

ЛУЖНЕ АЛЮМОСИЛКАТНЕ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ БЕТОНУ ВІД ТРАНСПОРТУ Cl^- -ІОНІВ ПРИ ПЕРІОДИЧНИХ ЦИКЛАХ ЗВОЛОЖУВАННЯ І ВИСУШУВАННЯ

¹Кривенко П.В., д.т.н., професор,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

¹Руденко І.І., д.т.н., с.н.с.,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

¹Константиновський О.П., к.т.н., доцент,
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

¹Кириченко В.М., студент,
kirichenkovladislav051@gmail.com, ORCID: 0009-0000-4487-0233

¹Науково-дослідний інститут в'язучих матеріалів ім. В.Д. Глуховського,
Київський національний університет будівництва і архітектури
пр. Повітрофлотський, 31, м. Київ, 03037, Україна

Анотація. Забезпечення довговічності конструкцій є актуальною світовою тенденцією будівельної галузі. Відомо, що найбільший ризик корозії сталеві арматури в залізобетонних конструкціях викликає періодичний вплив хлор-вміщуючого водного середовища і карбонізація під дією вуглекислоти повітря. Розвиток процесу карбонізації призводить до вивільнення зв'язаних Cl^- -іонів, які були зв'язані продуктами гідратації. Підвищений транспорт Cl^- -іонів обумовлює корозію сталеві арматури. Таким чином, актуальним для досліджень є засіб запобігання транспорту агресивних іонів у бетон, який функціонує в умовах впливу агресивного середовища з комбінацією класів XD3 та XC4. Покриття на основі лужних алюмосилкатних зв'язуючих запропоновані для захисту залізобетону від проникнення агресивних іонів, що обумовлено здатністю їх зв'язування цеолітоподібними фазами.

Метою роботи було визначення ефективності покриття на основі лужного алюмосилкатного в'язучого складу $(0,2K_2O+0,8Na_2O) \cdot 4,5SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ як захисту залізобетону від транспорту Cl^- , CO_3^{2-} -іонів при періодичних циклах зволоження і висушування. За авторською методикою здійснено оцінку захисних властивостей запропонованого покриття в реальних умовах експлуатації при періодичних циклах зволоження і висушування в хлор-вміщуючому водному середовищі.

Повний захист бетону після 90 циклів зволоження в 5 % розчині NaCl і висушування за відсутності слідів транспорту Cl^- -іонів забезпечується при нанесенні покриття товщиною 3 мм. Високі захисні властивості покриття підтверджено збереженням його адгезивних властивостей, а також високою корозійною стійкістю захищеного бетону при дії агресивного середовища з комбінацією класів XD3 та XC4. Високі захисні властивості покриття обумовлені зв'язуванням іонів Cl^- і CO_3^{2-} водостійкими цеолітоподібними матрицями.

Ключові слова: лужне алюмосилкатне зв'язуюче, захисне покриття, сталеві арматура, транспорт іонів.

Вступ. Підвищення довговічності будівельних конструкцій, особливо в умовах дії агресивних середовищ, є актуальною світовою тенденцією розвитку сучасного матеріалознавства [1-3]. Особливої уваги з огляду на підвищення довговічності потребують залізобетонні конструкції, які функціонують в умовах періодичного впливу хлор-вміщуючого водного середовища (морська вода, рідкі промислові відходи, технічні води) і карбонізації під дією вуглекислоти повітря [4]. До прикладів залізобетонних конструкцій, що зазнають дії вказаного агресивного середовища відносяться споруди, що експлуатуються в морській воді (причали, пірси, берегоукріплюючі споруди, греблі), споруди для хімічної промисловості, споруди сільськогосподарських підприємств тощо. Агресивний вплив вказаного середовища на

залізобетонні конструкції класифікується комбінацією класів XD3 (періодичний вплив хлор-вміщуючого водного середовища) і XC4 (вплив вуглекислого газу при періодичному контакті з водою) згідно з [5].

Відомо, що карбонізація, яка супроводжується зниженням показника рН порової рідини бетону до значень близьких до 9 [6], а також дифузія (транспорт) Cl^- іонів в структуру, є процесами, які призводять до корозії сталевих арматур [7]. Сумісний вплив хлор-вміщуючого водного середовища і карбонізації на залізобетон спричинює складні фізико-хімічні процеси, які по різному впливають на транспортні властивості бетону в часі і, відповідно, пасивний стан арматури [8]. Так, ущільнення поверхневого шару бетону на початку карбонізації через утворення CaCO_3 , як продукту взаємодії портландиту Ca(OH)_2 з CO_2 повітря, обумовлює гальмування транспорту Cl^- іонів в структуру [9]. Однак, подальший розвиток процесу карбонізації призводить до вивільнення в поровий розчин Cl^- іонів, які були вже зв'язані гелевими фазами (хемосорбція) і фазами сімейства двошарових гідроксидів (наприклад, солі Фріделя) [10, 11]. Підвищений транспорт Cl^- іонів в структуру бетону, який функціонує при впливі вказаного агресивного середовища, обумовлює запровадження ефективних заходів попередження корозії сталевих арматур, серед яких обов'язковим є поверхневий захист [12].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Використання поверхневого захисту бетону є економічно ефективним і відносно простим рішенням щодо захисту вже збудованих споруд від проникнення агресивних для сталевих арматур іонів. В залежності від хімічної природи, захисні покриття поділяються на органічні і неорганічні [13]. До недоліків органічних покриттів, які наносяться тонким шаром (100...400 мкм), є зменшення терміну експлуатації під впливом ультрафіолетового випромінювання [14].

Серед неорганічних покриттів розповсюдження отримали неорганічні захисні покриття на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих (далі, лужні алюмосилікатні покриття) для захисту бетону [15]. Такі покриття можуть розглядатись як альтернатива органічним через їх високі сульфато-, хлоридостійкістю, стійкістю в органічних і неорганічних кислотах тощо [16]. Відомо, що лужні алюмосилікатні покриття характеризуються низькою водонепроникністю [17], високими показниками морозостійкості [18], а також адгезії до різних основ, в тому числі до бетону [19].

Підвищена довговічність і високі захисні властивості лужних алюмосилікатних покриттів до дії агресивних середовищ обумовлені формуванням в складі продуктів реакції новоутворень, які є аналогами природних мінералів типу цеолітів та фельдшпатоїдів [20]. Обмеження транспорту агресивних іонів в структуру бетону внаслідок зв'язування цеолітоподібними матрицями лужного алюмосилікатного зв'язуючого, які формуються, дозволяє прогнозувати ефективність використання покриттів на його основі для забезпечення пасивного стану сталевих арматур.

Основним обмежуючим фактором щодо використання захисних лужних алюмосилікатних покриттів є необхідність тверднення при підвищених температурах ($>40^\circ\text{C}$) для формування водостійкого штучного каменю, фазовий склад якого представлений цеолітоподібними новоутвореннями [21]. Показано можливість синтезу водостійких цеолітоподібних фаз (жисмондін ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), томпсоніт ($\text{NaSi}_5\text{Al}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), натрієвий ($\text{Na}_6\text{Si}_{27}\text{Al}_{36}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) і калієвий гейландит ($\text{K}_6\text{Si}_{27}\text{Al}_{36}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)) в складі продуктів реакції лужного алюмосилікатного зв'язуючого за нормальних температур ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$) шляхом оптимізації співвідношення оксидів системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [22] і використання кальцій-вміщуючого модифікатора [23]. Формування вказаних новоутворень створює передумови для отримання корозійностійкого штучного каменю [24]. Покриття, розроблене на основі отриманого зв'язуючого, характеризується високими захисними властивостями до дії сульфатних середовищ. Зменшення негативного впливу вказаного середовища на бетон пояснено включенням агресивних SO_4^{2-} іонів шляхом хемосорбції і хімічного зв'язування цеолітоподібними фазами, які синтезуються, наприклад, нозеан $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, бьякеллаїт $(\text{Na,Ca,K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5} \cdot \text{H}_2\text{O}$, канкрініт $(\text{Na,Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тощо, що супроводжується підвищенням ступеня їх

кристалічності [25]. Висока щільність мікроструктури, обумовлена підвищеним вмістом кристалічних цеолітоподібних гідроалюмосилікатів і субмікроструктурних гідросилікатів кальцію, також є фактором високого опору дифузії агресивних іонів [26].

Наведені дані дозволяють прогнозувати підвищений захист залізобетонних конструкцій від транспорту агресивних іонів в умовах впливу агресивного середовища з комбінацією класів XD3 і XC4 при використанні лужного алюмосилікатного покриття. Реалізація вказаного розвитку структуроутворення передбачає можливість включення до складу сформованих цеолітоподібних мінералів при хемосорбції і хімічному зв'язуванні також Cl^- -іонів з формуванням хлор-вміщуючих фаз, подібних за структурою до Cl -шабазиту ($\text{Al}_2\text{CaCl}_2\text{O}_8\text{Si}_2$), Cl -содаліту ($\text{Al}_6\text{Cl}_2\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{Si}_6$) тощо [27]. Відома здатність цеолітів також до адсорбції CO_3^{2-} -іонів [28]. Це може обумовити обмеження карбонізації бетону навіть в умовах поєднання класів агресивного впливу оточуючого середовища. При цьому, об'єктивна оцінка ефективності такого рішення потребує застосування методики, що враховує комплексний вплив вказаних факторів, якому піддається залізобетонна конструкція в реальних умовах експлуатації.

Мета та завдання. Метою роботи є визначення ефективності лужного алюмосилікатного покриття для захисту залізобетонних конструкцій від транспорту іонів Cl^- та CO_3^{2-} при періодичних циклах зволоження в хлор-вміщуючому водному середовищі і висушування при дії вуглекислоти повітря.

Для досягнення мети вирішувалась задача визначення глибини проникнення іонів Cl^- в структуру бетону, захищеного захисним покриттям, залежно від показників якості покриття (міцність зчеплення з основою, коефіцієнт корозійної стійкості), при періодичних циклах зволоження і висушування при природній концентрації CO_3^{2-} -іонів повітря.

Матеріали та методики дослідження. Лужне алюмосилікатне зв'язуюче загальною формулою $(0.8\text{Na}_2\text{O}+0.2\text{K}_2\text{O})\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.5\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ використано як основу захисних покриттів.

Як основні компоненти лужного алюмосилікатного зв'язуючого використано:

– метакаолін ARGICAL-M 1200S (Франція) (вміст оксидів, %: CaO – 0.60, SiO_2 – 55.00, Al_2O_3 – 39.00, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ – 1.80, $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 1.00; в.п.п. – 1.00 %), пуцолановий індекс – 1247 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{г}$ (Chapelle test), густина – 2400 кг/м³; питома поверхня $S_{\text{пит}}$ – 2000 м²/кг (за Блейном);

– натрієве рідке скло, модуль $M_c = 2,8$, густина = 1430 кг/м³.

Для коригування складу лужного алюмосилікатного зв'язуючого за основними оксидами використано:

– трепел (Коноплянське родовище, Україна) (вміст оксидів, %: CaO – 0.86, SiO_2 – 85.12, TiO_2 – 2.10, Al_2O_3 – 6.40, $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ – 3.25, MgO – 0.98, $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 0.69, SO_3 – 0.40; в.п.п. – 0.20 %), питома поверхня $S_{\text{пит}} = 800$ м²/кг (за Блейном);

– розчин гідроксиду калію КОН (CAS 1310-58-3), густина – 1420 кг/м³.

В ролі кальційвміщуючої модифікуючої добавки, яка сприяє конденсації рідкого скла за нормальної температури, використано гідроксид кальцію (CAS 1305-62-0).

В якості функціональних добавок (наповнювачі) використано:

– зола-винесення (Ладжинська ТЕЦ, Україна) (вміст оксидів, %: CaO – 2.94, SiO_2 – 52.38, TiO_2 – 0.97, Al_2O_3 – 25.25, Fe_2O_3 – 13.62, MgO – 2.04, $\text{K}_2\text{O}+\text{N}_2\text{O}$ – 0.71, SO_3 – 0.41; в.п.п. – 1.68 %), фракція $\leq 0,16$ мм;

– піски кварцові фракцій 0...0,315 та 0,315...0,63 мм згідно з ДСТУ Б В.2.7-32-95.

Для регулювання технологічних властивостей розчинової суміші (консистенція, відкритий час) використано комплексну добавку, яка містить тринатрійфосфат натрію $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (CAS № 7601-54-9) і глюконат натрію (CAS № 527-07-1).

Водоутримувальну здатність при необхідній консистенції розчинової суміші забезпечено добавкою карбоксиметилцелюлози («Gabrosa HV» AkzoNobel, Нідерланди).

Для приготування розчинової суміші при отриманні лужного алюмосилікатного покриття окремо готували рідку та суху частину матеріалу. Рідка частина (лужний розчин) складається з рідкого натрієвого скла і розчину КОН; суха частина – усі сухі компоненти покриття. Після приготування рідкої та сухої частин, їх сумісно перемішували за допомогою

змішувача типу HOBART впродовж 3 хв на швидкості 140 хв^{-1} .

Розтічність, термін придатності і водоутримувальна здатність розчинової суміші визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-126:2011.

Міцність на згин і на стиск лужного алюмосилікатного покриття визначали згідно з ДСТУ Б В.2.7-187:2009.

Міцність зчеплення лужного алюмосилікатного покриття з бетонною основою, а також водонепроникність і морозостійкість вказаного покриття визначали згідно з ДСТУ Б В.2.6-181:2011.

Моделювання зміни властивостей лужного алюмосилікатного покриття в реальних умовах експлуатації при періодичному впливі хлор-вміщуючого водного середовища і карбонізації під дією вуглекислоти повітря, тобто при комбінації класів впливу XD3 і XC4, здійснено за запропонованою авторами методикою. Покриття наносили на бокові поверхні зразків дрібнозернистого бетону $40 \times 40 \times 160$ мм (портландцемент:пісок) шаром 3 мм і витримували впродовж 28 діб за умов $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ та $W = 60 \pm 5 \%$. Після цього, зразки, як захищені покриттям, так і незахищені (для порівняння), витримували в умовах перемінного зволоження (21 год повного занурення в 5 %-му водному розчині NaCl; вміст Cl^- іонів – 30 г/л) і висушування на повітрі (3 год витримування в сушильній шафі при температурі $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). В контрольний термін (90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування) визначали експлуатаційні властивості покриття (міцність зчеплення з бетонною основою, коефіцієнт корозійної стійкості), а також глибину проникнення (транспорт) Cl^- іонів. Вказаний контрольний термін обрано за аналогією з методикою корозійних випробувань сталеві арматури в бетоні, викладеної в ДСТУ Б В.2.6-181:2011.

Коефіцієнт корозійної стійкості зразків бетону визначали як відношення міцності на згин зразків, які зазнавали дії агресивного середовища впродовж терміну випробування, до міцності на згин аналогів, які зберігали за умов $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ та $W = 60 \pm 5 \%$. Вказана методика визначення коефіцієнту корозійної стійкості, викладена в ДСТУ Б В.2.7-214:2009, враховує більшу чутливість показника міцності на згин зразків бетону до корозії порівняно з міцністю на стиск. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-288:2011 бетони поділяють на нестійкі ($K_{\text{ст}} < 0,3$), малостійкі ($0,3 \leq K_{\text{ст}} < 0,5$), стійкі ($0,5 \leq K_{\text{ст}} < 0,8$) та високостійкі ($K_{\text{ст}} \geq 0,8$) в корозійних середовищах.

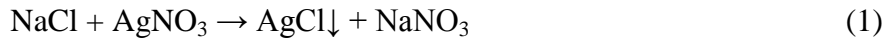
Глибину проникнення Cl^- іонів визначали за результатом якісної реакції шляхом розприскування водного розчину AgNO_3 (концентрація 0,1 Н) на переріз зразків бетону відразу після розрізання його навпіл. Для підтвердження результатів якісної реакції, глибину проникнення вказаних іонів визначали за допомогою методу зондового аналізу на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі (REMMA 102-02, SELMI, Україна). В якості зразків для цього методу використано тонкі пластинки, отримані розрізанням бетону в перерізі.

Результати досліджень. Для досліджень обрано лужне алюмосилікатне покриття, ефективність якого в стаціонарних умовах впливу агресивного сульфатного середовища (концентрація SO_4^{2-} іонів – 30000 мг/л) показано в роботі [25]. Склад покриття, %: натрієве рідке скло – 23,75, метакаолін – 11,62, гідроксид калію (суха речовина) – 1,11, трепел – 1,04, гідроксид кальцію – 0,81, тринатрійфосфат натрію – 0,96, глюконат натрію – 0,41, карбоксиметилцелюлоза – 0,06, пісок кварцовий фракції 0...0,315 мм – 20,07, пісок кварцовий фракції 0,315...0,63 мм – 23,27, зола-винесення – 13,56.

Визначено технологічні та експлуатаційні властивості покриття; розтічність – 20 см, термін придатності термін придатності – 90 хв, водоутримувальна здатність – 98 %, міцність на згин – 3,7, 6,5 і 8,3 МПа на 2, 7 і 28 добу тверднення, міцність на стиск – 19,8, 37,6 і 42,5 МПа на 2, 7 і 28 добу тверднення, міцність зчеплення з бетонною основою – 1,2 МПа, марка за водонепроникністю W10, марка за морозостійкістю F300.

Досліджено ефективність вказаного покриття щодо запобігання транспорту Cl^- іонів в структуру бетону в перемінних умовах впливу агресивного середовища з комбінацією класів XD3 і XC4. Згідно результатам якісної реакції після обробки поверхні розчином нітрату срібла (AgNO_3) (див. рівняння хімічної реакції 1) глибина проникнення Cl^- іонів в структуру бетону

без покриття після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування в середньому становить 8 мм (рис. 1). При нанесенні захисного покриття товщиною 3 мм транспорт іонів в структуру відсутній.



Ефективність покриття для захисту бетону від транспорту агресивних іонів підтверджується також результатами зондового аналізу. Так, вміст Cl⁻ іонів на глибині 0,1 мм зразків незахищеного бетону становив 4,19 % (рис. 2), на глибині 10 мм його вміст мінімізований – 0,08 % (рис. 3). В зразках бетону, захищених покриттям товщиною 3 мм, на глибині 0,1 мм вміст Cl⁻ іонів становить 0,0 %, що свідчить про відсутність транспорту при використанні покриття (рис. 4). Сповільнення транспорту Cl⁻ іонів може бути обумовлено їх зв'язуванням цеолітоподібними фазами лужної алюмосилікатної матриці [25]. В свою чергу, зв'язування CO₃²⁻ іонів за таким самим механізмом також сприяє обмеженню проникнення хлоридів.

Вивчено зміну експлуатаційних властивостей захисного покриття після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування. Так, міцність зчеплення покриття з бетонною основою після впливу вказаного агресивного середовища становить 1,1 МПа, що незначно менше (на 8,3 %) порівняно з аналогом, що зберігався впродовж вказаного терміну за умов t= 20±2 °C та W= 60±5 %. Отримані результати корелюють з даними щодо високих адгезивних властивостей лужних алюмосилікатних покриттів навіть в умовах впливу агресивного середовища [15, 25, 26].



Рис. 1. Фотографії перерізів половинок зразків бетону після розприскування нітрату срібла: з покриттям (ліворуч) і без покриття (праворуч)

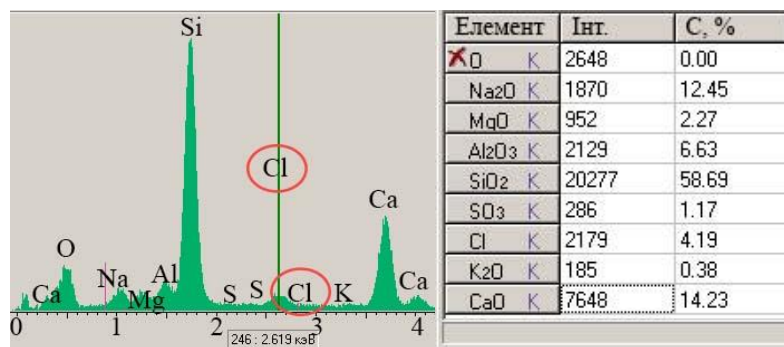


Рис. 2. Зондовий аналіз на глибині 0,1 мм зразку незахищеного бетону після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування

Захист бетону лужним алюмосилікатним покриття призводить до підвищення коефіцієнту корозійної стійкості після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування порівняно з незахищеним аналогом з 0,74 до 0,96 (на 30 %). Деградація незахищеного бетонного зразку обумовлена обмінною реакцією хлориду натрію NaCl з портландитом з утворенням хлориду кальцію CaCl₂, що призводить до зменшення основності високоосновних гідросилікатів кальцію як основних структуроутворюючих гідратів в

фазовому складі портландцементу [29]. Підвищення корозійної стійкості бетону, захищеного покриття, підтверджує відсутність транспорту Cl^- -іонів в структуру.

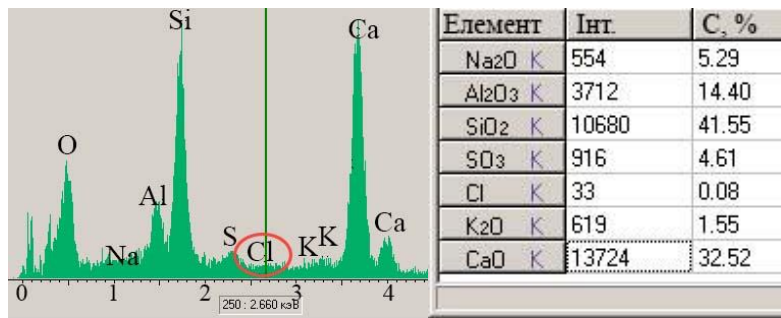


Рис. 3. Зондовий аналіз на глибині 8 мм зразку незахищеного бетону після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування

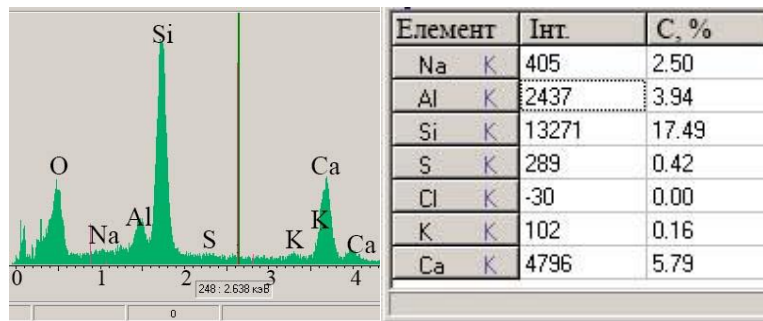


Рис. 4. Зондовий аналіз на глибині 0,1 мм зразку захищеного бетону (товщина покриття – 3.0 мм) після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування

Висновки:

1. Доведено ефективність покриття на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого формули $(0,2\text{K}_2\text{O}+0,8\text{Na}_2\text{O})\cdot 4,5\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ для захисту залізобетонних конструкцій, які функціонують в умовах комплексного впливу агресивних факторів - періодичного впливу хлор-вміщуючого водного середовища і карбонізації під дією вуглекислоти повітря. Запобігання транспорту агресивних іонів (Cl^- , CO_3^{2-}) обумовлює забезпечення пасивного стану сталеві арматури в бетоні, захищеного запропонованим покриттям.

2. Підтверджено збереження адгезивних властивостей лужного алюмосилікатного покриття і підвищення корозійної стійкості захищеного бетону при дії вказаних факторів впливу. Повний захист бетону при відсутності ознак транспорту Cl^- -іонів після 90 циклів зволоження в 5 %-му розчині NaCl і висушування при дії вуглекислоти повітря забезпечується при нанесенні покриття товщиною 3 мм.

Подяка. Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконується в рамках сумісного проекту Наукової ради Литви та Міністерства освіти і науки України «Протидія транспорту агресивних іонів SO_4^{2-} і Cl^- в армованому сталеві арматурою портландцементному бетоні для морського будівництва», код проекту S-LU-22-7.

Література

1. Hu J.Y., Zhang S.S., Chen E., Li W.G. A review on corrosion detection and protection of existing reinforced concrete (RC) structures. Construction and Building Materials. 2022. Vol. 325. 126718. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126718.

2. Li J., Wu Z., Shi C., Yuan Q., Zhang Z. Durability of ultra-high performance concrete – A review. Construction and Building Materials. 2020. Vol. 255. 119296. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119296.

3. Qiu Q. A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 247. 118503. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118503.
4. Zhu X., Zi G., Cao Z., Cheng X. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 110. pp. 369-380. dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.034.
5. ДСТУ Б В.2.7-176:2008. Будівельні матеріали. Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови. [Чинний з 2010-04-01]. К.: Мінрегіонбуд України, 2010. 109 с.
6. Fuhaid A.F.A., Niaz A. Carbonation and corrosion problems in reinforced concrete structures. *Buildings*. 2022. Vol. 12. 586. doi.org/10.3390/buildings12050586.
7. Krishna B.M., Asrith P.S., Tezeswi T.P. Creep, chloride, carbonation and sulphate attack on concrete. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022. Vol. 982. 012002. doi.org/10.1088/1755-1315/982/1/012002.
8. Xu L., Zhang Y., Zhang S., Fan S., Chang H. Effect of carbonation on chloride maximum phenomena of concrete subjected to cyclic wetting–drying conditions: a numerical and experimental study. 2022. *Materials*. Vol. 15. 2874. doi.org/10.3390/ma15082874.
9. Malheiro R., Camões A., Meira G., Amorim M.T., Castro-Gomes J. Interaction of carbonation and chloride ions ingress in concrete. *RILEM Technical Letters*. 2020. Vol. 5. pp. 56-62. doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.126.
10. Chang H.L., Feng P., Lyu K., Liu J. A novel method for assessing C-S-H chloride adsorption in cement pastes. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 225. pp. 324-331. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.212.
11. Geng J., Easterbrook D., Liu Q.F., Li L.Y. Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloride contaminated concrete. *Magazine of Concrete Research*. 2016. Vol. 68. pp. 353-363. doi.org/10.1680/jmacr.15.00234.
12. Goyal A., Pouya H.S., Ganjian E., Claisse P. A review of corrosion and protection of steel in concrete. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2018. Vol. 43. pp. 5035-5055. doi.org/10.1007/s13369-018-3303-2.
13. Pan X., Shi Z., Shi C., Ling T.-C., Li N. A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 132. pp. 578-590. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025.
14. Wang H., Feng P., Lv Y., Geng Z., Liu Q., Liu X. A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance. *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 149. 105892. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105892.
15. Krivenko P.V., Guziy S.G., Kyrchok V.I. Geocement-based coatings for repair and protection of concrete subjected to exposure to ammonium sulfate. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 923. pp. 121–124. doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.923.121.
16. Sikora S., Gapys E., Michalowski B., Horbanowicz T., Hynowski M. Geopolymer coating as a protection of concrete against chemical attack and corrosion. 2018. *E3S Web of Conferences*. Vol. 49. 00101. doi.org/10.1051/e3sconf/20184900101.
17. Jiang C., Wang A., Bao X., Chen Z., Ni T., Wang Z. Protective geopolymer coatings containing multi-componential precursors: Preparation and basic properties characterization. *Materials*. 2020. Vol. 13. 3448. doi.org/10.3390/MA13163448.
18. Duan P., Yan C., Zhou W. A novel water permeable geopolymer with high strength and high permeability coefficient derived from fly ash, slag and metakaolin. *Advanced Powder Technology*. 2017. Vol. 28(5). pp. 1430-1434. doi.org/10.1016/j.apt.2017.03.009.
19. Zhang Z., Yao X., Zhu H. Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete, I. Basic properties. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 49(1-2). pp. 1-6. doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029.
20. Krivenko P.V. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. *Journal of ceramic science and technology*. 2017. Vol. 8. pp. 323-334. doi.org/10.4416/JCST2017-00042.

21. Krivenko P., Kyrychok V., Advances in geopolymer-zeolite composites – synthesis and characterization: Monograph, in: P. Vizureanu, P. Krivenko (Eds.), IntechOpen, London, 2021. doi.org/10.5772/intechopen.93360.
22. Kryvenko P., Kyrychok V., Guzii S. Influence of the ratio of oxides and temperature on the structure formation of alkaline hydro-aluminosilicates. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 5(5 (83)). pp. 40-48. doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79605.
23. Kyrychok V., Kryvenko P., Guzii S. Influence of the CaO-containing modifiers on the properties of alkaline aluminosilicate binders. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019. Vol. 2(6 (98)). pp. 36-42. doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161758.
24. Pang X.R.W., Yu J., Huo Q., Chen J. *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. 2007.
25. Киричок В.І. Лужні алюмосилікатні зв'язуючі з підвищеною сульфатостійкістю та покриття на їх основі для захисту бетону. – На правах рукопису: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. Київ, 2018. 22 с.
26. Kryvenko P., Guzii S., Kovalchuk O., Kyrychok V. Sulfate Resistance of Alkali Activated Cements. *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 865. pp. 95-106. doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.865.95.
27. Jun Y., Yoon S., Oh J.E. A Comparison Study for Chloride-Binding Capacity between Alkali-Activated Fly Ash and Slag in the Use of Seawater. *Appl. Sci*. 2017. Vol. 7. 971. doi.org/10.3390/app7100971.
28. Indira V., Abhitha K. A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus. *Energy Nexus*. 2022. Vol. 7. 100095. doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100095.
29. Stark J., Wicht B. *Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff* (Birkhäuser, Berlin, Deutschland, 2001), p. 293

References

- [1] J.Y. Hu, S.S. Zhang, E. Chen, W.G. Li, "A review on corrosion detection and protection of existing reinforced concrete (RC) structures", *Construction and Building Materials*, vol. 325, 126718, 2022. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126718.
- [2] J. Li, Z. Wu, C. Shi, Q. Yuan, Z. Zhang, "Durability of ultra-high performance concrete – A review", *Construction and Building Materials*, vol. 255. 119296, 2020. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119296.
- [3] Q. Qiu, "A state-of-the-art review on the carbonation process in cementitious materials: Fundamentals and characterization techniques", *Construction and Building Materials*, vol. 247, 118503, 2020. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118503.
- [4] X. Zhu, G. Zi, Z. Cao, X. Cheng, "Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete", *Construction and Building Materials*, vol. 110., pp. 369-380, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.034.
- [5] DSTU B.V.2.7-176:2008. *Budivelni materialy. Sumishi betonni ta beton. Zahalni tekhnichni umovy*. K.: Minrehionbud Ukrainy, 2010.
- [6] A.F.A. Fuhaid, A. Niaz, "Carbonation and corrosion problems in reinforced concrete structures", *Buildings*, vol. 12, 586, 2022. doi.org/10.3390/buildings12050586.
- [7] B.M. Krishna, P.S. Asrith, T.P. Tezeswi, "Creep, chloride, carbonation and sulphate attack on concrete", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 982, 012002, 2022. doi.org/10.1088/1755-1315/982/1/012002.
- [8] L. Xu, Y. Zhang, S. Zhang, S. Fan, H. Chang, "Effect of carbonation on chloride maximum phenomena of concrete subjected to cyclic wetting–drying conditions: a numerical and experimental study", *Materials*, vol. 15, 2874, 2022. doi.org/10.3390/ma15082874.
- [9] R. Malheiro, A. Camões, G. Meira, M.T. Amorim, J. Castro-Gomes, "Interaction of

- carbonation and chloride ions ingress in concrete", *RILEM Technical Letters*, vol. 5., pp. 56-62, 2020. doi.org/10.21809/rilemtechlett.2020.126.
- [10] H.L. Chang, P. Feng, K. Lyu, J. Liu, "A novel method for assessing C-S-H chloride adsorption in cement pastes", *Construction and Building Materials*, vol. 225., pp. 324-331, 2019. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.212.
- [11] J. Geng, D. Easterbrook, Q.F. Liu, L.Y. Li, "Effect of carbonation on release of bound chlorides in chloride contaminated concrete", *Magazine of Concrete Research*, vol. 68. pp. 353-363, 2016. doi.org/10.1680/jmacr.15.00234.
- [12] A. Goyal, H.S. Pouya, E. Ganjian, P. Claisse, "A review of corrosion and protection of steel in concrete", *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 43., pp. 5035-5055, 2018. doi.org/10.1007/s13369-018-3303-2.
- [13] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.-C. Ling, N. Li, "A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials*", vol. 132. pp. 578-590, 2017. doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025.
- [14] H. Wang, P. Feng, Y. Lv, Z. Geng, Q. Liu, X. Liu, "A comparative study on UV degradation of organic coatings for concrete: Structure, adhesion, and protection performance", *Progress in Organic Coatings*, vol. 149, 105892, 2020. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105892.
- [15] P.V. Krivenko, S.G. Guziy, V.I. Kyrychok, "Geocement-based coatings for repair and protection of concrete subjected to exposure to ammonium sulfate", *Advanced Materials Research*, vol. 923, pp. 121–124, 2014. doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.923.121.
- [16] S. Sikora, E. Gapys, B. Michalowski, T. Horbanowicz, M. Hynowski, "Geopolymer coating as a protection of concrete against chemical attack and corrosion", *E3S Web of Conferences*, vol. 49, 00101, 2018. doi.org/10.1051/e3sconf/20184900101.
- [17] C. Jiang, A. Wang, X. Bao, Z. Chen, T. Ni, Z. Wang, "Protective geopolymer coatings containing multi-componential precursors: Preparation and basic properties characterization", *Materials*, 13, 3448, 2020. doi.org/10.3390/MA13163448.
- [18] P. Duan, C. Yan, W. Zhou, "A novel water permeable geopolymer with high strength and high permeability coefficient derived from fly ash, slag and metakaolin", *Advanced Powder Technology*, vol. 28(5), pp. 1430-1434, 2017. doi.org/10.1016/j.appt.2017.03.009.
- [19] Z. Zhang, X. Yao, H. Zhu, "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete", *I. Basic properties. Applied Clay Science*, vol. 49(1-2), pp. 1-6, 2010. doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.029.
- [20] P.V. Krivenko, "Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials", *Journal of ceramic science and technology*, vol. 8, pp. 323-334, 2017. doi.org/10.4416/JCST2017-00042.
- [21] P. Krivenko, V. Kyrychok, *Advances in geopolymer-zeolite composites – synthesis and characterization*: Monograph, in: P. Vizureanu, P. Krivenko (Eds.). London: IntechOpen, 2021. doi.org/10.5772/intechopen.93360.
- [22] P. Kryvenko, V. Kyrychok, S. Guzii, "Influence of the ratio of oxides and temperature on the structure formation of alkaline hydro-aluminosilicates", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 5(5 (83), pp. 40-48, 2016. doi.org/10.15587/1729-4061.2016.79605.
- [23] V. Kyrychok, P. Kryvenko, S. Guzii, "Influence of the CaO-containing modifiers on the properties of alkaline aluminosilicate binders", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, vol. 2(6 (98), pp. 36-42, 2019. doi.org/10.15587/1729-4061.2019.161758.
- [24] X.R.W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007.
- [25] V. Kyrychok, "Luzhni aluminosilikatni zviazuichi z pidvyshchenoiu sulfatostiikistiu ta pokryttia na yikh osnovi dlia zakhystu betonu", avtoref. dis. na zdobuttya nauk. stupenya k-ta tekhn. nauk: 05.23.05. Kyiv, 2018.
- [26] P. Kryvenko, S. Guzii, O. Kovalchuk, V. Kyrychok, "Sulfate Resistance of Alkali

- Activated Cements", *Materials Science Forum*, vol. 865, pp. 95-106, 2016. doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.865.95.
- [27] Y. Jun, S. Yoon, J.E. Oh, "A Comparison Study for Chloride-Binding Capacity between Alkali-Activated Fly Ash and Slag in the Use of Seawater", *Appl. Sci.*, vol. 7, 971, 2017. doi.org/10.3390/app7100971.
- [28] V. Indira, K. Abhitha, "A review on recent developments in Zeolite A synthesis for improved carbon dioxide capture: Implications for the water-energy nexus", *Energy Nexus*, vol. 7, 100095, 2022. doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100095.
- [29] J. Stark, B. Wicht, *Dauerhaftigkeit von Beton: der Baustoff als Werkstoff*. Berlin, 2001.

ALKALINE ALUMINOSILICATE COATING TO PROTECT CONCRETE AGAINST THE TRANSPORT OF Cl^- -IONS UNDER PERIODICAL CYCLES OF WETTING/DRYING

¹**Krivenko P.V.**, DSc., Professor,
pavlo.kryvenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-7697-2437

¹**Rudenko I.I.**, DSc., Leading Researcher,
igor.i.rudenko@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5716-8259

¹**Konstantynovskiy O.P.**, PhD, Associate Professor
alexandrkp@gmail.com, ORCID: 0000-0002-7936-5699

¹**Kirichenko V.M.**, student,
kirichenkovladislav051@gmail.com, ORCID: 0009-0000-4487-0233

¹*Scientific Research Institute for Binders and Materials,
Kyiv National University of Construction and Architecture
Povitroflotskyi prospect 31, Kyiv 03037, Ukraine*

Abstract. To ensure the durability of constructions is current world tendency of building industry. It's well known that the periodical effect of chlorine-containing aqueous environment and carbonation under the action of atmospheric carbonic gas causes the most risk of the corrosion of steel reinforcement. The carbonation contributes toward releasing the bound Cl^- -ions adsorbed on hydration products. The advanced transport of Cl^- -ions ensures the corrosion of steel reinforcement. Thus, the mean to prevent the transport of aggressive ions in concrete from aggressive environment with combination of exposure classes XD3 and XC4 is actual for investigations. The coatings based on alkaline aluminosilicate binders were proposed for protection of reinforced concrete against the ingress of aggressive ions because of their well-known capability to ones bind in the zeolite-like phases.

The aim of this research was to determine the effectiveness of coating based on alkaline aluminosilicate binder of the composition $(0.2\text{K}_2\text{O}+0.8\text{Na}_2\text{O})\cdot 4.5\text{SiO}_2\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ as protection of reinforced concrete from transport of Cl^- , CO_3^{2-} -ions under periodical cycles of wetting/drying. The evaluation of protective properties of proposed coating in real operating conditions under cyclic drying-wetting in chlorine-containing aqueous environment was determined using the author's methodology.

Total protection of concrete after 90 cycles of drying-wetting in a 5 % solution of NaCl in the absence of traces of Cl^- -ions transport can be ensured by 3 mm of the coating. High protective properties of the coating were confirmed by the retention of its adhesion as well as high corrosion resistance of coated concrete under the action of specified aggressive environment. High protective properties of the coating are caused by binding Cl^- and CO_3^{2-} ions in the water-resistant zeolite-like matrices.

Keywords: alkali-activated slag concrete, sodium nitrate, carbonization, sea water, pore structure.

Стаття надійшла до редакції 3.06.2023