

Шестеркин Максим Евгеньевич

**МАССОБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ
ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

05.02.13 - Машины, агрегаты и процессы (строительство)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре «Химия, экология и микробиология»
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
советник РААСН,
Румянцева Варвара Евгеньевна

Официальные оппоненты: **Степанова Валентина Федоровна**
Лауреат премий Правительства РФ в
области науки и техники, академик
МИА, доктор технических наук,
профессор
АО «НИЦ «Строительство»
г. Москва, заведующий лабораторией
коррозии и долговечности бетонных
и железобетонных конструкций
НИИЖБ им. А.А. Гвоздева

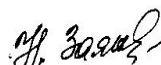
Блиничев Валерьян Николаевич
Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премий Правительства РФ в
области науки и техники, доктор
технических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»,
заведующий кафедрой «Машины и
аппараты химических производств»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Пензенский
государственный университет
архитектуры и строительства»
г. Пенза

Защита состоится «19» ноября 2015 г. в 10.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.355.01 при ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный политехнический университет» по адресу:
153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20, ауд. Г-204.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского
государственного политехнического университета www.ivgpu.com
Автореферат разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Н.В. Заянчуковская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы. В наступившем XXI столетии среди строительных материалов, как и прежде, одно из основных мест будет занимать бетон. Создание высококачественного и долговечного бетона с высокими антикоррозионными свойствами является **актуальной** задачей строительного материаловедения, в направлении теоретического и экспериментального исследования закономерностей процесса массопереноса в системе «бетонная конструкция – окружающая среда».

Как известно, твердение бетона после затворения, характеризуется химическими реакциями гидратации алита и белита. В результате в твердеющем бетоне образуется «свободный гидроксид кальция» (по терминологии академика РААСН С.В. Федосова), содержание которого достигает 10-15 % и который может вымываться из конструкции под воздействием окружающей среды (дождевых вод, конденсатов, вод оборотного водоснабжения и т.п.).

Очень большая группа таких сооружений эксплуатируется в безнапорном режиме. Массоперенос вещества в бетоне в этом случае осуществляется капиллярными силами и диффузией, определяя временные интервалы и механизмы коррозионной деструкции материала [2-5].

С другой стороны различные виды цементов характеризуются различной стойкостью против действия тех или иных агрессивных факторов, поэтому выбор цементов для бетонов различного назначения производится с учетом не только их прочностных показателей, но и стойкости против действия тех агрессивных сред, в которых должны работать бетонные конструкции.

Таким образом, проблема коррозионной деструкции объектов строительного комплекса, от решения которой во многом зависит безопасность современных городов, несмотря на существующие научные и инженерные разработки, становится все злободневнее. Поэтому, комплексное исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента и разработка математических моделей с целью прогнозирования долговечности и надежности строительных конструкций, являются **актуальными** с научной и практической точек зрения.

Степень разработанности темы. Представленная работа является логическим продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей процессов коррозии в разных средах, предложены

пути борьбы с коррозионной деструкцией. Однако исследований процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов, с учетом свойств портландцемента 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.

Цели и задачи: развитие теоретических представлений о процессах жидкостной коррозии I вида с учетом влияния свойств портландцемента; установление и обобщение закономерностей процессов массопереноса при коррозионной деструкции. Определение основных параметров (коэффициентов массопроводности, массоотдачи) для различных марок портландцемента, изучение кинетики и динамики исследуемых процессов. Моделирование диффузии «свободного гидроксида кальция» в замкнутой гетерогенной системе «твердое тело – жидкая нейтральная среда». Проверка адекватности полученной математической модели реальным физико-химическим процессам. Разработка рекомендаций по повышению долговечности и надежности строительных конструкций для роста уровня безопасности жизнедеятельности.

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

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 цементного бетона с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса, с учетом влияния свойств портландцемента.
3. Разработка методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия за пределами зоны действия закона Генри.
4. Постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса для различных марок портландцемента на кинетику и динамику процесса.
5. Постановка и проведение натурального эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета.
6. Разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации бетонных конструкций.

Научная новизна:

- разработана физико-математическая модель процесса диффузии целевого компонента («свободного гидроксида кальция») в твердой фазе бетона с учетом влияния свойств портландцемента и воздействия жидкой нейтральной среды, в замкнутой системе «резервуар-жидкость», на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопроводности;

- разработанная математическая модель процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция» с неравномерными начальными условиями, позволяет учитывать нелинейность процессов и зависимость коэффициентов переноса от массосодержания;

- получены аналитические решения задачи массопереноса в процессах коррозии бетона I вида, учитывающая влияние свойств портландцемента, для системы «твердое тело – жидкая нейтральная среда», в условиях ограниченного объема жидкой фазы, что дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса;

- разработана методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия за пределами зоны действия закона Генри.

- определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента различных марок.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная на базе математической модели инженерная методика расчета позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной конструкции, в зависимости от свойств портландцемента, а также кинетику массопереноса в твердой и жидкой фазах, что дает возможность в конечном итоге определить продолжительность процесса коррозии I вида, с учетом марки портландцемента.

Разработка методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия за пределами зоны действия закона Генри.

Определены временные зависимости потоков переносимого целевого компонента для различных марок портландцемента, которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса коррозии бетона I вида. Экспериментальные данные представлены так же в виде зависимостей параметров процесса от содержания «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе, учитывая влияние свойств портландцемента.

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 коррозии бетона I вида, когда концентрация гидроксида кальция достигает значений начала разложения высокоосновных составляющих бетона, с учетом свойств портландцемента.

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

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 натуральных данных, а так же их корреляцией с известными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту:

- математическая модель массопереноса в процессах коррозии бетона I вида на уровне феноменологических уравнений, для замкнутой системы «резервуар-жидкость», отличающаяся учетом свойств портландцемента;

- аналитические решения задачи коррозионного массопереноса для системы «бетон – жидкая нейтральная среда», учитывающие влияние свойств портландцемента;

- методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов коррозионного массопереноса по механизму I вида с использованием метода «микропроцессов», позволяющего учитывать нелинейность процесса и зависимость коэффициентов массопереноса от марки портландцемента, что в конечном итоге дает возможность одновременного расчета кинетики и динамики процесса.

Степень достоверности полученных результатов. Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены 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.

Апробация результатов. Основные положения диссертации опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: «Строительство и реконструкция» №5 (37) 2011; Вестник гражданских инженеров №2 (31) 2012; «Строительные материалы» №3 2012; «Строительство и реконструкция» №1 (45) 2013; «Строительные материалы» №3 2015. Доложены на XXV студенческой научно-технической конференции

ИГАСУ, г. Иваново, 2009; на XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Международных научно-технических конференциях «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2009-2014; на XIII Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении» г. Пенза, 2009; на 63 региональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и магистрантов вузов с международным участием, г. Ярославль, 2010; на II, III, IV межвузовских научно-практических семинарах «Актуальные вопросы общей и специальной химии», г. Иваново, 2010, 2011, 2012; на научно-технической конференции к 100-летию со дня рождения профессора А.Ф. Полака «Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона», г. Уфа, 2012; на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов», г. Йошкар-Ола, 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». Иваново, 2013; на межвузовских научно-технических конференциях с международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (ПОИСК-2014, ПОИСК-2015) Иваново, 2014, 2015; на Международной научно-технической конференции «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК (ПРЭТ-2014)», Иваново: ИГХТУ, 2014; на XVIII Международном научно - практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». SMARTEX – 2015, Иваново: ИВГПУ, 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 I 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» (акты о внедрении результатов научно-исследовательской работы: ООО «НИУИФ-Инжиниринг» от 12.09.2012, г. Москва; ООО «Балаковские минеральные удобрения» от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково).

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

Личный вклад автора. Автором, совместно с научными руководителем и консультантом, поставлены цели и задачи, выбраны объекты и методы исследований, разработана программа теоретических и экспериментальных изысканий; лично осуществлено решение краевой задачи; выполнены, обработаны и проанализированы основные результаты, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. В совместных работах, выполненных в соавторстве с академиком РААСН, доктором технических наук, профессором С.В. Федосовым, доктором технических наук, доцентом В.Е. Румянцевой, кандидатом химических наук, профессором Н.Л. Федосовой, кандидатами технических наук В.А. Хруновым, Н.С. Касьяненко, аспирантами Ю.В. Манохиной, И.В. Красильниковым и В.С. Коноваловой автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении.

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе в изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ, 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, приложений. Изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 16 таблиц и список литературы из 335 наименований.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность и признательность академику РААСН, доктору технических наук, профессору Сергею Викторовичу Федосову, в рамках работы научной школы которого, было выполнено данное диссертационное исследование; члену-корреспонденту РААСН, доктору технических наук, профессору Роберту Мишаевичу Алояну.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проанализированы работы отечественных и зарубежных ученых, касающиеся истории вопроса и современных представлений о механизме коррозии бетона.

В России изучение коррозионных процессов было инициировано в начале XX века А.Р. Шуляченко, В.И. Чарномским, Н.Н. Лямыным, Н.А. Белелюбским. Развитие трудов русских ученых получило в работах советских исследователей А.А. Байкова, П.П. Будникова, Ю.М. Бута, В.А. Кинда, В.Н. Юнга, Б.Г. Скрамтаева, С.В. Шестоперова. В 1950 – 1960-х в СССР под руководством профессора В.М. Москвина сложилась научная

школа специалистов в области коррозии и защиты бетона и железобетона. В эти и последующие годы работами О.П. Мчедлова-Петросяна, Ю.М. Баженова, Н.А. Мощанского, В.И. Бабушкина, Ф.М. Иванова, С.Н. Алексеева, А.Ф. Полака, Б.В. Гусева, А.В. Волженского, В.Б. Ратинова, Г.С. Рояка, В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталя, П.Г. Комохова, А.Е. Шейкина, А.В. Ферронской, С.В. Федосова и других ученых созданы общие теоретические представления о механизме коррозионных процессов в бетоне. Представление о решающей роли массопереноса в коррозионных процессах развивали В.М. Москвин, Н.А. Мощанский, Ф.М. Иванов, А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, С.В. Федосов.

Анализ имеющихся в литературе данных позволил сделать вывод о том, что наряду с физико-химическими процессами гидратации и твердения цементов, вида макро- и микроструктуры цементного бетона на процессы коррозионного массопереноса основополагающее влияние оказывает марка применяемого цемента.

Большой объем теоретического и практического материала о процессах коррозии, представленный в литературных источниках, создает предпосылки для обобщений, представления результатов в форме математических моделей, которые позволяют с требуемой точностью прогнозировать долговечность строительных конструкций, разрабатывать меры по защите бетонных конструкций от разрушающего действия внешней среды, как на стадии проектирования и изготовления изделий, так и на разных этапах эксплуатации. Поэтому автор в первой главе представил краткий обзор методов антикоррозионной защиты.

Так же была проанализирована возможность совместного рассмотрения коррозионного массопереноса при равновесии в замкнутой системе «твердое тело – жидкая нейтральная среда», которое характеризуется изотермами сорбции – десорбции.

Все вышеизложенное явилось предпосылками при постановке задач исследований данной диссертации.

Во второй главе приведены сведения об исходных материалах и основные положения методики исследований коррозионной стойкости цементного бетона.

Физико-химический анализ материалов проводили, используя стандартные методики. Термический анализ цементного камня проводили на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey». Фурье преобразованные ИК-спектры снимали в матрице бромиде калия на FT-IR спектрометре Avatar в центре коллективного пользования ИХР РАН-ИГХТУ.

Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером 3х3х3 см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-ДО 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».

Образцы погружались в водную среду объемом 1000 см^3 с $\text{pH}=6,6$, откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для титрования, объемом 100 см^3 . На момент погружения возраст образцов достиг 28 суток. В качестве реакционной среды использовалась дистиллированная вода.

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.

Третья глава посвящена разработке и анализу модели массопереноса для процессов коррозии цементных бетонов, протекающих по механизму первого вида.

Известно, что, гидроксид кальция является основным компонентом, определяющим массоперенос в системе «бетонная конструкция, ограждающая конструкция – жидкая среда». Причем, это взаимодействие характерно как для резервуаров хранения жидкостей, так и конструкций многочисленных гидротехнических сооружений. Уменьшение содержания гидроксида кальция в результате «вымывания» его из бетона жидкостью вызывает изменение фазового и термодинамического равновесия в системе, приводит к разложению основных составляющих цементного клинкера, что в итоге, приводит к необратимой потере прочностных свойств бетона.

В работах школы академика РААСН С.В. Федосова было показано, что массоперенос в системе «резервуар - жидкость» определяется краевой задачей массопроводности вида:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta. \quad (1)$$

$$\text{Начальные условия: } C(x, \tau_0) = C_0(x). \quad (2)$$

$$\text{Граничные условия: } \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$k \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \beta [C_p - C]. \quad (4)$$

Согласно закону сохранения масс, поток массы вещества, выходящего с поверхности бетона, должен быть равен количеству вещества, прибывающему в жидкую фазу:

$$\dots \quad (5)$$

Впервые идея о возможности совместного рассмотрения массопереноса в замкнутой системе «твердое - жидкость» была высказана при исследовании процессов адсорбции профессором К.Н. Белоноговым в 60-х годах XX века. В данном диссертационном исследовании, впервые в практике строительного материаловедения, этот подход адаптирован к расчетам коррозионного

массопереноса для систем «ограждающая бетонная конструкция – жидкая среда».

Предположим, что равновесие в системе описывается линейной зависимостью:

$$C = c_0 + c_1 F_m \quad (6)$$

В безразмерных координатах краевая задача (1) - (4) преобразуется к виду задачи массопроводности при нелинейной изотерме сорбции:

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad F_{0m} > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad Z \bar{x}, 0 = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = c, \quad (8)$$

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad Z_p F_m = \frac{C C_p}{C}, \quad (10)$$

Решение системы (7) - (10), полученное методом интегрального преобразования Лапласа, имеет вид:

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad (11)$$

где: $\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad (12)$

$$\frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial F_m}{\partial \bar{x}}, \quad (13)$$

Формула (11) позволяет рассчитывать динамику массопереноса в бетонной конструкции и изменение полей концентраций переносимого компонента.

При этом характеристическое уравнение для поиска корней μ_m имеет вид:

$$\frac{\mu_m B_i}{\mu_m B_i} = \frac{\mu_m B_i}{\mu_m B_i} \quad (14)$$

Среднее по толщине значение безразмерной концентрации определяется интегрированием:

$$Z_{cp}(F_{0m}) = \frac{Z_p(0)}{1 + K_G b} - 2 B_i Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{m \cdot \psi'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m}{m} \sin \mu_m \cdot \psi_{\mu_m}, B_i, K_G \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 F_{0m}). \quad (15)$$

На рисунке 1 показаны результаты расчетов изменения средней концентрации в бетоне, анализ которых показывает, что при значениях $B_i \leq 3$ средняя концентрация изменяется линейно. Произведя дифференцирование

и интегрирование, получаем выражение для определения равновесной концентрации на поверхности твердого тела:

$$Z_p(Fo_m) = Z_p(0) + 2K_G b Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{\psi'(\mu_m)} \cdot [\exp -\mu_m^2 Fo_m - 1] - 2K_G b \sum_{m=1}^{\infty} \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \cdot \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1], \quad (16)$$

Кривая рисунка 2 отражает изменение равновесной концентрации на поверхности твердого тела от массообменного критерия Фурье. Характер кривых на рисунках четко соответствует физической картине массообменного

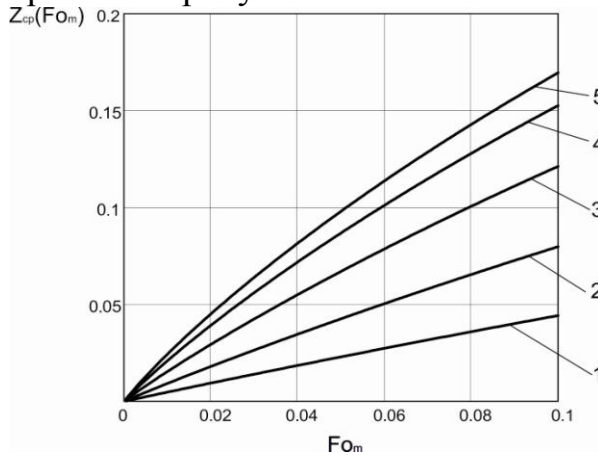


Рис. 1. Кинетика изменения средней безразмерной концентрации в бетоне для области малых значений чисел Фурье при следующих значениях Bi_m : 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,75; 4 - 2,5; 5 - 3

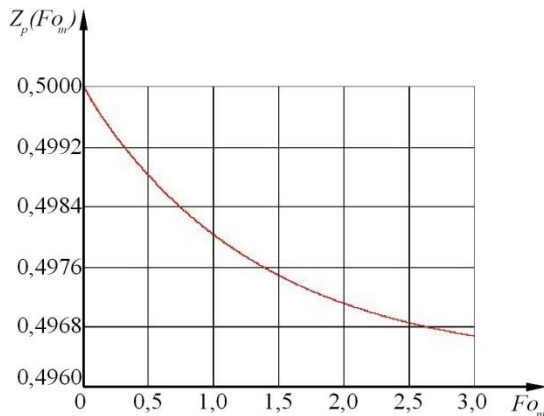


Рис. 2. Изменение равновесной концентрации на поверхности твердого тела при $Bi_m = 1$, $K_G = 1$, $b = 0,144$, $Z_p|_0 = 0,5$

процесса и имеющимся экспериментальным данным, приведенным в следующей главе.

В четвертой главе приведены результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, позволяющие судить об изменениях, происшедших в цементном камне вследствие воздействия реакционной среды. В соответствии с методикой проведения исследований, изложенной во второй главе, пластины, составляющие образцы-кубы, подвергались дифференциально-термическому анализу, по данным которого во всех пробах зафиксировано резкое уменьшение содержания гидроксида кальция по эндозффекту при температуре 430-480 °С. Кроме того, комплексометрическим методом объемного анализа проводился контроль содержания катионов кальция в растворах, результаты которого представлены на рисунке 3. Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований подтверждает принятые ранее модельные

представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «твердое тело - жидкость» в условиях ограниченного объема жидкой фазы. Таким образом, определены данные о насыщении жидкости гидроксидом кальция в условиях ее ограниченного объема, необходимые для расчета коэффициентов массопереноса по разработанной модели, с учетом различных марок портландцемента.

Общеизвестно (А.В.Лыков, Т.Шервуд, С.П.Рудобашта, С.В.Федосов и др.), что основным фактором, определяющим массопроводные свойства капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых тел, к которым относятся практически все строительные материалы, за исключением металлов, является структурно-механическая капиллярная пористость материала, наличие сквозных, тупиковых, закрытых пор, их извилистость, гидрофильно-гидрофобные свойства и пр. В свою очередь, исследователями, в том числе и отечественными (П.А.Ребиндер, В.М.Москвин, Н.К.Розенталь, В.Ф.Степанова и др.), установлено, что для композитов, к которым относятся и бетоны, характерным является то, что их свойства зависят от технологических параметров синтеза бетонной матрицы, фракционного и химического состава цемента, водо-цементного соотношения, наличия и свойств заполнителей и функциональных добавок. В первом приближении, при прочих равных условиях (В/Ц, фракционный состав, содержание заполнителей) можно допустить, что численные значения коэффициентов массопроводности при оценке результатов экспериментальных исследований можно аппроксимировать в виде функциональных зависимостей от марки цемента и содержания основного компонента массопереноса, в процессах коррозии первого вида таковым является гидроксид кальция.

В пятой главе приведены результаты расчетов по разработанной математической модели массопереноса свободного гидроксида кальция в процессах коррозии бетона I вида для разных марок портландцемента. Численный анализ профилей концентраций и результатов химических исследований позволил рассчитать характеристики массопереноса с учетом разных марок портландцемента. Для образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0: коэффициент массопроводности $k = 1,02 \cdot 10^{-10}$ (м²/с); коэффициент массоотдачи $\beta = 9,18 \cdot 10^{-7}$ (м/с). Для образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0: коэффициент массопроводности $k = 1,38 \cdot 10^{-11}$ (м²/с); коэффициент массоотдачи $\beta = 9,19 \cdot 10^{-7}$ (м/с). Для образца

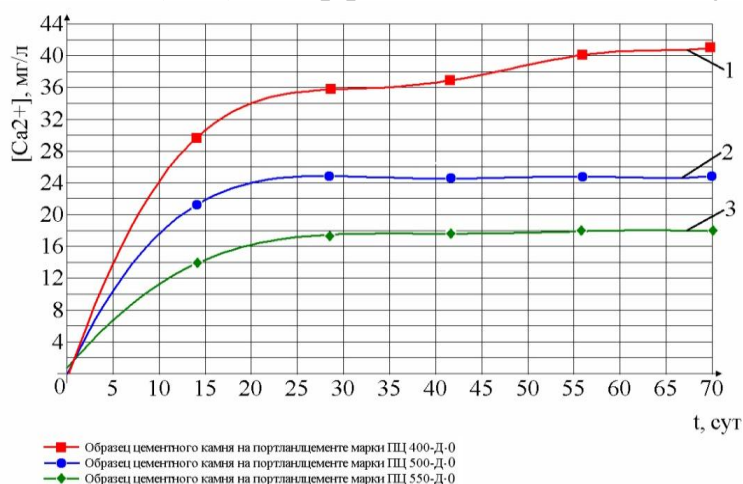


Рис. 3. Изменение концентрации катионов Ca²⁺ в жидкой фазе: 1- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0; 2- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0; 3- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0

цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0: коэффициент массопроводности $k = 2,07 \cdot 10^{-11}$ (м²/с); коэффициент массоотдачи $\beta = 9,21 \cdot 10^{-7}$ (м/с). Ана-лизируя изменение потока массы веще-ства в зависимости от марки портланд-цемента, можно сделать вывод о том,

что при повышении марки портландцемента происходит снижение интенсивности потока массы вещества; аналогичным образом ведут себя коэффициенты массопроводности и масоотдачи. По данным физико-химических исследований можно предположить, что в рассматриваемой системе при $\tau = 70$ сут устанавливаются условия близкие к равновесным. Зная концентрации «свободного гидроксида кальция» в твердой и жидкой фазах в данный момент времени, согласно закону Генри определяем значение константы равновесия – m . Отсюда, согласно уравнению (10) получаем значение коэффициента, учитывающего характеристики фаз - K_G . Результаты расчетов отражены в таблице 1.

Таблица 1.

Экспериментально рассчитанные значения константы равновесия Генри m и K_m для образцов цементного камня на портландцементе разных марок

№ п.п.	Марка портландцемента	m , кг жидкости/кг бетона	K_G
1.	ПЦ 400-Д-0	$0,184 \cdot 10^3$	11,89
2.	ПЦ 500-Д-0	$0,213 \cdot 10^3$	13,75
3.	ПЦ 550-Д-0	$0,246 \cdot 10^3$	15,93

Полученные данные, а именно увеличение значений экспериментально рассчитанных констант, при переходе к более высокому классу прочности, применяемого портландцемента, свидетельствуют о наличии прямой зависимости между маркой применяемого портландцемента и долговечностью и коррозионной стойкостью, полученного образца цементного камня, которые возрастают по мере увеличения класса прочности, применяемого портландцемента.

Совместный анализ результатов численного и натурального экспериментов позволяет судить о сходимости полученных данных, что дает возможность использовать разработанную математическую модель и предложенный метод расчета процесса массопереноса при коррозии первого вида на реальных объектах, учитывая марку применяемого портландцемента.

В заключении приведены итоги выполненного исследования:

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 физико-математическая модель процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с неравномерными начальными условиями, с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной теплопроводности, которая позволяет получить решения для замкнутой системы «цементный бетон - жидкость», учитывающие нелинейность процессов и зависимость коэффициентов переноса от массосодержания, а так же дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса.

3. Разработана методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

4. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты теплопроводности, теплоотдачи) для портландцемента различных марок.

5. Выполнен численный эксперимент, показавший существенную зависимость коэффициента теплопроводности от марки портландцемента: при повышении марки портландцемента с ПЦ 400-Д-0 до ПЦ 550-Д-0, коэффициент теплопроводности изменяется в пределах от $1,02 \cdot 10^{-10}$ ($\text{м}^2/\text{с}$) $2,07 \cdot 10^{-11}$ ($\text{м}^2/\text{с}$), что определяет перспективы дальнейших экспериментальных исследований, позволяющих уточнять расчетные методики.

6. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации, которые внедрены 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» (акты о внедрении результатов научно-исследовательской работы: ООО «НИУИФ-Инжиниринг» от 12.09.2012, г. Москва; ООО «Балаковские минеральные удобрения» от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково). Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

Перспективой дальнейшей разработки тематики является общность математического описания, которая 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.

Принятые обозначения:

$C(x, \tau)$ – концентрация свободного СаО в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , кг СаО/кг бетона; C_0 – начальная концентрация свободного СаО, кг СаО/кг бетона; $C_p|_{\tau}$ – равновесная концентрация на поверхности твердого тела, кг СаО/кг бетона; $C(x, \tau)$ – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , в пересчете на СаО - кг СаО/кг бетона; β – коэффициент теплоотдачи в жидкой среде, м/с; k – коэффициент теплопроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – толщина стенки конструкции, м; $C_{ж}(\tau)$ – концентрация переносимого компонента в жидкой фазе, кг/м³; q_n – плотность потока массы вещества из

бетона в жидкую среду, кг/(м²·с); S - внутренняя поверхность резервуара, м²; $V_{ж}$ - объем резервуара, м³; $\rho_b, \rho_{ж}$ - плотности бетона и жидкости, соответственно, кг/м³; $A_{i_m} = \frac{C_{i_m} - C_{i_m}^0}{C_{i_m}^0}$ - безразмерная концентрация переносимого компонента по толщине бетона в произвольный момент времени; $\bar{x} = x / \delta$ - относительная координата; m - константа равновесия Генри, кг жидкости/кг бетона; $Fo_m = k \cdot \tau / \delta^2$ - массообменный критерий Фурье; $Bi_m = \beta \cdot \delta / k$ - массообменный критерий Био; $K_G = G_B / G_J$ - коэффициент, учитывающий характеристики твердой и жидкой фазы; G_B, G_J - массы бетонного резервуара и жидкости в нем, соответственно, кг; μ_m - корни характеристического уравнения; ξ - координата интегрирования в диапазоне $0 \leq \xi \leq \bar{x}$; индекс m в формулах означает принадлежность к массообменным процессам.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:
публикации, включенные в перечень, определенный **ВАК Минобрнауки РФ**:

1. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, **М.Е. Шестеркин** // Строительство и реконструкция. – 2011. – №5 (37). С. 63-70.
2. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева В.С. Коновалова, **М.Е. Шестеркин** // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – №2 (31). С. 79-83.
3. Особенности математического моделирования массопереноса при коррозии бетона второго вида. Решение для малых чисел Фурье / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина, **М.Е. Шестеркин** // Строит. материалы. – 2012. – №3. С. 11-14.
4. 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.
5. О некоторых проблемах технологии безопасности и долговечности зданий, сооружений, и инженерной инфраструктуры / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, **М.Е. Шестеркин** // Строительные материалы. – 2015. – №3. С. 8-12.

в других изданиях:

6. **Шестеркин** М.Е. Факторы, влияющие на коррозию бетона // XXV студенческая науч.-техн. конф. ИГАСУ: сб. тезисов докл. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2009. С. 50.
7. Коррозия бетона. Актуальные вопросы, пути решения / В.Е. Румянцева, А.В. Игнатьев, В.Л. Смельцов, **М.Е. Шестеркин**, И.Ю. Соловьева // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2009. С.487-490.
8. Коррозия цементных бетонов. Виды и методы исследования / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, А.В. Игнатьев, **М.Е. Шестеркин** // Современные технологии в машиностроении: сб. статей XIII Междунар. науч.-практ. конф. Пенза: Приволжский дом знаний. – 2009. С. 29-31.
9. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / А.В. Игнатьев, **М.Е. Шестеркин**, В.Е. Румянцева // 63 региональн. научн.-технич. конф. студент., аспирант. и магистр. вузов с междунар. участием: тезисы докладов. Том.1. Ярославль: ЯрГТУ, – 2010. С.383-384.
10. Румянцева В.Е., **Шестеркин** М.Е. Влияние вида вяжущего на коррозию цементных бетонов // Актуальные вопросы общей и специальной химии: Материалы II межвузовского науч.-практич. семинара. Иваново: ИИГПС. - 2010. С. 86-89.

11. Роль вяжущего в процессе коррозии бетона / В.Е. Румянцева, **М.Е. Шестеркин**, Ю.В. Манохина // Информационная среда вуза: сб. материалов XVII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2010. С. 538-542.
12. Румянцева В.Е., **Шестеркин М.Е.** К вопросу о влиянии вида вяжущего на защитную способность бетона // Актуальные вопросы общей и специальной химии: материалы III межвуз. науч.-практич. семинара, посвященного 45-летию Ивановского института ГПС МЧС России. Иваново: ИИГПС. - 2011. С. 57-60.
13. Математическая модель жидкостной коррозии бетона, протекающей по механизму первого вида / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, **М.Е. Шестеркин** // Информационная среда вуза: сб. материалов XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2011. С. 131-135.
14. Исследование влияния вида вяжущего на кинетику коррозионных процессов I вида цементных композитов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, **Шестеркин М.Е.**, М.В. Лосева // Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона: сб. материалов науч.-технич. конф., к 100-летию со дня рождения профессора А.Ф. Полака. Уфа: УГНТУ. – 2011. С.233-237.
15. Коррозионный массоперенос в гетерогенной системе «жидкая нейтральная среда – цементный бетон» / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, **Шестеркин М.Е.** // Актуальные вопросы строительной физики – энергосбережение, надежность, экологическая безопасность: сб. материалов IV Академ. чт., посвященных памяти академика РААСН Г.Л. Осипова, к 20-летию воссоздания РААСН. – 2012. С. 114-118.
16. Румянцева В.Е., **Шестеркин М.Е.** Прогнозирование коррозионной стойкости цементных бетонов в жидких нейтральных средах путем математического моделирования процессов массопереноса // Актуальные вопросы общей и специальной химии: материалы IV межвуз. науч.-практич. семинара, Иваново: ИИГПС. – 2012. С. 126-129.
17. Частные случаи решения краевой задачи массопроводности в процессах коррозии цементных бетонов II вида / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина, **Шестеркин М.Е.**, И.В. Красильников // Информационная среда вуза: сб. материалов XIX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2012. С. 775-779.
18. Процессы коррозионного массопереноса в гетерогенной системе «нейтральная среда – бетон» / В.Е. Румянцева В.А. Хрунов, **Шестеркин М.Е.** // Информационная среда вуза: сб. материалов XIX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ. – 2012. С. 288-292.
19. Основы теории диффузионных процессов при жидкостной коррозии бетонов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, **М.Е. Шестеркин**, Н.С. Касьяненко // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов: сб. трудов Междунар. науч.-практич. конф. Йошкар-Ола: ПГТУ. – 2013, С. 331-338.
20. **Шестеркин М.Е.** Прогнозирование долговечности строительных конструкций путем математического моделирования процессов массопереноса // Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. научных трудов по материалам круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова. Иваново: ПресСто. – 2013. С. 134-137.
21. Прогнозирование кинетики коррозионной деструкции цементных бетонов // Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, **Шестеркин М.Е.** / Информационная среда вуза: сб. материалов XX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИВГПУ. – 2013. С. 767-773.
22. **Шестеркин М.Е.** Теоретические исследования процессов массопереноса // Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера: сб. материалов межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов с международным участием (ПОИСК-2014). В 2-х томах. Иваново: ИВГПУ. – 2014. – Т.2. С. 207-209.
23. Коррозия бетона: причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, **М.Е. Шестеркин** // Информационная среда вуза: сб. материалов XXI Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИВГПУ. – 2014. С. 642-647.

24. Теоретические исследования массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов с учетом нелинейности кривой равновесия / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, **М.Е. Шестеркин** // Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК (ПРЭТ-2014): сб. тр. (секционные доклады) Междунар. науч.-техн. конф. В 2-х томах. Иваново: ИГХТУ. – 2014. – Т.2. С. 149-155.
25. **Шестеркин М.Е.** Экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов с учетом свойств портландцемента // Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера: сб. материалов межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов с международным участием (ПОИСК-2015). В 2-х томах. Иваново: ИВГПУ. – 2015. – Т.2. С. 302-303.
26. Особенности процессов коррозии бетона I вида / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, **М.Е. Шестеркин** // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. SMARTEX – 2015: сб. материалов XVIII Междунар. науч. - практич. форума. Иваново: ИВГПУ. – 2015. С. 298-301.
27. Пат. 2495962 Российская Федерация, МПК С23С 22/13 (2006.01). Раствор для холодного фосфатирования стальной арматуры / В.Е. Румянцева, Ю.А. Щепочкина, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, **М.Е. Шестеркин**, Ю.В. Манохина; заявитель и патентообладатель В.Е. Румянцева; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29.