005) [1] обнаружил, что только небольшая часть ионов натрия и калия, присутствующих в образцах, была сохранена в поровом растворе после карбонизации. Им также можно объяснить низкую щелочность порового раствора после карбонизации.

Концентрация хлорида в водном поровом растворе сильно зависит от степени карбонизации. Очевидно, что проникновение хлорида в бетон не может быть описано просто процессом диффузии. Если фронт карбонизации достигает стальной арматуры, повышенная концентрация хлорида после карбонизации может привести к иницированию коррозии стали, даже если уровень проникновения хлорида извне еще не достиг критического значения для некарбонизованного состояния. Это типичный пример комбинированных действий, которые усугубляют ситуацию по долговечности и сроку службы железобетонных конструкций [24–31].

#### Заключение

На основании результатов экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Анализ отжатого порового раствора дает новое важное представление о распределении хлоридов в бетоне.
2. Распределение хлорида в бетоне зависит от общего содержания хлоридов. Как содержание связанного хлорида, так и концентрация растворенного хлорида увеличиваются с увеличением общего содержания хлорида в условиях химического равновесия.
3. Карбонизация не только снижает значение pH, но в то же время высвобождает связанный хлорид. Значительное количество связанного хлорида высвобождается в поровый раствор в результате карбонизации. Полная карбонизация цементного раствора и бетона с различным отношением воды и цемента ( $0,5 < W/C < 0,7$ ) и с различным количеством хлорида, добавленного в свежую смесь ( $0 < \text{хлорид} < 1\%$ ), увеличивается в 2–12 раз. Параллельно связанный хлорид значительно уменьшается (на 27–54 %) из-за карбонизации.
4. При данных обстоятельствах это комбинированное действие проникновения хлоридов и карбонизации может значительно сократить срок службы железобетонных конструкций за счет иницирования коррозии стали.

#### Список цитированных источников

1. Anstice, D. J. The pore solution phase of carbonated cement pastes / D. J. Anstice, C. L. Page, M. M. Page // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Volume 35, Issue 2. – P. 377–383.
2. Arya, C. An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete / C. Arya, J. B. Newman // *Materials and Structures*. – 1990. – Volume 23. – P. 319–330.
3. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems / M. Balonis [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Volume 40, Issue 7. – P. 1009–1022.
4. Barneyback, R. S. Expression and analysis of pore fluids from hardened cement paste and mortars / R. S. Barneyback, S. Diamond // *Cement and Concrete Research*. – 1981. – Volume 11, Issue 2. – P. 279–285.
5. Bermudez, M. A. Models for chloride diffusion coefficients of concrete in tidal zone / M. A. Bermudez, P. Alaejos // *ACI Materials Journal*. – 2010. – No. 107 (1). – P. 3–11.
6. Conciatori, D. Capillary suction and diffusion model for chloride ingress into concrete / D. Conciatori, H. Sadouki, E. Brühwiler // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Volume 38, Issue 12. – P. 1401–1408.
7. Conciatori, D. Comprehensive modeling of chloride ion and water ingress into concrete considering thermal and carbonation state for real climate / D. Conciatori, F. Laferrrière, E. Brühwiler // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Volume 40, Issue 1. – P. 109–118.
8. Duchesne, J. Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement paste and mortars / J. Duchesne, M. A. Berube // *Cement and Concrete Research*. – 1994. – Volume 24, Issue 3. – P. 456–462.
9. Geiker, M. Prediction of chloride ingress and binding in cement paste / M. Geiker, E. P. Nielsen, D. Herfort // *Materials and Structures*. – 2007. – No. 40 (4). – P. 405–417.
10. Goñi, S. Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste / S. Goñi, A. Guerrero // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Volume 33, Issue 1. – P. 21–26.

11. Haque, M. N. Free and water soluble chloride in concrete / M. N. Haque, O. A. Kayyali // *Cement and Concrete Research*. – 1995. – Volume 25, Issue 3. – P. 531–542.
12. Chloride ion binding behavior of deicing chlorides under freeze-thaw environment / K. Hashimoto [et al.] // *RILEM Proceedings PRO 83 : 2nd International conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites*. – Paris : RILEM Publications SARL, 2012. – P. 622–629.
13. Lloyd, R. R. Pore solution composition and alkali diffusion in inorganic polymer cement / R. R. Lloyd, J. L. Provis, J. S. J. Deventer // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Volume 40, Issue 9. – P. 1386–1392.
14. Matschei, T. The AFm phase in Portland cement / T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Volume 37, Issue 2. – P. 118–130.
15. Crystal structure of Kuzel's salt  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  determined by synchrotron powder diffraction / A. Mesbah [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Volume 41, Issue 5. – P. 504–509.
16. Nagao, K. Application of desalination to concrete admixing fly ash or blast-furnace slag / K. Nagao, T. Ueda // *International Journal of Modern Physics B*. – 2003. – No. 17 (8–9). – P. 1452–1457.
17. Pack, S. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment / S. Pack, M. Jung, H. Song // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Volume 40, Issue 2. – P. 302–312.
18. Page, C. L. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes / C. L. Page, O. Vennesland // *Materials and Structures*. – 1991. – Volume 16, Issue 1. – P. 19–25.
19. Scovazzo, P. Modeling disjoining pressures in submicrometer liquid-filled cylindrical geometries / P. Scovazzo, P. Todd // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – No. 238 (2). – P. 230–237.
20. Tang, L. Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete / L. Tang // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Volume 38, Issue (8–9). – P. 1092–1097.
21. Theissing, E. M. The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes / E. M. Theissing, P. Hest-Wardenier, G. Wind // *Cement and Concrete Research*. – 1978. – Volume 8, Issue 6. – P. 683–692.
22. Wittmann, F. H. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures / F. H. Wittmann, F. Beltzung, T. Zhao // *International Journal of Structural Engineering*. – 2009. – No. 1 (1). – P. 13–28.
23. Yoon, I. Chloride ions adsorption and desorption in pore solution with various PH values / I. Yoon, T. Saeki, S. Park // *RILEM Proceedings PRO 83 : 2nd International conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites*. – Paris : RILEM Publications SARL, 2012. – P. 648–655.
24. Леонович, С. Н. Алгоритм расчета долговечности железобетонных конструкций при хлоридной агрессии / С. Н. Леонович // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке кадров Республики Беларусь : сборник трудов VII Межд. науч.-метод. семинара / Министерство образования Республики Беларусь, Министерство архитектуры Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Республиканский образовательный центр, Международный образовательный центр СФ БГПА, Белорусская инженерная академия ; под ред. Н. П. Блещика, А. А. Борисевича, Т. М. Пецольда. – Брест : БрГТУ, 2001. – С. 442–444.
25. Леонович, С. Н. Вероятностная оценка коррозии арматуры в существующих железобетонных конструкциях при хлоридной агрессии / С. Н. Леонович // Перспективы развития новых технологий в строительстве и подготовке кадров Республики Беларусь : сборник трудов VII Межд. науч.-метод. семинара / Министерство образования Республики Беларусь, Министерство архитектуры Республики Беларусь, Брестский государственный технический университет, Республиканский образовательный центр, Международный образовательный центр СФ БГПА, Белорусская инженерная академия ; под ред. Н. П. Блещика, А. А. Борисевича, Т. М. Пецольда. – Брест : БрГТУ, 2001. – С. 445–450.
26. Леонович, С. Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С. Н. Леонович, А. В. Прасол // *Строительные материалы*. – 2013. – № 5. – С. 94–95.

27. Совместное действие карбонизации и хлоридной агрессии на конструкционный бетон: вероятностная модель / Е. Е. Шалый [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2018. – Т. 68, № 3. – С. 123–131.
28. Шалый, Е. Е. Железобетон при воздействии карбонизации и хлоридной агрессии: вероятностная модель расчёта-прогноза срока службы / Е. Е. Шалый, Л. В. Ким, С. Н. Леонович // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2018. – № 6. – С. 5–14.
29. Леонович, С. Н. Дegradaция железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии / С. Н. Леонович, Е. Е. Шалый, Л. В. Ким // Строительные материалы. – 2019. – № 5. – С. 67–72.
30. Leonovich, S. N. Reinforced Concrete under the Action of Carbonization and Chloride Aggression: a Probabilistic Model for Service Life Prediction / S. N. Leonovich, E. E. Shalyi, L. V. Kim // Science and Technique. – 2019. – V. 18, No 4. – P. 284–291.
31. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций при комбинированном воздействии карбонизации и хлоридной агрессии и их восстановление / С. Н. Леонович [и др.]; под общ. ред. С. Н. Леоновича. – Минск : БНТУ, 2021. – 353 с.
16. Nagao, K. Application of desalination to concrete admixing fly ash or blast-furnace slag / K. Nagao, T. Ueda // International Journal of Modern Physics B. – 2003. – No. 17 (8–9). – P. 1452–1457.
17. Pack, S. Prediction of time dependent chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment / S. Pack, M. Jung, H. Song // Cement and Concrete Research. – 2010. – Volume 40, Issue 2. – P. 302–312.
18. Page, C. L. Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes / C. L. Page, O. Vennesland // Materials and Structures. – 1991. – Volume 16, Issue 1. – P. 19–25.
19. Scovazzo, P. Modeling disjoining pressures in submicrometer liquid-filled cylindrical geometries / P. Scovazzo, P. Todd // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – No. 238 (2). – P. 230–237.
20. Tang, L. Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete / L. Tang // Cement and Concrete Research. – 2008. – Volume 38, Issue (8-9). – P. 1092–1097.
21. Theissing, E. M. The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes / E. M. Theissing, P. Hest-Wardenier, G. Wind // Cement and Concrete Research. – 1978. – Volume 8, Issue 6. – P. 683–692.
22. Wittmann, F. H. Shrinkage mechanisms, crack formation and service life of reinforced concrete structures / F. H. Wittmann, F. Beltzung, T. Zhao // International Journal of Structural Engineering. – 2009. – No. 1 (1). – P. 13–28.
23. Yoon, I. Chloride ions adsorption and desorption in pore solution with various PH values / I. Yoon, T. Saeki, S. Park // RILEM Proceedings PRO 83 : 2nd International conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites. – Paris : RILEM Publications SARL, 2012. – P. 648–655.
24. Leonovich, S. N. Algoritm rascheta dolgovechnosti zhelezobetonnykh konstrukcij pri hloridnoj agressii / S. N. Leonovich // Perspektivy razvitiya novykh tekhnologij v stroitel'stve i podgotovke kadrov Respubliki Belarus' : sbornik trudov VII Mezhd. nauch.-metod. seminarov / Ministerstvo obrazovaniya Respubliki Belarus', Ministerstvo arhitektury Respubliki Belarus', Brestskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, Respublikanskij obrazovatel'nyj centr, Mezhdunarodnyj obrazovatel'nyj centr SF BGPA, Belorusskaya inzhenernaya akademiya ; pod red. N. P. Bleshchika, A. A. Borisevicha, T. M. Pecol'da. – Brest : BrGTU, 2001. – S. 442–444.
25. Leonovich, S. N. Veroyatnostnaya ocenka korrozii armatury v sushchestvuyushchih zhelezobetonnykh konstrukciyah pri hloridnoj agressii / S. N. Leonovich // Perspektivy razvitiya novykh tekhnologij v stroitel'stve i podgotovke kadrov Respubliki Belarus' : sbornik trudov VII Mezhd. nauch.-metod. seminarov / Ministerstvo obrazovaniya Respubliki Belarus', Ministerstvo arhitektury Respubliki Belarus', Brestskij gosudarstvennyj tekhnicheskij universitet, Respublikanskij obrazovatel'nyj centr, Mezhdunarodnyj obrazovatel'nyj centr SF BGPA, Belorusskaya inzhenernaya akademiya ; pod red. N. P. Bleshchika, A. A. Borisevicha, T. M. Pecol'da. – Brest : BrGTU, 2001. – S. 445–450.
26. Leonovich, S. N. Zhelezobeton v usloviyah hloridnoj korrozii: deformirovanie i razrushenie / S. N. Leonovich, A. V. Prasol // Stroitel'nye materialy. – 2013. – № 5. – S. 94–95.
27. Sovmestnoe dejstvie karbonizacii i hloridnoj agressii na konstrukcionnyj beton: veroyatnostnaya model' / E. E. Shalyi [i dr.] // Vestnik grazhdanskikh inzhenerov. – 2018. – Т. 68, № 3. – С. 123–131.
28. Shalyi, E. E. Zhelezobeton pri vozdeystvii karbonizacii i hloridnoj agressii: veroyatnostnaya model' raschyota-prognoza sroka sluzhby / E. E. Shalyi, L. V. Kim, S. N. Leonovich // Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. V. G. Shuhova. – 2018. – № 6. – S. 5–14.
29. Leonovich, S. N. Degradaция zhelezobetonnykh konstrukcij morskikh sooruzhenij ot sovmestnogo vozdeystviya karbonizacii i hloridnoj agressii / S. N. Leonovich, E. E. Shalyi, L. V. Kim // Stroitel'nye materialy. – 2019. – № 5. – S. 67–72.
30. Leonovich, S. N. Reinforced Concrete under the Action of Carbonization and Chloride Aggression: a Probabilistic Model for Service Life Prediction / S. N. Leonovich, E. E. Shalyi, L. V. Kim // Science and Technique. – 2019. – V. 18, No 4. – P. 284–291.
31. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций при комбинированном воздействии карбонизации и хлоридной агрессии и их восстановление / С. Н. Леонович [и др.]; под общ. ред. С. Н. Леоновича. – Минск : БНТУ, 2021. – 353 с.

**References**

*Материал поступил в редакцию 04.07.2022*