

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

*На правах рукописи*



**Лосева Юлия Валерьевна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ  
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

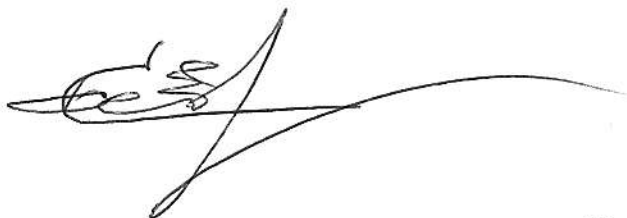
Специальность

05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,  
Лауреат премии Правительства РФ  
в области науки и техники,  
академик РААСН,  
доктор технических наук, профессор  
Федосов Сергей Викторович



Иваново – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Аналитический обзор современных представлений о коррозионных процессах цементных бетонов и средствах их защиты</b> .....	15
1.1. Историческое развитие науки о долговечности бетонов.....	15
1.2. Классификация коррозионных процессов в бетонах и агрессивных сред.....	21
1.2.1. Коррозия цементных бетонов первого вида.....	26
1.2.2. Коррозия цементных бетонов второго вида.....	27
1.2.2.1. Углекислотная коррозия.....	28
1.2.2.2. Кислотная коррозия.....	32
1.2.3. Коррозия цементных бетонов третьего вида.....	38
1.3. Способы защиты цементных бетонов от жидких агрессивных сред.....	39
1.3.1. Методы защиты цементных бетонов на стадии изготовления и монтажа.....	39
1.3.2. Методы защиты цементных бетонов на стадии эксплуатации конструкций.....	41
1.4. Математические модели процессов массопереноса при коррозии цементных бетонов в жидких средах.....	42
1.4.1. Эмпирические модели процессов коррозии цементных бетонов в жидких средах.....	44
1.4.2. Математические модели процессов коррозии цементных бетонов в жидких средах на основе феноменологических уравнений переноса.....	46
1.5. Постановка задач исследования.....	55
<b>Глава 2. Материалы, приборы и методики экспериментальных</b>	

<b>исследований</b> .....	58
2.1. Объекты исследований.....	58
2.1.1. Портландцемент.....	58
2.1.2. Вода.....	59
2.1.3. Водные растворы электролитов.....	60
2.2. Краткое описание применяемых методик экспериментальных исследований .....	61
2.2.1. Определение коррозионной стойкости цементных бетонов.....	61
2.2.2. Количественный анализ ионов кальция в жидкой среде по методу комплексонометрии.....	64
2.2.3. Электрометрический метод измерения водородного показателя.....	67
2.2.4. Дифференциально-термический анализ.....	68
2.2.5. Метод инфракрасной Фурье-спектроскопии.....	70
2.2.6. Определение плотности, водопоглощения и пористости....	71
2.2.7. Исследования кислотно-основных свойств методом потенциометрического титрования.....	73
2.3. Математический аппарат для экспериментальных исследований	77
2.3.1. Определение коэффициента массопроводности.....	80
2.3.2. Определение коэффициента массоотдачи.....	81
2.3.3. Кинетика химических реакций.....	82
<b>Глава 3. Математическое моделирование задачи массопереноса в процессах коррозии цементных бетонов второго вида.....</b>	<b>91</b>
3.1 Основные физические представления об особенностях процесса..	91
3.2. Математическое моделирование задачи массопереноса гидроксида кальция в цементном бетоне.....	94
3.3. Решение задачи методом интегральных преобразований Лапласа в области малых чисел Фурье.....	98

<b>Глава 4. Экспериментальное изучение процессов кислотной коррозии цементного бетона.....</b>	<b>111</b>
4.1. Результаты экспериментальных исследований.....	111
<b>Глава 5. Определение коэффициентов массопереноса. Проверка адекватности математической модели.....</b>	<b>120</b>
5.1. Определение коэффициентов массопереноса.....	120
5.2. Проведение промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений.....	124
<b>Заключение.....</b>	<b>128</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>130</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>151</b>
Приложение 1.....	152
Приложение 2.....	154
Приложение 3.....	155
Приложение 4.....	156
Приложение 5.....	157
Приложение 6.....	158
Приложение 7.....	159

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность избранной темы исследований.** Проблема долговечности строительных материалов из бетона и железобетона в настоящее время является актуальной для строительной индустрии. По данным НИИЖБ ежегодная потеря от разрушения сооружений в результате коррозионной деструкции в России составляет порядка 5 млрд. рублей [1].

В современных условиях экономического кризиса особенно остро встает вопрос о целесообразности применения эффективных и доступных методов защиты изделий от коррозии в жидких агрессивных средах.

Кислотная коррозия является одним из основных факторов, влияющих на разрушение зданий и сооружений крупных химических предприятий, предприятий нефтегазового комплекса – важных составляющих основных отраслей экономики нашего государства.

Уменьшить расходы на ремонт сооружений можно, повысив качество проектирования и строительства, разработав правильную стратегию эксплуатации и новые методы предотвращения разрушений от коррозии.

Разработка новых инновационных методов предотвращения коррозионных разрушений позволяет сократить расходы на восстановление и ремонт сооружений, а также обеспечивает долговечность их работы.

В настоящее время, при исследовании коррозионной деструкции методы математического моделирования еще не достаточно широко применяются на практике, хотя их преимущества очевидны. Они позволяют с требуемой точностью рассчитать долговечность и надежность строительных изделий, разработать меры по защите от разрушающего воздействия жидкой агрессивной среды, как на стадии их проектирования и изготовления, так и на этапах эксплуатации. Применение математических моделей позволит экономически обоснованно назначать средства защиты и устанавливать сроки их применения.

Целью исследования является изучение механизмов коррозионных процессов и разработка методологических принципов создания инновационных технологий для борьбы с коррозионной деструкцией в жидких кислотных средах.

Известно, что массообменные процессы в железобетонных конструкциях протекают за длительное время (месяцы и годы) [2]. При этом коэффициент массопроводности в бетоне на 2-3 порядка ниже, чем в твердых телах химических или текстильных технологий.

При решении задач математической физики методом интегральных преобразований Лапласа, числа Фурье, характеризующие процесс массопереноса, имеют определяющие значения для выбора метода решения и повышения точности результатов. В большинстве характерных для практики случаев значения массообменного критерия Фурье находятся в области более 0,1 и в этих условиях решения краевых задач массопроводности получаются в форме бесконечного ряда Фурье. Негативной особенностью этих решений является то, что с уменьшением числа Фурье возрастает количество членов ряда и снижается точность вычислений (происходит накопление ошибки). Опыт наблюдения за эксплуатацией изделия год и более, показывает, что значение массообменного числа Фурье не превышает 0,1.

Академиком А.В. Лыковым разработаны приближенные аналитические методы решения краевых задач массопроводности, которые получаются не в форме рядов Фурье и для которых уменьшение значения числа Фурье приводит к повышению точности результатов расчета по полученным решениям [3].

Вместе с тем, приходится констатировать, что в большинстве работ, посвященных математическому моделированию процессов массопереноса при коррозии бетонов первого и второго вида [4-9], решения краевых задач получены именно в форме бесконечного ряда Фурье. Приближенных численно-аналитических решений практически не имеется.

Поэтому всестороннее изучение и прогнозирование развития процессов кислотной коррозии бетона является **актуальной** задачей с научной и практической точек зрения.

**Степень разработанности темы.** Диссертационная работа является закономерным продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей процессов коррозии в нейтральных и агрессивных средах, предложены пути борьбы с коррозионной деструкцией. Фундаментальные исследования в области строительных материалов проводились А.Ф. Полаком [10-16], В.М. Москвиным [17-26] и его учениками Ф.М. Ивановым [27-34] и С.Н. Алексеевым [35-37], в настоящее время ведутся в НИИЖБ В.Ф. Степановой [1, 38-41], Н.К. Розенталем [42-45], чл.-корр. РАН Б.В. Гусевым [46-50], И.Г. Овчинниковым [51-55], а также С.Н. Леоновичем [56-60] в БНТУ, Республика Беларусь. Однако исследований процессов массопереноса при коррозии в системе «кислотная агрессивная среда – бетон» для малых значений времени процесса не проводилось. Все отмеченное и определило цель настоящей работы, которая выполнялась в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедрах «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы» и «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ и при поддержке гранта Минобрнауки РФ шифр 91-21-2, 4-109 в области архитектуры и строительных наук.

**Цель диссертационного исследования** является установление и обобщение закономерностей массопереноса при кислотной коррозии цементных бетонов в жидкой среде, протекающих по механизму второго вида, при малых значениях чисел Фурье. Определение основных параметров (коэффициентов массопроводности, массоотдачи), изучение кинетики и

динамики исследуемого процесса. Моделирование диффузии «свободного гидроксида кальция» в гетерогенной системе «твердое тело – жидкая агрессивная среда». Проверка адекватности полученной математической модели реальным физико-химическим процессам. Разработка на основании полученных экспериментальных данных научно обоснованных рекомендаций по повышению коррозионной стойкости железобетонных конструкций к воздействию агрессивных сред и применение их на практике (при проведении обследований строительных объектов).

#### **Задачи диссертационного исследования:**

1. Изучение современного уровня развития науки в области коррозии бетона;

2. Разработка физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента – «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе бетона с учетом химического воздействия жидкой агрессивной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в системе «бетон – жидкость» при малых значениях числа Фурье и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики процесса;

3. Постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса на кинетику и динамику процесса кислотной коррозии;

4. Постановка и проведение натурального эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета;

5. Разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций при кислотной коррозии цементных бетонов.

#### **Научная новизна:**



- разработана математическая модель массопереноса в процессах кислотной коррозии на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопроводности с объемным источником массы вещества, мощность которого в общем случае есть величина, распределённая по координате по произвольному закону;

- разработана математическая модель динамики процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция», учитывающая внутреннюю диффузию и внешнюю массотдачу в жидкую агрессивную среду с учетом химической реакции, на границе раздела фаз;

- получены аналитические решения задачи массопереноса в процессах кислотной коррозии для системы «бетон – жидкость» при малых значениях числа Фурье, позволяющие рассчитывать концентрации «свободного гидроксида кальция» в твердой и жидкой фазах, концентрации продуктов реакций, продолжительность процесса кислотной коррозии;

- определены значения коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемой системы.

**Теоретическая и практическая значимость.** Представленная в диссертационном исследовании физико-математическая модель массопереноса «свободного гидроксида кальция» в процессах кислотной коррозии в жидкой фазе в системе «твердое тело – жидкая агрессивная среда» позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной конструкции, а также кинетику массопереноса в жидкой фазе.

Разработанная на базе математической модели инженерная методика расчета позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной конструкции, а также кинетику массопереноса в твердой и жидкой фазах, что дает

возможность в конечном итоге определить продолжительность процесса кислотной коррозии.

Определены временные зависимости потоков переносимого «целевого» компонента «свободного гидроксида кальция», которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса кислотной коррозии цементных бетонов.

Проведенные исследования показали адекватность разработанной математической модели реальному физическому процессу, и дали возможность определить время и условия достижения концентрации вещества в твердой фазе, соответствующей завершению начального периода процесса кислотной коррозии цементных бетонов, когда концентрация «свободного гидроксида кальция» достигает значений начала разложения высокоосновных составляющих бетона.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В диссертационной работе проанализированы и систематизированы имеющиеся в российской и зарубежной научно-технической литературе сведения о процессах коррозии и математическом моделировании массообменных процессов. Опираясь на обобщенную информационную базу, был поставлен ряд научных задач, предложены пути их решения и проведена проверка достоверности полученных результатов.

Решение поставленной задачи моделирования процесса массопереноса при кислотной коррозии цементных бетонов для системы «твердое тело – жидкая агрессивная среда» при наличии внутреннего источника массы проводилось методом интегрального преобразования Лапласа.

Полученные численные значения параметров массопереноса при коррозионной деструкции (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри) – итог результатов длительного эксперимента, проводимого с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств материалов, с

применением стандартных методов и методик ГОСТ (Приложение 1). Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами математической аппроксимации.

**Положения, выносимые на защиту:**

- математическая модель массопереноса в процессах кислотной коррозии цементных бетонов на уровне феноменологических уравнений с учетом источника массы, распределенного по произвольному закону по координате;

- аналитические решения задачи массопереноса в процессах кислотной коррозии цементных бетонов для системы «твердое тело – жидкая агрессивная среда», с учетом химической реакции для области малых значений массообменного критерия Фурье;

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов кислотной коррозии цементных бетонов.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** обусловлена соответствием разработанной математической модели и полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о реальной картине процесса массопереноса при коррозионной деструкции и результатам ранее проведенных исследований других авторов. Полученные научные положения и выводы, приведенные в работе, основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований, таких как электро- и комплексометрия, дифференциально-термический анализ, метод инфракрасной Фурье-спектроскопии и их статистической обработки, подтверждены сходимостью результатов вычислительных и экспериментальных данных, а так же их корреляцией с известными закономерностями.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для

изложения основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук: Вестник гражданских инженеров №1 (26) 2011; Строительные материалы №3 2012; Строительство и реконструкция №1 (45) 2013; Известия КГАСУ. №4 (26) 2013; Известия Вузов. Строительство № 5(665) 2014.

Доложены на XVI, XIX, XXI, XXII Международных научно-технических конференциях «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2010-2015; научно-технической конференции к 100-летию со дня рождения профессора Полака А.Ф., г. Уфа, 2011; II, III Международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей, г. Москва, 2012; Международной научно-технической конференции «Архитектура. Строительство. Образование», г. Магнитогорск, 2013; на заседании Круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий», г. Иваново, 2013; VI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства», г. Новосибирск, 2013; V Межвузовском научном семинаре «Актуальные вопросы общей и специальной химии», г. Иваново, 2013; V Академических чтениях, посвященных памяти академика РААСН Осипова Г.Л. «Актуальные вопросы строительной физики»; межвузовской научно-технической конференции с Международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (Поиск-2014), г. Иваново; XVIII Международном научно-практическом Форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (SMARTEX), г. Иваново, 2015.

**Внедрение результатов исследований.** При проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, были использованы

практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математической модели коррозионного массопереноса, протекающего по механизму II вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции, учитывая свойства портландцемента; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем в зависимости от массосодержания. Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий технической экспертизы производственных объектов происходило на ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», что позволило повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов». Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7 % от стоимости сметных работ (акты о внедрении результатов научно-исследовательской работы: ООО «НИУИФ-Инжиниринг» от 12.09.2012, г. Москва (Приложение 2); ООО «Балаковские минеральные удобрения» от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково (Приложение 3)).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений»,

«Физико-химические основы коррозии», «Диагностика коррозионного состояния оборудования и сооружений», «Мониторинг коррозии и защиты от коррозии» (акт о внедрении от 25.03.2017 г., г. Иваново (Приложение 4)).

**Личный вклад автора.** Автор, совместно с научными руководителем и консультантом, сформулировал цели и задачи, выбрал объекты, методологию и методы исследований, разработал комплекс теоретических и экспериментальных изысканий; лично осуществлял постановку и решение краевой задачи массопроводности целевого компонента в массиве железобетонной конструкции; обработал и проанализировал основные результаты, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. В совместных работах, выполненных в соавторстве с академиком РААСН, д.т.н., профессором Федосовым С.В., советником РААСН, д.т.н., профессором Румянцевой В.Е., к.х.н., профессором Федосовой Н.Л., к.т.н. Хруновым В.А., Касьяненко Н.С., Шестеркиным М.Е., Красильниковым И.В. и Коноваловой В.С. автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении.

**Публикации.** По материалам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе в научных журналах, рекомендованных для изложения основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук опубликовано 5 работ; получен патент на изобретение РФ №2495962 от 20.10.2013.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 185 наименований.

# **ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ И СРЕДСТВАХ ИХ ЗАЩИТЫ**

## **1.1. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ НАУКИ О ДОЛГОВЕЧНОСТИ БЕТОНОВ**

В настоящее время бетон и железобетон, несмотря на появление более современных строительных материалов, остается одним из основных строительных материалов. Ежегодно на мировых строительных площадках используется порядка 5 млрд. м<sup>3</sup> бетона и железобетона [61].

Такое широкое применение обусловлено объективными факторами, главными из которых являются: уникальность физико-механических свойств материала, удовлетворяющих требованиям самых разнообразных зданий и сооружений гражданского, промышленного, гидротехнического, транспортного, энергетического и других видов строительства; удовлетворение архитектурных требований при проектировании зданий и сооружений различного функционального назначения; практически неисчерпаемые запасы природного, в том числе и местного, сырья для их производства с возможностью замены его техногенными отходами различных отраслей промышленности; сравнительно низкая энергоемкость исходных материалов и технологических процессов изготовления бетона и железобетона и конструкций из них.

Если учесть, что бетон и железобетон прочен как природный камень; не ржавеет как сталь; не гниет и не горит как дерево, то кажется, что конструкции из этих материалов должны быть если не вечными, то, во всяком случае, долговечными, а сроки службы должны измеряться столетиями.

Однако в ряде случаев конструкции оказываются недостаточно долговечными и выходят из строя через годы, а в некоторых случаях и месяцы с начала своей эксплуатации [62].

Для соответствия требованиям долговечности, конструкции должны иметь такие начальные характеристики, чтобы в течение установленного времени они удовлетворяли бы требованиям эксплуатации и эксплуатационной пригодности, с учетом влияния на геометрические параметры конструкций и механические характеристики материалов различных воздействий (длительное действие нагрузки, неблагоприятные климатические, технологические, температурные и влажностные воздействия, попеременное замораживание и оттаивание, агрессивные воздействия и др.).

Основная причина потери работоспособности конструкций заключается в изменении начальных свойств и состояний материала под влиянием времени эксплуатации, превышения допустимого уровня нагрузок и воздействий, а также дефектов проектирования, низкого качества строительных работ.

В конце срока службы, определяющего долговечность, в конструктивных элементах системы здания (сооружения) могут проявляться процессы, связанные с износом или со старением, устранение которых или невозможно или экономически нецелесообразно.

Наиболее часто первопричинами повреждений являются коррозионные процессы, развивающиеся в конструктивных элементах сооружения из-за неблагоприятного воздействия факторов внешней среды: агрессивных газов в атмосфере воздуха, загрязнения грунтов и грунтовых вод, отрицательных климатических температур [63, 64].

В настоящее время установлено, что разрушающему воздействию атмосферных и производственных сред подвергается порядка 75 % всех строительных конструкций. Если перевести данные показатели в единицы площади, то это будет порядка 1 млрд. м<sup>2</sup>, при этом конструкции из бетона и железобетона составят более 50 % от этой площади [61].

Поэтому проблема долговечности и коррозионной стойкости бетонов, издавна привлекает пристальное и все возрастающее внимание.



Первыми сооружениями, построенными сначала с применением раствора, а затем и бетона, были культовые сооружения (храмы, пирамиды и др.). Главными требованиями к ним были прочность и стойкость к атмосферным воздействиям. Роль исследований возросла, когда начали возводить плотины, ирригационные и гидротехнические сооружения [65]. Особенно интересны с технической точки зрения и для оценки стойкости бетона древнейшие акведуки, римские бани – термы, среднеазиатские бани, чаны для засолки рыбы и т.п. Основным, вяжущим для этих целей были известь с добавлением пуццолановых добавок [66].

Первое научное исследование процессов коррозии бетона на гидравлических вяжущих под действием морской воды датируется 1857 г. – книга (монография) Луи Жозеф Вика «Исследования химических причин разрушения гидравлических составов морской водой и способов определения их сопротивляемости этому воздействию» [182]. Л. Вика обнаружил химическое взаимодействие  $Ca(OH)_2$  с сульфатом магния  $MgSO_4$ , растворенным в воде с образованием гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  и гипса  $CaSO_4$ , что вызывало разрушение цементного камня [67].

Первые исследования долговечности посвящены сооружениям, эксплуатирующимся в морской воде. В Российской империи большую роль в становлении науки о долговечности сыграли обследования морских железобетонных сооружений, выполненные в течение 1902-1904 гг. А.Р. Шуляченко [68], В.И. Чарномским [69], А.А. Байковым [70].

Лабораторные исследования по изучению механизма протекания различных коррозионных процессов в нашей стране были начаты в 30-х годах прошлого века в институтах ЦНИИПС, ВНИИГ, ГИДРОПРОЕКТ, в ЦЛБ строительства Куйбышевского гидроузла и в других организациях при активном участии в них П.П. Будникова [71], Ю.М. Бутта [72, 73], В.А. Кинда [74, 75], С.В. Шестоперова [76, 77] и др.

Особо следует отметить большой вклад в исследования по изучению механизма коррозии профессора В.М. Москвина. Первые результаты исследований опубликованы в 1952 г. в монографии «Коррозия бетона» [17], развитые в последующем в лаборатории по долговечности и коррозии бетона и железобетона НИИЖБа.

В 1950-60-х годах в стране под руководством профессора В.М. Москвина сложилась научная школа специалистов в области коррозии и защиты бетона и железобетона [18-26].

В эти и последующие годы работами С.Н. Алексеева [35-37], В.И. Бабушкина [78, 79], Ф.М. Иванова [27-34], Ю.М. Баженова [80, 81], Н.А. Мощанского [82, 83], А.Ф. Полака [10-16], В.Б. Ратинова [84-86], Т.В. Рубецкой [87, 88], В.Ф. Степановой [38-41], Н.К. Розенталя [42-45], Б.В. Гусева [45-50], И.Г.Овчинникова [51-55], С.Н. Леоновича [56-60] и других ученых созданы общие теоретические представления о механизме коррозионных процессов в бетоне.

Было показано, что коррозия бетона может рассматриваться как комплекс сложных гетерогенных физико-химических процессов. Подходя к вопросу коррозии бетона с таких позиций, можно представить этот комплекс как результат последовательно или параллельно протекающих, более простых процессов и выделить те из них, которые, будучи наиболее замедленными, определяют скорость развития коррозионного процесса в целом. Такой подход позволил начать разработку способов прогнозирования сроков службы бетона и железобетона в конкретных агрессивных условиях эксплуатации.

В результате исследования методического подхода к определению сроков службы бетона и подготовке предложений о количественной оценке кинетики коррозионных процессов, возникающих на контакте жидких агрессивных сред с бетоном, которые основывались на анализе природы коррозионных процессов, в работах отечественных авторов получены следующие выводы [18]:

- установлено, что интенсивность коррозионных процессов определяется интенсивностью проникания агрессивных компонентов внешней среды в поровую структуру бетона;

- движение агрессивной среды от внешней поверхности вглубь бетона осуществляется под действием гидростатического давления, молекулярной диффузии и капиллярности; давление внешней среды на открытую поверхность бетона ускоряет этот процесс;

- такая классификация действующих сил, побуждающих движение агрессивной среды в бетоне, позволяет для стационарных условий осуществлять количественные расчеты потока агрессивного вещества через поверхность бетона и дать оценку его влияния на состояние бетона во времени для несложных граничных условий.

К подобным выводам приводит анализ материалов международных организаций РИЛЕМ, ФИП, ЕКБ и других работ [183-185], освещающих проблему долговечности железобетонных конструкций, в которых выделяются следующие подходы под углом зрения процессов коррозии и стойкости бетона в химически агрессивных жидких и газообразных средах, в атмосферных условиях и других категориях деградиационных процессов.

Основная концепция европейского подхода: долговечность определяется комбинированным переносом тепла, влажности и химических веществ через массу бетона, обменом с окружающей железобетонные конструкции средой, и параметрами, контролирующими механизм переноса. Моделирование таких процессов для оценок долговечности и срока службы раскрывается с помощью механизмов переноса. Скорость переноса агрессивных компонентов и продуктов реакции зависит также от характеристик этого процесса, поскольку они являются функцией поровой структуры бетона. Решающим фактором, контролирующим различные деградиационные процессы, за исключением деградации, вызванной механическими воздействиями, является присутствие жидкой фазы или влажности среды. В свою очередь вид и скорость физических,

химических и биологических деградиционных процессов в бетоне, и в случае коррозии арматуры, определяют уровень сопротивления материалов, сечений и элементов, составляющих конструкцию.

Общим выводом является то, что поверхностные условия конструкции отражаются на ее безопасности, эксплуатационной пригодности и внешнем виде, то есть в целом на эксплуатационном качестве.

За почти столетний период экспериментальных исследований коррозии бетона накоплен большой фактический материал, что создало предпосылки для разработки физико-химических и математических моделей коррозионных процессов, а на их основе инженерных методик расчета и рекомендаций по повышению долговечности и надежности строительных конструкций.

Основными направлениями развития науки о долговечности являются [89]:

- разработка теории коррозии бетона и железобетона;
- исследования коррозии бетона в различных средах;
- исследование коррозии арматуры и повышение защитных свойств бетона по отношению к стальной арматуре;
- исследование работы железобетонных конструкций в различных агрессивных средах и создание коррозионностойких конструкций;
- защита железобетонных конструкций лакокрасочными, пленочными и полимерными покрытиями;
- технико-экономическая оценка защиты железобетонных конструкций;
- изучение поведения железобетонных конструкций в реальных условиях и разработка методов испытаний.

## 1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В БЕТОНАХ И АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Процессы коррозии бетона представляют совокупность химических и физических процессов, протекающих в поровом пространстве бетона. В основе длительных процессов коррозии бетона лежат медленно текущие химические реакции между твёрдой, жидкой и газообразными фазами. Кроме собственно химических реакций на поверхности раздела фаз, в них участвуют процессы переноса веществ, которые подводятся к поверхности раздела и затем отводятся от неё как продукты коррозии. Основные химические и физические процессы, влияющие на долговечность железобетонных конструкций, определяются следующими главными факторами: проникновением воды, водных растворов, газа (углекислого газа  $CO_2$ ), кислорода, агрессивных ионов. На кинетику этих реакций, то есть на накопление повреждений в бетоне, существенно влияет скорость транспортных процессов, которая определяется механизмами изнашивания [65].

Коррозионные процессы весьма многообразны, поэтому их классификация весьма сложная задача. Классифицировать коррозионные процессы удастся только по сумме основных ведущих признаков их влияния на бетон. В 1952 г. В.М. Москвин предложил разделить процессы коррозии, протекающие в бетоне на три основных вида [17].

I вид – к данному виду относятся все процессы коррозии, которые возникают в бетоне при действии жидких сред (водных растворов), способных растворять составляющие цементного камня с последующим их удалением. Особенно интенсивно данный вид коррозии протекает при фильтрации воды через толщу бетона.

II вид – к данному виду относятся процессы коррозии, при которых происходит химическое взаимодействие между компонентами цементного камня и агрессивного раствора. При этом продукты реакции могут либо удаляться, либо скапливаться в толще в виде аморфной массы.

III вид – к данному виду относятся процессы коррозии, при которых в порах бетона происходит накопление и кристаллизация малорастворимых продуктов реакции с увеличением объема твердой фазы, либо веществ, способных при фазовых переходах увеличивать объем твердой фазы, что приводит к возникновению внутренних напряжений в структуре.

Обычно коррозионные процессы, протекающие в бетоне, носят смешанный характер, поэтому, чтобы отнести процесс коррозии к одному из трех видов, стараются выделить преобладающие процессы, вызывающие разрушение материала.

Внешние признаки коррозионного повреждения бетона элементов инженерных сооружений в ряде случаев совпадают с теми, которые свойственны другим типам железобетонных конструкций:

- шелушение и послойное разрушение бетона от наружных, обращенных к агрессивной среде, поверхностей вглубь, с оголением заполнителей и стальной арматуры (коррозия I-го, II-го, III-го видов, размораживание);
- поверхностная и объемная, выходящая на поверхность хаотическая микро-и макротрещиноватость (размораживание, внутренняя коррозия);
- высолы на поверхности изделий и порошковые новообразования (коррозия I-го, II-го видов);
- наросты кристаллов на поверхности бетона в зоне переменного уровня агрессивных вод и влажных грунтов (коррозия бетона III-го вида при наличии капиллярного подсоса и испарения) [65].

В таблице 1.1 представлены хорошо известные и изученные в настоящий момент процессы при взаимодействии бетона и железобетона с агрессивными средами [18].

Эта классификация позволяет сгруппировать требования к бетону и показатели агрессивности среды на основании представлений о механизме коррозионных процессов.

## Классификация коррозионных процессов бетона и железобетона

Природа определяющего коррозионного процесса	Вид коррозии по В.М. Москвину	Коррозионные процессы	Параметр количественной оценки коррозионного процесса	Факторы, определяющие кинетику коррозионного процесса	
				в условиях напорной фильтрации	при свободном омывании
Физико-химические процессы: растворение и кристаллизация	I	Выщелачивание водой не содержащей солей	Количество растворенных компонентов цементного камня, вынесенных из бетона	Скорость внутренней диффузии	
	II	Выщелачивание нейтральными солевыми растворами			
Физико-химические процессы: растворение и кристаллизация	II	Кристаллизация	Количество внесенных агрессивных компонентов или продуктов их взаимодействия с цементным камнем	Скорость капиллярного поднятия жидкости к испаряющей поверхности	Скорость внутренней диффузии
Химическое взаимодействие агрессивной среды с компонентами цементного камня	III-II-I	Сульфатная коррозия	Количество внесенных агрессивных компонентов или продуктов их взаимодействия с цементным камнем	Объемная скорость фильтрации и процессы уплотнения цементного камня продуктами реакции	Скорость диффузии в слое продуктов реакции
	II	Кислотная коррозия			
	II	Магнезиальная коррозия			
Электролиз цементного камня	-	Электро-коррозия	Количество электричества, прошедшего через элемент конструкции	Напряжение или сила тока, электропроводность бетона	
Адсорбция поверхностно-активных веществ	-	Адсорбция и понижение, поверхностной энергии твердого тела	Понижение прочности цементного камня	Концентрация поверхностно-активных веществ. Напряженное состояние бетона	
Физико-химические процессы на контакте цементного камня и заполнителя	-	Взаимодействие активного кремнезема заполнителей и щелочей цемента	Деформации набухания	Соотношение между реагирующими компонентами	
	-	Взаимодействие доломита в			

или арматуры		заполнители и растворов солей щелочных металлов		
	-	Электрохимическая коррозия стали	Глубина поражения металла	Характер контроля процесса коррозии: анодный, катодный, омический
	-	Коррозия растрескивания стали	Напряжение, при котором происходит резкое ускорение разрушения	Состав и структура арматурной стали, ее напряженное состояние и содержание в среде агрессивных или пассивирующих ионов

Согласно СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» (Приложение 1) бетон и цементный камень, подвергаются коррозионному воздействию различных сред:

- газообразной среды в виде загрязненной атмосферы воздуха;
- твердой среды в виде пылей, загрязняющих атмосферу воздуха (взвешенные вещества) и осаждающихся на наружных поверхностях конструкций, солей-антиобледенителей, грунтов, содержащих агрессивные компоненты;
- жидкой среды в виде агрессивных природных или загрязненных техническими продуктами и отходами поверхностных и грунтовых вод;
- биологически активных сред.

Степень агрессивного воздействия на бетонные и железобетонные конструкции определяется: для жидких сред – наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхности; для газовых сред – видом и концентрацией газов, растворимостью их в воде, влажностью и температурой среды; для твердых сред (соли, аэрозоли, пыли) – дисперсностью, растворимостью в воде, влажностью окружающей среды.

Все среды по степени воздействия на строительные конструкции (в том числе на бетонные и железобетонные) делятся на неагрессивные (Н), слабоагрессивные (Сл), среднеагрессивные (Ср) и сильноагрессивные (Сн).



Степень агрессивности среды определяют по допустимой глубине разрушения бетона за 50-летний срок эксплуатации конструкции (таблица 1.2) [80].

Таблица 1.2

Допустимая глубина (см) разрушения бетона за 50 лет эксплуатации

Степень агрессивности воды-среды	Конструкции	
	железобетонные	бетонные
Неагрессивная	1	2
Слабоагрессивная	1-2	2-4
Среднеагрессивная	2-4	4-6
Сильноагрессивная	более 4	более 6

В таблице 1.3 приведены типичные случаи взаимодействия агрессивных сред с бетонными и железобетонными конструкциями с указанием условий воздействия, преобладающих процессов, характера разрушения и способов защиты [89].

Таблица 1.3

Типичные случаи взаимодействия агрессивных сред с бетонными и железобетонными конструкциями

Среда	Условия воздействия	Преобладающие процессы в бетоне	Характер ограничения процессов в бетоне	Характер разрушения железобетонных конструкций (ведущий процесс)	Способы защиты конструкции
Кислые растворы	Постоянные, с образованием буферного слоя	Растворение и обменные реакции нейтрализации	Диффузионный процесс в слое продуктов коррозии	Послойный с образованием слоя продуктов коррозии бетона, затухающий	В зависимости от скорости коррозии без защиты или изоляция поверхности конструкции
	Постоянные, без образования буферного слоя		Диффузионно-кинетический	То же, с удалением продуктов коррозии, незатухающий	
Солевые растворы: - сульфаты и другие соли, дающие кристаллогидратные	Постоянные	Обменные реакции с кристаллизацией новообразований	Диффузионный процесс в структуре бетона	Расстрескивание бетона	Использование низкоалюминатных цементов, повышение плотности бетона, уплотняющие пропитки, изоляция

новообразова- ния;	Периодическое увлажнение и подсос с испарением	То же	Диффузионно- конвективный процесс в структуре бетона	Ускоренное растрескивание бетона	поверхности конструкций
- хлориды	Постоянные	Диффузион- ный перенос с постоянным выравнива- нием концентрации солей	Диффузионный в структуре бетона	Депассивация и коррозия арматуры с сильным катодным ограничением	Повышение плотности и толщины защитного слоя бетона, насыщение пресной водой, уплотняющие пропитки, изоляция поверхности железобетонных конструкций, защитные покрытия арматуры
	Периоди- ческое увлажнение и подсос с испарением	Диффузионно- конвективный перенос с накоплением солей	Диффузионно- конвективный в структуре бетона	То же, с преоблада- нием катодного или анодного ограничения в зависимости от плотности и влажности бетона	
Воздушно- влажная	Постоянные	Нейтрализация кислыми газами	Диффузион- ный в нейтрализо- ванном слое бетона	Депассивация и коррозия арматуры с преобладанием анодного или омического ограничения в зависимости от плотности и влажности бетона	Повышение плотности и толщины защитного слоя бетона; уплотняющие пропитки, изоляция поверхности конструкции

При воздействии на бетон водной среды может происходить разрушение бетона, характеризующееся I, II или III видом коррозии. При проектировании конструкции необходимо учитывать состав агрессивной среды, условия службы конструкции, правильно выбрать материалы и определить плотность бетона, чтобы обеспечить заданную долговечность конструкции.

### 1.2.1 КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПЕРВОГО ВИДА

Гидратированные минералы, составляющие цементный камень, в различной степени растворимы в воде. Возможность разрушения бетона вследствие растворения и выноса из его структуры компонентов

цементного камня, создающих его прочность, была названа коррозией первого вида. Интенсивность коррозии I вида определяется условиями контакта воды и цементного камня. Одним из определяющих факторов возможности протекания коррозии I вида являются проницаемость бетона для воды и состав воды, контактирующий с бетоном [18, 87].

Коррозия первого вида (выщелачивание) довольно широко распространена в гидротехнических и подземных сооружениях, конструкциях градирен и других бетонных элементах, подвергающихся непрерывному или попеременному воздействию пресных вод. В первую очередь, при коррозии первого вида происходит изменение внешних признаков конструкции. Если конструкция подвержена периодическому воздействию пресной воды (например, воздействие дождевой, талой воды на мостовые конструкции, пешеходные переходы, сооружения для пропуска воды, сильное увлажнение при авариях, связанных с нарушением подачи питьевой и технической воды в жилые и промышленные здания и т.п.), то вначале на ее поверхности появляется белый известковый налет, затем в местах капельного стекания воды образуются известковые наросты в виде природных сталактитов [65].

### 1.2.2. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ВТОРОГО ВИДА

Коррозия II вида связана с развитием обменных реакций между кислотами или солями окружающей среды, с одной стороны, и составными частями цементного камня – с другой. Чем энергичнее протекает реакция взаимодействия и чем более растворимы новообразования, тем скорее и полнее разрушается бетон [17, 88].

С физико-химической точки зрения коррозия второго вида включает в себя следующие процессы:

- проникание агрессивного вещества из раствора в пористую структуру бетона;

- химическое взаимодействие агрессивного вещества с компонентами цементного камня с образованием растворимых (или аморфных) продуктов;
- вынос растворимых продуктов реакции из бетона.

Последовательность разрушения бетона при коррозии I вида, заключающаяся в постепенном выщелачивании продуктов гидролиза цемента, иная при коррозии II вида, когда разрушение цементного камня идет в поверхностных слоях бетона, соприкасающихся с агрессивной средой, и процесс разрушения этих слоев может достичь полного развития при сохранении в прилегающих слоях бетона почти без изменения всех элементов цементного камня [18].

Если новообразования, не обладающие вяжущими свойствами и достаточной плотностью, чтобы воспрепятствовать дальнейшему прониканию агрессивной среды, растворяются или смываются механически, то обнажаются более глубокие слои бетона [89]. Последние также разрушаются, и процесс коррозии протекает до полного разрушения всего бетона, однако скорость этого процесса может быть различной.

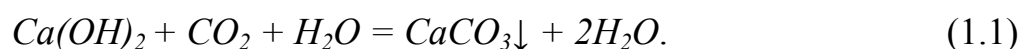
Если новообразования нерастворимы или после удаления растворимых продуктов реакции остается достаточно прочный слой продуктов реакции, который в конкретных условиях контакта агрессивной среды и бетона, например в подземных сооружениях, не удаляется, а сохраняется на месте, свойства этого слоя, как будет показано дальше, определяют интенсивность разрушения бетона при коррозии II вида [37].

#### 1.2.2.1. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ

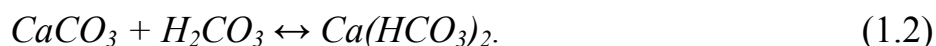
Углекислота в большем или меньшем количестве присутствует в громадном большинстве природных вод. Лишь при  $pH > 8,5$  содержание ее в воде становится незначительным и практически неощутимым. Источником появления  $CO_2$  в природных водах являются, в основном, биохимические процессы, протекающие как в самой воде, так и в

почвах, с которыми вода соприкасается. В частности, с выделением  $CO_2$  связаны микробиологические процессы при гниении растительных остатков, протекающие на разной глубине. Выделяется  $CO_2$  и в результате процессов взаимодействия осадочных карбонатных пород с грунтовыми водами. Нельзя забывать и о том, что в атмосфере содержится лишь 0,03 %  $CO_2$ . В воде, не содержащей солей, при температуре 15 °C растворяется 0,59 мг/л углекислоты, что придает воде слабокислые свойства ( $pH = 5,7$ ) [64]. В большинстве случаев содержание двуокиси углерода в природных водах значительно выше, и поэтому процесс ее поглощения из атмосферы обычно не играет существенной роли [17, 30].

Угольная кислота является очень слабой, но даже она может подвергнуть цементный камень химической коррозии. Этот вид коррозии отличается своеобразием и протекает в два этапа. Вначале идет реакция взаимодействия гидроксида кальция с  $CO_2$  воздуха в присутствии воды с образованием малорастворимого карбоната кальция [90, 91]:



Затем реакция продолжается с образованием легко растворимого гидрокарбоната кальция:



По истечении времени и при условии, что раствор не меняется, между гидрокарбонатом и карбонатом кальция устанавливается равновесие.

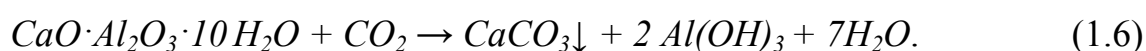
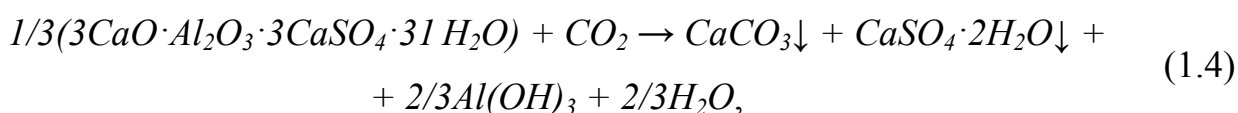
Образующийся продукт растворим в воде. Так как реакция обратима, то для предотвращения коррозии необходимо, чтобы концентрация углекислоты не превышала равновесного значения.

Реакция между агрессивной углекислотой и карбонатом кальция протекает быстро, а диффузия  $Ca(OH)_2$  идет медленно; поэтому карбонатный слой, образовавшийся в бетоне на воздухе до соприкосновения с углекислой водой, постепенно разрушается. Разрушение этого слоя идет до тех пор, пока либо скорость диффузии сравняется со скоростью углекислой коррозии

карбонизированного слоя, либо начнется непосредственное разрушение гидратированных элементов цементного камня. Но и в последнем случае, при избытке ионов  $OH^-$  на поверхности цементного камня вначале будет образовываться в твердом виде карбонат кальция, переходящий затем в раствор в виде бикарбоната [17].

Если процесс протекает в воздушной среде, то он, как правило, заканчивается коррозией, описываемой уравнением (1.1), которую принято называть *углекислой*. Если же на цементный камень воздействует водная среда, содержащая угольную кислоту, или воздушная влажная среда с высокой концентрацией  $CO_2$ , то процесс коррозии продолжается с образованием кислого углекислого кальция  $Ca(HCO_3)_2$ , и такая коррозия называется *углекислотной*.

При коррозии этого вида возможны также химические реакции взаимодействия продуктов гидратации минералов портландцементного клинкера с  $CO_2$  [90]:



Во всех случаях эти реакции идут с образованием нерастворимой соли – карбоната кальция, гипса (при разложении этtringита), рыхлых масс гидроксидов кремнезема и алюминия (при разложении гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, этtringита).

Если в воде, наряду с угольной кислотой, содержатся в растворенном виде сульфаты натрия и калия, то они будут оказывать каталитическое действие на реакцию карбонизации и углекислотная коррозия усиливается.

Профессор Москвин В.М. схематически представил последовательность развития процессов коррозии бетона при фильтрации углекислых вод через толщу бетона следующим образом (рисунок 1.1.) [18].

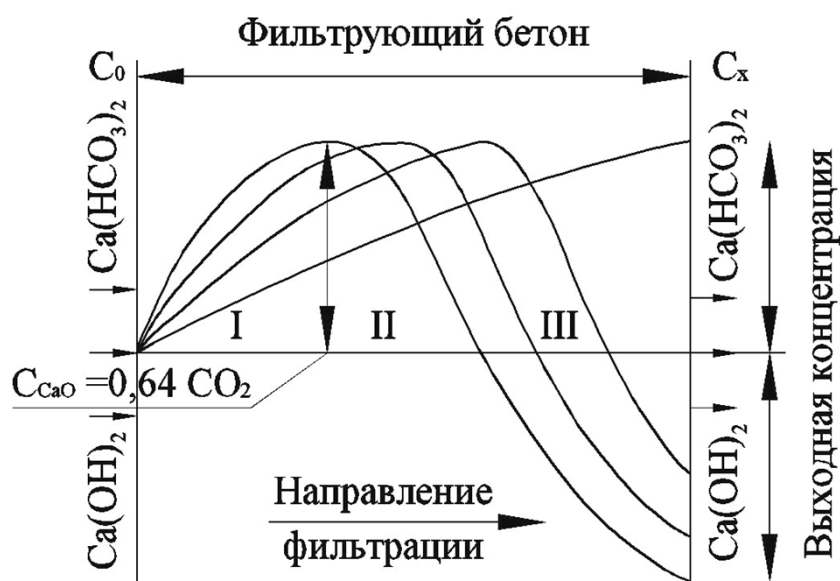


Рис. 1.1.: Схема последовательного развития коррозии при фильтрации углекислых вод через бетон:

I – зона разрушения (образование бикарбонатов)

II – зона уплотнения (выпадение карбонатов в осадок)

III – зона выщелачивания

Представленные реакции и механизмы углекислотной коррозии воспроизведены и изучены достаточно глубоко в лабораторных условиях. Для реальных условий службы бетонных и железобетонных конструкций этот вид коррозии в полном ее объеме встречается относительно редко. Так, практически для всех бетонных и железобетонных конструкций, омываемых атмосферным воздухом, возможно протекание реакций с образованием карбоната кальция. Реакции же с образованием кислого углекислого кальция ввиду недостаточной концентрации в воздухе  $CO_2$  не происходит. В итоге лишь в поверхностном слое толщиной 2-4 мм идет карбонизация цементного камня, не снижающая в целом эксплуатационных свойств строительной конструкции. Более того,

происходит некоторое уплотнение поверхностного слоя с повышением его непроницаемости [90].

#### 1.2.2.2. КИСЛОТНАЯ КОРРОЗИЯ

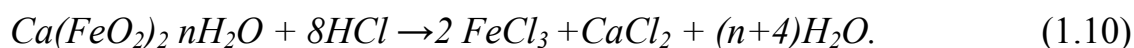
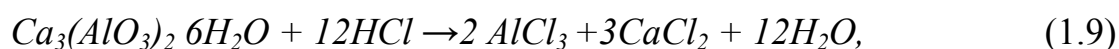
Составляющие цементного камня, имеющие *основной* характер, особенно активно взаимодействуют с кислотами и кислыми солями. Такое взаимодействие называется *кислотной коррозией*.

Из числа неорганических кислот (кроме углекислоты), с действием которых на бетон чаще всего приходится встречаться на практике, в первую очередь следует отметить соляную, серную и азотную, а из органических: уксусную, молочную и ряд других [18].

При действии кислоты цементный камень полностью разрушается, причем продукты разрушения частично растворяются, а частично остаются на месте реакции.

Установлено, что все виды портландцемента не являются стойкими к действию кислот. Наиболее сильное действие оказывают однопроцентные растворы соляной, серной, азотной кислот, пятипроцентный раствор фосфорной кислоты, любые растворы органических кислот. Отрицательное воздействие кислот начинает проявляться уже при  $pH = 6$  [90].

Действие кислоты сводится к ее реакции с  $Ca(OH)_2$ , гидросиликатами кальция и др. В результате этого образуются легко растворимые соли, которые вымываются из структуры бетона. Химические реакции взаимодействия, например, соляной кислоты, протекают по следующим схемам [85, 90, 91]:





При воздействии на бетон соляной кислоты любой концентрации, вплоть до концентрированной, осадка новой фазы – хлористого кальция – образоваться не может, вследствие того, что ни при каких условиях в поровой жидкости не достигается концентрация насыщенного раствора.

Если при химическом взаимодействии в поровой жидкости достигается концентрация насыщенного раствора, а затем и пересыщенного, то новообразования выпадают в осадок в порах бетона [92].

Образующиеся в результате реакций  $Ca(OH)_2$  с гидросиликатами кальция и др. нерастворимые соединения в виде гидроксида кремния (алюминия, железа) остаются в бетоне как рыхлые массы.

В зависимости от растворимости продуктов реакции изменяется и скорость коррозионного процесса.

Так как кислоты взаимодействуют прежде всего с гидроксидом кальция, а затем с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция с образованием кальциевых солей, то от их растворимости и структуры слоя продуктов коррозии в значительной степени и зависит скорость разрушения бетона: чем больше растворимость продуктов реакции и чем интенсивнее они уносятся агрессивным раствором, тем быстрее идет разрушение цементного камня. На месте структурных элементов цементного камня остается не обладающая связностью масса. В данном случае ограничивающими скорость коррозии факторами являются, в первую очередь, реакционная емкость агрессивной среды и скорость ее обмена у поверхности бетона [18].

Если продукты реакции малорастворимы, то, оставаясь на месте своего образования, то есть на поверхности бетона, они замедляют доступ агрессивной среды к внутренним, еще не поврежденным частям цементного камня. В этом случае, ограничивающим фактором скорости коррозии становится, скорость диффузии ионов через образовавшийся слой продуктов реакции. Скорость диффузии ионов зависит от градиента их

концентрации, а также от толщины и диффузионной проницаемости слоя, образовавшегося на поверхности цементного камня.

Растворимость образовавшихся в результате реакции между кислотой и компонентами цементного камня солей кальция и остаточных продуктов разрушения силикатов, алюминатов и ферритов, в виде гелей гидроксидов кремния, алюминия и железа определяет структуру и диффузионную проницаемость слоя продуктов реакций, а соответственно и скорость развития коррозии. Но слой продуктов реакции образуется не сразу, а со временем, по мере развития коррозии, поэтому начальная скорость процессов коррозии в диффузионно-кинетической области будет на несколько порядков выше той, которая установится при переходе процесса из диффузионно-кинетической области в собственно диффузионную.

Замедленность скорости коррозии в общем виде, определяется постепенным ростом диффузионного сопротивления слоя продуктов коррозии прониканию агрессивного вещества к реагирующей поверхности [17].

Подтверждением этому служат результаты, полученные Т.В. Рубецкой и Г.В. Любарской [88] и приведенные в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Влияние растворимости кальциевых солей, образующихся при действии кислот на материал, на скорость коррозии.

Бетон с  $B/C=0,5$ ,  $C=420 \text{ кг/м}^3$

Кислота	рН	Растворимость кальциевой соли, г/л	Материал	Скорость коррозии, мг CaO/(см <sup>2</sup> ·сут)		Глубина коррозии за 42 суток, см
				После 1 суток	После 20 суток	
HCl	1,0	745	Цементный камень	36,7	13,7	0,42
			Известняк	615	615	-
			Бетон на гранитном щебне	21,56	4,31	0,68
			Бетон на известняковом щебне	21,56	8,5	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0	2,20	Цементный камень	12,9	3,4	0,13
			Известняк	250	0,94	-

			Бетон на гранитном щебне	10,75	1,05	0,23
			Бетон на известняковом щебне	10,74	1,08	0,07
<i>HF</i>	2,06	0,16	Бетон на гранитном щебне	2,4	0,27	-
			Бетон на известняковом щебне	0,96	0,45	-

Разрушение бетона в кислотах происходит послойно. Химическое взаимодействие протекает в наружных слоях, постепенно распространяясь вглубь. При этом внутренние слои до определённого времени остаются неповреждёнными. Образующийся снаружи отработанный слой оказывает сопротивление прониканию кислоты вглубь и тем замедляет процесс разрушения. Это сопротивление тем больше, чем менее растворимы продукты взаимодействия бетона с кислотами, чем менее проницаем разрушенный слой. Смыв отработанного наружного слоя ускоряет разрушение бетона в кислых растворах [42].

Во внешнем, полностью прореагировавшем с кислотой слое, все основные соединения цементного камня превращаются в нейтральные или кислые продукты. В реакционном слое при ограниченном содержании кислоты разрушение компонентов цементного камня может происходить последовательно, в зависимости от равновесного значения pH для отдельных компонентов бетона. Минимальные значения pH, при которых начинают разрушаться компоненты цементного камня [93], приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5.

Минимальные значения pH, соответствующие стабильному состоянию гидратных новообразований в цементном камне

Компоненты цементного камня	Стехиометрическая формула	Минимальное значение pH
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	12,5
Гиллебрандит	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1,17H_2O$	11,22
Ксонотлит	$6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5,5H_2O$	10,00

Гиролит	$2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2,5H_2O$	9,78
Гидроалюминаты	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$	8,15
кальция	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	8,12
Гидросульфалюминаты	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	7,98
кальция	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$	7,84

Приведенные данные показывают, что наименее стойки при снижении pH гидроксид кальция и высокоосновные силикаты кальция. Более стойки низкоосновные гидросиликаты и алюминатные фазы.

Из числа органических кислот наиболее агрессивно влияют на коррозионный процесс: молочная, уксусная, масляная и винная, которые растворяются в воде. Среди них особой агрессивностью отличается молочная кислота ( $CH_3 - CH - COOH$ ), в связи с чем, на маслодельных и

|  
ОН

сыроваренных заводах бетонные полы часто разрушаются (отходы производства характеризуются  $pH = 4$ ) [94].

В состав различных масел и жиров входят такие органические кислоты, как олеиновая, стеариновая и пальмитиновая, которые относятся к соединениям с высокой молекулярной массой и не растворяются в воде. Они также оказывают явно выраженное агрессивное действие на цементные бетоны. Причем их агрессивность возрастает по мере увеличения молекулярной массы в ряду стеариновой ( $C_nH_{2n}O_2$ ) и олеиновой ( $C_nH_{2n-2}O_2$ ) кислот. Разрушающее действие этих кислот объясняется тем, что при действии гидроксида кальция на жиры и масла, последние омыляются с образованием соответствующих многоатомных спиртов и жирных кислот, которые, взаимодействуя с  $Ca(OH)_2$ , образуют соли, например, олеат кальция, глицерат кальция [90].

Как отмечалось, скорость коррозии бетона в кислых средах в большой степени зависит от растворимости продуктов взаимодействия цементного камня с кислотой. Кальциевые соли различных кислот имеют различную

растворимость. В случае образования солей с высокой растворимостью процесс коррозии развивается с большой скоростью. Растворимость некоторых кальциевых солей представлена ниже [95]:

- янтарнокислый кальций  $CaC_4H_4O_4$  – 1276 г/л,
- нитрат кальция  $Ca(NO_3)_2$  – 1260 г/л,
- хлорид кальция  $CaCl_2 \cdot 5H_2O$  – 747 г/л,
- ацетат кальция  $Ca(CH_3COO)_2$  – 347 г/л,
- формиат кальция  $Ca(HCOO)_2$  – 166 г/л,
- лактат кальция  $Ca(CH_3CH_2COO)_2 \cdot 5H_2O$  – 54 г/л,
- борнокислый кальций  $Ca(BO)_2 \cdot 2H_2O$  – 3,1 г/л,
- сернокислый кальций  $CaSO_4$  – 2,1 г/л.

Выше было показано, что при действии молочной кислоты, образующей хорошо растворимый (54 г/л) лактат кальция, бетон разрушается быстрее, чем серная кислота, образующая менее растворимый (2,1 г/л) гипс.

Образующиеся при воздействии кислот соли с низкой растворимостью сильно замедляют процесс коррозии бетона. Примеры таких солей представлены ниже [95]:

- виннокислый кальций  $CaC_4H_4O_8 \cdot 4H_2O$  – 0,266 г/л,
- фторид кальция  $CaF_2$  – 0,016 г/л,
- щавелевокислый кальций  $CaC_2O_4$  – 0,0067 г/л.

В практике строительства растворы кислот, образующих хорошо растворимые кальциевые соли, используются для очистки кирпичной кладки от загрязнений цементным раствором и карбонатными высолами и для других целей. Дозированная обработка поверхности бетона кислотами, образующими с кальцием слабо растворимые соли позволяет повысить плотность и коррозионную стойкость наружного слоя бетона. Для указанных целей В.М. Москвин и Н.А. Мощанский применяли обработку поверхности бетона фтористыми соединениями, образующими нерастворимый фторид кальция [18, 96]. Выше изложенное позволяет сделать вывод о том, что основным

лимитирующим фактором коррозии бетона в кислых средах является проницаемость наружного коррозионного слоя бетона. Чем менее растворимы продукты коррозии цементного камня, тем меньше пористость и больше диффузионное сопротивление имеет наружный корродирующий слой. Важным аргументом, указывающим на диффузионное ограничение процесса коррозии бетона в кислотах, является послойный характер разрушения бетона в указанных условиях. Лишь после полного превращения цементного камня в продукты коррозии реакционная зона перемещается вглубь бетона. Это указывает на дефицит кислоты в зоне реакции и диффузионный характер разрушения.

### 1.2.3. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ТРЕТЬЕГО ВИДА

К коррозии III вида относятся процессы, приводящие к накоплению в порах, трещинах и капиллярах бетона малорастворимых продуктов реакции с увеличением объема твердой фазы или веществ, способных при фазовых переходах, полимеризации и других подобных процессах увеличить объем твердой фазы в порах бетона, которые в дальнейшем могут приводить к разрушениям; к этому виду коррозии относится коррозия при действии сульфатов, полимеризации мономеров и т.п. [97].

Коррозия бетона третьего вида подробно исследована В.М. Москвиным [17-26], Ф.М. Ивановым [27-34], С.В. Федосовым [97, 98].

Для данного вида коррозии бетона характерны следующие процессы: проникание в бетон по механизму фильтрации, капиллярного всасывания или диффузии агрессивного раствора, химическое взаимодействие агрессивного вещества с компонентами цементного камня, кристаллизация новообразований, возникновение внутренних растягивающих напряжений, растрескивание бетона и полная деструкция.

Соли либо образуются вследствие химических реакций взаимодействия агрессивной среды с составными частями цементного

камня, либо приносятся извне и выделяются из раствора за счет постепенного испарения из него воды [97].

Механизм разрушения бетона солями заключается в следующем. Растворы солей мигрируют в теле цементного камня и бетона. Микрокапилляры малых размеров пропускают только чистую воду, а соль остается в более крупных порах и капиллярах. При кристаллизации возникает давление кристаллов на стенки пор, вызывающее появление растягивающих напряжений в теле бетона, вплоть до разрушающих [25].

Для коррозии третьего вида, характерно накопление солей в порах бетона, что уплотняет его на начальных стадиях. Прочность бетона при этом на какой-то период увеличивается и превышает таковую для бетона, не подвергавшегося действию агрессивной среды. Из-за этого иногда не удается распознать начальные формы развивающейся коррозии третьего вида. Лишь после возникновения значительных растягивающих усилий в стенках пор и капилляров, вызванных продолжающимся ростом кристаллообразований, происходит разрушение структурных элементов цементного камня бетона и наблюдается быстрое снижение его прочности [99].

### 1.3. СПОСОБЫ ЗАЩИТЫ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ОТ ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

#### 1.3.1. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА СТАДИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МОНТАЖА ИЗДЕЛИЙ

В соответствии СНиП 3.04.03-83 «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии» (Приложение 1) при проектировании бетонных и железобетонных конструкций, предназначенных для эксплуатации в агрессивной среде, их коррозионную стойкость следует обеспечивать в первую очередь средствами первичной защиты, то есть применением коррозионно-стойких материалов, добавок, повышающих коррозионную стойкость бетона и его защитную способность для стальной арматуры,

снижением проницаемости бетона технологическими приемами, установлением требований к категории трещиностойкости, ширине расчетного раскрытия трещин, толщине защитного слоя бетона.

Наиболее простой и действенной мерой предохранения бетона от влияния агрессивной среды является увеличение плотности. Повышению плотности способствуют добавки трасса, шлаковой или каменной муки в количестве до 20-30 % от веса цемента [100].

Не менее важное влияние на стойкость бетона имеют заполнители, составляющие в бетоне примерно 80 % его объема. Из большого разнообразия применяемых для бетонов заполнителей важно выбрать те, которые при данных агрессивных воздействиях являются наиболее стойкими.

Как известно [65], долговечность бетона зависит от возраста бетона, при котором начинается воздействие отрицательных внешних факторов. Бетон приобретает необходимое качество структуры, как правило, лишь после гидратации цемента на 75-85 %. Поэтому обеспечение благоприятных условий твердения бетона является важнейшим условием получения бетона повышенной долговечности.

Применение, в совокупности рассмотренных выше технологических приемов, заметно улучшает показатели бетона, существенно важные для его долговечности, в том числе и коррозионной стойкости. Однако при этом следует учитывать, что такие бетоны отличаются многокомпонентностью состава, в них используются комплексы химических добавок, наполнителей, дополнительных компонентов, а к вяжущим веществам и заполнителям предъявляются определенные требования [89, 97].



### 1.3.2. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ НА СТАДИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ

Самым распространенным методом защиты бетонных и железобетонных конструкций на стадии эксплуатации, сегодня является устройство антикоррозионных покрытий.

Основным назначением защитного покрытия бетона является предохранение его от действия агрессивных сред. Эффективность покрытия достигается за счет: стойкости его в отношении действующей среды; инертности покрытия в отношении защищаемого материала; достаточной для заданных условий прочности и хорошей адгезии покрытия к бетону; достаточной плотности; необходимой теплоизолирующей способности (для футеровок) [101].

По данным нормативной литературы, определяющим выбор противокоррозионного покрытия, способа производства работ и методов испытаний, могут применяться следующие защитные покрытия:

- лакокрасочные: армированные и неармированные на основе природных и синтетических смол – применяются в основном от атмосферных воздействий, агрессивных газов и паров;

- мастичные, шпатлевочные и наливные: неорганические – на основе жидкого стекла; органические – на основе природных и синтетических смол – применяются при высокоагрессивной атмосфере, жидкой среде умеренной агрессивности без механических воздействий. К этим видам можно отнести и покрытия, наносимые газопламенным напылением, и т.п.;

- оклеечные, на битумных и битумно-резиновых мастиках на синтетических клеях, асбесте на жидком стекле. В качестве материалов для такой изоляции применяют полиэтиленовую пленку, гидроизол, бризол, изол, стеклорубероид;

– футеровочные и облицовочные на вяжущих, приготовленных на основе жидкого стекла, природных и синтетических смол.

#### 1.4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Математическая теория процессов коррозии бетона, позволяющая расчетным путем определить скорость движения и глубину фронта коррозии, до настоящего времени не построена, что связано, прежде всего, с большой сложностью изучаемых процессов и длительностью во времени. В общем случае математическая модель должна включать уравнения массопереноса, учитывать кинетику химических реакций и различных физических процессов. При построении математических моделей приходится сталкиваться также с явлениями фазовых и химических переходов [3].

Математические модели процессов коррозии бетона можно разделить на эмпирические и модели на основе феноменологических уравнений переноса [102].

Феноменологическим называется метод описания процесса, игнорирующий микроскопическую структуру вещества и рассматривающий его как сплошную среду. Феноменологические законы носят весьма общий характер, а роль среды учитывается коэффициентами, определяемыми из опыта.

В эту группу входят дифференциальные уравнения диффузии, а также уравнения конвективного массопереноса. Эти уравнения позволяют рассчитывать изменяющиеся во времени поля концентраций в неподвижных и движущихся средах; на их основе получают инженерные уравнения для расчета потоков вещества и уравнения кинетики процессов.

Эмпирическим называется метод описания процесса, в котором модель выводится в результате экспериментов и опытов, и используются только экспериментальные данные [3, 103].

Преимуществом первой группы является учет наибольшего числа факторов, влияющих на кинетику процессов коррозии. Преимуществом второй группы является относительно простое и быстрое вычисление необходимых параметров – подобранных коэффициентов пропорциональности [3, 104-107].

Процессы коррозии представляют собой совокупность химических и физических процессов протекающих в поровом пространстве бетона. Характеристика основных физических и химических процессов коррозии приведена в таблице 1.7 [46].

Таблица 1.7

Физические и химические процессы коррозии бетона в жидких средах

Физические процессы и химические реакции	Вид дифференциального уравнения, описывающего процесс
Растворение гидроксида кальция	Дифференциальное уравнение реакции растворения первого порядка
Массоперенос гидроксида кальция	Уравнение массопереноса второго порядка с учетом кинетики химической реакции
Диффузия $H_2CO_3$ в поровом пространстве бетона	-
Химическая реакция нейтрализации гидроксида кальция агрессивной углекислотой: $Ca(OH)_2 + 2H_2CO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 + 2H_2O$	Уравнение кинетики гомогенной химической реакции
Массоперенос растворимого продукта	Диффузионное уравнение массопереноса второго порядка

Из имеющихся исследований, посвященных разработке моделей процессов коррозии, прежде всего, отметим работы В.М. Москвина [17-26], Ф.М. Иванова [27-34], С.Н. Алексеева [35-37], А.Ф. Полака [10-16] и др. Их можно отнести к эмпирическому моделированию процессов коррозии бетона. В указанных работах основное внимание уделено выявлению влияния процессов фильтрации, кинетики химических реакций, растворимости, диффузии на процессы массопереноса, разработке методики определения констант, характеризующих указанные процессы.

Существенный вклад в развитие теории и построения математических моделей процессов коррозии бетонов внесли работы В.Ф. Степановой [38-41], Б.В. Гусева, А.Ф. Файвусовича [46-50], модели, которых можно отнести к математическим моделям на основе феноменологических уравнений переноса.

#### 1.4.1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Первые математические модели процессов коррозионного массопереноса представляли собой эмпирические выражения, построенные по результатам обработки экспериментальных данных [12, 36].

Профессор А.Ф. Полак впервые обосновал возможность применения математического моделирования для описания закономерностей деструкции бетона [10-16], при этом процесс коррозии рассматривается как сложный, состоящий из совокупности элементарных, хорошо изученных процессов.

В основу моделирования физико-химических процессов коррозии бетона А.Ф. Полак положил основные принципы [12]:

- однородность участков, рассматриваемых при решении задачи;
- принцип допустимости Франка-Каменецкого, свидетельствующий о том, что все поверхности, рассматриваемые в данном процессе, равнодоступны.
- аддитивность отдельных явлений.

Из анализа предлагаемых им и его учениками математических моделей процессов коррозии бетона, глубину коррозионного поражения можно выразить обобщенной формулой [108]:

$$L = A + \sqrt{K \cdot \tau}, \quad (1.11)$$

где:  $A$  – параметр, характеризующий стойкость бетона в начальный период действия среды;  $K$  – константа скорости коррозионного процесса;  $\tau$  – время воздействия агрессивной среды.

Недостаток уравнения (1.11) заключается в том, что в нем не раскрывается физико-химическая сущность параметра  $A$ , т.е. не ясно от каких

характеристик среды и бетона зависит его значение. Поэтому использовать эту формулу для прогнозирования стойкости бетона затруднительно.

Согласно представлениям А.Ф. Полака, уравнение кинетики процесса коррозии бетона может быть представлено в дифференциальной форме:

$$(q_1)dt = (m)dL, \quad (1.12)$$

где:  $q_1$  – количество щелочи бетона, поступающей в зону реакции в единицу времени;  $m$  – реакционная емкость бетона.

При погружении бетона в жидкую среду из него выщелачиваются компоненты цементного камня. В растворенном виде они взаимодействуют с агрессивной средой. Скорость коррозии, в целом, определяется скоростью поступления к поверхности бетона агрессивной жидкости, т.е. внешней массопередачей:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.13)$$

где:  $K_u$  – константа скорости коррозии во внешней диффузионной области;

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.14)$$

где:  $\varepsilon$  – коэффициент, характеризующий полноту нейтрализации агрессивного вещества,  $\varepsilon \leq 1$ ;  $v_2$  – скорость поступления агрессивного вещества к поверхности бетона;  $C_{20}$  – концентрация агрессивного вещества;  $\mu$  – стехиометрический коэффициент.

При дальнейшем развитии процессов коррозии на поверхности бетона образуется прокорродированный слой. По мере того, как процесс охватывает все более глубокие слои бетона, возрастает диффузионное сопротивление буферного слоя, а отток щелочи из бетона во внешнюю среду уменьшается.

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5\tau_k)}, \quad (1.15)$$

где:  $\tau_k$  – время до наступления диффузионного ограничения;  $K$  – константа скорости коррозии во внутренней диффузионной области.

$$t_k = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_{20} \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left( 1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.16)$$

$$K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_{20}}{\mu \cdot t} \cdot \left( 1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.17)$$

где:  $C_{1\infty}$  – растворимость цементного камня в поровой жидкости;  $D_1^*, D_2^*$  – эффективные коэффициенты диффузии щелочи бетона и агрессивного вещества в прокорродированном слое.

Из приведенных уравнений следует, что для определения глубины разрушения бетона, по теории А.Ф. Полака необходимо установить только один параметр, характеризующий процесс коррозии бетона - константу скорости коррозии  $K$ . Константу скорости коррозии можно определить по экспериментальным данным и пользоваться ей для прогноза сроков службы конструкций в аналогичных условиях.

Установлено [102, 103], что процессы переноса массы вещества (энергии, теплоты) могут протекать в системах, находящихся в неравновесных состояниях (масса вещества самопроизвольно распространяется от тел с большей концентрацией к телам с меньшей концентрацией). Перенос субстанции происходит во всех направлениях, однако в направлении нормали к изоповерхности он является максимальным.

#### 1.4.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА

К феноменологическим уравнениям переноса относят дифференциальные уравнения теплопроводности и диффузии, а также уравнения конвективного тепло- и массопереноса [103].

Теория тепло- и массопереноса получила свое развитие благодаря работам А.В. Лыкова [3, 104-107].

На основе обзора литературных данных Ф.М. Иванов [27] составил следующую таблицу (таблица 1.8), характеризующую механизм и интенсивность переноса веществ в пористых телах в зависимости от размера пор.

Размер пор и механизм переноса

Максимальный радиус пор, мкм	Коэффициент проницаемости, см/с	Механизм переноса
0,1	менее $10^{-5}$	Молекулярная диффузия
от 0,1 до 10	от $10^{-5}$ до $10^{-4}$	Молекулярный поток
более 10	более $10^{-4}$	Вязкий поток

Согласно этим данным фильтрация растворов в бетоне происходит в порах радиусом более 0,1 мкм при коэффициенте проницаемости более  $10^{-5}$  см/с. В порах меньшего размера перемещение растворённых веществ происходит по механизму диффузии. При наличии напора воды перенос растворов в бетоне в общем случае происходит по смешанному механизму фильтрации и диффузии. Преобладание фильтрационного или диффузионного механизма зависит от пористости бетона и градиента давления.

Явления переноса могут возникать только в неоднородных полях, где возникают потоки, которые характеризуются такой векторной величиной, как градиент – вектор. Градиент концентрации – это вектор с положительным знаком при возрастании концентрации, и с отрицательным – при ее падении. Возрастание концентрации в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется градиентом концентрации.

$$\text{grad}C = \nabla C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} \quad (1.18)$$

Для массообменных механизмов характерны два механизма переноса вещества из одной точки пространства в другую:

- молекулярная диффузия;
- конвекция (конвективный массоперенос).

Плотность потока массы, передаваемой посредством молекулярной диффузии, пропорционально градиенту концентрации.

$$\vec{j}_{м.м.} = -D \text{grad}C, \quad (1.19)$$

где:  $\vec{j}_i$  – плотность потока массы, кг/(м<sup>2</sup>с);  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – концентрация переносимого компонента, кг/м<sup>3</sup>.

Равенство (1.25) носит название – первый закон Фика [109].

Знак «минус» в уравнении показывает, что направление массового потока противоположно направлению градиента концентрации.

С учетом вышеописанных свойств неоднородных полей концентраций автор [102, 103] выводит уравнение нестационарной диффузии.

Для этого вновь выделим в неподвижной среде произвольный объем  $V$ , ограниченный поверхностью  $S$ , на которой определим бесконечно малый элемент  $dS$ , единичный вектор  $\vec{n}$  направлен перпендикулярно этой поверхности (рис. 1.2).

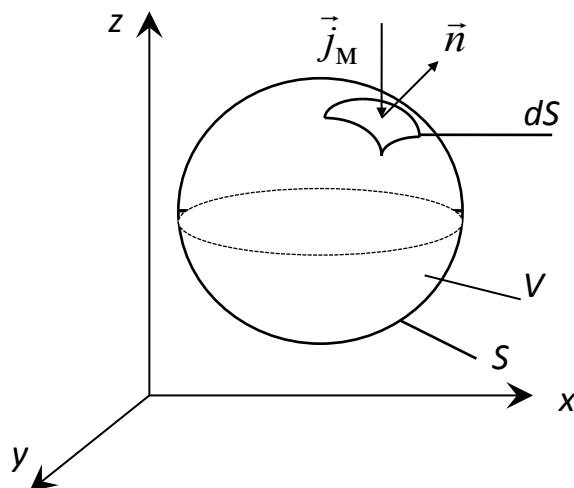


Рис. 1.2. К выводу уравнения молекулярной диффузии

Через площадку  $dS$  в объем поступает вещество с плотностью потока массы переносимого компонента  $\vec{j}_M$ , концентрация которого  $c$ .

Элементарное количество вещества  $dM_1$ , которое поступит за единицу времени через элементарную площадку  $dS$  в объем  $V$ , равно:

$$dM_1 = -\vec{j}_M \vec{n} dS. \quad (1.20)$$

Через всю поверхность  $S$  за единицу времени пройдет вещество в количестве:



$$M_1 = - \int_S \vec{j}_M \vec{n} dS. \quad (1.21)$$

Пусть  $q_{VM}$  – интенсивность источников или стоков вещества в неподвижной среде, кг/(с·м<sup>3</sup>). Тогда:

$$M_2 = \int_V q_{VM} dV. \quad (1.22)$$

Поступление вещества в объем приведет к изменению содержания (концентрации) переносимого компонента в этом объеме:

$$M_3 = \int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV. \quad (1.23)$$

Уравнение баланса вещества в объеме  $V$  будет иметь следующий вид:

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV = - \int_S \vec{j}_M \vec{n} dS + \int_V q_{VM} dV. \quad (1.24)$$

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV = - \int_S \vec{j}_M \vec{n} dS + \int_V q_{VM} dV.$$

Применяя теорему Остроградского-Гаусса:  $\int_S \vec{j}_M \vec{n} dS = \int_V \operatorname{div} \vec{j}_M dV$ , получим

уравнение баланса в следующем виде:

$$\int_V \frac{\partial c}{\partial \tau} dV = - \int_V \operatorname{div} \vec{j}_M dV + \int_V q_{VM} dV. \quad (1.25)$$

Вследствие произвольности выбора объема  $V$  получаем следующее дифференциальное уравнение в частных производных, описывающее распространение вещества в некоторой среде с источниками или стоками вещества:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = - \operatorname{div} \vec{j}_M + q_{VM}. \quad (1.26)$$

Используя закон Фика уравнение (1.25), получаем дифференциальное уравнение молекулярной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) + q_{\text{VM}}. \quad (1.27)$$

Если допустить постоянство коэффициента диффузии и отсутствие источника массы, то получится классическая запись дифференциального уравнения молекулярной диффузии (второй закон Фика) [109]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \nabla^2 c. \quad (1.28)$$

Дифференциальные уравнения массопереноса не позволяют получить конкретных расчетных выражений, пока они не дополнены начальными и граничными условиями.

Начальные условия характеризуют значения полей концентраций в момент времени, принимаемый за начало отсчета.

Для нестационарного поля концентраций:

$$c(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = c_0(x, y, z), \quad (1.29)$$

где:  $c_0(x, y, z)$  - заданные функции координат.

Граничные условия характеризуют значения потенциалов переноса (концентраций) на границах рассматриваемой области в любой момент времени. Кроме того, граничные условия отражают условия взаимодействия на границах рассматриваемой среды с другими средами.

Если на поверхности  $S$ , ограничивающей область  $V$ , задано поле концентраций, то получаем граничное условие первого рода (условие Дирихле):

$$c(x, y, z, \tau)|_S = c_0(s, \tau). \quad (1.30)$$

Граничное условие первого рода является заданием потенциала переноса на границе рассматриваемой области в любой момент времени.

Если на границе  $S$  области  $V$  задан поток массы, то имеет место граничное условие второго рода (условие Неймана):

$$-D \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_S = \vec{j}_1 (\tau). \quad (1.31)$$

В частном случае условия изоляции (не проникания) на поверхности - выражение (1.31) принимает вид:

$$\frac{\partial c}{\partial n} \Big|_S = 0. \quad (1.32)$$

Если на границе рассматриваемой среды и окружающей, происходит конвективный перенос массы вещества, то в этом случае имеем дело с граничными условиями третьего рода - условиями Ньютона:

Для массообменных процессов граничные условия третьего рода имеют следующий вид:

$$-D \operatorname{grad} c \Big|_S = \beta [c_{cp} - c(S)], \quad (1.33)$$

здесь  $\beta$  – коэффициент массоотдачи, кг/(с·м<sup>2</sup>·ед.движ.силы), (в данном случае - м/с).

Коэффициент массоотдачи  $\beta$  показывает какое количество целевого компонента переходит за единицу времени через 1 м<sup>2</sup> поверхности контакта фаз при разности концентраций переносимого компонента в газовой фазе и на границе с жидкостью равной единице. Коэффициент массоотдачи зависит от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения)

Коэффициент массопроводности  $k$  показывает, какое количество вещества переносится в твердом теле через 1 м<sup>2</sup> при движущей силе, равной 1.

Дифференциальные уравнения массопереноса совместно с начальными и граничными условиями дают полную математическую формулировку конкретной задачи, решение которой может быть выполнено аналитическим, численным или экспериментальным методом [102, 103].

Для решения уравнений массопереноса использовались лишь классические методы: метод разделения переменных, метод источников, методы, основанные на применении функций Дирака, но они не всегда

эффективны для решения практических задач. Для решения линейных краевых задач массопереноса используют следующие известные методы: преобразований Лапласа, метод разделения переменных (метод Фурье) [3].

Использование компьютерной техники часто позволяет свести нелинейную задачу к линейной. Если разделить весь процесс на  $n$  элементарных микропроцессов, в пределах каждого из которых все параметры могут считаться постоянными, то нелинейную задачу можно свести к совокупности  $n$  линейных задач.

В этом случае может быть использован комбинированный подход, заключающийся в том, что в начале каждого микропроцесса получают аналитическое решение, а затем весь процесс поэтапно просчитывается на ЭВМ. Необходимо отметить, что метод дает хорошие результаты в случае, если осуществляется в совокупности с методом интегрального преобразования Лапласа. Это обусловлено тем, что в области больших чисел Фурье достаточно точные результаты получаются при использовании всего лишь нескольких первых членов ряда. С уменьшением числа Фурье число членов ряда, которое надо учитывать для обеспечения заданной точности расчетов, резко возрастает, но современные компьютеры в состоянии достаточно быстро справиться с этой проблемой. Кроме того, преобразование Лапласа часто дает возможность получить решение в двух формах: при  $Fo_m > 0,1$  и  $Fo_m \ll 0,1$ , в этом и заключается преимущество использования этого преобразования.

При изучении явлений массопереноса наряду с аналитическим решением вопроса большое значение имеют также обобщенные эмпирические закономерности. Система дифференциальных уравнений, описывающая тот или иной процесс массопереноса, часто бывает аналитически неразрешимой, но в то же время включает в себя большое количество переменных, не все из которых существенны для данного явления. При экспериментальном методе исследования каждое конкретное явление служит самостоятельным объектом

изучения, теория подобия служит методом обобщения единичных опытов и является мощным средством для решения широкого спектра важных практических задач. Она позволяет значительно снизить число аргументов путем перехода к небольшому количеству обобщенных переменных и функций, специфических для целого класса задач (в нашем случае это задачи переноса вещества), что упрощает вид и анализ математической модели, описывающей процессы. Кроме того, использование безразмерной формы записи дифференциальных уравнений и краевых условий позволяет научно обосновать моделирование процесса, т.е. исследовать и обрабатывать режимы сложных и дорогих процессов на основе изучения более простых и дешевых аналогов. Таким образом, из первоначальных переменных формируются комплексы, которые называются критериями подобия. Подобные явления должны иметь, равные значения критериев подобия в сходственных точках подобных систем.

Критерии подобия принято называть двумя первыми буквами фамилий ученых, которые внесли большой вклад в развитие теории массопереноса [3, 103, 105].

#### 1. Критерий Фурье.

$$Fo_m = \frac{k \cdot \tau}{\delta^2}. \quad (1.34)$$

Критерий Фурье имеет смысл безразмерного времени и характеризует связь между скоростью изменения полей концентраций внутри рассматриваемой системы и ее физическими свойствами (размеры, коэффициент массопроводности).

#### 2. Критерий Био.

$$Bi_m = \beta \cdot l / k. \quad (1.35)$$

Критерий Био есть мера соотношения внутри- и внешнедиффузионных сопротивлений при массопередаче с участием твердой фазы.

Общую совокупность критериев подобия в зависимости от их роли в процессе массопереноса можно подразделить на несколько групп: критерии

поверхностного массообмена (критерии Био) и критерии взаимосвязи массопереноса (критерии Фурье).

### 3. Критерий Кирпичева.

$$Ki_m = \frac{q_m(\tau)l}{k\rho_0\Delta u}. \quad (1.36)$$

где:  $q_m(\tau)$  – поток влаги с единицы поверхности материала, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $l$  – характерный размер, м;  $\rho_0$  – кажущаяся плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $u$  – массосодержание, кг/м<sup>3</sup>.

Массообменный критерий Кирпичева характеризует соотношение между потоком влаги, испаряемой с поверхности материала и потоком влаги, подводимым к этой поверхности за счет массопроводности.

### 4. Модифицированный критерий Кирпичева.

$$Ki_m^* = \frac{q_n\delta}{kC_o\rho_B}. \quad (1.37)$$

где:  $q_n$  – поток кг/(м<sup>2</sup>·с);  $C_o$  – концентрация кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_B$  – плотность бетона кг/м<sup>3</sup>.

Модифицированный критерий Кирпичева применяют в случае невозможности соотнесения параметров к разности потенциалов (концентраций).

### 5. Критерий Померанцева.

$$Po_m = \frac{q_{vm}l^2}{D\Delta C}. \quad (1.38)$$

где:  $q_{vm}$  – интенсивность источника вещества в неподвижной среде, кг/(с·м<sup>3</sup>);  $C$  – концентрация целевого компонента, кг/м<sup>3</sup>.

Массообменный критерий Померанцева является мерой соотношения количества вещества, образующегося в теле в результате фазовых и химических превращений, к количеству вещества, отводимому из материала к границе со средой посредством диффузии.

### 6. Модифицированный критерий Померанцева.

$$Po_m^* = \frac{q_{vm} l^2}{k \Delta \psi}, \quad (1.39)$$

где:  $\Delta \psi$  – разность потенциалов массопереноса (концентраций).

Для процессов массопереноса в твердых пористых телах аналогом коэффициента диффузии является коэффициент массопроводности  $k$  – в этом случае вводится понятие модифицированного критерия Померанцева. Эти критерии по-разному влияют на ход процесса и воздействуют на характеристики массопереноса [103, 106]. Изменение условий взаимосвязи материала с окружающей средой, т.е. вида граничных условий, приводит к изменению влияния критериев на процесс.

Работами школы академика РААСН С.В. Федосова [97, 102, 103, 110-132] начат цикл публикаций, посвящённых теоретическому исследованию и математическому моделированию процессов коррозии бетонов. Настоящая работа является логическим продолжением экспериментальных и теоретических работ, проводимых авторами в этом направлении и посвящена, в частности, математическому моделированию массопереноса в процессах кислотной коррозии цементных бетонов, при малых значениях числа Фурье.

## 1.5. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенный анализ литературных источников показал, что научной основой для оценки технического состояния объекта и прогнозирования его долговечности являются методы расчета конструкций с учетом массообменных и деградационных процессов. При этом основные параметры, используемые в расчетах прочности на заданный срок эксплуатации, определяются на основе математических моделей коррозионных процессов.

С учетом изложенного **основными задачами** диссертационной работы являются: разработка физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия кислотной среды, которая

позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон – жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса; постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса на кинетику и динамику процесса; постановка и проведение натурного эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета; разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации бетонных конструкций.

В соответствии с этим, во **второй главе** диссертации приведены характеристики используемых материалов, оборудования, содержатся сведения об используемых методах исследования коррозионных процессов и свойств цементных бетонов.

В **третьей главе** излагаются результаты разработки физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия кислотной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон – жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса; разработана методика расчета; приведены теоретические результаты расчетов по разработанной математической модели процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция» при малых значениях чисел Фурье.

В **четвертой главе** приведены результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, позволяющие судить об изменениях, происшедших в цементном камне, вследствие воздействия агрессивной реакционной среды.



В **пятой главе** определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи); определены временные зависимости потоков переносимого целевого компонента, которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса коррозии бетона II вида.

В **заключении** изложены основные результаты диссертационной работы, представляющие научную и практическую ценность.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1.1. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

При исследовании свойств материалов в качестве вяжущего использован портландцемент нормированного состава без минеральных добавок марки ПЦ 500-Д-0 ООО «Староцементный завод» (Свердловская обл., г. Сухойлог). Выбор данной марки портландцемента не случаен, так как он является наиболее распространенными и востребованными на внутреннем рынке России [133, 134]. Установленный паспортом качества (Приложение 5) химический состав портландцемента, представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав портландцемента ПЦ 500-Д0, %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	CaO свободная
20,55- 22,55	4,60- 5,50	4,66- 5,05	64,20- 65,70	1,65- 2,50	2,50- 3,00	0,02	0,25-0,75

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

Таблица 2.2

Содержание основных минералов портландцемента ПЦ 500-Д0, %

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
60,0-65,0	13,2-16,5	6,4-7,1	10,8-15,7

Строительно-технические свойства портландцементов определены методами, установленными ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема»

и ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» и приведены в таблицах 2.3 и 2.4 (Приложение 1).

Таблица 2.3

Физические свойства портландцемента ПЦ 500-Д0

Тонкость помола, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	Сроки схватывания, мин.		Нормальная густота, %
		начало	конец	
5,0-8,0	320-325	115-135	130-160	24,0-26,0

Таблица 2.4

Пределы прочности образцов цементного камня из портландцемента марки ПЦ 500-Д0, МПа

При изгибе		При сжатии	
в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток	в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток
8,1-8,4	5,0-5,8	51,0-54,5	33,5-37,5

Применяемый портландцемент марки ПЦ 500-Д0 соответствует требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» (Приложение 1).

### 2.1.2. ВОДА

Использованная для приготовления бетона вода, соответствует требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» (Приложение 1). Вода не содержит пленок нефтепродуктов, жиров, масел, водородный показатель воды – рН = 5,5. Сведения о количестве примесей, содержащихся в воде для приготовления бетона, приведены в таблице 2.5.

Вода не содержит примесей в количествах, нарушающих сроки схватывания и твердения бетона, снижающих прочность и морозостойкость бетона.

Таблица 2.5

Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Содержание примесей, мг/л, не более			
Растворимых солей	Анионов $\text{SO}_4^{2-}$	Анионов $\text{Cl}^-$	Взвешенных частиц
10000	2700	3500	300

### 2.1.3. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В качестве агрессивной среды для лабораторных исследований коррозионной стойкости бетона используется 0,001 %-ый раствор  $\text{HCl}$ ,  $\text{pH}=5$  – водные растворы сильных электролитов (степень диссоциации  $\alpha > 30 \%$ ) (таблица 2.6) [95].

Таблица 2.6

Основные характеристики агрессивных сред

Водная среда ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Молярная масса химического соединения, г/моль	Концентрация растворенного вещества, %	$\text{pH}$	Плотность, $\text{кг/м}^3$	Удельная электропроводность, $\text{Ом}\cdot\text{м}$
Водный раствор $\text{HCl}$	36,5	0,001	5,0	998	$6,3 \cdot 10^{-4}$

Концентрацию агрессивной среды для водного раствора неорганической кислоты приняли в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1), как допускаемую концентрацию. Растворы для агрессивных сред готовили из реактивов марки «х.ч.» и дистиллированной воды.

## 2.2. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ МЕТОДИК ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились с целью изучения структуры и состава исследуемых материалов (твердой и жидкой фаз), до и после воздействия водной агрессивной среды.

Для этой цели использовались методы химического и физико-химического анализа: количественный анализ по методу комплексонометрии; электрометрический метод для измерения водородного показателя pH; дифференциально-термический анализ; метод инфракрасной Фурье-спектрометрии; методику определения плотности, водопоглощения и пористости; метод потенциометрического титрования, для исследования кислотно-основных свойств продуктов реакции.

### 2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Метод испытаний на коррозионную стойкость бетона в агрессивных средах соответствует ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1).

Сущность метода заключается в сравнении значений показателей, характеризующих коррозионную стойкость испытываемых образцов, помещенных в агрессивную среду, со значениями показателей контрольных образцов, не подвергавшихся действию агрессивной среды.

Для проведения испытаний в рамках научной школы под руководством академика РААСН Федосова С.В. разработан «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» [135].

Технический результат достигается тем, что в приборе для исследования процессов коррозии строительных материалов, содержащем сосуд для жидкости, элемент крепления исследуемого образца, запорное

устройство, элемент крепления образца размещен в объеме сосуда и присоединен к его крышке (рис. 2.1).

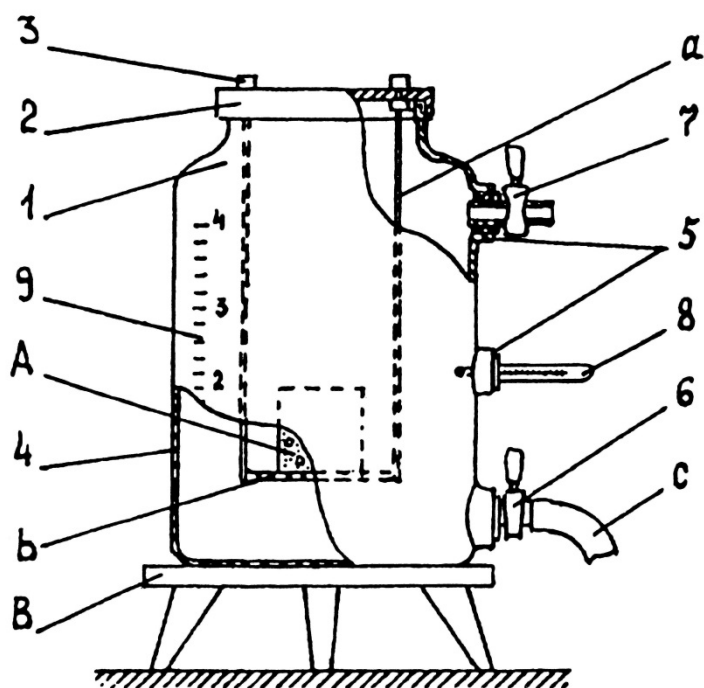


Рис. 2.1. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: 1 – сосуд; 2 – крышка; 3 – элемент крепления; 4 – стенка сосуда; 5 – отверстия; 6 и 7 – запорные устройства; 8 – термометр; 9 – мерная шкала; *A* – образец строительного материала; *B* – подставка; *a* – стержни; *b* – сетчатая площадка; *c* – сливной шланг

Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов используют следующим образом.

Подготавливают сосуд 1, устанавливают в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливают, используя мерную шкалу 9, жидкость, например, раствор электролита, в необходимом количестве. На сетчатую площадку *b* элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней *a* к крышке 2, укладывают образец строительного материала *A*, например, бетонный куб. После чего, крышку устанавливают (навинчивают) на сосуд, при этом по мерной шкале отмечают объем жидкости с учетом объема образца. Сосуд с образцом устанавливают на опорную поверхность подставки

В. Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4 с примерно одинаковыми параметрами по температуре, влажности и подвижности. Температуру жидкости в сосуде контролируют термометром 8. После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого условиями эксперимента, жидкость из сосуда (в нужном количестве) сливают по шлангу с в емкость (не показана) для последующего титрования. Затем снимают крышку и извлекают образец.

С помощью прибора можно исследовать процессы коррозии разнообразных строительных материалов в том числе при различных параметрах окружающей среды, исключая минусовые температуры. Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером 3х3х3 см (рис. 2.2).

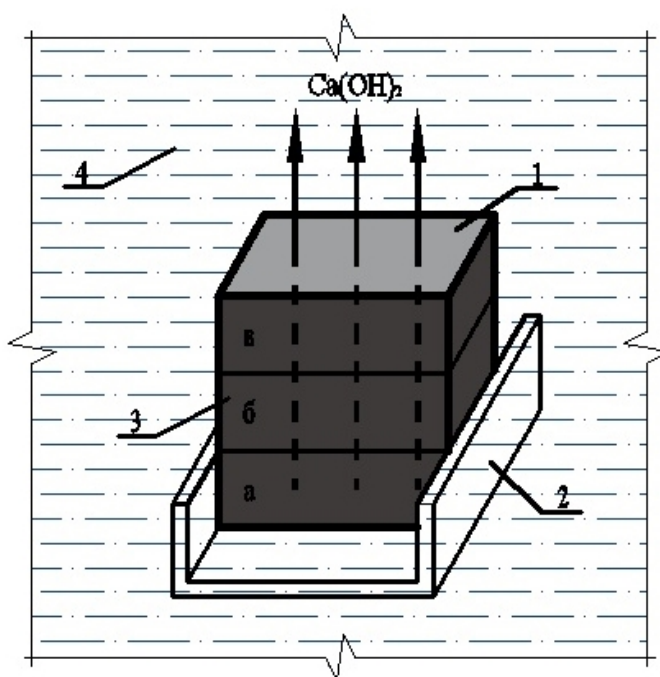


Рис. 2.2. Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость:

1 – образец-куб 3х3х3 см; 2 – подставка; 3 – гидроизоляция;

4 – водный раствор HCl, pH=5

Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см. Боковые грани пластин, а также

торцевая грань нижней пластины, покрывались слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения марки «Дорос-МБПХ».

Образцы изготавливались из растворов нормальной густоты. После 28-суточного предварительного твердения при нормальных условиях их погружают в агрессивный раствор. Размеры образцов и условия их твердения (температура  $20 \pm 2$  °С и относительная влажность воздуха 50-70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» (Приложение 1). Образцы погружались в раствор HCl с рН=5, объемом 1000 см<sup>3</sup>, откуда с периодичностью 1 сутки отбирались пробы для титрования, объемом 100 см<sup>3</sup>.

Суждения о кинетике и степени развития процессов коррозии проводились на основании результатов химических анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и водном кислотном растворе в результате их взаимодействия. Относительная погрешность измерений составила от 3 до 5 %.

## 2.2.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ ПО МЕТОДУ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

Для определения содержания катионов кальция в воде использован комплексометрический метод объемного анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 23268.5-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния» (Приложение 1). Метод основан на образовании устойчивых комплексных соединений при титровании растворов катионов металлов стандартными растворами комплексообразователей [136, 137].

В качестве комплексообразователя применяется трилон Б – двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты



(ЭДТА). Трилон Б образует довольно прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами в соотношении 1:1.

В качестве индикатора применяются так называемые металлоиндикаторы. Это органические красители, образующие комплексные соединения с ионами металлов. В отличие от прочных, бесцветных комплексов металлов с трилоном Б эти комплексы окрашены и менее прочные. К таким индикаторам относится мурексид, дающий с ионами металлов растворимые комплексы сиренево-фиолетового цвета.

Ход определения: В две конические колбы для титрования отбираем по 100 мл анализируемого раствора, добавляем 5 мл буферного раствора (1 н раствор NaOH) и на кончике шпателя индикатора мурексида.

Окрасившийся в розовый цвет раствор титруем 0,1 н раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски. Для лучшего улавливания конца титрования проводим сравнение окраски анализируемой пробы с эталонной (слегка перетитрованной) пробой.

Расчет содержания катионов кальция  $q_{Ca}$  (мг/л) проводим по формуле:

$$q_{Ca} = \frac{CV_{mp} \mathcal{E}_{Ca} 1000}{V}, \quad (2.1)$$

где:  $C$  – концентрация раствора трилона Б, г-экв/л;  $V_{mp}$  – объем 0,1 н раствора трилона Б, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы воды, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}_{Ca}$  – эквивалентная масса кальция, г/г-экв; 1000 – коэффициент для перехода от граммов к миллиграммам.

Для определения содержания кальция в бетоне использован комплексометрический метод по ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» (Приложение 1). Метод основан на реакции взаимодействия катионов кальция с трилоном Б с образованием малодиссоциированных соединений в присутствии металлоиндикаторов в щелочном растворе, образующих окрашенные комплексы.

Методика подготовки препаратов: образцы исследуемого бетона предварительно измельчаются до полного прохождения через сито с отверстиями 0,08 мм. Из этой фракции используется навеска массой 0,5 г. Навеска пробы тщательно перемешивается в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого натрия, и предварительно до обработки соляной кислотой, спекается в муфельной печи при температуре 950-1000 °С в течение 1 ч. После охлаждения тигля, плав растворяется в 10-15 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:3), которую приливают в тигель небольшими порциями. Раствор переносят в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

Для отделения гидроксидов железа и алюминия используется водный раствор аммиака, который добавляется к анализируемому раствору до слабого запаха.

Полученный фильтрат используется для последующих определений массовой доли оксида кальция.

К фильтрату прибавляется две трети предполагаемого объема 0,05 М раствора трилона Б, 100 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия, 0,04-0,05 г сухой смеси индикатора флуорексона. Раствором трилона Б фильтрат дотитровывается до перехода малиново-зеленой окраски в устойчивую малиновую.

Титр 0,05 М раствора трилона Б по оксиду кальция ( $T_{CaO}$ ) в граммах на кубический сантиметр вычисляется по формуле:

$$T_{CaO} = \frac{20 \cdot 5 \cdot C_{CaO}}{V_{cp} \cdot 1000 \cdot 100}, \quad (2.2)$$

где: 20 – объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятый для титрования, см<sup>3</sup>; 5 – масса навески стандартного образца, г;  $C_{CaO}$  – массовая доля оксида кальция в стандартном образце, %;  $V_{cp}$  – среднее арифметическое значение объема 0,05 М раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>; 1000 – объем раствора стандартного образца, см<sup>3</sup>.

Массовая доля оксида кальция ( $X_{CaO}$ ) в процентах вычисляется по формуле:

$$X_{CaO} = \frac{T_{CaO} \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (2.3)$$

где:  $V$  – объем 0,05 М раствора трилона Б, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески пробы, г.

### 2.2.3. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

Водородным показателем рН называют величину, характеризующую концентрацию водородных ионов и численно равную отрицательному десятичному логарифму этой концентрации  $pH = -\lg [H^+]$ . Концентрацию ионов  $H^+$  выражают в грамм-ионах на литр (г-ион/л). При 25 °С для нейтрального раствора  $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1,004 \cdot 10^{-7}$  г-ион/л;  $pH = C_{H^+} = -\lg 1,004 \cdot 10^{-7} = 7$ , для кислого –  $< 7$ , для щелочного –  $> 7$  [137].

Величина рН раствора оказывает существенное влияние на ход многих химических реакций. Она определяется константой диссоциации кислоты (соли) и концентрацией этих веществ в растворе [138].

Для измерения рН использован электрометрический метод с применением стеклянного электрода.

Ход определения: В две мерных колбы для титрования отбираем по 100 мл анализируемого раствора. Собираем гальванический элемент, электроды подсоединяем к рН-метру (ЭВ-74) [139]. Его работа основана на компенсационном принципе. На электродах, погруженных в анализируемый раствор, в зависимости от концентрации ионов водорода возникает различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины рН на приборе – от 0 до 14. Включают в сеть переменного тока рН-метр и оставляют его на 5-10 мин для стабилизации температурного режима, после чего измеряют рН

каждого анализируемого раствора, пользуясь прилагаемой к прибору инструкции по эксплуатации.

#### 2.2.4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился по стандартной методике на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey». Дериватограф – это термоустановка, позволяющая одновременно определять температуру испытуемой пробы (температурную кривую Т), изменение массы (термогравиметрическую кривую ТГ), скорость изменения массы (дифференциальную кривую потери массы ДТГ) и изменение энтальпии (дифференциальную температурную кривую ДТА).

Методика подготовки препаратов [140, 141]: затвердевший материал дробится до кусков размером 1-3 мм в фарфоровой ступке. Навеска дробленого материала 1-2 г переносится в бюкс, заливается не разбавленным этиловым спиртом и оставляется на 10 ч. Отделение спирта от материала производится путем фильтрации бумажным фильтром. Обезвоженный материал измельчается в ступке до порошка, проходящего через сито с размером 4900 отв/см<sup>2</sup>. Затем от порошка отбирается навеска равная 0,5 г, которая помещается в тигль дериватографа. Фиксируются температурная кривая и кривая потери массы вещества.

Условия проведения анализа: скорость нагрева 5°C/мин, диапазон температур 20-1000 С, величина навесок 0,5-1,2 г.

Анализ полученных дериватограмм проводился с учетом данных [140]:

Гидроксид кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>) имеет один эндотермический эффект при 585 °С.

Карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) характеризуется одним эндотермическим эффектом в интервале температур от 860 до 1010 °С.

Гидроксид магния (Mg(OH)<sub>2</sub>). На кривой ДТА имеется один большой эндотермический эффект при 451 °С. В некоторых случаях на кривой ДТА

гидроксида магния имеются большие эндотермические эффекты при температурах 790 °С и 840 °С, которые указывают на присутствие доломита.

Оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). В отдельном кристалле кварца модификационное превращение кварца имеет место при температуре около 573 °С. По высоте эффекта с помощью ДТА можно определить количественное содержание кварца в смесях.

Гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Кривая ДТА имеет сильный эндотермический эффект (320-330 °С), соответствующий переходу в  $x - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Почти всегда имеются так же небольшие эффекты при 250-300 °С и 520 °С.

Двухкальциевый силикат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Появление эндотермических пиков на кривой ДТА связано с переходом одной формы  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  в другую. Так, например, переход  $\gamma$ -формы в  $\alpha'$ -форму сопровождается эндотермическим эффектом в интервале температур от 780 до 830 °С, а эндотермический эффект на той же кривой при 1447 °С отвечает переходу  $\alpha'$ -формы в  $\alpha$ -форму.

Трехкальциевый силикат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Первый эндотермический эффект на кривой нагревания отмечается при 620-640 °С.

Однокальциевый алюминат ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) на кривой ДТА имеет два эндотермических эффекта: 150-200 °С и 285-295 °С. Оба эффекта характерны для гексагонального шестиводного гидроалюмината кальция.

Трехкальциевый алюминат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) на кривой ДТА имеет три эндотермических эффекта с максимумами при 225, 335 и 560 °С. Первый эффект отвечает дегидратации гидроксида алюминия, второй и третий - ступенчатому процессу дегидратации гексагонального шестиводного гидроалюмината кальция.

Результаты расшифровки дериватограмм для подтверждения правильности проведенного анализа сопоставляют с данными, полученными с использованием других методов физико-химического анализа: ИК-спектральными исследованиями, комплексонометрическим методом.

## 2.2.5. МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ – СПЕКТРОСКОПИИ

Под спектральным анализом понимается физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул [142-144].

Спектральный анализ проводился по стандартной методике на ИК-Фурье спектрометре AVATAR 360 FT-IR E.S.P. Преимущества ИК – спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми веществами. С помощью этого метода возможно одновременное определение несвязной воды, а также свободных и ассоциированных групп ОН-, что важно для веществ гидратационного твердения.

Метод Фурье – спектроскопии, в котором спектр получают в результате Фурье-преобразования так называемой интерферограммы исследуемого излучения. Интерферограмма зависит от оптической разности хода двух лучей и представляет собой Фурье-образ спектра, то есть функции распределения энергии излучения по частотам.

Основная часть прибора – интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное и подвижное и полупрозрачную светоделительную пластину, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника, попадая на пластину, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало, второй – на подвижное зеркало; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце и поступает на детектор излучения. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока периодически меняется (модулируется). Частота

модуляции зависит от частоты падающего излучения, и смещения подвижного зеркала. В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье – преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на ЭВМ, так как требует большого объема вычислений.

Приготовление образцов твердых веществ заключается в совместном прессовании тонкого порошка пробы с безводным бромистым калием (KBr), в пропорции 1:100.

Условия проведения анализа: 400-4000 см<sup>-1</sup>, спектральный диапазон, спектральное разрешение 4 см<sup>-1</sup>, время измерения 20 с.

Математическая обработка спектров проводилась с использованием программ Omnic v.6.0a (производитель – Thermo Nicolet Corporation).

Программное обеспечение Omnic имеет широкие возможности при работе с базами данных ИК-спектров, включающих суммарно более 100 тысяч соединений. Сравнение ИК-спектра с полной базой данных занимает не более 1 минуты. Широкий выбор алгоритмов поиска позволяет добиваться максимально результативного сравнения ИК- спектра образца с базой данных.

## 2.2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ

Методы определения плотности, водопоглощения и пористости соответствуют ГОСТ 12730.0-78\* «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости», европейским и отечественными методами испытания

бетона [145-147]. Плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-78\* «Бетоны. Методы определения плотности» (Приложение 1).

Плотность бетона  $\rho$  вычисляют с погрешностью до 1 кг/м<sup>3</sup> по формуле:

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

где:  $m$  – масса образца, г;  $V$  – объем образца, см<sup>3</sup>.

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

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

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

Истинную плотность бетона  $\rho_w$  вычисляют с погрешностью до 1 кг/м<sup>3</sup> по формуле:

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

где:  $m$  – масса образца, кг;  $\rho_e$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $m_1$  – масса пикнометра с дистиллированной водой, кг;  $m_2$  – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой, кг.

Водопоглощение бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.3-78\* «Бетоны. Методы определения водопоглощения» (Приложение 1). Водопоглощение определяют испытанием серии образцов с размерами 10x10x10 см.

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



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

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

Пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.4-78\* «Бетоны. Методы определения показателей пористости» (Приложение 1).

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

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

где:  $\rho_w$  – истинная плотность бетона, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность бетона, определенная по ГОСТ 12730.1-78\* (Приложение 1), кг/м<sup>3</sup>.

## 2.2.7. ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Кислотно-основные свойства поверхностных групп сорбентов играют важную роль при описании и предсказании их поведения в изучаемых системах. Для исследования кислотно-основных свойств в работе используется потенциометрическое титрование [148], результаты которого служат для определения констант диссоциации и поверхностной плотности соответствующих функциональных групп. В последнее время стала широко применяться компьютерная обработка кривых потенциометрического титрования водных растворов смеси слабых кислот, позволяющая получать зависимость мольной доли или концентрации соответствующей кислоты или кислотно-основной группы от значения характеризующей ее величины рК. Подобная зависимость, построенная для всего интервала физически разумных величин рК, получила название рК-спектра.

$$\Gamma_n = \frac{(C_{на} V_0 - C_{сон} V) - [H^+](V_0 + V)}{m} + n_{H^+}^0 \quad (2.8)$$

Количество ионов водорода, переходящих в фазу субстрата (в расчете на 1 гр) равно:

$$\Gamma_H = n_b(pH) + n_{H^+}^o, \quad (2.9)$$

где:  $n_b(pH)$  – количество кислотно-основных центров, ммоль/г;  $n_{H^+}^o$  – количество ионов водорода, вносимое в суспензию исходного раствора субстратом при его приготовлении.

Из результатов титрования экспериментально рассчитывается только первое слагаемое  $n_b(pH)$  уравнения (2.9), а величина  $n_{H^+}^o$ , играющая роль параметра данной модели обработки результатов титрования, подлежит определению. Введение этого параметра объясняет возможность появления отрицательных значений  $n_b(pH)$ . Величина  $\Gamma_H$  связана с концентрациями кислотно-основных групп субстрата (ммоль/г) очевидным соотношением, где суммирование проводится по всем видам кислотно-основных групп изучаемого субстрата:

$$\Gamma_H = \sum_i [HA_i] = \sum_i \frac{[HA_i]}{[HA_i] + [A_i]} ([HA_i] + [A_i]). \quad (2.10)$$

Величина  $\Gamma_i = [HA_i] + [A_i]$  является количеством кислотно-основных групп данного вида и в процессе титрования, очевидно, остается постоянной, изменяется лишь соотношение форм  $HA_i$  и  $A_i$ . Если рассматривать частицу субстрата в данном случае как своеобразную надмолекулу, на поверхности которой находятся изучаемые кислотно-основные группы, то кажущаяся константа диссоциации  $i$ -ой кислотно-основной группы может быть записана в виде:

$$K_i = \frac{[H^+][A_i]}{[HA_i]}. \quad (2.11)$$

Данная константа может считаться не зависящей от величины рН при выполнении эксперимента в условиях постоянства ионной силы раствора, обеспечивающей постоянство коэффициентов активности ионов водорода, в

предположении, что отношение концентраций  $\frac{[A_i]}{[HA_i]}$  равно отношению количества свободных и занятых протонами мест данной кислотной группы. Обоснование постоянства и близости коэффициентов активности этих групп к единице приведено в ряде научных работ. Используя соотношение (2.11), преобразуем уравнение (2.10) к виду:

$$\Gamma_H = n_b(pH) + n_H^0 = \sum_i \Gamma_i \frac{[H^+]}{[H^+] + K_i}. \quad (2.12)$$

Описываемый здесь подход соответствует так называемой гомогенной трактовке дисперсных систем. В литературе обычно имеют дело с гетерогенной трактовкой и находят собственные константы  $k_i^{ini}$ , при расчете которых необходимо использовать экспериментально не определяемый скачок потенциала на границе между твердой фазой суспензии (субстрата) и раствором. По этой причине последние константы не являются таковыми в термодинамическом смысле, так как их значения зависят от принятой при обработке результатов эксперимента модели двойного электрического слоя.

В точке, соответствующей нулевому значению  $n_b(pH)$ , концентрация ионов водорода в растворе равна  $[H^+]_0$ . В результате уравнение (2.12) принимает вид:

$$n_b(pH) = -n_H^0 + \sum_i \Gamma_i \frac{[H^+]}{[H^+] + K_i} = \sum_i \Gamma_i \left( \frac{[H^+]}{[H^+] + K_i} - \frac{[H^+]_0}{[H^+]_0 + K_i} \right) \quad (2.13)$$

или после перехода к единицам  $pH$  и  $pK$ :

$$n_b(pH) = \sum_i \Gamma_i \left( \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_i}} - \frac{10^{-pH_0}}{10^{-pH_0} + 10^{-pK_i}} \right), \quad (2.14)$$

где:  $pH_0$  – значение рН раствора в точке, где концентрация ионов водорода равна  $[H^+]_0$ .

Уравнение (2.14), которое связывает количество ионов водорода, переходимое из раствора в субстрат, с концентрациями поверхностных центров  $\Gamma_i$ , обладающих кислотностью  $pK_i$ .

В каждом члене суммы в правой части этого уравнения неизвестны две величины –  $\Gamma_i$  и  $pK_i$ . По результатам потенциометрического титрования можно таким образом составить систему  $N$  уравнений, содержащих  $2nN$  неизвестных, где  $N$  – число точек на кривой титрования, соответствующих различным значениям pH раствора, а  $n$  – число различных кислотно-основных групп субстрата. Очевидно, суммирование в правой части уравнения (2.14) всегда можно распространить на все физически разумные значения величин  $pK_i$  в заданном интервале их изменения. В результате правая часть уравнения (2.14) может быть представлена в виде суммы, в которой величины  $pK_i$  принимают все значения между  $pK_{min}$  и  $pK_{max}$  с заданным шагом прироста величины  $pK$ ,  $\Delta pK$ :

$$\sum_{pK_i = pK_{min}}^{pK_i = pK_{max}} \Gamma_i \left( \frac{10^{-pH}}{10^{-pH} + 10^{-pK_i}} - \frac{10^{-pH_0}}{10^{-pH_0} + 10^{-pK_i}} \right). \quad (2.15)$$

Можно ожидать, что сумма (2.15) будет тем точнее равна правой части уравнения (2.14), чем меньше шаг прироста величины  $pK$  при переходе от одного члена суммы к следующему. Обычно полагают  $pK_{min} = 0$ ,  $pK_{max} = 14$  и  $\Delta pK = 0,2$ . Величины  $\Gamma_i$ , не соответствующие реальным (или близким к ним) значениям  $pK_i$  в изучаемом субстрате, очевидно, равны нулю. В результате система уравнений (2.13) с учетом выражения (2.15) сводится к системе  $N$  уравнений с  $N' = (pK_{max} - pK_{min}) / \Delta pK + 1$  неизвестными значениями  $\Gamma_i$ , большая часть которых (за исключением тех, которые соответствуют реальным значениям  $pK_i$ ) равна нулю.

Решение полученной таким образом системы уравнений для различных значений pH позволяет найти спектр значений  $\Gamma_i$  из экспериментальной функции  $n_b(pH)$  и значения  $pH_0$ . Система уравнений (2.14) с условием (2.15) решается методом наименьших квадратов с ограничением на положительность

значений корней. Полученные результаты позволяют найти общее количество кислотно-основных групп субстрата (обменную емкость в расчете на 1 гр)

$$\Gamma = \sum_i \Gamma_i \quad (2.16)$$

и число ионов водорода, удерживаемых субстратом при рН, равном  $pH_0$ .

$$n_H^0 = \sum_i \Gamma_i \frac{[H^+]_0}{[H^+]_0 + K_i} \quad (2.17)$$

На основании данных титрования записываем начальное значение рН суспензии  $pH_0 = 5,0$ .

С помощью компьютерной программы решаем систему уравнений (2.14) - (2.15), в которой величины  $pK_i$  принимают все значения между  $pK_{min}$  и  $pK_{max}$  с заданным шагом прироста величины  $pK$ . Величины  $\Gamma_i$ , не соответствующие реальным (или близким к ним) значениям  $pK_i$  в изучаемом субстрате, очевидно, равны нулю.

Экспериментальная часть: Для титрования использовались водные растворы HCl с концентрацией 0,001 % (рН = 5,0) – в начальный период времени, и эти же растворы после взаимодействия с образцами цементного камня, в течение первых 14 суток. Пробы растворов титровали 0,1 М раствором NaOH, рН растворов регистрировали при помощи рН-метра И-120, показания рН-метра снимали через 2 мин после добавления очередной порции титранта [148].

### 2.3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Растворение твердых частиц в жидкостях, происходящее в результате химического взаимодействия – один из широко применяемых процессов химической технологии. В системе твердое тело-жидкость рассматриваются процессы диффузионного извлечения растворителем компонента

(компонентов) из пористого твердого материала, которые называются выщелачиванием.

Любой процесс выщелачивания заключается в том, что жидкость, проникая в поры твердого тела, растворяет извлекаемый компонент или вступает с ним в реакцию; вещество, перешедшее в раствор (или продукт реакции), диффундирует к поверхности твердого тела и переходит в основную массу жидкости. Иногда извлекаемое вещество содержится в порах твердого тела в растворенном виде, и в этом случае оно непосредственно переходит в растворитель путем диффузии.

Для расчета процессов массопереноса используют уравнения массоотдачи и массопередачи.

Уравнение массоотдачи определяет количество вещества, переносимого в единицу времени в каждой из фаз (к каждой из фаз или в обратном направлении), и выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} M &= \beta_x \cdot F \cdot (\bar{C}_x - \bar{C}_{x,sp}) \\ M &= \beta_y \cdot F \cdot (\bar{C}_y - \bar{C}_{y,sp}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

где:  $\beta$  - коэффициенты массоотдачи,  $кг/[м^2 \cdot с \cdot (кг/кг)]$  ( $кг/[м^2 \cdot с \cdot (кг/м^3)]$ );  $\bar{C}_x, \bar{C}_y$  - средние концентрации в основной массе каждой из фаз,  $кг/кг$  ( $кг/м^3$ );  $\bar{C}_{x,sp}, \bar{C}_{y,sp}$  - концентрации у границы соответствующей фазы,  $кг/кг$  ( $кг/м^3$ ).

Коэффициент массоотдачи  $\beta$  показывает какое количество вещества переносится от границы раздела фаз в сплошную среду через единицу поверхности в единицу времени при разности концентраций, равной 1.

Процесс массопередачи включает процессы массоотдачи в пределах каждой из двух взаимодействующих фаз и, кроме того, процесс переноса распределяемого вещества через поверхность раздела фаз:

$$M = k_x \cdot F \cdot (C_x^* - C_x) \quad (2.19)$$

$$M = k_y \cdot F \cdot (C_y - C_y^*)$$

где:  $M$  – количество вещества переходящее из фазы в фазу в единицу времени, кг;  $F$  – площадь поверхности раздела фаз,  $m^2$ ;  $C_x^*, C_y^*$  – равновесные концентрации в данной фазе, соответствующие концентрациям распределяемого вещества в основной массе другой фазы, кг/кг ( $кг/м^3$ );  $k_x, k_y$  – коэффициенты массопередачи,  $кг/[м^2 \cdot с \cdot (кг/кг)]$  ( $кг/[м^2 \cdot с \cdot (кг/м^3)]$ ).

Коэффициент пропорциональности  $k$  называется коэффициентом массопроводности.  $k$  показывает, какое количество вещества переносится в твердом теле через  $1 м^2$  при движущей силе, равной 1. По своей сущности  $k$  представляет собой коэффициент внутренней диффузии; он выражается в  $м^2/с$ , и определяется экспериментально.

Чтобы установить связь между коэффициентами массопередачи и массоотдачи, принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие.

Равновесная зависимость между концентрациями в фазах линейна, тогда линия равновесия описывается уравнением:

$$C_y^* = m C_x \quad (2.20)$$

где:  $m$  – тангенс угла наклона линии равновесия.

Подставляя уравнение (2.20) в уравнения массоотдачи (2.18) и выражая разности концентраций, получаем:

$$C_{y,эп} - C_y^* = \frac{M \cdot m}{\beta_x \cdot F} \quad (2.21)$$

$$C_y - C_{y,эп} = \frac{M}{\beta_y \cdot F} \quad (2.22)$$

Складывая выражения (2.21) и (2.22), исключаем неизвестную концентрацию на границе фаз, получаем:

$$C_y - C_y^* = \frac{M}{F} \cdot \left( \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right) \quad (2.23)$$

Из уравнения массопередачи (2.19) имеем:

$$C_y - C_y^* = \frac{M}{F} \cdot \frac{1}{k_y} \quad (2.24)$$

Приравнивая правые части уравнений (2.23)-(2.24) – уравнения движущей силы и сокращая подобные члены получаем:

$$\frac{1}{k_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{k_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y \cdot m} \quad (2.26)$$

Левые части уравнений (2.25)-(2.26) представляют собой общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу (сопротивление массопередаче), а их правые части – сумму сопротивлений массоотдаче в фазах. Поэтому зависимости (2.25)-(2.26) являются уравнениями аддитивности фазовых сопротивлений.

При  $m = const$  уравнение (2.26) можно получить, разделив уравнение (2.25) на  $m$ . Отсюда следует, что величины  $k_x$  и  $k_y$  связаны зависимостью:

$$k_y = \frac{k_x}{m} \quad (2.27)$$

### 2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПРОВОДНОСТИ

Существует множество методов определения коэффициента массопроводности. Для случая стационарного режима можно применить метод нахождения коэффициента массопроводности  $k$  из основного уравнения массопроводности [149].

Из опыта, проводимого в стационарном или нестационарном режимах, находят для некоторого сечения образца плотность потока массы, а также замером локальных концентраций – функцию распределения ее по координате  $C = C(x)$ : для нестационарного режима – в некоторый фиксированный момент



времени  $\tau$ , для стационарного – после наступления стационарного режима. Коэффициент массопроводности вычисляют из уравнения:

$$k = \frac{i}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (2.28)$$

где:  $i$  – плотность потока массы вследствие химических реакций,  $кг/(м^2 \cdot с)$ ;  $\rho_0$  – плотностью твердой фазы,  $кг/м^3$ .

При этом производную  $dC/dx$  находят обычно графическим дифференцированием функции  $C = C(x)$ . Вычисляя  $k$  при различных значениях концентрации  $C$ , получают функцию  $k = f(C)$ . Данный метод определения  $k$  является прямым, т. е. не содержит каких-либо дополнительных условий и допущений. Однако применение его в большой степени затруднено необходимостью замера локальных концентраций, что часто невыполнимо. Погрешность в нахождении  $k$  зависит от того, с какой точностью измерены величины  $i$ ,  $C$ ,  $\rho_0$ ,  $x$  и погрешностью дифференцирования функции  $C = C(x)$ .

### 2.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССООТДАЧИ

Для расчета процессов переноса вещества удобно вводить коэффициент массоотдачи  $\beta$ . Он определяется как отношение диффузионного потока  $j$  к разности концентраций. Диффузионный поток при этом выражается как [150]:

$$j = \beta \cdot \Delta C, \quad (2.29)$$

$$\beta = \frac{j}{\Delta C}. \quad (2.30)$$

где  $\Delta C$  – разность концентраций,  $кг/м^3$ .

Это выражение может рассматриваться как определение коэффициента массоотдачи  $\beta$ . Так как диффузионный поток  $j$  выражает количество вещества, проходящее через единицу площади за единицу времени, а концентрация – количество вещества, содержащееся в единице объема, то при любом выборе единицы количества вещества коэффициент массоотдачи имеет размерность

отношения длины к времени, т.е. линейной скорости. Отношение этого коэффициента к линейной скорости потока является, таким образом, безразмерным числом, которое называется критерием Стэнтона.

### 2.3.3. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика – это учение о скоростях реакций, т.е. о процессах, в которых время в явной или неявной форме фигурирует обязательно [109]. Это значит, что в сферу действия химической кинетики попадают такие важнейшие для строителей процессы, как твердение строительных материалов, старение органических материалов, коррозия изделий и конструкций, стабильность эмульсий и ряд других актуальных для строительства химических процессов, развивающихся во времени. В задачу кинетики входит также изучение механизма химических реакций. С учетом вышесказанного, в химической кинетике при изучении механизма и скорости реакций рассматриваются две группы взаимосвязанных явлений:

а) макроскопические изменения при той или иной реакции, зависящие от внешних факторов: концентрации, температуры и т.д., причем эти изменения обусловлены определенными химическими актами;

б) сами элементарные акты, приводящие к химической реакции, т.е. явления, протекающие в микромире.

Существует два вида реакций: гомогенные – протекающие в объеме одной фазы; и гетерогенные – протекающие на поверхностях раздела нескольких фаз.

В строительстве имеют место гетерогенные химические реакции, к которым относятся такие реакции, как взаимодействие воды и цемента при его гидратационном твердении; коррозия цементного камня, заполнителя и металла в бетоне; процессы, протекающие на границах раздела фаз при склеивании, окрашивании, и многие другие. Поэтому трудно переоценить распространенность в строительном деле гетерогенных процессов и важность

их изучения для сознательного управления ими. Особенность таких реакций, обусловлена наличием границ раздела фаз, и проявляется в механизме реакций и учитывается не только видом уравнений, количественно описывающих процесс, но и размерностью входящих в них величин. Так, при взаимодействии твердого вещества с жидкостью (например, известняка с раствором кислоты) суммарная макроскопическая скорость реакции в общем виде зависит не только от концентрации кислоты, но и от реакционной поверхности  $s$ :

$$v = K'SC = K''C \quad (2.31)$$

Нередко величина поверхности, если она в ходе реакции практически не изменяется, входит в константу скорости  $K''$ , как записано в уравнении (2.31).

Скорость гетерогенной химической реакции определяют обычно как количество вещества, реагирующего на единице поверхности за единицу времени, т.е. скорость гетерогенной химической реакции измеряется в кг/м<sup>2</sup>с (ее можно пересчитать и на моли). Соответственно константа скорости  $K$  в случае весьма типичного для гетерогенных реакций первого порядка выражается в м/с [85, 109].

Для установления механизма химической реакции необходимо знать все ее отдельные стадии, а также получить сведения о том, какая из них самая замедленная – лимитирующая стадия. Для гетерогенных процессов характерна многостадийность. Суммарная скорость каждой стадии в большинстве случаев определяется скоростью переноса исходных веществ к зоне реакции и конечных продуктов – из этой зоны. Очень многие процессы коррозии бетона определяются переносом вещества путем диффузии или конвекции. Диффузией называют процесс самопроизвольного выравнивания концентрации вещества вследствие теплового движения молекул. Следует различать так называемую внешнюю и внутреннюю задачи, под которыми понимается внешняя и внутренняя диффузии (если нет химической реакции), или шире – внешняя и внутренняя массопередачи, если процесс сопровождается химическими превращениями. Под внешней задачей подразумевается совокупность

процессов, происходящих при обтекании какого-либо тела потоком, имеющем разную скорость. Под внутренней задачей понимается совокупность процессов, протекающих при движении потока внутри канала. К внутренней массопередаче относится, например, случаи фильтрации жидкости (в частности, морской воды) через гидротехнический бетон, а также подсос грунтовых вод в основании сооружений при плохо выполненной или нарушенной гидроизоляции.

**ВНЕШНЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА.** К внешней массопередаче относятся процессы растворения твердых тел, например, цемента и его составляющих, при их взаимодействии с водой в процессе гидратационного твердения. Растворение твердых тел в жидкости можно в общем виде представить, как процесс, при котором тела разрушаются с поверхности, в результате чего в раствор переходят молекулы или ионы. Обычно этот процесс многостадийный, состоящий из подвода растворителя к твердой поверхности, собственно химической реакции на границе раздела «твердое тело – жидкость» и, наконец, из отвода от поверхности твердого тела в объем жидкости молекул или ионов, перешедших в раствор. Каждая стадия развивается со своей скоростью, часто очень отличающейся от скорости других стадий, и та из них, которая протекает медленнее, и определяет скорость всего процесса растворения в целом, т.е. является лимитирующей [149].

Определить лимитирующую стадию процесса можно по тому, какое уравнение позволяет описать этот процесс. Если растворение тел протекает в кинетической области, скорость процесса обычно можно описать уравнением:

$$v = KC^n \quad (2.32)$$

где  $K$  – константа скорости (ее значение также линейно зависит от реакционной поверхности);  $C$  – концентрация растворенного вещества;  $n$  – показатель степени – порядок реакции, который может быть и больше единицы (при диффузионном контроле за процессом он всегда равен единице).

В том случае, когда значение  $n$  больше единицы, можно утверждать, что процесс контролируется химической реакцией как самой медленной. При протекании процесса в диффузионной области уравнение в простейшем виде может быть записано так [85]:

$$v = D \frac{S}{h} (C_1 - C_\tau) \quad (2.33)$$

где  $S$  – поверхность растворяющихся частиц;  $h$  – толщина слоя, в котором происходит изменение концентрации вещества (слоя переменной концентрации);  $C_1$  – максимальная, концентрация вещества, отвечающая в нашем случае его растворимости при данной температуре;  $C_\tau$  – переменная концентрация, зависящая от момента ее определения  $\tau$ .

Таким образом, скорость растворения линейно зависит от поверхности частиц, коэффициента диффузии, играющего в уравнении (2.33) ту же роль, что и константа скорости в уравнении (2.32), и разности концентрации  $\Delta C = C_1 - C_\tau$  (или, точнее, от градиента концентраций  $dC/dh$ ).

Часто при изучении гетерогенных процессов вместо скорости реакции пользуются понятием величины диффузионного потока  $\Pi$ , а вместо коэффициента диффузии – отношением  $D/h$ , называемым коэффициентом массопередачи  $\beta$ . Тогда уравнение (2.32) можно записать в виде:

$$\Pi = \beta(C_1 - C_\tau) \quad (2.34)$$

т.е. поток диффузии пропорционален разности концентраций.

Наконец, для промежуточной области, когда скорости диффузии и химической реакции соизмеримы, кинетика процесса описывается уравнением

$$v = \frac{K\beta}{K + \beta} C_1 = \frac{C_1}{\frac{1}{K} + \frac{1}{\beta}} \quad (2.35)$$

в котором величины  $1/K$  и  $1/\beta$  называются соответственно кинетическим и диффузионным сопротивлениями. Формулы (2.32) и (2.33) являются частными случаями общего уравнения (2.31).

**ВНУТРЕННЯЯ МАССОПЕРЕДАЧА.** Внутренняя массопередача состоит из двухстадийного процесса:

- подвод раствора к поверхности твердого тела;
- проникание раствора внутрь твердой фазы. Кинетика проникания раствора в твердую фазу определяется знанием, какая из этих стадий (как более медленная) является лимитирующей [149].

Скорость внутренней массопередачи зависит от пористости материала и не зависит от скорости перемешивания жидкой фазы. Кроме того, диффузионное сопротивление растет со временем, а процесс затормаживается по мере его протекания. Для полубесконечной пластины зависимость количества продиффундировавшего вещества  $q$  от времени  $\tau$  выражается уравнением (2.36), при любой продолжительности процесса:

$$q = AC\sqrt{D\tau} \quad (2.36)$$

где  $A$  – постоянная величина.

Совместная внутренняя диффузия «свободного гидроксида кальция» в поры и химическая реакция в них наблюдаются при воздействии на цементный камень, помимо уже упомянутого ранее углекислого газа, сульфатных вод, кислот, солей слабого основания и сильной кислоты и таких гидролизующихся солей слабой кислоты и сильного основания, как сода, поташ, алюминаты натрия и калия, а также многих других соединений.

В принципе возможны следующие варианты химической реакции, протекающей одновременно с диффузией вещества в поры [109]:

- Реакция, идущая без образования труднорастворимых продуктов. Этот вариант удастся количественно описать после того, как установится стационарный режим, при котором убыль вещества в результате реакции будет систематически компенсироваться его поступлением в поровое пространство. При этом концентрация вещества во времени останется неизменной.

- Реакция, сопровождаемая образованием трудно растворимых соединений, коагулирующих и частично экранирующих стенки пор. При этом

следует учитывать, что в результате зона реакции передвигается внутрь бетона и жидкость преодолевает два последовательных диффузионных сопротивления. Этот случай значительно сложнее первого и может быть количественно описан только при условии некоторых упрощающих допущений.

– Две параллельные реакции, вызывающие возникновение трудно растворимых солей. Этот случай протекает по схеме, изложенной ниже.

– Две последовательные химические реакции, одна из которых протекает в первой, ближней к поверхности зоне бетона, а вторая – в его более глубокой зоне. Подобная схема процесса происходит при действии соляной кислоты на бетон, изготовленный из высокоалюминатного цемента. При этом в устье пор идут обычные реакции нейтрализации, протекающие в объёме поровой жидкости как гомогенные ионные реакции с большой скоростью; как следствие, за счет уменьшения щелочности среды (снижение pH) начинаются более медленные гетерогенные реакции с основными составляющими цементного камня: гидроксидом, гидросиликатами, гидроалюминатами и гидроферритами кальция по уравнениям.

Уравнение, впервые предложенное для этих целей Я.Б. Зельдовичем, имеет вид [109]:

$$\frac{dq}{d\tau} = \sqrt{\frac{2}{n+1} D' K' C^{n+1}} \quad (2.37)$$

где  $n$  – порядок реакции;  $D'$  и  $K'$  – соответственно эффективные коэффициент диффузии и константа скорости реакции.

Это уравнение можно интерпретировать следующим образом: макроскопическая скорость реакции пропорциональна среднему

геометрическому из скорости молекулярной диффузии  $v_d = \frac{D'}{h} C$  (см. уравнения (2.32) (2.33)) и истинной скорости реакции  $v_p = K' C^n$  (см. уравнение (2.31)).

Соответственно этому энергия активации анализируемого процесса будет равна полу сумме энергии активации диффузии и химической реакции, т.е., как

правило, весьма мала (напомним, что обычно энергия активации химической реакции больше, чем диффузии).

Для весьма типичного случая реакции первого порядка уравнение (2.37) преобразуется:

$$\frac{dq}{d\tau} = \sqrt{D'k'C} \quad (2.38)$$

Значения  $D'$  и  $C$  во многом зависят от строения пористого материала. Таким образом, уравнение (2.38) служит превосходной иллюстрацией того, как существенно для решения практически важных вопросов знать структуру капиллярно-пористого материала, значение скорости молекулярной диффузии, истинной скорости химической реакции, их энергии активации, т.е. изложенные выше кинетические характеристики процесса [109, 149].

Исходя из простейшей модели пористого тела – капилляры идут сквозь всю его толщу от свободной поверхности, нигде не пересекаясь друг с другом, – можно записать:

$$D' = \frac{N\pi d^2}{4\chi} D = \frac{\varphi}{\chi} D, \quad (2.39)$$

$$K' = N\chi\pi dK \quad (2.40)$$

где:  $N$  – число пор на единицу площади;  $\chi$  – коэффициент извилистости;  $d$  – средний диаметр пор (капилляров);  $\varphi$  – пористость, т. е. отношение объема пор к полному объему слоя. (при этом единица измерения константы  $K$  для реакции первого порядка  $l/c$ ).

Подставляя в формулу (2.38) значения  $D'$  и  $K'$  из соотношений (2.39) и (2.40) получаем:

$$\frac{dq}{d\tau} = 2\varphi\sqrt{\frac{DK}{d}}C \quad (2.41)$$

Таким образом, при одинаковом среднем диаметре пор  $d$  реакционная способность пористого материала прямо пропорциональна его пористости  $\varphi$ , а при постоянной пористости – обратно пропорциональна корню квадратному из



диаметра пор. Значение последнего может быть вычислено, если известна удельная поверхность материала  $S$ , ( $m^2/m^3$ ), и его пористость  $\varphi$  (безразмерная величина), по формуле:

$$d = \frac{4\varphi}{(1-\varphi)S} \quad (2.42)$$

Средний диаметр пор неодинаков для различных материалов и может очень сильно изменяться в зависимости от технологии изготовления изделий и их природы. Так, для полимерных и полимерцементных материалов средние размеры пор очень малы (порядка  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  см), а для ячеистых материалов они исчисляются десятками и сотнями микронов ( $d \sim 10^{-4}$ - $10^{-2}$  см), а иногда имеют и большие размеры. В цементных бетонах значение  $d$  колеблется на два порядка, а значение удельной поверхности  $S$  – от десятков до сотен тысяч квадратных метров на килограмм, тогда как пористость бетона изменяется и значительно меньшей степени – обычно в 2-3 раза (8-25 %). Расчет по формуле приводит к среднему диаметру пор бетона  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  см.

Однако бетон – материал полидисперсный, в котором наряду с порами геля, имеющими средний диаметр пор менее  $5 \cdot 10^{-7}$  см, имеются и поры со значительно большими размерами, исчисляемыми, например, микронами. Поэтому для неоднородных материалов строгий расчет по формуле (2.42) затруднителен и должен рассматриваться лишь как ориентировочный. В этом случае удобно экспериментально найти эквивалентный усредненный диаметр пор и пользоваться им при расчетах. Ранее было показано, что для практических целей часто необходимо знать глубину проникания вещества в объем изделия. Ее можно вычислить для принятых допущений в случае реакции первого порядка из следующих уравнений:

$$C_u = C e^{-\sqrt{\frac{K'}{D'}}x}, \quad (2.43)$$

$$\ln C_u = \ln C - \sqrt{\frac{K'}{D'}}x. \quad (2.44)$$

где  $C_x$  – концентрация исходного вещества на глубине  $x$ ;  $C$  – его концентрация у поверхности пористого тела ( $x = 0$ ).

Следовательно, глубина проникания вещества зависит от отношения эффективного коэффициента диффузии к эффективной константе скорости реакции. Эту же зависимость для реакции любого порядка можно представить в виде:

$$x = \sqrt{\frac{D'C}{K'C^n}} = \sqrt{\frac{v_d}{v_p}}. \quad (2.45)$$

Итак, глубина проникания вещества в пористый химически активный для него материал определяется отношением скорости его молекулярной диффузии  $v_d$  к истинной скорости химической реакции  $v_p$ ; по мере увеличения последней (или соответственно константы скорости) глубина проникания вещества уменьшается.

После подстановки в зависимость (2.45) вместо  $D'$  и  $K'$  их значений из уравнений (2.39) и (2.40) и сокращений получим:

$$x = \frac{1}{\chi} \sqrt{\frac{Dd}{K}}. \quad (2.46)$$

Значит, глубина проникания вещества в капиллярно-пористое тело растет с увеличением среднего диаметра пор  $d$  и коэффициента диффузии  $D$  и уменьшением их извилистости  $\chi$  и константы скорости реакции  $K$ .

### ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ВТОРОГО ВИДА

#### 3.1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА

Основные этапы разработки математической модели изложены в работах автора [131, 151-174].

Как отмечалось в параграфе 1.2.1. главы 1 принято считать, что к процессам коррозии бетонов второго вида, относится взаимодействие гидроксида кальция с неорганическими кислотами ( $H_2CO_3$ ,  $HCl$ ) растворенными в природных речных, морских и почвенных водах.

В диссертационной работе рассматривается случай воздействия агрессивного раствора на цементный бетон – водного раствора  $HCl$ . Концентрация агрессивной среды, соответствующая  $pH=5$  для водного раствора неорганической кислоты принята в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1) по таблице 3 приложения и СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии», как допускаемую концентрацию.

Соляная кислота  $HCl$  в таких концентрациях, встречается в природных грунтовых водах. Это значение концентрации используют для приближения эксперимента к реальным условиям.

Акведуки, водоводы, канализационные системы, резервуары, все указанные конструкции, выполняемые, как правило, из железобетона, с физической точки зрения представляют собой систему «твердое – жидкость». При этом, с точки зрения разработки математических моделей массопереноса указанная система может быть представлена как «неограниченная пластина – внешняя среда» (рис. 3.1).

Стенка резервуара, или какой – либо другой конструкции, моделируется неограниченной пластиной I толщиной  $\delta$  и соответствующей плотностью  $\rho$  и пористостью  $\varepsilon$ . В порах бетона содержится «свободный гидроксид кальция», концентрация которого составляет (*кг СаО/кг бетона*):

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0. \quad (3.1)$$

Здесь:  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , *кг СаО/кг бетона*.

В жидкой фазе распределён агрессивный компонент ( $HCl$ ), концентрация которого в общем случае изменяется во времени –  $C_{ж}(\tau)$ , (*кг компонента/кг жидкости*), с плотностью потока массы вещества –  $q_n(\tau)$ , *кг/(м<sup>2</sup>·с)*.

При введении в контакт жидкой и твердой фаз начинается реакция взаимодействия гидроксида кальция и,  $HCl$ , определяемая в данном случае уравнением (1.7) главы 1.

Реакция сопровождается взаимной диффузией: гидроксида кальция к границе с жидкостью из внутренних слоев и агрессивного компонента ( $HCl$ ) из жидкой фазы внутрь твердого тела. Продуктом реакции является легко растворимая соль  $CaCl_2$ , обладающая высокими гигроскопическими свойствами, которая вымывается из структуры бетона. Порядок для этой реакции рассчитан из данных, полученных экспериментальным путем и равен одному.

Таким образом, для произвольных моментов времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$  ( $\tau_2 > \tau_1$ ) распределение концентраций переносимых компонентов могут быть проиллюстрированы рисунком 3.2. Здесь:  $C_1(x, \tau)$  – концентрация гидроксида кальция в бетоне,  $C_2(x, \tau)$  – концентрация агрессивного компонента в бетоне. Скорость процесса определяется химической кинетикой и совместной диффузией компонентов.

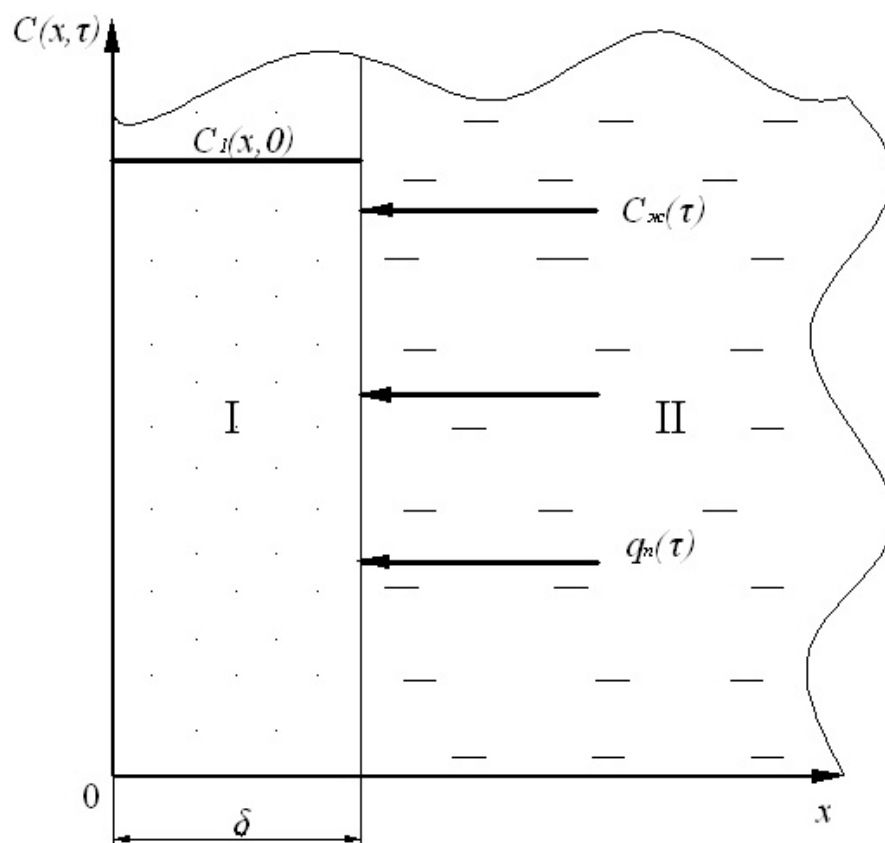


Рис. 3.1. К разработке математической модели массопереноса;

I – бетон, II – среда

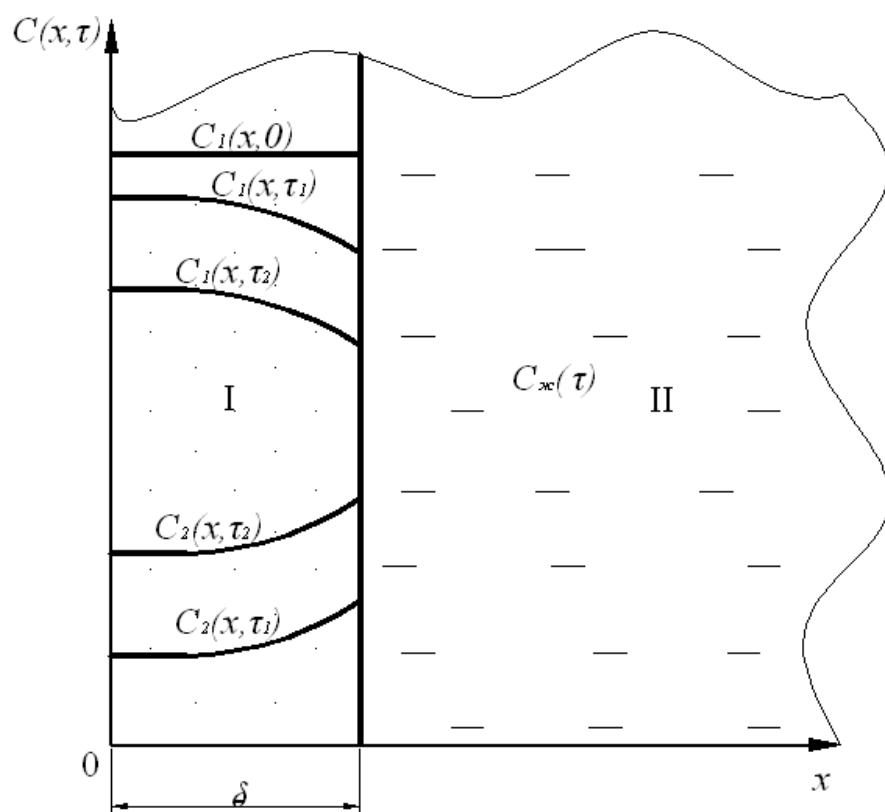


Рис. 3.2. Профили концентраций компонентов в бетоне

### 3.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧИ МАССОПЕРЕНОСА ГИДРОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ЦЕМЕНТНОМ БЕТОНЕ

Диффузионные процессы в бетонах протекают с малой интенсивностью, их продолжительность определяется годами, а порой и десятилетиями. Поэтому, для рассматриваемой системы «гидроксид кальция – агрессивный компонент» уравнения массопереноса для гидроксида кальция могут быть записаны в виде следующей краевой задачи [114]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_\delta} \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad (3.2)$$

$$C(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = C_0(x), \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (3.4)$$

$$-k\rho_\delta \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta} = q_n. \quad (3.5)$$

Уравнение (3.2) является дифференциальным уравнением параболического типа в частных производных.

Здесь:  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного СаО» в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , кг СаО/кг бетона;  $C_0(x)$  – концентрация «свободного СаО» в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой  $x$ , кг СаО/кг бетона;  $k$  – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta$  – толщина стенки конструкции, м;  $x$  – координата, м;  $\tau$  – время, с;  $q_v(x)$  – источник массы вещества в результате химической реакции,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;  $q_n$  – плотность потока массы вещества из бетона в жидкую среду,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\rho_\delta$  – плотность бетона,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

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

Начальное условие (3.3) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало отсчета, концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция), имеет распределение по толщине бетонной конструкции.

Граничное условие (3.4) является условием не проникания на внешней границе конструкции.

Граничное условие (3.5), являющееся условием второго рода, показывает, что на границе конструкции с жидкой средой существует массообмен между твердой и жидкой фазами.

Рассмотрим частный случай начального равномерного распределения.

Введем безразмерную концентрацию вида:

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0}. \quad (3.6)$$

Преобразуем уравнение (3.2):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left[ \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0} \right] = k \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0} \right] + \frac{q_v(x)}{C_0 \cdot \rho_0}. \quad (3.7)$$

Отсюда:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [\theta(\bar{x}, Fo_m)] = k \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\theta(\bar{x}, Fo_m)] + \frac{q_v(x)}{C_0 \cdot \rho_0}. \quad (3.8)$$

Продолжим преобразования, поделив каждое слагаемое на  $k$  и умножив на  $\delta^2$ .

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left( \frac{k\tau}{\delta^2} \right)} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left( \frac{x}{\delta} \right)^2} + \frac{q_v(x) \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_0}. \quad (3.9)$$

Или:

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m(\bar{x}). \quad (3.10)$$

Здесь:  $Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}$  – модифицированный массообменный критерий Фурье;

$\bar{x} = \frac{x}{\delta}$  – безразмерная координата;  $Po_m(\bar{x}) = \frac{q_v(x)\delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_0}$  – модифицированный

критерий Померанцева.

Преобразуем начальное условие (3.3):

$$\frac{C(x, \tau)|_{\tau=0} - C_0}{C_0} = \frac{C_0(x) - C_0}{C_0}. \quad (3.11)$$

Или:

$$\theta(\bar{x}, Fo_m)|_{Fo_m=0} = \theta_0(\bar{x}). \quad (3.12)$$

Преобразуем граничное условие (3.4):

$$\frac{\partial}{\partial \left(\frac{x}{\delta}\right)} \left[ \frac{C(x, \tau)|_{x=0} - C_0}{C_0} \right] = 0. \quad (3.13)$$

Или:

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = 0. \quad (3.14)$$

Преобразуем граничное условие (3.5):

$$-\frac{\partial}{\partial \left(\frac{x}{\delta}\right)} \left[ \frac{C(x, \tau)|_{x=\delta} - C_0}{C_0} \right] = \frac{q_n \delta}{k \cdot C_0 \cdot \rho_0}. \quad (3.15)$$

Или:

$$-\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = Ki_m. \quad (3.16)$$

Здесь:  $Ki_m = \frac{q_n \delta}{k \cdot C_0 \cdot \rho_0}$  – модифицированный критерий Кирпичева.

Запишем в окончательном виде краевую задачу массопроводности в безразмерных переменных:



$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m(\bar{x}); \quad Fo_m > 0; 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.17)$$

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) \Big|_{Fo_m=0} = \theta_0(\bar{x}), \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = 0, \quad (3.19)$$

$$-\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = Ki_m. \quad (3.20)$$

В связи с бурным развитием вычислительной техники все большее применение получают численные методы, основанные на решении дифференциальных уравнений в частных производных с помощью ЭВМ. Использование компьютерной техники часто позволяет свести нелинейную задачу к линейной. Если разделить весь процесс на  $n$  элементарных микропроцессов, в пределах каждого из которых все параметры могут считаться постоянными, то нелинейную задачу можно свести к совокупности  $n$  линейных задач [4, 132].

В этом случае может быть использован комбинированный подход [103, 132], заключающийся в том, что в начале каждого микропроцесса получают аналитическое решение, а затем весь процесс поэтапно просчитывается на ЭВМ. Необходимо отметить, что метод дает хорошие результаты в случае, если осуществляется в совокупности с методом интегрального преобразования Лапласа. Это обусловлено тем, что в области больших чисел Фурье достаточно точные результаты получаются при использовании всего лишь нескольких первых членов ряда. С уменьшением числа Фурье число членов ряда, которое надо учитывать для обеспечения заданной точности расчетов, резко возрастает, но современные компьютеры в состоянии достаточно быстро справиться с этой проблемой. Кроме того, преобразование Лапласа часто дает возможность получить решение в двух формах: при  $Fo_m > 0,1$  и  $Fo_m \ll 0,1$ . В этом и заключается преимущество использования этого преобразования.

### 3.3. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛАПЛАСА В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ЧИСЕЛ ФУРЬЕ

Применяя прямое преобразование Лапласа по временной переменной  $Fo_m$  [175, 176], запишем для выражения (3.17) в области комплексных переменных:

$$\begin{aligned} \theta(\bar{x}, s) = & A \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}}) + B \cdot sh(\sqrt{s\bar{x}}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi - \\ & - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi) sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Здесь:  $\xi$  – координата интегрирования в диапазоне  $0 \leq \xi \leq \bar{x}$ .

Граничные условия (3.19) и (3.20) в области изображений запишутся следующим образом:

$$\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = 0, \quad (3.22)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = \frac{Ki_m}{s}. \quad (3.23)$$

Продифференцируем решение (3.21) по  $\bar{x}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}} = & A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s\bar{x}}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}}) - \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) ch\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi - \\ & - \frac{1}{s} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi) ch\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Используя граничное условие (3.22), получаем:

$$A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(0) + B \cdot \sqrt{s} \cdot ch(0) = 0. \quad (3.25)$$

Но, так, как из теории гиперболических функций известно, что  $sh(0) = 0$ , а  $ch(0) = 1$ , получаем, что:

$$B = 0. \quad (3.26)$$

Подставляя с учетом этого (3.24) в граничное условие (3.23), запишем:

$$A \cdot \sqrt{s} \cdot sh \cdot \sqrt{s} - \int_0^1 \theta_0(\xi) ch \cdot \sqrt{s} (1 - \xi) d\xi - \frac{1}{s} \int_0^1 Po_m(\xi) ch \cdot \sqrt{s} (1 - \xi) d\xi = -\frac{Ki_m}{s}, \quad (3.27)$$

выражаем искомую величину А:

$$A = -\frac{Ki_m}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh \cdot \sqrt{s}} + \frac{1}{\sqrt{s} \cdot sh \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 \theta_0(\xi) ch \sqrt{s} (1-\xi) d\xi + \quad (3.28)$$

$$+ \frac{1}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 Po_m(\xi) ch \sqrt{s} (1-\xi) d\xi.$$

Окончательное решение задачи в области изображений получаем, подставляя (3.26) и (3.28) в (3.21):

$$\theta(\bar{x}, s) = -\frac{Ki_m \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}})}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh \sqrt{s}} + \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s} \cdot sh \sqrt{s}} \int_0^1 \theta_0(\xi) ch \sqrt{s} (1-\xi) d\xi + \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{s \cdot \sqrt{s} \cdot sh \sqrt{s}} \times \quad (3.29)$$

$$\times \int_0^1 Po_m(\xi) ch \sqrt{s} (1-\xi) d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) sh \sqrt{s} (\bar{x} - \xi) d\xi - \frac{1}{s \sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi) sh \sqrt{s} (\bar{x} - \xi) d\xi$$

Функции разложения при  $For_m < 0, 1 (s \rightarrow \infty)$

$$sh \sqrt{s} = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}} - e^{-\sqrt{s}}) = \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}} \quad (3.30)$$

$$ch \sqrt{s} = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}} + e^{-\sqrt{s}}) = \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}} \quad (3.31)$$

$$sh(\sqrt{s\bar{x}}) = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s\bar{x}}} - e^{-\sqrt{s\bar{x}}}) \quad (3.32)$$

$$ch \sqrt{s\bar{x}} = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s\bar{x}}} + e^{-\sqrt{s\bar{x}}}) \quad (3.33)$$

Рассмотрим первое слагаемое правой части уравнения (3.29) с учетом (3.33) и (3.30):

$$I = -\frac{Ki_m \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}})}{s \sqrt{s} \cdot sh \sqrt{s}} = -\frac{Ki_m \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s\bar{x}}} + e^{-\sqrt{s\bar{x}}})}{s \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = -Ki_m \frac{1}{s \sqrt{s}} [e^{\sqrt{s\bar{x}}} + e^{-\sqrt{s\bar{x}}}] e^{-\sqrt{s}} \quad (3.34)$$

Внесем в скобку множитель  $e^{-\sqrt{s}}$ :

$$I = -Ki_m \frac{1}{s \sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x})}] \quad (3.35)$$

Из таблиц обратных преобразований [177] имеем:

$$L^{-1} \left[ \frac{1}{s\sqrt{s}} e^{-k\sqrt{s}} \right] = 2\sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{\bar{k}^2}{4Fo_m} \right] - \bar{k} \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{\bar{k}}{2\sqrt{Fo_m}} \right] \quad (3.36)$$

Здесь:  $\bar{k} = (1-\bar{x})$  для первого слагаемого квадратной скобки и  $\bar{k} = (1+\bar{x})$  для второго слагаемого. Следовательно, окончательное выражение для первого слагаемого получаем:

$$L^{-1} [I] = -2Ki_m \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(1\mp\bar{x})^2}{4Fo_m} \right] + Ki_m (1\mp\bar{x}) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(1\mp\bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] \quad (3.37)$$

$$\text{Здесь: } f(1\mp\bar{x}) = f(1-\bar{x}) + f(1+\bar{x}) \quad (3.38)$$

Переходим ко второму слагаемому (3.29), предварительно его преобразовав:

$$\Pi = + \int_0^1 \theta_0(\xi) \left[ \frac{ch(\sqrt{s}\bar{x}) \cdot ch\sqrt{s}(1-\xi)}{\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}} \right] d\xi \quad (3.39)$$

$$\Pi = \frac{1}{\sqrt{s}} \frac{\frac{1}{2}(e^{\sqrt{s}\bar{x}} + e^{-\sqrt{s}\bar{x}}) \cdot \frac{1}{2}(e^{\sqrt{s}(1-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(1-\xi)})}{\frac{1}{2}e^{\sqrt{s}}} = \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x})} \right] \left[ e^{-\sqrt{s}(\xi-1)} + e^{-\sqrt{s}(1-\xi)} \right] \quad (3.40)$$

Перемножаем скобки, складывая показатели степенных функций:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x}+\xi-1)} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x}+\xi-1)} + e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x}+1-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x}+1-\xi)} \right] = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} + e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(2+\bar{x}-\xi)} \right] \end{aligned} \quad (3.41)$$

Все функции идентичны с точки зрения механизма возврата в область оригиналов.

$$L^{-1} \left[ \frac{1}{s\sqrt{s}} e^{-k\sqrt{s}} \right] \rightarrow \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \cdot \exp \left[ -\frac{\bar{k}^2}{4Fo_m} \right] \quad (3.42)$$

Слагаемое  $\Pi$  в области оригиналов принимает вид:

$$L^{-1}[\Pi] = \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left\{ \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(\xi - \bar{x})^2}{4Fo_m}\right] d\xi + \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(\bar{x} + \xi)^2}{4Fo_m}\right] d\xi + \right. \\ \left. + \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(2 - \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right] d\xi + \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(2 + \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right] d\xi \right\} \quad (3.43)$$

Рассмотрим слагаемое IV (3.29):

$$IV = - \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) \left[ \frac{1}{\sqrt{s}} sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) \right] d\xi \quad (3.44)$$

Используя (3.32), перепишем:

$$IV = \frac{1}{\sqrt{s}} \cdot \frac{1}{2} \left[ e^{\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)} \right] = \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(\xi - \bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)} \right] \quad (3.45)$$

Возвращение в область оригиналов также произведем в соответствии с формулой (3.42):

$$L^{-1}[IV] = - \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left\{ \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(\xi - \bar{x})^2}{4Fo_m}\right] d\xi + \int_0^{\bar{x}} \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(\bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right] d\xi \right\} \quad (3.46)$$

Поскольку под знаком экспоненты в скобках слагаемое находится по второй степени, следовательно, оба слагаемых, формулы (3.46) равны, получается:

$$L^{-1}[IV] = 0 \quad (3.47)$$

Рассмотрим слагаемое III уравнения (3.29):

$$III = \int_0^1 Po_m(\xi) \left[ \frac{ch(\sqrt{s}\bar{x}) \cdot ch\sqrt{s}(1 - \xi)}{s\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s}} \right] d\xi \quad (3.48)$$

Преобразуем (3.48):

$$III = \frac{\frac{1}{2} \left( e^{\sqrt{s}\bar{x}} + e^{-\sqrt{s}\bar{x}} \right) \cdot \frac{1}{2} \left( e^{\sqrt{s}(1 - \xi)} + e^{-\sqrt{s}(1 - \xi)} \right)}{s\sqrt{s} \cdot \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2s\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x}+\xi-1)} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x}+\xi-1)} + e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x}+1-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(1+\bar{x}+1-\xi)} \right] = \\
&= \frac{1}{2s\sqrt{s}} \left[ e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(\xi+\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(2+\bar{x}-\xi)} \right]
\end{aligned}$$

Произведем возвращение в область оригиналов в соответствии с правилом (3.36):

$$\begin{aligned}
L^{-1}[\text{III}] &= \int_0^1 P o_m(\xi) \left\{ \sqrt{\frac{F o_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\xi-\bar{x})}{4F o_m} \right] - \frac{(\xi-\bar{x})}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi-\bar{x})}{2\sqrt{F o_m}} \right] \right\} d\xi + \\
&+ \int_0^1 P o_m(\xi) \left\{ \sqrt{\frac{F o_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\xi-\bar{x})^2}{4F o_m} \right] - \frac{(\xi-\bar{x})}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi-\bar{x})}{2\sqrt{F o_m}} \right] \right\} d\xi + \\
&+ \int_0^1 P o_m(\xi) \left\{ \sqrt{\frac{F o_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(2+\bar{x}-\xi)^2}{4F o_m} \right] - \frac{(2+\bar{x}-\xi)}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{(2+\bar{x}-\xi)}{2\sqrt{F o_m}} \right] \right\} d\xi
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Рассмотрим V слагаемое уравнения (3.29):

$$\begin{aligned}
V &= -\int_0^{\bar{x}} P o_m(\xi) \left[ \frac{1}{s\sqrt{s}} \cdot \frac{1}{2} \left( e^{\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} \right) \right] d\xi = \\
V &= -\frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P o_m(\xi) \left[ \frac{1}{s\sqrt{s}} e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} - \frac{1}{s\sqrt{s}} e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} \right] d\xi
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Возвращение в оригиналы осуществляем по аналогичной схеме:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[V] &= -\int_0^{\bar{x}} P o_m(\xi) \left\{ \sqrt{\frac{F o_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\xi-\bar{x})}{4F o_m} \right] - \frac{(\xi-\bar{x})}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi-\bar{x})}{2\sqrt{F o_m}} \right] \right\} d\xi + \\
&+ \int_0^{\bar{x}} P o_m(\xi) \left\{ \sqrt{\frac{F o_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(\bar{x}-\xi)^2}{4F o_m} \right] - \frac{(\bar{x}-\xi)}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\bar{x}-\xi)}{2\sqrt{F o_m}} \right] \right\} d\xi
\end{aligned} \tag{3.52}$$

Выполнив ряд преобразований, получаем:

$$L^{-1}[V] = \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\bar{x} - \xi) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\bar{x} - \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.53)$$

Перепишем выражение (3.50) следующим образом:

$$L^{-1}[III] = \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \int_0^1 P_{0m}(\xi) \cdot \exp \left[ -\frac{(\xi \mp \bar{x})^2}{4Fo_m} \right] d\xi + \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \int_0^1 P_{0m}(\xi) \cdot \exp \left[ -\frac{(2 \mp \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^1 P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^1 P_{0m}(\xi)(2 \mp \bar{x} - \xi) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(2 \mp \bar{x} - \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.54)$$

Представим третье слагаемое следующим образом:

$$L^{-1}[III] = -\frac{1}{2} \int_0^1 P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \cdot \exp \left[ -\frac{(\xi - \bar{x})^2}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^1 P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.55)$$

Преобразуем третье и четвертое слагаемое (3.55), используя формулу:

$$\int_0^1 f(\bar{x}) d\bar{x} = \int_0^{\bar{x}} f(\bar{x}) d\bar{x} + \int_{\bar{x}}^1 f(\bar{x}) d\bar{x} \quad (3.55a)$$

Тогда:

(3.3) + (3.4)

$$= -\frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_{\bar{x}}^1 P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_{\bar{x}}^1 P_{0m}(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.55b)$$

Добавим к ним выражение (3.53):

$$V = \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\xi - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} P_{0m}(\xi)(\bar{x} - \xi) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\bar{x} - \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.55b)$$

Очевидно, что первые слагаемые этих уравнений сокращаются. Запишем далее:

$$(3.3) + (3.4) + (5) = -\frac{1}{2} \int_{\bar{x}}^1 Po_m(\xi)(\xi - \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_{\bar{x}}^1 Po_m(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi)(\bar{x} - \xi) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\bar{x} - \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.55\Gamma)$$

В итоге запишем:

$$(3.3) + (3.4) + (5) = -\frac{1}{2} \int_0^1 Po_m(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.55\Delta)$$

Рассмотрим следующую запись:

$$L^{-1}[V] + L^{-1}[III] = -\frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi)(\bar{x} - \xi) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\bar{x} - \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_{\bar{x}}^1 Po_m(\xi)(\xi - \bar{x}) \cdot \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi - \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.56)$$

Последнюю запись с математической точки зрения можно представить следующим образом:

$$L^{-1}[V] + L^{-1}[III] = -\frac{1}{2} \int_0^{\bar{x}} Po_m(\xi) \varphi(\bar{x}, \xi) \operatorname{erfc} \left[ \frac{\varphi(\bar{x}, \xi)}{2\sqrt{Fo_m}} \right] d\xi \quad (3.57)$$

Общее решение задачи будет содержать сумму выражений (3.37), (3.43), (3.54), (3.57):

$$\begin{aligned} \theta(\bar{x}, Fo_m) = & Ki_m (1 \mp \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(1 \mp \bar{x})}{2\sqrt{Fo_m}} \right] - 2Ki_m \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \exp \left[ -\frac{(1 \mp \bar{x})^2}{4Fo_m} \right] + \\ & + \frac{1}{2\sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}}} \left\{ \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp \left[ -\frac{(\bar{x} \mp \xi)}{4Fo_m} \right] d\xi + \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp \left[ -\frac{(2 \mp \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right] d\xi \right\} + \\ & + \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \int_0^1 Po_m(\xi) \exp \left[ -\frac{(\bar{x} \mp \xi)^2}{4Fo_m} \right] + \sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} \int_0^1 Po_m(\xi) \exp \left[ -\frac{(2 \mp \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right] d\xi - \end{aligned} \quad (3.58)$$



$$-\frac{1}{2} \int_0^1 P_{O_2}(\xi)(\xi + \bar{x}) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(\xi + \bar{x})}{2\sqrt{F_{O_2}}} \right] d\xi - \frac{1}{2} \int_0^1 P_{O_2}(\xi)(2 + \bar{x} - \xi) \operatorname{erfc} \left[ \frac{(2 + \bar{x} - \xi)}{2\sqrt{F_{O_2}}} \right] d\xi$$

Полученное решение позволяет находить не только профили безразмерных и размерных концентраций «свободного гидроксида кальция» в толщине бетона, но и дает возможность определить значение градиента этой величины на границе раздела фаз. При коррозии железобетонных изделий в кислой среде необходимо значение скорости реакции взаимодействия целевого компонента «свободного гидроксида кальция» и кислоты.

Определив экспериментально значение константы скорости химической реакции, становится возможным просчитать кинетику процесса массопереноса из твердой фазы в жидкость. Кроме того, полученное решение позволяет в дальнейшем определять время достижения на границе раздела фаз критической концентрации «свободного гидроксида кальция», соответствующей началу разложения высокоосновных компонентов, а значит, и переходить к дальнейшим этапам изучения и моделирования развития коррозионных процессов.

Некоторые результаты расчетов по полученному выражению приведены на рисунках 3.3-3.9.

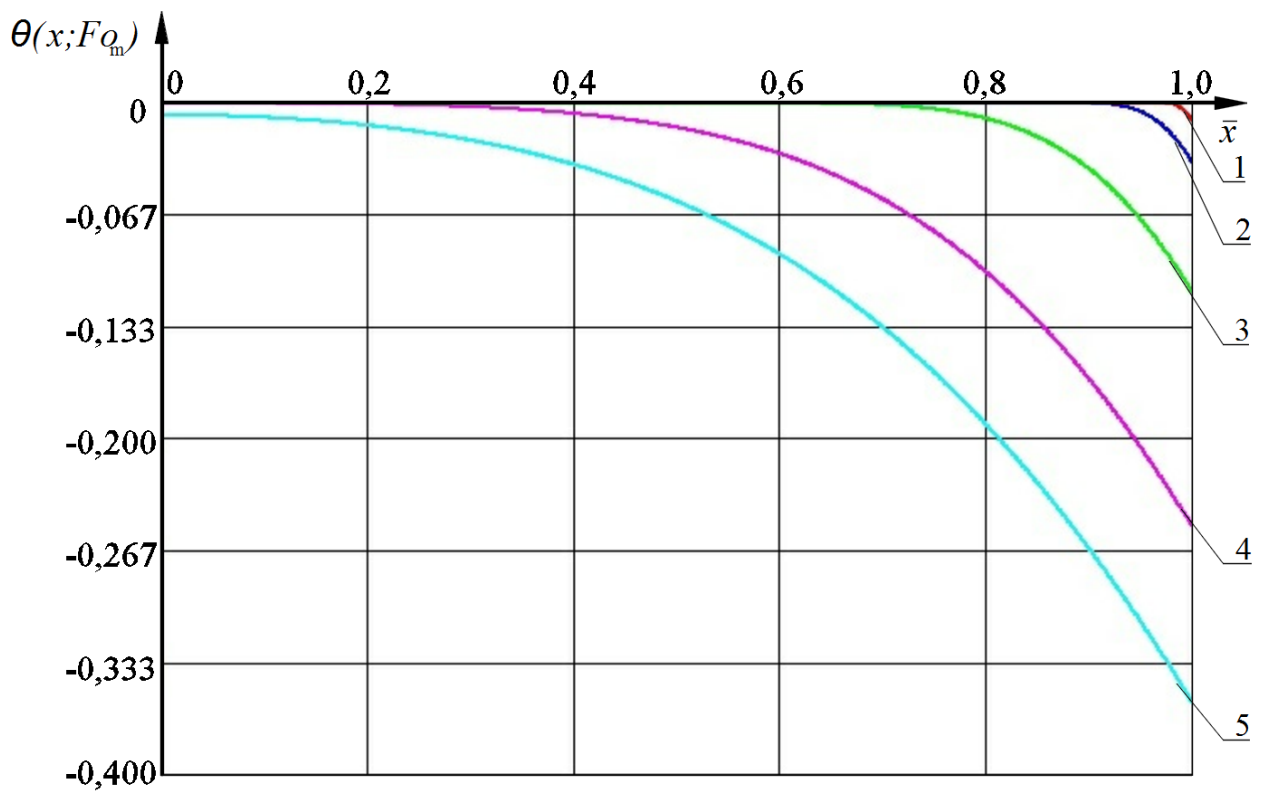


Рис. 3.3. Влияние  $Fo_m$  на профили безразмерных концентраций, при  $Ki_m^* = 1$ ,  
 $Fo_m = 0,0001; 0,001; 0,01; 0,05; 0,1$

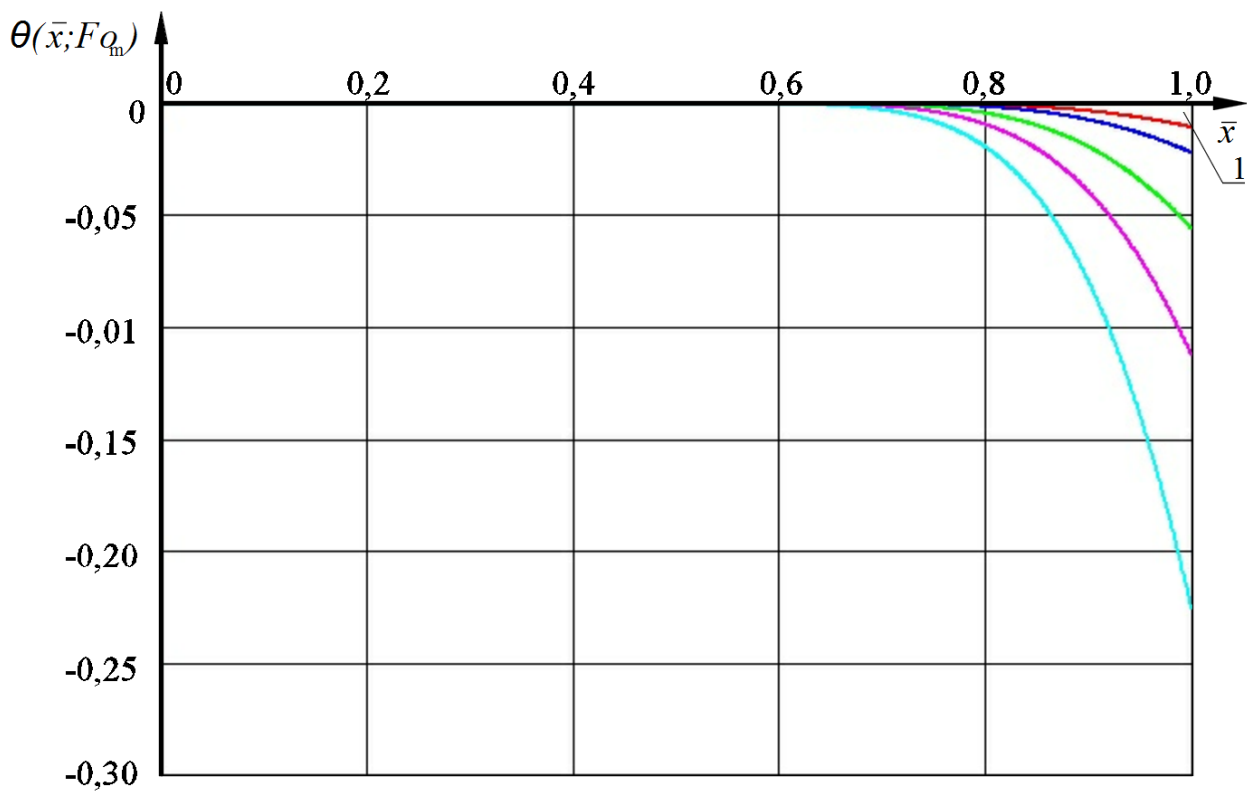


Рис. 3.4. Влияние  $Ki_m^*$  на профили безразмерных концентраций, при  $Fo_m = 0,01$ ,  
 $Po_m^* = 0$ ,  $Ki_m^* = 0, 1; 0,2; 0,5; 1; 2$

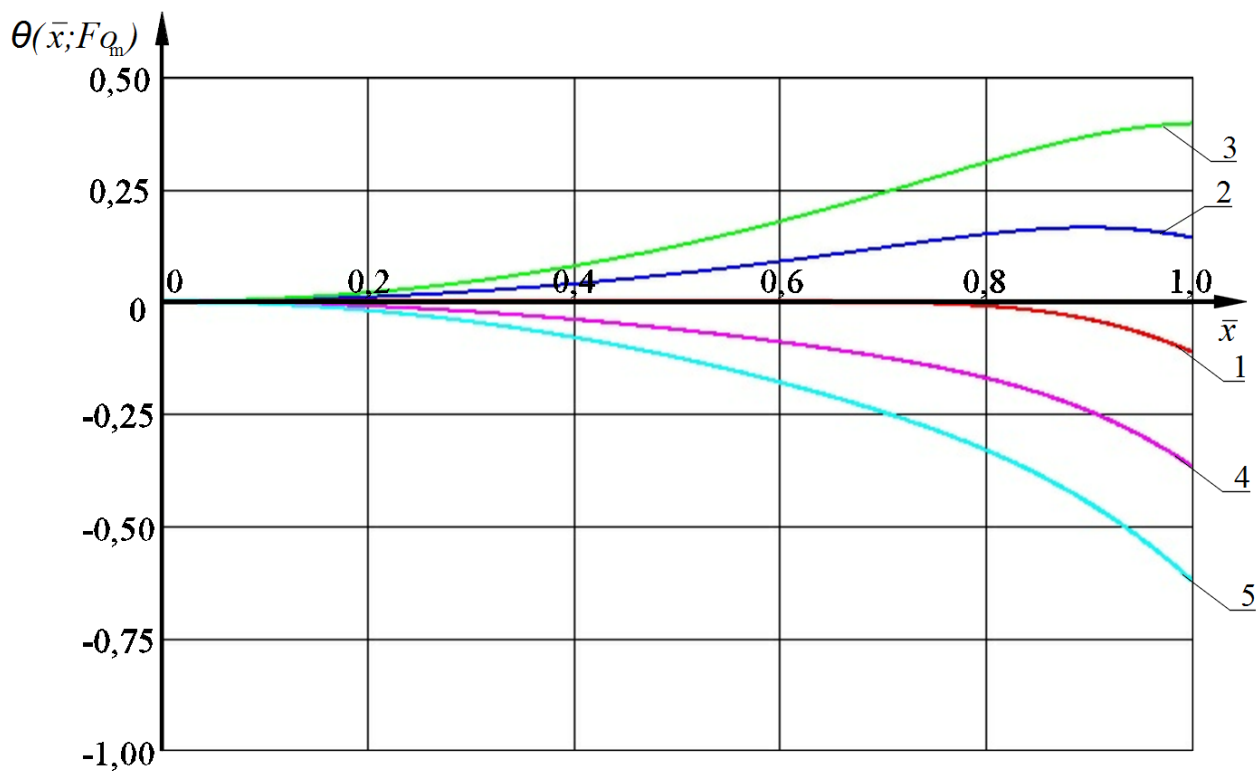


Рис. 3.5. Влияние внутреннего источника массы ( $Po_m^*$ ) на профили безразмерных концентраций  $Fo_m=0,01$ ;  $Ki_m^*=1$ ; при  $Po_m^*=1-0$ ; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - -0,5; 5 - -1

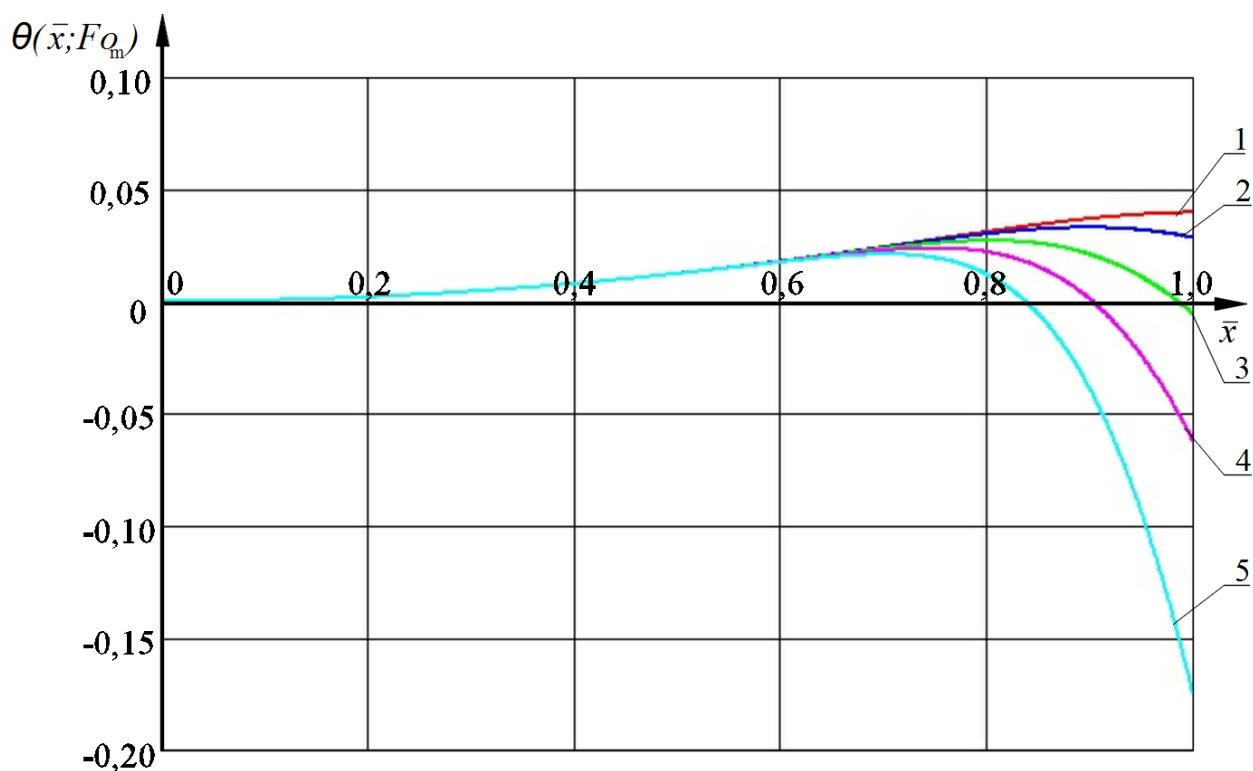


Рис. 3.6. Влияние  $Ki_m^*$  на профили безразмерных концентраций, при  $Fo_m=0,01$ ,  $Po_m^*=0,1$ ,  $Ki_m^*=0,1$ ; 0,2; 0,5; 1; 2

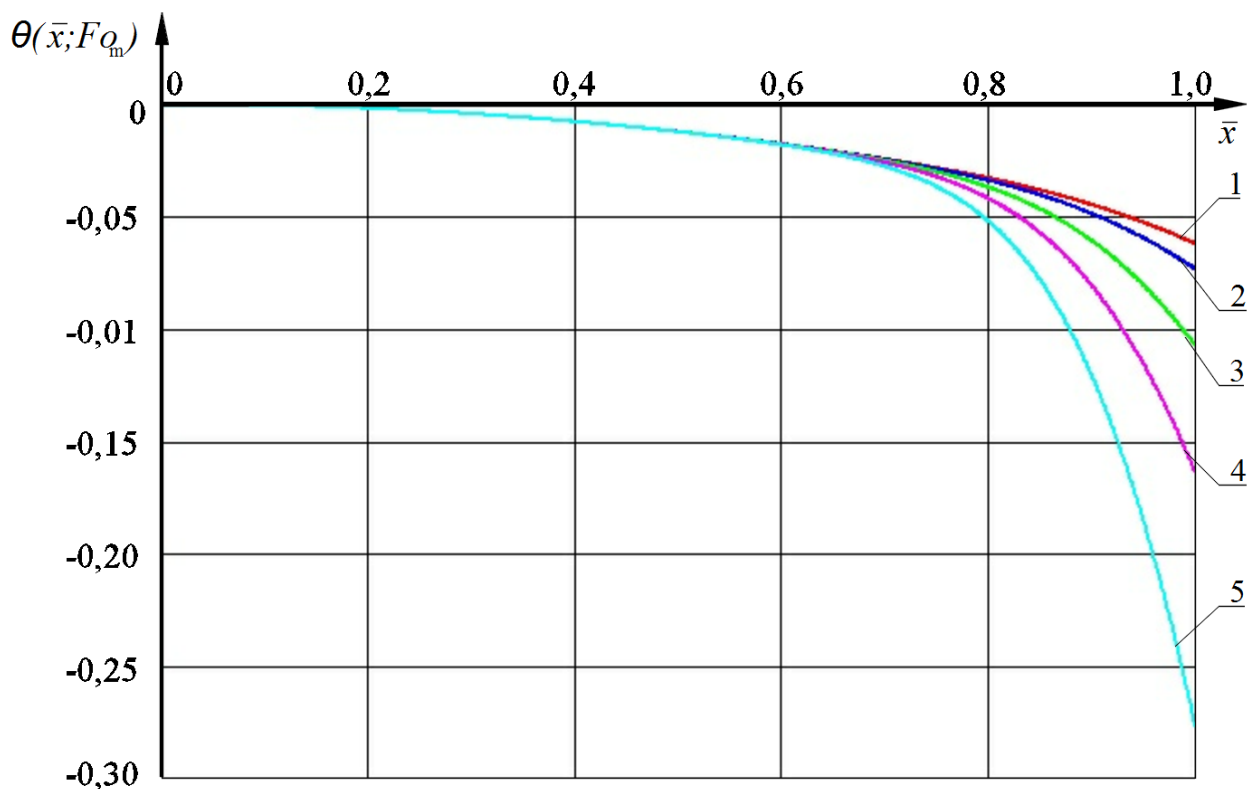


Рис. 3.7. Влияние  $Ki_m^*$  на профили безразмерных концентраций, при  $Fo_m = 0.01$ ,  $Po_m^* = -0.1$ ,  $Ki_m^* = 0, 1; 0.2; 0.5; 1; 2$

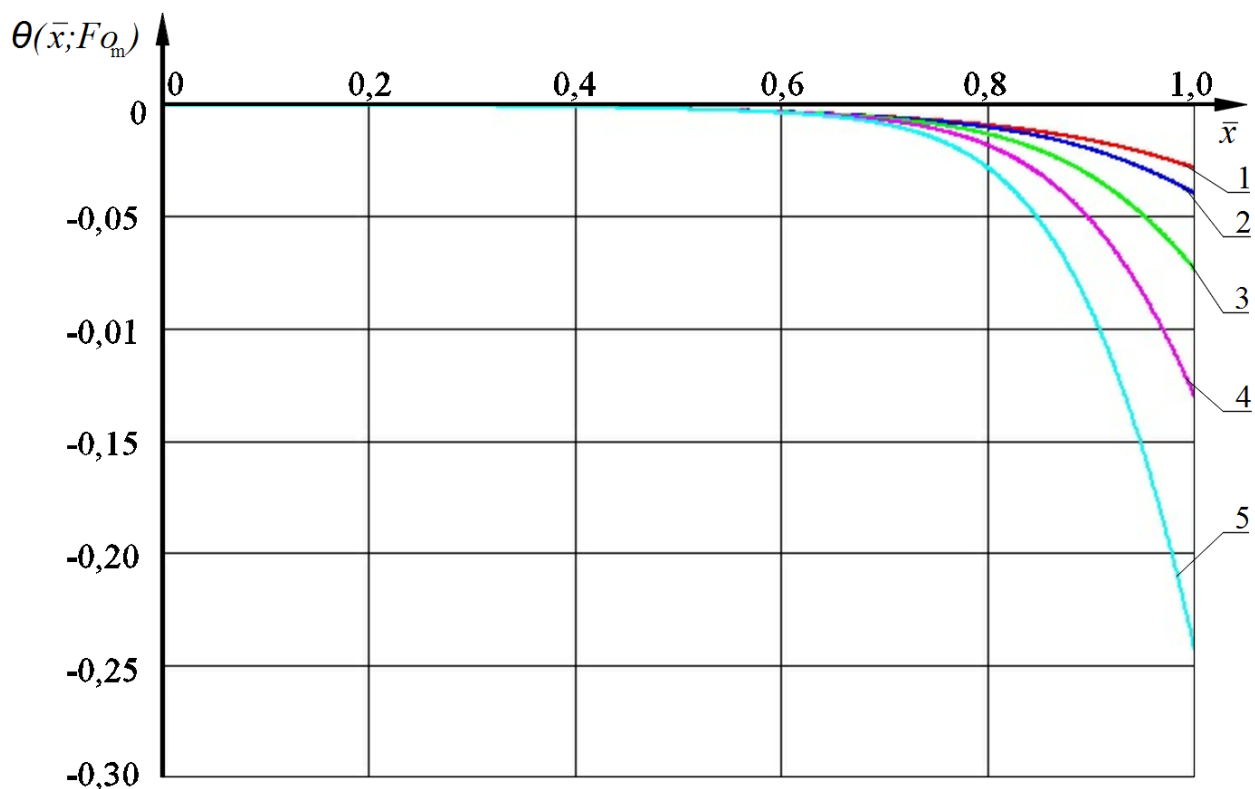


Рис. 3.8 Влияние  $Ki_m^*$  на профили безразмерных концентраций, при  $Fo_m = 0.01$ ,  $Po_m^* = -0.1\xi$ ;  $Ki_m^* = 0, 1; 0.2; 0.5; 1; 2$

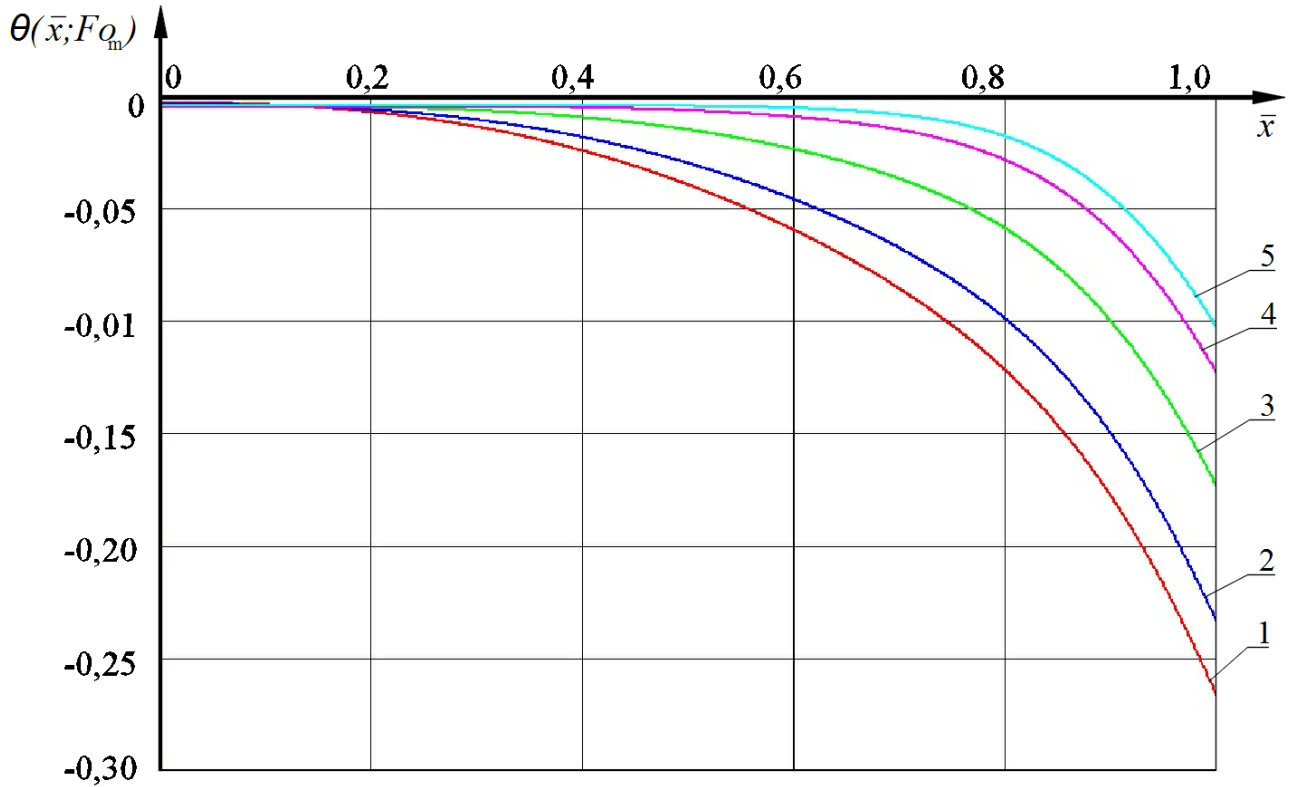


Рис. 3.9. Влияние внутреннего источника массы ( $Po_m^*$ ) на профили безразмерных концентраций  $Fo_m=0,01$ ;  $Ki_m^*=1$ ; при  $Po_m^*$ :

$$Po1(\xi) := -\xi^3, \quad Po2(\xi) := -\xi^2, \quad Po3(\xi) := -1\xi^1, \quad Po4(\xi) := -1\xi^2, \quad Po5(\xi) := -1\xi^3$$

Кривые рисунка 3.3 иллюстрируют «классическое» поведение линий изменения безразмерных концентраций по толщине бетонной конструкции в зависимости от массообменного числа Фурье.

Рисунок 3.4 показывает влияние внешней массоотдачи на динамику массопереноса в твердой фазе. Отчетливо видно, что с увеличением интенсивности внешнего массообмена происходит и более интенсивный переход «свободного гидроксида кальция» из слоев твердой фазы близких к границе раздела «твердое тело – жидкость».

Интересно отметить при этом, что в условиях анализируемого примера зона массопереноса в твердой фазе составляет 0,6-1,0.

Кривые рисунка 3.5 показывают влияние источника массы вследствие химической реакции на профили безразмерных концентраций. Очевидно, что в случае положительного источника, концентрация целевого компонента возрастает по мере приближения к границе раздела фаз, при отрицательном источнике (убыль массы вещества вследствие химической реакции), происходит и более интенсивный массоперенос вещества в кислотную среду в качестве продукта реакции.

Интересен характер кривых на рисунке 3.6. Действие пусть и малоинтенсивного ( $P_{O_m}^* = 0,1$ ) источника приводит к повышению содержания компонента в зоне 0,6-1,0. Однако, повышение интенсивности внешней массоотдачи резко интенсифицирует общую сходимость процесса массопереноса.

Кривые рисунков 3.7 и 3.8 иллюстрируют влияние характера источника массы как динамику внутреннего массопереноса. На первом из них приведены результаты для постоянного источника массы ( $P_{O_m}^* = -0,1$ ). На втором – источник массы распределены по толщине конструкции по линейному закону ( $P_{O_m}^* = -0,1\xi$ ). Отчетливо видно, что изменение функции источника заметно влияет на профили концентраций вблизи поверхности бетона.

Завершается численный анализ рисунком 3.9, на котором показано влияние характера источника на профили концентраций полученного компонента в бетоне. Кривые рисунка еще раз подтверждают достоверность полученных решений краевых задач массопроводности и перспективу их дальнейшего применения в реализации проблем теоретического и экспериментального исследований процессов коррозии бетона и железобетона в жидкой фазе.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

### 4.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером 3х3х3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрывались слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения марки «Дорос-МБПХ» (рисунок 4.1).

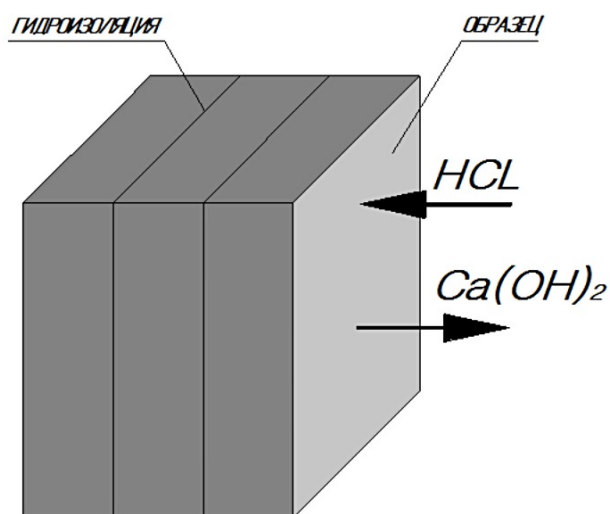


Рис. 4.1.: Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость

Образцы погружались в водный раствор  $HCl$ , с  $pH=5$ , объемом 1000 см<sup>3</sup>, откуда с периодичностью в 1 сутки отбирались пробы для титрования, объемом 10 см<sup>3</sup>. На момент погружения возраст образцов достиг 28 суток.

Концентрацию водной кислотной среды приняли в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие

требования к проведению испытаний» по таблице 3 приложения 2, как допускаемую (Приложение 1).

Суждение о кинетике и степени развития процессов коррозии проводилось на основании результатов химических анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия.

Изучение состава образцов цементного камня после воздействия кислотной среды проведено методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии, комплексонометрическим методом объемного анализа.

Результаты термического анализа образца № 1 до внешнего воздействия; внешних пластин: образца № 40 после воздействия водного раствора  $HCl$  ( $pH=5$ ) в течение 14 суток соответственно, представлены на рисунках 4.2, 4.3 соответственно.

В приведенных дериватограммах масса исследуемых навесок составляла для образца без воздействия сред 3,357 г; для образца после воздействия кислотной среды 3,501 г.

На кривых *ДТА* имеется четыре эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (таблица 4.1).

По данным дифференциально-термического анализа во всех пробах зафиксировано резкое уменьшение содержания гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430-480 °С (таблица 4.2).



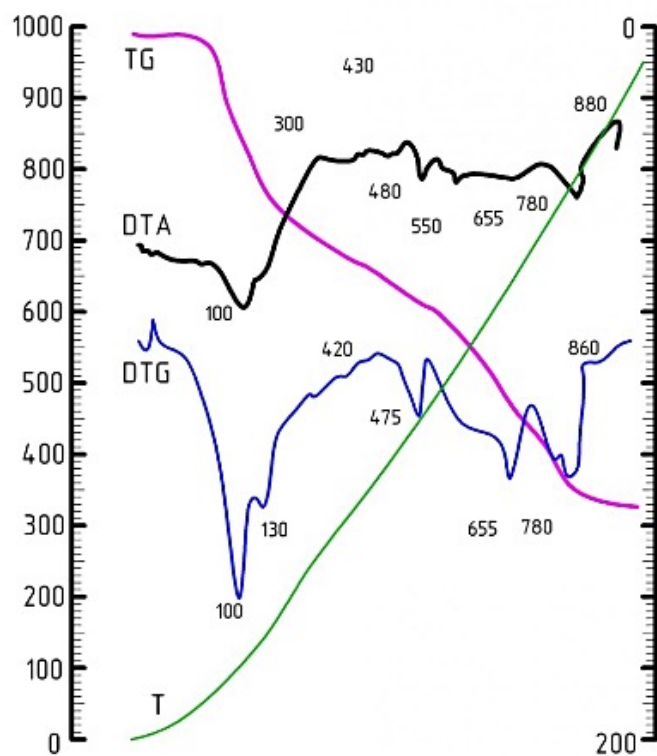


Рис. 4.2. Дериватограмма образца цементного камня, до внешнего воздействия

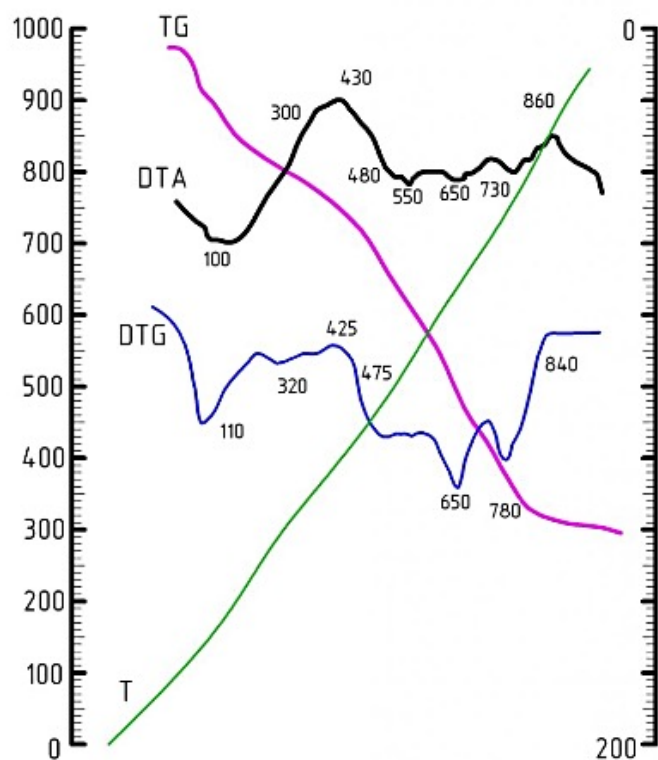


Рис. 4.3. Дериватограмма образца цементного камня после воздействия водного раствора  $HCl$  с  $pH=5$  (14 суток)

Таблица 4.1

## Изменение массы и энергии образцов при испытании на дериватографе

t, °C	Характер эффекта	Процесс, вызывающий эффект	Изменение массы, до воздействия агрессивной среды	Изменение массы после воздействия водного раствора <i>HCl</i> с pH=5, %
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	8,15	3,02
300-400	Экзотермический	Выгорание органических примесей	1,74	0,53
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	1,86	0,42
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	2,40	2,32
750-815	Эндотермический	Переход одной формы двухкальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	5,08	3,07
Общее изменение массы составило			33,12	13,41

Содержание «свободного гидроксида кальция» в порах образцов  
цементного бетона

содержание $Ca(OH)_2$ (в пересчете на $CaO$ ), %								
Образец	после воздействия водного раствора $HCl$ с $pH=5$							
	контр	1	2	3	4	5	6	7
внешняя пластина	1,97	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11
переходная пластина		1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,78
внутренняя пластина		1,88	1,88	1,88	1,89	1,89	1,90	1,90
		<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
внешняя пластина	1,97	1,12	1,12	1,13	1,13	1,14	1,15	1,16
переходная пластина		1,78	1,78	1,79	1,79	1,79	1,80	1,80
внутренняя пластина		1,91	1,91	1,92	1,92	1,93	1,94	1,95

Итогом проведенных исследований твердой фазы являются значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в трех точках образца (кусок цементного бетона из центральной части исследуемого образца) для четырнадцати моментов времени. Полученные данные представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3.

Изменение значений концентраций «свободного гидроксида кальция» в  
растворе пор образца от времени и координаты

Время		Концентрация, $кг_{CaO}/кг_{бет} \cdot 10^4$ в точке с координатой		
		$x = 0,005$ м	$x = 0,015$ м	$x = 0,025$ м
$\tau_0$	0 сут	3,618	3,618	3,618
$\tau_1$	1 сут	3,616	3,605	3,572
$\tau_2$	2 сут	3,614	3,590	3,531
$\tau_3$	3 сут	6,612	3,579	3,482
$\tau_4$	4 сут	3,610	3,565	3,459
$\tau_5$	5 сут	3,609	3,551	3,407
$\tau_6$	6 сут	3,608	3,540	3,360
$\tau_7$	7 сут	3,607	3,529	3,305
$\tau_8$	8 сут	3,606	3,517	3,251
$\tau_9$	9 сут	3,605	3,503	3,197
$\tau_{10}$	10 сут	3,604	3,486	3,160
$\tau_{11}$	11 сут	3,603	3,472	3,121

$\tau_{12}$	12 сут	3,602	3,458	3,080
$\tau_{13}$	13 сут	3,601	3,445	3,033
$\tau_{14}$	14 сут	3,6	3,438	2,998

В результате получены профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца в кислой среде (рисунок 4.4).

Проведенные методом дифференциально-термического анализа исследования цементобетонных образцов, позволившие определить значения концентраций «свободного гидроксида кальция» для трех координат образца необходимы для аналитического построения профилей концентраций, на основе которых можно определить значения коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы.

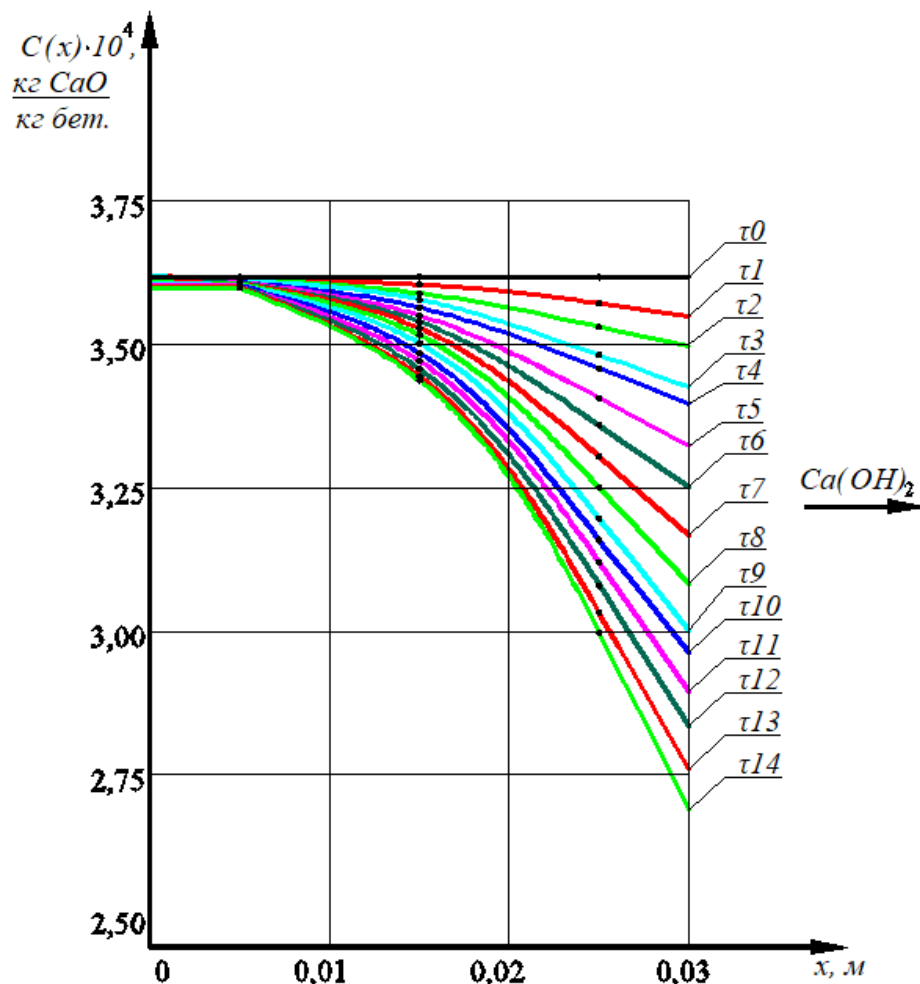
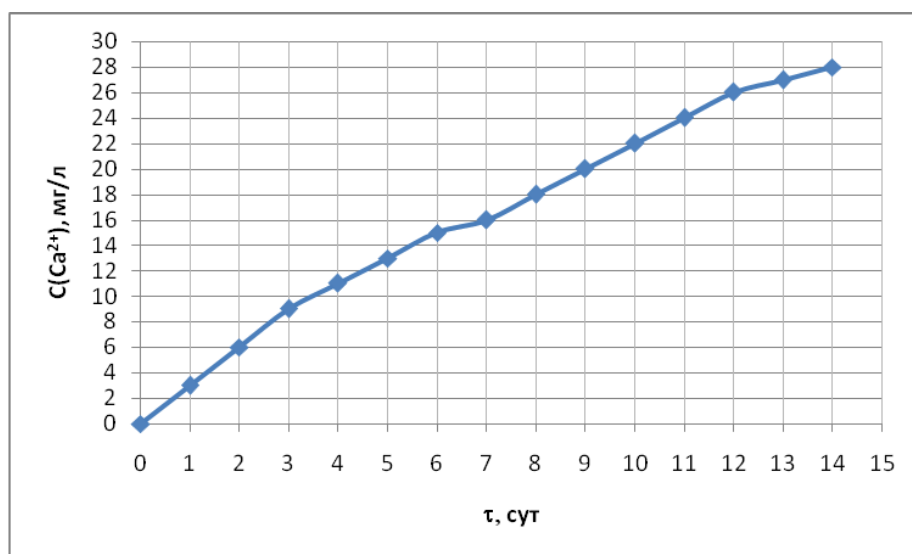
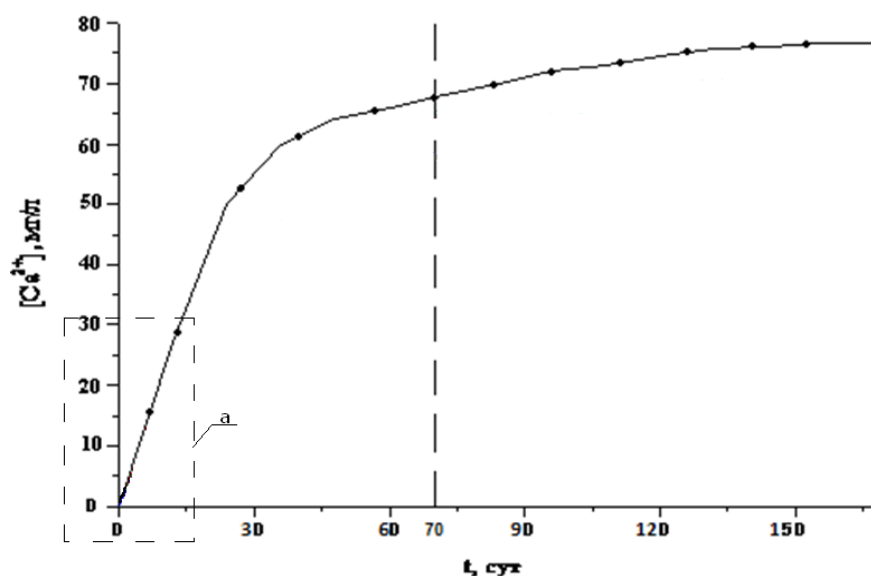


Рис. 4.4.: Профили концентраций «свободного  $Ca(OH)_2$ » по толщине образца в водном растворе  $HCl$  ( $pH=5$ ), при  $\tau$ : 1-14: с 1 по 14 сутки

Кроме того, комплексометрическим методом объемного анализа (см. п. 2.2.1) проводился контроль содержания катионов кальция в растворе, результаты которого представлены на рисунке 4.5.



a)

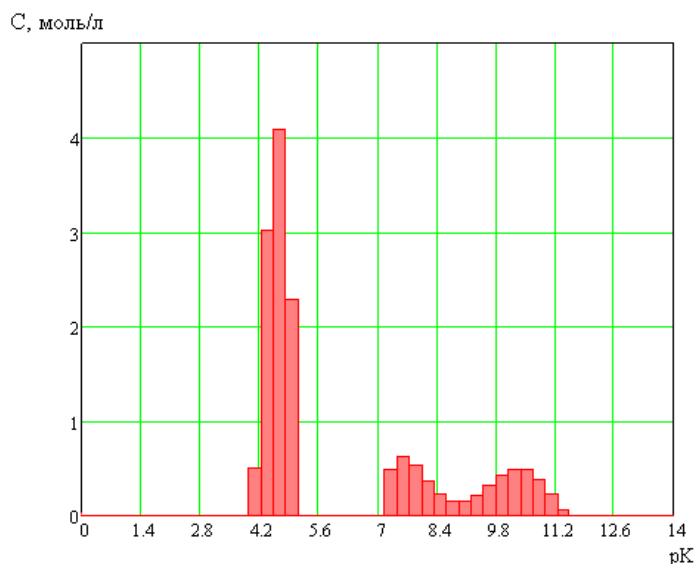
Рис. 4.5.: Изменение концентрации катионов  $Ca^{2+}$  в водном растворе  $HCl$  ( $pH=5$ )

Параллельно с этим регистрировалось значение водородного показателя  $pH$  с помощью прибора ЭВ-74 согласно методике, изложенной в п. 2.2.2. Результаты наблюдений сведены в таблицу 4.4.

Изменение  $pH$  среды, после воздействия водного раствора  $HCl$ ,  $pH=5$ 

$pH$	$\tau$ , сут							
	исход.	1	2	3	4	5	6	7
		5,0	5,08	5,09	5,1	5,15	5,17	5,18
$pH$	$\tau$ , сут							
	исход.	8	9	10	11	12	13	14
		5,0	5,24	5,26	5,28	5,30	5,31	5,33

Для определения возможных продуктов реакции (1.7) представленной в главе 1 п. 1.2.2.2 были проведены исследования кислотно-основных свойств методом потенциометрического титрования –  $pK$  спектроскопии (п. 2.2.7.), результаты которого (рисунок 4.6) служат для определения констант диссоциации и поверхностной плотности соответствующих функциональных групп, и как следствие для определения вероятности нахождения тех или иных соединений в объеме раствора.

Рис. 4.6.  $pK$  – спектр вытяжки из водного раствора  $HCl$  с  $pH=5$  после воздействия

При сравнении полученных экспериментальных данных со справочными [178], для реакции (1.7) можно сделать вывод о высокой вероятности

нахождения в растворе карбонатов кальция  $CaCO_3$  и гидроксокатионов кальция  $CaOH^+$  (рисунок 4.6).

Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований подтверждает принятые ранее модельные представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «твердое тело – жидкая агрессивная среда», что позволяет рассчитать по разработанной математической модели (п. 4.5.) характеристики массопереноса «свободного гидроксида кальция» при коррозии бетона второго вида, в результате воздействия агрессивной среды - водного раствора  $HCl$  с  $pH=5$ , в соответствии с методиками расчета, изложенными в п.п. 3.4.4; 3.4.5.

Проведенные исследования являются отправной точкой глубокого изучения процессов кислотной коррозии цементного бетона. В настоящий момент рассмотрен процесс массопереноса переносимого компонента (гидроксида кальция) с учетом химического взаимодействия его с кислотной средой, до наступления момента разложения высокоосновных составляющих цементного камня. Так же определены данные о концентрации «свободного гидроксида кальция» в поровом пространстве бетона и в кислотном растворе, необходимые для расчета коэффициентов массопереноса, констант скорости химической реакций и константы равновесия Генри для кислотной среды по разработанной модели.

## ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

### 5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА

В ходе экспериментальных исследований кинетики химической реакции (1.7) получена графическая зависимость изменения концентраций агрессивных компонентов в объеме жидкой фазы во времени (рис. 4.5).

Константа скорости исследуемой химической реакции (1.7) –  $K$  ( $c^{-1}$ ) была найдена как тангенс угла наклона прямой (рис. 5.1), построенной в координатах обратной величины концентрации от времени, методом анаморфоза [179].

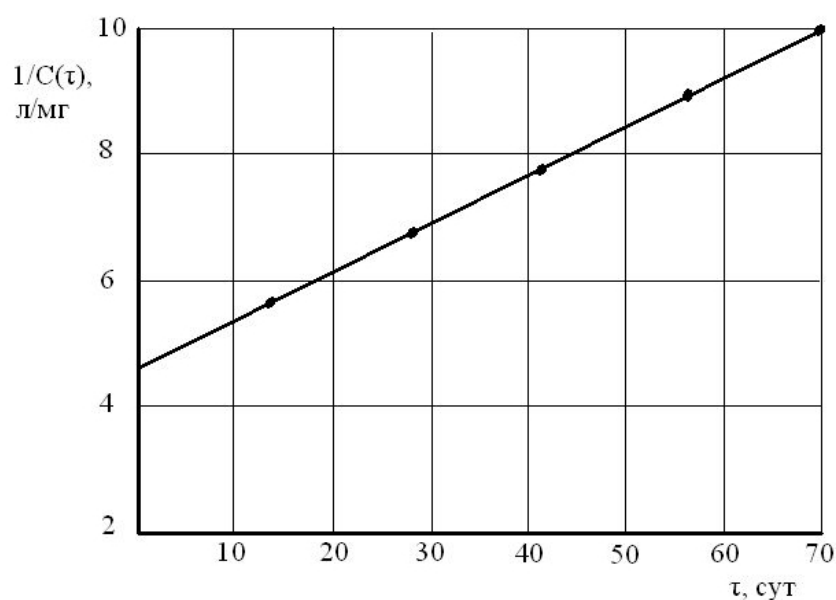


Рис. 5.1 Кинетическая прямая реакции (1.7)

В соответствии с положениями химической кинетики [179] порядок реакции можно определить исходя из решения системы уравнений:



$$\left\{ \begin{array}{l} W_1 = \frac{dC}{d\tau} = KC_1(\tau)^x \\ W_2 = \frac{dC}{d\tau} = KC_2(\tau)^x \\ W_3 = \frac{dC}{d\tau} = KC_3(\tau)^x \\ \dots\dots\dots \\ W_n = \frac{dC}{d\tau} = KC_n(\tau)^x, \end{array} \right. \quad (5.1)$$

где:  $x$  – порядок реакции;

$W_1, W_2, \dots, W_n$  – скорость реакции, в разный момент времени, м/с.

Решив систему уравнений, мы получили порядок реакции (1.7) равным 2, что соответствует ее молекулярности. Также подтверждением 2-го порядка реакции может быть и сопоставление полученной графической зависимости (рис. 5.2) в соответствующих координатах, с графическими зависимостями, приведенными в литературных источниках [179, 180].

На рисунке 5.2 видно, что в начальные моменты времени кинетическая кривая относительной концентрации  $C(\tau)/C_0(\tau)$  исходных веществ в реакциях второго порядка будет быстро уменьшаться.

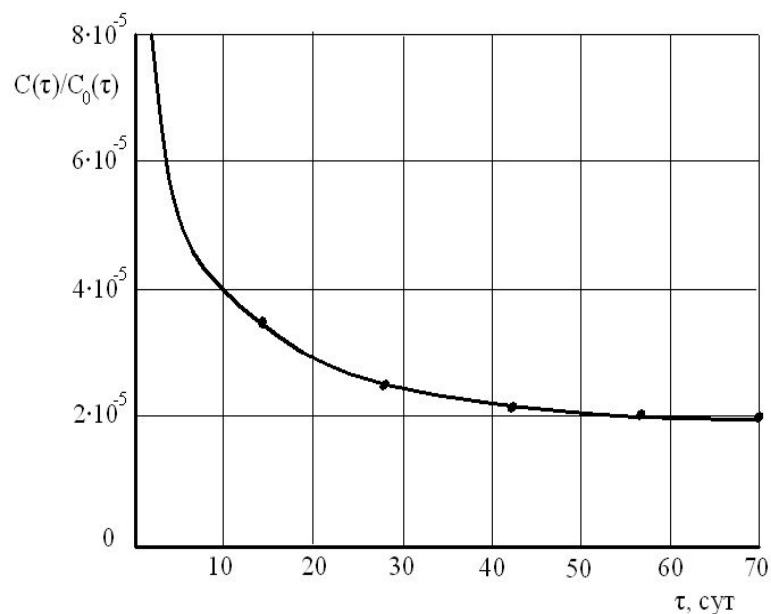


Рис. 5.2. Кинетическая кривая реакции (1.7)

Проведем оценочные расчеты при следующих значениях геометрических и физических величин, которые были использованы в главе 3:  $\delta = 0,03$  м;  $S = 0,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>;  $\rho_B = 2393$  кг/м<sup>3</sup>.

Анализируя полученные нами профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетона в водной кислой среде (рисунок 4.4), определяем градиенты концентраций на границе раздела фаз рассчитываем значение показателей процесса. Результаты расчетов сведены в таблицу 5.1

Таблица 5.1.

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для системы «водный раствор  $HCl$  с pH=5 – цементный бетон»

№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут
		14
1	Плотность потока $Ca(OH)_2$ в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$1,337 \cdot 10^{-7}$
2	Плотность потока $HCl$ в жидкости, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	$8,671 \cdot 10^{-11}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$1,601 \cdot 10^{-8}$
4	Коэффициент массопроводности, м <sup>2</sup> /с	$2,335 \cdot 10^{-9}$
5	Массообменный критерий Кирпичева	2,03
6	Константа скорости химической реакции, с <sup>-1</sup>	0,504

Экспериментально рассчитанные значения характеристик массопереноса соответствуют данным литературных источников [42, 181].

Расчеты показывают, что в начальный период времени поток массы вещества максимален, в дальнейшем резко снижается. Резкое изменение всех характеристик массопереноса сменяется вялотекущим процессом, выходящим на постоянные параметры.

Проведем расчеты по выражениям (3.73), с учетом определенных ранее характеристик процесса массопереноса.

Результаты расчетов приведены на рисунках 5.3 и 5.4.

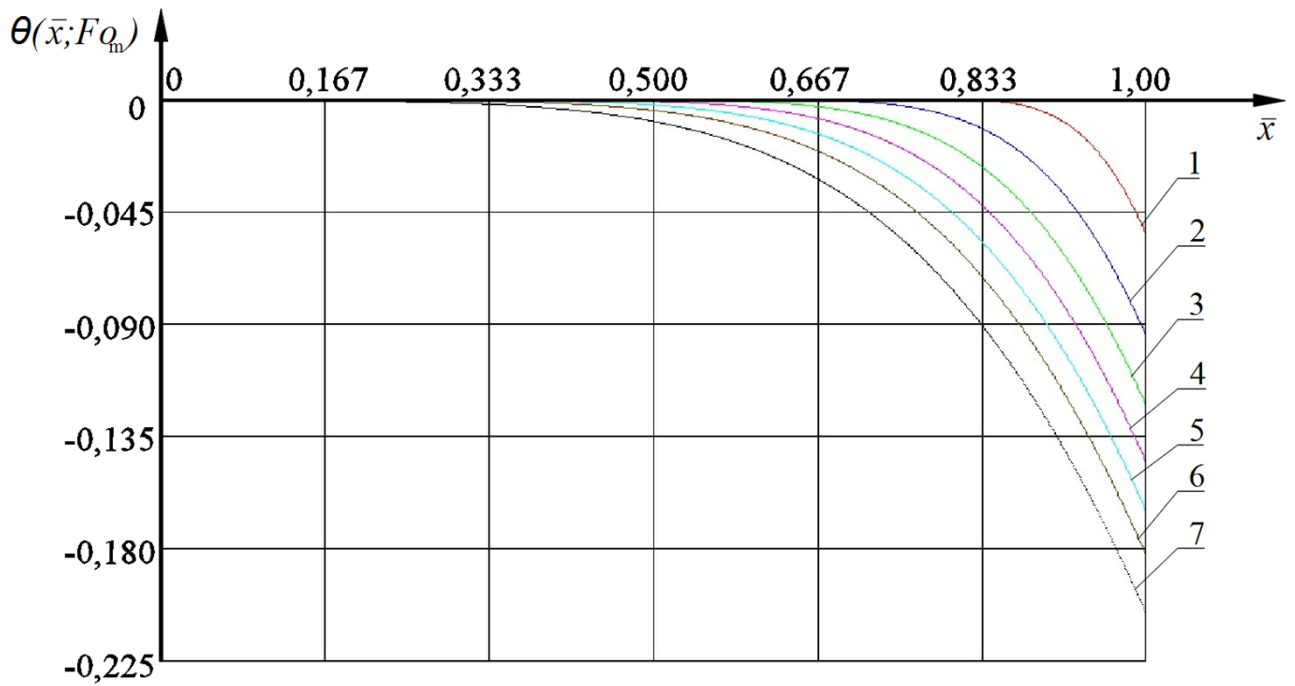


Рис. 5.3. Профили безразмерных концентраций  $Ca(OH)_2$  по толщине образца толщиной 30 мм, при постоянном среднем значении коэффициента массопроводности  $2,335 \cdot 10^{-9}$  (м<sup>2</sup>/с) и критерии Кирпичева  $Ki = 2,03$

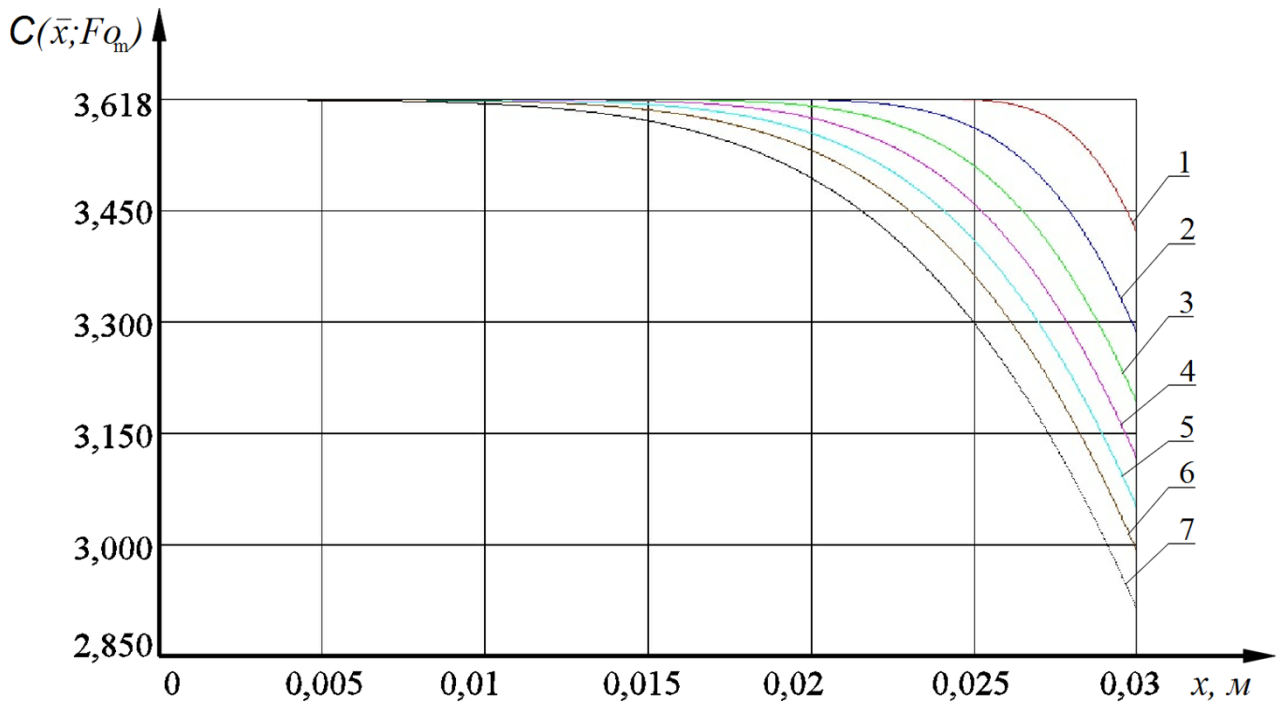


Рис. 5.4. Профили размерных концентраций  $Ca(OH)_2$  по толщине образца толщиной 30 мм, при постоянном среднем значении коэффициента массопроводности  $2,335 \cdot 10^{-9}$  (м<sup>2</sup>/с) и критерии Кирпичева  $Ki = 2,03$

На рисунках 5.3 и 5.4 видно, что при переменном значении коэффициента массопроводности и постоянном значении критерия Кирпичева концентрация «свободного гидроксида кальция» на границе образца становится равной нулю на 1006 сутки (2,756 года), что соответствует моменту начала разложения высокоосновных составляющих цементного камня. Это соответствует окончанию первого этапа (стадии) кислотной коррозии цементного бетона.

Совместный анализ результатов численного (см. рисунок 3.3, 3.4) и натурного (см. рисунок 5.3, 5.4) экспериментов позволяет судить о сходимости полученных данных, что дает возможность использовать разработанную математическую модель и предложенный метод расчета процесса массопереноса при начальном этапе кислотной коррозии цементных бетонов на реальных объектах.

## 5.2. ПРОВЕДЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И СООРУЖЕНИЙ

В сентябре 2012 г. ГОУ ВПО «Ивановский государственный политехнический университет» на основании договора с ООО «НИУИФ-Инжиниринг» (г. Москва) провело комплексное обследование строительных конструкций дозревателя корпуса 5.58 ПФЭЖ ОАО «Череповецкий Аммофос».

Железобетонный дозреватель корпуса 5.58 является составной частью экстрактора в производстве фосфорной кислоты. Конструктивно элементы железобетонного дозревателя корпуса 5.58 (стенка, днище, плиты покрытий) выполнены из монолитного железобетона, при производстве которого использовался бетон марки 300, арматура класса А III (рис. 5.4).

Толщина защитного слоя бетона 2,5-3 см.

Наружные поверхности стенок оштукатурены, внутренние поверхности защищены кислотоупорными слоями.

Железобетонный дозреватель корпуса 5.58 состоит из 4 прямоугольных емкостей объемом 220 м<sup>3</sup>. Размер каждого отсека 6×6×7 м. Конструктивно представляет собой жесткую статически неопределимую пространственную раму со многими неизвестными.



а



б



в



г

Рисунок 5.4. а, б, в, г: железобетонные конструкции дозревателя корпуса 5.58  
ОАО «Череповецкий Аммафос»

При проведении натурного освидетельствования строительных конструкций корпуса дозревателя 5.58 выявлены повреждения коррозионного характера: подтеки конденсата с признаками выщелачивания цементного камня (высолы), отсутствие защитного слоя бетона.

По результатам обследования корпуса дозревателя 5.58 было установлено, что резерв защитной способности бетона по отношению к конструкционной арматуре к настоящему времени практически исчерпан.

Единственным условием для продления срока службы резервуара является создание эффективного защитного слоя бетона. Для практической оценки срока службы защитного слоя были выполнены расчеты по разработанной нами математической модели (3.17-3.20).

Анализ результатов расчета позволяет сделать следующие выводы. Долговечность защитного слоя толщиной 25...35 мм (не более 5,5 лет) недостаточна для обеспечения межремонтного срока службы резервуара, равного 10 годам согласно требованиям эксплуатационной организации. С другой стороны, срок защитного действия в 10 лет обеспечивается при толщине покрытия 100 мм.

Необходимо отметить, что в течение этого срока будет отсутствовать необходимость в возобновлении или ремонте защитного слоя.

Срок службы защитного слоя бетона может быть увеличен за счет регулирования концентрации гидроксида кальция в жидкой среде.

С учетом результатов обследования технического состояния резервуара после длительного срока эксплуатации и проведенных расчетов по разработанной нами математической модели (3.17 - 3.20), были разработаны рекомендации по приведению конструкций резервуара к условиям нормальной эксплуатации.

Согласно СНиП 2.03.11-85 «Защита строительных конструкций от коррозии» и пособию к СНиП 2.03.11-85 «Пособие по проектированию защиты от коррозии бетонных и железобетонных строительных конструкций» (Приложение 1) для такого типа резервуаров капитальный ремонт следует производить не реже чем один раз в 10 лет.

Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7 % от стоимости сметных работ.

Учитывая опыт эксплуатации железобетонной конструкции - железобетонного дозрвателя корпуса 5.58 (концентрацию агрессивной среды, влажность, температурные перепады) и результаты последующих обследований, которые рекомендуется проводить с временным интервалом не более 5 лет, возникают условия для корректировки математической модели и разработки новых инженерных методов решения проблемы коррозионной деструкции в жидкой агрессивной среде.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ литературных источников показал, что к настоящему времени в строительном материаловедении накоплен большой объем научных данных о коррозионных процессах, протекающих в бетонах: установлены и исследованы принципиальные схемы химических реакций; даны математические описания некоторых коррозионных процессов; создана система нормативных документов по борьбе с коррозией бетона в строительстве. Однако методы математического моделирования на основе законов массопереноса при исследовании процессов коррозии бетона еще не достаточно широко применяются на практике, хотя их преимущества очевидны.

2. Разработана математическая модель массопереноса в процессах кислотной коррозии бетона с учетом химического воздействия жидкой агрессивной среды на уровне феноменологических уравнений для малых значений числа Фурье, позволяющая рассчитать концентрацию переносимого компонента («свободного гидроксида кальция») по толщине конструкции, его содержание в жидкой фазе и среднее по толщине и объему конструкции, а также позволяющая определить время достижения на поверхности бетонной конструкции, критической концентрации «свободного гидроксида кальция», приводящей к началу разложения высокоосновных соединений цементных бетонов. На основе математической модели синтезирована инженерная методика расчета, и разработана компьютерная программа для определения времени завершения начального этапа кислотной коррозии цементного бетона.

3. При теоретических и экспериментальных исследованиях установлены значения коэффициентов массопереноса. Показано, что для рассматриваемой системы значение коэффициента массопроводности находится в диапазоне  $2,3 \cdot 10^{-9}$  -  $2,5 \cdot 10^{-10}$  (м<sup>2</sup>/с); коэффициент массоотдачи в жидкой фазе – в диапазоне  $1,5 \cdot 10^{-8}$  -  $3,0 \cdot 10^{-8}$  (м/с).

4. Общность математического описания позволяет распространить разработанную математическую модель и предложенный метод расчета на другие



виды бетонов с учетом, определяемых экспериментально зависимостей коэффициентов массопереноса от структуры и состава бетонов, а также от состава и концентрации агрессивных сред.

5. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации, которые использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций. Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий технической экспертизы производственных объектов происходило на ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», что позволило повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов». Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степанова, В.Ф. Важнейшие условия долговечного сохранения основных фондов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. – 9 февраля 2007. – № 6. – С. 48.
2. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. – М.: АСВ, 2006. – 336 с.
3. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 536 с.
4. Хрунов, В.А. Исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов: автореф. дисс, к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)» / В.А. Хрунов; рук. работы С.В. Федосов. – Иваново, 2008. – 20 с.
5. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»). / Н.С. Касьяненко; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново, 2010. – 156 с.
6. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»). / В.Е. Румянцева; науч. консультант работы С.В. Федосов. – Иваново, 2011. – 444 с.
7. Шестеркин, М.Е. Массообменные процессы при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»). / М.Е. Шестеркин; науч. рук. работы В.Е. Румянцева. Иваново, 2015. – 181 с.
8. Красильников, И.В. Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – «Машины, агрегаты и

процессы (строительство)). / И.В. Красильников; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново, 2016. – 159 с.

9. Коновалова, В.С. Разработка состава и исследование свойств фосфатного покрытия для защиты арматуры железобетона от жидкостной коррозии: дисс. к-та техн. наук (05.23.05. – Строительные материалы и изделия) / В.С. Коновалова; науч. рук. работы В.Е. Румянцева. Иваново, 2016. – 162 с.

10. Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности / А.Ф. Полак // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т. 12. – С.35.

11. Полак, А.Ф. Математическая модель коррозии бетона в кислых средах / А.Ф. Полак // Бетон и железобетон. – 1986. – № 5. – С. 5-6.

12. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных, конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, Г.Н. Гельфман. – М., 1971. – 176 с.

13. Полак, А.Ф. Методика определения агрессивности жидких сред по отношению к бетону / А.Ф. Полак, Г.Н. Гельфман, А.А. Оратовская // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. – С. 28-30.

14. Полак, А.Ф. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах / А.Ф. Полак, Р.Г. Хабибуллин, В.В. Яковлев, В.М. Латыпов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 44-45.

15. Полак, А.Ф. Кинетика коррозии бетона в жидкой агрессивной среде / А.Ф. Полак [и др.] // Коллоидный журнал. – 1971. – № 3. – С. 429-432.

16. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах // Бетон и железобетон. – 1988. – № 3. – С. 30-31.

17. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 342 с.

18. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин [и др.]; Под общ. ред. В.М. Москвина. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.

19. Москвин, В.М. Условия образования и существования сульфатоалюмината кальция / В.М. Москвин // Труды конф. по коррозии бетона. – М.: изд-во АН СССР, 1937. – С. 31-58.
20. Москвин, В.М. Долговечность бетона и теория коррозии/ В.М. Москвин // Гидротехническое строительство. – 1985. – № 8. – С. 1-4.
21. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфатоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. – 1953. – № 6. – С. 3-8.
22. Москвин, В.М. О диффузионной проницаемости цементного камня / В.М. Москвин [и др.] // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. – С. 11-13.
23. Москвин, В.М. О прогнозировании долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах / В.М. Москвин, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузев // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. Ростов н/Д., 1985. – С. 69.
24. Москвин, В.М. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя / В.М. Москвин, Г.С. Рояк. – М.: Госстройиздат, 1962. – 247 с.
25. Москвин, В.М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1963. – № 8. – С. 16.
26. Москвин, В.М. Бетон для морских гидротехнических сооружений / В.М. Москвин. – М.: Машстройиздат, 1949. – 102 с.
27. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. М., НИИЖБ, 1968. – 420 с.
28. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии / Ф.М. Иванов. – М.: Транспорт, 1968. – 175 с.
29. Иванов, Ф.М. Бетон после длительной эксплуатации в надводной зоне морских гидротехнических сооружений / Ф.М. Иванов, Н.П. Леднева, К.Д.

Хадигов. – В сб.: Структуры образования бетона и физико-химические методы его исследования. НИИЖБ. М. 1980.

30. Иванов, Ф.М. Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Сб. тр. НИИЖБ «Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах». – М., 1984. – С. 32-40.

31. Иванов, Ф.М. Коррозия бетона в растворах сульфатом различной концентрации / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. – Ростов: Изд-во Ростов, ун-та, 1985. – С. 34-41.

32. Иванов, Ф.М. Коррозионная стойкость бетона в водах с сульфатами и бикарбонатами / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1986. – № 7. – С. 5-6.

33. Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1982. – № 7. – С. 45-46.

34. Иванов, Ф.М. Методология количественного изучения некоторых процессов коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Методы исследования стойкости строительных материалов и конструкций. – Минск: Высшая школа, 1969. – С. 5-14.

35. Алексеев, С.Н. Об особенностях коррозионного воздействия кислых газов на железобетонные конструкции / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь // Защита железобетонных конструкций от коррозии. – М.: НИИЖБ, 1972. – С. 18-23.

36. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 205 с.

37. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1990. – 316 с.

38. Степанова, В.Ф. Проблема долговечности зданий и сооружений (от конференции до конференции) / В.Ф. Степанова // Проблемы долговечности

зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. – СПб.: Роза мира, 2007. – С. 12-15.

39. Степанова, В.Ф. Защита от коррозии строительных конструкций - основа обеспечения долговечности зданий и сооружений / В.Ф. Степанова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 3. – С. 16-19.

40. Степанова, В.Ф. Проблемы долговечности бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве / В.Ф. Степанова // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы 1-ой Всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. – М.: НИИЖБ, 2001. – С. 1403-1407.

41. Степанова, В.Ф. Бетон и железобетон для долговечных объектов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. – 5 октября 2007. – № 40.

42. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. – М.: Федеральное гос. унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП), 2006. – 520 с.

43. Розенталь, Н.К. Защита бетона на реакционноспособном заполнителе от внутренней коррозии соединениями лития / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний, Г.В. Любарская, А.Н. Розенталь // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 68-71.

44. Розенталь, Н.К. Защитные материалы проникающего действия для повышения долговечности конструкций / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии. – М.: Центр экономики и маркетинга. – 2002. – С. 75-79.

45. Розенталь, Н.К. Кинетика карбонизации бетона / Н.К. Розенталь, С.Н. Алексеев // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. – С. 22-24.

46. Гусев, Б.В. Математические модели процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь. – М.: Информационно-издательский центр ТИМР, 1996. – 104 с.

47. Гусев, Б.В.. Основы математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. – М.: Научный мир, 2006. – 40 с.
48. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 38-41.
49. Гусев, Б.В. Математическая модель процессов коррозии в жидких средах / Б.В. Гусев [и др.] // Известия вузов. Строительство. – 1998. – № 4. – С. 56-60.
50. Гусев, Б.В. Разработка и первичная идентификация математической модели коррозии бетонов в жидких агрессивных средах / Б.В. Гусев [и др.] // Промышленное и гражданское строительство. – 1999. – № 4. – С. 16-17.
51. Овчинников, И.Г. Моделирование поведения железобетонных элементов конструкций в условиях воздействия хлоридосодержащих сред / И.Г. Овчинников [и др.] – СГТУ. Саратов. – 2000.
52. Овчинников, И.Г. Прочность и долговечность железобетонных конструкций в условиях сульфатной агрессии/ И.Г. Овчинников [и др.] – Изд-во СГУ. Саратов, 2001. – 163 с.
53. Овчинников, И.Г. Моделирование ползучести железобетонных элементов конструкций транспортных сооружений в агрессивных средах / И.Г. Овчинников [и др.] – Изд-во СГТУ. Саратов, 2001. – 138 с.
54. Овчинников, И.Г. Антикоррозионная защита мостовых сооружений / И.Г. Овчинников [и др.] – Саратов: Научное издание. Издат. Центр «Наука», 2007. – 192 с.
55. Овчинников, И.Г. Моделирование напряженно-деформированного состояния железобетонных элементов конструкций в условиях хлоридной коррозии и карбонизации / И.Г. Овчинников [и др.] – Саратов. Научное издание. Издат. Центр «Рица», 2008. – 296 с.
56. Леонович, С.Н. Модели периода инициирования коррозии арматуры / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2012. – № 9. – С. 74-75.

57. Леонович, С.Н. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций при карбонизации / С.Н. Леонович, О.Ю. Чернякевич // Строительные материалы. – 2013. – № 1. – С. 28-31.
58. Леонович, С.Н. Физико-механические свойства бетона и коррозия арматуры в среде хлорида натрия: влияние аминоспиртов / С.Н. Леонович [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 1. – С. 34-36.
59. Леонович, С.Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 94-95.
60. Леонович, С.Н. Спектральный анализ минералогического состава цемента / С.Н. Леонович [и др.] // Технологии бетонов. – 2009. – № 6. – С. 46-47.
61. Войлоков, И.А. Долговечность бетонных и железобетонных конструкций: пути решения проблем цементной отрасли / И.А. Войлоков // Бетоны и сухие смеси. – 2008. – № 5. – С. 18-23.
62. Маринин, А.Н. Оценка напряженно-деформированного состояния железобетонных мостовых конструкций при совместном воздействии хлоридной коррозии и карбонизации / А.Н. Маринин // Известия ОрелГТУ. Серия Строительство. Транспорт. – 2007. – № 3/15 (537). – С. 29-35.
63. Межнякова, А.В. Риск, надежность и безопасность конструкций в агрессивных условиях эксплуатации / А.В. Межнякова, Р.Б. Гарибов // Промышленное и гражданское строительство. – 2008. – № 9. – С. 41-42.
64. Межнякова, А.В. Оценка надежности железобетонных элементов конструкций мостовых сооружений / А.В. Межнякова, И.Г. Овчинников, В.А. Пшеничкина. – Саратов: СГТУ, 2006. – 67 с.
65. Пухонто, Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: (силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен) / Л.М. Пухонто. – М: АСВ, 2004. – 424 с.



66. Волженский, А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. – 318 с.
67. Значко-Яворский, И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века / И.Л. Значко-Яворский. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1963. – 500 с.
68. Шуляченко, А.Р. Действие морской воды на цементы и влияние его на прочность морских сооружений / А.Р. Шуляченко // Зодчий. – 1902. – № 8. – 14 с.
69. Чарномский, В.К. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов в портах Западной Европы и в Южнорусских портах / В.К. Чарномский, А.А. Байков // Труды отдела торговых портов. – 1907. – 58 с.
70. Байков, А.А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов / А.А. Байков // Собрание трудов. – М.: Изд. АН СССР. – 1948. – Т. V. – 210 с.
71. Будников, П.П. Роль гидроалюмината в процессе твердения гидравлических цементов / П.П. Будников // Цемент. – 1949. – № 3. – С. 3-6.
72. Бутт, Ю.М. Исследования коррозии цемента / Ю.М. Бутт // Труды МХТИ. – 1940. – № 7. – С. 43-45.
73. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. – М.: Госстройиздат, 1953. – 259 с.
74. Кинд, В.А. Специальные цементы / В.А. Кинд. – М.-Л.: Гос. научн.-техн. изд-во, 1932. – 95 с.
75. Кинд, В.А. Строительные материалы, их получение, свойства и применение / В.А. Кинд, С.Д. Окорочков. – М.-Л.: Госстройиздат, 1934. – 116 с.
76. Шестоперов, С.В. Цементный бетон в дорожном строительстве / С.В. Шестоперов. – М.: Дориздат, 1950. – 199 с.
77. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1956. – № 5. – С.20-22.

78. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
79. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Вища шк., 1989. – 163 с.
80. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: АСВ, 2002. – 500 с.
81. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. – М.: Высш.шк., 1984. – 672 с.
82. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1962. – 89 с.
83. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Тр. НИИЖБ. – 1958. – Вып. 2. – С. 112-118.
84. Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1981. – 213 с.
85. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. – М.: Стройиздат, 1977. – 220 с.
86. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 187 с.
87. Рубецкая, Т.В. Скорость коррозии I вида в ненапорных конструкциях / Т.В. Рубецкая [и др.] // Сб. «Коррозия бетона в агрессивных средах». – М.: Стройиздат, 1971. – С. 30-35.
88. Рубецкая, Т.В. Скорость коррозии II вида цементного камня, раствора и бетона / Т.В. Рубецкая, Г.В. Любарская // Тр. НИИЖБ «Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах». – М.: Стройиздат, 1984.

89. Бабицкий, В.В. Контроль качества и эксплуатационная долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций / В.В. Бабицкий, С.Н. Ковшар. – Минск: БИТУ, 2014. – 94 с.
90. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ. Учебное пособие / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. – Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. Воронеж, 2005. – 164 с.
91. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
92. Головачева, Т.С. Влияние концентрации серной кислоты на скорость коррозионного поражения бетона / Т.С. Головачева, В.В. Яковлев // Труды НИИпромстроя. – Уфа, 1982. – С.71-78.
93. Старосельский, А.А. Электрокоррозия железобетона / А.А. Старосельский. – Киев: Будивельник, 1978. – 169 с.
94. Курочка, П.Н. Физико-химические основы процессов коррозии бетона при воздействии органических веществ / П.Н. Курочка. – Ростов н/Д: изд-во Северо-Кавказского науч. центра Высшей школы, 2001. – 160 с.
95. Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов, электродные процессы / Под. ред. Б.Н. Никульского. – М.: 1966. – Т. III.
96. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Тр. НИИЖБ. – 1958. – Вып. 2. – С. 112-118.
97. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М.: АСВ, 2003. – 192 с.
98. Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы этtringит-таумасит /С.В. Федосов // Строит. материалы. Наука. – 2003. – № 1. – С. 13.

99. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. – Минск: Высш. шк., 1986. – 200 с.
100. Панарина, Н.Я. Железобетонные конструкции / Н.Я. Панарина. – М.: Высш. шк., 1971. – 544 с.
101. Русина, В.В. Коррозионностойкие бетоны на основе жидкого стекла из микрокремнезема / В.В. Русина, Е.Н. Подвольская, Л.С. Згирская // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций: Материалы III Международной научно-технической конференции, В 4-х ч. – ВолгГАСА. Волгоград, 2003. – с. 197.
102. Федосов, С.В. Тепломассобмен / С.В. Федосов, Н.К. Анисимова. – Иваново: ИГАСА, 2004. – 104 с.
103. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии / С.В. Федосов. – Иваново: ИПК ПресСто, 2010. – 364 с.
104. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики / А.В. Лыков. – Минск: изд-во АН БССР, 1961. – 520 с.
105. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высш. шк., 1967. – 600 с.
106. Лыков, А.В. Тепломассобмен (Справочник) / А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1971. – 560 с.
107. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. – М.: Гостехиздат, 1954. – 296 с.
108. Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона в жидких кислых средах / В.В. Яковлев // Бетон и железобетон. – 1986. – № 5. – С. 15-16.
109. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – М.: Химия, 1971. – 758 с.
110. Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы этрингит-таумасит / С.В. Федосов // Строительные материалы. Наука. – 2003. – № 1. – С. 13.

111. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – № 5. – С. 20-21.

112. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетона 1 вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др. // Строительные материалы. – 2005. – № 7. – С. 60-62.

113. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов [и др.] // Строительные материалы. – 2007. – № 5. – С. 70-71.

114. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 35-39.

115. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование массопереноса, лимитированного внутренней диффузией в процессах коррозии бетона первого и второго видов / В.Е. Румянцева // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С.22-25.

116. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида при неравномерном распределении потенциалов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: сб. материалов Междунар. симпозиума. – Украина, Одесса: ОГАСА, 2007. – С. 58.

117. Федосов, С.В. Некоторые проблемы математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов и др. // Вестн. центр. регион. отд-ния РААСН. – Воронеж; Липецк: ЛГТУ, 2008. – Вып. 7. – С. 171–177.

118. Федосов, С.В. Массоперенос гидроксида кальция в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко [и др.] //

Ученые записки инженерно-строительного факультета. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 28-32.

119. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетона второго вида в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 796-801.

120. Федосов, С.В. О некоторых проблемах математического моделирования жидкостной коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Вестник отделения строительных наук. – М.; Орел, 2009. – Вып. 13. – С. 93-101.

121. Федосов, С.В. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Междунар. конф. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. – С. 92-99.

122. Федосов, С.В. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Междунар. конф. – Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. – С. 92-99.

123. Румянцева, В.Е. О некоторых проблемах математического моделирования массообменных процессов жидкостной коррозии бетонов второго вида / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, Н.С. Касьяненко [и др.] // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2009. – С. 432-436.

124. Румянцева, В.Е. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева,

Н.С. Касьяненко, Н.Л. Федосова [и др.] // Информационная среда вуза: сб. материалов XVII Междунар. науч.-техн. конф. – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 533-538.

125. Федосов, С.В. Физико-химические основы жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко / Строительство и реконструкция. – 2010. – № 4 (30). – С. 74-77.

126. Федосов, С.В. Этапы математического моделирования процессов массопереноса при коррозии I и II видов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева и др. // I Акад. чт. «Актуальные проблемы бетона и железобетона. Материалы и конструкции. Расчет и проектирование»: материалы науч.-практ. конф. – Ростов н/Д: РГСУ, 2010. – С. 69-71.

127. Федосов, С.В. О некоторых проблемах долговечности железобетонных конструкций при жидкостной коррозии / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Вестник гражданских инженеров. – 2010. – № 4 (25). – С. 130-135.

128. Федосов, С.В. Массоперенос в процессах жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов контролируемый диффузионно-кинетическим сопротивлением / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. – 2011. – № 1. – С. 50-53.

129. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 1 (26). – С. 104-107.

130. Федосов, С.В. Массоперенос в системе «бетон - агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, В.А. Хрунов // Вестник отделения строительных наук. – М.; Орел; Курск, 2011. – Вып. 15. – С. 216-219.

131. Румянцева, В.Е. Защита бетона от жидкостной коррозии // В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина // Актуальные вопросы общей и специальной химии:

материалы III межвуз. науч.-практ. семинара, посвященного 45-летию Ивановского института ГПС МЧС России. – Иваново: ИИГПС, 2011. – С. 26-31.

132. Федосов, С.В. Процессы термической обработки дисперсных материалов с фазовыми и химическими превращениями / С.В. Федосов. – Ленинград. ЛТИ им. Лен. Совета, 1987. – 485 с.

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

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

135. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: пат. 71164 Рос. Федерация. № 2007140044/22; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.

136. Кокурина, Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов / Г.Л. Кокурина. – Иваново: ИИСИ, 1988. – 46 с.

137. Копина, Г.И. Химия воды / Г.И. Копина, Л.И. Цветкова. – Л.: ЛИСИ, 1981. – 43 с.

138. Даниэльф, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльф, Р. Альберти. – М.: Высш. шк., 1967. – 784 с.

139. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 424 с.

140. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.

141. Кокурина, Г.Л. Методы исследования строительных материалов (дериватография) / Г.Л. Кокурина. – Иваново: ИГАСА, 1998. – 34 с.

142. Бабушкин, А.А. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев и др.; Под общ. ред. А.А. Бабушкина. – М.: МГУ, 1962. – 509 с.



143. Белл, Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / Р.Дж. Белл. – М.: Мир, 1975. – 160 с.
144. Орешенкова, Е.Г. Спектральный анализ / Е.Г. Орешенкова – М.: Высш. шк., 1982. – 375 с.
145. Болотских, О. Европейские методы физико-механических испытаний бетона / О. Болотских. – Харьков: ТОРНАДО, 2010. – 144 с.
146. Попов, К.Н. Оценка качества строительных материалов / К.Н. Попов, М.Б. Каддо, А.В. Кульков. – М.: Высш. шк., 2004. – 288 с.
147. Попов, К.Н. Физико-механические испытания строительных материалов / К.Н. Попов, И.К. Шмурнов. – М.: Высш. шк., 1989. – 238 с.
148. Рязанов, М.А. Изучение кислотно-основных свойств суспензии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом рК-спектроскопии / М.А.Рязанов, Б.Н. Дудкин // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 6. – С. 831-836.
149. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твёрдой фазой / С.П. Рудобашта. – М.: Химия. 1980. – 248 с.
150. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
151. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 1 (26). – С. 104-107.
152. Федосов, С.В. Особенности математического моделирования массопереноса при коррозии бетона второго вида. Решение для малых чисел Фурье / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина // Строительные материалы. – 2012. – № 3. – С. 11-14.
153. Федосова, Н.Л. О некоторых особенностях моделирования массопереноса в процессах коррозии первого вида бетона в замкнутой системе «резервуар-жидкость» / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина // Строительство и реконструкция. – 2013. – № 1 (45). – С. 86-94.

154. Каюмов, Р.А. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда - цементный бетон». Частные случаи решения / Р.А. Каюмов, С.В.Федосов, В.Е.Румянцева, В.А. Хрунов, Ю.В. Манохина, И.В. Красильников // Известия КГАСУ. – 2013. – № 4 (26). – С.343-348.

155. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозионной деструкции цементных бетонов, протекающих по механизму II вида, при малых значениях числа Фурье / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Н.М. Виталова, Ю.В. Манохина // Известия Вузов. Строительство. – 2014. – № 5 (665). – С. 21-26.

156. Румянцева, В.Е. Роль вяжущего в процессе коррозии бетона / В.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина // Материалы XVII Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 538-542.

157. Румянцева, В.Е. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина // Материалы XVII Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 533-538.

158. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетона, протекающей по механизму второго вида в жидких агрессивных средах. Решение для малых значений чисел Фурье // С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина / Материалы XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2011. – С. 515-519.

159. Федосов, С.В. Массоперенос при жидкостной коррозии I вида цементных композитов // С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Сб. материалов науч.-техн. конф. к 100-летию со дня рождения профессора А.Ф.

Полака. «Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона». – Уфа: УГНТУ. БашНИИстрой, 2011. – С. 230-233.

160. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов массопереноса при жидкостной коррозии I и II вида цементных бетонов // С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Сб. докладов II Междунар. семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. – СПб: Изд-во «АлитИнформ», 2011. – С. 115.

161. Шертаев, Е.Т. Актуальные проблемы обеспечения долговечности строительных конструкций // Е.Т. Шертаев, Н.Т. Шертаева, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Ю.В. Манохина / Тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Ауезовские чтения-10. 20-летний рубеж: Инновационные направления развития науки, образования и культуры, посвященные 20-летию Независимости Республики Казахстан». – Шымкет, 2011. – С. 150-153

162. Федосов, С.В. Коррозионный массоперенос в гетерогенной системе «жидкая агрессивная среда – цементный бетон» // С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Сб. материалов IV Академ. чтений, посвященных памяти академика РААСН Г.Л. Осипова, к 20-летию воссоздания РААСН. «Актуальные вопросы строительной физики – энергосбережение, надежность, экологическая безопасность». – М: РААСН, 2012. – С. 119-122.

163. Румянцева, В.Е. Прогнозирование коррозионной стойкости цементных бетонов в жидких агрессивных средах путем математического моделирования процессов массопереноса // В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Материалы IV межвуз. науч.-практич. семинара. «Актуальные вопросы общей и специальной химии». – Иваново: ИИГПС, 2012. – С. 77-82

164. Федосова, Н.Л. Прогнозирование долговечности строительных материалов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2012. – С. 779-788.

165. Федосова, Н.Л. Классификации процессов коррозии в бетоне / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2012. – С. 852-856.

166. Федосова, Н.Л. Частные случаи решения краевой задачи массопроводности в процессах коррозии цементных бетонов II вида / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина, М.Е. Шестеркин, И.В. Красильников // Материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, 2012. – С. 775-779.

167. Федосов, С.В. Научные основы математического моделирования коррозионного массопереноса цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сб. докладов III Междунар. семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. – СПб: Изд-во «АлитИнформ», 2012. – С. 93-97.

168. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов массопереноса при жидкостной коррозии I и II видов цементных бетонов // С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Сб. докладов III Междунар. семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. – СПб: Изд-во «АлитИнформ», 2012. – С. 103-113

169. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование начальных периодов коррозионного разрушения первого вида цементных бетонов / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина, В.А. Хрунов // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Архитектура. Строительство. Образование». – Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г. И. Носова, 2013. – С. 210-221.

170. Румянцева, В.Е. Разработка математических моделей жидкостной коррозии цементных бетонов на основе теории массопереноса // В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина / Сб. материалов VI Всероссийской науч.-

технич. конф. (70 НТК НГАСУ). «Актуальные вопросы строительства». – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2013 – С. 226-233.

171. Румянцева, В.Е. Предотвращение аварий зданий и сооружений, вызванных разрушением бетона и железобетона // В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, Ю.В. Манохина / Сб. тр. Междунар. науч.-техн. конф. «Разработка эффективных авиационных, промышленных электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов». – Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 2013. – С. 240-244.

172. Румянцева, В.Е. Аспекты математического моделирования процессов коррозии цементных бетонов, протекающих по механизму II вида, при малых значениях числа Фурье // В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина / Материалы XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». – Иваново: ИГАСУ, Иваново: ИВГПУ, 2014. – С. 553-557.

173. Каюмов, Р.А. Прогнозирование долговечности бетонных и железобетонных резервуаров для хранения нефти методом математического моделирования процессов коррозионной деструкции цементных бетонов // Р.А. Каюмов, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина / Сб. материалов межвуз. науч.-технич. конф. аспирантов и студентов с междунар. участием. В 2-х томах. «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера (ПОИСК-2015)». – Иваново: ИВГПУ, 2015. – Т.2. – С. 261-262.

174. Румянцева В.Е. Некоторые актуальные вопросы процессов коррозии бетона в агрессивных средах // В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина / Сб. материалов XVIII Междунар. науч. - практич. форума. «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. SMARTEX – 2015». – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 251-255.

175. Федосов, С.В. Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки / С.В. Федосов, В.Н. Кисельников, Т.У. Шертаев. – Алма-Ата: Гылым, 1992. – 167 с.
176. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1966. – 724 с.
177. Двайт, Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы / Г.Б. Двайт. М: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1966. 228 с.
178. Лурье, Ю.Ю. Справочник аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. Справ. изд. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
179. Красноперов, Л.Н. Химическая кинетика / Л.Н. Красноперов. – Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1988. – 92 с.
180. Кубасов, А.А. Химическая кинетика и катализ. Ч. 1. / А.А. Кубасов. – М.: изд-во МГУ, 2004. – 31 с.
181. Никитина, Л.М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах / Л.М. Никитина. – М.: Энергия, 1968. – 490 с.
182. Vicat, L.I. Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composes hydrauliques par l'eau de mer et sur les mouyens d'apprecier leur resistance a cette action / L.I. Vicat. – Grenoble et Paris, 1857. – 104 p.
183. Nevill A. M. Properties of Conerete. Third Edition, Longman Scientific & Technical. – London, 1994.
184. Durability design of concrete structures. Report of RILEM Technical Committee 130- csl. Edited by A, Sarja and E. Vesicary E & SPON. – pp. 165
185. Durable Concrete Structures. CEB Design Guide, №182. Thomes Telford, 1992, 128 pp.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**

**СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- ГОСТ 10178-85. «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».
- ГОСТ 12730.0-78\*. «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости».
- ГОСТ 12730.1-78\*. «Бетоны. Методы определения плотности».
- ГОСТ 12730.3-78\*. «Бетоны. Методы определения водопоглощения».
- ГОСТ 12730.4-78\*. «Бетоны. Методы определения показателей пористости».
- ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».
- ГОСТ 31108-2003. «Цементы общестроительные. Технические условия».
- ГОСТ 310.1-76. «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».
- ГОСТ Р 54194-2010. «Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности».
- ГОСТ 310.2-76. «Цементы. Методы определения тонкости помола».
- ГОСТ 310.3-76. «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Изменения объема».
- ГОСТ 310.4-81. «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».
- ГОСТ 5382-91. «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».
- ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия»
- ГОСТ 6709-72. «Вода дистиллированная. Технические условия».
- ГОСТ 23268.5-78. «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния».



ГОСТ 27677-88. «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний».

ГОСТ 28574-2014. «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий»

ГОСТ 5802-86. «Растворы строительные. Методы испытаний»

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

ГОСТ 31384-2008. «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования»

СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии»

СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии»

СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии»

Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85 (с Изменениями N 1, 2)

ООО «НИУИФ-ИНЖИНИРИНГ»

Ltd «NIUIF-ENGINIRING»

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 55/1, стр.1.  
Тел. (495) 956-61-24, (495) 748-49-35, факс (495) 956-19-02

№ \_\_\_\_\_ от « 24 » сентября 2012  
На № \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2012

В диссертационный совет

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму II вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

Использование результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов происходила на ОАО Череповецкий «Аммофос», что позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Экономический эффект достигается за счет снижения периодичности ремонтных работ и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов, д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Хадеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Генеральный директор  
ООО «НИУИФ-Инжиниринг»



В.Г.Сорокин

## АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

19 ноября 2012 года

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности зданий, сооружений и технических устройств опасных производственных объектов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму I вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» происходила на ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов, д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Хадеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Директор БФ ЗАО «ФосАгро-Алтай»  
генеральный директор  
ООО «Балаковские минеральные  
удобрения»



А.Б.Грибков

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Ивановский государственный политехнический университет»

УТВЕРЖДАЮ:  
РЕКТОР  
Р.М. АЛТОЯН



«15» марта 2017 г.

**АКТ**

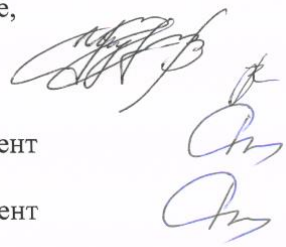
**О внедрении результатов диссертационной работы Манохиной Юлии Валерьевны на тему: «Исследование процессов массопереноса при кислотной коррозии цементных бетонов» в учебный процесс**

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

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

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Манохиной Юлии Валерьевны на тему: «Исследование процессов массопереноса при жидкостной кислотной коррозии цементных бетонов» внедрены в учебный процесс кафедры химии, экологии и микробиологии ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» по дисциплине «Коррозия металлов и способы защиты» и магистров направления подготовки 15.04.02 «Технологические машины и оборудование» магистерская программа «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплинам: «Методы исследования коррозионных процессов оборудования и сооружений», «Физико-химические основы коррозии», «Диагностика коррозионного состояния оборудования и сооружений», «Мониторинг коррозии и защиты от коррозии».

Проректор по учебной работе,  
к.э.н., доцент  
Директор ЦПОУП  
Директор ИСГЕН,  
советник РААСН, д.т.н., доцент  
Зав. кафедрой ХЭМ,  
советник РААСН, д.т.н., доцент



В.В. Шутенко  
Е.В. Зиновьева  
В.Е. Румянцева  
В.Е. Румянцева

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«СТАРОЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД»  
624800, Свердловская область, г. Сухой Лог, ул. Пушкинская, д. 5Б  
тел./факс (34373) 3 – 49 – 90

## ДОКУМЕНТ О КАЧЕСТВЕ

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ БЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК МАРКИ 500  
ПЦ 500 – Д - 0 ГОСТ 10178 – 85.

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ № РОСС RU.СМ25.Н00406 с 12.09.2012 по 12.09.2014  
ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ № РОСС. RU.0001.00СМ25 от 22.06.2011

Характеристики	Нормированные значения по ГОСТ 10178 – 85 ГОСТ 30515 – 97	Фактические значения
<b>1. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТА</b>		
Содержание минеральных добавок:	не допускается	отсутствует
Потери при прокаливании	не более 5,0 %	0,20 – 0,75
Оксид кремния SiO <sub>2</sub>	не нормировано	20,55 – 22,25
Оксид алюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- // -	4,60 – 5,50
Оксид железа Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- // -	4,66 – 5,05
Оксид кальция СаО	- // -	64,20 – 65,70
Оксид магния MgO	- // -	1,65 – 2,50
Оксид серы SO <sub>3</sub>	от 1,5 до 3,5 %	2,50 – 3,00
Содержание гипса		
Хлор – ион Cl	не более 0,10 %	0,02
Оксид кальция свободный	не более 1,0 %	0,25 – 0,75
<b>2. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ по ГОСТ 310</b>		
Тонкость помола (остаток на сетке № 008)	не более 15 %	5,0 – 8,0
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /кг	не нормировано	300 – 325
Сроки схватывания: начало	не ранее 45 минут	1 <sup>35</sup> – 2 <sup>15</sup>
конец	не позднее 10 ч	2 <sup>10</sup> – 2 <sup>40</sup>
Равномерность изменения объёма	должен выдержать	выдерживает
Нормальная плотность	не нормировано	24,00 – 26,00
<b>3. ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ, МПа</b>		
При изгибе в возрасте 3 суток	не нормировано	5,7 – 6,1
7 суток	- // -	6,6 – 7,2
28 суток	не менее 5,9 МПа	8,1 – 8,4
после пропаривания в возрасте 1 суток	не нормировано	5,0 – 5,8
При сжатии в возрасте 3 суток	не нормировано	32,8 – 35,8
7 суток	- // -	39,8 – 45,2
28 суток	не менее 49,0 МПа	51,0 – 54,5
после пропаривания в возрасте 1 суток	не менее 32 МПа	33,5 – 37,0
Группа по эффективности пропаривания		I
<b>4. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА</b>		
Трехкальциевый силикат C <sub>3</sub> S	не нормировано	60,0 – 65,0
Двухкальциевый силикат C <sub>2</sub> S	- // -	13,2 – 16,5
Четырехкальциевый алюмоферрит C <sub>4</sub> AF	- // -	10,8 – 15,7
Трехкальциевый алюминат C <sub>3</sub> A	- // -	6,4 – 7,1
Оксид магния MgO	не более 5 %	1,60 – 2,77
<b>5. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ</b>		
Содержание естественных радионуклидов (удельная эффективная активность)	не более 370 БК / кг	не более 370 БК/кг

и.о. Начальника ЦЗЛ:

Киселёва Т.Е.





Обучение передовым  
строительным технологиям



# СЕРТИФИКАТ

Настоящий сертификат подтверждает, что

**Манохина  
Юлия Валерьевна**

**ФГБОУ ВПО "Ивановский  
государственный архитектурно-  
строительный университет"**

Принимал(а) участие в  
1й Германо-российской конференции

**Инновационные бетонные  
технологии**

Руководитель  Н.М. Обухова



г. Москва  
3 – 4 октября 2012

