

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

*На правах рукописи*



**Евсяков Артем Сергеевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛЬМАТАЦИИ НА  
МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ  
ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

Специальность

05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство)

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:



Доктор технических наук,  
профессор, академик РААСН  
Федосов Сергей Викторович

Иваново 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Кольматация: явление, теория, перспективы применения для управления процессами коррозии бетонов.....</b>	<b>13</b>
1.1. Общие положения, физические аспекты процесса кольматации..	13
1.2. Математические модели кинетики и динамики массопереноса, сопровождаемого кольматацией.....	18
1.3. Процессы массопереноса в бетоне.....	21
1.3.1. Процессы, которые ускоряют или замедляют массоперенос в бетоне.....	25
1.3.2. Химическая природа коррозионных процессов бетона.....	43
1.4. Постановка задач исследования.....	47
<b>Глава 2. Материалы, приборы и методики экспериментальных исследований.....</b>	<b>50</b>
2.1. Используемые материалы.....	50
2.2. Методика проведения испытаний проницаемости мембран.....	53
2.3. Методика исследования поверхности образцов.....	54
2.4. Определение содержания хлорид-ионов.....	58
2.5. Титриметрический метод определения ионов кальция.....	61
2.6. Электрометрический метод определения водородного показателя рН.....	63
2.7. Определение коррозионной стойкости бетонов.....	63
2.8. Методика определения марки бетона по водонепроницаемости...	65
<b>Глава 3. Математическое моделирование кольматации пор бетона при коррозии.....</b>	<b>68</b>
3.1. Основы физики явлений массопереноса в системе «бетон – жидкая агрессивная среда».....	68
3.2. Постановка математической задачи.....	75

3.3. Моделирование скорости кольматации и продвижения слоя кольматанта по толщине бетона.....	79
<b>Глава 4. Экспериментальное исследование динамики массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом явления кольматации.....</b>	<b>87</b>
4.1. Экспериментальное исследование развития процессов массопереноса, протекающих в капиллярно-пористом теле при жидкостной коррозии.....	87
4.2. Определение показателей массопереноса и скорости кольматации при жидкостной коррозии капиллярно-пористого тела.....	95
4.3. Аprobация математической модели кольматации пор цементных бетонов при жидкостной коррозии реальным физико- химическим процессом.....	100
<b>Заключение.....</b>	<b>111</b>
<b>Библиографический список.....</b>	<b>114</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>146</b>
Приложение 1.....	147
Приложение 2.....	148
Приложение 3.....	149
Приложение 4.....	150
Приложение 5.....	152
Приложение 6.....	153
Приложение 7.....	154

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность выбранной темы.** На изучение коррозии бетона и железобетона и борьбу с ней направлены исследования многих ученых в последние 70 лет [1-56]. С целью предотвращения коррозионного разрушения предложены различные рекомендации по повышению коррозионной стойкости и долговечности бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей [57-66]; предложены комплексы добавок, улучшающих эксплуатационные характеристики бетонов [67-93]; разработаны математические модели для прогнозирования долговечности бетонов, учитывающие степень агрессивности среды [94-122] и описывающие процессы массопереноса в капиллярно-пористых телах [123-126].

Положительная роль кольматации заключается в снижении проницаемости бетона вследствие осаждения в порах нерастворимых продуктов коррозии, приводящего к замедлению протекающих коррозионных процессов.

Для оценки глубины коррозионного повреждения предложены различные уравнения для прогнозирования стойкости бетона в агрессивной среде [127-143]. Эти уравнения учитывают скорость коррозии бетона в начальный период, скорость гетерогенных реакций и характер контроля (кинетический или диффузионный), кинетику внутреннего диффузионного процесса с постоянным коэффициентом диффузии во времени, пористость цементного камня, зависимость значений коэффициентов массопереноса от состава и структуры бетонов, а также химический состав и концентрацию агрессивных компонентов в воздействующей среде, относительную влажность (степень насыщения) бетона и концентрацию ионов кальция в поровой жидкости бетона, растворение продуктов гидратации и образование кальцита, одновременное воздействие силовой нагрузки и отрицательное воздействие агрессивных сред на бетонные и железобетонные конструкции. На основе положений теории массообменных процессов получены

уравнения для математического описания наиболее часто встречающихся на практике кинетических зависимостей коррозионных процессов. Эти уравнения описывают экстенсивные и интенсивные процессы ингибирования коррозии бетона [144, 145]. Однако эти модели не в полной мере учитывают процесс кольтматации пор и капилляров бетона, который остается до конца не изученным.

**Степень разработанности темы.** Представленная диссертационная работа является продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса, протекающих в цементных бетонах при коррозии, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей для описания процессов коррозии бетонов в разных агрессивных средах, предложены способы борьбы с коррозионной деструкцией строительных материалов.

Теория теплопереноса в капиллярно-пористых телах разработана академиком А.В. Лыковым [146-148], в его трудах предложена система дифференциальных уравнений для описания этих процессов (уравнения Лыкова) [147], описаны исследования тепло- и влагопереноса в коллоидных капиллярно-пористых телах при фазовых и химических превращениях [148].

Разработкой математических моделей массообменных процессов занимаются С.П. Рудобашта в Российском государственном аграрном университете – Московской сельскохозяйственной академии им. К.А. Тимирязева; известны работы по развитию теории теплопереноса профессора А.Г. Липина из Ивановского государственного химико-технологического университета; моделированию коррозии бетона посвящены исследования Латыпова В.М., Анварова А.Р., Луцыка В.Е., Рязановой В.А., Рязанова А.Н. в Уфимском государственном нефтяном техническом университете; Гусева Б.В. в Московском государственном университете путей сообщения; Файвусовича А.С., Рябичевой Л.А. и Сороканича С.В. в

Луганском государственном университете им. В. Даля. Фундаментальные исследования коррозионных процессов, протекающих в бетоне, армированном бетоне и железобетоне ведутся в НИИЖБ В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталем; В.П. Селяевым и Т.А. Низиной в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете имени Н.П. Огарева, а также С.Н. Леоновичем в БНТУ Республика Беларусь.

Необходимо составить модель кольматации и определить параметры массопереноса, чтобы иметь возможность эффективно использовать процесс кольматации в предотвращении распространения фронта коррозии вглубь бетона.

Все отмеченное и определило цель настоящей работы, которая выполнялась в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедре естественных наук и техносферной безопасности Ивановского государственного политехнического университета в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ.

**Цель диссертационного исследования:** установить закономерности протекания массообменных процессов при жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом влияния кольматации.

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

1. Изучить современное состояние науки о коррозии строительных материалов и изделий в средах различной степени агрессивности, установить механизмы коррозии, протекающие в бетоне и железобетоне, степень влияния различных факторов на скорость коррозии бетонных изделий.

2. Разработать математическую модель кольматации пор бетона, основанную на уравнениях массопереноса, которая позволит оценивать глубину коррозионных повреждений бетонов в средах различной степени агрессивности.

3. Получить уравнения для определения скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя кольматанта при коррозии бетона.

4. Установить зависимость скорости закупоривания пор и капилляров и толщины слоя осадков от изменения характеристик массопереноса с учетом порозности слоя кольматанта.

5. Исследовать влияние кольматации пор и капилляров на долговечность цементных бетонов при жидкостной коррозии.

6. Разработать рекомендации по управлению процессами деструкции цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор.

#### **Научная новизна:**

- представлена математическая модель, описывающая скорость продвижения зоны осаждения продуктов коррозии в зависимости от условий протекания процесса коррозии;

- получены графические зависимости скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя продуктов коррозии при установленной порозности слоя для случаев линейного и экспоненциального изменения коэффициента массопроводности во времени;

- проведена апробация разработанной математической модели кольматации пор цементных бетонов натурным экспериментом, в результате которого получена информация об элементном составе поверхности образцов после воздействия жидкой среды, позволяющая судить о степени агрессивного воздействия.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Представленная математическая модель кольматации пор бетона при жидкостной коррозии позволяет рассчитать динамику распространения зоны кольматации по толщине бетона. Математическая модель дает возможность оценивать глубину коррозионных повреждений бетонов в средах различной степени агрессивности. Полученные представления о кинетике и динамике массопереноса с учетом кольматации пор бетона в случае жидкостной коррозии могут быть использованы для управления процессами деструкции цементных бетонов с целью обеспечения требуемой долговечности и для прогнозирования срока службы бетонных изделий или конструкций.

Разработанные рекомендации по повышению долговечности цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор нашли применение в практическом проектировании и строительстве объектов ОАО Проектное-строительное предприятие «СевКавНИПИагропром», при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий на объектах ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС», внедрены в практическую строительную деятельность ООО «ХолодБизнесГрупп».

**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 сформулированы задачи, предложены пути их выполнения и проведена проверка достоверности полученных результатов. Для этого использованы методы теоретического и эмпирического уровня исследований.

Полученные результаты и выводы основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований, таких как комплексометрия, электронная микроскопия, и статистическая обработка полученных данных, а также подтверждены хорошей сходимостью результатов расчетов и экспериментальных данных, а также их корреляцией с известными закономерностями.

**Положения, выносимые на защиту:**

- разработанная математическая модель кольматации пор бетона, основанная на уравнениях массопереноса, которая позволяет оценивать глубину коррозионных повреждений бетонов в средах различной степени агрессивности;
- уравнения для определения скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя кольматанта при коррозии бетона;



- результаты расчета характеристик массопереноса с учетом кольматации, скорости кольматации и толщины слоя кольматанта при жидкостной коррозии II вида цементных бетонов.

**Достоверность полученных результатов.** Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки полученных данных. Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены применением гостированных методик и соответствием полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о процессе массопереноса при коррозионной деструкции и результатам проведенных исследований других авторов.

**Апробация результатов работы и публикации.** Основные положения диссертации опубликованы в журнале, входящем в международные базы цитирования Scopus и Web of Science: «Инженерно-строительный журнал» № 7 (83) 2018; в журналах, входящих в международную базу цитирования Scopus: «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 463 2018; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering» Vol. 896 2020; «IOP Conference Series: Materials Science and Engineering»\_Vol. 911 2020; в журналах, рецензируемых ВАК Министерства науки и высшего образования РФ: «Строительные материалы» № 10 2017; «Строительные материалы» № 6 2020.

Результаты исследований доложены на III Международной научно-практической конференции «Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций» г. Саратов, 2017; на XXIV Международной научно-технической конференции «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2017; на Международном научно-техническом симпозиуме «Вторые международные Косыгинские чтения, приуроченные к 100-летию РГУ имени А. Н. Косыгина», на Международном Косыгинском Форуме-2019 «Современные задачи инженерных наук» г. Москва, 2019; на межвузовских научно-технических конференциях с международным участием

«Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы» (ПОИСК – 2018, 2019, 2020), г. Иваново; на восемнадцатой международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы архитектуры и строительства» г. Саранск, 2019; на I Всероссийской научной конференции, посвящённой 90-летию выдающегося учёного-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова «Строительное материаловедение: настоящее и будущее» г. Москва, 2020.

**Внедрение результатов исследований.** На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации по управлению коррозионной деструкцией цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий, которые внедрены ОАО Проектное-строительное предприятие «СевКавНИПИагропром» при проектировании строительства объектов сельскохозяйственного назначения в Северо-Кавказском федеральном округе (акт внедрения № 22 от 20.11.2020 г. (Приложение 1)).

Практические рекомендации, направленные на повышение коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, были использованы при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС». Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом N 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (акт внедрения № 65 от 07.12.2020 г. (Приложение 2)).

Введение гидрофобизаторов, согласно представленным в диссертационном исследовании рекомендациям, позволяет повысить коррозионную стойкость бетонов и увеличить срок безремонтной службы бетонных изделий в 1,5 раза. Результаты научных исследований внедрены

в практическую строительную деятельность и использованы для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий ООО «ХолодБизнесГрупп» (акт внедрения № 44 от 17.11.2020 г. (Приложение 3)).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры естественных науки и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения магистрантов 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», «Моделирование процессов коррозии» (акт о внедрении от 01.02.2021 г., ИВГПУ, г. Иваново (Приложение 4)).

**Личный вклад автора.** Автор сформулировал цели и задачи, выбрал объекты, методологию и методы исследований, разработал комплекс теоретических и экспериментальных изысканий; проводил разработку математической модели кольтматации пор и капилляров цементных бетонов; лично осуществлял постановку и проведение эксперимента по установлению скорости продвижения фронта кольтматации и образования слоя кольтматанта в капиллярно-пористых телах; обработал и проанализировал основные результаты, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. Автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении с научным руководителем.

**Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите.** Содержание научной новизны позволяет сделать вывод о том, что диссертация соответствует паспорту специальности 05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство), в том числе пунктам:

1. Разработка научных и методологических основ проектирования и создания новых машин, агрегатов и процессов; механизации производства в соответствии с современными требованиями внутреннего и внешнего рынка, технологии, качества, надежности, долговечности, промышленной и экологической безопасности.

5. Разработка научных и методологических основ повышения производительности машин, агрегатов и процессов и оценки их экономической эффективности и ресурса.

# ГЛАВА 1. КОЛЬМАТАЦИЯ: ЯВЛЕНИЕ, ТЕОРИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ

## 1.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА КОЛЬМАТАЦИИ

Кольматация – это процесс естественного проникновения или искусственного внесения мелких (главным образом коллоидных, глинистых и пылеобразных) частиц и микроорганизмов в поры и трещины горных пород, в фильтры очистных сооружений и дренажных выработок, а также осаждение в них химических веществ, способствующее уменьшению их водо- или газопроницаемости [149, 150]. Носителем кольматантного материала (кольматанта) могут служить жидкости и газы.

В зарубежной литературе термин «кольматация» применяется для обозначения процесса механического осаждения частиц в поровом пространстве [151, 152].

Термин «кольматация» предложен И.Н. Ахвердовым [153]. При коррозии бетонных и железобетонных изделий кольматация представляет собой процесс проникновения частиц (дисперсных и растворённых) в поры, трещины и пустоты бетона, а также физическое и химическое осаждение в нем, способствующее омоноличиванию, уменьшению водопроницаемости бетона, и, как следствие, росту морозостойкости и коррозионной стойкости [154-157].

Бетон является капиллярно-пористым материалом, как бы пронизанным тончайшей сеткой пор и капилляров различных размеров [158]. При увлажнении бетона мельчайшие поры и капилляры заполняются агрессивной средой, компоненты которой вступают во взаимодействие с гидроксидом кальция с образованием нерастворимых продуктов реакции, которые как бы закупоривают эти капилляры. Наступает, как говорят, «кольматация» пор и капилляров, которая приводит к снижению проницаемости бетона [158].

При взаимодействии компонентов цементной матрицы бетона с агрессивной средой образуется два типа кольматантов: 1) состоит из геля кремнекислоты, который образуется в результате взаимодействия силикатной составляющей цементного камня с агрессивной средой; 2) образуется в результате химической реакции компонентов агрессивной среды с основными составляющими цементного камня, содержащими ионы кальция:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и т.д. [144, 159].

При коррозии выщелачивания цементного камня происходит растворение гидроксида кальция, находящегося в его внешнем слое [160, 161]. Скорость этого процесса пропорциональна разности концентраций ионов кальция в порах бетона и окружающей среде [162]:

$$\frac{dm}{d\tau} = kF(C - C_0), \quad (1.1)$$

где:  $k$  – коэффициент массообмена,  $F$  – поверхность растворения,  $C$  – концентрация ионов кальция в порах бетона,  $C_0$  – концентрация ионов кальция в окружающей среде.

Гидроксид кальция вымывается из бетона, тогда как почти весь гель кремнекислоты остается в порах изделия, вызывая их частичное закупоривание (кольматацию) [161]. Таким образом, процесс коррозии становится в определенной степени самотормозящимся. Чем больше образуется при коррозии выщелачивания геля кремнекислоты, чем плотнее и менее проницаем он для ионов кальция, тем сильнее процесс тормозится во времени [163].

Сходный с изложенным, механизм, имеет кислотная коррозия в среде таких кислот, как  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ , уксусная, молочная кислота и др. [57]. Отличие ее от коррозии выщелачивания заключается в том, что в данном случае происходит не гидролиз и растворение в воде гидросиликатов кальция и других гидратных фаз, а разрушение последних в водных растворах кислот, более сильных, чем кремневые кислоты. Однако в том и другом случаях образуется один и тот же кольматант – гель кремнекислоты. Если анион

кислоты образует с ионами кальция малорастворимую соль, то она также создает дополнительный эффект кольтматации. В связи с этим такие кислоты, как и другие менее агрессивны по отношению к цементной матрице бетонов, чем HCl, уксусная, молочная и другие кислоты [57].

Еще одним сравнительно простым видом коррозии является магниальная. Она обусловлена тем, что гидросиликаты кальция вступают в обменные реакции с ионами  $Mg^{2+}$  с образованием малорастворимого в воде гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  [159].

Механизм коррозии цементного камня в водных растворах угольной кислоты сходен с общекислотной коррозией [57]. С точки зрения концепции кольтматации важно, что основными продуктами коррозии являются кислый углекислый кальций  $Ca(HCO_3)_2$ , хорошо растворимый в воде, и гель кремнекислоты. Именно этот гель является кольтматантом пор и капилляров цементных систем благодаря чисто механическому закупориванию последних, а также электрокапиллярным явлением.

При воздействии на бетон углекислого газа в результате ряда последовательных физико-химических процессов [164], образуются 2 кольтматанта, малорастворимых в воде –  $CaCO_3$  и  $SiO_2 \cdot nH_2O$ . Первый из них образуется в большом количестве и обладает более сильным кольтматирующим эффектом.

Коррозия в сульфатных средах сопровождается образованием эттрингита и гипса, которые не оказывают кольтматирующего влияния, поскольку они кристаллизуются с большим увеличением объема, вызывая расширение цементного камня [165]. Последнее, очевидно, вызывает декольтматацию и предотвращает защитное действие слоя продуктов коррозии [57].

С увеличением возраста бетона изменяется его поровая структура, постепенно уменьшается объем макропор, которые заполняются продуктами гидратации цемента, и в результате уменьшается проницаемость бетона [158, 166].

В искусственных условиях (при строительстве и эксплуатации инженерных сооружений) кольматация играет двойную роль – положительную и отрицательную [167].

Положительное влияние заключается, например, в кольматации пор асфальто- и цементобетонов при воздействии на них антигололедных составов [61, 168], в улучшении прочностных характеристик керамического кирпича после обработки гидрофобизирующими кольматирующими составами [169, 170], в кольматации внутренней структуры капилляров и пор древесины и образование более прочных связей древесины с цементным камнем при изготовлении арболита [171, 172], в увеличении водонепроницаемости бетонных конструкций за счет кольматации капилляров и пор бетона при введении специальных добавок [69, 71, 173, 174]; в повышении прочности и плотности бетонов при нанесении гидроизоляционного покрытия [175, 176].

Отрицательное влияние кольматации проявляется при бурении, освоении и эксплуатации водозаборных скважин в механическом, химическом и биологическом кольматаже [177], что определяет не только длительность действия водозаборов, но и эффективность намечаемых технологий для восстановления дебитов скважин [178]; в потере водопроницаемости геотекстиля и снижении фильтрационных свойств из-за кольматации материала при фильтрации воды [179, 180]; в нарушении режима эксплуатации скважин рудоносных пород из-за осаждения твердых фаз, образующихся при растворении металлов рудовмещающих пород [181, 182].

Существует концепция кольматации, опирающаяся на послойный характер химической и физико-химической коррозии. Коррозия сначала затрагивает поверхностные слои бетона, и с течением времени фронт коррозии продвигается внутрь бетонного изделия [16, 164, 183]. Нерастворимые продукты коррозии, образующиеся при воздействии агрессивной среды, откладываются в порах и капиллярах бетона, закупоривают их и таким образом замедляют диффузию агрессивных компонентов вглубь пористого материала. Это замедляет скорость коррозии. Посредством правильного



подбора состава цементной смеси можно усилить самоторможение процессов коррозии бетонов и повысить коррозионную стойкость изделий и конструкций из бетона [58, 159].

Для увеличения плотности бетона применяют кольтматирующие добавки, которые способствуют заполнению пор бетона водонерастворимыми продуктами гидратации. В качестве кольтматирующих добавок применяют водорастворимые смолы и соли алюминия, железа и кальция [154, 184], суперпластификаторы на основе алифатических альдегидов и сульфированных органических соединений [185]. Кольтматация пор цементного камня происходит в результате возникновения высокодисперсных эластичных труднорастворимых железосодержащих новообразований, что способствует повышению непроницаемости бетона, а, следовательно, и его долговечности.

Взаимодействие анаэробных алкалофильных микроорганизмов определенного типа с водой позволяет снизить проницаемость цементно-песчаной матрицы из-за кольтматации пор продуктами их метаболизма, в первую очередь, кальцитом, и увеличить прочность изделия на 25 % [186].

Установлено, что структурные преобразования, происходящие в бетоне при кольтматации вследствие коррозии, увеличивают трещиностойкость плоских бетонных элементов конструкций при нагрузке и прочность на сжатие [187-189].

Термодинамическим обоснованием закона кольтматации, согласно которому с уменьшением растворимости продуктов коррозии скорость последней уменьшается, является уравнение [190]:

$$\Delta G = 2\Delta G_{\text{дисHR}} + \Delta G_{\text{раствCaR2(ТВ)}} + \text{const} \quad (1.2)$$

Согласно закону кольтматации основную роль играет диффузионное торможение, но и фактор кинетического контроля играет важную роль.

## 1.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ МАССОПЕРЕНОСА, СОПРОВОЖДАЕМОГО КОЛЬМАТАЦИЕЙ

Уравнения для описания процессов движения жидкостей в бетоне были впервые задокументированы в конце XIX века [191, 192] и применены к бетону в середине XX века [193]. Однако описывать процессы массопереноса в бетоне по-прежнему трудно, особенно если используются обычные тесты *in situ*. Интерес к исследованию механизмов движения жидкостей и газов в бетоне возрос, так как многие конструкции, построенные во второй половине XX века, испытывали проблемы долговечности, в частности коррозию арматуры. Все основные механизмы разрушения контролируются процессами массопереноса, протекающими в поровой структуре бетонов.

Кинетика процессов кольматации при химической коррозии цементного камня описывается уравнениями, основанными на теории массопереноса [163, 187]:

$$\frac{\tau}{y} = \left(\frac{\tau}{y}\right)_0 + k_1 y, \quad (1.3)$$

$$\frac{\tau}{y} = \left(\frac{\tau}{y}\right)_0 + k_2 y, \quad (1.4)$$

где:  $\tau$  – продолжительность процесса коррозии, сут.;  $y$  – критерий степени коррозии (снижение механической прочности, потеря массы, накопление продукта коррозии, глубина проникновения агрессивного агента в изделие и т.п.);  $k_1, k_2$  – константы, характеризующие интенсивность снижения скорости коррозии, обусловленную диффузионным торможением реакции: в первом уравнении – пропорционально степени коррозии, во втором – времени.

Экспериментально полученные данные о кинетике коррозии в виде монотонно возрастающих показателей во времени рекомендуется записывать в виде функций [187, 194]:

$$\frac{\tau}{l} = \left(\frac{\tau}{l}\right)_0 + k_1 l, \quad (1.5)$$

$$\frac{\tau}{l} = \left(\frac{\tau}{l}\right)_0 + k_2\tau, \quad (1.6)$$

где:  $\tau$  – время, сут;  $l$  – глубина коррозии либо изменение линейного размера образца;  $\left(\frac{\tau}{l}\right)_0$  – величина, обратная начальной скорости процесса, сут/мм.

Скорость одномерной молекулярной диффузии, обусловленной разностью концентраций, описывается первым законом Фика:

$$m = -D \frac{\partial C}{\partial l}, \quad (1.7)$$

где:  $m$  – поток вещества, кг/см<sup>2</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\frac{\partial C}{\partial l}$  – градиент концентрации, кг/м<sup>2</sup>.

Если в уравнении (1.7) принять  $l$  как глубину проникновения агрессивного агента, то представляется возможным рассчитать эффективный коэффициент диффузии продвижения агрессивного компонента в цементный камень, так как  $[k_1] = \frac{\tau}{l^2}$ , то  $\frac{1}{k_1} = \frac{l^2}{\tau} = [D]$ .

В результате преобразований из уравнения (1.3) получается выражение для определения глубины проникновения продуктов реакций, протекающих при коррозии, вглубь бетона [187, 194]:

$$y = a\sqrt{2D\tau}, \quad (1.8)$$

где:  $y$  – глубина коррозии при процессе с экстенсивным торможением;  $a$  – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (1.7) следует:

$$D_э = \frac{m_0 l^2}{2\tau C_0}, \quad (1.9)$$

зная  $m_0$  и  $C_0$  и рассчитав  $l^2/\tau$ , можно определить коэффициент диффузии.

Для случая внутридиффузного торможения процесса:

$$D_э = D \frac{\varepsilon}{f_{изв}}, \quad (1.10)$$

$$k = ak_э, \quad (1.11)$$

где:  $\varepsilon$  – порозность частицы или слоя;  $f_{изв}$  – коэффициент извилистости пор;  $a$  – удельная поверхность пор;  $k_3$  – эффективная константа скорости реакции.

На основе кинетических констант предложено модифицированное выражение для расчета критерия Фурье, в котором коэффициент диффузии  $D_{диф}$ , экспериментальное определение которого требует проведения специальных исследований, заменен на коэффициент экстенсивного диффузионного торможения  $k_1$  [187]:

$$Fo = \tau / (l^2 \cdot k_1). \quad (1.12)$$

Для процессов с внутренним диффузионным контролем, протекающих с интенсивным торможением:

$$Fo = u_0 \cdot \tau \cdot k_2, \quad (1.13)$$

где:  $u_0$  – начальная скорость коррозии,  $k_2$  – коэффициент интенсивного торможения.

В связи с тем, что известный критерий Био для идентификации механизма коррозии не охватывает процессы, в которых удельное диффузионное сопротивление уменьшается во времени, а предполагает его постоянство, предлагается модифицировать его с учетом изложенных выше теоретических соображений [194]:

$$\begin{aligned} Bi &= \beta \cdot l \cdot k_1 \\ &\text{и} \\ Bi &= \beta \cdot \tau \cdot k_2. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Предложены уравнения для определения долговечности бетонных и железобетонных конструкций, а также описания глубины распространения кольматации и коррозионных повреждений [100, 195, 196].

Определение глубины нейтрализации коррозионно повреждаемого бетона при первом варианте повреждения выполняется с использованием известных экспериментальных зависимостей, например, с помощью степенной функции вида [154]:

$$\delta = k \cdot t^m, \quad (1.15)$$

где:  $k, m$  – коэффициенты конкретной агрессивной среды к определенному классу бетона, являющиеся экспериментальными величинами;  $t$  – время, сут.;  $\delta$  – глубина нейтрализации бетона, см.

Из аналитических выражений для оценки глубины нейтрализации коррозионно поврежденного бетона сформулирован критерий его прочности во времени при таких повреждениях [196].

Для прогнозирования долговечности материала вполне достаточно знание величин, входящих в уравнения (1.3) и (1.4). При этом, зная  $(\tau/y)_0$  и  $k_1$ , из формулы (1.3) рассчитывается время, за которое глубина коррозионного повреждения достигнет заданного значения [159, 194]:

$$\tau = \left[ \left( \frac{\tau}{y} \right)_0 + k_1 y \right] y. \quad (1.16)$$

Из формулы (1.4) рассчитывается степень коррозионного поражения за любой заданный промежуток времени:

$$y = \frac{\tau}{\left( \frac{\tau}{y} \right)_0 + k_2 \tau}. \quad (1.17)$$

При этом, задавшись допустимой глубиной, которая может составлять от 10 до 15 % от размера образца, можно рассчитать допустимый срок эксплуатации изделий в данной среде.

Использование эффекта кольматации в практических целях позволяет усилить степень самоторможения коррозионных процессов и производить выбор типа цемента для бетонов, которые эксплуатируются в различных агрессивных средах [58, 144, 183].

### 1.3. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В БЕТОНЕ

Процессы переноса связаны с движением таких веществ, как соль или вода, через бетон. Прежде чем рассматривать процессы в деталях, необходимо определить точную природу переносимых веществ. Многие молекулы

диссоциируют на две отдельные части (ионы), когда они находятся в растворе, причем каждая часть несет противоположный заряд. Например, хлорид натрия NaCl будет диссоциировать на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , а гидратированная известь (гидроксид кальция,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) будет диссоциировать на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ . Эти ионы могут перемещаться в поровой жидкости бетона двумя различными способами. В первом случае сама вода будет двигаться вместе с ионами в ней, а во втором случае – ионы могут двигаться через воду. Таким образом, процессы переноса могут вызывать повреждения как при движении воды (например, при движении под давлением потока, контролируемого проницаемостью), так и при движении ионов в воде (например, при диффузии или электромиграции).

Химический состав раствора в порах гидратированной цементной пасты зависит от состава бетона, главным образом от типа цемента, но также и от условий воздействия, например, он изменяется вследствие карбонизации или проникновения солей.

При гидратации цемента образуется раствор, состоящий в основном из NaOH и KOH. Проникновение солей из окружающей среды может привести к заметному изменению состава порового раствора.

Цементный бетон всегда содержит взаимосвязанные поры разных размеров. Поры можно разделить на макропоры, капиллярные и гелевые поры [148]. Размеры гелевых пор варьируются от нескольких долей нм до нескольких нм. Они не влияют на долговечность бетона, поскольку их размеры слишком малы, чтобы обеспечить значительный перенос агрессивных компонентов. Капиллярные поры – это пустоты, не заполненные твердыми продуктами гидратации затвердевшей цементной пасты. Они имеют размеры от 10 до 50 нм, если цементная паста хорошо гидратировалась и была изготовлена с низким водоцементным соотношением, но могут достигать до 3-5 мм, если бетон изготовлен с высоким водоцементным соотношением или он плохо увлажнен. Большие поры с размерами до нескольких мм появляются в результате захвата воздуха во время смешивания, который впоследствии не

был удален путем уплотнения свежего бетона. Пузырьки воздуха диаметром около 0,05-0,2 мм могут также вводиться в цементную пасту преднамеренно с помощью воздухововлекающих добавок с тем, чтобы обеспечить устойчивость бетона к циклам замораживания-оттаивания [197-199], которые оказывают негативное влияние на механическую прочность бетона, поскольку замерзающая в макропорах вода «проталкивает» незамерзшую воду далее вглубь бетона, увеличивая таким образом внутренние напряжения в микропорах, что приводит к растрескиванию бетона [152].

Во время гидратации цементной пасты общий объем смеси практически не изменяется, так что начальный объем, равный сумме объемов смешанной воды и цемента, равен объему отвержденного продукта. Можно предположить, что объем продуктов гидратации примерно вдвое превышает объем цемента [166]; следовательно, при гидратации эти продукты заполняют пространство, ранее занимаемое гидратированным цементом, и часть окружающего пространства, первоначально занятого водой [200]. Поэтому, если цементная паста остается влажной в процессе отверждения, происходит гидратация, и объем капиллярных пор уменьшается и достигает минимума, когда гидратация цемента завершится. Тем не менее, значение, достигнутое после полной гидратации, будет пропорционально больше начального расстояния между частицами цемента [166].

По мере уменьшения водоцементного отношения или увеличения времени отверждения (и, следовательно, увеличения степени гидратации) снижение пористости происходит в основном за счет уменьшения количества пор больших размеров, которые были заполнены или были связаны только гелевыми порами [152].

Объем капиллярных пор ( $V_{cp}$ ) в цементном бетоне увеличивается с количеством используемой воды и, следовательно, с водоцементным соотношением ( $B/C$ ) и уменьшается со степенью гидратации ( $h$ ), т.е. долей гидратированного цемента. Объем капиллярных пор (в литрах на кг цемента) можно рассчитать по следующей формуле, предложенной Пауэрсом [201]:

$$V_{cp} = (B/C - 0.36h). \quad (1.18)$$

Таким образом, водоцементное соотношение и степень гидратации остаются основными факторами, которые определяют капиллярную пористость [202].

При определении устойчивости к разрушению бетона следует учитывать не только общую капиллярную пористость (то есть процентное содержание, занимаемое капиллярами), но также размер и взаимосвязь капиллярных пор.

Уменьшение капиллярной пористости повышает механическую прочность цементного камня и снижает проницаемость гидратированного цемента [203]. Снижение пористости, возникающее как в макропорах, так и в микропорах, играет важную роль в увеличении механической прочности [204].

С другой стороны, влияние пористости на процессы переноса нельзя объяснить просто объемом пор, но необходимо учитывать понятие связности или степень непрерывности пористой системы. При высокой пористости взаимосвязанная капиллярная пористая система простирается от бетонной поверхности вглубь бетона. Если проницаемость высокая, то процессы переноса, такие как, например, капиллярное всасывание (хлоридсодержащей) воды, могут происходить быстро. С уменьшением пористости капиллярная поровая система теряет свою связность, поэтому процессы переноса контролируются небольшими гелевыми порами. В результате вода и хлориды будут проникать в бетон на небольшую глубину [205]. Это влияние структуры (геометрии) на свойства переноса можно описать с помощью теории перколяции [206]: ниже критической пористости, порога перколяции, капиллярная поровая система не взаимосвязана (присутствуют только конечные кластеры); выше критической пористости капиллярная поровая система непрерывна (бесконечные кластеры). Теория перколяции была использована для разработки численных экспериментов и применена к процессам переноса в цементном камне и растворах [207].



### 1.3.1. ПРОЦЕССЫ, КОТОРЫЕ УСКОРЯЮТ ИЛИ ЗАМЕДЛЯЮТ МАССОПЕРЕНОС В БЕТОНЕ

Бетон может быть наполнен через свои поры газами (например, азотом, кислородом и  $\text{CO}_2$ , присутствующими в атмосфере) и жидкостями (например, водой, в которой растворены различные ионы). Термин проницаемость означает, в общем, свойство бетона быть проницаемым различными веществами. Проницаемость бетона важна не только для водоудерживающих конструкций и элементов (труб, каналов или резервуаров), но и является решающим фактором долговечности железобетона. Явления, приводящие к деградации железобетона, зависят от процессов, позволяющих переносить воду, углекислый газ, хлорид-ионы, кислород, сульфат-ионы и др. вещества внутри бетона.

Движение жидкостей и ионов через бетон может происходить согласно четырем основным механизмам: капиллярное всасывание за счет капиллярного действия внутри капилляров цементного камня; проницаемость за счет градиентов давления; диффузия за счет градиентов концентрации и миграция за счет градиентов электрического потенциала [148, 208, 209]. Кинетика переноса зависит от механизма, от свойств бетона (например, его пористости и наличия трещин), от связывания гидратированным цементом переносимых веществ, а также от условий окружающей среды на поверхности бетона (микроклимата) и их изменений во времени.

Рассматривая перенос ионов в пористом материале, необходимо одновременно учитывать и адсорбцию, поскольку во многих ситуациях основная масса ионов будет адсорбирована до того, как они достигнут другой стороны поверхности бетона. Адсорбция – это термин, используемый для всех процессов, которые могут связывать ион (временно или постоянно) в бетоне и препятствовать его перемещению. Эти процессы могут быть химическими реакциями или рядом физических поверхностных эффектов.

Адсорбированные ионы связаны в матрице различными путями и не могут двигаться, а следовательно, не могут вызвать никакого ухудшения состояния.

Отношение концентрации твердого вещества к концентрации жидкости известно как коэффициент емкости  $\alpha$ . В бетоне адсорбция хлорид-ионов обычно происходит на цементе (связывание с алюминатными фазами). Таким образом, коэффициент емкости будет пропорционален содержанию цемента.

Простое приближение количества материала, адсорбированного на матрице, можно получить, предположив, что при всех концентрациях оно пропорционально концентрации ионов в поровой жидкости (заметим, что из этого следует, что адсорбция обратима). Таким образом, коэффициент емкости является постоянным для всех концентраций. Это приближение полезно для моделирования, но оно лучше всего работает для ионов с низкой растворимостью, в отличие от хлоридов, которые имеют растворимость около 10 %. Для хлорид-ионов все еще будет существовать хорошая связь между их числом в растворе и числом адсорбированных ионов, но это не будет полностью линейной зависимостью.

Согласно линейной изотерме, отношение концентраций ионов в поровой жидкости  $C_l$  и в твердом теле  $C_s$  является постоянным и является коэффициентом емкости:

$$\alpha = \frac{C_l}{C_s}. \quad (1.19)$$

При большом значении  $\alpha$  концентрация изменяется значительно медленнее, т.е. если хлорид-ионы проникают в бетон, то это задерживает начало коррозии стали.

В капиллярных порах вода сначала адсорбируется на их поверхности, а затем, по мере увеличения относительной влажности, вода конденсируется и заполняет поры, начиная с самых маленьких и перемещаясь до более крупных пор [210].

Наличие водонаполненных пор, связанных между собой, оказывает заметное влияние на кинетику процессов переноса. Оно препятствует тем

процессам, которые легко протекают в газовой фазе, таким как диффузия кислорода и углекислого газа. С другой стороны, оно облегчает те процессы, которые происходят в водном растворе, такие как диффузия хлорид-ионов, или ионов вообще.

Проникновение агрессивных веществ в бетон часто происходит за счет диффузии, то есть под влиянием градиента концентрации.  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $Cl^-$  или  $SO_4^{2-}$  перемещаются через поры с поверхности, где они присутствуют в более высоких концентрациях, во внутренние зоны, где их концентрация ниже. Газы диффундируют гораздо быстрее через открытые поры, чем через водонасыщенные (диффузия газов в воде на 4-5 порядков медленнее, чем на воздухе). С другой стороны, хлорид и сульфат-ионы диффундируют только при растворении в поровой воде; диффузия более эффективна при насыщении, чем в частично насыщенных порах [121, 211].

В условиях стационарного (однонаправленного и постоянного) массопереноса первый закон Фика описывает явление диффузии в капиллярно-пористых телах [212]:

$$F = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1.20)$$

где:  $F$  – плотность потока ( $кг/м^2с$ );  $C$  – концентрация диффузионных частиц на расстоянии  $x$  от поверхности;  $D$  – коэффициент диффузии переносимого компонента в твердом теле ( $м^2/с$ ), который зависит от диффузионных частиц, характеристик бетона и условий окружающей среды. Этот коэффициент может меняться в зависимости от положения и времени, последующих изменений в структуре пор (т.е. из-за гидратации цемента), или внешней влажности (соответственно, степени насыщения пор) или температуры.

Поскольку диффузия редко достигает стационарных условий в бетонных конструкциях, поток зависит от времени  $\tau$  и регулируется вторым законом Фика [212]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1.21)$$

Это уравнение обычно интегрируется в предположениях о том, что концентрация диффундирующего иона, измеренная на поверхности бетона, постоянна во времени и равна  $C_s$  ( $C = C_s$  при  $x = 0$  и для любого  $\tau$ ), что коэффициент диффузии  $D$  не меняется во времени, что бетон является однородным, так что  $D$  не изменяется по толщине бетона и что он изначально не содержит агрессивных ионов ( $C = 0$  при  $x > 0$  и  $\tau = 0$ ).

Скорость изменения концентрации со временем ( $dC/d\tau$ ) и, следовательно, кривизна кривой зависимости концентрации от положения ( $d^2C/dx^2$ ) будут постепенно уменьшаться (рис. 1.1).  $dC/d\tau$  также будет увеличиваться вместе с увеличением  $D$ , т.е. система быстрее достигнет стационарного состояния, если коэффициент диффузии будет выше (поток также будет больше).

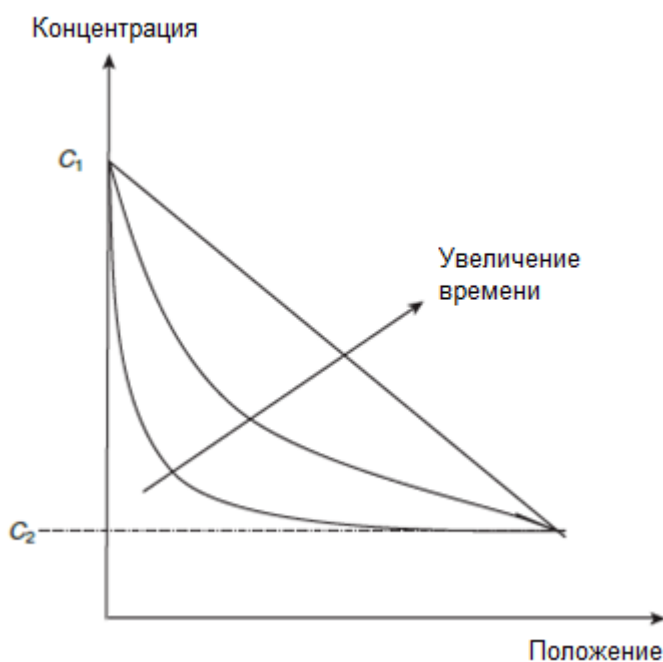


Рис. 1.1. Типичная форма профилей концентрации

Таким образом, получается решение:

$$\frac{C(x, t)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (1.22)$$

Вещества, которые диффундируют в бетон, могут в определенной степени связываться с компонентами цементной матрицы, например, хлориды

связываются с алюминатными фазами или адсорбируются на стенках пор и капилляров; двуокись углерода реагирует с щелочными компонентами, в частности  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [213]. Постепенное потребление этих соединений изменяет условия диффузии, которые уже не могут быть просто описаны вторым законом Фика, но требуют корректировки.

В частности, для проникновения хлоридов часто учитывается общая концентрация диффузионных веществ, а влияние химических реакций в бетоне не учитываются. Фактически, связывающая способность цементного камня зависит от различных параметров, таких как локальная концентрация данного вещества и температура. Она также будет зависеть от химического состава бетона и, следовательно, от его изменений (например, связывающая способность хлоридов значительно снижается в газобетоне) [214]. Было показано [215, 216], что даже при наличии связывания хлориды переходят в бетон так, как если бы скорость их проникновения определялась диффузией.

Другим применением второго закона диффузии Фика является анализ профилей проникновения хлоридов в образцах бетонного покрытия, взятых из структур, которые фактически подвергались проникновению хлоридов с внешней поверхности. Профиль содержания хлоридов определяется экспериментально в зависимости от глубины [217, 218]. Значения  $C_s$  и  $D$  затем определяются математически, путем подбора уравнения (1.22) к экспериментальным данным [219]. Пример приведен на рис. 1.2.

Коэффициент диффузии  $D$  (который обычно может варьироваться от  $10^{-11}$  до  $10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с в зависимости от характеристик бетона) может быть использован в качестве основного параметра, описывающего скорость проникновения хлорида. Вместе с установленным поверхностным содержанием и использованием уравнения (1.22) проникновение хлорид-ионов можно экстраполировать к более длинным временным интервалам.

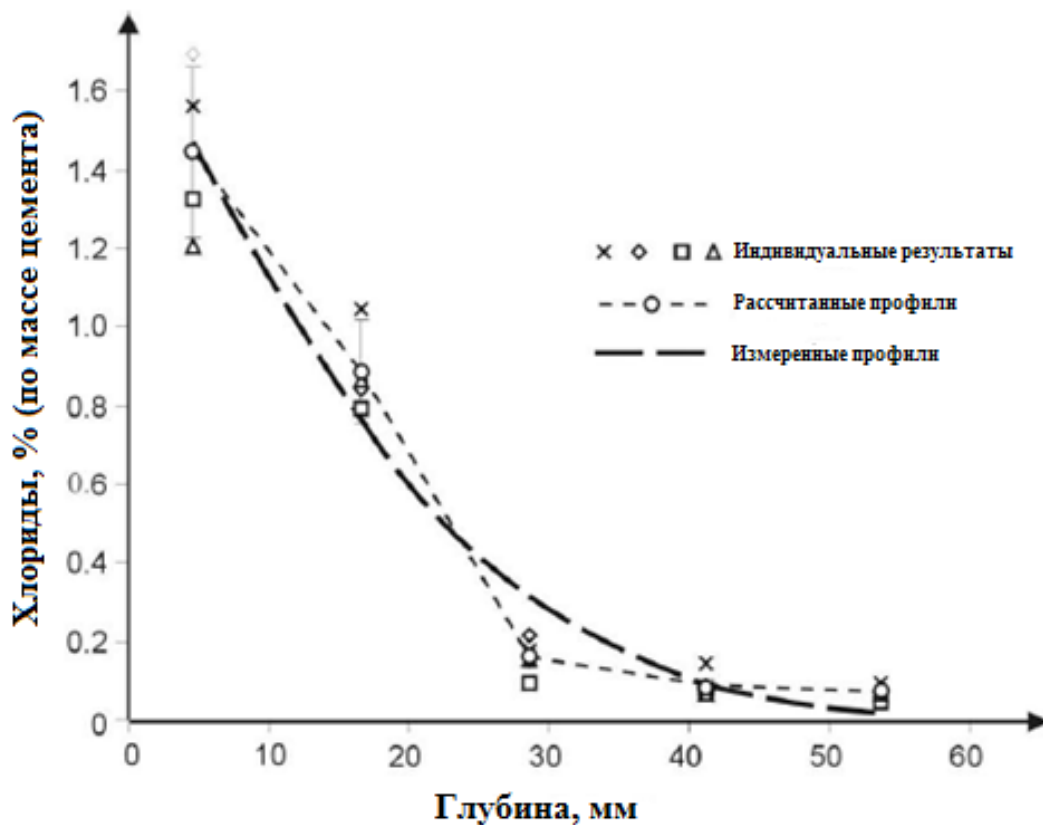


Рис. 1.2. Профили хлорид-ионов стенки причала из доменного шлакового цемента на Голландском побережье Северного моря после 8 лет воздействия зоны всплеска; среднее значение измеренных профилей (пунктирная линия), индивидуальные результаты четырех стержней (символы) и наилучший полученный по уравнению (1.21) профиль (пунктирная линия с точками) при

$$C_s = 1,77 \%, D_{app} = 0,89 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

Когда вода контактирует с пористым материалом, таким как бетон, она быстро поглощается из-за пониженного давления в порах. Это явление называется капиллярным всасыванием. Это действие зависит от поверхностного натяжения, вязкости и плотности жидкости, от угла контакта между жидкостью и стенками пор и от радиуса пор. В бетоне угол контакта мал из-за наличия молекулярного притяжения между жидкостью и субстратом (то есть между водой и цементной пастой). В этих условиях капля будет распространяться по плоской поверхности, в то время как мениск капиллярной поры поднимется выше уровня окружающей жидкости и будет вогнут к сухой стороне [220].

Теоретически капиллярное всасывание усиливается по мере уменьшения размеров пор [221]. На рис. 1.3 показано, что вода поднимается выше по стеклянной капиллярной трубке меньшего диаметра, и это показывает, как этот механизм оказывает наибольшее влияние в системах с мелкими порами.

Бетоны с более мелкими поровыми структурами (обычно бетоны более высокого качества) будут испытывать большее давление капиллярного всасывания. К счастью, этот эффект уменьшается при ограничении потока обычно более низкими проницаемостями. С другой стороны, чем меньше поры, тем медленнее будет идти перенос из-за увеличения трения. В обычном диапазоне составов более пористый бетон поглощает больше воды и быстрее, чем плотный бетон [166, 222].

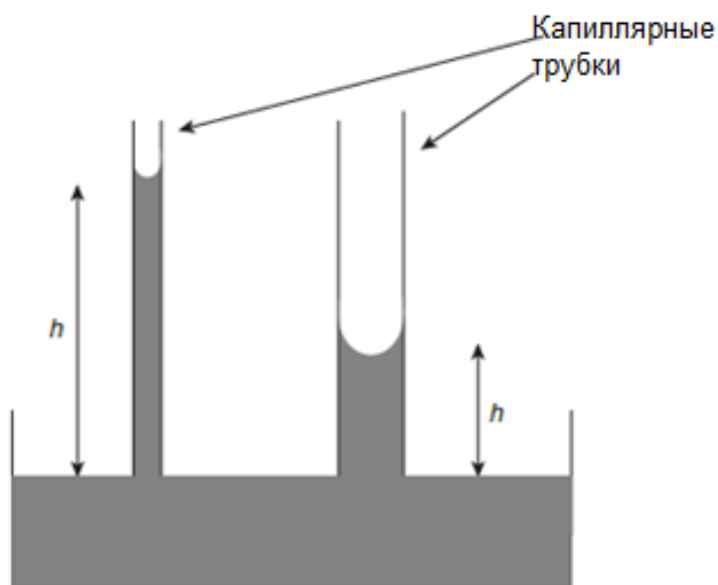


Рис. 1.3. Высота капиллярного всасывания

Капиллярное всасывание создает давление:

$$P = \frac{2s}{r}, \quad (1.23)$$

где:  $s$  – поверхностное натяжение воды ( $= 0,073$  Н/м);  $r$  – радиус пор, м.

Таким образом, поскольку давление жидкости  $P = \rho gh$ , то высота столба воды в полностью смачивающемся капилляре задается формулой:

$$h = \frac{2s}{r\rho g}. \quad (1.24)$$

Типичная пора в бетоне имеет радиус  $10^{-8}$  м. Вводя это значение в уравнение (1.24), получаем высоту 1460 м, указывающую на то, что влага должна подниматься по бетону до этой высоты. Причина, по которой этого не происходит, заключается в неравномерности пор. Вода будет вытягиваться вверх через горловину поры, но затем достигнет точки, где радиус намного больше, а давление капиллярного всасывания, таким образом, намного ниже, и остановится в этой точке.

Когда жидкость проникает в бетон, который предварительно водонасыщается разностью давлений, поток через поры определяется законом Дарси [223]:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{K \cdot \Delta P \cdot A}{L \cdot \mu}. \quad (1.25)$$

где:  $dq/dt$  – поток ( $\text{м}^3/\text{с}$ );  $\mu$  – вязкость жидкости ( $\text{Нс}/\text{м}^2$ );  $K$  – внутренняя проницаемость бетона ( $\text{м}^2$ );  $\Delta P$  – перепад давления (Па);  $A$  – площадь поверхности ( $\text{м}^2$ );  $L$  – толщина образца (м).

Из закона Дарси определяется коэффициент проницаемости  $k$  (также известный как гидравлическая проводимость):

$$V_F = \frac{k \cdot (h_1 - h_2)}{x}, \quad (1.26)$$

где:  $V_F$  – средняя скорость жидкости через твердое тело,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $h_1$  и  $h_2$  – напор жидкости с каждой стороны, м;  $x$  – толщина бетона, м.

Коэффициент проницаемости применим только к воде как проникающей жидкости и используется в гражданском строительстве, поскольку он широко используется в геотехнологии.

Давление жидкости задается формулой:

$$P = \rho gh, \quad (1.27)$$

где:  $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$  (гравитационная постоянная);  $\rho$  – плотность жидкости,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $h$  – напор жидкости (м).

Приравнивание выражений (1.22) и (1.23) дает, таким образом:



$$k = \frac{K\rho g}{\mu}. \quad (1.28)$$

Типичное значение  $k$  для воды в бетоне составляет  $10^{-12}$  м/с, а для  $K$  –  $10^{-19}$  м<sup>2</sup>.

Проницаемость цементной пасты зависит от капиллярной пористости, а коэффициент проницаемости уменьшается по мере уменьшения отношения В/Ц и по мере того, как происходит гидратация. При В/Ц = 0,75 коэффициент проницаемости воды в бетоне очень высок, обычно  $10^{-10}$  м/с при полном отверждении, тогда как при В/Ц = 0,45 он может опускаться ниже  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  м/с [152]. Бетон считается «непроницаемым», если средняя глубина, до которой продвинулся фронт воды, не превышает 30 мм.

Электромиграция (часто называемая миграцией) происходит при наличии электрического поля (разности напряжений). Это может быть вызвано внешним источником, таким как утечка из источника питания постоянного тока, но также часто вызвано электрическим потенциалом питтинговой коррозии на арматурной стали. Если приложить электрическое поле поперек бетона, то отрицательные ионы будут двигаться к положительному электроду.

Электромиграцию можно измерить по электрическому сопротивлению бетона, поскольку это единственный механизм, с помощью которого бетон может проводить электричество.

Ионы могут перемещаться только в заполненных водой и соединенных между собой порах. Следовательно, скорость миграции (и диффузии) в бетоне определяется объемом пор, а также геометрией и распределением пор. По этой причине миграция (и диффузия) ионов даже в водонасыщенных цементных материалах (цементная паста, раствор, бетон) на 2-3 порядка ниже по сравнению с объемными растворами. Это резкое влияние объема пор можно смоделировать с помощью теории перколяции [206, 207].

Общий закон, управляющий движениями ионов, обусловленными химическим и электрическим потенциалом, называется уравнение Нернста-Планка:

$$F = D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{zF_a}{RT} DC \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (1.29)$$

где:  $F$  – поток вследствие электромиграции, кг/м<sup>2</sup>с;  $z$  – валентность иона;  $F_a$  – постоянная Фарадея = 96500 К/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная = 8,31 Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $\varphi$  – напряжение, В.

Если твердый материал имеет электрически заряженную поверхность, то вода в порах будет приобретать небольшой противоположный заряд. Глина, как в почве, так и в кирпичах, имеет отрицательно заряженную поверхность, поэтому поровая вода будет иметь положительный заряд. Таким образом, вода будет двигаться к отрицательно заряженной пластине и от положительно заряженной пластины. Эта система используется в одной из коммерчески доступных систем для удаления влаги из существующих зданий (более распространенной является впрыск смолы для блокирования пор).

Каждый из процессов переноса, который приводит к коррозии бетона и затем управляет его кинетикой, может быть охарактеризован параметром ( $S$  – капиллярное поглощение,  $K$  – проницаемость,  $D$  – диффузия,  $\rho$  – электрическое сопротивление), который зависит от свойств бетона и может быть определен экспериментально [224]. В таблице 1.1 приведены параметры, относящиеся к различным условиям. По крайней мере теоретически эти параметры могут быть использованы при проектировании бетонных конструкций для расчета развития во времени коррозии (начала или распространения) или любого другого вида деградации в зависимости от свойств бетона и условий окружающей среды.

Таблица 1.1

Свойства бетона, относящиеся к различным требованиям долговечности;

S – капиллярное поглощение, K – проницаемость, D – диффузия,

$\rho$  – электрическое сопротивление [224]

Требования к функциям	S	K		D		$\rho$	Первичные влияющие факторы
		H <sub>2</sub> O	Газ	Ион	Газ		
Защита арматуры: - попадание хлоридов - карбонизация				+		+	Тип цемента Содержание влаги
Снижение скорости коррозии	+			+	+	+	Содержание влаги
Сопротивление бетона к разрушению (действие сульфатов, щелочная реакция кремнезема и др.) - низкое давление - высокое давление	+			+			Для щелочной реакции кремнезема и сульфатов преобладает химические эффекты
Содержание жидкостей: - низкое давление - высокое давление	+						Время, содержание влаги

Кинетика различных процессов переноса, которые могут происходить в бетоне, и, следовательно, параметры, которые их определяют, коррелируют между собой, поскольку они зависят от пористой структуры бетона. Однако эти взаимосвязи не носят общего характера, но различаются в зависимости от состава или других свойств бетона. Например, для бетона, изготовленного с

определенным типом цемента, можно установить взаимосвязь между проницаемостью воды и коэффициентом диффузии хлоридов, то есть между  $K$  и  $D$ . Тем не менее, при изменении типа используемого цемента, например, при переходе от портландцемента к смешанному цементу, отношения становятся недействительными ( $D$  может изменяться даже на два порядка без соответствующих изменений в  $K$  [224]).

Аналогично, существуют соотношения между коэффициентом водопроницаемости  $K$  и коэффициентом капиллярного поглощения  $S$ , но они теряют свою актуальность, если поверхность бетона подвергается гидрофобной обработке, что значительно снижает капиллярное поглощение, но не проницаемость. Для бетона, изготовленного из портландцемента, имеются взаимосвязи между коэффициентом водопроницаемости ( $K$ ) и проводимостью ( $\sigma = 1/\rho$ ), измеренным для заданного значения относительной влажности. С другой стороны, проводимость сильно различается в бетоне, изготовленном из смешанных цементов или в карбонизированном бетоне, хотя существенных изменений в водопроницаемости нет.

Поэтому необходимо, в общем случае, определить конкретное свойство рассматриваемого бетона. Аналогичные умозаключения могут быть сделаны для корреляции между процессами массопереноса в бетоне и его удельной прочностью на сжатие. В частности, эти корреляции, действительные в некоторых случаях, не могут быть обобщены. На самом деле, в отличие от прочности при сжатии, транспортные свойства бетона не являются простой функцией объема капиллярных пор, но также зависят от размеров, распределения, формы, извитости и непрерывности этих пор и, таким образом, могут изменяться, даже если объем пор остается постоянным.

На самом деле перенос агрессивных частиц через бетон может происходить путем сочетания механизмов (рис. 1.4), и, следовательно, ряд свойств бетона будет иметь важное значение.

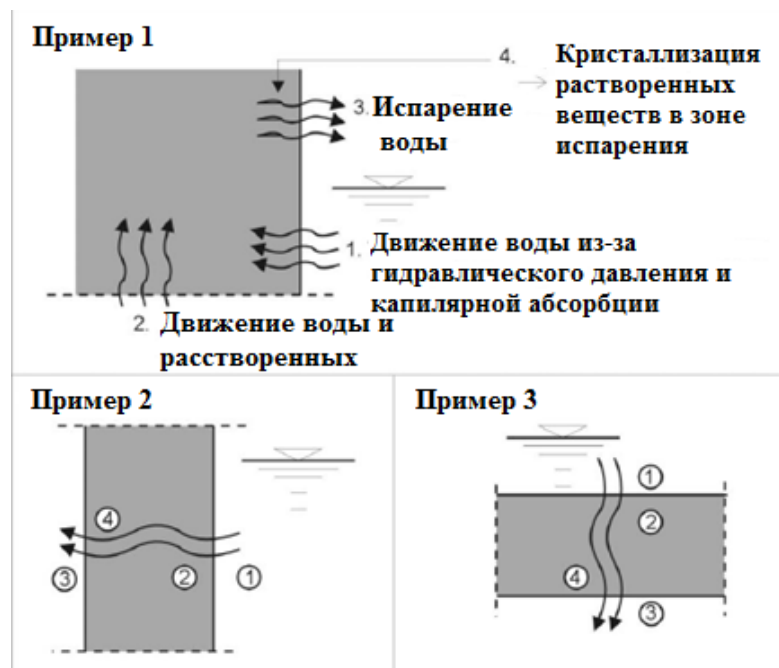


Рис. 1.4. Примеры некоторых механизмов переноса в бетоне

Например, может быть рассмотрен пример бетонной строительной конструкции, подвергнутой циклам смачивания-сушки, который достигается распылением или периодическим смачиванием осадками [225]. Вода будет проникать в бетон капиллярной абсорбцией или проницаемостью, когда внешняя поверхность смачивается. Это проникновение воды будет составлять 10-20 мм за несколько часов, если бетон имеет среднее качество и значительно меньше, если бетон имеет хорошее качество и хорошо отвержден. Последующее испарение, которое всегда происходит гораздо медленнее, чем поглощение, облегчает поступление кислорода и способствует отложению солей, которые были поглощены с водой. В зависимости от типа соли могут возникать осадки, вызывающие выцветание (например, сульфат натрия); или одновременное обогащение в поровом растворе и накопление в твердом веществе (хлорид). Следовательно, последовательность влажных и сухих условий или, в более общем случае, изменений влажности будет способствовать (даже в последующие периоды) как проникновению водорастворимых веществ (например, хлоридов), так и перемещению газов

(например, кислорода). Таким образом, в конечном счете он будет способствовать самому процессу коррозии [226].

Установлено, что реакция бетона на изменения внешней влажности является сложной функцией, зависящей от продолжительности влажных и сухих циклов, состава бетона и гидратации цемента. Понимание процессов, связанных с коррозией, таких как накопление хлоридов, карбонизация и проникновение кислорода к арматуре при различных условиях смачивания и сушки, которые характерны для большинства реальных структур, будет еще более сложным [227].

При проникновении хлорид-ионов в бетон из окружающей среды в нем создается профиль, характеризующийся высоким содержанием хлоридов вблизи внешней поверхности бетона и уменьшающимся содержанием на большей глубине. Опыт, накопленный как при исследовании морских сооружений, так и дорожных сооружений, подвергающихся воздействию антиобледенительных солей, показал, что в целом эти профили можно аппроксимировать с помощью отношения (1.22), полученного из второго закона Фика [228]. Это соотношение теоретически описывает кинетику нестационарного диффузионного процесса при некоторых допущениях [229].

В действительности эти предположения редко встречаются в реальных структурах. Только в бетоне, полностью и постоянно насыщенном водой, хлоридные ионы проникают путем чистой диффузии. В большинстве случаев другие механизмы переноса способствуют проникновению хлоридов. Например, когда сухой бетон вступает в контакт с соленой водой, первоначально происходит капиллярное всасывание раствора хлоридов. Во многих случаях смачивание и сушка происходят, по крайней мере во внешних зонах бетона, так, что испарение воды приводит к обогащению хлорид-ионов. Кроме того, связывание за счет адсорбции или химической реакции с компонентами цементной пасты изменяет концентрацию хлорид-ионов в поровом растворе.

Тем не менее, опыт показывает, что даже в этих случаях профили хлоридов могут быть математически смоделированы с хорошим

приближением с использованием уравнения, формально идентичного уравнению (1.22). В этом уравнении обычно учитывается общее содержание хлоридов, следовательно, включая связанные хлориды:

$$C_x = C_s \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{app} \cdot t}} \right), \quad (1.30)$$

где:  $C_x$  – общее содержание хлоридов (% от массы цемента или бетона) за время  $t$  (с) и на глубине  $x$  от поверхности бетона (м);  $D_{app}$  – кажущийся коэффициент диффузии для хлоридов ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $C_s$  – поверхностное содержание хлоридов (% от массы цемента или бетона).

Кажущийся коэффициент диффузии и поверхностное содержание хлоридов рассчитываются путем подгонки экспериментальных данных к уравнению (1.30) и часто используются для описания профилей хлоридов, измеренных на реальных структурах [219, 230-235].

Кажущийся коэффициент диффузии, полученный при исследовании реальных конструкций или лабораторных испытаний, часто также используется в качестве параметра, описывающего сопротивление бетона проникновению хлоридов, например, при сравнении характеристик различных материалов. Чем ниже  $D_{app}$ , тем выше сопротивление проникновению хлоридов. Следует, однако, отметить, что, хотя коэффициент диффузии, полученный из чистых (стационарных) диффузионных испытаний, можно рассматривать как свойство бетона, кажущийся коэффициент диффузии, полученный из реальных структур, также зависит от других факторов (таких как условий воздействия или времени воздействия). Поэтому результаты, полученные при определенных условиях, особенно в ходе краткосрочных лабораторных испытаний, могут быть неприменимы к другим условиям воздействия.

Кроме того, уравнение (1.30) также используется для прогнозирования долговременной работы структур, подверженных воздействию хлоридных сред, например, во время этапа проектирования или оценки остаточного срока службы существующих конструкций. В принципе, если  $D_{app}$  и  $C_s$  известны и

могут считаться постоянными во времени, можно оценить изменение со временем хлоридного профиля в бетоне, а затем оценить время  $t$ , при котором будет достигнут определенный порог хлорида и начнется коррозия.

Хотя такой подход к оценке времени начала коррозии прост, следует отметить, что его надежность в значительной степени зависит от надежности используемых параметров, т.е. не только  $D_{app}$  и  $C_s$ , но и порога содержания хлорид-ионов.  $D_{app}$  и  $C_s$ , в целом, не могут считаться константами в случае реальных структур, где имеют место связывание, а также процессы, отличные от диффузии. В частности, кажущийся коэффициент диффузии изменяется во времени и зависит от условий воздействия, в том числе за счет гидратации медленно реагирующих цементных компонентов, в частности доменного шлака или летучей золы.

Анализ профилей хлорид-ионов, полученных при исследовании реальных бетонных конструкций показывает, что содержание хлоридов на поверхности различно в разных структурах, но может также изменяться во времени [228]. Применительно к конструкциям, подверженным воздействию морской среды, было отмечено, что значение  $C_s$ , достигнутое за несколько месяцев, имеет тенденцию оставаться постоянным [236], хотя по этому вопросу нет общего согласия [200]. В морской среде некоторые процессы переноса могут взаимодействовать, например, капиллярное поглощение и диффузия, в зависимости от относительного положения относительно среднего уровня воды, высоты волн, приливно-отливных циклов и т.д. Кроме того, циклическое смачивание и сушка (с различной длиной цикла для приливных и брызговых зон) может вызвать накопление хлоридов; воздействие преобладающего ветра и осадков может вымыть ранее поглощенные хлориды, а карбонизация высвободит связанные хлориды. Большинство из этих факторов также зависят от состава бетона (типа цемента, хлористого вяжущего, абсорбции, проницаемости для водяного пара). Эффект заключается в том, что проникновение хлорида является сложной функцией положения, окружающей среды и бетона. Влияние высоты и, в частности,



положения относительно среднего уровня морской воды показано в [237]. Показано, что самое высокое поверхностное содержание обнаружено в относительно высоком положении, где накопительный эффект высыхания будет сильным [238]. На несколько более низких положениях, бетон более влажный и переход к внутренним частям будет быстрее и, следовательно, проникание будет самым глубоким. В погруженной части отсутствует накопление, вызванное смачиванием и сушкой; здесь равновесие между связанным и свободным хлоридом регулирует общее содержание хлоридов вместе с относительно быстрым переносом во внутренние части.

Однако значение  $C_s$  будет зависеть от состава бетона, положения структуры, ориентации его поверхности и микро-окружающей среды, концентрации хлоридов в окружающей среде и общих условий воздействия в отношении преобладающих ветра и дождя. Самые высокие значения  $C_s$  были обнаружены в прибрежной зоне, где испарение воды приводит к увеличению содержания хлоридов на бетонной поверхности. Также наблюдается зависимость  $C_s$  от содержания цемента. Максимальные значения  $C_s$ , измеренные на бетонных блоках в прибрежной морской зоне, варьировали от 3,5 до 5,2 % (по массе цемента) в зависимости от типа вяжущего, с более высокими значениями для цемента, содержащего золу-унос или шлак. Было обнаружено, что отверждение также влияет на  $C_s$ . Достаточно стабильные значения  $C_s$  были достигнуты через один-два года [238].

При других условиях окружающей среды  $C_s$  может иметь различные значения. Bamforth [239] сообщил об испытании бетонных блоков, изготовленных с аналогичными составами и связующими веществами, как описано выше, расположенных вдоль автомагистрали в Великобритании и подвергнутых применению антиобледенительной соли. Результаты показывают, что  $C_s$  увеличивается в течение нескольких лет, принимая значения от 0,3 % до 0,6 % хлорида по массе бетона (что соответствует 3-4 % по массе цемента) после 9 лет эксплуатации. Эти значения аналогичны

значениям, обнаруженным после воздействия морских волн, и они аналогично зависят от типа связующего [219].

Значения  $D_{app}$  обычно варьируют от  $10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с до  $10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с в зависимости от свойств бетона и условий воздействия.  $D_{app}$ , в частности, зависит от структуры пор бетона и от всех факторов, которые определяют его, таких как: В/Ц отношение, уплотнение, отверждение и присутствие микротрещин. Тип цемента имеет также значительный эффект: при переходе от бетона, изготовленного из портландцемента, к бетону с повышением добавлением пуццолана или доменный шлак,  $D_{app}$  может резко снизиться.

Из уравнения (1.30) ясно, что глубина проникновения  $x$  для некоторого содержания  $C_x$  зависит от продукта  $D_{app} \cdot t$ . Следовательно, при прочих постоянных факторах уменьшение кажущегося коэффициента диффузии в 10 раз увеличивает время начала коррозии в 10 раз.

При использовании кажущегося коэффициента диффузии для целей прогнозирования следует учитывать, что он имеет тенденцию к уменьшению во времени [219, 228], особенно для смешанного цемента.

В конструкциях, подверженных воздействию атмосферы, скорость коррозии может варьироваться от нескольких десятков мм/год до локализованных значений 1 мм/год, поскольку относительная влажность воздуха повышается с 70 до 95 %, а содержание хлоридов увеличивается с 1 % по массе цемента до более высоких значений. Эти высокие скорости коррозии наблюдались, в частности, на структурах с высоким содержанием хлорида, таких как мостовые палубы, подпорные стенки и колонны в швейцарских Альпах [240, 241].

Переходя от умеренного климата к тропическому, скорость коррозии еще больше возрастает. Поэтому, как только воздействие начинается в структурах, загрязненных хлоридами, оно может привести за относительно короткое время к недопустимому сокращению поперечного сечения арматуры даже в условиях нормального атмосферного воздействия [242, 243].

Нижние пределы относительной влажности, при которых скорость коррозии становится незначительной, зависят от характеристик бетона, количества хлоридов в бетоне и типа соли, из которой они происходят. В любом случае этот предел находится в гораздо меньшей относительной влажности, чем тот, который делает коррозию, вызванную карбонизацией, незначительной. В присутствии высокого содержания хлоридов, прежде всего, с гигроскопическими солями, смешанными с кальцием или хлоридом магния, даже при относительной влажности 40-50 % скорость коррозии может составлять до 2 мм/год [244].

### 1.3.2. ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ БЕТОНА

Хлориды, растворенные в воде, могут проникать через прочный бетон или проникать к поверхности стальной арматуры через трещины в бетонном покрытии. Хлоридсодержащие примеси также могут вызывать коррозию.

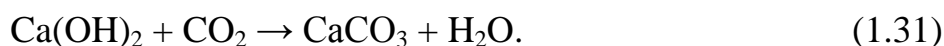
Воздействие хлорид-ионов на железобетон является основной причиной преждевременной коррозии стальной арматуры [11, 15, 16, 24, 28, 62]. Риск коррозии возрастает по мере увеличения содержания хлоридов в бетоне. Когда содержание хлорид-ионов на поверхности стали превышает определенный предел, называемый пороговым значением, коррозия будет происходить, если вода и кислород также доступны.

Однако только водорастворимые хлориды способствуют коррозии; некоторые кислоторастворимые хлориды могут быть связаны наполнителями бетона и, следовательно, недоступны для содействия коррозии. Коэффициент превращения кислоторастворимых хлоридов в водорастворимые может варьироваться от 0,35 до 0,90, в зависимости от состава и условий эксплуатации бетона. Водорастворимый предел хлоридов составляет 0,15 % по весу цемента [4, 13, 141, 200].

Хотя хлориды непосредственно ответственны за инициирование коррозии, они, по-видимому, играют лишь косвенную роль в скорости

коррозии после инициирования. Основными факторами, регулирующими скорость, являются наличие кислорода, удельное электрическое сопротивление и относительная влажность бетона, а также рН и температура [14, 16, 35, 132, 214].

Карбонизация начинается, когда углекислый газ из воздуха проникает в бетон и вступает в реакцию с гидроксидами, например, с гидроксидом кальция, с образованием карбонатов. В ходе реакции с гидроксидом кальция образуется карбонат кальция:



Эта реакция снижает рН порового раствора до 8,5, при котором пассивная пленка на стали не является стабильной.

Карбонизация, как правило, является медленным процессом. В высококачественном бетоне карбонизация будет происходить со скоростью до 1,0 мм в год [53, 133, 145]. Скорость карбонизации значительно увеличивается в бетонах с высоким водоцементным соотношением, низким содержанием цемента, коротким периодом отверждения, низкой прочностью, высокой проницаемостью или пористостью.

Карбонизация сильно зависит от относительной влажности бетона. Самые высокие показатели карбонизации наблюдаются, когда относительная влажность воздуха поддерживается в пределах от 50 % до 75 %. При относительной влажности воздуха ниже 25 % степень карбонизации считается незначительной. Относительная влажность воздуха выше 75 %, влага в порах ограничивает проникновение  $\text{CO}_2$  [133].

В общем, портландцементный бетон не обладает хорошей стойкостью к кислотам. На самом деле никакой гидравлический цементный бетон, независимо от его состава, не выдержит длительного воздействия растворов с  $\text{pH} = 3$  или ниже. Однако бетон может выдерживать действие некоторых слабых кислот, особенно если воздействие носит случайный характер [5, 188].

Кислоты вступают в реакцию с гидроксидом кальция гидратированного портландцемента. В большинстве случаев в результате химической реакции

образуются водорастворимые соединения кальция, которые затем выщелачиваются водными растворами [9, 11, 16].

Продукты сгорания многих видов топлива содержат сернистые газы, которые соединяются с влагой и образуют серную кислоту. Кроме того, некоторые бактерии превращают сточные воды в серную кислоту. Серная кислота особенно агрессивна к бетону, потому что сульфат кальция, образующийся в результате кислотной реакции, также разрушает бетон посредством сульфатной атаки [23, 45].

Любая вода, содержащая бикарбонат-ион, также содержит свободный углекислый газ, часть которого может растворить карбонат кальция, пока не произойдет насыщение. Этот реагент называется «агрессивным углекислым газом». Вода с агрессивным углекислым газом действует кислой реакцией и может действовать на бетон, независимо от того, карбонизирован он или нет [9, 53, 121, 145].

Даже слабокислые растворы с недостатком извести могут воздействовать на бетон, растворяя кальций в цементном камне и оставляя продукты коррозии, состоящие в основном из силикагеля [9, 16, 188].

Действие хлоридов и нитратов аммония, магния, алюминия и железа приводит к разрушению бетона, причем наибольший ущерб наносят аммониевые соединения. Большинство солей аммония разрушительны, потому что в щелочной среде бетона они выделяют газообразный аммиак и ионы водорода. Они заменяются растворением гидроксида кальция из бетона. В результате проявляется выщелачивающее действие, очень похожее на воздействие кислот. Сильные щелочи (с концентрацией более 20 %) также могут вызвать разрушение бетона [64].

Природные сульфаты натрия, калия, кальция или магния иногда встречаются в почве или растворяются в грунтовых водах. Сульфаты могут действовать на бетон, вступая в реакцию с гидратированными соединениями в затвердевшем цементе. Эти реакции могут вызвать достаточное давление, чтобы разрушить цементный камень, что приводит к

потере сцепления и прочности. Сульфат кальция действует на гидрат алюмината кальция и образует этtringит. Сульфат натрия вступает в реакцию с гидроксидом кальция и гидратом алюмината кальция, образуя этtringит и гипс. Сульфат магния действует аналогично сульфату натрия и образует этtringит, гипс и бруцит (гидроксид магния). Бруцит образуется преимущественно на бетонной поверхности, потребляет гидроксид кальция, понижает pH раствора пор, а затем разлагает гидраты силиката кальция [9, 16, 68, 143, 211].

Пористый бетон подвержен атмосферным воздействиям, вызванным кристаллизацией солей. Примеры солей, которые, как известно, вызывают выветривание бетонов, включают карбонат натрия и сульфат натрия [143, 236]. В условиях сушки растворы солей могут подниматься на поверхность под действием капилляров, и в результате поверхностного испарения фаза раствора становится перенасыщенной и происходит кристаллизация соли, иногда создавая давление, достаточно большое, чтобы вызвать растрескивание и образование высолов.

Таумасит может образовываться во время сульфатной атаки во влажных условиях при температурах обычно от 0 до 10 °C в результате реакции между гидратом силиката кальция, сульфатом, карбонатом кальция и водой. В бетоне, подвергающемся чрезмерному образованию таумасита, трещины могут быть заполнены таумаситом. На границе раздела бетон/грунт поверхностный бетонный слой может быть «мягким» с полной заменой цементной пасты таумаситом [9, 16, 45, 137, 143].

В большинстве бетонов заполнители более или менее химически инертны. Однако некоторые заполнители вступают в реакцию с гидроксидами в бетоне, вызывая расширение и растрескивание в течение многих лет. Эта реакционная способность заполнителей имеет две формы: щелочно-кремнеземную реакцию и щелочно-карбонатную реакцию. Щелочно-кремнеземная реакция вызывает больше беспокойства, поскольку

заполнители, содержащие реакционноспособные кремнеземные материалы, встречаются чаще.

Заполнители, содержащие определенные формы кремнезема, вступают в реакцию с гидроксидами в бетоне, образуя гель, который набухает, когда он вытягивает воду из окружающей цементной пасты или окружающей среды. При поглощении воды эти гели могут набухать и вызывать достаточно сильное давление, чтобы повредить бетон [8, 63, 160, 161]:

1. Щелочи + реакционноспособный кремнезем → Гелевый продукт реакции

2. Гелевый продукт реакции + Влага → Расширение

Типичными показателями щелочно-кремнеземной реактивности являются растрескивание и в запущенных случаях закрытые стыки и сколы бетонных поверхностей [13, 160]. Трещины обычно появляются в местах с частым поступлением влаги.

Реакции, наблюдаемые с некоторыми доломитовыми породами, связаны с щелочно-карбонатной реакцией. Дедоломитизация, или разрушение доломита, обычно связана с экспансивной щелочно-карбонатной реакционной способностью. Эта реакция и последующая кристаллизация брусита может вызвать значительное расширение [16, 212]. Повреждение, вызванное щелочно-карбонатной реакцией, аналогично повреждению, вызванному щелочно-кремнеземной реакцией; однако щелочно-карбонатная реакция встречается относительно редко, поскольку заполнители, восприимчивые к этой реакции, встречаются реже и обычно непригодны для использования в бетоне по другим причинам, таким как потенциал прочности.

#### 1.4. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

За прошедшие годы были установлены основные механизмы коррозионных процессов, протекающих в бетоне под воздействием сред различной степени агрессивности, установлено влияние агрессивных сред на эксплуатационные характеристики бетонов. Исследования объяснили

основы массообменных процессов коррозии бетонов и условия, которые вызывают и предполагают закономерности их развития. Учеными разработаны методы диагностирования и способы контроля процессов коррозии, в том числе методы математического моделирования процессов коррозионной деструкции и прогнозирования срока службы изделий и конструкций из бетона.

С учетом изложенного, **основными задачами** диссертационной работы являются:

1. Разработать математическую модель кольматации пор бетона, основанную на уравнениях массопереноса, которая позволит оценивать глубину коррозионных повреждений бетонов в средах различной степени агрессивности.

2. Получить уравнения для определения скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя кольматанта при коррозии бетона.

3. Установить зависимость скорости закупоривания пор и капилляров и толщины слоя осадка от изменения характеристик массопереноса с учетом порозности слоя кольматанта.

4. Исследовать влияние кольматации пор и капилляров на долговечность цементных бетонов при жидкостной коррозии.

5. Разработать рекомендации по управлению процессами деструкции цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор.

В соответствии с поставленными целями диссертационной работы **во второй главе** представлены методики получения экспериментальных данных, подготовки образцов к исследованию и последующей обработки результатов.

В **третьей главе** проведена разработка математической модели коррозии цементных бетонов с учетом кольматации пор и капилляров; приведены математические модели кинетики и динамики массопереноса, сопровождаемого снижением проницаемости, при химической коррозии цементного камня; получены уравнения для определения скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя кольматанта при коррозии



бетона; показана зависимость скорости закупоривания пор и капилляров и толщины слоя осадка от изменения характеристик массопереноса с учетом порозности слоя кольматанта; получены графические зависимости скорости продвижения зоны кольматации и толщины слоя продуктов коррозии при установленной порозности слоя для случаев линейного и экспоненциального изменения коэффициента массопроводности во времени.

В **четвертой главе** диссертации представлены результаты экспериментальных исследований кольматации пор и продвижения зоны кольматации по толщине капиллярно-пористого тела.

Проведена апробация разработанной математической модели кольматации пор цементных бетонов натурным экспериментом, в результате которого получена информация об элементном составе поверхности образцов после воздействия жидкой среды, позволяющая судить о степени агрессивного воздействия. С помощью сканирующего электронного микроскопа определена глубина проникновения в образец агрессивной среды и установлено изменение концентраций реагирующих ионов по толщине исследуемого образца. По полученным данным произведен расчет значений коэффициентов массопроводности и массоотдачи в исследуемой системе. При помощи разработанной математической модели кольматации пор цементных бетонов при жидкостной коррозии определены значения скорости кольматации и толщины слоя кольматанта в исследуемом образце.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния кольматации пор на массообменные процессы при жидкостной коррозии цементных бетонов. Проведено сравнение экспериментально полученных характеристик массопереноса с рассчитанными по разработанной математической модели. Разработаны рекомендации по управлению коррозионной деструкцией цементных бетонов при жидкостной коррозии.

В **заключении** изложены основные результаты диссертационной работы, представляющие научную и практическую ценность, а также перспективы для дальнейших исследований по тематике диссертационного исследования.

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

### 2.1. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**Вода.** В качестве растворителя при проведении лабораторных испытаний для приготовления применяемых растворов, используется дистиллированная вода, соответствующая требованиям ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» (Приложение 5). Сведения о составе и количестве содержащихся в используемой дистиллированной воде примесей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Содержание примесей в дистиллированной воде, мг/л

Сухой остаток после выпаривания	Сухой остаток после прокаливания	Аммиак и соли аммония	Нитраты	Хлориды	Сульфаты	Zn	Al	Fe	Ca	Cu	Pb	Вещества, окисляемые $KMnO_4$
5	1	0,02	0,20	0,02	0,50	0,20	0,05	0,05	0,80	0,02	0,05	0,08

Значение водородного показателя воды рН равняется 5,4-6,6. Удельная электропроводность воды при 20 °С составляет не более  $5 \cdot 10^{-4}$  См/м.

**Электролиты.** Для приготовления растворов  $MgCl_2$  и  $Ca(OH)_2$  использовали реактивы марки «х.ч.» и дистиллированную воду.

Концентрацию раствора  $MgCl_2$  приняли равной 2 % в соответствии с ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 5) по таблице 3 приложения 2, как допускаемую для агрессивных сред концентрацию.

Концентрацию раствора  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  приняли равной 1,29 г/л, что соответствует содержанию гидроксида кальция в насыщенном растворе поровой жидкости бетона.

**Мембраны.** Для изготовления исследуемых образцов использованы фторопластовые мембраны МФФК-5. Микрофльтрационная фторопластовая композиционная гидрофобная мембрана типа МФФК представляет собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида) на подложке из нетканых материалов с общей пористостью 80-85 %. Характеристики мембраны представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Характеристики фторопластовой мембраны МФФК-5

Точка пузырька по этанолу	Не менее 0,5 атм
Производительность по этанолу при 0,5 атм	Не менее 50 тыс.л/(м <sup>2</sup> час)
Подложка	Лавсан
Средний размер пор	0,8 мкм

**Портландцемент.** Для изготовления бетонных образцов в качестве вяжущего использован портландцемент с нормированным составом без минеральных добавок марки ПЦ 500-Д0 (ОАО «Осколцемент», Белгородская обл., г. Старый Оскол). Выбор данной марки портландцемента обусловлен тем, что она является одной из наиболее распространенных и востребованных на внутреннем рынке России. Установленные паспортом качества (Приложение б) химический и минералогический составы портландцемента указаны в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.3

Химический состав портландцемента марки ПЦ 500-Д0, %

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{R}_2\text{O}$	ППП	$\text{CaO}_{\text{св}}$
21,55	5,55	4,7	62,93	0,76	2,37	0,54	1,15	0,45

Таблица 2.4

Содержание основных минералов в портландцементе марки ПЦ 500-Д0, %

C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> AF	ТЭА
68,1	11,0	8,7	11,9	0,3

Строительно-технические свойства портландцемента марки ПЦ 500-Д0 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» (Приложение 5), и приведены в таблицах 2.5 и 2.6.

Таблица 2.5

Физические свойства портландцемента ПЦ 500-Д0

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

Таблица 2.6

Пределы прочности портландцемента 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

Портландцемент марки ПЦ 500-Д0 имеет следующие свойства (Приложение 6): нормальная плотность цементного теста – 26 %; начало схватывания – 2,4 ч; конец схватывания – 3,3 ч; активность при пропаривании – 37,4 МПа.

Применяемый для изготовления образцов портландцемент марки ПЦ 500-Д0 соответствует требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и

шлакопортландцемент. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» (Приложение 5).

**Наполнитель и добавки.** Для приготовления бетона в качестве наполнителя применялся щебень гравийный фракцией 5-20 мм, полученный на Хромцовском карьере (Ивановская обл., Фурмановский район, п. Хромцово (Приложение 7)).

В качестве гидрофобизирующей добавки использован стеарат кальция марки «х.ч.». Добавка вводилась в цементное тесто на стадии изготовления образцов для обеспечения объемной гидрофобизации.

## 2.2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН

Для изучения массообменных процессов, протекающих в пористой структуре цементного бетона при жидкостной коррозии с учетом процесса кольматации, был изготовлен образец толщиной 3 мм и диаметром 2,5 см, состоящий из 30 слоев фторопластовых мембран. Мембраны предварительно были выдержаны в растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с концентрацией 1,29 г/л в течение 7 суток. Образец был помещен в ячейку для исследования проницаемости мембран, схематичное изображение которой представлено на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Ячейка для исследования проницаемости мембран

Сверху над образцом находился столб 2 %-ого раствора  $MgCl_2$ . Образец выдерживался в ячейке в течение 1 года, после чего мембраны были разобраны и высушены.

### 2.3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ

Исследование поверхности мембран проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 SBH, управляемого через персональный компьютер, с энергодисперсионной приставкой для элементного анализа и распылительной установкой для нанесения углеродного покрытия (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Универсальный сканирующий микроскоп VEGA3 SBH

Предназначен для изучения микроструктуры поверхности и локального элементного анализа твердых объектов. Полностью управляемый с компьютера сканирующий электронный микроскоп с классическим вольфрамовым термокатодом и предметной камерой SB (максимальная высота образца 36 мм), предназначенный как для исследований в высоком вакууме, так и для низковакуумных операций (комплектация UniVac).

Отличительными особенностями данного микроскопа являются: прекрасные оптические свойства, возможность захвата изображения и вывод немерцающего цифрового изображения высокого разрешения, современный дружелюбный интерфейс программного обеспечения для управления микроскопом, работающего в среде Windows™, а также большой выбор форматов для сохранения изображений, система архивирования данных, обработки и удобного просмотра изображений, проведение геометрических измерений на полученной картинке, автоматическая система настройки параметров микроскопа и множество других автоматизированных процедур.

Характеристики электронного микроскопа VEGA3 SBH представлены в таблице 2.7 в соответствии с данными производителя [245].

Таблица 2.7

Характеристики электронного микроскопа VEGA3 SBH

*Электронная оптика*

<b>Источник электронов:</b>	Вольфрамовый нагреваемый термо-катод	
<b>Разрешение:</b>	в режиме высокого вакуума (SE):	3,0 нм при 30 кВ 8,0 нм при 3 кВ
	в режимах переменного и низкого вакуума (BSE, LVSTD):	3,5 нм при 30 кВ
<b>Увеличение:</b>	от 3× до 1 000 000× (увеличение указано для изображения шириной 5 дюймов, непрерывное изменение увеличения во всем диапазоне)	
<b>Максимальное поле обзора:</b>	7,7 мм при $WD_{\text{аналитич.}} = 10$ мм 24 мм при $WD = 30$ мм	
<b>Ускоряющее напряжение:</b>	от 200 В до 30 кВ	

<b>Ток пучка электронов:</b>	от 1 пА ( $10^{-12}$ А) до 2 мкА ( $2 \cdot 10^{-6}$ А)
<b>Рабочие режимы электронной оптики:</b>	<p>Разрешение: Высокое разрешение</p> <p>Глубина: Большая глубина резкости</p> <p>Поле: Большое поле зрения без искажений</p> <p>Широкое поле: Максимальная площадь обзора образцов в камере при минимальных увеличениях без искажений (увеличение известно)</p> <p>Каналирование: Картины каналирования электронов (ЕСР) для оценки характеристик кристаллической ориентации образца</p> <p><i>В режиме низкого вакуума доступны только режимы «Разрешение» и «Глубина»</i></p>

#### *Система сканирования*

<b>Скорость сканирования:</b>	От 20 нс до 10 мс на пиксель, регулируется ступенчато или непрерывно
<b>Режимы сканирования:</b>	<p>Сканирование по линии и в точке.</p> <p>Форма, размер и положение Окна Фокусировки плавно меняются.</p> <p>Динамический фокус вплоть до наклона плоскости на <math>\pm 70^\circ</math>, двойной динамический фокус (для объектов, расположенных ребром).</p> <p>Сдвиг и вращение области сканирования.</p> <p>Коррекция наклона образца.</p> <p><b>3D пучок</b> – поворот оси сканирования на заданный угол вокруг XY оси.</p> <p>«Живое» стереоскопическое изображение.</p> <p>Возможны произвольные формы окна сканирования с опциональным модулем <b>DrawBeam</b>.</p>

#### *Вакуумная система*

<b>Вакуум в камере образцов:</b>	<p>Режим высокого вакуума: <math>&lt; 9 \cdot 10^{-3}</math> Па*</p> <p>Режим переменного вакуума: 3-150 Па</p> <p>Режим низкого вакуума: 3-500 Па**</p>
----------------------------------	--



<b>Вакуум в колонне:</b>	$< 9 \cdot 10^{-3}$ Па*
<b>Типичное время откачки после смены образцов:</b>	$< 3$ минут

\* давление  $< 5 \cdot 10^{-4}$  Па достижимо, точное измерение давления возможно при заказе опционального вакуумного датчика

\*\* требуется вставить разделительную апертуру  
Камера

<b>Внутренний диаметр:</b>	160 мм
<b>Ширина дверцы:</b>	120 мм
<b>Число портов:</b>	10
<b>Подвеска камеры и колонны:</b>	Механическая (резино-пружинная)

Столик образцов

<b>Тип:</b>	Эуцентрический
<b>Перемещения:</b>	<u>В стандартной поставке:</u> моторизовано по 3-м осям: $X = 45$ мм – моторизовано* $Y = 45$ мм – моторизовано* $Z = 27$ мм – ручное $Z' = 6$ мм – ручное Вращение: $360^\circ$ непрерывно – моторизовано* Наклон: от $-90^\circ$ до $+90^\circ$ – ручной
<b>Максимальная высота образца:</b>	36 мм

\* относительные перемещения, нет возможности воспроизводить сохраненные ранее позиции.

Опционально: возможность возврата к сохраненным позициям (при этом перемещения столика:  $X = 35$  мм,  $Y = 35$  мм; максимальная высота образца 34 мм). Диапазон перемещений может зависеть от  $WD$ , от размера образцов и от конфигурации установленных детекторов

## 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ

Определение содержания хлорид-ионов проводилось согласно методике фототурбидиметрического анализа, описанной в ГОСТ 10671.7-2016. Реактивы. Методы определения примеси хлоридов (Приложение 5).

### Построение градуировочного графика

Готовят растворы сравнения. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> каждая помещают раствор с массовой концентрацией хлорид-ионов 0,01 мг/см<sup>3</sup> объемом 1,0; 2,5; 5,0 и 7,5 см<sup>3</sup>, что соответствует содержанию 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150; 0,175; 0,200 мг ионов Cl<sup>-</sup>. Доводят объемы растворов водой до 40 см<sup>3</sup> и перемешивают.

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий Cl<sup>-</sup>.

В каждый раствор прибавляют 2,0 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты и 1,0 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, перемешивают, доводят объемы растворов водой до метки и снова перемешивают.

Растворы выдерживают в темном месте и через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения по отношению к контрольному раствору при длине волны 480-490 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 или 100 мм.

Измерение оптической плотности растворов, содержащих 0,010-0,050 мг ионов Cl<sup>-</sup>, проводят в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 100 мм, содержащих от 0,050 до 0,200 мг хлорид-ионов – в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм.

По полученным данным на миллиметровой бумаге строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация хлорид-ионов».

## Методика измерений оптической плотности на фотоколориметре КФК-2

Фотоколориметр КФК-2 (рис. 2.3) является однолучевым прибором и предназначен для измерения коэффициентов пропускания, оптической плотности жидких и твердых веществ, для определения концентрации исследуемых растворов, а также для измерения активности растворов во времени в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами.

Принцип работы фотоколориметра базируется на измерении потока света, который прошел через контрольный раствор и потока света, который прошел через исследуемый раствор. Проходящие световые потоки фиксируются микропроцессором и преобразуются в электросигналы, которые впоследствии отображаются на табло как коэффициент пропускания, концентрация, активность раствора, оптическая плотность.

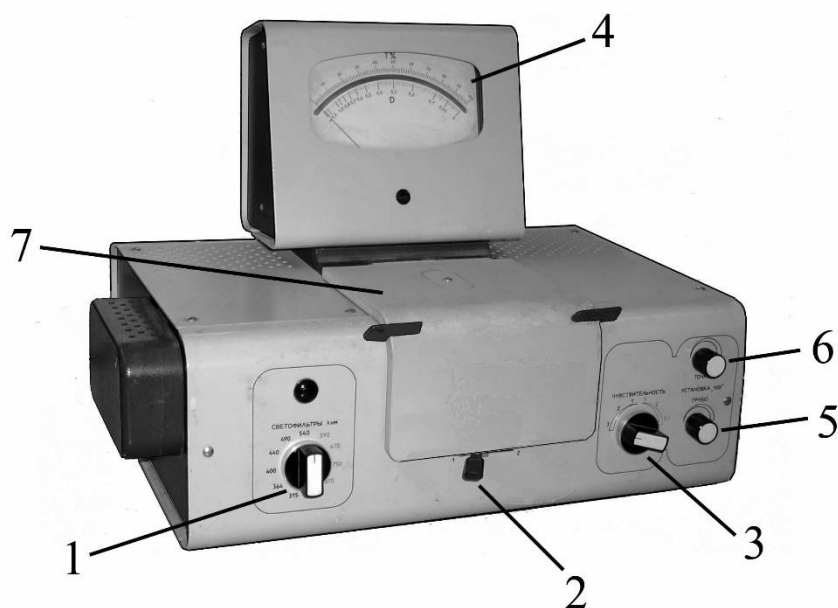


Рис. 2.3. Внешний вид фотоколориметра КФК-2: 1 – рукоятка выбора светофильтров; 2 – рукоятка переключения фотоприемников; 3 – рукоятка настройки чувствительности; 4 – шкала с делениями для измерения коэффициента светопропускания (от 0 до 100 %) и оптической плотности (от 0 до 1,5); 5 – установка «грубой» настройки микроамперметра; 6 – установка «точной» настройки микроамперметра; 7 – кюветное отделение

При работе на фотоколориметре КФК-2 выполняются следующие этапы:

1. Проверить заземление прибора.
2. Прибор прогреть в течение 15 минут (кюветное отделение должно быть открыто, при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).
3. Установить исследуемую пробу и контроль в кюветное отделение.
4. Рукояткой 1 установить длину волны.

При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 440, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра черным цветом, ручку «чувствительность» устанавливать в одно из положений «1-3», отмеченных на лицевой панели также черным цветом.

При измерении со светофильтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, отмеченными на лицевой панели красным цветом, ручку «чувствительность» установить в положение «1-3», отмеченное также красным цветом.

Установить ручку «точно» и ручку «установка 100 грубо» в крайне левое положение.

5. В световой пучок поместить кювету с контрольным раствором.
6. Закрыть крышку кюветного отделения.
7. Рукоятками «чувствительность» и «установка 100 грубо» и «точно» установить отсчет 0 по шкале оптической плотности D фотоколориметра. Ручка «чувствительность» может находиться в одном из трех положений.
8. Затем поворотом ручки кювету с контрольным раствором заменить кювету с исследуемым раствором.
9. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующий оптической плотности исследуемого раствора.
10. Измерение проводить 3-5 раз и взять среднее значение из полученных значений.

Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверять установку стрелки фотоколориметра на «0» по шкале оптической плотности D при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого

положения, ее подводят к нулю с помощью потенциометра НУЛЬ, выведенного под шлиц.

#### Проведение анализа

40 см<sup>3</sup> нейтрального по универсальной индикаторной бумаге анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>; прибавляют 2,0 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты и 1,0 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, доводят объем раствора водой до 50 см<sup>3</sup> и перемешивают.

Раствор выдерживают в темноте и через 20 мин оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к контрольному раствору, приготовленному одновременно так же, как при построении градуировочного графика. По полученному значению оптической плотности, пользуясь графиком, находят массу хлорид-ионов в анализируемом растворе в миллиграммах.

### 2.5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ

Определение концентрации катионов кальция в исследуемых растворах проводилось согласно методике, описанной в ГОСТ 23268.5-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния (с Изменениями N 1, 2)» (Приложение 5).

Метод основан на способности комплексона III образовывать в щелочной среде в интервале рН 12-13 комплексные соединения с ионами кальция. Метод позволяет определять содержание ионов кальция в пробе более 1 мг с пределом погрешности измерений 0,02 мг при числе определений  $n = 5$  с доверительной вероятностью  $P = 0,95$ .

*Приготовление раствора комплексона III из фиксанала:* содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят

дистиллированной водой до метки для получения концентрации 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

*Приготовление раствора гидроксида натрия:* 80 г гидроксида натрия взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, охлаждают до температуры 20 °С и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки для получения концентрации 2 моль/дм<sup>3</sup>.

*Приготовление индикатора мурексида:* 0,1-0,2 г индикатора мурексида смешивают с 10 г хлористого натрия и тщательно растирают смесь в фарфоровой ступке.

#### Ход определения

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> отмеривают от 10 до 100 см<sup>3</sup> исследуемой воды, разбавляют дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup>. Добавляя 2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>, устанавливают рН от 12 до 13. В качестве индикатора вводят на кончике шпателя индикатор мурексид и пробу медленно титруют раствором комплексона III концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до изменения цвета раствора из малинового в красно-фиолетовый.

#### Обработка результатов

Массовую концентрацию ионов кальция ( $X$ ), мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_1 \cdot M \cdot 40,08 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.2)$$

где  $V_1$  – объем раствора комплексона III, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная концентрация; 40,08 – молярная масса иона кальция, г/моль;  $V_2$  – объем воды, взятый на анализ, см<sup>3</sup>.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, допускаемые относительные расхождения между которыми не должны превышать 2 %.

## 2.6. ЭЛЕКТРОМЕРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH

Величина pH раствора оказывает существенное влияние на протекание многих химических реакций [246].

Для измерения pH исследуемых сред использован электрометрический метод с применением стеклянного электрода.

Ход определения: в две мерные колбы отбирают по 100 мл анализируемого раствора. Собирают гальванический элемент, электроды которого подсоединяют к pH-метру (ЭВ-74) [247]. 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 pH на приборе – от 0 до 14. Включают в сеть переменного тока pH-метр и оставляют его на 5-10 мин для стабилизации температурного режима, после чего измеряют pH каждого анализируемого раствора, пользуясь прилагаемой к прибору инструкцией по эксплуатации.

## 2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

Метод испытаний на коррозионную стойкость цементного камня в агрессивных средах соответствует ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 5).

Для проведения испытаний использовался «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» [248], разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова. Прибор, используемый для исследования коррозионных процессов строительных материалов, состоит из сосуда для жидкости, элемента крепления исследуемого образца и запорного

устройства. В объеме сосуда размещен элемент крепления образца, который присоединен к его крышке (рис. 2.4).

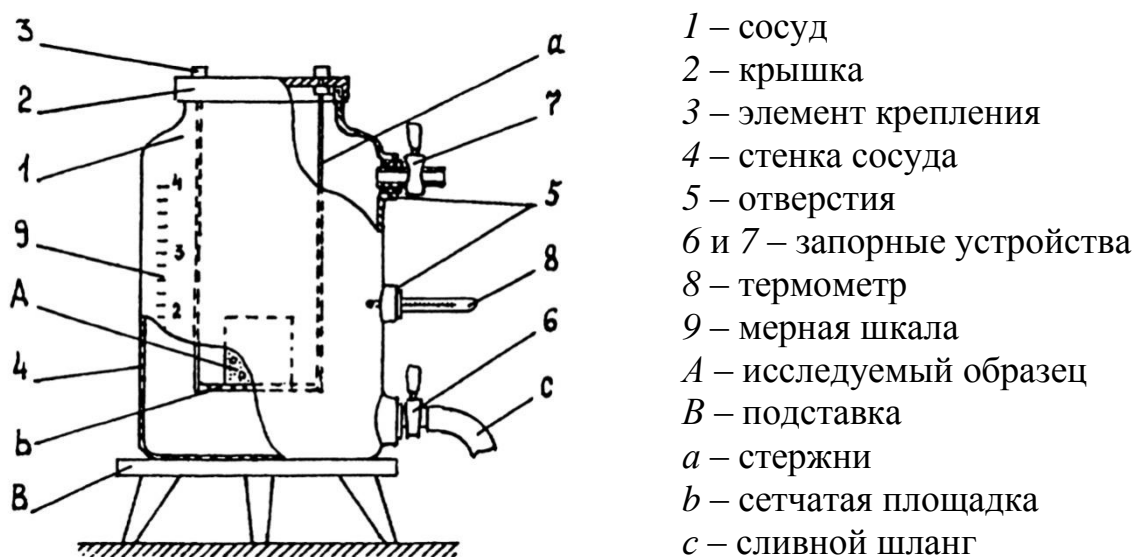


Рис. 2.4. Прибор для исследования коррозии строительных материалов

Для проведения исследования коррозионных процессов строительных материалов подготавливается сосуд 1, устанавливаются в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливается по мерной шкале 9 жидкость, используемая в качестве агрессивной среды, в необходимом количестве. На сетчатую площадку *b* элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней *a* к крышке 2, укладывается образец исследуемого строительного материала *A*. После чего крышка устанавливается (навинчивается) на сосуд, после чего по мерной шкале отмечается объем жидкости с учетом объема образца.

Сосуд с исследуемым образцом устанавливается на опорную поверхность подставки *B*. Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4. Температура жидкости в сосуде контролируется термометром 8. После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого по условию эксперимента, жидкость из сосуда в нужном количестве сливается по шлангу *c* в емкость (не показана на рисунке) для последующего титрования. Затем снимается крышка и извлекается образец.



Испытания коррозионной стойкости образцов из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3 проводились после набора ими прочности в течение 28 суток на воздухе при температуре 20 °С. Исследуемые образцы были помещены в емкости объемом 3000 см<sup>3</sup> (рис. 2.4), наполненные 2 %-ым раствором MgCl<sub>2</sub>. В течение 150 суток из сосуда отбирались пробы раствора объемом 10 мл для определения содержания ионов кальция по методике, описанной в п. 2.5.

## 2.8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРКИ БЕТОНА ПО ВОДОНЕПРОНИЦАЕМОСТИ

Марку бетона по водонепроницаемости определяли согласно методике, изложенной в патенте РФ № 2187804 [249] и МИ 2625-2000 «РЕКОМЕНДАЦИЯ ГСИ. Материалы цементные. Методика выполнения измерений водонепроницаемости ускоренным методом». После высушивания при температуре 105±5 °С до постоянной массы исследуемые бетонные образцы раскалывали на две части согласно методике, описанной в ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» (Приложение 5), после чего на боковые поверхности наносили гидроизоляцию парафином. Затем через поверхность раскола водонасыщали бетонные образцы за 1 и 5 минут соответственно, находили эквивалентное капиллярное давление в материале в зависимости от капиллярной пористости растворной части материала и объема поглощенной воды, устанавливали показатель степени кинетики водонасыщения, определяли объем капиллярных пор растворной части материала, а водонепроницаемость цементных материалов рассчитывалась по формуле:

$$\lambda' = \left(\frac{P_i}{0,2}\right)^n \cdot \sqrt{1 + \frac{P_i}{P_K}}, \quad (2.3)$$

где:  $P_i$  – искомая водонепроницаемость, МПа, которую находят путем последовательной подстановки в формулу ее численных значений  $P_i$ , начиная с 0,2 МПа и увеличивая его с каждым шагом на 0,05 МПа до попадания

расчетного значения параметра  $\lambda'$  в интервал, определяемый неравенством  $0,95\lambda < \lambda < 1,05\lambda$ ;  $P_K$  – эквивалентное капиллярное давление, возникающее при водонасыщении материалов, МПа;  $n$  – показатель степени кинетики водонасыщения материала, определяемый по формуле:

$$n = \frac{\lg \Delta \bar{m}_5 - \lg \Delta \bar{m}_1}{0,7}, \quad (2.4)$$

где:  $\Delta \bar{m}_1, \Delta \bar{m}_5$  – средние арифметические значения разности масс образцов водонасыщенных и высушенных для 1 и 5 минут соответственно;  $\lambda$  – критерий, определяемый по формуле:

$$\lambda = \frac{V_{Ki}}{(\tau')^n \Delta V_{K1}}, \quad (2.5)$$

где:  $V_{Ki}$  – объем капиллярных пор материала в испытываемом образце, см<sup>3</sup>;  $\Delta V_{K1}$  – объем воды, поглощенной капиллярами материала за 1 мин, см<sup>3</sup>;  $\tau'$  – относительное приведенное время, зависящее от размеров и формы испытываемых образцов (таблица 6 в МИ 2625-2000).

Объем воды  $\Delta V_{K1}$ , поглощенной капиллярами за 1 минуту, рассчитывался по формуле:

$$\Delta V_{K1} = \frac{\Delta \bar{m}_1}{\gamma_w} \cdot \left( 1 - \frac{K_6 \cdot \Delta V' C}{W - \beta_1 П - \beta_2 Щ - K_3 \Delta V' C} \right), \quad (2.6)$$

где:  $W$  – объем воды затворения в 1 л уплотненной смеси материала, см<sup>3</sup>;  $П, Щ$  – содержание по массе заполнителей в 1 л уплотненной смеси материала, соответственно мелкого и крупного, г;  $\beta_1, \beta_2$  – водопоглощение заполнителей в долях от их массы за время перемешивания и уплотнения смеси, соответственно мелкого и крупного, см<sup>3</sup>/г;  $K_3, K_6$  – коэффициенты из таблицы 2 в МИ 2625-2000;  $\Delta V'$  – удельная текущая контракция применяемого цемента к моменту испытаний материала ( $\Delta V' = 2486$  см<sup>3</sup>/г);  $C$  – содержание по массе цемента в 1 л уплотненной смеси, г.

Эквивалентное капиллярное давление  $P_K$  вычисляется по формуле:

$$P_K = \frac{A_1 \cdot \Pi_K^2}{M \cdot \Delta V_{K1}^2 \cdot f^2}, \quad (2.7)$$

где:  $A_I$  – константа из таблицы 6 в МИ 2625-2000;  $f$  – коэффициент, отражающий отношение объема бетона к объему его растворной части;  $M_I$  – параметр, интегрально отражающий особенности строения капилляров и эффект «перетекания», вычисляется по формулам:

- для бетона с крупным заполнителем:  $M = 6 + 300\Pi_K^{3/2}$ ,
- для мелкозернистого бетона:  $M = 12 + 540\Pi_K^{3/2}$ .

Объем капиллярных пор в материале испытываемого бетонного образца определяется по формуле:

$$V_K = \frac{V \cdot \Pi_K}{f}, \quad (2.8)$$

где:  $V$  – объем испытываемого образца, см<sup>3</sup>.

Коэффициент  $f$  определяется по формуле:

$$f = \frac{1000\gamma_{щ}}{1000\gamma_{щ} - \Pi}, \quad (2.9)$$

Капиллярная пористость растворной части определяется по формуле:

$$\Pi_K = \frac{W - \beta_1\Pi - \beta_2\Pi - K_5\Delta V/C}{1000 - \Pi/\gamma_{щ}}, \quad (2.10)$$

где:  $\gamma_{щ}$  – истинная плотность крупного заполнителя, г/см<sup>3</sup>;  $K_5$  – стехиометрическая константа из таблицы 2 в МИ 2625-2000.

Испытанному бетону устанавливали марку по водонепроницаемости  $W$ , равную меньшему, ближайшему к  $P_i$ , значению  $W$ , приведенному в ГОСТ 12730.5-2018 (Приложение 5).

## ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЬМАТАЦИИ ПОР БЕТОНА ПРИ КОРРОЗИИ

### 3.1. ОСНОВЫ ФИЗИКИ ЯВЛЕНИЙ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ «БЕТОН – ЖИДКАЯ АГРЕССИВНАЯ СРЕДА»

Как уже отмечалось в первой главе, процесс коррозионного взаимодействия бетонного композита с жидкой агрессивной средой, даже при отсутствии химического взаимодействия (хемосорбции) представляет собой достаточно сложную цепочку, по которой происходит перенос целевого компонента. В процессах выщелачивания этим целевым компонентом является «свободный гидроксид кальция» (или ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Эта цепочка имеет вид [105]: массоотдача компонента из слоев твердой фазы к поверхности раздела фаз → перенос компонента через границу раздела фаз → перенос вещества от границы раздела фаз в ядро потока жидкой фазы.

В случае, если процессы протекают с химической реакцией, то химическое взаимодействие происходит, как правило, на границе раздела фаз или в объеме твердой фазы [31, 32].

При этом цепочка приобретает следующий вид: массоотдача агрессивного компонента из ядра потока к границе раздела фаз → реакция химического взаимодействия агрессивного компонента с целевым компонентом бетонной матрицы на границе раздела фаз → образование слоя продукта (кольматанта) → продвижение зоны реакции вглубь бетона.

На рис. 3.1. [250] схематично показан механизм массопереноса в системе «бетон – агрессивная среда». Всего «на сегодня» существует более 20 моделей механизма массопереноса в пограничном слое [251]. Однако, наибольшее применение в научных публикациях получили три.

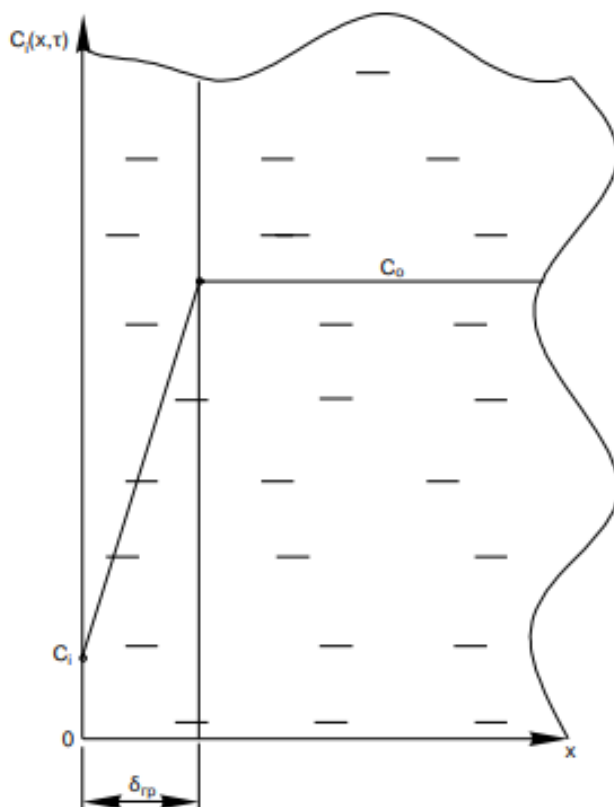


Рис. 3.1. Иллюстрация зоны пограничного слоя:  $\delta_{gp}$  – толщина пограничного слоя, м

1. Пленочная модель, предложенная Нернстом в 1904 г. и развитая Льюисом и Уитменом в 1923 г. (рис. 3.2.). Отличительной особенностью этой модели является постулат о том, что коэффициент массоотдачи пропорционален коэффициенту диффузии в жидкой фазе:

$$\beta \sim D. \quad (3.1)$$

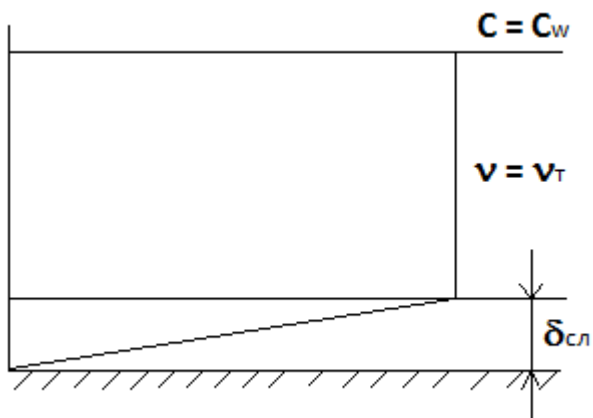


Рис. 3.2. Схема пленочной модели

Предполагается, что вблизи межфазной поверхности располагается тонкая неподвижная или ламинарно движущаяся пленка толщиной  $\delta_{сл}$ , в которой сосредоточено все сопротивление массоотдачи. Таким образом, эта пленка представляет собой диффузионный пограничный слой. Предполагается также постоянство диффузионного потока поперек слоя.

Параметром модели является  $\delta_{сл}$ , которая в рамках самой модели не определяется, что является недостатком модели. Кроме того, прямая пропорциональность коэффициента массоотдачи коэффициенту диффузии не подтверждается на практике. Данная модель пригодна лишь для качественного анализа.

2. Согласно «модели обновления» Хигби, предложенной им в 1935 г. предполагается, что

$$\beta \sim D^{1/2}. \quad (3.2)$$

3. Модель «турбулентного пограничного слоя» [252], разработанная Российскими учеными В. Левичем и Л. Ландау (рис. 3.3.). По этой модели:

$$\beta \sim D^{2/3}. \quad (3.3)$$

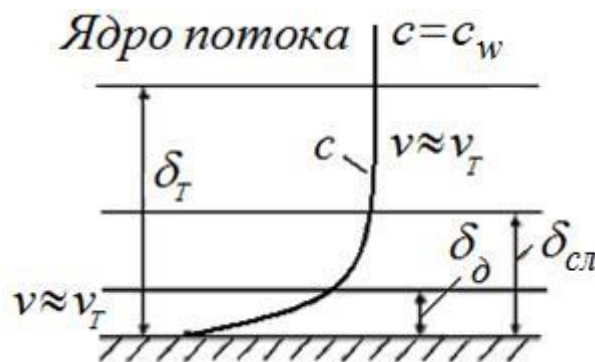


Рис. 3.3. Схема турбулентного диффузионного пограничного слоя

Модель применима для больших значений диффузионного критерия Прандтля  $Pr_\delta \sim 10^3$ , т.е. для жидкостей.

Предполагается, что в ядре потока концентрация вещества постоянна, в пределах  $\delta_{сл}$  (турбулентный погранслой) концентрация снижается, в вязком подслое  $\delta_T$  концентрация уменьшается очень быстро, в пределах диффузионного подслоя  $\delta_\delta$  молекулярный перенос становится основным.

В разной степени и для различных гидродинамических и физико-химических свойств диффундирующих веществ проявляются те или иные их особенности, зависящие и от электрокинетической обстановки в приграничных слоях жидкости, и от состояния твердой поверхности. Безусловно, все они оказывают влияние и на кинетику процессов межфазного массообмена, а значит, и в значительной степени, определяют условия долговечности бетона.

Краевая задача массопроводности (динамики переноса вещества) в пограничном слое в направлении, перпендикулярном к поверхности контакта фаз, записывается так:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ D(x, \tau) \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right], \quad (3.4)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x), \quad (3.5)$$

$$C(x, \tau)|_{x=0} = C_*, \quad (3.6)$$

$$C(x, \tau)|_{x=\delta_{сл}} = C_\infty. \quad (3.7)$$

Здесь, (3.4) – дифференциальное уравнение массопроводности нелинейного вида нестационарного типа; нестационарность определяется производной функции концентрации во времени, а нелинейность – изменением коэффициента диффузии как во времени, так и по координате.

Условие (3.5) характеризует начальное распределение концентраций по координате пограничного слоя.

Условия (3.6) и (3.7) определяют граничное состояние системы. В соответствии с (3.6) непосредственно в месте контакта твердой и жидкой фаз существуют локальные равновесия, определяемые законом Генри, т.е.  $C_* = C_p$ .

Запись (1.14) отражает тот факт, что в теории массопереноса принято положение, что турбулентный пограничный слой начинается с того момента, когда концентрация переносимого компонента определяется, как:

$$C_\infty = 0,99C_w, \quad (3.8)$$

где:  $C_w$  – концентрация компонента в ядре потока.

Решения краевых задач массопроводности при различных зависимостях коэффициента диффузии от концентрации (линейной, степенной, экспоненциальной и др.) [253].

Например, для ряда условий постоянства коэффициента диффузии [251] можно записать решение задачи (3.4)-(3.7) в виде:

$$C(x, \tau) = \frac{2}{\delta_{\text{сл}}} \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \cdot \sin(\pi m x) \cdot \int_0^{\delta_{\text{сл}}} C_0(x') \cdot \sin\left(\pi m \frac{x'}{\delta_{\text{сл}}}\right) dx' + \frac{2\pi D}{\delta_{\text{сл}}^2} \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot \sin\left(\pi m \frac{x'}{\delta_{\text{сл}}}\right) \cdot [C_* - C_{\infty}(-1)^m] \int_0^{\tau} \exp\left[-\pi^2 m^2 \cdot \frac{D}{\delta_{\text{сл}}^2} (\tau - \tau')\right] d\tau'. \quad (3.9)$$

Для осуществления конкретных расчетов по интенсивности протекания процессов массопереноса необходимо владение информацией о плотности потоков массы на границах пограничного слоя: с ядром потока и в месте контакта твердой и жидкой фаз:

$$q_{\text{м.вн}}(\tau) = -D \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (3.10)$$

$$q_{\text{м.нар}}(\tau) = -D \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_{\text{сл}}}. \quad (3.11)$$

Очевидно, что в формуле (3.9) дифференцированию по  $x$  подлежит только функция «синус», поэтому можно записать:

$$\frac{d}{dx} \left[ \sin\left(\pi m \frac{x}{\delta_{\text{сл}}}\right) \right] = \frac{\pi m}{\delta_{\text{сл}}} \cdot \cos\left(\pi m \frac{x}{\delta_{\text{сл}}}\right) = f(x). \quad (3.12)$$

Отсюда, значение функции на границах пограничного слоя будут:

$$f(x)|_{x=0} = \frac{\pi m}{\delta_{\text{сл}}} \cdot \cos\left(\pi m \frac{x}{\delta_{\text{сл}}}\right) \Big|_{x=0} = \frac{\pi m}{\delta_{\text{сл}}}, \quad (3.13)$$

$$f(x)|_{x=\delta_{\text{сл}}} = \frac{\pi m}{\delta_{\text{сл}}} \cdot \cos\left(\pi m \frac{x}{\delta_{\text{сл}}}\right) \Big|_{x=\delta_{\text{сл}}} = (-1)^m \frac{\pi m}{\delta_{\text{сл}}}. \quad (3.14)$$



Определим интеграл в последнем слагаемом (3.9). Проведя несложные, но громоздкие преобразования, запишем, предварительно обозначив:

$$A = \frac{\pi^2 m^2 D}{\delta_{\text{сл}}^2}. \quad (3.15)$$

И тогда:

$$\begin{aligned} J(\tau, \tau') &= \int_0^{\tau} \exp(-A\tau) \cdot \exp(+A\tau') d\tau' \\ &= \frac{1}{A} \exp(-A\tau) \int_0^{\tau} \exp(A\tau') d(A\tau'). \end{aligned} \quad (3.16)$$

В полученном выражении интеграл является табличным, и процедура его определения не составляет труда:

$$\begin{aligned} J(\tau, \tau') &= \frac{1}{A} \exp(-A\tau) \cdot \exp(A\tau') \Big|_0^{\tau} = \frac{1}{A} \exp(-A\tau) [\exp(A\tau) - 1] \\ &= \frac{1}{A} [1 - \exp(-A\tau)]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Подстановка выражений (3.12), (3.13), (3.15) и (3.17) в выражения (3.10) и (3.11) приводит к следующим формулам для плотности теплового потока:

$$\begin{aligned} q_{m.\text{вн}}(\tau) &= -\frac{2\pi D}{\delta_{\text{сл}}^2} \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \cdot \int_0^{\delta_{\text{сл}}} C_0(x') \\ &\quad \cdot \sin\left(\pi m \frac{x'}{\delta_{\text{сл}}}\right) dx' - \frac{2D}{\delta_{\text{сл}}} \sum_{m=1}^{\infty} [C_* - C_{\infty}(-1)^m] \\ &\quad \cdot [1 - \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m)], \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} q_{m.\text{нар}}(\tau) &= -\frac{2\pi D}{\delta_{\text{сл}}^2} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot m \cdot \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \cdot \int_0^{\delta_{\text{сл}}} C_0(x') \\ &\quad \cdot \sin\left(\pi m \frac{x'}{\delta_{\text{сл}}}\right) dx' - \frac{2D}{\delta_{\text{сл}}} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m [C_* - C_{\infty}(-1)^m] \\ &\quad \cdot [1 - \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m)]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

В соответствии с принципами теории подобия введем понятие аналога критерия подобия Кирпичева –  $Ki_m$ :

$$Ki_m(For_m) = \frac{q_m(\tau) \cdot \delta_{сл}}{D \cdot C_\infty}. \quad (3.20)$$

Приведем полученные решения к безразмерному виду, введя обозначения:

$$\xi = \frac{x'}{\delta_{сл}}; \frac{C_0(x')}{C_\infty} = C_0(\xi); \frac{C_*}{C_\infty} = C_{*,\infty}. \quad (3.21)$$

$$Ki_{m.вн.}(For_m)$$

$$\begin{aligned} &= -2\pi \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot \exp(-\pi^2 m^2 For_m) \cdot \int_0^1 C_0(\xi) \cdot \sin(\pi m \xi) d\xi \\ &- 2 \sum_{m=1}^{\infty} [C_{*,\infty} - (-1)^m] \cdot [1 - \exp(-\pi^2 m^2 For_m)]. \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$Ki_{m.нар.}(For_m)$$

$$\begin{aligned} &= -2\pi \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \cdot m \cdot \int_0^1 C_0(\xi) \cdot \sin(\pi m \xi) d\xi \\ &\cdot \exp(-\pi^2 m^2 For_m) - 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m [C_{*,\infty} - (-1)^m] \\ &\cdot [1 - \exp(-\pi^2 m^2 For_m)]. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Полученные выражения позволяют уточнить механизм массопереноса целевого компонента («свободного гидроксида кальция» или агрессивного химического реагента) в пограничном слое на границе раздела фаз «жидкость – композит бетона». Соответственно, они дают возможность интегрировать математические модели процессов массопереноса с более точными физическими представлениями о процессах. Это, в свою очередь, дает возможность создавать и более точные инженерные методики расчета долговечности строительных материалов, а, значит, и более безопасных конструкций из них.

### 3.2. ПОСТАНОВКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Для того, чтобы иметь возможность эффективно использовать процесс кольматации в предотвращении распространения фронта коррозии вглубь бетона [254-256], необходимо составить модель кольматации и определить параметры массопереноса.

Все коррозионные процессы второго типа сопровождаются выделением твердой фазы в результате химического взаимодействия компонентов бетона и агрессивной жидкой среды. Химическое взаимодействие компонентов агрессивной среды, находящихся в жидкой фазе, с растворенным в поровой жидкости гидроксидом кальция, приводящее к появлению слоя кольматанта, протекает по реакции вида (рис. 3.4):

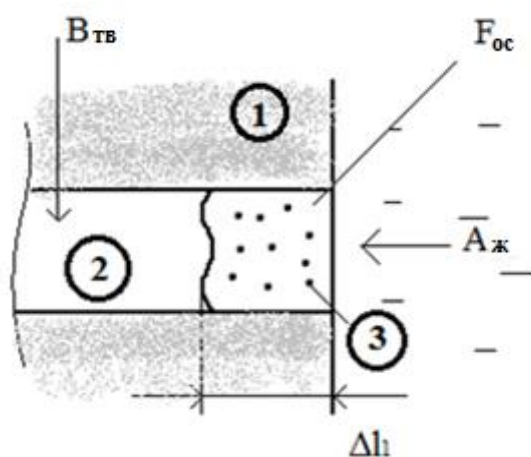
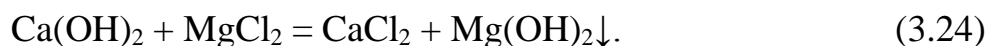


Рис. 3.4. Пора: 1) бетонная матрица; 2) пора; 3) осадок

Типичным примером реакции такого типа является [127]:



Гидроксид кальция  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $V_{ТВ}$ ) взаимодействует с агрессивным компонентом ( $A_{Ж} \rightarrow \text{MgCl}_2$ ); в результате этого взаимодействия ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_{Ж}$ ) переходят в жидкую фазу и вместе с этим образуется твердая фаза ( $F_{ОС}$ ). Предполагается, что процесс идет по сложному механизму, протекающему в две стадии. Первая стадия протекает по внешнедиффузионно-кинетическому механизму на границе раздела фаз «твердое – жидкость» и поэтому нерастворимый продукт реакции отлагается

на поверхности бетона. Вторая стадия проходит по внутридиффузионно-кинетическому механизму.

Механизм и кинетика массопереноса на первой стадии подробно описаны в [182]. Ниже рассматривается вторая стадия.

Полагаем, что в начальный момент времени, когда только агрессивная среда вступает в контакт с бетоном по толщине конструкции, происходит равномерное распределение основного компонента:

$$C_{\delta}(x, \tau) = C_{\delta.o.}, \quad (3.25)$$

здесь:  $x$  – координата, м;  $\tau$  – время, с;  $C(x, \tau)$  – концентрация «свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на  $\text{CaO}$  (кг  $\text{CaO}$ /кг бетона);  $C_0$  – концентрация «свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ » в бетоне в начальный момент времени в произвольной точке с координатой  $x$ , в пересчете на  $\text{CaO}$  (кг  $\text{CaO}$ /кг бетона).

К моменту времени  $\tau_l$  концентрация ионов кальция на границе раздела фаз станет равной нулю. С этого момента агрессивный компонент начинает поступать внутрь пор бетона и продукт реакции – осадок – способствует формированию пористой структуры осадка внутри пор бетона.

За время  $\Delta\tau_l$  в поре бетона (открытой или сквозной) образуется слой осадка, определяемый формулой:

$$\Delta V_{ml} = (1 - \varepsilon_{oc})\pi R^2 \cdot \Delta l_1. \quad (3.26)$$

Здесь:  $\varepsilon_{oc}$  – порозность слоя осадка, характеризующая объем пустот в слое осадка;  $R$  – радиус поры, м.

Масса осадка составит:

$$\Delta M_{oc1} = (1 - \varepsilon_{oc})\pi R^2 \cdot \Delta l_1 \cdot \rho_{oc}. \quad (3.27)$$

Поделив обе части на  $\Delta\tau_1$ , за которое произошло накопление массы, запишем:

$$\frac{\Delta M_{oc1}}{\Delta\tau_1} = \frac{\Delta l_1}{\Delta\tau_1} (1 - \varepsilon_{oc})\pi R^2 \cdot \rho_{oc}, \quad (3.28)$$

или в дифференциальной форме:

$$\frac{dM_{oc}}{d\tau} = \frac{dl}{d\tau} (1 - \varepsilon_{oc})\pi R^2 \cdot \rho_{oc}. \quad (3.6)$$

Используя понятие интенсивности потока массы, можем записать:

$$\frac{dM_{oc}}{\pi R^2 \cdot d\tau} = \frac{dl}{d\tau} (1 - \varepsilon_{oc}) \cdot \rho_{oc} \rightarrow \frac{dl}{d\tau} = \frac{dM_{oc}}{\pi R^2} (1 - \varepsilon_{oc}) \cdot \rho_{oc}, \quad (3.29)$$

В момент, когда завершается период массопереноса, контролируемый внешней диффузией, по толщине стенки конструкции (изделия) сформируется поле концентраций «свободного гидроксида кальция», определяемое функцией  $C_B(x, \tau)|_{\tau=\tau_I}$  – размерность функции: кг компонента / кг бетона.

Плотность потока массы реагента на границе раздела фаз будет определяться известным соотношением, аналогичным первому закону Фика [23]:

$$q_R(\tau)|_{\tau=\tau_I} = -k_B \frac{\partial C_B(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{\substack{x=R_k \\ \tau=\tau_I}} \cdot \rho_{бет}. \quad (3.30)$$

Здесь:  $R_k$  – обозначение поверхности конструкции (границы раздела фаз), через которую происходит перенос массы целевого компонента из твердой фазы в жидкую;  $k_B$  – коэффициент массопроводности компонента  $B_{TB}$  (гидроксида кальция в бетоне),  $m^2/c$ ;  $\rho_{бет}$  – плотность бетона,  $kg/m^3$ .

В соответствии с методологией экспериментальных исследований процессов массопереноса, численные значения коэффициента массопроводности определяются по отношению к геометрической поверхности тела, участвующего в массообменном процессе. При этом вещество (реагент) из жидкой фазы поступает только через поверхность открытых пор.

За время  $\Delta\tau_I$  к поверхности изнутри твердой фазы подойдет количество вещества:

$$\Delta M_{B.I} = q_R(\tau)|_{\tau=\tau_I} \cdot \pi R^2 \cdot \Delta\tau_1 = -k_B \cdot \rho_{бет} \cdot \frac{\partial C_B(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{\substack{x=R_k \\ \tau=\tau_I}} \cdot \pi R^2 \cdot \Delta\tau_1. \quad (3.31)$$

Это количество вещества вступает в реакцию с реагентом А, в результате образуется соответствующее количество выпадающего в осадок вещества  $F_{oc}$ .

За отрезок времени  $\Delta\tau_I$  единичная пора закупорится веществом  $F_{oc}$ , масса которого составит:

$$\Delta M_{FI} = V_{пред} \cdot \rho_{oc} \cdot (1 - \varepsilon_{oc}) = \pi R^2 \cdot \Delta l_1 \cdot \rho_{oc} \cdot (1 - \varepsilon_{oc}). \quad (3.32)$$

Суммарное количество вещества, осевшее в порах бетона, определится как:

$$\Delta M_{умогл} = \Sigma \Delta M_{FI} = \pi R^2_{cp} \cdot \Delta l_1 \cdot \rho_{oc} \cdot (1 - \varepsilon_{oc}) \cdot \hat{n}. \quad (3.33)$$

Здесь:  $\hat{n} = \frac{S_{пов}}{\pi R^2}$  – число пор, приходящееся на определенную поверхность.

С другой стороны, это количество вещества может быть определено как:

$$\Sigma \Delta M_{FI} = -k_B \cdot \rho_{бет} \cdot \left. \frac{\partial C_B(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=R_K, \tau=\tau_I} \cdot \pi R^2 \cdot \Delta \tau_I \cdot \nu_{AD}, \quad (3.34)$$

здесь:  $\nu_{AD}$  – стехиометрический коэффициент.

Из баланса следует:

$$\pi R^2_{cp} \cdot \Delta l_1 \cdot \rho_{oc} \cdot (1 - \varepsilon_{oc}) \cdot \hat{n} = -k_B \cdot \rho_{бет} \cdot \left. \frac{\partial C_B(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=R_K, \tau=\tau_I} \cdot \pi R^2 \cdot \Delta \tau_I \cdot \nu_{AD} \quad (3.35)$$

Отсюда, для скорости продвижения размера зоны кольматации (поделив на  $\Delta \tau_I$ ):

$$\frac{dl(\tau)}{d\tau} = -k_B \cdot \frac{\rho_{бет}}{\rho_{oc}} \cdot \left. \frac{\partial C_B(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=R_K} \cdot \frac{\nu_{AD}}{(1 - \varepsilon_{oc})}. \quad (3.36)$$

Получаем:

$$\frac{d[l(\tau)/\delta_{бет}]}{d[\tau \cdot k_B / \delta_{бет}^2]} = K_\rho \cdot \left. \frac{\partial [C_{B.o.} - C_B(x, \tau)]}{\partial (x/\delta_{бет}) \cdot C_{B.o.}} \right|_{x=R_K} \cdot \frac{\nu_{AD} \cdot C_{B.o.}}{(1 - \varepsilon_{oc})}. \quad (3.37)$$

Введем безразмерные переменные вида:

$$\bar{x} = \frac{x}{\delta_{бет}}; \theta_B = \frac{C_{B.o.} - C_B(x, \tau)}{C_{B.o.}}; Fo_m = \frac{k_B \cdot \tau}{\delta_{бет}^2}; L(Fo_m) = \frac{l(\tau)}{\delta_{бет}}. \quad (3.38)$$

Приведем уравнение (3.37) к безразмерному виду. Для этого:

а) умножаем обе части уравнения на  $\delta_{бет}^2 / \delta_{бет}$ ;

б) делим обе части на  $k_B$ ;

в) вводим величину коэффициента плотности:  $K_\rho = \frac{\rho_{бет}}{\rho_{oc}}$ .

Получаем:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = K_\rho \cdot C_{B.o.} \cdot \left. \frac{\partial \theta_B(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=\bar{R}_K} \cdot \frac{\nu_{AD}}{(1 - \varepsilon_{oc})}. \quad (3.39)$$

Или еще одна запись:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = K_{\rho c} \cdot \left. \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_x, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=\bar{R}_K} \cdot \frac{\nu_{AD}}{(1 - \varepsilon_{oc})}. \quad (3.40)$$

Здесь:  $K_{\rho c} = K_{\rho} \cdot C_{в.о.}$

### 3.2. МОДЕЛИРОВАНИЕ СКОРОСТИ КОЛЬМАТАЦИИ И ПРОДВИЖЕНИЯ СЛОЯ КОЛЬМАТАНТА ПО ТОЛЩИНЕ БЕТОНА

Рассмотрим и графически проиллюстрируем некоторые частные случаи.

1. Физико-механические и массопроводные характеристики материала остаются неизменными во времени процесса: основными такими характеристиками в данном случае являются коэффициенты пористости и плотности материалов бетона и осадка, а также коэффициент массопроводности  $k_g$  (прямая 1 рис. 3.5).

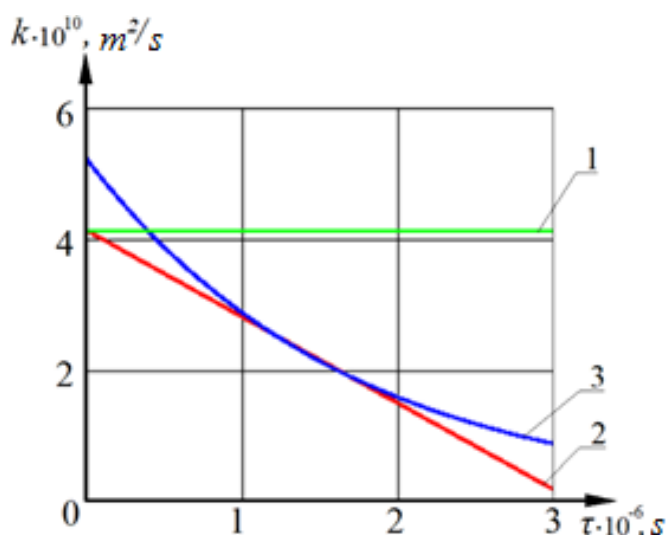


Рис. 3.5. Частные случаи изменения коэффициента массопроводности  $k_g$  в процессе кольматации: 1 – без изменения во времени; 2 – изменение по линейной зависимости; 3 – изменение по экспоненциальной зависимости

Интегрирование уравнения (3.40) в процессах от нуля до текущего значения  $F_{O_m}$  и от нуля до  $L(F_{O_m})$  дает закон продвижения слоя кольматанта в порах бетона при постоянстве значения коэффициента массопроводности:

$$L(F_{O_m}) = K_{\rho c} \cdot \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_x, F_{O_m})}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{v_{AD}}{(1 - \varepsilon_{oc})} \cdot F_{O_m} \quad (3.41)$$

2. Экспериментально установлено, что коэффициент массопроводности материала в твердой фазе резко снижается во времени процесса [256]. Эти

данные можно аппроксимировать линейной или экспоненциальной зависимостями вида:

$$k_B(\tau) = k_{B0} \cdot (1 - A_0 \tau), \quad (3.42)$$

$$k_B(\tau) = k_{B0} \cdot A_1 \cdot \exp(-B_1 \tau). \quad (3.43)$$

- Для линейной зависимости выражения (3.40) и (3.41) преобразуются к виду:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = (1 - \hat{A}_0 Fo_m) \cdot \frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{\nu_{AD} \cdot K_{\rho c}}{(1 - \varepsilon_{oc})}, \quad (3.44)$$

$$L(Fo_m) = \frac{\partial \theta(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{\nu_{AD} \cdot K_{\rho c} \cdot Fo_m}{(1 - \varepsilon_{oc})} \cdot (1 - 0.5 \hat{A}_0 Fo_m), \quad (3.45)$$

Здесь:  $\hat{A}_0 = \frac{A_0 \cdot \delta_{\text{бет}}^2}{k_{B0}}$ .

- Для экспоненциальной зависимости выражения (3.40) и (3.41) принимают вид:

$$\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m} = A_1 \cdot \exp(-\hat{B}_1 Fo_m) \cdot \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{\nu_{AD} \cdot K_{\rho c}}{(1 - \varepsilon_{oc})}, \quad (3.46)$$

$$L(Fo_m) = \frac{\partial \theta_B(\bar{R}_k, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{A_1 \cdot K_{\rho c} \cdot \nu_{AD}}{\hat{B}_1 \cdot (1 - \varepsilon_{oc})} \cdot [1 - \exp(-\hat{B}_1 Fo_m)]. \quad (3.47)$$

Здесь:  $\hat{B}_1 = \frac{B_1 \cdot \delta_{\text{бет}}^2}{k_{B0}}$ .

В качестве примера некоторые результаты расчетов по полученным выражениям приведены на рис. 3.6-3.8.

На рис. 3.6 показано как изменяется скорость кольматации,  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщина слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\varepsilon_{oc}$ , при этом значение коэффициента массопроводности принято постоянным ( $k_{\theta 0} = 4,11 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ), а расчеты проводились по выражениям (3.40) и (3.41).



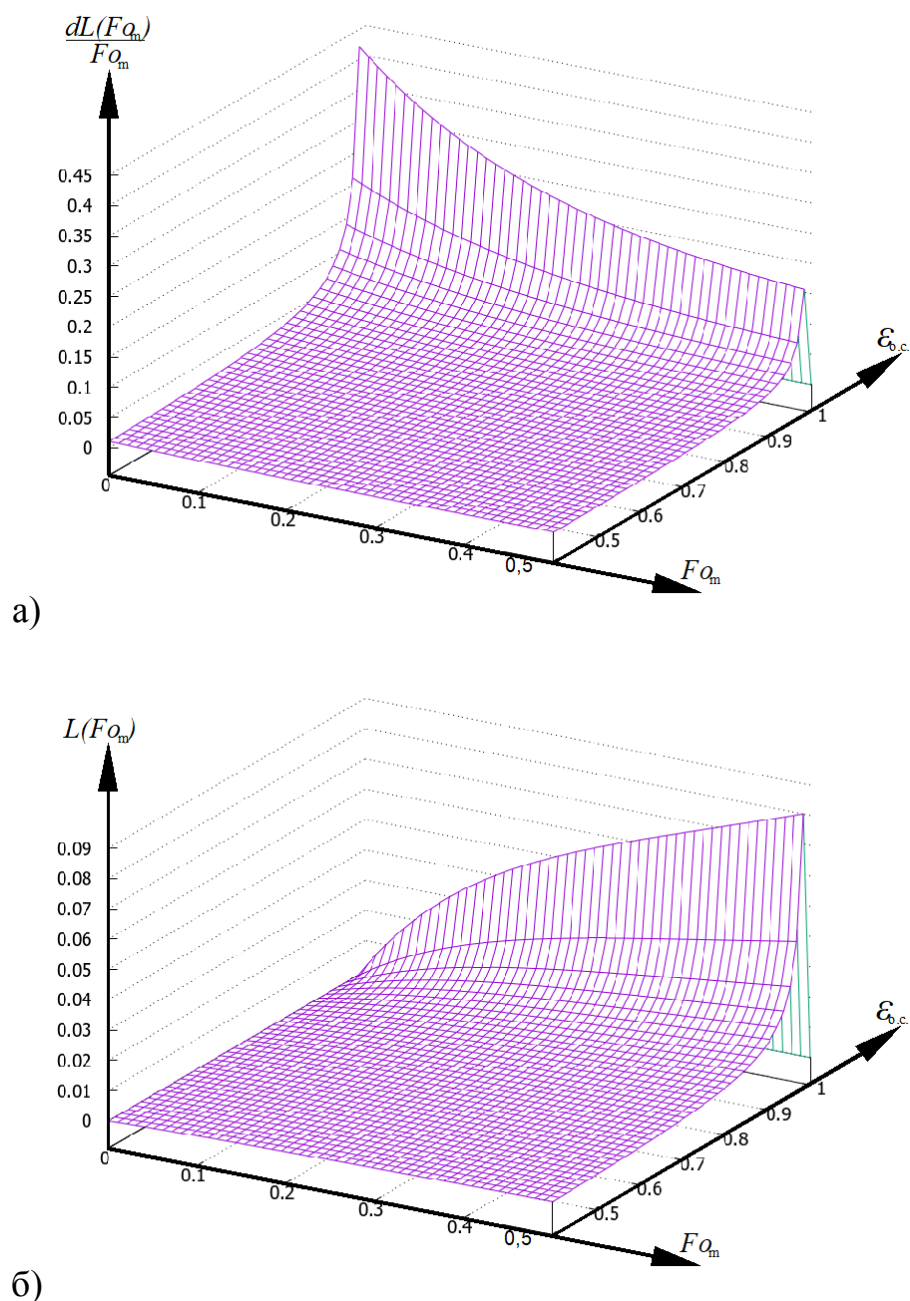


Рис. 3.6. Зависимость скорости кольматации (а),  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщины слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , (б) от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\varepsilon_{0,c}$ , при постоянном значении коэффициента массопроводности ( $k_{\theta 0} = 4,11 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ )

На рис. 3.7 проиллюстрировано, как изменяется скорость кольматации,  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщина слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\varepsilon_{0,c}$ , но в отличие от рис. 3.6

коэффициент массопроводности изменяется по линейному закону (наклонная прямая 2 на рис. 3.5).

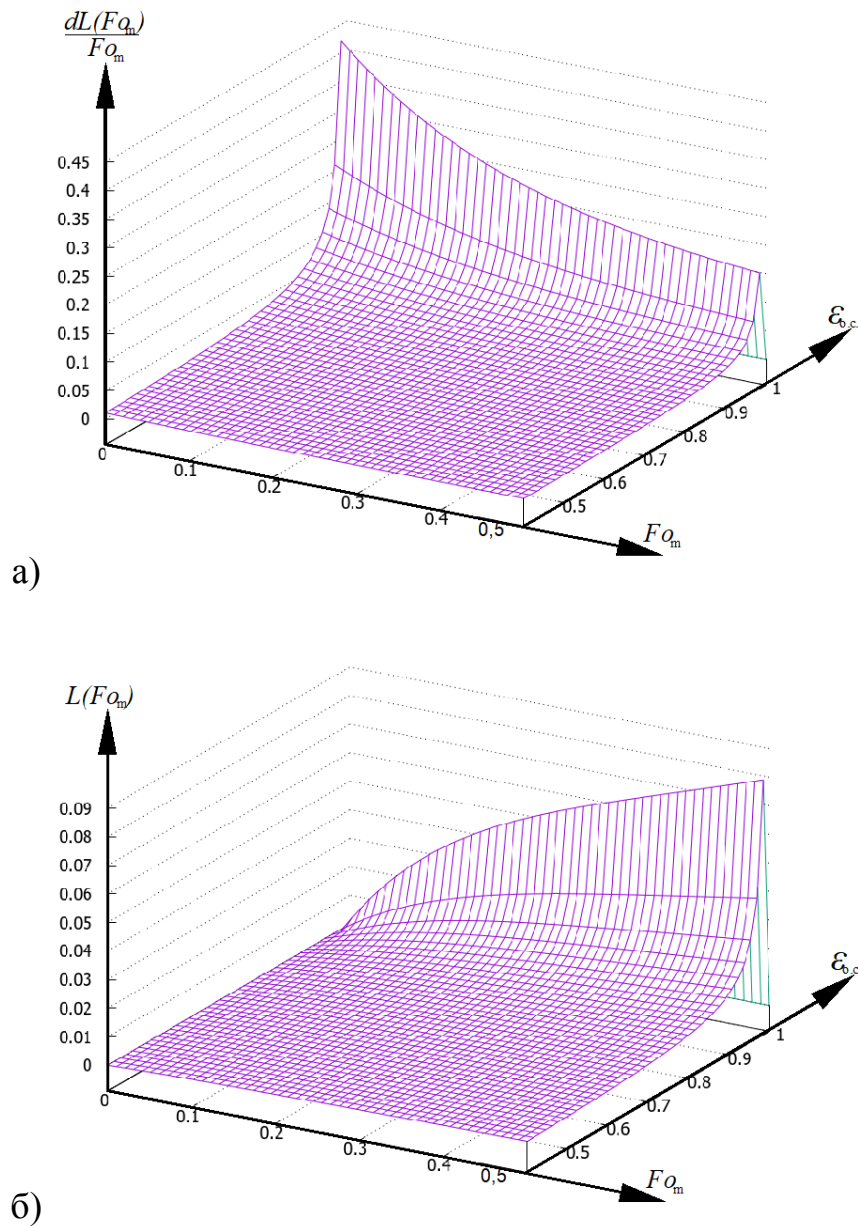


Рис. 3.7. Зависимость скорости кольматации (а),  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщины слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , (б) от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\epsilon_{oc}$ , при коэффициенте массопроводности, изменяющемся по линейному закону

На рис. 3.8 представлены графически результаты расчетов скорости кольматации,  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщины слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\epsilon_{oc}$ , при

коэффициенте массопроводности материала в твердой фазе резко снижающимся во времени процесса, для расчетов его значения аппроксимированы экспоненциальной (кривая 3 на рис. 3.5) зависимостью.

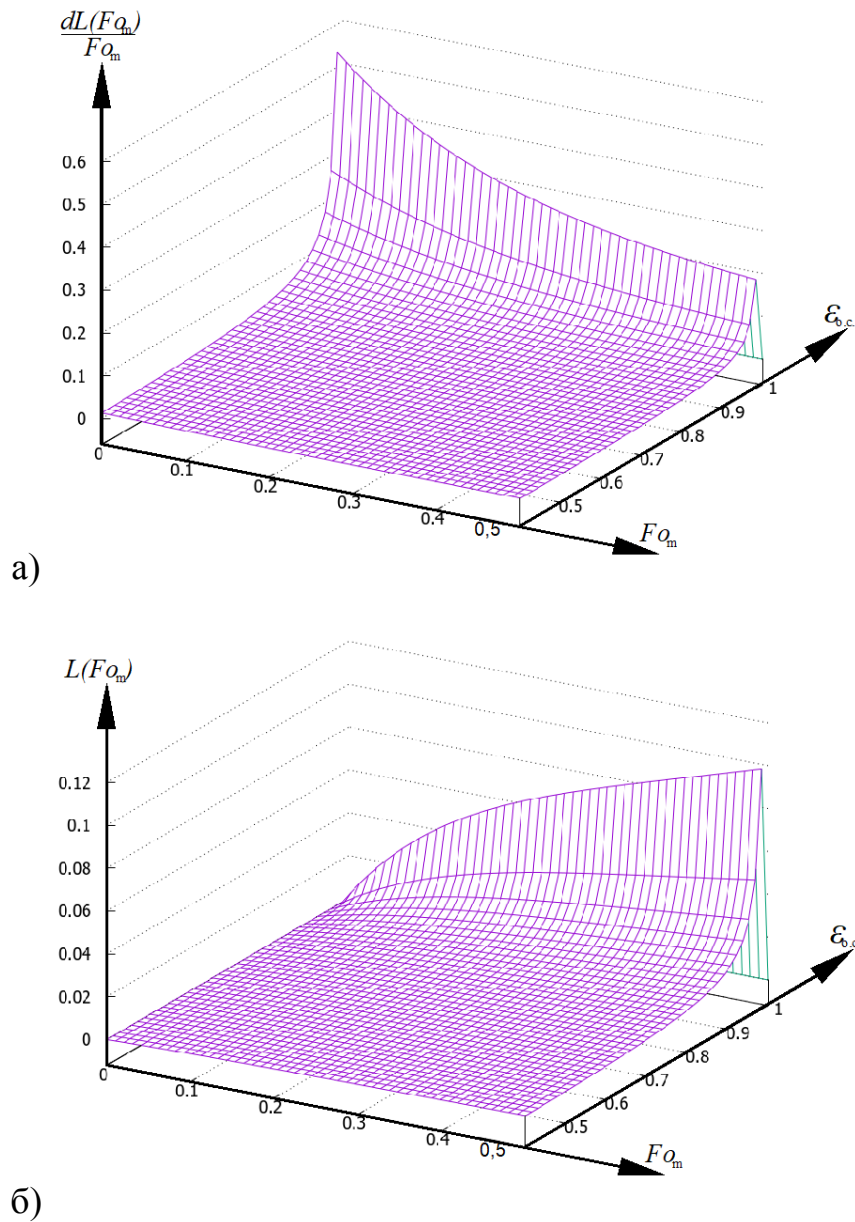


Рис. 3.8. Зависимость скорости кольматации (а),  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$ , и толщины слоя кольматанта,  $L(Fo_m)$ , (б) от массообменного критерия Фурье,  $Fo_m$ , и порозности слоя осадка,  $\epsilon_{oc}$ , при коэффициенте массопроводности изменяющемся по экспоненциальной зависимости

Из полученных графических зависимостей следует, что происходит снижение интенсивности процесса во времени, а также значительно снижается

интенсивность процесса при незначительном уменьшении порозности слоя осадка (от 1 до 0,9).

Для наглядной демонстрации влияния коэффициента массопроводности представим профили скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  от массообменного критерия Фурье  $Fo_m$  при одинаковом значении порозности слоя осадка  $\varepsilon_{oc} = 0,5$  для каждого частного случая (рис. 3.9). Здесь кривая 1 показывает результаты расчетов при постоянном во времени коэффициенте массопроводности; кривая 2 – изменение по линейной наклонной зависимости, а кривая 3 – изменение по экспоненциальной зависимости.

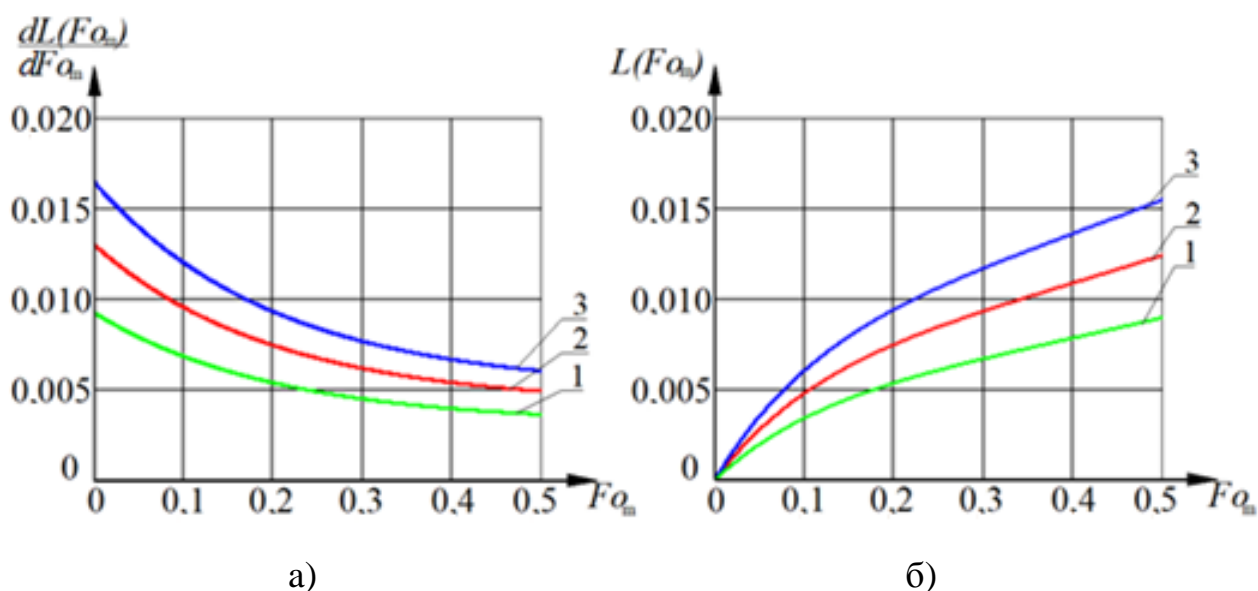


Рис. 3.9. Зависимость скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  (а) и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  (б) от массообменного критерия Фурье  $Fo_m$  при порозности слоя осадка  $\varepsilon_{oc} = 0,5$  и при значении коэффициента массопроводности: 1 – постоянном ( $k_{e0} = 4,11 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ); 2 – изменяющемся по наклонной линейной зависимости; 3 – изменяющемся по экспоненциальной зависимости

На рис. 3.10 представлены профили зависимости скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  от массообменного критерия

Фурье  $Fo_m$  при порозности слоя осадка  $\varepsilon_{oc} = 0,5$  и при изменяющемся значении потока массы  $\frac{\partial\theta(\bar{R}_k; Fo_m)}{\partial\bar{x}}$ .

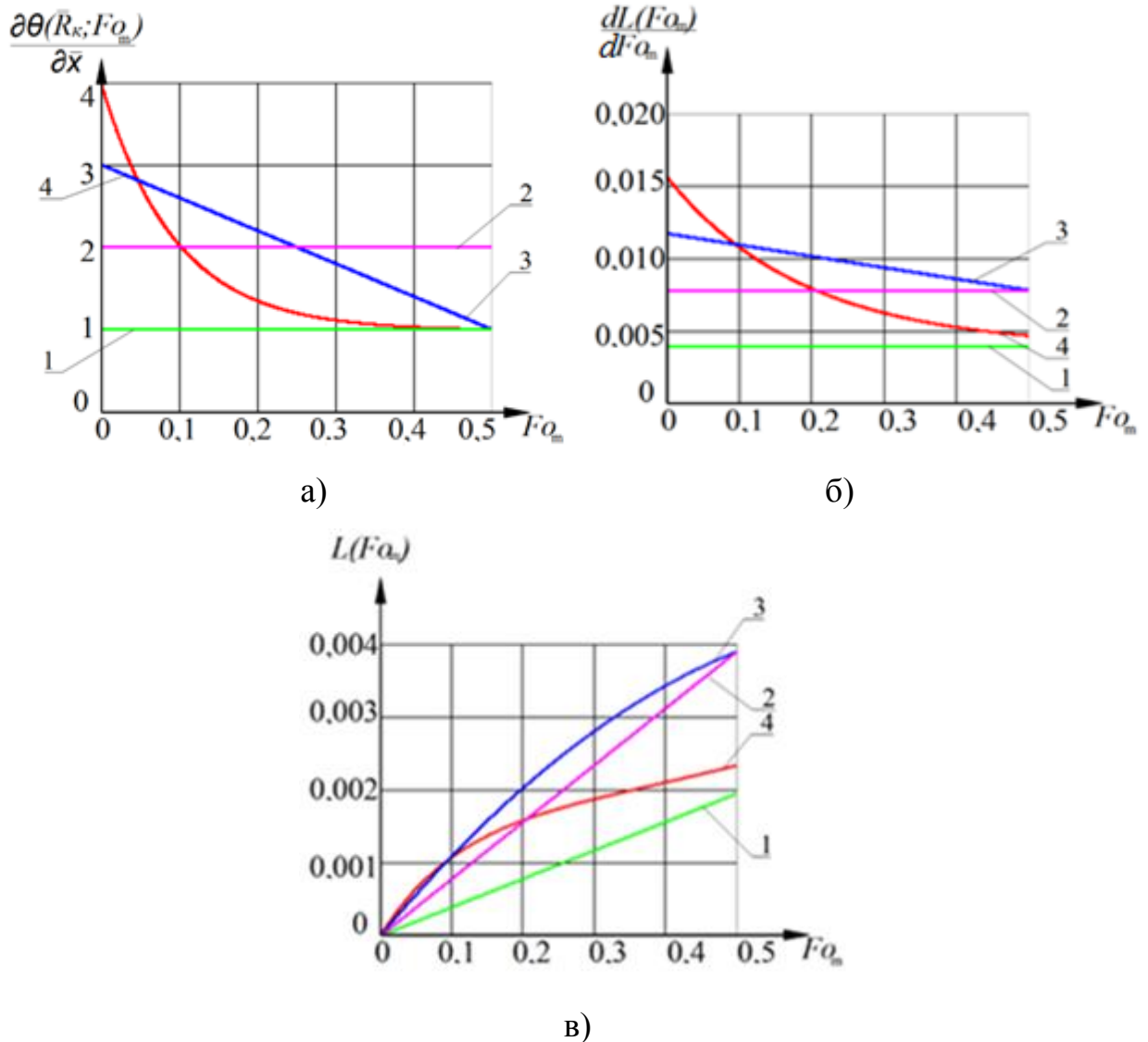


Рис. 3.10. Зависимость скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  (б) и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  (в) от массообменного критерия Фурье  $Fo_m$  при порозности слоя осадка  $\varepsilon_{oc} = 0,5$  и при значении потока массы  $\frac{\partial\theta(\bar{R}_k; Fo_m)}{\partial\bar{x}}$  (а): 1,2 – постоянном; 3 – изменяющемся по наклонной линейной зависимости; 4 – изменяющемся по экспоненциальной зависимости

Профили показывают, что со временем происходит ослабление потока массы, связанное, очевидно, с увеличением слоя кольматанта. Скорость кольматации при этом также снижается ввиду того, что слой кольматанта

частично или полностью закупорил поры и препятствует дальнейшему проникновению агрессивной среды вглубь бетона.

Представленная модель кольматации позволяет прогнозировать скорость коррозии цементных бетонов с учетом движения фронта кольматации и толщины слоя кольматанта. Математическое моделирование дает возможность использовать явление кольматации пор бетона для предотвращения развития коррозионных процессов в дальнейших экспериментальных исследованиях [258, 259].

Графические зависимости показывают, что скорость кольматации пор бетона при коррозии замедляется с течением времени, что связано с увеличением толщины слоя кольматанта. Из-за кольматации пор коррозия бетона ингибируется, так как проникновение агрессивной среды затруднено [260, 261].



## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С УЧЕТОМ ЯВЛЕНИЯ КОЛЬМАТАЦИИ

### 4.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА, ПРОТЕКАЮЩИХ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОМ ТЕЛЕ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ

Экспериментальные исследования процессов массопереноса и образования продуктов коррозии в капиллярно-пористом теле проводились на образце, изготовленном из 30 слоев фторопластовых мембран МФФК-5 (рис. 4.1).

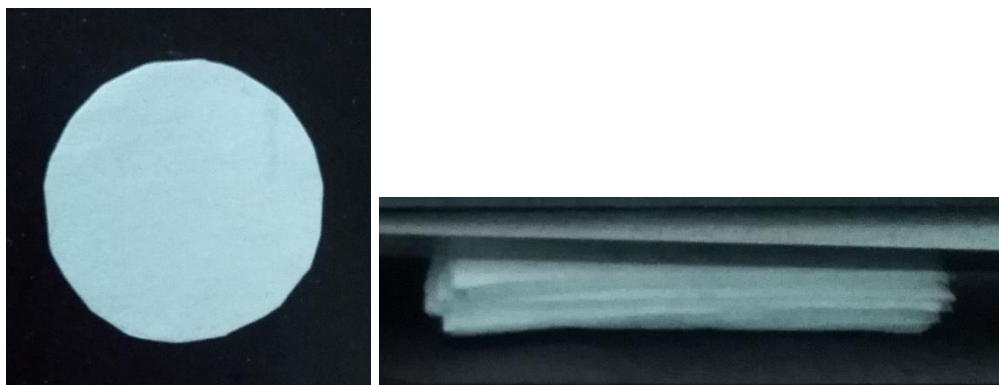
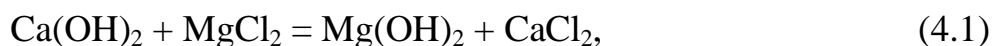


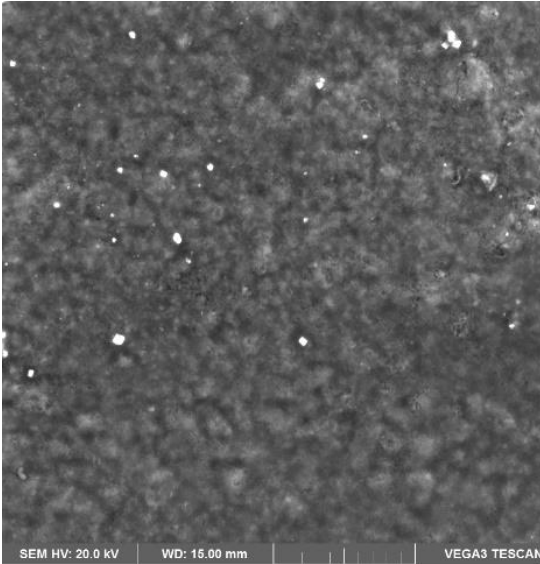
Рис. 4.1. Вид образца из фторопластовых мембран

Мембраны были предварительно пропитаны раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (концентрация 1,29 г/л), а затем помещены в ячейку (рис. 2.1) с 2 %-ым раствором  $\text{MgCl}_2$ . По истечении года образец был извлечен из ячейки и разобран на слои. После высушивания проведены исследования элементного состава поверхности каждого слоя мембран.

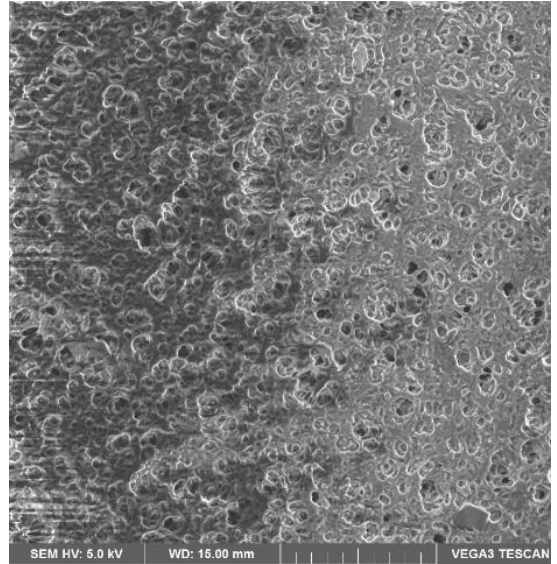
На рис. 4.2-1 видно, что на верхнем слое в порах мембраны осадился продукт реакции:



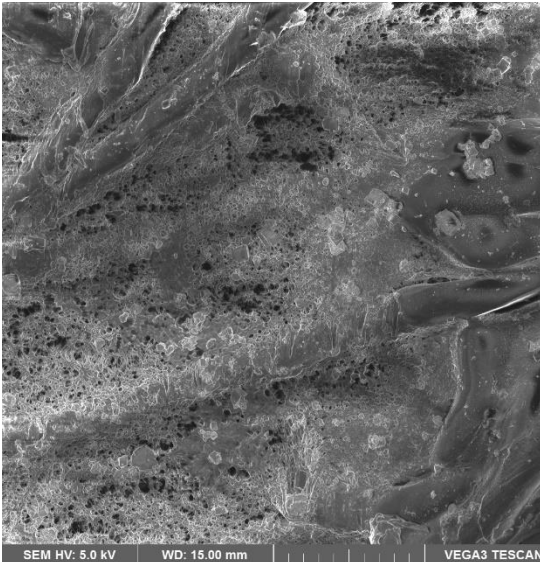
но уже на втором слое (рис. 4.1-2) следов кольматанта в порах мембраны не обнаружено. На остальных слоях в порах мембраны осадка также нет.



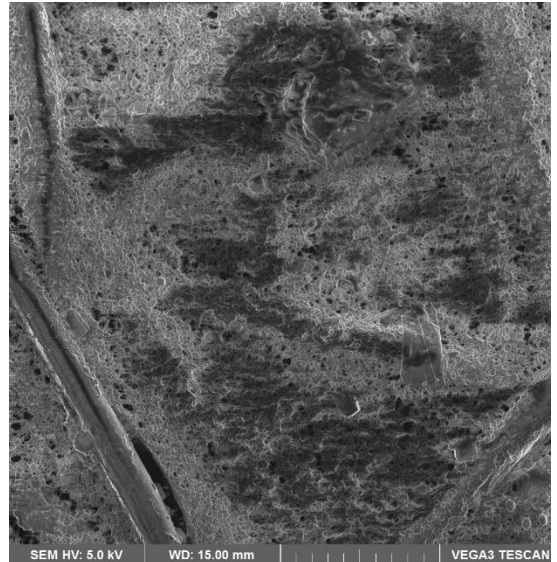
1)



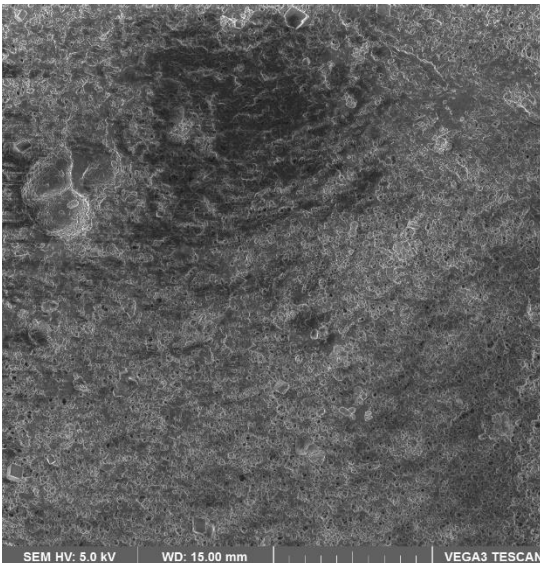
2)



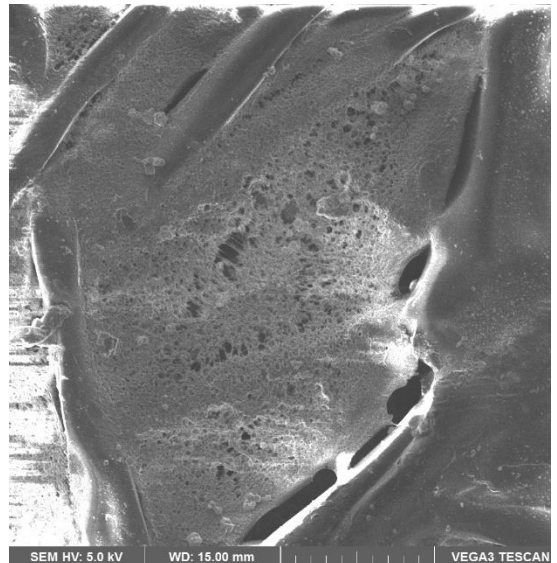
3)



4)

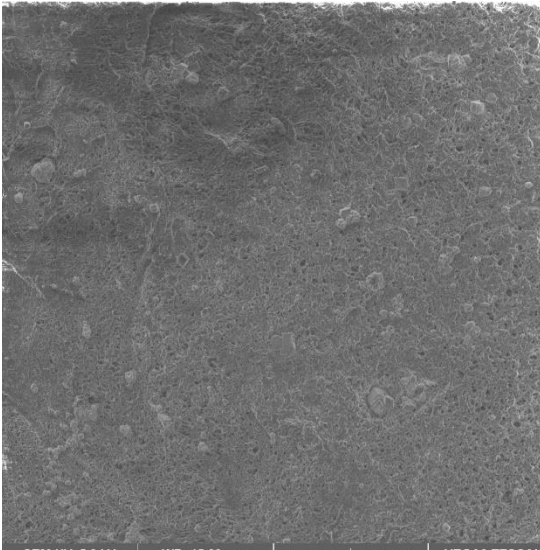


5)



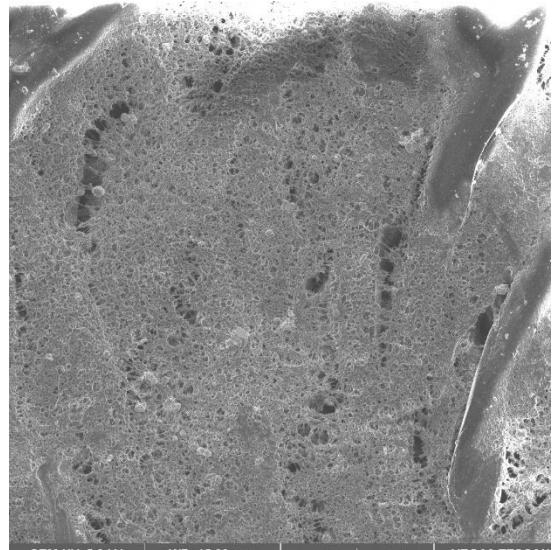
6)





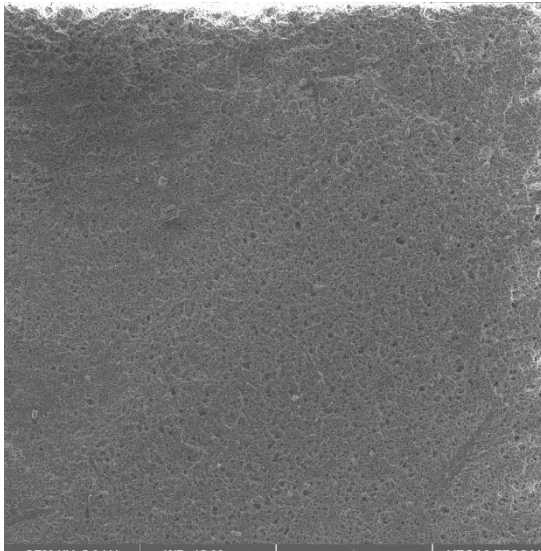
7)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 175 µm	Det: SE	50 µm
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



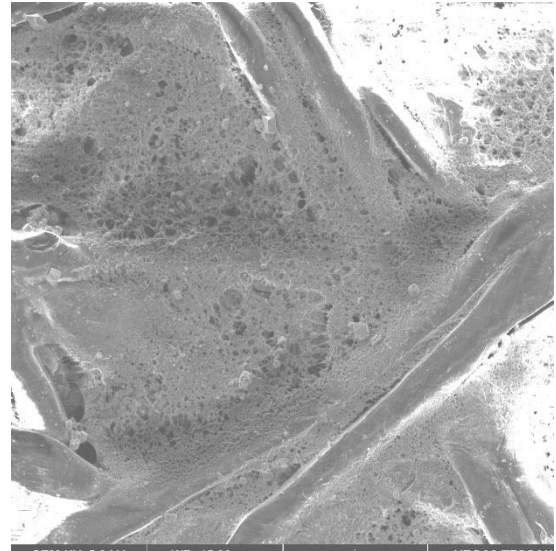
8)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 177 µm	Det: SE	50 µm
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



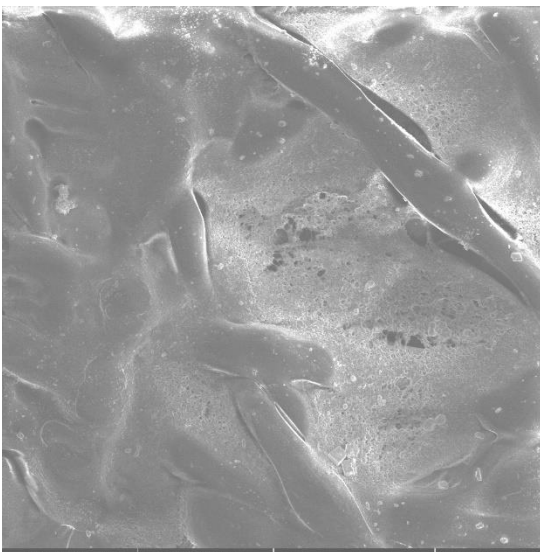
9)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 174 µm	Det: SE	50 µm
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



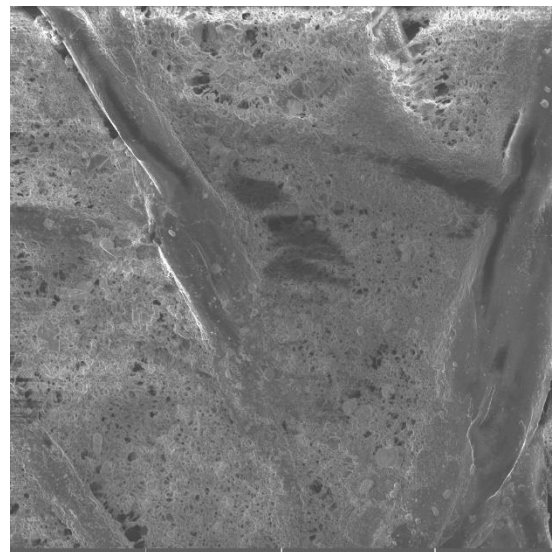
10)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 188 µm	Det: SE	50 µm
BI: 8.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



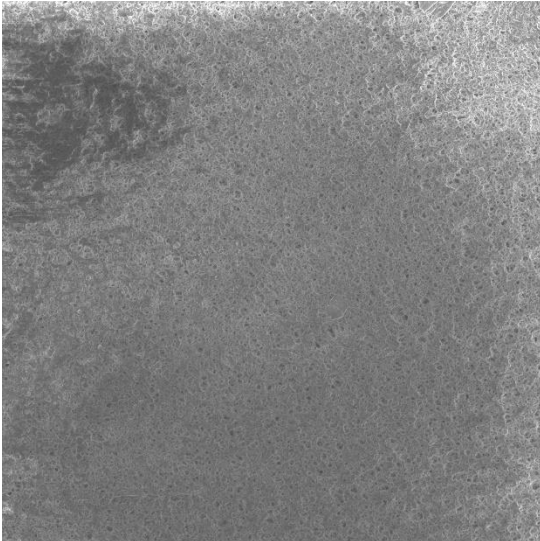
11)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 168 µm	Det: SE	50 µm
BI: 8.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



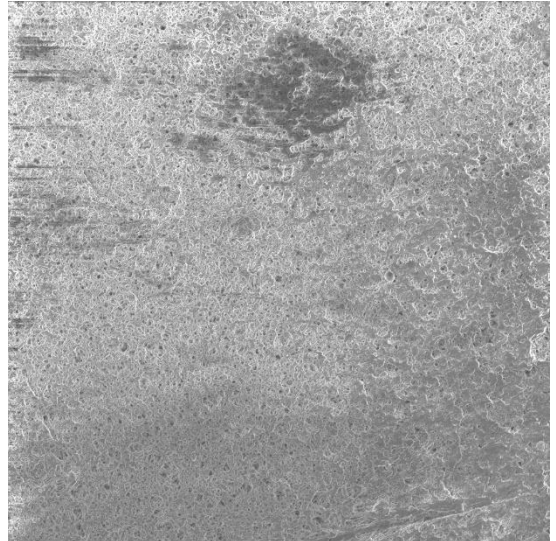
12)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 177 µm	Det: SE	50 µm
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



13)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 168 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



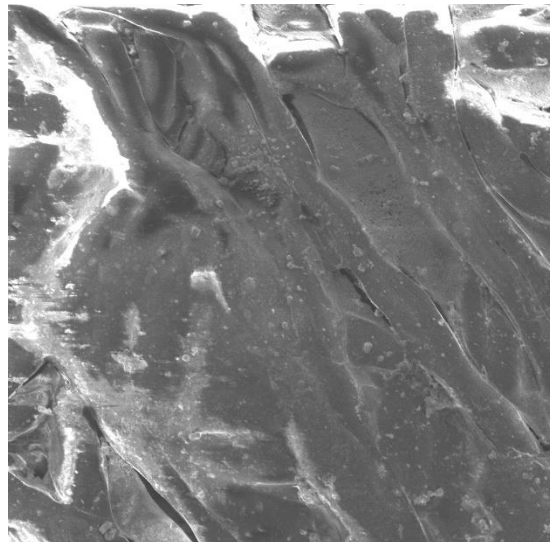
14)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 171 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



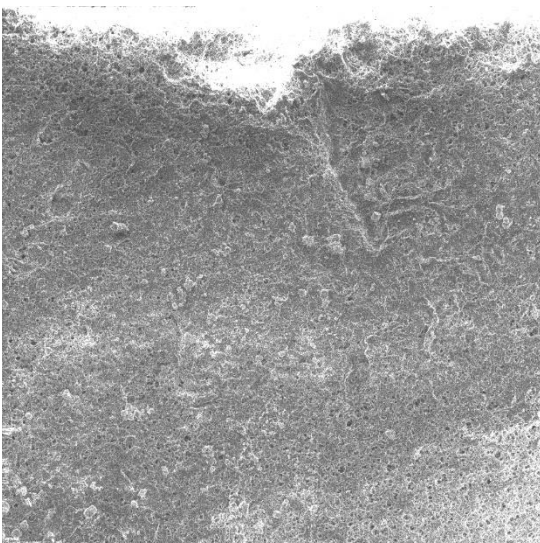
15)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 173 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



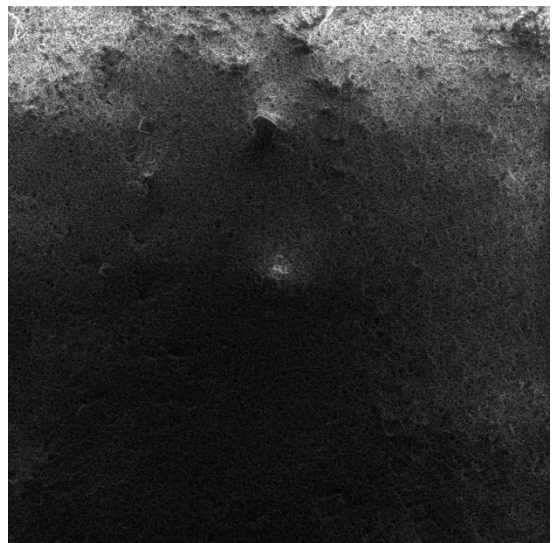
16)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 182 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



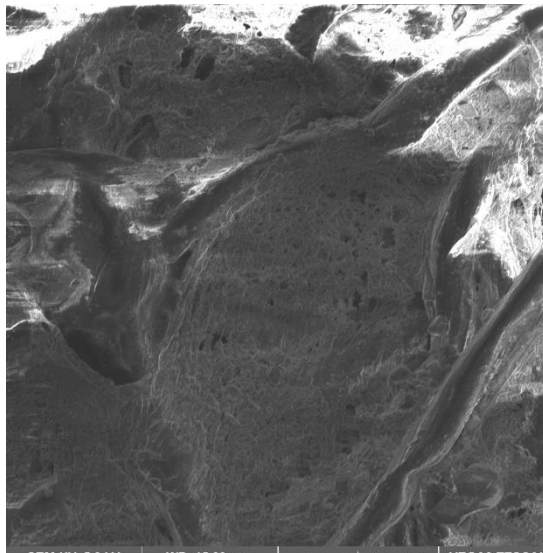
17)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 169 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 7.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



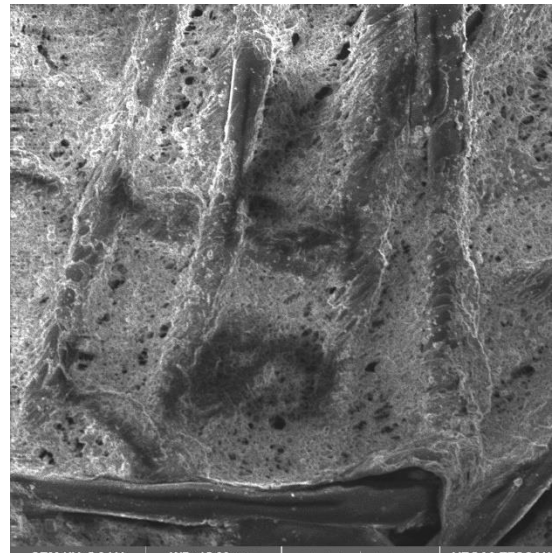
18)

SEM HV: 5.0 kV	WD: 15.00 mm	VEGA3 TESCAN
View field: 182 $\mu$ m	Det: SE	50 $\mu$ m
BI: 9.00	Александр Андреевич Овцын	Performance in nanospace



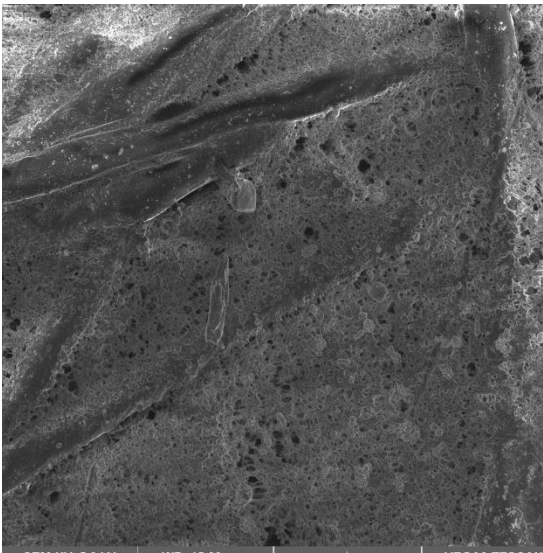
SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 169 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 9.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

19)



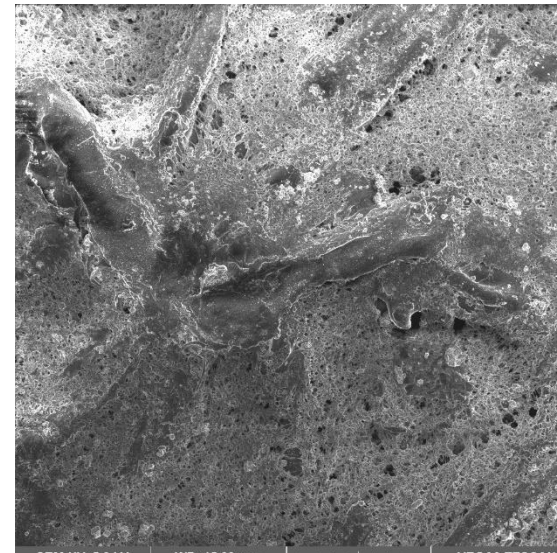
SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 171 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 7.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

20)



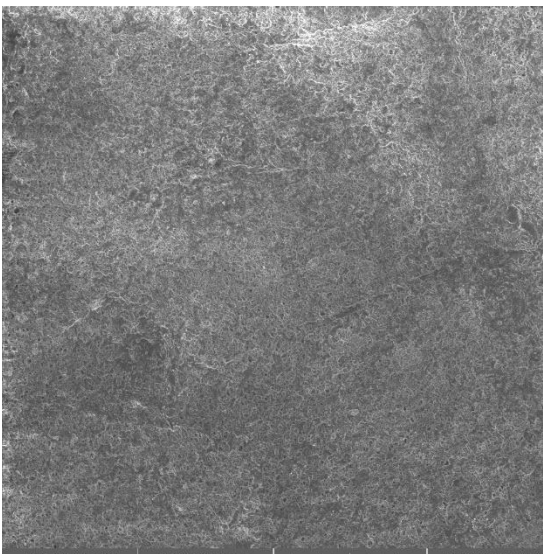
SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 183 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 7.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

21)



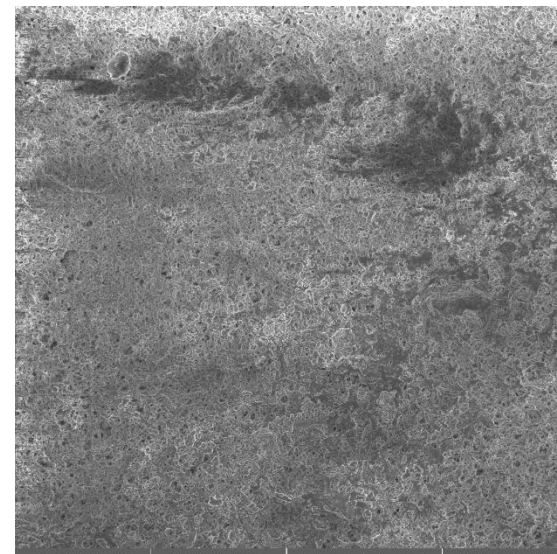
SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 188 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 7.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

22)



SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 177 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 7.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

23)



SEM HV: 5.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCAN  
 View field: 174 µm Det: SE 50 µm  
 BI: 7.00 Александр Андреевич Овцын Performance in nanospace

24)



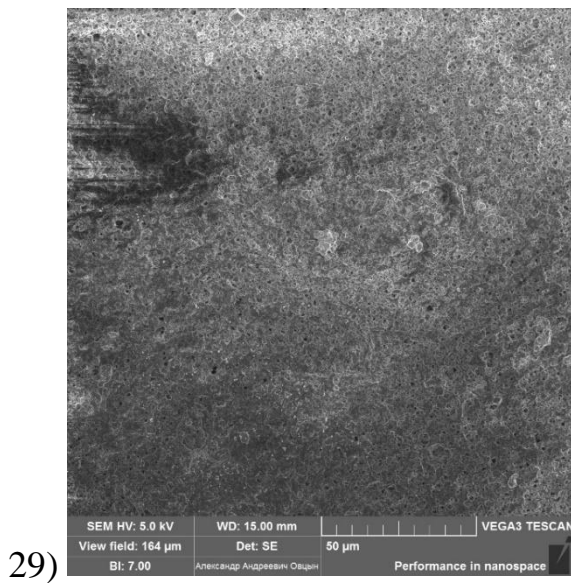
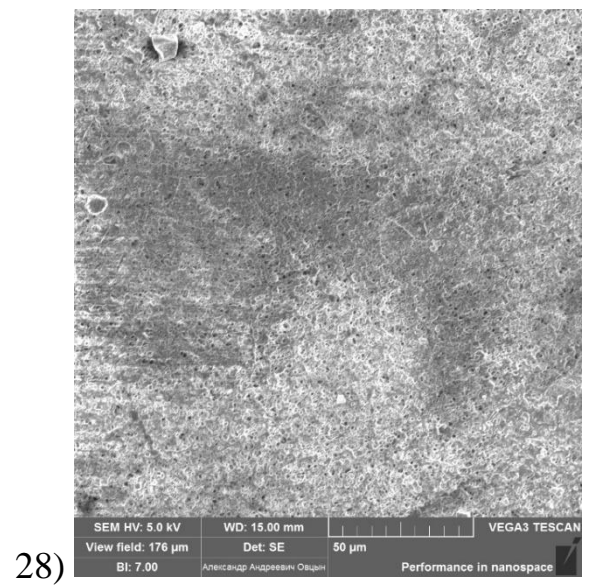
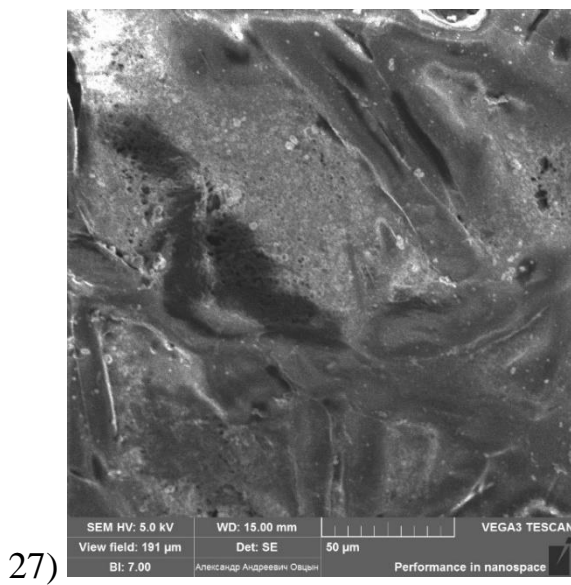
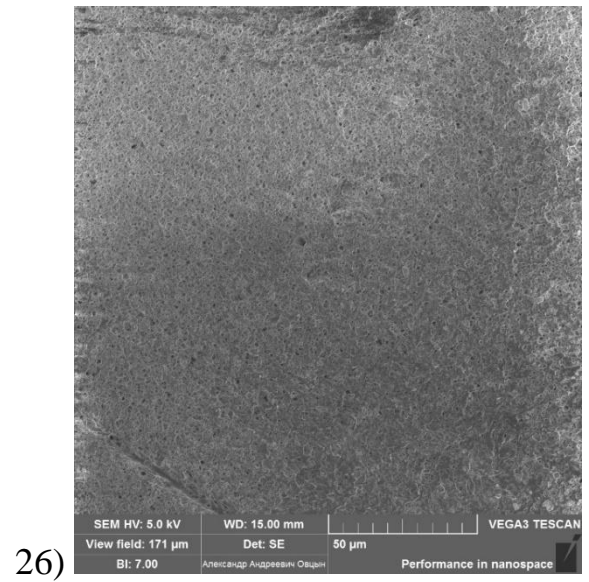
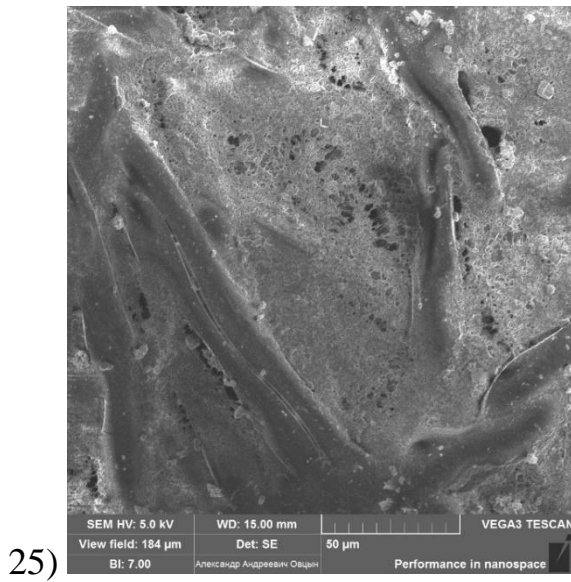


Рис. 4.2. Снимки поверхности мембран после проведения испытания на проницаемость

Определение элементного состава поверхности каждой мембраны показало, что по толщине образца концентрация хлорид-ионов уменьшается, а концентрация катионов кальция наоборот увеличивается (рис. 4.3). Эти данные согласуются с результатами исследований жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов [218, 256, 262, 263].

На поверхности первого слоя концентрация катионов кальция минимальна (0,44 %), поскольку весь кальций, находящийся в порах мембраны, прореагировал с хлорид-ионами из раствора  $MgCl_2$ .

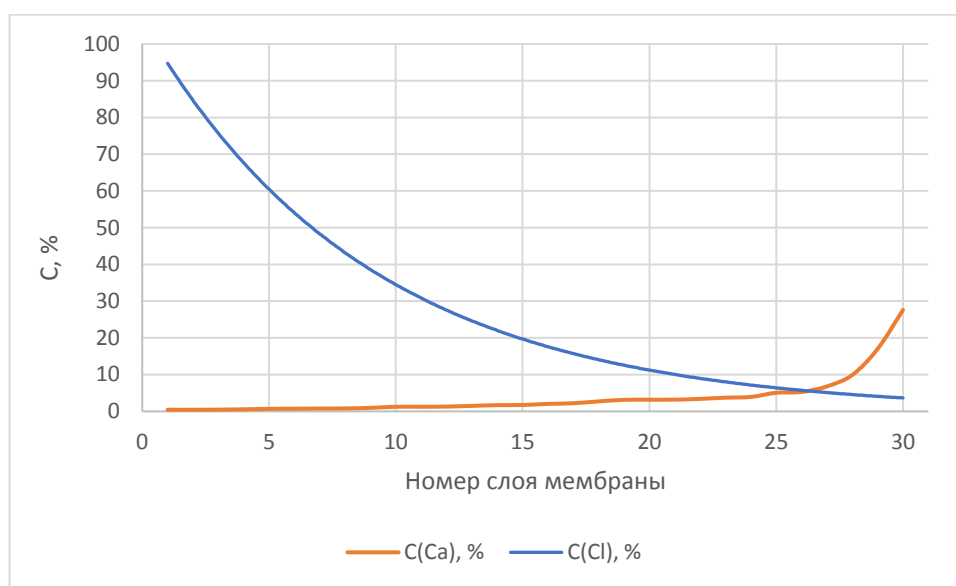


Рис. 4.3. Изменение концентраций реагирующих ионов по толщине образца

Минимальное содержание катионов кальция сохраняется до 5 слоя мембран, затем она постепенно повышается, поскольку вследствие кольматации пор продуктами коррозии проникновение хлорид-ионов по толщине образца замедляется. На поверхности последнего 30-го слоя образца концентрация катионов кальция составила 27,59 %, а концентрация хлорид ионов – 1,06 %.

Для определения показателей массопереноса и получения представлений о кинетике протекающих массообменных процессов необходимо установить количественные показатели концентраций ионов  $Ca^{2+}$  и  $Cl^-$ .

Для количественного анализа содержания катионов кальция и хлорид-ионов по толщине образца мембраны замачивались в дистиллированной воде. Анализ содержания катионов кальция в слоях мембран проводился по методике, описанной в п. 2.4. Анализ содержания хлорид-ионов в слоях мембран проводился по методике, описанной в п. 2.3. По полученным данным построены профили концентраций катионов кальция и хлорид-ионов по толщине образца (рис. 4.4 и рис. 4.5).

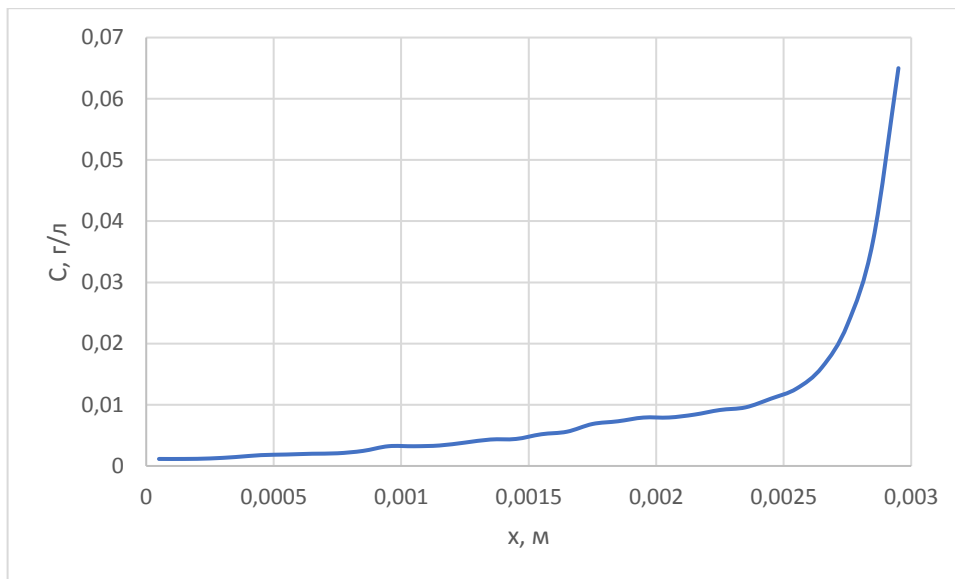


Рис. 4.4. Изменение концентрации катионов  $\text{Ca}^{2+}$  по толщине образца

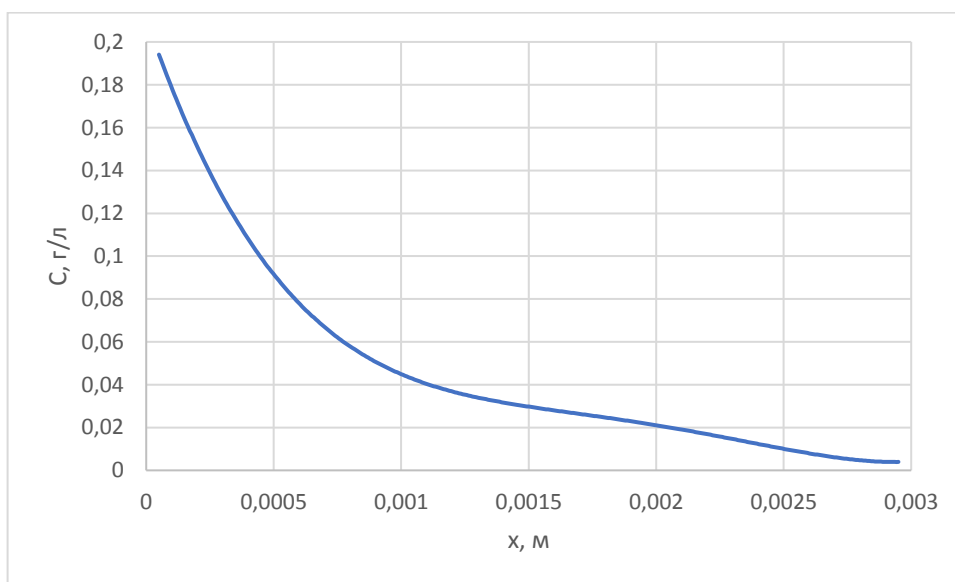


Рис. 4.5. Изменение концентрации хлорид-ионов по толщине образца

Результаты анализа показывают увеличение концентрации «свободных» (не связанных в соединении) ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и снижение концентрации «свободных» ионов  $\text{Cl}^-$ . Эти данные коррелируют с результатами качественного анализа, представленного на рис. 4.3.

Качественный и количественный анализ образца, состоящего из мембран, подтверждают гипотезу о предотвращении поступления агрессивной среды вглубь бетона вследствие образования в его порах слоя кольматанта при жидкостной коррозии в хлорид-содержащих средах.

#### 4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МАССОПЕРЕНОСА И СКОРОСТИ КОЛЬМАТАЦИИ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОГО ТЕЛА

По полученным в результате количественного анализа данным (рис. 4.4) произведен расчет значений коэффициентов массопроводности  $k$  (уравнение 4.2) и массоотдачи  $\beta$  (уравнение 4.3) в исследуемой системе.

$$k = \frac{q}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (4.2)$$

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

$$\beta = \frac{q}{\Delta C}, \quad (4.3)$$

где:  $\Delta C$  – разность концентраций,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Плотность потока массы вещества  $q$  из исследуемого образца в жидкую среду рассчитывается по следующему уравнению:

$$q = \frac{\Delta C_{\text{ж}}}{S \cdot \tau}, \quad (4.4)$$

где:  $\Delta C_{\text{ж}}$  – масса вещества, перешедшего из исследуемого образца в жидкую среду,  $\text{кг}$ .

Результаты расчетов приведены в таблице 4.1 и на рис. 4.6 и 4.7. При пересчете на систему «цементный бетон – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » получены значения  $k = 7,38 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\beta = 6,47 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$ .

Таблица 4.1

Экспериментально определенные характеристики массопереноса для системы «образец из мембран – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ »

Номер слоя	Плотность потока «свободного $Ca(OH)_2$ » в образце, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Плотность потока $Mg^{2+}$ в жидкости, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Коэффициент массоотдачи $\beta$ , $\text{м/с}$	Коэффициент массопроводности $k$ , $\text{м}^2/\text{с}$
1	$6,31405 \cdot 10^{-7}$	$2,03679 \cdot 10^{-7}$	$1,43501 \cdot 10^{-6}$	$3,23569 \cdot 10^{-14}$
2	$6,31405 \cdot 10^{-7}$	$2,03679 \cdot 10^{-7}$	$1,43501 \cdot 10^{-6}$	$6,47139 \cdot 10^{-14}$
3	$6,31215 \cdot 10^{-7}$	$2,03618 \cdot 10^{-7}$	$1,34301 \cdot 10^{-6}$	$9,70708 \cdot 10^{-14}$
4	$6,30644 \cdot 10^{-7}$	$2,03434 \cdot 10^{-7}$	$1,12615 \cdot 10^{-6}$	$1,29428 \cdot 10^{-13}$
5	$6,29883 \cdot 10^{-7}$	$2,03188 \cdot 10^{-7}$	$9,26299 \cdot 10^{-7}$	$1,61785 \cdot 10^{-13}$
6	$6,2963 \cdot 10^{-7}$	$2,03106 \cdot 10^{-7}$	$8,74486 \cdot 10^{-7}$	$1,94142 \cdot 10^{-13}$
7	$6,29313 \cdot 10^{-7}$	$2,03004 \cdot 10^{-7}$	$8,17289 \cdot 10^{-7}$	$2,26499 \cdot 10^{-13}$
8	$6,29122 \cdot 10^{-7}$	$2,02943 \cdot 10^{-7}$	$7,86403 \cdot 10^{-7}$	$2,58855 \cdot 10^{-13}$
9	$6,28171 \cdot 10^{-7}$	$2,02636 \cdot 10^{-7}$	$6,61233 \cdot 10^{-7}$	$2,91212 \cdot 10^{-13}$
10	$6,26268 \cdot 10^{-7}$	$2,02022 \cdot 10^{-7}$	$5,01015 \cdot 10^{-7}$	$3,23569 \cdot 10^{-13}$
11	$6,26268 \cdot 10^{-7}$	$2,02022 \cdot 10^{-7}$	$5,01015 \cdot 10^{-7}$	$3,55926 \cdot 10^{-13}$
12	$6,25951 \cdot 10^{-7}$	$2,0192 \cdot 10^{-7}$	$4,81501 \cdot 10^{-7}$	$3,88283 \cdot 10^{-13}$
13	$6,24746 \cdot 10^{-7}$	$2,01531 \cdot 10^{-7}$	$4,19293 \cdot 10^{-7}$	$4,2064 \cdot 10^{-13}$
14	$6,23478 \cdot 10^{-7}$	$2,01122 \cdot 10^{-7}$	$3,68922 \cdot 10^{-7}$	$4,52997 \cdot 10^{-13}$
15	$6,23224 \cdot 10^{-7}$	$2,0104 \cdot 10^{-7}$	$3,60245 \cdot 10^{-7}$	$4,85354 \cdot 10^{-13}$
16	$6,21258 \cdot 10^{-7}$	$2,00406 \cdot 10^{-7}$	$3,04538 \cdot 10^{-7}$	$5,17711 \cdot 10^{-13}$
17	$6,2018 \cdot 10^{-7}$	$2,00058 \cdot 10^{-7}$	$2,80624 \cdot 10^{-7}$	$5,50068 \cdot 10^{-13}$



Номер слоя	Плотность потока «свободного Ca(OH) <sub>2</sub> » в образце, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	Плотность потока Mg <sup>2+</sup> в жидкости, кг/(м <sup>2</sup> ·с)	Коэффициент массоотдачи β, м/с	Коэффициент массопроводности k, м <sup>2</sup> /с
18	6,16946·10 <sup>-7</sup>	1,99015·10 <sup>-7</sup>	2,26818·10 <sup>-7</sup>	5,82425·10 <sup>-13</sup>
19	6,14346·10 <sup>-7</sup>	1,98176·10 <sup>-7</sup>	1,96277·10 <sup>-7</sup>	6,14782·10 <sup>-13</sup>
20	6,14092·10 <sup>-7</sup>	1,98094·10 <sup>-7</sup>	1,9372·10 <sup>-7</sup>	6,47139·10 <sup>-13</sup>
21	6,13965·10 <sup>-7</sup>	1,98053·10 <sup>-7</sup>	1,92466·10 <sup>-7</sup>	6,79496·10 <sup>-13</sup>
22	6,12633·10 <sup>-7</sup>	1,97624·10 <sup>-7</sup>	1,80186·10 <sup>-7</sup>	7,11852·10 <sup>-13</sup>
23	6,1054·10 <sup>-7</sup>	1,96948·10 <sup>-7</sup>	1,63684·10 <sup>-7</sup>	7,44209·10 <sup>-13</sup>
24	6,09272·10 <sup>-7</sup>	1,96539·10 <sup>-7</sup>	1,55031·10 <sup>-7</sup>	7,76566·10 <sup>-13</sup>
25	6,02106·10 <sup>-7</sup>	1,94228·10 <sup>-7</sup>	1,18993·10 <sup>-7</sup>	8,08923·10 <sup>-13</sup>
26	6,00774·10 <sup>-7</sup>	1,93798·10 <sup>-7</sup>	1,13999·10 <sup>-7</sup>	8,4128·10 <sup>-13</sup>
27	5,91071·10 <sup>-7</sup>	1,90668·10 <sup>-7</sup>	8,69221·10 <sup>-8</sup>	8,73637·10 <sup>-13</sup>
28	5,71347·10 <sup>-7</sup>	1,84305·10 <sup>-7</sup>	5,76536·10 <sup>-8</sup>	9,05994·10 <sup>-13</sup>
29	5,58092·10 <sup>-7</sup>	1,8003·10 <sup>-7</sup>	4,65077·10 <sup>-8</sup>	9,38351·10 <sup>-13</sup>
30	4,59221·10 <sup>-7</sup>	1,48136·10 <sup>-7</sup>	1,66445·10 <sup>-8</sup>	9,70708·10 <sup>-13</sup>

Полученные данные показывают, что по толщине образца плотность потока массы переносимых компонентов снижается, что согласуется с результатами количественного анализа катионов кальция и хлорид-ионов в слоях мембран (рис. 4.4 и 4.5). Очевидно, что выход «свободного гидроксида кальция» из образца и проникновение хлорид-ионов с увеличением толщины образца затрудняется, что может быть объяснено коагулирующим эффектом образующихся по реакции (4.1) продуктов.

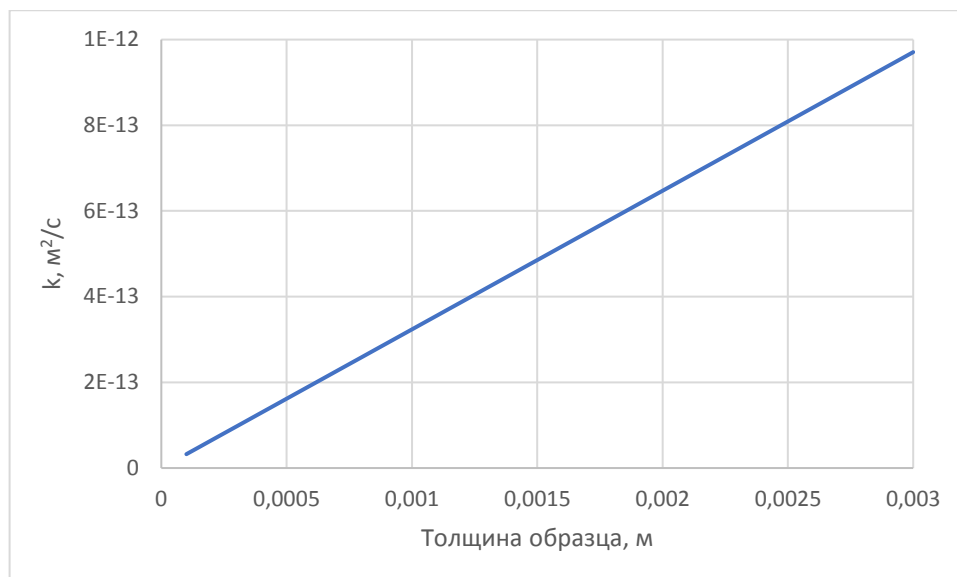


Рис. 4.6. Изменение коэффициента массопроводности по толщине образца

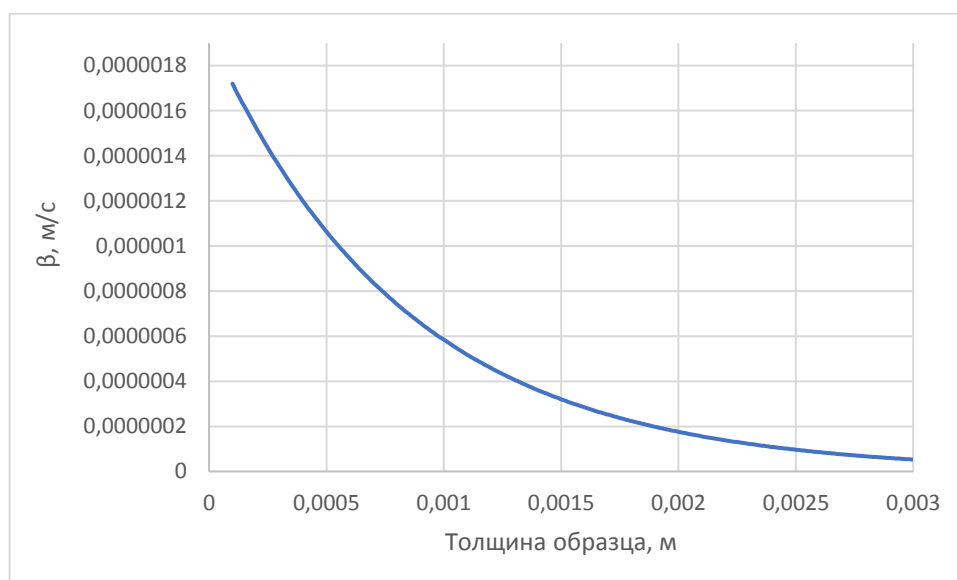


Рис. 4.7. Изменение коэффициента массоотдачи по толщине образца

По толщине образца происходит линейное увеличение коэффициента массопроводности (рис. 4.6), что связано с повышением концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в слоях мембраны (рис. 4.4). Уменьшение коэффициента массоотдачи (рис. 4.7) связано со снижением плотности потока массы переносимых компонентов.

При помощи разработанной математической модели кольматации пор цементных бетонов при жидкостной коррозии [259] определены значения скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  и толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  в

исследуемом образце. Полученные при обработке экспериментальных данных значения находятся в рассчитанных по математической модели интервалах значений соответствующих величин, изменяющихся по толщине образца по экспоненциальной зависимости (рис 4.8 и 4.9).

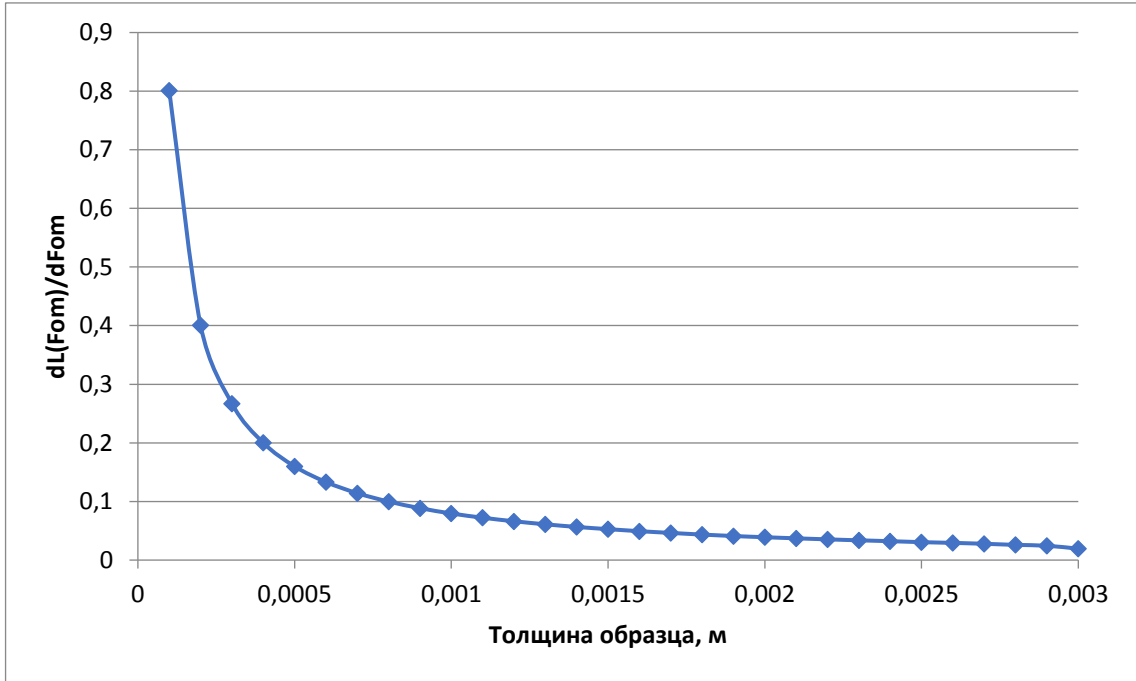


Рис. 4.8. Изменение скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  по толщине образца

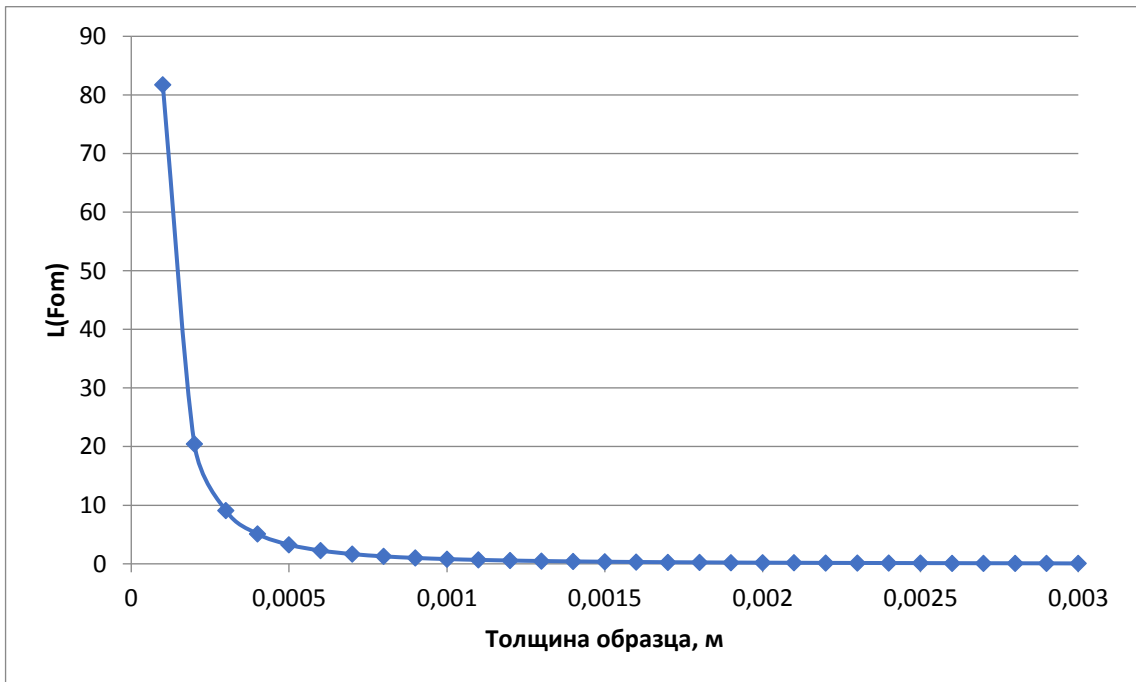


Рис. 4.9. Изменение толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  по толщине образца

#### 4.3. АПРОБАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОЛЬМАТАЦИИ ПОР ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ РЕАЛЬНЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Для определения скорости кольматации и толщины слоя кольматанта в ходе жидкостной коррозии цементных бетонов изготовлены образцы из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3 (рис. 4.10). Испытания коррозионной стойкости образцов проводились после набора ими прочности в течение 28 суток на воздухе при температуре 20 °С. В качестве агрессивной среды использовался 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ . Исследуемый образец был помещен в емкости объемом 3000 см<sup>3</sup>, наполненные 2 %-ым раствором  $MgCl_2$ . Определение содержания катионов кальция в жидкой среде проводилось по методике, описанной в п. 2.4.

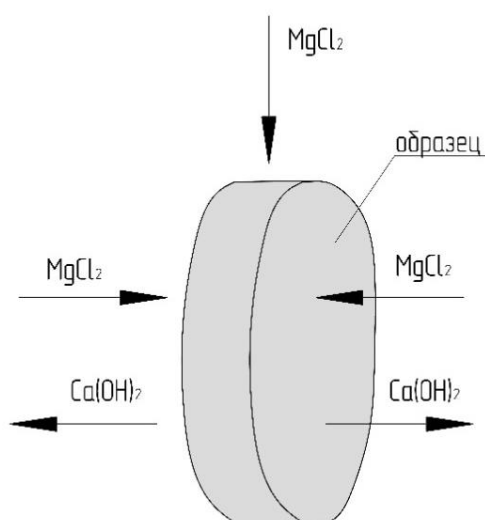


Рис. 4.10. Схема цементного образца для проведения испытаний на коррозионную стойкость

Результаты исследований, представленные на рис. 4.11, показывают, что после 70 суток испытаний концентрация катионов  $Ca^{2+}$  в жидкой фазе выходит на постоянные значения, а после 150 суток в исследуемой системе наступает состояние близкое к равновесному [31, 264, 265].

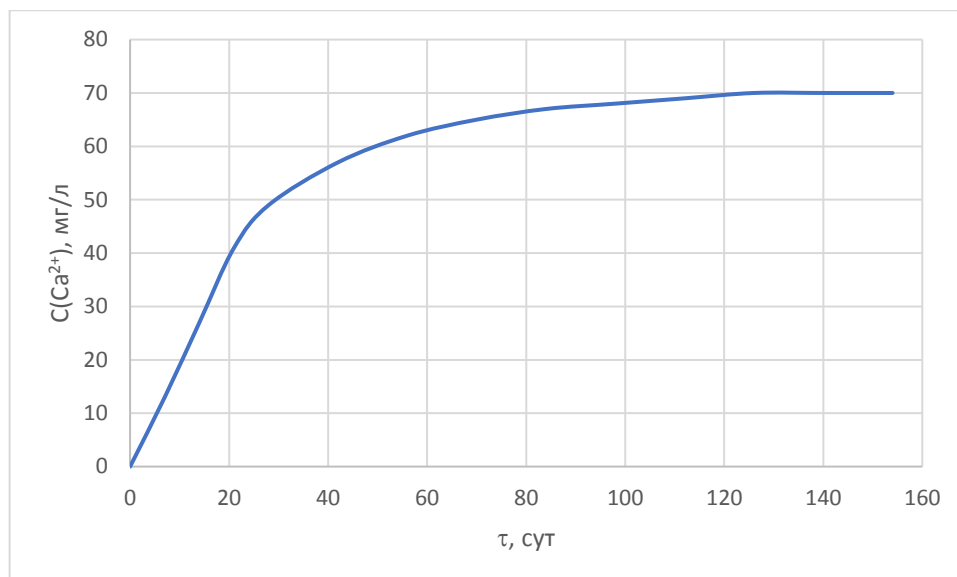


Рис. 4.11. Кинетическая кривая катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$  для образца из цементного бетона без добавок

С помощью математической модели жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов [32, 265-269], разработанной в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова, произведен расчет профилей концентрации «свободного гидроксида кальция» по толщине образца при коррозии в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$  на разных этапах проведения эксперимента (рис. 4.12).

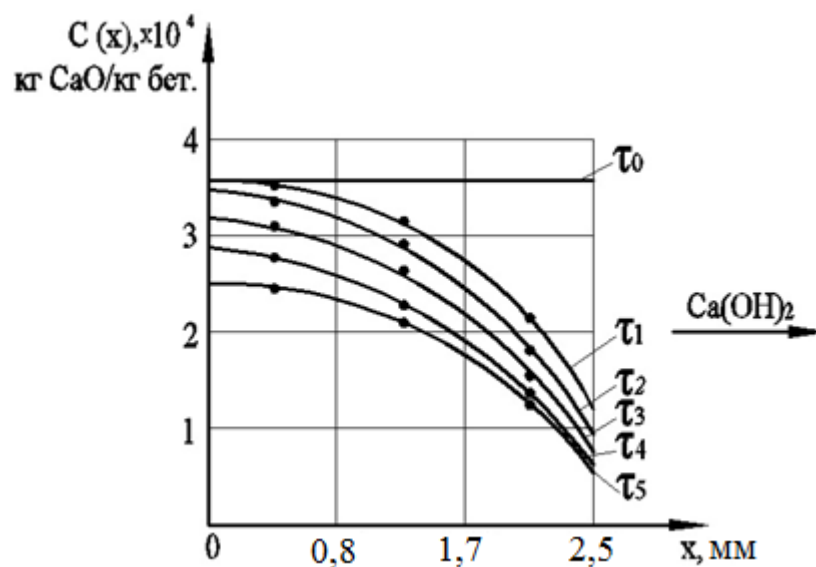


Рис. 4.12. Профили концентраций  $\text{Ca(OH)}_2$  по толщине образца в 2 %-ом растворе  $\text{MgCl}_2$  при  $\tau$ : 1 – 14 сут; 2 – 28 сут; 3 – 42 сут; 4 – 56 сут; 5 – 70 сут

Полученные профили концентраций позволяют определить градиенты концентраций переносимого компонента на границе раздела фаз и рассчитать для исследуемой системы «цементный бетон – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » по уравнениям 4.2-4.4 характеристики массопереноса, представленные в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Экспериментально определенные характеристики массопереноса для системы «цементный бетон – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ »

№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного $Ca(OH)_2$ » в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	$3,39 \cdot 10^{-8}$
2	Плотность потока $Mg^{2+}$ в жидкости, $кг/(м^2 \cdot с)$	$2,60 \cdot 10^{-8}$	$4,43 \cdot 10^{-8}$	$5,12 \cdot 10^{-8}$	$5,15 \cdot 10^{-8}$	$5,97 \cdot 10^{-9}$
3	Коэффициент массоотдачи $\beta$ , м/с	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
4	Коэффициент массопроводности $k$ , $м^2/с$	$4,26 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$8,94 \cdot 10^{-10}$	$5,27 \cdot 10^{-10}$	$2,61 \cdot 10^{-10}$

Расчитанные по экспериментальным данным значения характеристик массопереноса соответствуют литературным и справочным данным и дополняют полученные ранее результаты исследований других авторов [14, 110, 270-273].

На рис. 4.13 видно, что с течением времени происходит уменьшение коэффициента массопроводности по экспоненциальному закону, что соответствует замедлению массообменных процессов, протекающих в бетоне при жидкостной коррозии, вследствие образования в порах продуктов реакции (4.1). С учетом этого по уравнениям (3.24) и (3.25) произведен расчет скорости кольматации цементного бетона без добавок и толщины слоя кольматанта при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  (рис. 4.14 и 4.15).

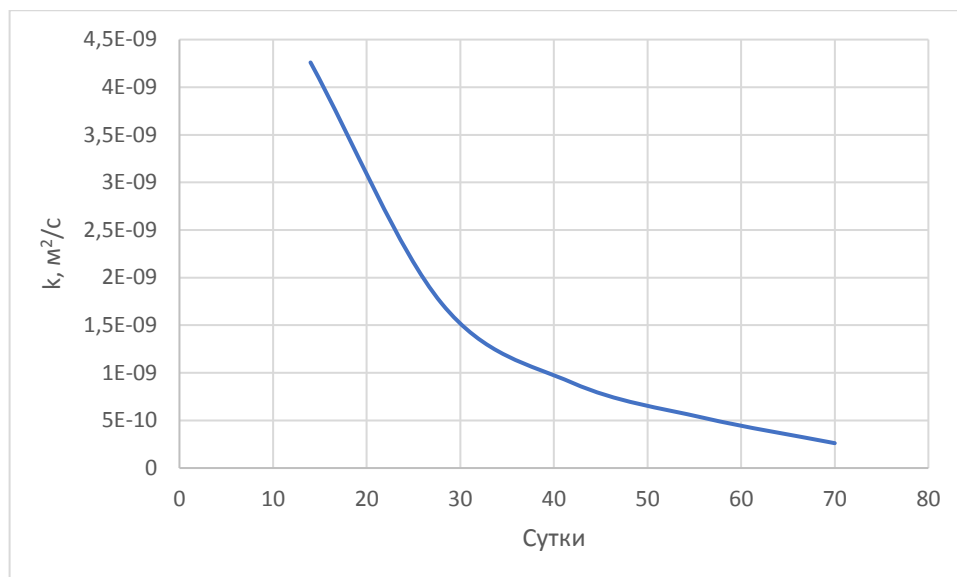


Рис. 4.13. Изменение значения коэффициента массопроводности в системе «цементный бетон – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » с течением времени

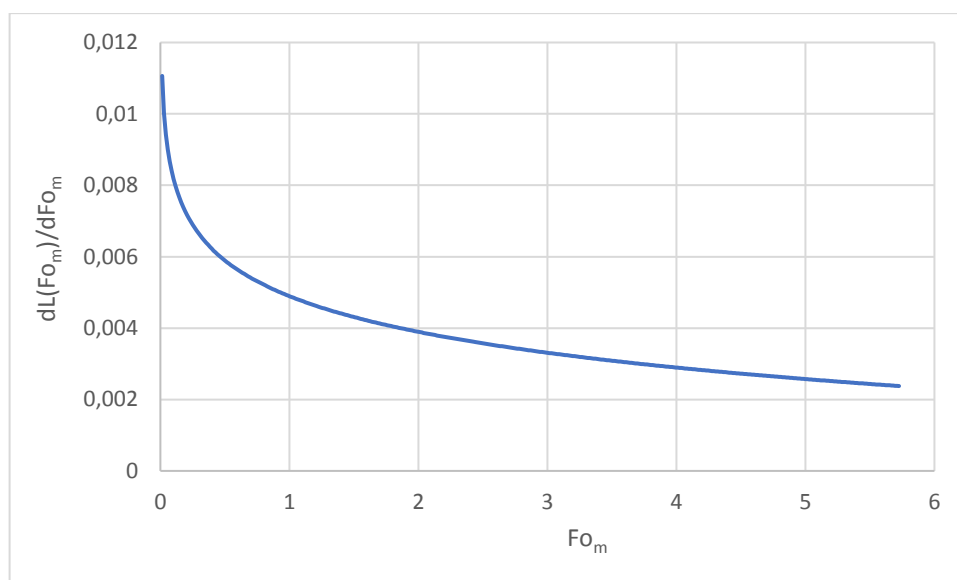


Рис. 4.14. Изменение во времени скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  при жидкостной коррозии цементного бетона в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$

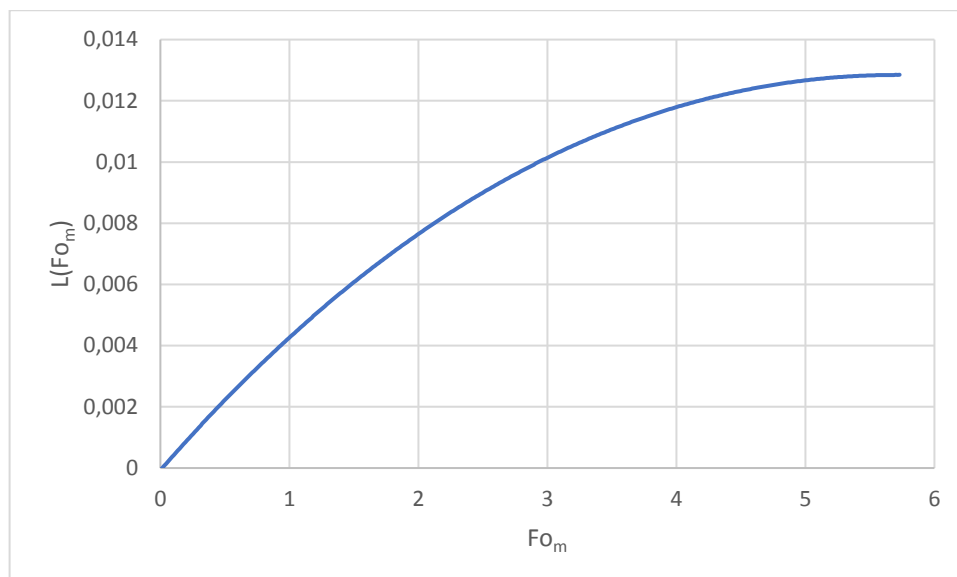


Рис. 4.15. Изменение во времени толщины слоя колюматанта  $L(Fo_m)$  при жидкостной коррозии цементного бетона в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$

Вид полученных кривых соответствует рассчитанным по математической модели зависимостям, представленным на рис. 3.7 (кривая 4). Установленные значения скорости колюматации цементного бетона при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  и толщины слоя колюматанта соответствуют прогнозируемым с помощью математического моделирования значениям соответствующих величин, что позволяет судить об адекватности разработанной модели колюматации пор цементных бетонов.

Одним из примеров колюматации пор бетонов является объемная гидрофобизация посредством введения гидрофобизирующих добавок в цементный раствор на стадии изготовления. Гидрофобизирующие добавки осаждаются в порах бетона при твердении, что приводит к снижению скорости проникновения жидкой среды вглубь бетона и повышению стойкости бетона к воздействию агрессивных веществ [256].

Поскольку 2 %-ый раствор  $MgCl_2$  является сильноагрессивной средой для цементных бетонов согласно ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 5), оптимальная концентрация гидрофобизирующей добавки составляет 0,7 % по массе цемента, что соответствует марки бетона по



водонепроницаемости W8 [260]. В качестве гидрофобизатора использовался стеарат кальция, вводимый в цементную смесь при изготовлении образца.

Для исследования коррозионной стойкости гидрофобизированных бетонов образец марки бетона по водонепроницаемости W8 был помещен в емкость с 2 %-ым раствором  $MgCl_2$  объемом  $3000\text{ см}^3$ . Определение содержания катионов кальция в жидкой среде проводилось по методике, описанной в п. 2.4. Результаты анализа (рис. 4.16) показывают, что в исследуемой системе состояние близкое к равновесному достигается на 40-е сутки проведения испытаний.

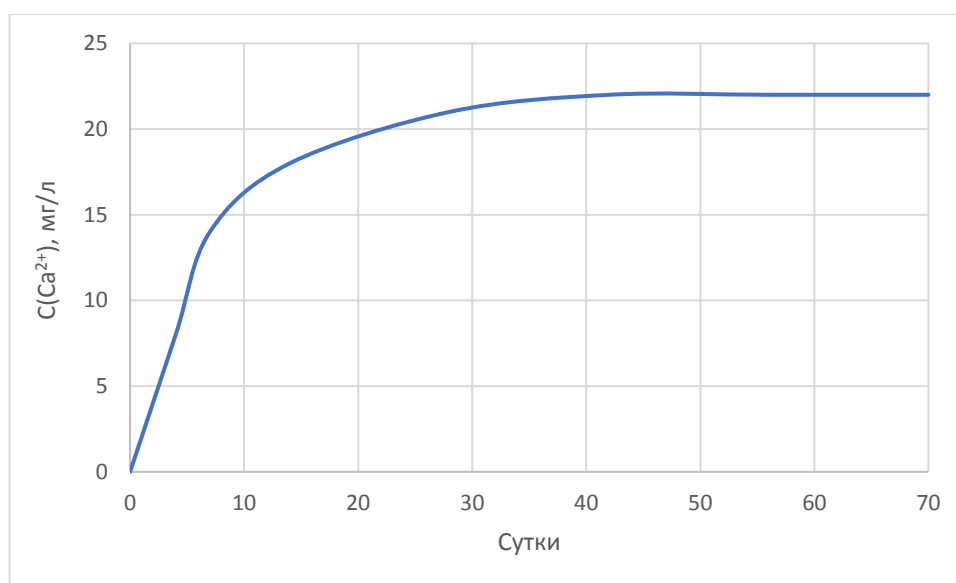


Рис. 4.16. Кинетическая кривая катионов  $Ca^{2+}$  в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  для образца марки бетона по водонепроницаемости W8

Замедление массообменных процессов при жидкостной коррозии гидрофобизированного цементного бетона связано с прекращением поступления «свободного гидроксида кальция» из поровой жидкости образца и затруднением проникания агрессивной среды вглубь бетона вследствие колюматизирующего эффекта гидрофобизирующей добавки.

С помощью математической модели жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов [31, 32, 265-269], разработанной в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова, произведен расчет профилей концентрации «свободного гидроксида кальция» по толщине образца марки бетона по

водонепроницаемости W8 при коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  на разных этапах проведения эксперимента (рис. 4.17).

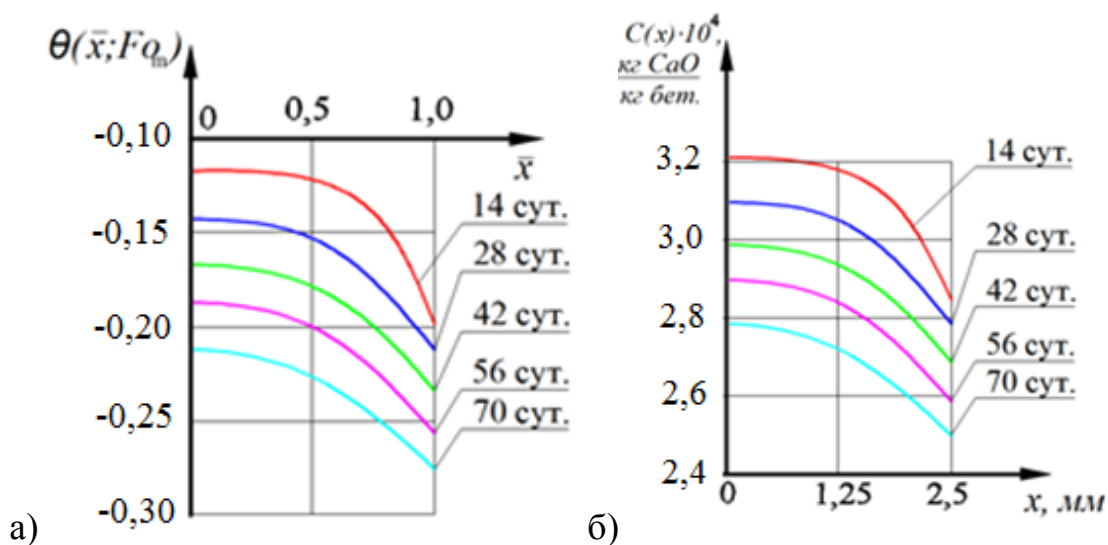


Рис. 4.17. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца марки по водонепроницаемости W8 в безразмерных координатах (а) и в координатах с реальными физическими размерами (б)

Полученные профили концентраций позволяют определить градиенты концентраций переносимого компонента на границе раздела фаз и рассчитать для исследуемой системы «цементный бетон марки по водонепроницаемости W8 – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » по уравнениям 4.2-4.4 характеристики массопереноса, представленные в таблице 4.3 [23].

Результаты расчетов показывают, что плотность потока «свободного гидроксида кальция» в начальный период времени является максимальной и с течением времени снижается, что также свидетельствует о замедлении массообменных процессов в исследуемой системе «цементный бетон марки по водонепроницаемости W8 – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » вследствие кольтматации пор.

Таблица 4.3

Экспериментально определенные характеристики массопереноса для системы «цементный бетон марки по водонепроницаемости W8 – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ »

№ п/п	Наименование показателя	$\tau$ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока «свободного $Ca(OH)_2$ » в образце, $кг/(м^2 \cdot с)$	$5,65 \cdot 10^{-8}$	$3,14 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$
2	Плотность потока $Mg^{2+}$ в жидкости, $кг/(м^2 \cdot с)$	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$7,44 \cdot 10^{-9}$	$5,72 \cdot 10^{-9}$	$4,41 \cdot 10^{-9}$
3	Коэффициент массоотдачи $\beta$ , м/с	$7,15 \cdot 10^{-7}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$
4	Коэффициент массопроводности $k$ , $м^2/с$	$6,06 \cdot 10^{-9}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-9}$	$3,82 \cdot 10^{-9}$	$3,55 \cdot 10^{-9}$

Значения коэффициентов массопроводности и массоотдачи с течением времени уменьшаются (рис. 4.18 и 4.19). Резкое изменение значений всех характеристик массопереноса сменяется вялотекущим процессом, постепенно выходящим на постоянные параметры [23, 256, 257].

Очевидно, что введением гидрофобизаторов и обеспечением кольматации пор бетона можно повышать его коррозионную стойкость и обеспечивать необходимую долговечность бетонных изделий и конструкций в зависимости от агрессивности среды [23, 252].

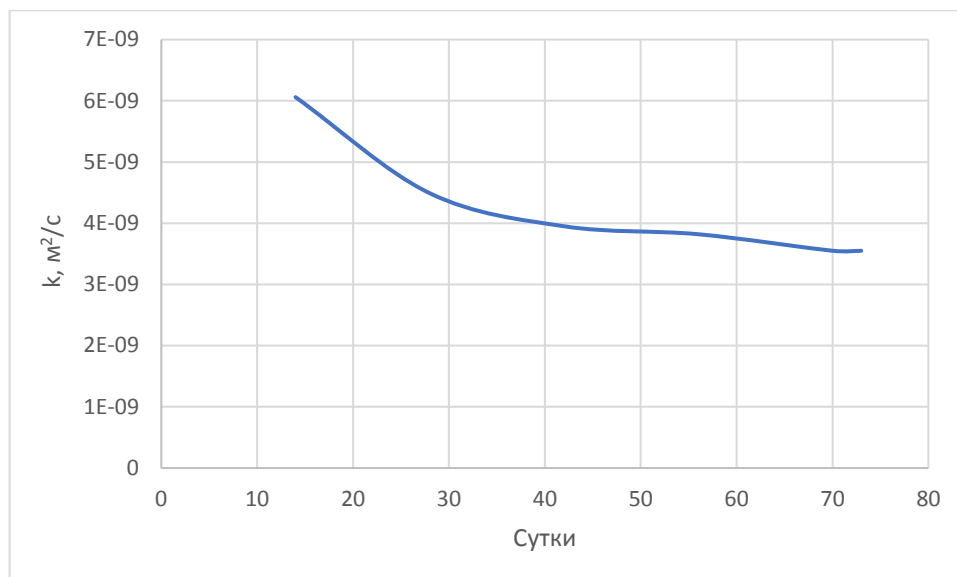


Рис. 4.18. Изменение значения коэффициента массопроводности в системе «цементный бетон марки по водонепроницаемости W8 – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » с течением времени

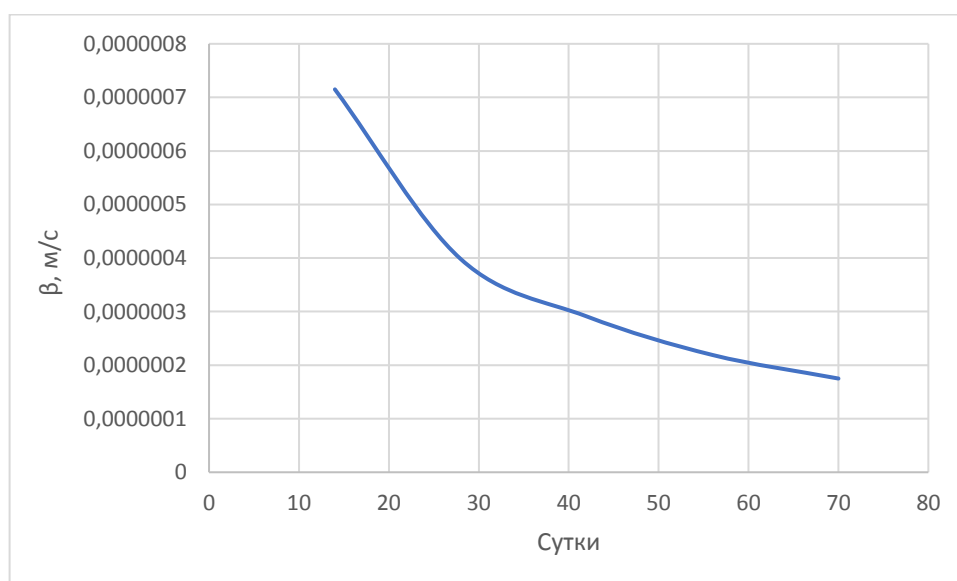


Рис. 4.19. Изменение значения коэффициента массоотдачи в системе «цементный бетон марки по водонепроницаемости W8 – 2 %-ый раствор  $MgCl_2$ » с течением времени

Из рис. 4.18 следует, что коэффициент массопроводности материала в твердой фазе снижается во времени процесса по экспоненциальной зависимости.

С учетом этого по уравнениям (3.24) и (3.25) произведен расчет скорости кольматации гидрофобизированных цементных бетонов марки по водонепроницаемости W8 и толщины слоя кольматанта при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  (рис. 4.20 и 4.21).

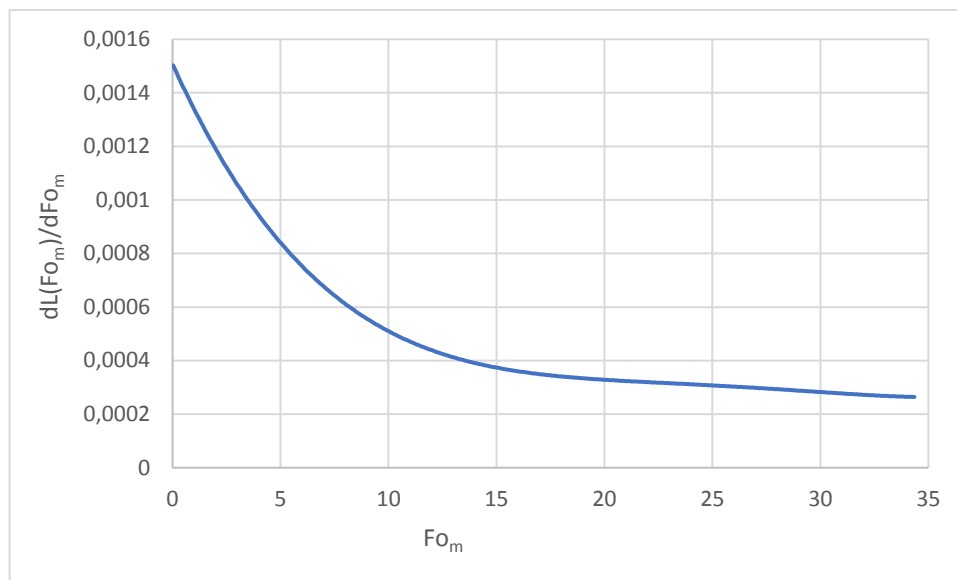


Рис. 4.20. Изменение во времени скорости кольматации  $\frac{dL(Fo_m)}{dFo_m}$  при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  гидрофобизированного цементного бетона марки по водонепроницаемости W8

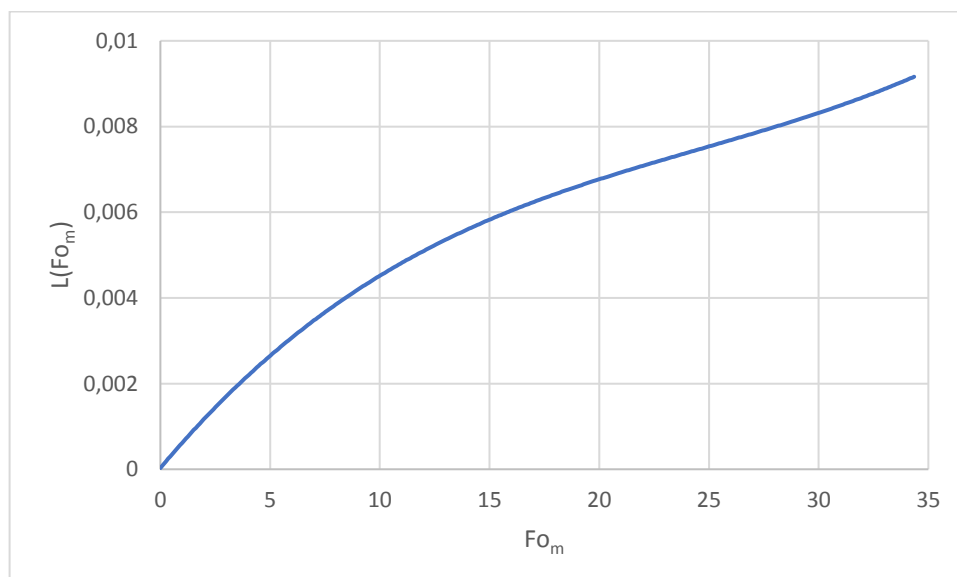


Рис. 4.21. Изменение во времени толщины слоя кольматанта  $L(Fo_m)$  при жидкостной коррозии в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  гидрофобизированного цементного бетона марки по водонепроницаемости W8

Вид полученных кривых соответствует рассчитанным по математической модели зависимостям, представленным на рис. 3.7 (кривая 4), что позволяет применять разработанную модель кольтматации для описания массообменных процессов, протекающих при жидкостной коррозии гидрофобизированных цементных бетонов.

Имея представления о кинетике массообменных процессов и о механизме естественной кольтматации при жидкостной коррозии цементных бетонов, можно не только прогнозировать долговечность бетонов, но и управлять процессами коррозионной деструкции, влияя на скорость коррозии посредством искусственной кольтматации пор и капилляров бетона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования:

1. Аналитический обзор литературных источников показал, что к настоящему времени в строительном материаловедении накоплен огромный теоретический и практический материал о коррозионных процессах, протекающих в цементных бетонах, о влиянии различных факторов на скорость коррозии бетонных изделий, разработаны математические модели для прогнозирования долговечности изделий и конструкций из цементных бетонов. Однако имеющиеся исследования не устанавливают роль кольтматации пор и капилляров бетонов в развитии коррозионных процессов.

2. Разработана математическая модель кольтматации пор бетона, основанная на уравнениях массопереноса, которая позволяет оценивать глубину коррозионных повреждений цементных бетонов с учетом снижения проницаемости.

3. Получены уравнения для определения скорости продвижения зоны кольтматации и толщины слоя кольтматанта при жидкостной коррозии цементного бетона; установлена зависимость скорости закупоривания пор и капилляров и толщины слоя осадка от изменения характеристик массопереноса с учетом порозности слоя кольтматанта. С течением времени происходит замедление массообменных процессов, снижается скорость кольтматации пор и увеличивается толщина слоя кольтматанта.

4. Проведена апробация разработанной математической модели кольтматации натурным экспериментом; получены графические зависимости скорости продвижения зоны кольтматации и толщины слоя продуктов коррозии при установленной порозности слоя для случая экспоненциального уменьшения значений коэффициента массопроводности во времени, соответствующие зависимостям, полученным по математической модели.

5. Исследовано влияние кольтматации пор и капилляров на долговечность цементных бетонов при жидкостной коррозии в ходе реального

физико-химического процесса. Определены параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности и массоотдачи), позволяющие судить о влиянии естественной и искусственной кольматации пор на торможение массообменных процессов в цементных бетонах при жидкостной коррозии. Коэффициент массоотдачи для бетона из портландцемента марки ПЦ 500-Д0 в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  составляет  $1,53 \cdot 10^{-8}$  м/с, коэффициент массопроводности –  $2,61 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Коэффициент массоотдачи для бетона марки по водонепроницаемости W8 в 2 %-ом растворе  $MgCl_2$  составляет  $1,75 \cdot 10^{-7}$  м/с, коэффициент массопроводности –  $3,55 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с. Разработаны рекомендации по управлению коррозионной деструкцией цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор.

б. На основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации по управлению коррозионной деструкцией цементных бетонов при жидкостной коррозии с помощью кольматации пор для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий, которые внедрены ОАО Проектное-строительное предприятие «СевКавНИПИагропром» при проектировании строительства объектов сельскохозяйственного назначения в Северо-Кавказском федеральном округе (акт внедрения № 22 от 20.11.2020 г. (Приложение 1)).

Практические рекомендации, направленные на повышение коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, были использованы при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов ООО «Научно-производственное предприятие ЭНЕРГОСЕРВИС». Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом N 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (акт внедрения № 65 от 07.12.2020 г. (Приложение 2)).



Введение гидрофобизаторов, согласно рекомендациям, представленным в диссертационном исследовании, позволяет повысить коррозионную стойкость бетонов и увеличить срок безремонтной службы бетонных изделий в 1,5 раза. Результаты научных исследований внедрены в практическую строительную деятельность и использованы для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий ООО «ХолодБизнесГрупп» (акт внедрения № 44 от 17.11.2020 г. (Приложение 3)).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения магистрантов 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», «Моделирование процессов коррозии» (акт о внедрении от 01.02.2021 г., ИВГПУ, г. Иваново (Приложение 4)).

## Библиографический список

1. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 187 с.
2. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. – М.: Автотрансиздат, 1955. – 480 с.
3. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1956. – № 5. – С.20-22.
4. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 342 с.
5. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. – М.: НИИЖБ, 1968. – 420 с.
6. 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.
7. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, Г.Н. Гельфман. – М.: Стройиздат, 1971. – 176 с.
8. Москвин, В. М. Влияние едкого натра на коррозию бетона в сульфатных средах / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая, Л.С. Бубнова // Защита от коррозии строительных конструкций и повышение их долговечности. – М.: Стройиздат, 1969. – С. 57-62.
9. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. – М.: Высш.шк., 1984. – 672 с.
10. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1962. – 89 с.
11. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 205 с.

12. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона и железобетона / Под ред. В.М. Москвина и В.М. Медведева. – М.: Стройиздат, 1965. – 176 с.
13. Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев [и др.] – М.: Стройиздат, 1990. – 316 с.
14. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. – М.: Федеральное государственное унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП), 2006. – 520 с.
15. 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.
16. 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.
17. Чернявский, В.Л. Адаптационно-коррозионный механизм взаимодействия бетона с внешней средой / В.Л. Чернявский // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2004. – № 8 (548). – С. 57-62.
18. Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт / пер. с немец. П.В. Кривенко. – Киев: Оранта, 2004. – 294 с.
19. Колокольникова, Е.И. Долговечность строительных материалов (бетон и железобетон) / Е.И. Колокольникова. – М.: Высш. шк., 1975. – 159 с.
20. Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии / Н.К. Розенталь // Столичное качество строительства. – 2008. – № 2. – С. 56-59.
21. Руководство по определению скорости коррозии цементного камня, раствора и бетона. – М.: НИИЖБ, 1975. – 28 с.
22. Латыпов, В.М. Долговечность бетона и железобетона в природных эксплуатационных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / В.М. Латыпов. – С. Петербург: СПбГАСУ, 1998. – 32 с.

23. Селяев, В.П. Прогнозирование долговечности железобетонных конструкций с учетом сульфатной коррозии бетона / В.П. Селяев [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 1 (45). – С. 41-52.
24. Селяев, В.П. Химическое сопротивление цементных композитов действию водных растворов, содержащих ионы хлора / В.П. Селяев [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 1 (30). – С. 17-24.
25. Голубев, В.А. Исследование долговечности наноструктурированных базальтофибробетонов / В.А. Голубев, К.А. Сарайкина, А.С. Кетов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2017. – Т. 2. – С. 388-394.
26. Руденко, Д.В. Модифицированные бетоны повышенной сульфатостойкости / Д.В. Руденко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2010. – № 1 (81). – С. 131-136.
27. Агзамов, Ф.А. Процессы коррозии цементного камня под действием кислых компонентов пластовых флюидов / Ф.А. Агзамов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т. 13. – № 4. – С. 10-28.
28. Иванов, Ф.М. Исследование некоторых свойств растворов и бетонов с повышенными добавками хлористых солей / Ф.М. Иванов // Строительная промышленность. – 1954. – № 9. – С. 15-17.
29. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. – М.: АСВ, 2006. – 336 с.
30. Хрунов, В.А. Исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов: канд. техн. наук: 05.02.13 / В.А. Хрунов. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – 140 с.
31. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.13 / Н.С. Касьяненко. – Иваново, 2010. – 156 с.
32. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дис. ... д-ра техн. наук: 05.02.13 / В.Е. Румянцева. – Иваново, 2011. – 444 с.

33. Шестеркин, М.Е. Массообменные процессы при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента: дисс. канд. техн. наук: 05.02.13 / М.Е. Шестеркин. – Иваново, 2015. – 181 с.
34. Красильников, И.В. Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы: дисс. канд. техн. наук: 05.02.13 / И.В. Красильников. – Иваново, 2016. – 162 с.
35. Mehta, P.K. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials / P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro. – New York: McGraw-Hill. – 2006. – 683 p.
36. Biczok, I. Concrete Corrosion, Concrete Protection. 8<sup>th</sup> Edn / I. Biczok. – Akademiai Kiado, Budapest, Weisbaden, 1972. – 436 p.
37. Pedferri, P. La Durabilità del Calcestruzzo Armato / P. Pedferri, L. Bertolini. – McGrawHill: Milano, Italia, 2000. – 199 p.
38. Neville, A.M. Properties of Concrete. 4<sup>th</sup> Edn / A.M. Neville. – Longman Group Limited, Harlow, 1995.
39. Parrott, L.J. Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimen / L.J. Parrott // Materials and Structures. – 1994. – № 27. – Pp. 460-468.
40. Parrott, L.J. Some factors influencing air permeation measurements in cover concrete / L.J. Parrott, C.Z. Hong // Materials and Structures Journal. – 1991. – № 24. – Pp. 403-408.
41. Mori, Y. Maintaining reliability of concrete structures. I: Role of inspection/repair / Y. Mori, B.R. Ellingwood // Journal of Structural Engineering. – 1994. – Vol. 120. – No. 3. – Pp. 824-845.
42. Washa, G.W. Fifty year properties of concrete / G.W. Washa, K.F. Wendt // Journal of the American Concrete Institute. – 1975. – Vol. 72. – № 1.
43. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. – Минск: Высш. шк., 1986. – 200 с.
44. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Вища шк., 1989. – 163 с.

45. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – М.: АСВ, 2003. – 192 с.
46. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.
47. Хахалева, Е.Н. Коррозия мелкозернистых бетонов в агрессивных средах сложного состава: дисс. к-та техн. наук (05.23.05 – (Строительные материалы и изделия) / Е.Н. Хахалева; науч. рук. работы Ш.М. Рахимбаев. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2005. – 142 с.
48. Ковда, А.Ю. Исследование коррозии бетона дымовых железобетонных труб под влиянием сернистых газов: дисс. к-та техн. наук (05.23.05 – (Строительные материалы и изделия) / А.Ю. Ковда; науч. рук. работы Б.Д. Тринкер. – Москва: ВНИИПИ Теплопроект, 1983. – 151 с.
49. Чохаидзе, Р.О. Взаимосвязь структуры и прочности цементного камня и мелкозернистого бетона в условиях паро-воздушной коррозии: дисс. к-та техн. наук (05.23.05 – (Строительные материалы и изделия) / Р.О. Чохаидзе; науч. рук. работы Э.Н. Цилосани, Х.С. Чиковани. – Тбилиси: Институт строительной механики и сейсмостойкости им. К.С. Завтриева, 1984. – 183 с.
50. Киреев, Ю.Н. Коррозия цементного бетона в сахарсодержащих растворах: дисс. к-та техн. наук (05.17.11 – (Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов) / Ю.Н. Киреев; науч. рук. работы И.Г. Лугинина. – Белгород: БелГТАСМ, 2000. – 136 с.
51. Иванов, Ф.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Б.В. Гусев. – М.: Стройиздат, 1980. – 560 с.
52. Авершина, Н.М. Закономерности кинетики коррозии и стойкость бетона с активным заполнителем: дисс. к-та техн. наук (05.23.05 – (Строительные материалы и изделия) / Н.М. Авершина. – Воронеж: Государственная технологическая академия строительных материалов, 1995. – 123 с.
53. Васильев, А.А. Карбонизация и оценка поврежденности железобетонных конструкций / А.А. Васильев. – Гомель: Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта», 2012. – 263 с.

54. Усов, Б.А. Долговечность бетона / Б.А. Усов. – М.: Московский государственный областной университет, 2007. – 98 с.
55. Федосов, С.В. Управление процессами коррозионной деструкции строительных материалов на основе законов массопереноса / С.В. Федосов [и др.] // Вестник гражданских инженеров. – 2019. – № 3 (74). – С. 106-111.
56. Румянцева, В.Е. Определение ресурса безопасной эксплуатации зданий и сооружений из бетона / В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2015. – № 4 (358). – С. 131-136.
57. Рахимбаев, Ш.М. Принципы выбора цементов для использования в условиях химической агрессии / Ш.М. Рахимбаев // Известия Вузов. Строительство. – 1996. – № 10. – С. 65-68.
58. Рахимбаев, Ш.М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – 321 с.
59. Рахимбаев, Ш.М. Сравнительная стойкость бетона с заполнителями и наполнителями разного состава / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина, Д.А. Толыпин // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2018. – № 10 (718). – С. 13-21.
60. Рояк, Г.С. Предотвращение щелочной коррозии бетона активными минеральными добавками / Г.С. Рояк, И.В. Грановская, Т.Л. Трактирникова // Бетон и железобетон. – 1986. – № 7. – С. 16-17.
61. Строганов, Е.В. Оценка коррозионных процессов бетонов при оптимизации составов пескосоляных смесей / Е.В. Строганов, Г.С. Меренцова // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 2 (23). – С. 105-111.
62. Селяев, В.П. Влияние наполнителей и пластификаторов на химическое сопротивление цементных композитов водным растворам, содержащим ионы хлора / В.П. Селяев [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1 (36). – С. 14-22.

63. Брыков, А.С. Сравнительное исследование сульфатов железа (III) и алюминия в качестве ингибиторов щелоче-кремнеземных реакций / А.С. Брыков [и др.] // Цемент и его применение. – 2015. – № 5. – С. 50-55.
64. Nizina, T.A. Fiber fine-grained concretes with polyfunctional modifying additives / T.A. Nizina [и др.] // Magazine of civil engineering. – 2017. – № 4 (72). – С. 73-83.
65. Строителева, Е.А. Применение кислых зол в цементных бетонах / Е.А. Строителева // International scientific review. – 2015. – No. 2 (3). – Pp. 18-22.
66. Biondini, F. Life-cycle performance of deteriorating structural systems under uncertainty: review / F. Biondini, D.M. Frangopol // Journal of structural engineering. – 2016. – Vol. 142. – No. 9. – P. F4016001.
67. Низина, Т.А. Оптимизация составов многокомпонентных мелкозернистых фибробетонов, модифицированных на различных масштабных уровнях / Т.А. Низина [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2017. – Т. 9. – № 2. – С. 43-65.
68. Самченко, С.В. Структура и свойства расширяющихся цементов в зависимости от дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера / С.В. Самченко, Д.А. Зорин, И.В. Борисенкова // Технологии бетонов. – 2012. – № 11-12 (76-77). – С. 28-29.
69. Леонович, С.Н. Эксплуатационные характеристики бетона строительных конструкций с применением системы «Кальматрон» / С.Н. Леонович, Н.Л. Полейко, С.В. Журавский, Ю.Н. Темников // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 64-66.
70. Ларсен, О.А. Повышение эффективности бетонов с использованием рециклингового заполнителя / О.А. Ларсен [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 2. – С. 46-52.
71. Леонович, С.Н. Физико-механические свойства бетона с добавлением системы проникающего действия «Кальматрон» / С.Н. Леонович, Н.Л. Полейко, Ю.Н. Темников, С.В. Журавский // Вестник Волгоградского



государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2013. – № 31-2 (50). – С. 124-131.

72. Леонович, С.Н. Водонепроницаемый бетон для восстановления эксплуатационной пригодности конструкции / С.Н. Леонович, Н.Л. Полейко, С.В. Журавский // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения: материалы Международных академических чтений. – Курск: Курский государственный университет, 2015. – С. 71-80.

73. Леонович, С.Н. Пористость и морозостойкость бетона, защищенного цементным составом проникающего действия «Кальматрон» / С.Н. Леонович, Н.Л. Полейко // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения. – Курск: Курский государственный университет, 2016. – С. 31-37.

74. Белоус, Н.Х. Влияние комплексных парафиносодержащих добавок на свойства портландцементных мелкозернистых бетонов / Н.Х. Белоус [и др.] // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2014. – № 4. – С. 93-98.

75. Романенко, И.И. Стойкость заполнителей в цементном камне в обеспечение долговечности сооружений / И.И. Романенко // Региональная архитектура и строительство. – 2019. – № 2 (39). – С. 32-38.

76. Пичугин, А.П. Роль комплексных органоминеральных добавок в структуре бетонного основания / А.П. Пичугин [и др.] // Перспективные материалы в строительстве и технике: материалы Международной конференции молодых ученых. – Томск: ТГАСУ, 2014. – С. 343-349.

77. Фишер, Г.Б. Эксплуатационные характеристики мелкозернистых бетонов с добавками направленного действия / Г.Б. Фишер [и др.] // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2018. – № 9. – С. 187-193.

78. Бутакова, М.Д. Влияние кремний содержащих добавок на свойство водонепроницаемости бетонных образцов / М.Д. Бутакова, А.В. Михайлов, С.С. Сарибекян // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: строительство и архитектура. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 34-41.

79. Иващенко, Ю.Г. Повышение гидрофобности пенобетона углеродсодержащими наполнителями / Ю.Г. Иващенко, А.В. Страхов, Д.Ю. Багапова // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2016. – № 2 (16). – С. 68-72.
80. Исакулов, Б.Р. Повышение физико-механических свойств легких бетонов путем пропитки отходами нефтегазовой промышленности Казахстана / Б.Р. Исакулов, А.М. Сарсенов // Геология, география и глобальная энергия. – 2011. – № 4 (43). – С. 3-8.
81. Жив, А.С. Исследование прочностных характеристик поризованных легких бетонов на основе отходов промышленности и растительного сырья Центральной Азии / А.С. Жив, Б.Р. Исакулов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 5. – С. 125-130.
82. Саградян, А.А. Изучение свойств тяжелого бетона, модифицированного органоминеральной добавкой, включающей зольные микросферы / А.А. Саградян, Г.А. Зимакова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2012. – № 4 (640). – С. 26-31.
83. Изотов, В.С. Влияние гиперпластификатора на основе полиакрилатов на прочность, плотность и водонепроницаемость бетона / В.С. Изотов, О.В. Селиверстова, Т.А. Краснова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 1 (13). – С. 292-295.
84. Рыженко, А.В. Улучшение физических свойств бетонов, приготовленных на композиционных вяжущих с минеральными добавками / А.В. Рыженко, В.Х. Рыженко, М.А. Пыхтеева // Актуальные проблемы, современное состояние, инновации в области природообустройства и строительства: материалы Всероссийской заочной научно-практической конференции, посвященной памяти доктора технических наук, профессора, заслуженного мелиоратора РФ И.С. Алексейко. – Благовещенск: Дальневосточный государственный аграрный университет, 2015. – С. 341-346.

85. Торпищев, Ш.К. Комплексная модифицирующая добавка для бетонных смесей / Ш.К. Торпищев [и др.] // Наука и техника Казахстана. – 2004. – № 3. – С. 103-109.
86. Иващенко, Ю.Г. Зависимость изменения сорбционной влажности пенобетона от вида модификатора / Ю.Г. Иващенко, Д.Ю. Багапова, А.В. Страхов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2018. – № 10. – С. 334-336.
87. Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1981. – 213 с.
88. Низина, Т.А. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов / Т.А. Низина, А.В. Балбалин // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 2 (35). – С. 148-153.
89. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллепарди [и др.] Под ред. В.С. Рамачандрана; Пер с англ. Т.И. Розенберг и С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева и В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
90. Зоткин, А.Г. Бетоны с эффективными добавками / А.Г. Зоткин. – М.: Инфра-Инженерия, 2014. – 160 с.
91. Edmeades, R.M. Cement admixtures, in: P.C. Hewlett (Ed.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4<sup>th</sup> edition / R.M. Edmeades, P.C. Hewlett. – Butterworth-Heinemann, 2003. – Pp. 841-905.
92. ACI Committee 212. *Chemical admixtures for concrete*. ACI 212.3R-10. American Concrete Institute, Farmington Hills, 2010.
93. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2012. – 244 с.
94. Гусев, Б.В. Разработка и первичная идентификация математической модели коррозии бетонов в жидких агрессивных средах / Б.В. Гусев, В.Ф. Степанова, Г.В. Чернышук // Промышленное и гражданское строительство. – 1999. – № 4. – С. 16-17.

95. Гусев, Б.В. Математическая модель процессов коррозии бетонов в жидких средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь // Известия вузов. Строительство. – 1998. – № 4. – С. 56-60.
96. Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1982. – № 7. – С. 45-46.
97. Полак, А.Ф. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах / А.Ф. Полак [и др.] // Бетон и железобетон. – 1981. – № 9. – С. 44-45.
98. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 38-41.
99. Каюмов, Р.А. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда –цементный бетон». Частные случаи решения / Р.А. Каюмов [и др.] // Известия КГАСУ. – 2013. – № 4 (26). – С. 343-348.
100. Гусев, Б.В. Математические модели процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь. – М.: ТИМР, 1996. – 104 с.
101. Гусев, Б.В. Обобщенные уравнения коррозии бетона (атмосферная коррозия) / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. – М.: Научный мир, 2011. – 51 с.
102. Гусев, Б.В. Физико-математическая модель процессов коррозии арматуры железобетонных конструкций в агрессивных средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. – М.: Научный мир, 2009. – 54 с.
103. Гусев, Б.В. Основы математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. – М.: Научный мир, 2006. – 40 с.
104. Васильев, А.А. Расчетно-экспериментальная модель карбонизации бетона / А.А. Васильев. – Гомель: Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта, 2016. – 263 с.

105. 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.
106. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией при коррозии бетона первого и второго видов / В.Е. Румянцева // Строительные материалы. – 2009. – № 2. – С. 22-24.
107. Fedosov, S.V. Mathematical modelling of diffusion processes of mass transfer of «free calcium hydroxide» during corrosion of cement concretes / S.V. Fedosov, V.Eu. Roumyantseva, V.S. Konovalova, S.A. Loginova // International journal for computational civil and structural engineering. – 2018. – Vol. 14. – No. 3. – Pp. 161-168.
108. Федосов, С.В. Особенности математического моделирования массопереноса при коррозии бетона второго вида. Решение для малых чисел Фурье / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. – 2012. – № 3. – С. 11-13.
109. Федосов, С.В. Моделирование кинетики и динамики массопереноса кусочно-линейной аппроксимацией кривой равновесия при жидкостной коррозии первого вида цементного бетона. Часть 1. Физико-математическая постановка задач / С.В. Федосов [и др.] // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2017. – № 3. – С. 40-46.
110. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения чисел Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 1 (26). – С. 104-106.
111. Липин, А.А. Моделирование процессов тепломассопереноса при капсулировании гранул в фонтанирующем слое / А.А. Липин, В.О. Небукин, А.Г. Липин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 4-5. – С. 98-104.

112. Lipin, A.G. Mathematical modelling of heat and mass transfer of particles encapsulation in a fluidised bed / A.G. Lipin, A.A. Lipin, R. Wójtowicz // *Czasopismo techniczne*. – 2017. – Vol. 4. – С. 189-196.
113. Федосов, С.В. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона для обеспечения безопасности и долговечности зданий и сооружений / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов // *Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвященных 105-летию академика А.В. Лыкова*. – М.: ЗАО «Университетская книга», 2015. – С. 260-262.
114. Федосов, С.В. Экспериментальные и теоретические исследования процессов массопереноса при коррозии II вида цементных бетонов в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, В.С. Коновалова // *Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвященных 105-летию академика А.В. Лыкова*. – М.: ЗАО «Университетская книга», 2015. – С. 281-283.
115. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование коррозионных процессов бетона и железобетона / В.Е. Румянцева, С.А. Логинова // *Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского*. – 2015. – № 1 (55). – С. 235-244.
116. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. Малые значения чисел Фурье, с внутренним источником массы / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, И.В. Красильников // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2015. – Т. 58. – № 1. – С. 97-99.
117. Латыпов, В.М. Математическое моделирование процессов коррозии как основа реформирования норм агрессивности эксплуатационной среды по

отношению к бетону и железобетону / В.М. Латыпов [и др.] // Строительные материалы. – 2016. – № 10. – С. 67-71.

118. Локощенко, А.М. Моделирование поведения материалов и элементов конструкций, находящихся под воздействием агрессивных сред (обзор) / А.М. Локощенко, Л.В. Фомин // Проблемы прочности и пластичности. – 2018. – Т. 80. – № 2. – С. 145-179.

119. Свид. 2019618724 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Математическая модель коррозионного разрушения технически сложных объектов в морских условиях с учетом стохастичности процесса / В.П. Билашенко, В.Л. Высоцкий, М.Н. Кобринский, В.А. Сотников, И.Н. Хохлов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук (ИБРАЭ РАН) (RU). – №2019617347; заявл. 19.06.2019; опубл. 03.07.2019, Бюл. № 7. – 1 с.

120. Садович, М.А. Системный анализ и моделирование процессов коррозии бетона северных плотин в местах сосредоточенной фильтрации / М.А. Садович, А.М. Курицына // Системы. Методы. Технологии. – 2010. – № 1 (5). – С. 84-88.

121. Осипов, С.Н. Некоторые стохастические особенности карбонизации бетона и железобетона / С.Н. Осипов, А.В. Захаренко, В.М. Чик // Наука и техника. – 2019. – Т. 18. – №. 2. – С. 127-136.

122. Kopylov, A.B. On modelling the reliability of concrete support for underground construction considering the impact of chemical erosion / A.B. Kopylov, R.A. Kovalev, K.A. Golovin // E3S Web of Conferences. – 2019. – Vol. 105. – P. 01040.

123. Рудобашта, С.П. Нестационарная тепло- и массоотдача у поверхности пластины / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов, М.К. Кошелева // Тепловые процессы в технике. – 2017. – Т. 9. – № 7. – С. 305-310.

124. Рудобашта, С.П. Определение кинетических коэффициентов по кривым кинетики процессов термовлажностной обработки материалов / С.П. Рудобашта, М.К. Кошелева // Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности: сборник трудов Международной научно-технической конференции, посвященной 105-летию со дня рождения А.Н. Плановского. – М.: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет дизайна и технологии, 2016. – С. 27-31.
125. Kosheleva, M.K. The research of the capillary-porous material as the object of the technological processing / M.K. Kosheleva, S.P. Rudobashta // Education and science in the 21<sup>st</sup> century: articles of Institution Scientific Practical Conference. – Vitebsk: Vitebsk State Technological University, 2015. – Pp. 43-45.
126. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. – М.: Химия, 1980. – 248 с.
127. Левандовский, А.Н. Моделирование разрушения пористого материала / А.Н. Левандовский, Б.Е. Мельников, А.А. Шамкин // Инженерно-строительный журнал. – 2017. – № 1 (69). – С. 3-22.
128. Чернякевич, О.Ю. Расчет состава бетона железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях класса ХС1, в зависимости от толщины защитного слоя / О.Ю. Чернякевич, С.Н. Леонович // Наука и техника. – 2016. – Т. 15. – № 6. – С. 460-468.
129. Никольский, С.Г. Обоснование экспресс-метода определения морозостойкости пористых материалов / С.Г. Никольский, О.Н. Перцева, В.И. Иванова // Инженерно-строительный журнал. – 2015. – № 8. – С. 7-19.
130. Sugiyama, T. Experimental investigation and numerical modeling of chloride penetration and calcium dissolution in saturated concrete / T. Sugiyama, W. Ritthichauy, Y. Tsuji // Cement and Concrete Research. – 2008. – No. 38. – Pp. 49-67.
131. Terenchuk, S. Modeling an intelligent system for the estimation of technical state of construction / S. Terenchuk, A. Pashko, B. Yeremenko, S. Kartavykh, N.



Ershova // EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol. 3. – No. 2 (93). – Pp. 47-53.

132. Liu, T. Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated structures / T. Liu, R.W. Weyers // Cement and concrete research. – 1998. – Vol. 28. – No. 3. – Pp. 365-379.

133. Steffens, A. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures / A. Steffens, D. Dinkler, H. Ahrens // Cement and concrete research. – 2002. – Vol. 32. – No. 6. – Pp. 935-941.

134. Наумова, Г.А. Моделирование кинетики образования коррозионных трещин в железобетонных элементах конструкций в условиях хлоридной агрессии / Г.А. Наумова, И.И. Овчинников // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2007. – № 7. – С. 11-19.

135. Soleimani, S. Modeling the kinetics of corrosion in concrete patch repairs and identification of governing parameters / S. Soleimani, P. Ghods, O.B. Isgor, J. Zhang // Cement and concrete composites. – 2010. – Vol. 32. – No. 5. – Pp. 360-368.

136. Fatima, T. Homogenization of a reaction-diffusion system modeling sulfate corrosion of concrete on locally periodic perforated domains / T. Fatima, A. Muntean, N. Arab, E.P. Zemskov // Journal of engineering mathematics. – 2011. – Vol. 69. – No. 2. – Pp. 261-276.

137. Aiki, T. Large-time behavior of a two-scale semilinear reaction-diffusion system for concrete sulfatation / T. Aiki, A. Muntean // Mathematical methods in the applied sciences. – 2015. – Vol. 38. – No. 7. – Pp. 1451-1464.

138. Hoang, N.D. Prediction of chloride diffusion in cement mortar using multi-gene genetic programming and multivariate adaptive regression splines / N.D. Hoang, C.T. Chen, K.W. Liao // Measurement. – 2017. – Vol. 112. – Pp. 141-149.

139. Yang, Y. Pore-scale modeling of chloride ion diffusion in cement microstructures / Y. Yang, M. Wang // Cement and concrete composites. – 2018. – Vol. 85. – Pp. 92-104.

140. Ovchinnikov, I.I. Numerical modeling of local penetration of chloride-containing medium into construction elements made of reinforced concrete / I.I. Ovchinnikov, O.V. Snezhkina, I.G. Ovchinnikov // IOP Conference series: Materials and engineering. – 2017. – Vol. 262. – P. 012041.
141. Azad, V.J. Thermodynamic investigation of allowable admixed chloride limits in concrete / V.J. Azad [etc.] // ACI materials journal. – 2018. – Vol. 115. – No. 5. – Pp. 727-738.
142. Kwon, S.J. Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling / S.J. Kwon, H.W. Song // Cement and concrete research. – 2010. – Vol. 40. – No. 1. – Pp. 119-127.
143. Fatima, T. Sulfate attack in sewer pipes: derivation of a concrete corrosion model via two-scale convergence / T. Fatima, A. Muntean // Nonlinear analysis: real world applications. – 2014. – Vol. 15. – No. 1. – Pp. 326-344.
144. Patel, R.A. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel Porosity and capillary pore percolation / R.A. Patel, J. Perko, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye, K. Van Bruegel // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 165. – Pp. 833-845.
145. Gilmutdinov, T.Z. Carbonation of concrete taking into account the cracks in the protective concrete layer / T.Z. Gilmutdinov, P.A. Fedorov, V.M. Latypov, E.V. Lutsyk, T.V. Latypova // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Vol. 12. – No. 15. – Pp. 4406-4413.
146. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов. – М.: Госэнергоиздат, 1963. – 535 с.
147. Лыков, А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
148. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954. – 298 с.
149. Ахвердов, И.Н. Основы физики бетона / И.Н. Ахвердов. – М.: Стройиздат, 1981. – 463 с.

150. Ушеров-Маршак, А.В. Бетонovedение: лексикон / А.В. Ушеров-Маршак. – М.: РИФ Стройматериалы, 2009. – 112 с.
151. Szilvssy, Z. Soils Engineering for Design of Ponds, Canals and Dams in Aquaculture / Z. Szilvssy // Inland Aquaculture Engineering. FAO, Rome, 1984. – Pp. 79-101.
152. Bertolini, L. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, E. Redaelli, R.B. Polder. – John Wiley & Sons, 2013. – 434 p.
153. Ахвердов, И.Н. Высокопрочный бетон / И.Н. Ахвердов. – М.: Госстройиздат, 1961. – 163 с.
154. Иванов, И.А. Легкие бетоны на искусственных пористых заполнителях / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1993. – 182 с.
155. Розенталь, Н.К. Проницаемость и коррозионная стойкость бетона / Н.К. Розенталь // Промышленное и гражданское строительство. – 2013. – № 1. – С. 35-37.
156. Мухаметшин, В.В. Влияние нанодобавок на механические и водоизолирующие свойства составов на основе цемента / В.В. Мухаметшин, Р.Р. Кадыров // НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ. – 2017. – Т. 9. – № 6. – С. 18-36.
157. Барабанщиков, Ю.Г. Влияние суперпластификаторов на свойства бетонной смеси / Ю.Г. Барабанщиков, С.В. Беляева, И.Е. Архипов, М.В. Антонова, А.А. Школьникова, К.С. Лебедева // Инженерно-строительный журнал. – 2017. – № 6 (74). – С. 140-146.
158. Янахметов, М.Р. Модифицирование поровой структуры цементных бетонов пропиткой серосодержащими растворами / М.Р. Янахметов, А.Е. Чуйкин, И.А. Массалимов // НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ. – 2015. – Т. 7. – № 1. – С. 63-72.
159. Рахимбаев, Ш.М. О выборе типа цемента на основе теории кольтматации при сложном составе агрессивной среды / Ш.М. Рахимбаев, Е.Н. Карпачева, Н.М. Толыпина // Бетон и железобетон. – 2012. – № 5. – С. 25-26.

160. Розенталь, Н.К. Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя / Н.К. Розенталь, А.Н. Розенталь, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 2012. – № 1. – С. 50-60.
161. Иванов, Ф.М. Взаимодействие заполнителей бетона с щелочами цемента и добавок / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Н.К. Розенталь // Бетон и железобетон. – 1995. – № 1. – С. 15-18.
162. Аксельруд, Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
163. Рахимбаев, Ш.М. Кинетика процессов кольматации при химической коррозии цементных систем / Ш.М. Рахимбаев // Бетон и железобетон. – 2012. – № 6. – С. 16-17.
164. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. – 206 с.
165. Розенталь, Н.К. Проблемы коррозионного повреждения бетона / Н.К. Розенталь // Бетон и железобетон. – 2007. – № 6. – С. 29-31.
166. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Высшая школа, 1987. – 415 с.
167. Podolsky, V.P. The study of operating capacity of asphalt concrete modified with an additive Wetfix Be / V.P. Podolsky, N.V. Long, N.K. Hao, N.D. Sy // Scientific herald of the Voronesh state university of architecture and civil engineering. Construction and architecture. – 2016. – No. 1 (29). – Pp. 75-83.
168. Урханова, Л.А. Влияние золь различного состава на изменение структуры и свойств цементного камня / Л.А. Урханова, М.А. Савельева // НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ. – 2016. – Т. 8. – № 6. – С. 20-42.
169. Пищ, И.В. Гидрофобизация – перспективный способ улучшения качества стеновых керамических материалов / И.В. Пищ, С.Е. Баранцева, А.Л. Беланович, В.Г. Лугин // Труды БГТУ. Серия 3: Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Т. 1. – № 3. – С. 55-60.

170. Jaya, H. Effect of particle size on mechanical properties of sawdust-high density polyethylene composites under various strain rates / H. Jaya, M.F. Omar, H.M. Akil, Z.A. Ahmad, N.N. Zulkepli // *Bioresources*. – 2016. – Vol. 11. – No. 3. – Pp. 6489-6504.
171. Шешуков, А.П. Исследование процессов формирования структуры арболита при химической активации древесины / А.П. Шешуков, Д.В. Лычагин, Е.Я. Макаров // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2014. – № 3 (44). – С. 145-152.
172. Леонович, С.Н. Влияние цитрата натрия на процесс формирования цементного камня в глиноземистом вяжущем / С.Н. Леонович [и др.] // *Наука и техника*. – 2016. – Т. 15. – № 4. – С. 281-286.
173. Массалимов, И.А. Гидрофобизация плотного и мелкозернистого бетонов полисульфидными растворами / И.А. Массалимов [и др.] // *НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ*. – 2016. – Т. 8. – № 5. – С. 85-99.
174. Kudryavtsev, P.G. Organic water-soluble-silicates for protective coatings / P.G. Kudryavtsev, O.L. Figovskii // *Russian journal of building construction and architecture*. – 2017. – No. 3 (35). – Pp. 17-31.
175. Касаткина, А.В. Гидрозащитные свойства цементсодержащего материала проникающего действия при использовании пористых оснований разной природы / А.В. Касаткина, Д.В. Соловьев, И.В. Степанова // *Бетон и железобетон*. – 2012. – № 6. – С. 5-8.
176. Artamonova, O.V. Structure of cement systems as object of nanomodification / O.V. Artamonova, G.S. Sclavcheva // *Scientific herald of the Voronezh state university of architecture and civil engineering. Construction and architecture*. – 2016. – No. 1 (29). – Pp. 13-26.
177. Cetin, D. Effect of polymer and fiber usage on dewatering and compressibility behavior of fly ash slurries / D. Cetin, T. Sengul, S.K. Bhatia, M.M. Khachan // *Marine georesources and geotechnology*. – 2017. – Vol. 35. – No. 5. – Pp. 678-687.

178. Веселков, С.Н. Состав и свойства кольматирующих образований водозаборных скважин / С.Н. Веселков, В.Т. Гребенников // Рациональное освоение недр. – 2013. – № 6. – С. 44-47.
179. Блажко, Л.С. Защита от кольматирования геотекстильных материалов, применяемых в балластной призме в качестве разделительного слоя / Л.С. Блажко [и др.] // Известия Петербургского университета путей сообщения. – 2014. – № 4 (41). – С. 22-26.
180. Gilligan, R. Leaching of brannerite in the ferric sulphate system – Part 1: Kinetics and reaction mechanisms / R. Gilligan, A.N. Nikoloski // Hydrometallurgy. – 2015. – Vol. 156. – Pp. 71-80.
181. Битимбаев, М.Ж. Химическая кольматация и способы ее устранения при подземном выщелачивании металлов / М.Ж. Битимбаев // Вестник Национальной инженерной академии РК. – 2009. – № 2 (32). – С. 122-125.
182. Koksharov, S.A. Condition of the mechanoactivated calcium chloride solution and its influence on structural and mechanical characteristics of cement stone / S.A. Koksharov [et al] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – Vol. 17. – No. 4. – Pp. 327-333.
183. Рахимбаев, Ш.М. Обоснование выбора типа вяжущего для агрессивных сред органического происхождения на основе теории гетерогенных физико-химических процессов / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Тольпина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 159-163.
184. Старчуков, Д.С. Оценка эффективности действия комплексной добавки на основе гидроксида железа для получения высокопрочного бетона / Д.С. Старчуков // Бетон и железобетон. – 2012. – № 5. – С. 8-9.
185. Патент РФ 2110495. Способ приготовления комплексной добавки Силигран-2 для цементных строительных смесей / Фруммин Д.А. Заявл. 20.03.1996; опубл. 10.05.1998.

186. Jonkers, H.M. Development of a bacteria-based self-healing concrete / H.M. Jonkers, E. Schlangen // *Tailor Made Concrete Structures*. – Walraven & Stoelhorst (eds), Taylor & Francis Group, London, 2008. – Pp. 425-430.
187. Полак, А.Ф. Физико-химические основы коррозии железобетона / А.Ф. Полак. – Уфа: УНИ, 1986. – 69 с.
188. Селяев, В.П. Влияние концентрации фосфорной кислоты и степени наполнения цеолитсодержащей породы на прочность цементного камня / В.П. Селяев [и др.] // *Известия вузов. Строительство*. – 2015. – № 8. – С. 13-20.
189. Бердов, Г.И. Дизелькометрический анализ влияния раствора электролита на свойства цементных материалов / Г.И. Бердов [и др.] // *Известия вузов. Строительство*. – 2015. – № 8. – С. 21-24.
190. Рахимбаев, Ш.М. Термодинамический анализ кислотной коррозии / Ш.М. Рахимбаев, Н.М. Толыпина // Научно-практическая конференция, посвященная 85-летию Баженова Ю.М.: сборник материалов конференции. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2015. – С. 549-552.
191. Darcy, H. Exposition et Application des Principes a Suivre et des Formules a Employer dans les Questions de Distribution d'Eau. In: *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*: Dalmont, V., Ed. / H. Darcy. – Paris, 1856. – 647 p.
192. Fick, A. On liquid diffusion / A. Fick // *Philosophical Magazine*. – 1855. – Ser. 4. – Vol. 10. – No. 63. – Pp. 30-39.
193. Powers, T.C. Permeability of Portland cement paste / T.C. Powers, L.E. Copeland, J.C. Hayes, H.M. Mann // *ACI Journal*. – 1954. – No. 51. – Pp. 285-298.
194. Полак, А.Ф. Основы моделирования коррозии железобетона / А.Ф. Полак. – Уфа: УНИ, 1982. – 73 с.
195. Ключева, Н.В. Критерий прочности коррозионно повреждаемого бетона при сложном напряженном состоянии / Н.В. Ключева, Н.Б. Андросова, М.С. Губанова // *Строительная механика инженерных конструкций и сооружений*. – 2015. – № 1. – С. 38-42.

196. Klueva, N.V. Criterion of crack resistance of corrosion damaged concrete in plane stress state / N.V. Klueva, S.A. Emelyanov, V.I. Kolchunov // *Procedia Engineering*. – 2015. – No. 117 (1). – Pp. 179-185.
197. Розенталь, Н.К. Долговечный железобетон для арктических районов России / Н.К. Розенталь, И.Н. Усачев, Г.В. Чехний // *Региональная энергетика и энергосбережение*. – 2017. – № 2. – С. 58-60.
198. Girskas, G. Frost resistance of hardened cement paste modified with synthetic zeolite / G. Girskas, D. Nagrockienė, G. Skripkiūnas // *Engineering Structures and Technologies*. – 2013. – Vol. 5. – No. 1. – Pp. 30-36.
199. Zarauskas, L. Influence of aggregate granulometry on air content in concrete mixture and freezing-thawing resistance of concrete / L. Zarauskas, G. Skripkiunas, G. Girskas // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol. 172. – Pp. 1278-1285.
200. Swamy, R.N. A critical evaluation of chloride penetration into concrete in marine environment / R.N. Swamy, H. Hamada, J.C. Laiw // *Proc. Int. Conf. on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*. – R.N. Swamy (Ed.). – Sheffield Academic Press, 1994.
201. Powers, T.C. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste / T.C. Powers // *Journal of American Ceramic Society*. – 1958. – Vol. 41. – No. 1. – Pp. 1-6.
202. Phung, Q.T. Effects of W/P ratio and limestone filler on permeability of cement pastes / Q.T. Phung, N. Maes, D. Jacques, G. De Schutter, G. Ye // *International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering*. – At Lyngby, Denmark, 2016. – Pp. 141-151.
203. Федюк, Р.С. Проектирование цементных композитов повышенной непроницаемости / Р.С. Федюк // *Вестник МГСУ*. – 2016. – № 5. – С. 72-81.
204. Антонян, А.А. Водонепроницаемость бетона с суперпластификаторами / А.А. Антонян // *Технологии бетонов*. – 2017. – № 3-4 (128-129). – С. 36-39.
205. Шалый, Е.Е. Деградация железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии



- / Е.Е. Шалый, С.Н. Леонович, Л.В. Ким // Строительные материалы. – 2019. – № 5. – С. 67.
206. Stauffer, D. Introduction to Percolation Theory / D. Stauffer, A. Aharony. – London: Taylor&Francis, 1992. – 192 p.
207. Лотов, В.А. Периодичность процессов гидратации и твердения цемента / В.А. Лотов // Строительные материалы. – 2018. – № 7. – С. 55-59.
208. Гусев, Б.В. Математическая теория процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Промышленное и гражданское строительство. – 2019. – № 7. – С. 58-63.
209. Shi, C.J. Pore Structure and Chloride Ion Transport Mechanisms in Concrete / C.J. Shi, D.H. Deng, Y.J. Xie // Key Engineering Materials. – 2006. – Vols. 302-303. – Pp. 528-535.
210. Yu, Z. Relationship between water permeability and pore structure of Portland cement paste blended with fly ash / Z. Yu, C. Ni, T. Mingliang, X. Shen // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 175. – Pp. 458-466.
211. Каюмов, Р.А. Методика описания процесса деградации бетонных конструкций под влиянием солевой коррозии / Р.А. Каюмов, А.Ф. Кашафдинова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2018. – № 2 (44). – С. 288-295.
212. Marcus, P. Corrosion mechanisms in theory and practice: Third edition / P. Marcus. – Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011. – 941 p.
213. Любомирский, Н.В. Моделирование процессов принудительного карбонатного твердения известкового камня полусухого прессования. Часть 1. Математическая модель / Н.В. Любомирский, С.И. Федоркин, А.Н. Рыжаков // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2017. – № 2. – С. 14-25.
214. Chalabi, H. Chloride transport in partially saturated cementitious material: Influence of hydric state and binding chloride / H. Chalabi, A.I. Bezzar, K. Abdelhafid // Magazine of Concrete Research. – 2017. – Vol. 69. – Issue 21. – Pp. 1103-1114.

215. Claisse, P. *Transport Properties of Concrete: Measurements and Applications* / P. Claisse. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2014. – 312 p.
216. Šomodíková, M. Quantification of parameters for modeling of chloride ion ingress into concrete / M. Šomodíková, A. Strauss, I. Zambon, B. Teplý // *Structural Concrete*. – 2018. – Vol. 20. – Issue 1. – Pp. 519-536.
217. Федосов, С.В. Скорость проникновения хлорид-ионов к поверхности стальной арматуры в гидрофобизированном бетоне / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. – 2018. – № 4 (56). – С. 93-98.
218. Fedosov, S.V. Monitoring of the Penetration of Chloride Ions to the Reinforcement Surface Through a Concrete Coating During Liquid Corrosion / S.V. Fedosov [et al] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 463. – P. 042048.
219. Bamforth, P.B. Long term performance of RC elements under UK coastal conditions / P.B. Bamforth, J. Chapman-Andrews // *Proceedings of International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*. – Sheffield Academic Press, 1994. – Pp. 139-156.
220. Практикум по коллоидной химии / В.И. Баранова [и др.]; под ред. И.С. Лаврова. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с.
221. Перри, Дж. Справочник инженера-химика. Т. I / Дж. Перри; перевод с англ. под ред. акад. Н.М. Жаворонкова и чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова. – М.: Химия, 1969. – 640 с.
222. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. – М.: Стройиздат, 1986. – 463 с.
223. Косинский, В.В. Нелинейные законы Дарси и критерий Рейнольдса при течении сжимаемых жидкостей под высоким давлением в пористых телах / В.В. Косинский // *Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении*. – 2007. – № 1. – С. 60-68.

224. Bamforth, P.B. Specifications and tests to determine the permeability of concrete / P.B. Bamforth // CEMCO-95. XXIII curso de estudios mayores de la construccion. – Instituto E. Torroja, CSIC, Madrid, 1995.
225. D`Agostino, D. Modelling of Wetting and Drying Cycles in Building Structures. In: Delgado J. (eds) Drying and Wetting of Building Materials and Components. Building Pathology and Rehabilitation, vol. 4 / D. D`Agostino. – Springer, Cham, 2014. – Pp. 113-143.
226. Fwa, T.F. Effects of Cyclic Wetting-Drying Weathering on Wear Resistance of Concrete Pavement / T.F. Fwa // Transportation research record. – 1989. – Vol. 1234. – Pp. 87-93.
227. Chrisp, T.M. Depth-related variation in conductivity to study cover-zone concrete during wetting and drying / T.M. Chrisp, W.J. McCarter, G. Starrs, P.A. M. Basheer, J. Blewett // Cement and Concrete Composites. – 2002. – Vol. 24. – Pp. 415-426.
228. HETEK – Chloride Penetration into Concrete. State of the Art. Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods and Prediction Models. The Road Directorate, Report No. 53 / J.M. Frederiksen (Ed.). – Copenhagen, 1996.
229. Collepari, M. Penetration of chloride ions into cement pastes and concretes / M. Collepari, A. Marcialis, R. Turriziani // Journal of American Ceramic Society. – 1972. – Vol. 55. – P. 534.
230. Polder, R.B. Investigation of concrete exposed to North Seawater submersion for 16 years / R.B. Polder, J.A. Larbi // Heron (Delft). – 1995. – No. 40 (1). – Pp. 31-56.
231. Nilsson, L.O. Chloride ingress data from field exposure in a Swedish environment / L.O. Nilsson, A. Andersen, L. Tang, P. Utgenannt // Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris, 2000. – Pp. 69-83.
232. Lindvall, A. Chloride ingress data from Danish and Swedish road bridges exposed to splash from de-icing salt / A. Lindvall, A. Andersen, L.O. Nilsson // Proc.

- 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris, 2000. – Pp. 85-103.
233. Tang, L. Chloride ingress data from five years field exposure in a Swedish marine environment / L. Tang, A. Andersen // Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris, 2000. – Pp. 105-119.
234. Andrade, C. Several years study on chloride ion penetration into concrete exposed to Atlantic ocean water / C. Andrade, J.L. Sagrera, M.A. Sanjuan // Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris, 2000. – Pp. 121-134.
235. Izquierdo, D. Statistical analysis of the diffusion coefficients measured in the piles of Maracaibo's bridge / D. Izquierdo, C. Andrade, O. de Rincon // Proc. 2nd Int. Rilem Workshop Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. – Paris, 2000. – Pp. 135-148.
236. Bamforth, P.B. Concrete classification for R. C. structures exposed to marine and other salt-laden environments / P.B. Bamforth // Proc. of Structural Faults and Repair. – Edinburgh, 1993.
237. Nurnberger, U. Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen / U. Nurnberger. – Bauverlag GmbH, Wiesbaden/Berlin, 1995.
238. Kim, J. Chloride ingress into marine exposed concrete: A comparison of empirical- and physically-based models / J. Kim, W.J. McCarter, B. Suryanto, S. Nanukuttan, P.A.M. Basheer, T.M. Chrisp // Cement and Concrete Composites. – 2016. – Vol. 72. – Pp. 133-145.
239. Bamforth, P.B. Corrosion of reinforcement in concrete caused by wetting and drying cycles in chloride-containing environments – Results obtained from RC blocks exposed for 9 years adjacent to bridge piers on the A19 near Middlesborough / P.B. Bamforth // Taywood Engineering Ltd report PBB/BM/1746, 1997.
240. Angst, U.M. The size effect in corrosion greatly influences the predicted life span of concrete infrastructures / U.M. Angst, B. Elsener // Science Advances. – 2017. – Vol. 3. – No. 8. – e1700751.

241. Atmospheric Corrosion. In book: Vol. 13A – Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. Edition: 2nd / L. Veleva, R.D. Kane. –Publisher: ASM International, OH, 2003. – Pp. 196-209.
242. Nygaard, P.V. A method for measuring the chloride threshold level required to initiate reinforcement corrosion in concrete / P.V. Nygaard, M.R. Geiker // Materials and Structures. – 2005. – Vol. 38. – No. 4. – Pp. 489-494.
243. Zhang, R. The corrosion pattern of reinforcement and its influence on serviceability of reinforced concrete members in chloride environment / R. Zhang, A. Castel, R. Francois // Cement and Concrete Research. – 2009. – Vol. 39. – No. 11. – Pp. 1077-1086.
244. Mussato, B.T. Relative Effects of Sodium Chloride and Magnesium Chloride on Reinforced Concrete: The State of Art / B.T. Mussato, O.K. Gepraegs, G. Farnden // Transport Research Record Journal of the Transportation Research Board. – 2004. – Vol. 1866. – No. 1. – Pp. 59-66.
245. <http://tescan.ru/products/vega-sem/vega-3-sb/> Режим доступа: 22.04.2020 г.
246. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
247. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
248. Пат. № 71164 Российская Федерация, МПК G01N 15/08 (2006.01). Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Ю.А. Щепочкина, В.А. Хрунов, В.Л. Смельцов; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
249. Пат. № 2187804 Российская Федерация, МПК G01N33/38. Способ определения водонепроницаемости цементных материалов / А.И. Марков; заявитель и патентообладатель Государственное предприятие

«Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»; заявл. 05.03.2001; опубл. 20.08.2002.

250. Федосов, С.В. Моделирование динамики пограничного слоя при коррозионном массопереносе / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Строительные материалы. – 2011. – № 5. – С. 4-6.

251. Шервуд, Т.К. Массопередача / Т. Шервуд, Р.Л. Пигфорд, Ч.Р. Уилки; Перевод с англ. Н. Н. Кулова. – М.: Химия, 1982. – 695 с.

252. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя / Пер. с нем. Г. А. Вольперта; Под ред. В. С. Авдеевского и В. Я. Лихущина. – М.: Изд-во иностр. лит., 1956. – 528 с.

253. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – М.: Химия, 1993. – 208 с.

254. Федосов, С.В. Влияние кольматации пор цементного камня на жидкостную коррозию гидрофобизированных бетонов / С.В. Федосов [и др.] // Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций: сборник трудов III Международной научно-практической конференции. – Саратов, 2017. – С. 485-489.

255. Федосов, С.В. К вопросам теории кольматации цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // Информационная среда вуза: сборник материалов XXIV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИВГПУ, 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 403-407.

256. Федосов, С.В. Влияние кольматации пор цементного камня на жидкостную коррозию гидрофобизированных бетонов / С.В. Федосов [и др.] // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2018. – № 6 (32). – С. 44-48.

257. Fedosov, S.V. Formulation of mathematical problem describing physical and chemical processes at concrete corrosion / S.V. Fedosov, V.E. Roumyantseva, I.V. Krasilnikov, B.E. Narmania // International journal for computational civil and structural engineering. – 2017. – Vol. 13. – No. 2. – Pp. 45-49.

258. Федосов, С.В. Кольматация: явление, теория, перспективы применения для управления процессами коррозии бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // Строительные материалы. – 2017. – № 10. – С. 10-17.
259. Fedosov, S.V. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / S.V. Fedosov [et al] // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – No. 07. – Pp. 198-207.
260. Федосов, С.В. Кольматация пор цементных бетонов при гидрофобизации / С.В. Федосов [и др.] // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2018 году: сборник научных трудов РААСН. Т. 2. – М.: Издательство АСВ, 2019. – С. 563-572.
261. Караваев, И.В. Управление коррозионной деградацией цементных бетонов с помощью гидрофобизирующих добавок / И.В. Караваев, В.С. Коновалова, А.С. Евсяков // Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК–2019): сборник материалов всероссийской (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции. – Иваново: ИВГПУ, 2019. – Часть 2. – С. 170-173.
262. Федосов, С.В. Исследование процессов коррозионной деструкции железобетонных изделий в агрессивных средах с хлорид-ионами / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова // Вестник гражданских инженеров. – 2016. – № 5 (58). – С. 61-67.
263. Румянцева, В.Е. Массоотдача при жидкостной коррозии бетонов в средах с разной степенью агрессивности / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, И.В. Караваев, С.А. Логинова, К.В. Морохов // Информационная среда вуза: сборник материалов XXIV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИВГПУ, 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 397-403.
264. Федосов, С.В. Жидкостная коррозия бетонов в среде с различной степенью агрессивности / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова,

И.В. Караваев // Вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 4 (62). – С. 113-118.

265. Федосов, С.В. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, И.В. Караваев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2017. – № 6 (372). – С. 268-276.

266. 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: сборник материалов XV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 796-801.

267. Румянцева, В.Е. Проблемы коррозии бетона и железобетона с позиции математического моделирования / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, В.А. Хрунов // Информационная среда вуза: сборник материалов XV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2008. – С. 302-307.

268. Румянцева, В.Е. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева [и др.] // Информационная среда вуза: сборник материалов XVII Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2010. – С. 533-538.

269. Румянцева, В.Е. О некоторых проблемах математического моделирования массообменных процессов жидкостной коррозии бетонов второго вида / В.Е. Румянцева [и др.] // Информационная среда вуза: сборник материалов XV Международной научно-технической конференции. – Иваново: ИГАСУ, 2009. – С. 432-436.

270. Румянцева, В.Е. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / В.Е. Румянцева [и др.] // Приволжский научный журнал. – 2010. – № 1. – С. 39-45.



271. 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.
272. Федосов, С.В. О некоторых проблемах технологии безопасности и долговечности зданий, сооружений, и инженерной инфраструктуры / С.В. Федосов [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 3. – С. 8-12.
273. 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.

# **ПРИЛОЖЕНИЯ**



Исх. № 22 от 20 ноября 2020 г.

**В диссертационный совет по  
присуждению ученых степеней**

ОАО ПСП «СевКавНИПИагропром» сообщает, что результаты диссертационной работы инженера Евсякова А.С. внедрены при проектировании строительства объектов сельскохозяйственного назначения в Северо-Кавказском федеральном округе.

Главный инженер,  
кандидат технических наук



**А. Е. Лысенко**



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

«ЭНЕРГОСЕРВИС»

344002, г. Ростов-на-Дону, ул. Московская, 43/13  
тел., факс: +7 (863) 282-22-71, 282-22-73, 282-22-67  
e-mail: mail@userp.ru  
сайт: www.userp.ru

ИНН 6163078484 КПП 616401001  
ОГРН 1066163015984  
р/сч. 40702810952090019609  
ЮГО-ЗАПАДНЫЙ БАНК ПАО СБЕРБАНК  
БИК 046015602

Исх. № 65 от «07» декабря 2020 г.

В диссертационный совет по  
присуждению ученых степеней

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности строительных материалов и изделий объектов предприятий опасных производств и других промышленных объектов были использованы практические рекомендации, направленные на повышение коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций. Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий при проведении экспертизы строительных объектов позволяет повысить уровень их промышленной безопасности в соответствии с Федеральным законом N 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Разработчики: д.т.н., проф. С.В. Федосов, д.т.н., проф. В.Е. Румянцева,  
к.т.н. В.С. Коновалова, соискатель А.С. Евсяков.

Генеральный директор



М.М. Мамаев



**ХОЛОД**  
БИЗНЕС ГРУПП

Общество с ограниченной ответственностью  
«ХолодБизнесГрупп»

Россия, 344002, г. Ростов-на-Дону,  
ул. Станиславского, дом 50/49/22 оф. 408  
тел./факс: +7 (863) 333-0-323  
E-mail: info@donholod.ru  
Сайт: www.donholod.ru  
ИНН 6166098440, КПП 616401001  
ОГРН 1166196058995, ОКПО 00255059

Исх. № 44 от 17 ноября 2020 г.

В диссертационный совет по  
присуждению ученых степеней

ООО «ХолодБизнесГрупп» подтверждает, что результаты научных исследований соискателя ученой степени кандидата наук А.С. Евсякова внедрены в практическую строительную деятельность и использованы для повышения коррозионной стойкости выпускаемых изделий.

Введение гидрофобизаторов, согласно рекомендациям, представленным в диссертационном исследовании, позволяет повысить коррозионную стойкость бетонов и увеличить срок безремонтной службы бетонных изделий в 1,5 раза.

Разработчики: д.т.н., проф. С.В. Федосов, д.т.н., проф. В.Е. Румянцева, к.т.н. В.С. Коновалова, соискатель А.С. Евсяков.

Директор ООО «ХолодБизнесГрупп»



Кузнецов А.Ю.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Ивановский государственный политехнический университет»

**УТВЕРЖДАЮ**

Первый проректор –  
проректор по развитию

ИВГПУ

Е.Н. ШИКИФОРОВА



«01» февраля 2021 г.

**АКТ**

**о внедрении результатов диссертационной работы  
Евсякова Артема Сергеевича на тему  
«Исследование влияния кольматации на массообменные процессы,  
протекающие при жидкостной коррозии цементных бетонов»  
в учебный процесс**

Комиссия ФГБОУ ВО Ивановского государственного политехнического университета в составе:

- проректор по образовательной деятельности, д.т.н., доцент Матрохин А.Ю.;
  - начальник учебно-методического управления к.т.н., доцент Дрягина Л.В.;
  - директор института информационных технологий, естественных и гуманитарных наук, советник РААСН, заведующий кафедрой естественных наук и техносферной безопасности, д.т.н., профессор Румянцева В.Е.;
- составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Евсякова Артема Сергеевича на тему: «Исследование влияния кольматации на массообменные процессы, протекающие при жидкостной коррозии цементных бетонов» внедрены в



учебный процесс кафедры естественных наук и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «ИВГПУ» при проведении лекционных и лабораторных занятий для обучения магистрантов 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», «Моделирование процессов коррозии».

Проректор по образовательной деятельности,  
д.т.н., доцент

А.Ю. Матрохин

Начальник учебно-методического  
управления  
к.т.н., доцент

Л.В. Дрягина

Директор ИИТЕГН,  
советник РААСН, д.т.н., профессор

В.Е. Румянцева

Заведующий кафедрой ЕНиТБ,  
советник РААСН, д.т.н., профессор

В.Е. Румянцева

## СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.
- ГОСТ 27677-88. Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний.
- ГОСТ 10671.7-2016. Реактивы. Методы определения примеси хлоридов.
- ГОСТ 23268.5-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния (с Изменениями N 1, 2).
- ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» (с Изменениями N 1).
- ГОСТ 1310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» (с Изменениями N 1, 2).
- ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» (с Изменениями N 1, 2).
- ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».
- ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам».
- МИ 2625-2000 «РЕКОМЕНДАЦИЯ ГСИ. Материалы цементные. Методика выполнения измерений водонепроницаемости ускоренным методом».
- ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».





ОАО "Осколцемент"



Россия, 309530, Белгородская обл., г. Старый Оскол, площадка цемзавода  
адрес: индекс, город, область, улица, дом

Тел.: (4725) 26-06-21 Факс: 44-17-36, e-mail: \_\_\_\_\_

**ДОКУМЕНТ О КАЧЕСТВЕ**



Портландцемент ПЦ 500 Д0  
ГОСТ 10178-85, ГОСТ 30515-97,  
(СЕМ I 42.5N по EN 197-1:2000)

Партия № 404

Дата отгрузки "15" 7 2007 г.  
№№ вагонов 44.6 849.26  
Тонкость помола (%) 5.5  
Класс прочности (марка) ПЦ 500-Д0 (СЕМ I 42.5N)  
Минеральная добавка (%) нет  
вид, количество  
Нормальная плотность цементного теста 26  
Наличие признаков ложного схватывания \_\_\_\_\_  
срок, лет  
Средняя активность при пропаривании 37.4  
за предыдущий месяц, МПа  
Группа по эффективности пропаривания 1  
Значение удельной эффективности активности естественных радионуклидов  
249.8 Бк/кг, при норме не более 370 Бк/кг  
Гарантийный срок (суток) 60

**Химический состав цемента (%)**

Содержание оксида магния MgO в клинкере	<u>0.78</u>	№
Содержание оксида серы (VI) SO <sub>3</sub>	<u>2.37</u>	№
Содержание хлор-иона Cl <sup>-</sup>	<u>0.001</u>	№
Массовая доля щелочных оксидов R <sub>2</sub> O	<u>0.54</u>	№

**Минералогический состав клинкера (%)**

C <sub>1</sub> S (трехкальциевый силикат)	<u>68.7</u>	№
C <sub>2</sub> S (двухкальциевый силикат)	<u>11</u>	№
C <sub>3</sub> A (трехкальциевый алюминат)	<u>1.7</u>	№
C <sub>4</sub> AF (четырекальциевый алюмоферрит)	<u>11.8</u>	№

Ввод ТЭА \_\_\_\_\_

Начальник ОТК и лаборатории \_\_\_\_\_



Потребителю:

В соответствии с договором поставки (ГОСТ 10178-85, ГОСТ 30515-97, EN 197-1:2000) испытания цементов производятся по ГОСТ 310.1-76, ГОСТ 310.2-76, ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.6-85, EN 196.1-91, EN 196.3-91, EN 196.6-91.



ОАО «Хромцовский карьер»

Адрес: 155532, Россия, Ивановская обл.,  
Фурмановский р-н, п. Хромцово

Паспорт качества № \_\_\_\_\_  
на щебень гравийный фракции 5-20 мм  
Сертификат соответствия № РОСС RU.СЛ93.Н00056  
Действителен до 16.07.2011



« 18 » 08 2010

Потребитель \_\_\_\_\_

Номер вагона \_\_\_\_\_

Количество \_\_\_\_\_ Тонн \_\_\_\_\_

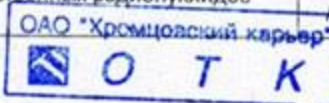
№ ж/д квитанции \_\_\_\_\_

Качественные показатели

№ п.п.	Наименование показателей	Требования ГОСТ 8267-93	Фактические показатели	
1.	Зерновой состав (полные остатки) на контрольных ситах, %			
	Размеры отверстий контрольных сит, мм	1,25D мм	до 0,5	-
		D мм	до 10	8,6
		0,5(d+D) мм	30-80	74,8
	d мм	90-100	94,8	
	На сите 2,5 мм	95-100	99,0	
2.	Содержание зерен пластинчатой (лещадной) и игловатой формы, %		15,0	
3.	Содержание пылевидных и глинистых частиц, %	до 1	0,94	
4.	Содержание зерен слабых пород, %	до 10	7,5	
5.	Содержание дробленых зерен, %	более 80	86,4	
6.	Содержание глины в комках, %	до 0,25	-	
7.	Насыпная плотность, т/м <sup>3</sup>	не норм	1,40	
8.	Марка по прочности (дробимости)	400-1000	800	
9.	Марка по истираемости		111	
10.	Морозостойкость, МРЗ	15-400	150	
11.	Содержание вредных компонентов и примесей:	0-1,5	0,28	
	Сульфаты и сульфиты в пересчете на SO <sub>3</sub> , %			
	Аморфные разновидности SiO <sub>2</sub> , ммоль/л	0-50	22,27	
12.	Удельная эффективная активность естественных радионуклидов щебня Бк/кг	до 370-1кл.	67 ± 6	

Начальник ОТК:

Лаборант: Смир -



Отзыв на паспорт № \_\_\_\_\_

Щебень гравийный для строительных работ фр. \_\_\_\_\_ ОАО «Хромцовский карьер» соответствует требованиям ГОСТ 8267-93

Замечания \_\_\_\_\_

Представитель получателя \_\_\_\_\_

(ФИО, должность, подпись)

ОАО «Национальная нерудная компания»  
127473, г. Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2  
Телефон 8(495)232-26-40, факс 8(495)232-26-39 web:www.naaco.ru