

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



**Красильникова Ирина Александровна**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИНАМИКУ И  
КИНЕТИКУ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ  
КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ**

Специальность 05.02.13 - Машины, агрегаты и процессы (строительство)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:



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

Ростов-на-Дону 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ   | 5  |
| ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ      | 14 |
| 1.1. Развитие науки о физико-химических процессах при коррозии бетона                                      | 14 |
| 1.2. Современные представления о коррозии бетона. Систематизация видов коррозии бетона                     | 18 |
| 1.3. Особенности жидкостной коррозии бетона первого вида   | 22 |
| 1.4. Аналитические модели оценки долговечности бетона  | 29 |
| 1.4.1. Статистические модели   | 30 |
| 1.4.2. Детерминированные модели  | 36 |
| 1.4.3. Модели на основе феноменологических уравнений переноса  | 41 |
| 1.5. Принципы проектирования бетонов низкой диффузионной проницаемости                                     | 45 |
| 1.6. Постановка задач исследования   | 46 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ   | 49 |
| 2.1. Комбинированный метод решения нелинейных задач массопереноса  | 49 |
| 2.2. Теория подобия при проведении лабораторных и численных экспериментов                                  | 58 |
| 2.3. Экспериментальные исследования кинетики и динамики жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида | 61 |
| 2.3.1. Определение коррозионной стойкости бетонов  | 61 |
| 2.3.2. Обеспечение требуемой температуры лабораторных испытаний  | 63 |
| 2.3.3. Дифференциально-термический анализ  | 65 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.3.4. Спектральный анализ  | 66  |
| 2.3.5. Количественный анализ по методу комплексонометрии  | 68  |
| 2.3.6. Определение водородного показателя   | 70  |
| 2.3.7. Определение плотности, водопоглощения и пористости   | 71  |
| 2.4. Определение коэффициентов массопереноса  | 72  |
| 2.4.1. Определение коэффициента массопроводности  | 72  |
| 2.4.2. Определение коэффициента массоотдачи   | 73  |
| 2.5. Равновесие в системе «твердое тело - жидкость»   | 74  |
| ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ<br>НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ<br>КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ                   | 79  |
| 3.1. Общая физико-математическая постановка задачи  | 79  |
| 3.2. Процесс массопереноса в первой зоне, лимитируемый внутренней<br>диффузией и внешней массоотдачей   | 85  |
| 3.2.1. Математическая формулировка задачи   | 85  |
| 3.2.2. Решение задачи методом интегрального преобразования<br>Лапласа   | 86  |
| 3.2.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса,<br>лимитируемого внутренней диффузией и внешней<br>массоотдачей, путем численного эксперимента | 94  |
| 3.3. Процессы массопереноса в промежуточных условных слоях  | 102 |
| 3.3.1. Математическая формулировка задачи   | 102 |
| 3.3.2. Решение задачи массопереноса для промежуточного слоя   | 103 |
| 3.3.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса<br>промежуточного слоя, путем численного эксперимента   | 105 |
| 3.4. Решение задачи массопереноса для крайнего слоя   | 110 |
| 3.4.1. Математическая формулировка задачи   | 110 |
| 3.4.2. Решение задачи массопереноса для крайнего слоя   | 112 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса крайнего слоя, путем численного эксперимента  | 113 |
| 3.5. Алгоритм расчета полей концентраций неизотермического массопереноса  | 118 |
| ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ | 121 |
| 4.1. Описание методики проведения эксперимента  | 121 |
| 4.2. Результаты экспериментальных исследований  | 122 |
| 4.3. Определение коэффициентов массопереноса при разных температурах  | 129 |
| ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ГРАДИРНИ  | 136 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ  | 143 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК  | 146 |
| Приложение 1  | 167 |
| Приложение 2  | 169 |
| Приложение 3  | 170 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Основным конструкционным материалом современного индустриального строительства во всем мире, в том числе и в России, является железобетон. Широкое распространение обусловлено целым рядом его преимуществ: возможность изготовления сборных и монолитных конструкций абсолютно любой пространственной формы; высокая коррозионная стойкость (по сравнению с металлическими и деревянными конструкциями), что позволяет возводить железобетонные конструкции в водной среде или под землей, а кроме этого хорошая сопротивляемость атмосферным воздействиям, высокая прочность, огнеустойчивость, высокая сейсмостойкость, низкая себестоимость [1-3].

Создаются новые уникальные объекты, эксплуатируемые в экстремальных, в том числе агрессивных по отношению к бетону условиях: промышленные, энергетические, гидротехнические и морские сооружения. В связи с этим к бетону предъявляются повышенные требования коррозионной стойкости и способности длительно защищать стальную арматуру от коррозии. Исследование и повышение коррозионной стойкости бетонов с целью применения бетонов в агрессивных условиях эксплуатации без дополнительной защиты является актуальной в настоящее время задачей.

Наряду со многими положительными свойствами железобетон имеет ряд недостатков, к которым, в первую очередь следует отнести недостаточную химическую стойкость, плохое сопротивление растягивающим напряжениям и значительные трудности, возникающие при необходимости усиления железобетонных конструкций. Опыт эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций показал, что при действии на них агрессивных сред их несущая способность быстро уменьшается, и их дальнейшая эксплуатация становится небезопасной. Поэтому повышение долговечности строительных конструкций, в том числе бетонных и железобетонных, - одна из острейших проблем [4].

Математическое моделирование массообменных процессов при коррозионной деструкции цементных бетонов, протекающих по механизму первого

вида, представляет, как научный, так и промышленный интерес. Данное обстоятельство продиктовано, необходимостью интеграции математических моделей нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта [5,6].

Все исследования жидкостной коррозии первого вида проводились в изотермических условиях при температуре 20 – 25 °С. Однако, огромное количество строительных конструкций зданий и сооружений эксплуатируются в условиях воздействия изменяющихся климатических и технологических температур, при одновременном (постоянном или периодическом) контакте конструкции с жидкостью. К таким конструкциям можно отнести все фундаменты зданий в зимний период времени, в особенности при высоком уровне грунтовых вод; фундаменты и полы производственных зданий с избыточным выделением тепла и влаги, градирни, резервуары и т.д. Все железобетонные конструкции на водных объектах (дамбы, причалы, плотины, пирсы, порты и другие) эксплуатируются в водной среде, температура которой, особенно в климатических условиях России, значительно изменяется в течении года[7].

Параметры массообменных процессов, в первую очередь коэффициенты массопроводности и массоотдачи имеют существенно разные численные значения при разных температурах [8,9]. Разработка математической модели не изотермического массопереноса при жидкостной коррозии бетона первого вида позволит прогнозировать динамику и кинетику исследуемого процесса, с учетом меняющейся температуры при эксплуатации строительного объекта.

**Степень разработанности темы.** Исследования, описанные в диссертационной работе выполнены в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова, результатами исследований которой в первую очередь являются математические модели процессов коррозии бетона и железобетона в разных средах, и основанные на них разработки по снижению потерь от коррозионной деструкции.

Исследованию долговечности бетонов и разработке способов ее повышения посвящены работы В.М. Москвина, В.И. Бабушкина, В.Ф. Степановой,

А.Ф. Полака, В.Б. Ратинова, Ф.М. Иванова, А.Ф. Алексеева, Б.В. Гусева, Н.К. Розенталя, С.С. Каприелова, О.П. Мчедлова-Петросяна, Г.С. Рояка, А.Е. Шейкина, П.Г. Комохова, В.М. Бондаренко, И.Г. Овчинникова, Е.А. Гузеева, О.Г. Ржаницина, В.П. Цернанта, В.И. Соломатова, Ю.М. Баженова, С.В. Федосова, В.П. Селяева, Т.А. Низиной, О.В. Старцева, Е.Н. Каблова, В.Т. Ерофеева, В.Е. Румянцевой, А.В. Ферронской, Т.В. Рубецкой, Л.М. Добщица, В.М. Латыпова, В.И. Римшина, В.И. Кондращенко, В.Ф. Смирнова, С.Н. Леоновича, А.П. Федорцова, В.В. Яковлева, J. Bensted, H. Taylor, J. Stark, R. Oberholster, J. Van Aardt, H. Uchikawa, A. Alum, S.I. Pirt, R.T. Ross, G. Griffin, D.K. Platt, C. Andrade, M. Akijama, F. Xing, L. Bertolint, K. Holschemacher и др. [10-59].

Решением проблем математического моделирования процессов тепло-массопереноса в системах «твердое тело-жидкость» занимались ученые: А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов, В.В. Красников, С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов, А.С. Гинзбург, П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, Г.А. Аксельруд, В.Н. Блиничев, К.Н. Белоногов, Б.С. Сажин, А.А. Долинский, Г.С. Шубин, С.В. Федосов, А.А. Титунин, В.Г. Котлов, а также зарубежные исследователи: Т. Шервуд, О. Кришер, Г. Карслоу, Д. Егер, А. Маджумдар, Ч. Струмилло, Л.И. Хайфец и многие другие.

В работах этих ученых процессы коррозии бетона и железобетона в жидких агрессивных средах исследованы достаточно глубоко, существуют несколько фундаментальных теорий, описывающих процессы коррозии бетона и стали, имеется довольно обширный экспериментальный материал, характеризующий общие условия разрушения бетона, стали и железобетона в различных агрессивных средах. Но, в то же время, в литературе встречаются самые противоречивые, взаимоисключающие мнения по основным вопросам коррозии этих материалов. Несовпадение мнений, возможно, связано со следующими причинами: во-первых, для изучения процессов коррозии железобетона необходимо длительное время; во-вторых, значительное различие существующих методов исследований и недостаточная полнота их затрудняют сопоставление результатов, полученных разными исследователями.

**Цель диссертационного исследования:** установить закономерности массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом изменений температурных условий эксплуатации конструкций.

**Задачи диссертационного исследования:**

1. Изучить и оценить современный уровень развития науки о физико-химических процессах при жидкостной коррозии бетона, в том числе аналитические модели оценки долговечности бетона и процессов массопереноса, что необходимо для формулировки проблемы, решение которой внесет вклад в развитие инженерных методик расчета при эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций в жидких средах.

2. Разработать физико-математическую модель нестационарного массопереноса целевого компонента (гидроксида кальция) при жидкостной коррозии первого вида в твердой фазе бетона с учетом изменяющихся температурных условий в процессе эксплуатации, которая позволит прогнозировать динамику (т.е. изменение профиля концентрации по толщине конструкции целевого компонента во времени) и кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества).

3. Провести численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов.

4. Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов, с целью установления воспроизводимости предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета.

5. Определить числовые значения исходных параметров процесса, на основе полученных экспериментальных данных, и установить эмпирическую зависимость параметров процесса от температуры и концентрации переносимого компонента.



б. Разработать и обосновать рекомендации рационального проектирования бетонных и железобетонных конструкций, подверженных при эксплуатации воздействию водной среды и изменяющихся температурных условий.

**Научная новизна:**

- для бетонных и железобетонных конструкций, подверженных жидкостной коррозии первого вида, сформулирована краевая задача неизотермического массопереноса в системе «цементный бетон - жидкость» на основе нелинейного дифференциального уравнения массопроводности параболического типа с произвольным видом функции начального распределения концентраций и комбинированными граничными условиями первого, второго и третьего рода;

- с помощью комбинированного подхода, реализующего численно-аналитические методы (метод «микропроцессов» и метод интегрального преобразования Лапласа) краевая задача нестационарного массопереноса с переменными массообменными характеристиками сведена к системе краевых задач с кусочно-линейной аппроксимацией параметров процесса в зависимости от температуры и концентрации переносимого компонента;

- получены аналитические решения задачи нестационарного неизотермического массопереноса в процессах коррозии бетона I вида для системы «цементный бетон - жидкость», позволяющие рассчитывать концентрации целевого компонента в твердой фазе, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов цементных бетонов;

- на базе полученных экспериментальных данных установлены эмпирические зависимости коэффициентов массопроводности и массоотдачи от температуры и концентрации переносимого компонента.

**Теоретическая и практическая значимость результатов исследований.** Разработанный численно-аналитический метод расчета краевых задач нестационарного неизотермического массопереноса является базой для последующего теоретического анализа явлений диффузии в коллоидных капиллярно-пористых телах с учетом влияния температуры. Предлагаемый, на основе ма-

тематических моделей, метод расчета динамики и кинетики процессов массопереноса позволяет разработать практические рекомендации по мониторингу состояния несущих и ограждающих строительных конструкций, подверженных жидкостной коррозии первого вида при изменяющихся условиях эксплуатации.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Решение поставленной задачи моделирования нестационарного массопереноса целевого компонента в процессах коррозии бетона I вида в системе «цементный бетон - жидкость» с учетом изменяющихся температурных условий в процессе эксплуатации проводилось методами математической физики, включающие теорию операционного исчисления, метод материального преобразования Лапласа

Полученные численные значения параметров массопереноса (коэффициентов массопроводности и массоотдачи) – итог результатов длительного эксперимента, проводимого с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств материалов, с применением стандартных методов и методик ГОСТ (Приложение 1). Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами статистической обработки и математической аппроксимации.

**Положения, выносимые на защиту:**

- методология и метод численно-аналитического решения задачи нестационарного неизотермического массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементного бетона;
- физико-математическая модель нестационарного неизотермического массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида при произвольном начальном распределении концентраций и комбинированных граничных условиях;
- аналитические решения задачи массопереноса в процессах жидкостной коррозии первого вида в системе «цементный бетон - жидкость», с изменяющимися коэффициентами и потенциалами переноса;

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов жидкостной коррозии цементного бетона первого вида при различных температурах.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена применением научных методов познания, обеспечена проведением исследований с использованием методов математического моделирования процессов, апробированных в теории тепломассопереноса; и подтверждается совпадением экспериментальных и расчетных данных в пределах допустимой погрешности.

**Апробация работы и публикации.** Основные положения диссертационных исследований опубликованы в журналах, входящих в международную базу цитирования *Scopus Eurasian Chemico-Technological Journal, International Polymer Science and Technology*, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: Строительные материалы №1,2(2022г.), №7(2021); Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии №3 (2020); Современные проблемы гражданской защиты №1(42) (2022).

Результаты диссертационного исследования доложены на Международной научно-технической конференции “*International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering*” (МРСРЕ-2021) г. Владимир, 2021; Международной конференции “*Modelling and Methods of Structural Analysis*», г. Москва, 2021; Международной межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК - 2017)» г. Иваново, 2017 г.; Международной межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые - развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК)» г. Иваново, 2021 г.; 11-й Международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» г. Курск, 2021г.; Национальной Научно-технической конференции с международным участием «Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материа-

лов» г. Новосибирск, 2021; Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства» г. Курск, 2021г.; Всероссийская научно-техническая конференция «Цифровые технологии в производстве» г. Кострома, 2020 г.

**Внедрение результатов исследований.** Результаты диссертационного исследования обеспечили при проектировании железобетонных гидротехнических сооружений применение точных научно обоснованных расчетов долговечности строительных конструкций, с учетом реальных, сезонно изменяющихся, условий эксплуатации. Разработанный численно-аналитический метод неизотермического массопереноса в стенке железобетонной конструкции позволил обосновать применение бетона различных марок по водонепроницаемости по толщине конструктивных элементов, что подтверждается актом внедрения на ООО «Геопроект».

Практические результаты исследований были использованы при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и сооружений компанией ООО «ИСО-Инжиниринг», внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины неоднородности прочностных характеристик бетона в железобетонных конструкциях, длительное время эксплуатируемых в водной или грунтовой среде с циклическими изменениями температуры, определять изменение прочностных характеристик бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов (акт о внедрении от 05.12.2021 ООО «ИСО-Инжиниринг», г. Москва).

**Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации** заключается в выборе объектов, методологии и методов исследований, разработке комплекса теоретических и экспериментальных изысканий; осуществлении постановки и решения краевой задачи теплопроводности целевого компонента в массиве железобетонной конструк-

ции эксплуатируемой в среде с переменными потенциалами переноса; выполнении, обработке и анализе основных результатов, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. В совместных работах, опубликованных Красильниковой И.А. в соавторстве, автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 42 рисунок, 9 таблиц и список литературы из 195 наименований.

**Научная специальность, которой соответствует диссертация.** 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.

6. Исследование технологических процессов, динамики машин, агрегатов, узлов и их взаимодействия с окружающей средой.

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ДЕСТРУКЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

## 1.1. Развитие науки о физико-химических процессах при коррозии бетона

При эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций в агрессивных средах, снижение их несущей способности происходит, как правило, не от механических нагрузок и воздействий, а вследствие повреждений бетона или арматуры, вызванных коррозионными процессами. Поэтому задачей исследований в области долговечности бетона и железобетона является в конечном счёте определение условий, при которых неизбежные физико-химические процессы в бетоне будут протекать в контролируемые сроки с заданной кинетикой и динамикой процесса.

С древних времен человечество ищет способы повышения долговечности и стойкости сооружений к действию агрессивных сред. При строительстве храмов и различных памятников древности применяли растворы стойкие к атмосферным осадкам. Требования к вяжущему увеличились при строительстве мостов, плотин и причалов. Для данных сооружений в основном использовали глиняные, гипсовые или известковые растворы. Римские акведуки, бани, рыбозасолочные емкости подвергались воздействию агрессивных сред. Защита конструкций достигалась путем создания нерастворимых в воде соединений при использовании природных веществ [60].

В 40-х годах XIX века французский инженер Вика стал одним из первых исследователей агрессивного воздействия среды на конструкции на основе гидравлических известей. Им была написана работа "Исследования химических причин разрушения гидравлических составов морской водой и способов определения их сопротивляемости этому воздействию" [176]. Эта публикация стала первым научным трудом в теме исследования коррозионных воздействий (морская вода) на бетон с основой на гидравлических вяжущих.

Проблема коррозионной стойкости цементных бетонов особенно остро стояла в середине XIX в. в связи с эксплуатацией ответственных сооружений в морской воде. Эти сооружения (набережные, пирсы и др.) подвергаются интенсивным физическим и химическим воздействиям и вследствие этого достаточно быстро разрушаются. Одни из первых обследований состояния сооружений морских портов были выполнены в начале XX столетия российскими инженерами А.Р. Шуляченко, В.И. Чарномским и А.А. Байковым [61,62]. Результаты этих работ сыграли большую роль в развитии отечественного строительства морских объектов.

Байков А.А. писал [63], что при агрессивном воздействии окружающей среды решающими факторами являются:

- вид вяжущего, добавок и заполнителей;
- химический состав вяжущего и заполнителей;
- способ приготовления бетонной смеси, условия ее твердения;
- сроки твердения и воздействия во время твердения;
- состояние соприкосновения бетона с жидкостью;
- механизм реакции жидкости с бетоном;
- химические свойства продуктов реакции;
- различные внешние влияния;
- температура;
- продолжительность воздействия.

С конца XIX века железобетонные конструкции стали применяться для строительства промышленных зданий. Одновременно возник вопрос о способности железобетона противостоять воздействию различных технологических растворов и выделяющихся в процессе производства агрессивных газов. Первые исследовательские работы в области коррозии бетона были выполнены Ле Шателье и Михаэлисом, а в России проведены с участием А.А. Байкова. В дальнейшем, в 20-50-е годы, в СССР эти исследования развивались в работах Г.К. Дементьева[64], Б.А. Кувыкина[65], И.Е. Орлова[66], В.Н. Юнга [67], В.В. Кинда [68], С.Д. Огорокова [69],

Л.С. Когана [70], Ю.М. Бутта [71], Н.А. Мощанского [72], В.В. Стольников [73], С.В. Шестоперова [74], Ф.М. Иванова [75,76], А.И. Минаса [77]. Достаточно много работ в этот период выполнено и зарубежными исследователями. Это работы К. Дорша (K. Dorsch) [78], Х. Кюля (H. Kuhl) [177,178], Р. Грюна (R. Grun)[179], К. Биля (K. Biehl) [180], Э. Рабальда (E. Rabald) [79]. Д. Миллера (D. Miller) [181] и других.

Проблемой длительного использования бетона начали заниматься в США в 1925 году [181]. Миллер и Мэнсон организовали испытания огромного количества образцов (75000 шт.), которые были изготовлены из различных цементов (122 вида). Результаты испытаний снимались через 25, 50 лет. Сульфаты натрия и магния, а также озерная вода, содержащая 5% солей являлись агрессивными растворами в данном испытании.

Необходимость проведения испытаний в натуральных условиях на длительное время в Германии была вызвана разрушением бетонных сооружений подверженных действию болотных вод.

В XX веке строители занимались возведением уникальных сооружений предназначенных на длительный период эксплуатации. К таким сооружениям можно отнести гидроэлектростанции, водоканалы, монументальные сооружения. Этот факт требовал исследований, направленных на определение стойкости бетонов к различным по составу водам.

Академией наук СССР проводились конференции посвященные проблеме коррозии бетона, где рассматривались способы защиты от агрессивных воздействий. Были разработаны первые нормы учитывающие агрессивность воды, заложены основы методов исследования бетона подверженного коррозии, собраны опытные данные о стойкости бетонов на разных цементах к воздействию природных вод. Получены опытные данные о повышении стойкости бетона за счет изменения состава цемента для разных агрессивных сред. Были изучены добавки в бетон и их влияние на сопротивление коррозионным процессам. При агрессивных воздействиях с образованием дополнительного объема твердой фазы кремнийорганические



соединения эффективно увеличивают стойкость бетона. Но при воздействии кислот использование добавок и изменение состава цемента не оказало желаемого эффекта.

Особое место в достижениях науки о коррозии бетона принадлежит профессору В.М. Москвину. На протяжении 50 лет, начиная с 30-ых годов XX столетия, им было выполнено и опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию механизма взаимодействия бетона с агрессивными средами [80-85]. В [86] было отмечено, что оценивая скорость процесса коррозии требуется изучать процесс диффузии агрессивной среды в бетон или извести (гидроксида кальция) из бетона, процессы возникновения и отложения продуктов коррозии на поверхности бетона, процессы кристаллизации компонентов агрессивной среды продуктов взаимодействия с цементным камнем в порах бетона.

В.М. Москвин был основателем и долгие годы руководил Центральной лабораторией коррозии бетона НИИЖБ Госстроя СССР. Им создана в НИИЖБ научная школа, представители которой Иванов Ф.М. [75,76,86], Алексеев С.Н.[10,87,88], Батраков В.Г.[89], Гузеев Е.А.[90], Михальчук П.А. [91,92], Подвальный А.М.[93,94], Степанова В.Ф.[25-27,32,33], Розенталь Н.К.[31-34,87,88], Рубецкая Т.В. [95-97], Любарская Г.В.[96,98], Чехний Г.В. [32,34] внесли очень значительный вклад в современное понимание коррозионных процессов и обеспечения долговечности бетонных и железобетонных сооружений.

Кроме вышеперечисленных исследования в области коррозии бетона и железобетона проводили В.И. Бабушкин[29], А.Ф. Полак[30], В.Б. Ратинов[99-101], Б.В. Гусев[25,28], О.П. Мчедлов-Петросян[102,103], Г.С. Рояк[35,36], А.Е. Шейкин[37], П.Г. Комохов[24,30], В.М. Бондаренко[3,38,39], И.Г. Овчинников[43-45], В.И. Соломатов[46], Ю.М. Баженов[1,2], С.В. Федосов [12-18], В.П. Селяев[3,19,20,46], Т.А. Низина[21-23,46], О.В. Старцев [47], В.Т. Ерофеев[23,24,47], В.Е. Румянцева[12,14,43], А.В. Ферронская[54], В.М.

Латыпов[48-50], В.И. Римшин[39-42], С.Н. Леонович[51-53], А.П. Федорцов [104,105], В.В. Яковлев [55], Файвусович А.С. [25,28] и другие.

За рубежом большие успехи в исследовании коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций достигнуты Немецким комитетом по железобетону (Германия), Американским институтом бетона (США), Лабораторией мостов и дорог (Франция), Техническому университету в Остраве (Чехия), Университету Дикина (Австралия), Королевским университетом Белфаста (Великобритания) и др. Большую известность по всему миру получили исследования проведенные следующими учеными: Дж. Бенстедом (J. Bensted) [182,183], Х. Тейлором (H. Taylor) [56], Й. Штарком (J. Stark) [57,58], Р. Оберхольстером (R. Oberholster) [59], Дж. Ван-Аардом (J. Van Aardt) [184,185], Х. Ючикавой (H. Uchikawa) [186], П. Конечный (P. Konečný) [187,188], Эр-Рияд Аль-Амери (Riyadh Al-Ameri) [189], Гаочжуан Кай (Gaochuang Cai) [190].

Проведенный анализ научных публикаций Российских и зарубежных ученых показывает наличие большой теоретической, экспериментальной и натурной базы данных, опираясь на которую можно разрабатывать математические модели коррозии бетона различных видов и на их основе инженерные методики расчета, а также рекомендации по повышению долговечности и надежности строительных конструкций.

## **1.2. Современные представления о коррозии бетона. Систематизация видов коррозии бетона**

При твердении цементного камня образующиеся минералы находятся в неустойчивом равновесии с жидкой фазой и при ее изменении, в частности, при изменении водородного показателя рН они преобразуются в другие устойчивые в новых условиях соединения. Термодинамика таких процессов была подробно исследована в работах О.П. Мчедлова-Петросяна, В.И. Бабушкина и Г.М. Матвеева [102]. В.Л. Чернявским проведены исследования, в

которых демонстрируются процессы адаптации бетонов к условиям эксплуатации [107].

Водородный показатель рН жидкой фазы, а, следовательно, и устойчивость минералов цементного камня, определяется в основном концентрацией гидроксида кальция. При твердении портландцемента бетона содержание «свободного гидроксида кальция» в поровой жидкости настолько велико, что раствор поровой жидкости в 4-5 раз пересыщен гидроксидом кальция, а рН раствора устанавливается близким к значению — 12,5. В процессе эксплуатации в силу различных причин содержание гидроксида кальция может снижаться, уменьшается соответственно и значение рН, что и приводит к явлению коррозии.

Наиболее характерный пример такого процесса - выщелачивание извести (гидроксида кальция) из бетона. Если бетон находится в слабоминерализованной воде с малой жесткостью, то в результате диффузионного отвода гидроксида кальция из бетона во внешнюю среду постепенно снижается рН поровой жидкости и происходит последовательное превращение высокоосновных соединений в низкоосновные [81, 84]. Прежде всего, это касается основных составляющих кристаллизационной структуры - гидросиликатов и гидроалюминатов кальция.

Этот процесс сопровождается снижением прочности структуры, которое до некоторой поры компенсируется гидратацией непрореагировавшей части зерен цемента. Однако по мере истощения клинкерного фонда наступают необратимые явления разрыхления бетона и уменьшения его прочности, вплоть до разрушения. Такой процесс по классификации проф. Москвина относится к коррозии бетона I вида [81,84].

Как показывают результаты исследований [108], скорость коррозии I вида при обычном омывании бетона водой невелика, и этот процесс не представляет опасности при реальных сроках эксплуатации сооружений. Однако при некоторых условиях скорость процесса может значительно возрастать. В работе О.А. Бородина [109,110] показано, что кинетика процесса

в значительной степени зависит от скорости перемещения среды у поверхности бетона и в зависимости от этого фактора может изменяться на порядок и более. Еще более ощутимым фактором является скорость перемещения среды внутри бетона, то есть в случае фильтрации воды через бетонную конструкцию [111]. Процесс коррозии может также ускоряться, если через бетон фильтруются растворы солей, не реагирующих с минералами цементного камня, но повышающих растворимость гидроксида кальция [110].

Если в воде, контактирующей с бетоном, присутствуют растворенные вещества способные вступать во взаимодействие с компонентами цементного камня, прежде всего с гидроксидом кальция, то процесс отвода последнего значительно интенсифицируется, хотя при этом схема разложения гидратированных минералов остается такой же, как при коррозии бетона I вида.

В зависимости от растворимости продуктов химической реакции между компонентами внешней агрессивной среды и цементного камня могут наблюдаться различные механизмы процесса коррозии [112]. Если в результате химического взаимодействия образуются хорошо растворимые в воде продукты, например, хлористый или азотнокислый кальций, то они за счет диффузии отводятся из зоны реакции во внешнюю среду и частично вглубь бетона. Такой процесс по классификации В.М. Москвина [81,84] относится к коррозии II вида. Так как схема разрушения корродирующего бетона одинакова для обоих видов коррозии (разложение гидратированных минералов), то процесс коррозии бетона I вида можно считать частным случаем коррозии II вида.

Такой вид коррозии можно условно назвать коррозией растворения, так как разрушение бетона является прямым следствием разложения и растворения минералов, образующих кристаллизационную структуру цементного камня. Коррозия растворения включает в себя I и II вид коррозии бетона по Москвину. Коррозия выщелачивания (I вид), как уже отмечалось, подразделяется на коррозию при свободном омывании водой бетонной

конструкции (опоры мостов, элементы облицовки набережных и прочее) и коррозию при фильтрации воды сквозь толщу бетона (плотины, резервуары, напорные трубопроводы и другие).

Коррозия второго вида по Москвину, в свою очередь, также может быть разделена на два подвида: без образования в зоне химической реакции осадков новообразований и с образованием последних. Например, при воздействии на бетон соляной кислоты любой концентрации, вплоть до концентрированной, осадка новой фазы - хлористого кальция - образоваться не может, вследствие того, что ни при каких условиях в поровой жидкости не достигается концентрация насыщенного раствора.

Если при химическом взаимодействии в поровой жидкости достигается концентрация насыщенного раствора, а затем и пересыщенного, то новообразования выпадают в осадок в порах бетона. Причем, если количество осадка не достигает некоторого критического значения, при котором возникает кристаллизационное давление, то мы будем иметь дело с коррозией растворения. Такой случай наступает при воздействии на бетон серной кислоты в определенном диапазоне концентраций [113].

При выделении новой фазы в осадок в большом количестве вследствие давления растущих кристаллов на стенки пор, возникает внутреннее напряжение в структуре цементного камня и последующее его разрушение [81]. По В.М. Москвину это III вид коррозии бетона, классическим примером которой является сульфатная коррозия с образованием в результате взаимодействия среды с компонентами цементного камня и отложением в порах бетона гипса и этtringита.

В свою очередь III вид коррозии можно также рассматривать как частный случай общего процесса коррозии бетона, наступающей в результате кристаллизации новообразований в порах бетона.

Особое место в процессе коррозии кристаллизации занимает так называемая внутренняя коррозия бетона. Это происходит тогда, когда химическое взаимодействие протекает между компонентами бетона, обычно с участием

продуктов гидратации и мелким заполнителем. Процесс протекает во всем объеме бетона, и со временем возникающие напряжения приводят к растрескиванию конструкции. К этому виду коррозии относятся взаимодействие между кремнеземом и щелочами цемента [114], а также между сульфидом железа и гидратными минералами [115]. При некоторых условиях к этому виду можно отнести и микробиологическую коррозию бетона [24,116].

Такой подход к классификации процессов коррозии бетона можно применить не только к жидким, но и к газовым средам и аэрозолям. Например, при действии хлористого водорода на бетон прочность прокорродировавшего слоя близка к нулю именно за счет разложения кристаллогидратов, то есть имеет место коррозия растворения. Необходимо отметить, что на самых поздних стадиях процесса образуются кристаллы хлористого кальция, что не может произойти при воздействии растворов соляной кислоты. При росте этих кристаллов прокорродировавший (буферный) слой бетона разрушается и осыпается с поверхности конструкций, то есть коррозия растворения переходит в коррозию кристаллизации [117]. Коррозия кристаллизации является преимущественной при воздействии на бетон сернистого газа и аэрозолей, характерных для атмосферы калийных комбинатов.

В зависимости от вида и параметров среды, условий эксплуатации, характеристик бетона, один процесс может переходить в другой, и границы перехода могут быть весьма размыты. Однако, такая систематизация позволяет четко понять механизм разрушения бетона в каждом конкретном случае, выявить причины потерь прочности и соответственно выбрать ту или иную математическую модель для описания кинетики процесса и прогнозирования долговечности материала.

### **1.3. Особенности жидкостной коррозии бетона первого вида**

Под коррозией бетона первого вида, в соответствии с классификацией, предложенной профессором В.М. Москвиным [81,84] понимают процессы, которые состоят в растворении водой малой временной жёсткости составных

частей цементного камня и вынос их водой, что приводит к увеличению проницаемости бетона и снижению его прочности.

Растворимость химических веществ, из которых образован цементный камень в воде обуславливает возможность жидкостной коррозии цементного камня в бетонах и растворах за счет растворения и выноса соединений, определяющих прочность кристаллизационных контактов в цементном камне [118]. Растворимость в воде многих соединений зависит от температуры (см. таблицу 1.1) [118]. Наиболее растворимы гипс и алюминаты, менее растворимы силикаты кальция, при этом более растворимы высокоосновные силикаты кальция. Растворимость гидратированных силикатов кальция, особенно низкоосновных, ниже, чем исходных негидратированных, что является причиной гидратации цемента при затворении его водой.

**Таблица 1.1. - Растворимость некоторых мономинеральных компонентов цементного камня в воде**

| Вещество                                     | Химическая формула               | Температура, °С | Растворимость в воде, моль/мл |
|--|----------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Полугидрат сульфата кальция, полуводный гипс | $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$           | 20              | 60                            |
|  |                                  | 40              | 50                            |
|  |                                  | 60              | 40                            |
| Двуводный сульфат кальция, гипс              | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$             | 20              | 15,3                          |
|  |                                  | 40              | 15,4                          |
| Трехкальциевый алюминат                      | $3CaO \cdot Al_2O_3$             | 20              | 71                            |
|  |                                  | 40              | 76                            |
|  |                                  | 60              | 78                            |
| Трехкальциевый силикат, алит                 | $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$   | 10              | 1,5                           |
|  |                                  | 20              | 1,5                           |
| Двухкальциевый силикат, белит                | $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$   | 20              | 1,1                           |
|  |                                  | 40              | 1,2                           |
| Гиллебрандит                                 | $2CaO \cdot SiO_2 \cdot (OH)_2$  | 20              | 1,1                           |
| Ксонотлит                                    | $CaO \cdot SiO_2 \cdot (OH)_2$   | 25              | 0,2                           |
| Тоберморит                                   | $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot (OH)_2$ | 25              | 0,2                           |

Поскольку растворимость отдельных фаз цементного камня существенно различна, то коррозионная стойкость бетона зависит от фазового состава цементного камня. Наиболее растворимым компонентом бетонов на

портландцементном вяжущем является гидроксид кальция. Растворимость гидроксида кальция зависит от температуры, причем эта зависимость аномальна, т.е. растворимость понижается с повышением температуры. Кроме этого имеется обширный материал по исследованию свойств раствора гидроксида кальция, при этом сведения об растворимости в различных источниках не согласовываются между собой на интервале температур от 0 до 25°C (рисунок 1.1.).

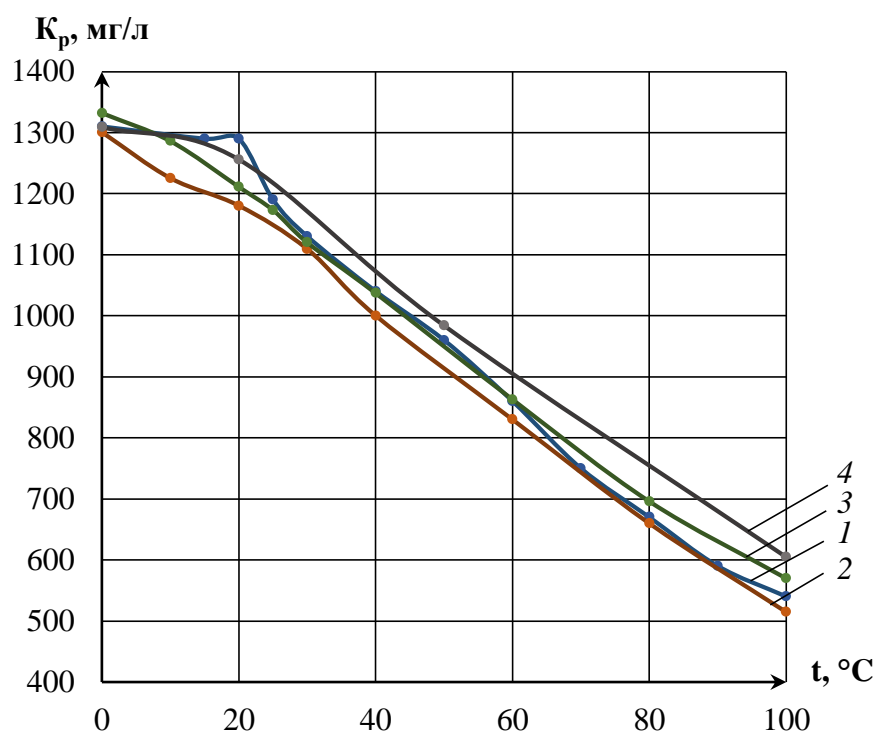


Рис. 1.1. Растворимость гидроксида кальция в воде при различных температурах по данным 1 –И.Г. Грановского [119], 2 –Ф.М. Иванова [10], 3 - Р.А. Кинера[120], 4- П.Е. Холстеда и А.Э. Мура [191]

$K_p$  –растворимость гидроксида кальция, мг/л (в пересчете на CaO),  $t$  – температура, °C

Исследование скорости коррозии первого вида бетонов разных видов выполнено В.М. Москвиным и Ф.М. Ивановым [10,81,84]. Причиной снижения концентрации является присутствие других веществ, особенно щелочей, образование на поверхности пор плёнки геля из гидроксида кремния и алюминия, тормозящих растворение гидроксида кальция в порах. При наличии солей, химически не реагирующих с цементным камнем, может



повышаться ионная сила раствора и ускоряться растворение цементного камня.

Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, составляющие основной объем новообразований, создающих прочность цементного камня, также поддаются растворению в воде. При этом они растворяются с разложением (гидролизом). Степень гидролиза минералов, составляющих цементный камень, определяется концентрацией гидроксида кальция в растворе. Равновесные концентрации гидроксида кальция, необходимые для стабильного существования минералов цементного камня, изменяются в довольно широких пределах (табл. 1.2) [67]. Последовательность перехода в раствор отдельных фаз цементного камня будет зависеть от концентрации гидроксида кальция в растворе.

Коррозия 1 вида протекает по двум схемам воздействия жидкой среды. При первой схеме воздействия жидкой среды отсутствует градиент давления, происходит подвод воды к поверхности бетона и омывание поверхности. В начальной стадии растворяются и уносятся водой компоненты цементного камня с открытой поверхности, при этом на поверхности остаются мало растворимые и не обладающие вяжущими свойствами продукты - гель кремнекислоты, гидроксиды алюминия и железа. В первую очередь растворяется гидроксид кальция. Одновременно выносятся из бетона хорошо растворимые едкие щёлочи и сульфаты. С исчерпанием резерва гидроксида кальция и понижением концентрации «свободного гидроксида кальция» в жидкой фазе бетона начинается разложение гидросиликатов, гидроалюминатов и алюмоферритов кальция с увеличением пористости и потерей прочности бетона. Образовавшийся слой нерастворимых продуктов затрудняет доступ воды к неповреждённым слоям бетона. Вынос растворимых веществ в окружающую жидкую среду происходит за счёт диффузии через слой продуктов коррозии. Если этот слой удерживается поверхностью, то по мере увеличения его толщины сопротивление диффузии увеличивается, а скорость коррозии уменьшается. В случае если потоком воды слой

нерастворимых продуктов коррозии систематически разрушается и толщина его остаётся постоянной, скорость коррозии остаётся также постоянной. Срыв с поверхности бетона корродировавшего наружного слоя возможен при больших скоростях потока и истирающем действии переносимыми водой песком и гравием (быстротоки, зона прибоя в море).

**Таблица 1.2. – Равновесные концентрации гидроксида кальция, для растворов различных минералов цементного камня**

| Минерал цементного камня              | Химическая формула  | Граничные значения равновесной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , мг/л (в пересчете на $\text{CaO}$ ) |      |
|---------------------------------------|---|--|------|
|                                       |   | от   | до   |
| Трёхкальциевый силикат (алит)         | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$                               | 1100   | 1290 |
| Двухкальциевый силикат (белит)        | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$                               | 1290   | 1290 |
| Однокальциевый силикат                | $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$                               | 310  | 520  |
| Четырехкальциевый алюминат            | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$                     | 1060   | 1080 |
| Трехкальциевый алюминат               | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$                      | 415  | 560  |
| Двухкальциевый алюминат               | $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$                      | 160  | 360  |
| Четырехкальциевый гидроферрит (целит) | $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$                     | 1060   | 1290 |
| Двухкальциевый гидроферрит            | $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$                       | 640  | 1060 |
| Гидросульфоалюминат кальция           | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ | 45   | 1290 |

По второй схеме воздействия жидкой среды на конструкцию имеется градиент давления воды в теле бетона и обусловленного им фильтрационного потока через бетон. Проникающая и перемещающаяся вглубь бетона вода на

начальном участке растворяет компоненты цементного камня, главным образом гидроксид кальция и щёлочи, далее насыщенный раствор перемещается в теле бетона без изменения концентрации. На выходе из бетона вода выносит растворённые на начальном участке вещества. В зависимости от скорости потока растворённые вещества уносятся водой или выпадают в осадок при испарении воды и карбонизации извести.

Постоянная фильтрация воды и вынос гидроксида кальция постепенно увеличивают пористость бетона в зоне растворения, т. е. на входе воды в бетон. Поток воды постепенно усиливается и скорость коррозии возрастает. Коррозия I вида лимитируется скоростью переноса растворённых компонентов цементного камня. В зависимости от условий эксплуатации конструкций ведущим процессом переноса является фильтрация, капиллярный перенос или диффузия гидроксида кальция в теле бетона.

Интенсивность растворения, фильтрации, капиллярного переноса, диффузии или теплообмена гидроксида кальция из образцов цементного раствора и бетона, по данным различных авторов [76-92], характеризует кинетику коррозии I вида, а полученные количественные оценки выщелачивания гидроксида кальция могут быть использованы для подсчета ориентировочной стойкости бетона против выщелачивания. В опытах Ф.М. Иванова [121] на мелкозернистом бетоне получены данные о понижении его прочности до 70% (см. таблицу 1.3.).

**Таблица 1.3 – Зависимость прочности бетона от концентрации гидроксида кальция**

|  |     |    |    |    |    |
|--|-----|----|----|----|----|
| Уменьшение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в порах бетона, % | 0   | 15 | 23 | 28 | 32 |
| Прочность бетона, %  | 100 | 80 | 60 | 40 | 30 |

Коррозии бетона первого вида подвержены гидротехнические и подземные сооружения, опоры мостовых сооружений, плотины гидроэлектростанций, конструкции градирен и другие бетонные и

железобетонные конструкции, подвергающиеся постоянному или переменному воздействию пресных вод. В первую очередь, при коррозии первого вида происходит изменение внешних признаков конструкции. Если конструкция подвержена периодическому воздействию пресной воды, то вначале на ее поверхности появляется белый известковый налет, затем в местах капельного стекания воды образуются известковые наросты в виде природных сталактитов [64,81,84]. Пример негативного последствия при коррозии бетона первого вида на железобетонные и бетонные конструкции показан на рисунке 1.2.



Рис.1.2. Демонстрация негативных последствий при коррозии бетона первого вида

#### 1.4. Аналитические модели оценки долговечности бетона

В процессе развития каждой отрасли знаний существует период накопления фактов, предшествующий разработке математических методов. В области оценки долговечности конструкций этот период в основном был завершен с разработкой СНиП «Защита строительных конструкций от коррозии» (приложение 1). В последние пятьдесят лет в нашей стране и за рубежом интенсивно развиваются исследования, имеющие целью создание расчетных методов определения долговечности конструкций.

В работе [10,12] отмечается, что разработка аналитических методов становится приоритетным направлением исследований, а расчет долговечности железобетонных конструкций должен выполняться в рамках третьего предельного состояния наряду с традиционным проектированием по состояниям первой и второй групп.

Перед разработкой математической модели процесса необходимо осуществить его схематизацию, в связи с этим рассмотрим вначале общие принципы и правила моделирования. Г.С. Яблонский и С. И. Спивак [122] подчеркивают, что для построения модели необходимо соблюдение трех принципов. Во-первых, значение основных элементов, т.е. элементарных стадий (процессов), описывающих в совокупности общий физико-химический процесс; во-вторых, учет основных законов (закон действующих масс и действующих поверхностей); и, наконец, исследователь должен владеть алгоритмом построения модели (методами вывода канонических уравнений и т.п.). Кроме того, желательно соблюдение «принцип самоопределения» — т.е. независимости модели предыдущего уровня от последующего.

Для наибольшего соответствия модели изучаемому явлению первостепенное значение имеет физико-химическая обоснованность модели. При реализации процесса в закрытой системе к кинетическим характеристикам предъявляются следующие требования [10,122-127]:

- 1) общая масса системы не изменяется (закон сохранения массы);
- 2) отрицательные концентрации не могут существовать;

3) скорость реакции является непрерывной функцией концентраций реагентов;

4) функция концентрации  $C(x, \tau)$  также неразрывна.

По данным Д. Хориути [128] многочисленные последовательные, конкурирующие и обратные реакции сами по себе являются простыми мономолекулярными или бимолекулярными реакциями, которые в принципе подчиняются простым законам.

В практике противокоррозионной защиты конструкций применяются статистические, феноменологические и детерминированные математические модели. В первом случае суть явления коррозии, т.е. ее механизм, практически не влияет на структуру модели, т.е. описание процесса происходит по принципу «черного ящика» с фиксацией параметров на входе и на выходе. В основу построения детерминированных и феноменологических моделей (диффузионных и диффузионно-кинетических), напротив, положены физико-химические и физико-механические процессы, протекающие в исследуемом материале при коррозионном воздействии среды. Рассмотрим кратко некоторые наиболее известные методы определения долговечности бетонных и железобетонных конструкций с учетом такого условного деления.

#### **1.4.1. Статистические модели**

К этой группе могут быть отнесены результаты исследований, выполненных методами математического планирования эксперимента. Несмотря на преимущества данного метода следует иметь в виду, что эти математические модели могут применяться только в пределах заданных исследователем интервалов значений параметров и непригодны для экстраполяции. Отметим, что интерполяция результатов также возможна лишь при соблюдении определенных ограничений. Кроме того, построению данных моделей как правило предшествуют предварительные экспериментальные работы для исключения малозначимых факторов, что сопряжено с определенными материальными и временными затратами.

Другую группу представляют модели, в которых вид искомой функции определяется методом подбора с последующим определением коэффициентов пропорциональности — констант процесса. Одно из первых такого типа количественных описаний закономерностей сульфатной коррозии бетона принадлежит Г.К. Дементьеву [64], который на основе стехиометрических соотношений установил, что долговечность бетонного сооружения  $N$ , т.е. срок его эксплуатации в годах, прямо пропорциональна расходу цемента в бетоне  $p$  и обратно пропорциональна концентрации агрессивного раствора  $m$ :

$$N = k \frac{p}{m}, \quad (1.1)$$

где  $k \approx 0,1$  – коэффициент пропорциональности.

Кроме того, Г.К. Дементьев предложил формулу для расчета количества пуццолановой добавки  $\alpha$ , вводимой в бетон для повышения его коррозионной стойкости:

$$\alpha = \beta\gamma \left( 1 - \frac{kp}{mN} \right), \quad \alpha_1 = \frac{\alpha}{(1 + \alpha)100}, \quad (1.2)$$

где  $\alpha_1$  - количество добавки в процентах от расхода цемента;  $\beta \approx 0,28$  - доля гидроксида кальция от массы цемента, выделяющегося при полной гидратации последнего;  $\gamma$  - активность добавки, г  $CaO$  /г добавки.

Сам же Г.К. Дементьев отмечает [64], что выражения (1.1) и (1.2) представляют лишь первую грубую и суммарную попытку встать на количественный путь исследования, оставляя право путем накопления фактов так менять коэффициент пропорциональности  $k$ , чтобы каждому его значению отвечал ряд конкретных условий практики.

А.И. Минас в работе [77] обосновывает целесообразность применения показателя скорости коррозии для оценки коррозионной стойкости бетона. Для мало изменяющихся внешних условий зависимость толщины корродированного слоя бетона  $\delta_\tau$  от времени  $\tau$  согласно выражается уравнением вида:

$$\delta_\tau = k\tau^m, \quad (1.3)$$

где  $k$  - константа скорости коррозии; для неагрессивной среды  $k = 0,1$  мм/год;  $m$  - показатель степени, который может быть меньше, равен или больше единицы.

При нулевой прочности корродированного слоя параметр  $\delta_\tau$  определяется по формуле:

$$\delta = \frac{a}{2} \left[ 1 - \left( \frac{P_\kappa}{P_H} \right)^n \right], \quad (1.4)$$

где  $a$  - величина стороны поперечного квадратного сечения образца, см;  $P_\kappa$  и  $P_H$  - разрушающая нагрузка для образцов, хранившихся в агрессивном растворе и воде, соответственно,  $H$ ;  $n$  - показатель степени, равный  $1/2$  для сжатых и  $1/3$  — для изгибаемых образцов.

О.П. Мчедлов-Петросян, В.Ю. Дубницкий, А.Г. Ольгинский и В.Л. Чернявский [129] использовали методику «динамика средних» для оценки коррозионных изменений свойств бетона при периодическом воздействии агрессивного раствора. По интенсивности изменения этих свойств путем линейной экстраполяции авторы работы прогнозируют ожидаемую долговечность бетона в циклах.

Профессор Москвин В.М., предложил рассчитывать кинетику жидкостной коррозии первого вида по следующей формуле [81,84]:

$$v_\kappa = \frac{m \cdot d^2 \cdot P \cdot F \cdot c}{16 \cdot \mu \cdot \beta^2 \cdot l}, \quad (1.5)$$

где:  $m$  - пористость фильтрующего бетона;  $d$  – диаметр капилляра, см;  $P$  – падение давления, г/см<sup>2</sup> на пути длиной  $l$ , см;  $F$  – поверхность, с которой идет диффузия, см<sup>2</sup>;  $c$  – концентрация  $CaO$  в фильтрате, г/см<sup>3</sup>;  $\mu$  – вязкость жидкости в см<sup>2</sup>/с;  $\beta$  – эмпирический коэффициент (равный 1,37).

Эта формула верна для случаев, когда время фильтрации не превосходит времени диффузии.

В работе [130] для расчета глубины коррозионного поражения цементного камня используется формула:



$$\lambda = \frac{1}{\chi} \cdot \sqrt{\frac{d \cdot D}{K}}, \quad (1.6)$$

где:  $d$  - средний диаметр пор, м;  $\chi$  - извилистость пор;  $D$  - коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $K$  - константа скорости реакции, 1/с.

Из формулы (1.6) видно, что глубина проникновения вещества в капиллярно-пористое тело будет расти с увеличением среднего диаметра пор и коэффициента диффузии, а также с уменьшением извилистости пор и константы скорости реакции. Анализ размерностей формулы (1.6) показывает, что глубина коррозионного поражения имеет размерность м<sup>3/2</sup>, что есть явное не соответствие физики процесса.

С.В. Шестоперов определил способ подсчета срока службы бетонных и железобетонных конструкций при действии воды под напором для оценки степени опасности этого вида коррозии [74]:

$$\tau = q_{изв} / v_{об} \cdot C_{изв}, \quad (1.7)$$

где:  $q_{изв}$  - количество извести в граммах, которое может быть удалено из единицы объема бетона без потери им основных технических свойств, г/см<sup>3</sup>;  $v_{об}$  - количество воды, фильтрующейся в единицу времени через единицу объема бетона (объемная скорость воды), см<sup>3</sup>/(см<sup>3</sup>·с);  $C_{изв}$  - средняя концентрация извести в воде за время службы конструкций, г/см<sup>3</sup>;  $\tau$  - продолжительность действия воды до достижения выноса  $q_{изв}$ , равная сроку службы сооружения, в годах.

Для процессов коррозии, протекающих в диффузионной области, справедливо уравнение, полученное Ивановым Ф.М. [10] основывающееся на кинетики гетерогенной реакции:

$$\delta = A_{\delta} \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \varepsilon \cdot \tau}, \quad (1.8)$$

где:  $\delta$  - глубина коррозионного повреждения, см;  $A_{\delta}$  - коэффициент, постоянный для данного состава бетона, м<sup>3</sup>/(кг<sup>1/2</sup>);  $D^*$  - эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов

коррозии, см<sup>2</sup>/ч;  $C_0$  - концентрация агрессивного вещества, кг/см<sup>3</sup>;  $\mathcal{E}$  - химический эквивалент, представляющий собой соотношение масс оксида кальция и агрессивного вещества, вступающих во взаимодействие;  $\tau$  - время воздействия агрессивной среды на бетон, ч.

Авторы работы [192] для описания изменения во времени некоторых характеристик бетона под действием сульфатной среды (относительного удлинения, собственной резонансной частоты изгиба, продольной скорости распространения ультразвука и т.п.) предлагают полином вида:

$$y = a_1(x - \tau)b_1 + a_2(x - \tau)b_2 + \dots, \quad (1.9)$$

где  $x$  - общая длительность воздействия среды;  $\tau$  - время до появления рассматриваемого коррозионного явления;  $a$ ,  $b$  - константы.

Деструктивный процесс протекает в три этапа: 1 - адсорбция воды, с растворенными солями и кислотами, в порах и капиллярах бетона; 2 - взаимодействие воды, солей и кислот с гидратированными компонентами цемента; 3 - ослабление и разрушение цементного камня при реализации возникающих внутренних напряжений.

Возможность применения модели (1.9) была проверена и подтверждена авторами работы [192] по результатам 1,5-летних испытаний.

С. Прудил (S. Prudil) [257] рассматривал возможность применения различных функций для описания коррозионного процесса, таких как

$$K = a \tau^b; K = A (1 - e^{-a\tau}); K = C \tau^{0.5}, \quad (1.10)$$

где  $K$  - показатель ухудшения качества, например, изменение прочности бетона, модуля упругости, деформаций расширения и т.п.;  $\tau$  - длительность коррозионного воздействия среды, мес.;  $a$ ,  $b$ ,  $A$ ,  $C$  - константы процесса.

Отметим, что авторы работы [99] также рекомендуют выражение вида (1.10) для описания кинетики развития деструктивных процессов в бетоне.

Отдельную группу представляют методы оценки долговечности бетона и железобетона, в которых долговечность или другое свойство определяется как функция ряда сомножителей, отражающих влияние различных факторов. Так,

по данным С.С. Гордон [131] долговечность  $T$  предлагается определять по формуле

$$T = T_H \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \kappa_4 \kappa_5 \kappa_6 \kappa_7, \quad (1.11)$$

где  $T_H$  нормативная долговечность;  $\kappa_1 \dots \kappa_7$  - коэффициенты, учитывающие:  $\kappa_1 = 1,8 \dots 0,5$  - вид цемента;  $\kappa_2 = 1,2 \dots 0,7$  - качество и однородность сырья;  $\kappa_3 = 1,2 \dots 0,7$  - способ приготовления бетонной смеси;  $\kappa_4 = 1,1 \dots 0,8$  - способ транспортирования и укладки бетонной смеси;  $\kappa_5 = 1,2 \dots 0,6$  - режим твердения бетона;  $\kappa_6 = 1,1 \dots 0,9$  - методы ухода за бетоном;  $\kappa_7 = 1,2 \dots 0,9$  - однородность свойств бетона.

В работе [42] также описан метод оценки долговечности  $U$ , предложенный японскими исследователями

$$U = U_1 ABCDEFGH, \quad (1.12)$$

где  $U_1$  - стандартная долговечность; А...Н— коэффициенты, учитывающие: А= 1...0,85 - вид бетона; В= 1...0,8 - вид цемента; С = 1...1,5 - изменение водоцементного отношения от 0,65 до 0,55; D = 0,25...1,56— изменение защитного слоя бетона от 20 до 50 мм; E = 0,65...3— вид отделки поверхности бетона (E = 0,65 - без отделки); F = 1...1,5 - качество методов строительства; G= 0,5... 1 - возможность ремонта конструкции в процессе эксплуатации; H=1...0,8- климатические условия эксплуатации конструкции.

Расчеты по формулам (1.11) и (1.12) при  $T_H = U_1 = 60$  лет показывают, что интервал долговечности железобетонных конструкций может составлять  $T=5,4 \dots 269$  лет и  $U = 2,7 \dots 627$  лет, что по мнению авторов примерно соответствует фактическим срокам службы, обнаруженным в ходе обширных обследований технического состояния конструкций разных по назначению объектов.

Уравнение, аналогичное формулам (1.11) и (1.12), предложено также Я. Ямбором [194], которым разработан метод оценки агрессивности среды и определения мгновенной (начальной) скорости коррозии ( $RK_0$ ) по формуле

$$RK_0 = \eta_0 \eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots \eta_x, \quad (1.13)$$

где  $\eta_0$  - основное соотношение, выражающее зависимость скорости коррозии данного вида бетона от концентрации агрессивного раствора;  $\eta_1 \dots \eta_x$  - коэффициенты, учитывающие влияние на то других факторов.

Поскольку скорость коррозии  $RK_0$  со временем меняется, то выражение (1.13) необходимо дополнить коэффициентом времени действия агрессивного раствора  $\eta_t$  тогда для степени коррозии  $SK$  согласно [194] получим

$$SK = RK_0 \cdot \eta_t \quad (1.14)$$

На основании экспериментального определения закономерностей сульфатной коррозии Я. Ямбором из (1.13) и (1.14) получено следующее выражение:

$$SK = (0,11S^{0,45}) (0,14\tau^{0,33}) [0,204 \cdot \exp(0,145C_3A)], \quad (1.15)$$

где  $S$  - концентрация сульфат-ионов в растворе, мг/л;  $\tau$  - срок воздействия среды, год;  $C_3A$  — содержание трех кальциевого алюмината в цементе, %.

Как видно, уравнение (1.15) позволяет учесть три наиболее важных фактора, определяющих кинетику сульфатной коррозии. Кроме того, в работе [194] приводятся дополнительные данные, позволяющие оценить влияние добавок шлака и пуццоланы, площади поперечного сечения, общей пористости и напряженного состояния в бетоне на скорость его коррозии.

#### 1.4.2. Детерминированные модели

Задачей исследования коррозионных процессов бетона и железобетона является, в конечном счете, разработка методов расчета (прогноза) долговечности конструкций, т.е. срока их безотказной эксплуатации. Такие расчеты возможны на основании функциональной зависимости глубины поражения бетона от времени воздействия среды и комплексных параметров, учитывающих как свойства исходного материала, так и агрессивной среды.

Для коррозии первого вида согласно рекомендаций [132] срок службы бетона защитного слоя может быть определен по формуле:

$$T_{mi} = \frac{Q_{CaO}^{rel} \cdot h_d^2}{k_B \cdot D''}, \quad (1.16)$$

где:  $Q_{CaO}^{rel} = 0,3$  - относительное количество вынесенного  $CaO$ , при котором происходит полная потеря прочности бетона;  $h_d$  - величина защитного слоя бетона, м;  $D'' = 3,15$  - эффективный коэффициент диффузии,  $m^2/c$ ;  $k_B$  - коэффициент, зависящий от расхода цемента при изготовлении конструкции  $k_B = 0,002$  для бетона с расходом цемента  $\rho = 300 \text{ кг/м}^3$  и более, с  $V/C < 0,55$ ;  $k_B = 0,003$  для бетона с  $\rho < 300 \text{ кг/м}^3$  и  $V/C \geq 0,6$ ).

При проявлении коррозии второго вида глубина повреждения бетона  $x_{AC}$  может быть рассчитана по формуле [105]:

$$x_{AC} = \frac{\sum P'_{CaO}}{m_{cem} \cdot P_{CaO}}, \quad (1.17)$$

где:  $\sum P'_{CaO}$  - количество прореагировавшего цементного камня в пересчете на  $CaO$ , отнесенное к единице площади реагирующей поверхности образцов,  $г/см^2$ ;  $m_{cem}$  - количество цемента (г) в  $1 \text{ см}^3$  исследуемых образцов;  $P_{CaO}$  - содержание  $CaO$  в цементе (%), определяемое по результатам химического исследования цементного камня.

Такие же или аналогичные по структуре формулы приводят большинство исследователей.

Ш.М. Рахимбаевым и Н.М. Авершиной в работах [133] на основе теории массообменных процессов, протекающих с внутренним диффузионным контролем, предложены следующие уравнения для описания кинетики коррозии цементного камня:

$$\frac{\tau}{x} = \left( \frac{\tau}{x} \right)_0 + k_1 x, \quad \frac{\tau}{x} = \left( \frac{\tau}{x} \right)_0 + k_2 x, \quad (1.17)$$

где  $\tau$  - время;  $x$  - монотонно возрастающий во времени показатель степени коррозии (глубина проникания агрессивного флюида, количество выщелоченной извести, количество накопившихся в материале ионов  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  и т.п.);  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты характеризующие замедление коррозии во времени.

Первое уравнение в (1.17) характеризует процесс с экстенсивным торможением, когда удельное диффузионное сопротивление цементного камня постоянно, при этом скорость процесса уменьшается пропорционально степени коррозии. Второе уравнение описывает процесс, протекающий с интенсивным торможением, когда диффузионное сопротивление возрастает. Авторы работы [133] предлагают осуществлять прогнозирование долговечности строительных материалов по единичному сроку испытаний.

Полак А.Ф. разработал обобщенную математическую модель коррозии бетона [30,112]. Суть метода А.Ф. Полака [134,135], впервые обосновавшего возможность применения метода математического моделирования для описания закономерностей деструкции бетона и железобетона. Рассматривая процесс в квазистационарном режиме, т.е. в предположении  $\partial C_i / \partial \tau = 0$ , Полаком А.Ф. получены решения для потоков реагирующих веществ и распределения их концентрации в бетоне. Применение специальных дифференциальных уравнений баланса массы и интегрируя их с учетом начальных и граничных условий позволило получить функциональные зависимости  $L(t)$  для описания разных видов коррозии. Кроме того, А.Ф. Полаком применительно к коррозии бетона впервые решена задача о ширине зоны химической реакции  $\lambda$ .

Для определения глубины поражения  $L(t)$  капиллярно-пористого тела при воздействии агрессивных жидких сред была получена формула:

$$L_j = \sqrt{2a_j L t + l^2} - l, \quad (1.18)$$

где:  $l$  – глубина агрессивного фронта, зависящая от скорости растворения исходной фазы, измеряемая экспериментально, мм;  $a_j$  – агрессивность внешней среды к данному пористому материалу, определяемая как скорость процесса коррозии 1-го вида в начальный момент времени, когда она максимальна, мм/с:

$$a_j = \left. \frac{dL}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k_j}{2l}, \quad (1.19)$$

С погружением бетона в жидкую среду, компоненты цементного камня растворяются и уносятся. В растворенном виде они взаимодействуют с агрессивной средой. Скорость процесса коррозии определяется скоростью поступления к поверхности бетона агрессивной жидкой среды, т.е. внешней массопередачей:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.20)$$

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.21)$$

где:  $K_u$  - константа скорости коррозии во внешнедиффузионной области, м/с;  $\varepsilon$  - коэффициент, характеризующий полноту нейтрализации агрессивного вещества,  $\varepsilon \leq 1$ ;  $v_2$  - скорость поступления агрессивного вещества к поверхности бетона, мг/с;  $C_{20}$  - концентрация агрессивного вещества мг/л;  $m$  - реакционная емкость бетона, мг/л;  $\mu$  - стехиометрический коэффициент.

В результате дальнейшего развития процесса коррозии на поверхности бетона образуется прокорродированный слой. Далее процесс охватывает все более глубокие слои бетона, а диффузионное сопротивление буферного слоя возрастает и отток щелочи из бетона во внешнюю среду уменьшается.

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5\tau_\kappa)}, \quad (1.22)$$

$$t_\kappa = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_{20} \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left( 1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.23)$$

$$K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_{20}}{\mu \cdot m} \cdot \left( 1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.24)$$

где:  $\tau_\kappa$  - время до наступления диффузионного ограничения, с;  $K$  - константа скорости коррозии во внутридиффузионной области, м/с;  $C_{1\infty}$  - растворимость цементного камня в поровой жидкости, мг/л;  $D_1^*$ ,  $D_2^*$  - эффективные коэффициенты диффузии щелочи бетона и агрессивного вещества в прокорродированном слое, м<sup>2</sup>/с.

Из уравнений (1.21) и (1.22) следует, что для определения глубины разрушения бетона по теории профессора Полака А.Ф. необходимо

установить только один параметр, характеризующий процесс коррозии бетона - константу скорости коррозии во внутренней диффузионной области  $K$ , которую можно определить по экспериментальным данным и пользоваться ей для расчета долговечности конструкций в аналогичных условиях.

Гусев Б.В. и Файвусович А.С. [136] предлагают учитывать одну очень важную особенность процесса коррозии - наличие фронта химических и фазовых переходов, которые характеризуются специальными условиями баланса веществ.

Скорость коррозии связана с основными количественными характеристиками процесса следующим выражением:

$$\left( m_0 + 2 \cdot \varepsilon_n \cdot C_1^0 + \frac{\varepsilon_0 \cdot C_2^0}{2} \right) \cdot \alpha^2 + \varepsilon_0 \cdot C_2^0 \cdot \sqrt{D_2} \cdot \alpha - 2 \cdot \varepsilon_n \cdot C_1^0 \cdot D_1 = 0, \quad (1.25)$$

где:  $m_0$  - реакционная емкость бетона;  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_n$  - коэффициенты начальной и конечной (полной) пористости;  $C_1^0$  - концентрация насыщения агрессивного компонента, г/м<sup>3</sup>;  $C_2^0$  - концентрация насыщения нейтрализуемого компонента, г/м<sup>3</sup>;  $D_1$  - коэффициент диффузии агрессивного компонента, м<sup>2</sup>/с;  $D_2$  - коэффициент диффузии нейтрализуемого компонента, м<sup>2</sup>/с;  $\alpha$  - показатель скорости коррозии, м/год.

В работе [25] приводятся системы уравнений для описания разных видов коррозии в строгой постановке задачи, т.е. при условии, что производная концентрации раствора по времени не равна нулю:  $\partial C_i / \partial t \neq 0$ . Ввиду сложности аналитического решения этих уравнений, авторы предлагают его решить численными методами. Авторы работы [25] ограничиваются частными приближенными решениями отмечая, что наиболее перспективным направлением исследований являются вычислительные эксперименты, дополняющие или даже замещающие в ряде случаев натурные эксперименты, признавая справедливость такого подхода считаем необходимым отметить, что для выполнения инженерных расчетов предпочтительно получение не численных решений, а именно аналитических выражений, описывающих деструктивный процесс с достаточной для практики точностью. Такие



аналитические выражения длительное время успешно применяются для расчета строительных конструкций по предельным состояниям, при проектировании химико-технологических процессов и в других областях.

### 1.4.3. Модели на основе феноменологических уравнений переноса

Феноменологический метод моделирования процесса переноса вещества не рассматривает на прямую микроскопическую не однородную структуру бетона, а рассматривает его как сплошную среду. Такие уравнения имеют весьма общий характер, а свойства неоднородной капиллярно-пористой структуры бетона и агрессивной среды эксплуатации на процесс учитываются коэффициентами, определяемыми из экспериментов. В эту группу входят дифференциальные уравнения диффузии и массопереноса, позволяющие рассчитывать во времени изменяющиеся поля концентраций целевого компонента и устанавливать уравнения для расчетов потоков вещества.

Теория тепло- и массопереноса получила свое развитие благодаря работам А.В. Лыкова [138-141].

На основе обзора литературных данных Ф.М. Иванов [142] классифицировал процессы переноса вещества при коррозии бетона, основываясь на характеристике механизма и интенсивности переноса веществ в пористых телах в зависимости от размера пор (таблица 1.4)..

**Таблица 1.4. - Размер пор и механизм переноса**

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

Согласно этим данным фильтрация растворов через капиллярно-пористую структуру бетона происходит в порах радиусом более 0,1 мкм при коэффициенте проницаемости более  $10^{-5}$  см/с. В порах меньшего размера перемещение растворённых веществ происходит по механизму диффузии.

При наличии напора воды перенос растворов в бетоне в общем случае происходит по смешанному механизму фильтрации и диффузии. Преобладание фильтрационного или диффузионного механизма зависит от пористости бетона и градиента давления.

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

$$\text{grad}C = \nabla C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} . \quad (1.26)$$

Перенос веществ из одной точки пространства в другую происходит по двум механизмам: путем молекулярной диффузии и путем конвекции (конвективный массоперенос).

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

$$\vec{j}_{m.m.} = -D \text{grad}C , \quad (1.27)$$

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

Равенство (1.27) носит название – первый закон Фика [140]. Знак «минус» в уравнении характеризует разнонаправленность массового потока и градиента концентрации.

С учетом вышеописанных свойств неоднородных полей концентраций академик А.В. Лыков [138-141] вывел дифференциальное уравнение нестационарной молекулярной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{div}[D \text{grad}C] + q_{VM} . \quad (1.28)$$

Если допустить постоянство коэффициента диффузии и отсутствие источника массы, то получится классическая запись дифференциального уравнения молекулярной диффузии (второй закон Фика) [140]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 C. \quad (1.29)$$

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

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

Для нестационарного поля концентраций:

$$C(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x, y, z), \quad (1.30)$$

здесь:  $C_0(x, y, z)$  - заданная функция распределения вещества в объеме тела.

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

Если на поверхности  $S$ , ограничивающей область  $V$ , задан закон изменения концентрации во времени, то мы имеем дело с граничным условием I рода, называемым также условием Дирихле:

$$C(x, y, z, \tau)|_S = C_0(S, \tau). \quad (1.31)$$

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

Если на границе  $S$  области  $V$  задан поток массы вещества, то в данном случае речь идёт о граничном условии II рода, называемым также условием Неймана:

$$-k \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_S = \vec{j}_m. \quad (1.32)$$

Для частного случая, когда плотность потока массы в правой части (1.32) равна нулю, имеем дело с условием не проникания (проляции):

$$\left. \frac{\partial C}{\partial n} \right|_s = 0. \quad (1.33)$$

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

Если вещество из внутренних слоёв твёрдого тела подходит к границе со средой посредством теплопроводности, а с поверхности переходит в жидкую фазу омывающей тело среды, посредством конвекции, то в данном случае будем иметь дело с граничным условием III рода, называемым также условием Ньютона:

$$-k \operatorname{grad} C|_s = \beta(C_p - C|_s), \quad (1.34)$$

здесь  $C_p$  - равновесная концентрация компонента в жидкой фазе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\beta$ -коэффициент массоотдачи,  $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ед. движ. силы})$ , (в данном случае -  $\text{м}/\text{с}$ ).

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

Коэффициент теплопроводности  $k$  показывает, какое количество вещества переносится в твердом теле через  $1 \text{ м}^2$  при движущей силе, равной  $1$ .

Дифференциальные уравнения массопереноса совместно с начальными и граничными условиями дают полную математическую формулировку конкретной задачи, решение которой может быть выполнено аналитическим, численным или экспериментальным методом [137-141].

Опираясь на теорию теплопроводности академика Лыкова А.В. научной школой академика РААСН С.В. Федосова [12-18] проведены научные

изыскания, посвящённые теоретическому исследованию и математическому моделированию процессов коррозии бетонов.

### **1.5. Принципы проектирования бетонов низкой диффузионной проницаемости**

Для создания долговечных бетонов пористую структуру цементного камня необходимо проектировать низкой диффузионной проницаемости. Основными принципами получения бетонов низкой диффузионной проницаемости являются [10,87,88]:

- максимальное сближение частиц цемента за счёт уменьшения толщины плёнки воды и применения вяжущих и минеральных добавок оптимального гранулометрического состава;

- применение тонкодисперсных минеральных добавок, являющихся центрами кристаллизации и образования дополнительного количества гидросиликатов кальция;

- диспергирование агрегатов цементных частиц, особенно при использовании высокодисперсных вяжущих, что позволяет увеличить степень гидратации цемента;

- изменение заряда поверхности пор и капилляров цементного камня путём изменения вещественного состава цементного камня и применения специальных добавок;

- создание благоприятных температурно-влажностных условий твердения для повышения степени гидратации цемента.

Указанные принципы реализуются следующими технологическими мерами:

- применением эффективных водоредуцирующих добавок и вяжущих низкой водопотребности, позволяющих уменьшать расход воды в бетонных смесях до уровня нормальной густоты цементного теста и повышать степень гидратации цемента;

- применением минеральных добавок (пуццоланы, золы, микрокремнезём), увеличивающих количество низкоосновных гидросиликатов кальция и снижающих величину заряда поверхности;

- введением в состав бетонных смесей добавок гидрофобизирующего действия и обработка бетона гидрофобизирующими веществами с целью увеличения угла смачивания поверхности пор и капилляров, придания гидрофобности поверхности, уменьшения влажности бетона и затруднения диффузии веществ в жидкой фазе бетона;

- использованием добавок поверхностно-активных анионактивных веществ, сорбирующихся и хемосорбирующихся на поверхности минералов цементного камня и понижающих заряд поверхности.

Наибольший эффект снижения диффузионной проницаемости бетона достигается при совместном использовании перечисленных мер. Это позволяет получать бетоны с микропористой структурой, имеющей низкий заряд поверхности и высокое диффузионное сопротивление.

Для снижения реакционной способности бетона по отношению к компонентам агрессивных сред используются цементы с низким содержанием алюминатов и гидроксида кальция в гидратированном цементном камне (сульфатостойкие и низкоалюминатные портландцементы, сульфатостойкие шлакопортландцементы).

### **1.6. Постановка задач исследования**

Обобщая приведенный в данном разделе обзор, можно заключить, что в связи с рядом преимуществ методов основанных на феноменологических уравнениях, по сравнению со статистическими, целью наших исследований явилась разработка метода прогноза долговечности железобетонных конструкций на основе математических моделей массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом изменений температурных условий эксплуатации конструкций, базирующаяся на физико-химической сущности процессов коррозии. При этом

математическое моделирование целесообразно осуществить на основе общих принципов массопередачи в капиллярно-пористых телах.

С учетом выше изложенного, в диссертационной работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить и оценить современный уровень развития науки о физико-химических процессах при жидкостной коррозии бетона, в том числе аналитические модели оценки долговечности бетона и процессов массопереноса, что необходимо для формулировки проблемы, решение которой внесет вклад в развитие инженерных методик расчета при эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций в жидких средах.

2. Разработать физико-математическую модель нестационарного массопереноса целевого компонента (гидроксида кальция) при жидкостной коррозии первого вида в твердой фазе бетона с учетом изменяющихся температурных условий в процессе эксплуатации, которая позволит прогнозировать динамику (т.е. изменение профиля концентрации по толщине конструкции целевого компонента во времени) и кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества).

3. Провести численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов.

4. Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов, с целью установления воспроизводимости предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета;

5. Определить числовые значения исходных параметров процесса, на основе полученных экспериментальных данных, и установить эмпирическую зависимость параметров процесса от температуры и концентрации переносимого компонента,

6. Разработать и обосновать рекомендации рационального проектирования бетонных и железобетонных конструкций, подверженных

при эксплуатации воздействию водной среды и изменяющихся температурных условий.

В соответствии с поставленным задачам, **во второй главе** диссертации описаны применяемые аналитические и численные методы решения нелинейных дифференциальных уравнений массопереноса, описаны методы экспериментальных исследований кинетики и динамики жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида.

В **третьей главе** представлена физико-математическая модель нестационарного неизотермического массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида при произвольном начальном распределении концентраций и комбинированных граничных условиях.

В **четвертой главе** излагаются результаты физико-химических исследований твердой и жидких фаз, позволяющие судить об изменениях, произошедших в структуре цементного камня под воздействием реакционной среды, установлены эмпирические зависимости параметров процесса от температуры и концентрации переносимого компонента.

В **пятой главе** приведены результаты расчетов на основе разработанной математической модели неизотермического массопереноса «свободного гидроксида кальция» в процессах коррозии бетона первого вида железобетонных конструкций градирни, эксплуатируемой с циклически меняющимися (в течении года) температурными условиями внешней среды.

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



## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Комбинированный метод решения нелинейных задач массопереноса

При моделировании массообменных процессов взаимодействия бетона с агрессивной средой могут быть использованы методы решения краевых задач тепло- и массопроводности. Для решения системы нелинейных дифференциальных уравнений могут быть использованы следующие методы [126,127,138]:

- вариационные: Ритца, Канторовича, Треффтца, Био, Лейбенсона;
- линеаризации (сведения нелинейной краевой задачи к линейной): методы алгебраических или интегральных подстановок, метод последовательных приближений, метод малого параметра, (метод возмущений);
- проекционные: метод коллокаций; Бубнова-Галеркика; моментов; метод интегрального теплового баланса и осреднения функциональных поправок;
- сведения краевой задачи к уравнениям и задачам других типов: приведения краевой задачи с нелинейными граничными условиями к эквивалентному нелинейному функциональному уравнению; приведение краевой задачи с коэффициентами переноса, зависящими от температуры, к нелинейному интегральному уравнению; сведения краевой задачи в частных производных к задаче, описываемой обыкновенными дифференциальными уравнениями.

В некоторых случаях коэффициенты внутреннего и внешнего переноса слабо изменяются в течение процесса. В этих условиях их можно считать постоянными и вынести за знаки математических операторов. Тогда система уравнений становится линейной. Если линейными при этом будут и граничные условия, то и вся краевая задача массопереноса станет линейной.

Для решения линейных задач массопереноса могут быть применены следующие методы:

- классические; метод разделения переменных (метод Фурье); метод функции источников (функций Грина);
- интегральных преобразований: в бесконечных пределах (методы Лапласа, Лапласа-Карсона, Фурье, Ханкеля); в конечных пределах (методы Фурье и Ханкеля).

Для решения нелинейных задач тепломассопереноса разрабатываются способы, основанные на совместном использовании нескольких методов. Так, академиком А.В. Лыковым [137] предложен эффективный способ решения краевых задач тепломассопереноса путем совместного применения интегрального преобразования Лапласа и вариационных методов.

Все отмеченные выше методы являются аналитическими. В результате решения задачи любым из них возникает функциональная зависимость, позволяющая непосредственно определить значение искомой величины по заданному значению аргументов (координаты и времени).

Одновременно ввиду развития вычислительной техники все большее применение получают численные методы, основанные на решении дифференциальных уравнений в частных производных с помощью ЭВМ. Наиболее часто используемый численный метод - метод конечных разностей (метод сеток); вариационно-разностные методы: метод прямых, статистические методы. Подробное изложение теоретических основ применения каждого из этих методов для решения краевых задач можно найти в специальной литературе [144].

Численные методы позволяют решать сложные нелинейные краевые задачи массопереноса, решение которых аналитическими методами невозможно. С другой стороны, использование ЭВМ часто позволяет свести нелинейную задачу к линейной.

Получить аналитическое решение нелинейного дифференциального уравнения крайне затруднительно. Для решения задач массопереноса

подобного рода в течение многих лет применяется численно-аналитический метод «микропроцессов» [12,143]. Особенность метода заключается в том, что весь процесс разделен на  $n$  элементарных «микропроцессов», в пределах каждого из которых все параметры фаз могут считаться постоянными, что позволяет нелинейную задачу массопереноса свести к совокупности  $n$  линейных задач. Общее время всего процесса представляется непрерывной цепью «микропроцессов»:

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i . \quad (2.1)$$

Начальным условием для каждого «микропроцесса», начиная со второго, является конечное распределение концентраций, полученное по результатам расчета предыдущего этапа. Для каждого «микропроцесса» получают аналитическое решение, а затем весь процесс поэтапно суммируется, что легко выполнить с использованием современного программного обеспечения.

Такой подход позволяет проводить расчеты, полагая коэффициенты переноса и физико-химические характеристики системы постоянными для рассматриваемого «микропроцесса», но скачкообразно изменяющимися при переходе от одного этапа к последующему.

Комбинированный подход часто более эффективен, чем непосредственное численное решение нелинейной задачи. Однако необходимо отметить, что этот метод дает хорошие результаты только в случае, если численное решение осуществляется в совокупности с методом интегрального преобразования Лапласа. Аналитическое решение, полученное любым другим способом, часто оказывается неприемлемым для использования в комбинированном методе вследствие низкой точности получаемых результатов. Это связано в первую очередь с тем, что в области больших чисел Фурье достаточно точные результаты получаются при использовании всего лишь одного, первого члена ряда. С уменьшением числа Фурье (а следовательно, и времени процесса) число членов ряда, которое надо

учитывать для обеспечения заданной точности расчетов, резко возрастает. Соответственно возрастает и компьютерное время, затрачиваемое на расчет. Эти трудности приобретают принципиальное значение в тех случаях, когда весь анализируемый процесс разбивается на достаточно большое количество «микропроцессов», для каждого из которых выполняется условие ( $Fo \ll 0,1$ ). Все аналитические методы позволяют получать достаточно точные решения при  $Fo > 0,1$ , и лишь преобразование Лапласа дает возможность получить решения, точность которых не уменьшается, а возрастает с уменьшением числа Фурье.

Комбинированный метод решения нелинейных задач неизотермического массопереноса, основанный на применении численных методов для анализа всего процесса и преобразования Лапласа для линейной краевой задачи в пределах «микропроцесса», был использован для анализа кинетики и динамики массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов. Результаты этих разработок излагаются и анализируются в главе 3. В связи с этим представляется необходимым привести ниже краткие сведения об основных свойствах интегрального преобразования Лапласа.

Суть метода решения краевых задач с начальными и граничными условиями с помощью интегрального преобразования Лапласа заключается в отображении исходного дифференциального уравнения и краевых условий в комплексную область, выполнении математических операций в целях получения решения в области изображений и последующего перевода изображения в область оригиналов. Наиболее часто используемое в теории теплопроводности одностороннее интегральное преобразование Лапласа [138], имеет вид:

$$L[f(\tau)] = \tilde{f}(s) = \int F(\tau) \exp(s\tau) d\tau. * \quad (2.2)$$

На основе этого преобразования каждой однозначной функции  $f(\tau)$  ставится в соответствие единственная функция  $f(s)$  комплексной переменной

---

\* В целях упрощения в дальнейшем изложении знак ( $\sim$ ) будем опускать.

$s = \sigma \pm i\alpha$ . Функция  $f(s)$  называется изображением по Лапласу функции  $f(\tau)$ . После решения краевой задачи в области изображений, которое заключается в отыскании функции  $f(s)$ , переход к оригиналу осуществляется по формуле:

$$L^{-1}[f(s)] = f(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} f(s) \exp(s\tau) ds. \quad (2.3)$$

При этом путь интегрирования в соответствии с условиями Коши [144,145] лежит справа от всех особых точек  $f(s)$ .

Важнейшим условием, определяющим возможности применения преобразования Лапласа, является условие сходимости несобственного интеграла в выражении (2.3). Для того, чтобы функция могла быть преобразована по Лапласу, она должна удовлетворить условиям Дирихле:

1. Она должна быть непрерывной вместе со своими производными высших порядков во всей области изменения аргумента  $\tau$ ; эта функция может иметь лишь конечное число точек разрыва первого рода на каждом интервале конечной длины;

2. Она должна обращаться в ноль при всех значениях  $\tau < 0$ ;

3. Для любых значений  $\tau$  модуль функций  $f(\tau)$  должен быть не более некоторой показательной функции  $A \exp(\sigma_0 \tau)$ .

В силу первого условия функция  $f(\tau)$  ни при каких значениях  $\tau$  не должна принимать значения, равные бесконечности. При использовании преобразования Лапласа для решения практических задач, необходимо знать правила перевода из оригиналов в область изображений (и обратно) как самих функций, так и выполняемых над ними операций. Не останавливаясь на детальном анализе основных теорем Лапласа (доказательство которых подробно изложено в специальной литературе по теории функций комплексного переменного и операционному исчислению [146-149]), приведем лишь краткие сведения о теоремах, используемых для решения краевых задач в последующих главах.

*Теорема подобия* указывает на то, что при умножении аргумента

оригинала на положительное число аргумент изображения и само изображение делятся на это число:

$$f(m\tau) \rightarrow \frac{1}{m} f\left(\frac{s}{m}\right) \text{ и } f(ms) \rightarrow \frac{1}{m} f\left(\frac{\tau}{m}\right). \quad (2.4)$$

*Первая теорема смещения (запаздывания).* При запаздывании изменения значений оригинала на величину аргумента  $\tau=m$  (при  $m > 0$ ) изображение необходимо умножить на  $\exp(-sm)$ :

$$f(\tau - m) \rightarrow f(s) \exp(-sm). \quad (2.5)$$

*Вторая система смещения.* Если аргументу оригинала прибавить положительное число  $m$ , то из изображения необходимо вычесть интеграл Лапласа для области  $[0, m]$ , а полученный результат умножить на  $\exp(sm)$ :

$$f(\tau + m) \rightarrow \left[ f(s) - \int_0^m f(\tau) \exp(-s\tau) d\tau \right] \exp(sm). \quad (2.6)$$

*Теорема затухания.* При умножении оригинала на функцию  $\exp(-\lambda\tau)$ , где  $\lambda$  - произвольное комплексное число, к аргументу изображения прибавляется  $\lambda^*$ :

$$f(\tau) \exp(-\lambda\tau) \rightarrow f(s + \lambda). \quad (2.7)$$

*Теорема дифференцирования для оригинала.* При дифференцировании оригинала по  $\tau$  изображение функции умножается на аргумент и из полученного результата вычитается значение оригинала при  $\tau = 0$ :

$$\frac{df(\tau)}{d\tau} = f'(\tau) \rightarrow sf(s) - f(0). \quad (2.8)$$

Для получения производных высших порядков используется следующая формула:

$$f^{(n)}(\tau) \rightarrow s^n f(s) - f(0) s^{n-1}. \quad (2.9)$$

Из этой теоремы следует, что операция дифференцирования оригинала в области изображений сводится к линейной комбинации изображения,

---

\* Здесь и далее стрелка служит знаком соответствия оригинала изображению, и наоборот.

умноженного на комплексную переменную, и начальных значений оригинала.

*Теорема дифференцирования для изображения.* При дифференцировании изображения по  $s$  оригинал функции умножается на значение аргумента, взятое со знаком «минус».

$$f'(s) \rightarrow -\tau f(\tau) \text{ и } f^{(n)}(s) \rightarrow (-1)^n \tau^n f(\tau). \quad (2.10)$$

*Теорема интегрирования для оригинала.* Интегрирование оригинала от нуля до переменного верхнего предела  $\tau$  соответствует делению изображения на комплексную переменную  $s$ :

$$\int_0^{\tau} f(t) dt \rightarrow \frac{1}{s} f(s). \quad (2.11)$$

*Теорема интегрирования для изображения.* По аналогии с предыдущей теоремой, интегрирование изображения функции от 0 до бесконечности соответствует делению оригинала на  $\tau$ :

$$\int_0^{\infty} f(s) ds \rightarrow \frac{1}{\tau} f(\tau). \quad (2.12)$$

*Теорема умножения (свертки) изображений (теорема Бореля):*

$$f_1(s) \cdot f_2(s) \rightarrow f(\tau) = \int_0^{\tau} f_1(t) f_2(\tau-t) dt = \int_0^{\tau} f_1(\tau-t) f_2(t) dt. \quad (2.13)$$

*Теорема Дюамеля для свертки двух функций.* Умножение произведения двух изображений на величину  $s$  соответствует следующему интегральному соотношению:

$$s f_1(s) \cdot f_2(s) \rightarrow \int_0^{\tau} f_1(t) \frac{\partial f_2(\tau-t)}{\partial \tau} dt + f_1(\tau) f_2(0), \quad (2.14)$$

$$\text{или } s f_1(s) \cdot f_2(s) \rightarrow \int_0^{\tau} f_2(t) \frac{\partial f_1(\tau-t)}{\partial \tau} dt + f_2(\tau) f_1(0). \quad (2.15)$$

Отмеченные теоремы позволяют без особого труда переводить функции в область изображений и выполнять в этой области необходимые математические операции.

После того как решение в области изображений становится известным, необходимо перевести его в область оригиналов, т.е. выполнить обратное преобразование Лапласа. В общем случае возвращение в область оригиналов осуществляется на основании теории вычетов, разработанной Коши и достаточно подробно изложенной в литературе по математической физике [146-149]. Согласно этой теории оригинал функции определяется как сумма вычетов относительно всех точек изображения внутри контура интегрирования  $S$ . Например, в соответствии с рис. 2.1 можно записать:

$$f(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \int_{abcd} f(s) \exp(s\tau) ds = \sum_{n=1}^3 \operatorname{Re} s [f(S_n) \exp(s_n \tau)]. \quad (2.16)$$

Однако, в большинстве важных для практики случаев обратное преобразование Лапласа можно осуществить с помощью известных [12,138,143,149] таблиц соответствий оригиналов и изображений, а также с помощью формулы обращения и теорем разложения. Формула обращения не содержит контурного интегрирования, а требует лишь предельного перехода в соответствии со следующим выражением:

$$f(\tau) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \frac{(-1)^n}{n!} \left( \frac{n}{\tau} \right)^{n+1} f^{(n)} \left( \frac{n}{\tau} \right) \right]. \quad (2.17)$$

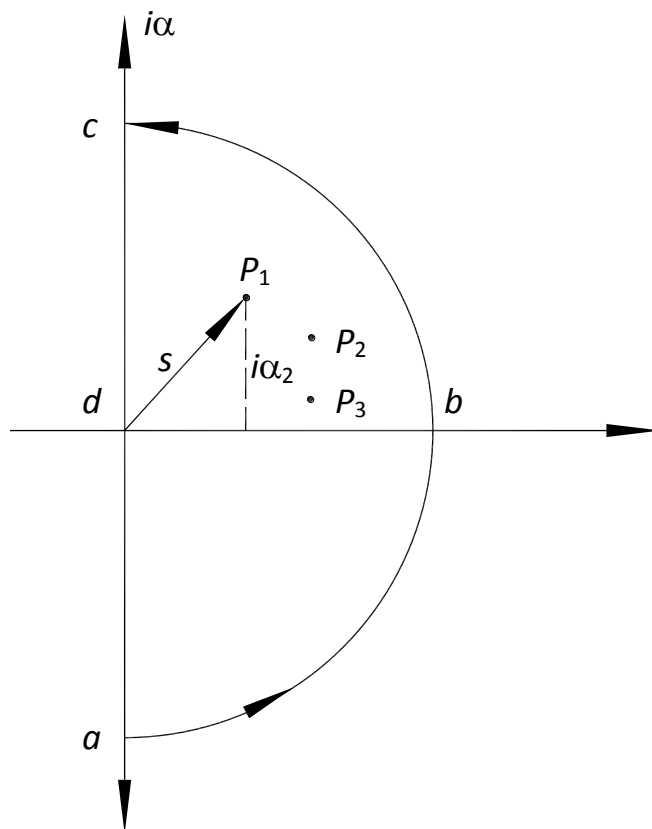


Рис. 2.1. К определению преобразования Лапласа:  $P_1, P_2, P_3$  - особые точки;  $a, b, c, d$  - путь интегрирования



Эта формула применяется обычно в том случае если изображение выражается сравнительно простой функцией от  $s$ . В тех случаях, когда изображение  $f(s)$  разлагается по степеням  $s$  в равномерно сходящийся ряд, то для перевода функции из изображений в оригиналы используют теоремы разложения.

*Первая теорема разложения.* Если функция  $f(s)$  разлагается в ряд по отрицательным степеням  $s(f(s)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_n}{s^{n+1}}$  и ряд этот сходится для значений  $\rho$ , удовлетворяющих неравенству  $(s) > \frac{1}{\rho}$ , то для оригинала функции будет справедливо следующее соотношение:

$$f(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{\tau^n}{n!}. \quad (2.18)$$

*Вторая теорема разложения.* Если  $f(s)$ - рациональная алгебраическая функция, являющаяся отношением двух многочленов относительно

$s(f(s)) = \frac{\varphi(s)}{\psi(s)}$ , причем степень многочлена знаменателя выше степени

многочлена числителя, то для вычисления оригинала функции справедливы следующие соотношения:

Все корни уравнения  $\psi(s)=0$  являются простыми и при этом

$$\psi(s) = L(s-s_1)(s-s_2)\dots(s-s_n), \quad (2.19)$$

$$f(\tau) = L^{-1} \left[ \frac{\varphi(s)}{\psi(s)} \right] = \sum_{i=1}^n \frac{\varphi(s_i)}{\psi'(s_i)} \exp(s_i \tau). \quad (2.20)$$

Если уравнение  $\psi(s)=0$  имеет кратные корни и  $\psi(s) = L(s-s_1)^{r_1}(s-s_2)^{r_2}\dots(s-s_n)^{r_n}$ , где  $r_n$  - степень кратности корня, то

$$f(\tau) = L^{-1} \left[ \frac{\varphi(s)}{\psi(s)} \right] = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{\tau_i} M_{ij} \tau^{j-1} \exp(s_i \tau), \quad (2.21)$$

$$M_{ij} = \frac{1}{(j-1)!(\tau_i - j)} \frac{d^{j-1}}{ds^{j-1}} \left[ \frac{(s-s_i)^{\tau_i} \varphi(s)}{\psi(s)} \right]. \quad (2.22)$$

Все изложенные в данном разделе теоремы операционного исчисления в той или иной степени использовались при решении краевой задачи неизотермического массопереноса представленной в главе 3.

## 2.2. Теория подобия при проведении лабораторных и численных экспериментов

Теория подобия – учение о методах научного обобщения эксперимента [150]. Основная задача теории подобия – давать ответ на вопрос, как нужно поставить опыты и обработать полученные результаты, чтобы их можно было распространить на все явления, подобные исследуемым. Применение теории подобия позволяет вместо дорогостоящих и трудоёмких опытов в промышленных условиях выполнить исследования на моделях или опытно-промышленных установках.

Согласно данной теории технологические процессы подобны только при условии совместного соблюдения геометрического и временного подобия, подобия полей физических величин, а также подобия начальных и граничных условий.

Исследование технологических процессов методами теории подобия, как правило, состоит из следующих этапов:

1. Составив математическое описание процесса в форме дифференциальных уравнений и определив условия однозначности (начальные и граничные условия), проводят подобные преобразования дифференциальных уравнений и определяют критерии подобия.

2. После проведения опытов на моделях устанавливают конкретный вид зависимости между критериями подобия. При этом, как правило, критериальное уравнение определяет функциональную зависимость определяемого критерия от определяющих.

Полученное обобщённое критериальное уравнение будет справедливо для всех подобных явлений в исследованных пределах изменения определяющих критериев подобия.

В соответствии с изложенным произведём подобное преобразование уравнения (1.28), переписав его следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C}{\partial \ell^2} + q_m. \quad (2.23)$$

Отбросив знаки математических операторов, запишем “в оценках”:

$$\frac{C}{\tau} \approx k \frac{C}{\ell^2} \sim q_m. \quad (2.24)$$

Поделим первое слагаемое правой части на слагаемое из левой:

$$\frac{kC}{\ell^2} : \frac{C}{\tau} = \frac{k\tau}{\ell^2} = Fo_m. \quad (2.25)$$

Полученный безразмерный комплекс называется диффузионным (массообменным) критерием Фурье.

Он характеризует подобие нестационарных полей концентраций в модельном объекте и натуральном. Критерий Фурье имеет смысл безразмерного времени и характеризует связь между скоростью изменения полей концентраций внутри рассматриваемой системы и ее физическими свойствами (размеры, коэффициент массопроводности).

Рассмотрение подобия граничных условий приводит к появлению новых критериев. Преобразуем подобным образом граничное условие II рода (1.32):

$$k \frac{C}{\ell} \approx j_m. \quad (2.26)$$

Деление правой части на левую даёт:

$$j_m : \frac{kC}{\ell} = \frac{j_m \cdot \ell}{kC}. \quad (2.27)$$

Отсюда следует запись для массообменного критерия Кирпичева, являющегося мерой соотношения потоков массы компонента, уходящего от границы тела в объём среды и потока массы поступающего к границе раздела посредством массопроводности:

$$Ki_m = \frac{j_m \cdot \ell}{k\Delta C}. \quad (2.28)$$

Перепишем уравнение граничное условие III рода (1.34) в виде:

$$-k \frac{\partial C}{\partial \ell} \Big|_s = \beta [C_p - C|_s]. \quad (2.29)$$

Представим полученную запись “в оценках”:

$$k \frac{C}{\ell} \approx \beta \cdot C. \quad (2.30)$$

Деление слагаемого правой части на слагаемое из левой даёт:

$$\beta C : \frac{kC}{\ell} = \frac{\beta \ell}{k}. \quad (2.31)$$

В отечественной научной литературе полученное выражение обозначается как массообменный критерий Био:

$$Bi_m = \frac{\beta l}{k}. \quad (2.32)$$

По своему физическому смыслу массообменный критерий Био является мерой соотношения потоков массы вещества, подводимого изнутри материала к границе раздела фаз (знаменатель) и отводимого от границы в жидкую фазу (числитель).

Суть применения методов теории подобия в том, чтобы поставить эксперимент в лабораторных условиях, обработать опытные результаты, определить необходимые опытные коэффициенты, а затем, используя эти данные, рассчитать значения определяющих критериев для натурального образца; рассчитать определяемый критерий. После этого становится возможным определить коэффициент массоотдачи и решение краевой задачи массопроводности в форме уравнения с соответствующими начальными и граничными условиями.

В свою очередь решение краевой задачи массопроводности позволяет просчитать динамику процесса (т.е. изменение профиля концентрации по толщине конструкции целевого компонента во времени), проследить кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества). В конечном итоге эти расчёты позволяют определить время достижения поверхностью изделия концентрации гидроксида кальция, с которой начнутся необратимые процессы разложения остальных компонентов цементного камня бетона.

### **2.3. Экспериментальные исследования кинетики и динамики жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида**

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

### 2.3.1. Определение коррозионной стойкости бетонов

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

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

Для проведения испытаний использовалась полезная модель «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» Патент РФ №71164 [151].

Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов используют следующим образом (рисунок 2.2).

Подготавливают сосуд 1, устанавливают в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливают, используя мерную шкалу 9, жидкость, например, воду, в необходимом количестве. На сетчатую площадку *b* элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней *a* к крышке 2, укладывают образец строительного материала *A*, например, бетонный куб. После чего, крышку устанавливают (навинчивают) на сосуд, при этом по мерной шкале отмечают объем жидкости с учетом объема образца. Сосуд с образцом устанавливают на опорную поверхность подставки *B*. Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4 с примерно одинаковыми параметрами по температуре, влажности и подвижности. Температуру жидкости в сосуде контролируют термометром 8. После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого условиями эксперимента, жидкость из сосуда (в нужном количестве) сливают по шлангу *c* в емкость (не показана) для последующего титрования. Затем снимают крышку и извлекают образец.

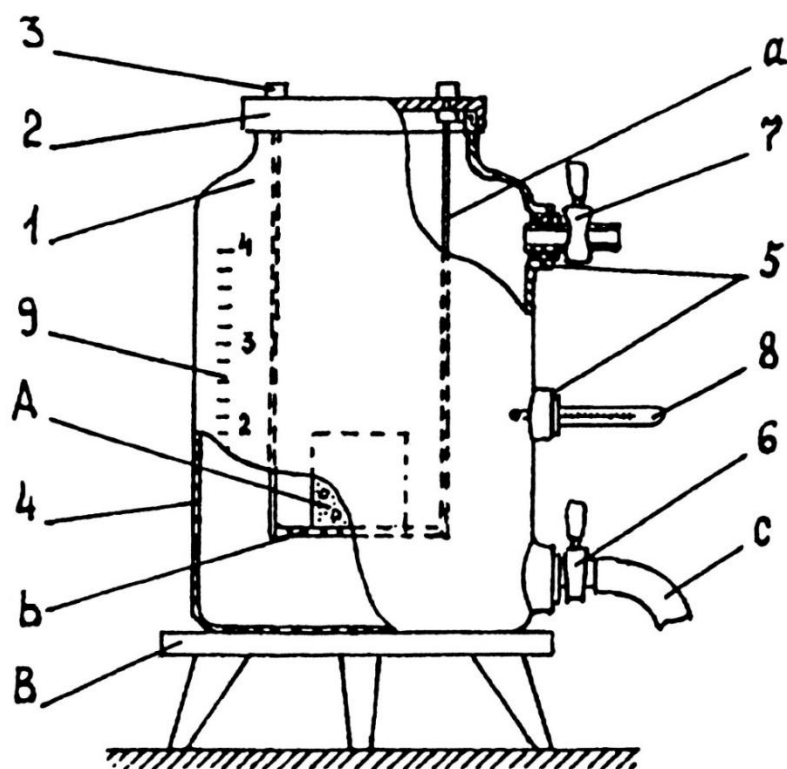


Рис. 2.2.: Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов [151]: 1 - сосуд; 2 - крышка; 3 - элемент крепления; 4 - стенка сосуда; 5 - отверстия; 6 и 7 - запорные устройства; 8 - термометр; 9 - мерная шкала; А - образец строительного материала; В - подставка; а - стержни; б - сетчатая площадка; с - сливной шланг.

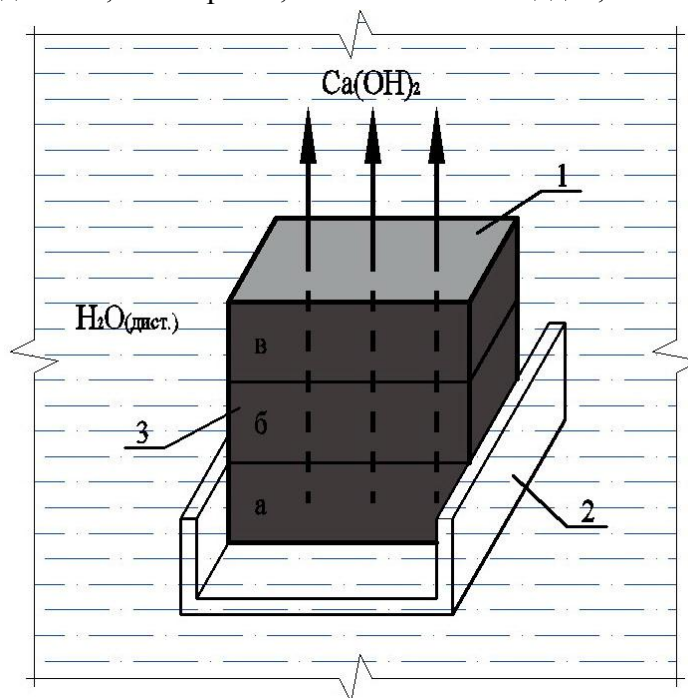


Рис. 2.3.: Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость  
1 - образец-куб 3х3х3 см; 2 - подставка; 3 - гидроизоляция.

С помощью прибора можно исследовать процессы коррозии разнообразных строительных материалов, в том числе при различных параметрах окружающей среды на интервале температур от 1 до 95 °С.

Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером  $3 \times 3 \times 3$  см, изготовленных из портландцемента марки ПЦ 500-ДО с водоцементным отношением  $V/C = 0,3$ . Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером  $1 \times 3 \times 3$  см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрывались слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения марки «Дорос-МБПХ».

Образцы изготавливались из растворов нормальной густоты. После 28-суточного предварительного твердения их погружали в сосуды с дистиллированной водой разной температуры. Размеры образцов и условия их твердения (температура  $20 \pm 2$  °С и относительная влажность воздуха 50-70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний».

Образцы погружались в агрессивный раствор объемом  $1000 \text{ см}^3$  откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для титрования, объемом  $10 \text{ см}^3$ .

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

### **2.3.2. Обеспечение требуемой температуры лабораторных испытаний**

Исследование динамики и кинетики массопереноса при различных температурных условиях требует при проведении лабораторных испытаний поддержания длительное время одинаковой температуры и жидкой среды, и образцов, погруженных в нее. Для поддержания постоянной заданной температуры применялся термостат ТВЛ-К(120) (приложение 1).

В основу работы термостата положен общий принцип пропорционально-интегрального регулирования температуры. При отклонении температуры в

рабочей камере от заданного значения, происходит автоматическое включение либо хладоагрегата, либо нагревателя, тем самым в рабочей камере автоматически поддерживается заданная температура. Корпус разделён на три секции (рис. 2.4). В верхней части расположена секция испарителя хладоагрегата, снизу находится секция нагревателя. Средняя часть является рабочим объёмом. В секциях нагревателя и испарителя хладоагрегата имеются вентиляторы, обеспечивающие циркуляцию воздуха внутри корпуса термостата для уменьшения неравномерности температуры в рабочем объёме.

Термостат оборудован съёмными полками для размещения на них испытуемых объектов. При проведении эксперимента мы помещали на полки прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов, в котором находился образец (рис. 2.2. и 2.3.).

На цифровом табло индицируется значение текущей температуры в термостате, заданная или устанавливаемая температура поддержания.

Перед началом испытаний предварительно подготовленный прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов с дистиллированной водой помещался в термостат. Затем на термостате устанавливали заданную температуру испытаний. Через 2-4 часа текущая температура в термостате достигала заданного значения, после чего в прибор с дистиллированной водой погружался образец.

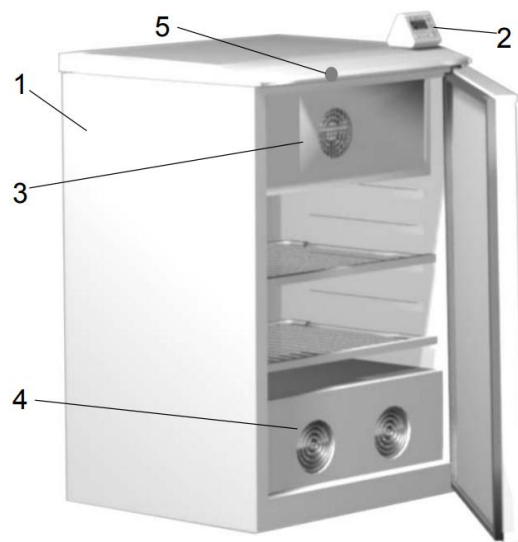


Рис. 2.4.: Термостат ТВЛ-К(120)  
1 - корпус; 2 - блок управления и индикации; 3 - секция хладоагрегата; 4 - секция нагревателя; 5 - сетевой выключатель



### 2.3.3. Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился по стандартной методике на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey».

Дериватограф Q-1500D позволяет одновременно получать запись кривых следующих четырех процессов:

- Т - изменение температуры в ходе нагревания на эталоне;
- ДТА - кривая дифференциально-термического анализа, характеризующая отклонение температуры образца от температуры эталона в результате эндо- или экзотермических реакций;
- ТГ - кривая термогравиметрии, показывающая изменения массы образца в ходе вышеперечисленных реакций;
- ДТГ - дифференциальная кривая термогравиметрии (скорость уменьшения массы).

Подготовка препаратов при исследовании на дериватографе Q-1500D: затвердевший материал дробится до кусков размером 1-3 мм в фарфоровой ступке. Навеска дробленого материала 1-2 г переносится в бюкс, заливается 100 % этиловым спиртом и оставляется на 10 часов. Отделение спирта от материала производится путем фильтрации бумажным фильтром. Обезвоженный материал измельчается в ступке до порошка, проходящего через сито с размером 4900 отв/см<sup>2</sup>. Затем от порошка отбирается навеска равная 0,5 г, которая помещается в тигль дериватографа. Фиксируются температурная кривая и кривая потери вещества.

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

Анализ полученных дериватограмм проводился по данным [152]. Гидроксид кальция (Ca(OH)<sub>2</sub>) имеет один эндотермический эффект при 585 °С, положение которого зависит от размера частиц. Карбонат кальция (CaCO<sub>3</sub>) характеризуется одним эндотермическим эффектом в интервале температур от 860 до 1010 °С. Иногда кривые нагревания CaCO<sub>3</sub> имеют двойной эффект: при

920 °С и при 950 °С, что обусловлено присутствием в образце двух разновидностей кальцита.

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

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

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

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

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

#### 2.3.4. Спектральный анализ

Спектральный анализ проводился по стандартной методике на ИК-Фурье спектрометре AVATAR 360 FT-IR E.S.P. [153,154].

Методом Фурье-спектрометрии спектр получается в результате обратного преобразования Фурье так называемой интерферограммы исследуемого излучения. Интерферограмма зависит от оптической разности

хода двух лучей и представляет собой Фурье-образ спектра, т.е. функции распределения энергии излучения по частотам.

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

При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения преобразования Фурье в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье требует относительно большого объема вычислений и осуществляется на ЭВМ.

Приготовление образцов для спектрального анализа заключается в прессовании таблеток из предварительно растертых до пудрообразного состояния исследуемого вещества и безводного бромистого калия (KBr).

Условия проведения анализа: 400-4000  $\text{см}^{-1}$  спектральный диапазон, спектральное разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , время измерения 20 с.

Математическая обработка спектров проводилась с использованием программ Omnic v.6.0a (производитель - Thermo Nicolet Corporation), в которую интегрирована база, включающая суммарно более 100 тысяч соединений.

### 2.3.5. Количественный анализ по методу комплексонометрии

Для определения содержания катионов кальция в воде использован комплексонометрический метод объемного анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 23268.5-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния». Метод основан на образовании устойчивых комплексных соединений при титровании растворов катионов металлов стандартными растворами комплексообразователей [155].

В качестве комплексообразователя применяется трилон Б - двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Трилон Б образует довольно прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами в соотношении 1:1.

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

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

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

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

$$q_{Ca} = \frac{C \cdot V_{mp} \cdot \mathcal{E}_{Ca} \cdot 1000}{V}, \quad (2.33)$$

где:  $C$  – концентрация раствора трилона Б, г-экв/л;  $V_{mp}$  – объем 0,1Н раствора трилона Б, пошедший на титрование, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы воды, взятый для

титрования,  $\text{см}^3$ ;  $E_{Ca}$  – эквивалентная масса кальция, г/г-экв; 1000 – коэффициент для перехода от граммов к миллиграммам.

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

Методика подготовки препаратов: образцы исследуемого бетона предварительно измельчаются до полного прохождения через сито с отверстиями 0,08 мм. Из этой фракции используется навеска массой 0,5 г.

Навеска пробы массой 0,5 г тщательно перемешивается в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого натрия и предварительно до обработки соляной кислотой спекается в муфельной печи при температуре 950-1000 °С в течение 1 часа. После охлаждения тигля плав растворяется 10-15  $\text{см}^3$  соляной кислоты 1:3, которую приливают в тигель небольшими порциями. Раствор переносят в стакан вместимостью 50  $\text{см}^3$ .

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

Полученный фильтрат используется для последующих определений массовой доли оксида кальция.

К фильтрату прибавляется две трети предполагаемого объема 0,05 М раствора трилона Б, 100  $\text{см}^3$  раствора гидроксида калия, 0,04-0,05 г сухой смеси индикатора флуорексона. Раствором трилона Б фильтрат дотитровывается до перехода малиново-зеленой окраски в устойчивую малиновую.

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

$$T_{CaO} = \frac{20 \cdot 5 \cdot C_{CaO}}{V_{cp} \cdot 1000 \cdot 100}, \quad (2.34)$$

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

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

$$X_{CaO} = \frac{T_{CaO} \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (2.35)$$

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

### 2.3.6. Определение водородного показателя

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

Определение рН производилось на приборе ЭВ-74. Его работа основана на компенсационном принципе. На электродах, погруженных в анализируемую жидкость, в зависимости от концентрации в ней ионов водорода возникает различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины рН на приборе - от 0 до 14.

Определение рН воды не требует специальной подготовки пробы. Для определения отбираем пробу воды 10-50 мл в химическом стакане емкостью

50-100 мл. Определение активной реакции воды выполняем согласно прилагаемой к прибору инструкции по эксплуатации.

### 2.3.7. Определение плотности, водопоглощения и пористости

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

Плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-78\* «Бетоны. Методы определения плотности».

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

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000, \quad (2.36)$$

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

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

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

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

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

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_s}{m + m_1 - m_2}, \quad (2.37)$$

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

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

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

$$W_m = \frac{m_c - m_g}{m_c} \cdot 100\% , \quad (2.38)$$

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

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

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

$$\Pi_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% , \quad (2.39)$$

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

## 2.4. Определение коэффициентов массопереноса

### 2.4.1. Определение коэффициента массопроводности

Существует множество методов определения коэффициента массопроводности. Для случая стационарного режима можно применить метод нахождения коэффициента массопроводности  $k$  из основного уравнения массопроводности [7].

Из опыта, проводимого в стационарном или нестационарном режимах, находят для некоторого сечения образца плотность потока массы, а также замером локальных концентраций – функцию распределения ее по координате



$C=C(x)$ : для нестационарного режима – в некоторый фиксированный момент времени  $\tau$ , для стационарного – после наступления стационарного режима. Коэффициент массопроводности вычисляют из уравнения:

$$k = \frac{i}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (2.40)$$

где:  $i$  – плотность потока массы в точке с координатой  $x$ , кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\rho_0$  – плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>.

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

#### 2.4.2. Определение коэффициента массоотдачи

Для расчета процессов переноса вещества удобно вводить коэффициент массоотдачи  $\beta$ . Он определяется как отношение диффузионного потока  $j$  к разности концентраций. Уравнение массоотдачи для процессов извлечения из твердой фазы имеет вид[8]:

$$i = \beta \cdot (C'_{c,n} - C'_c) = \beta_c \cdot \Delta C'_{c,cp}, \quad (2.41)$$

где:  $i$  – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\Delta C'_{c,cp}$  – средняя по поверхности массообмена разность концентраций, кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициент массоотдачи  $\beta$  в этом случае рассчитывается по формуле:

$$\beta = \frac{i}{\Delta C'_{c,cp}}. \quad (2.42)$$

Это выражение может рассматриваться как определение коэффициента массоотдачи  $\beta$ . Так как диффузионный поток  $j$  выражает количество вещества, проходящее через единицу площади за единицу времени, а концентрация – количество вещества, содержащееся в единице объема, то при любом выборе единицы количества вещества коэффициент массоотдачи имеет размерность отношения длины к времени, т. е. линейной скорости. Отношение этого коэффициента к линейной скорости потока является, таким образом, безразмерным числом, которое называется критерием Стэнтона.

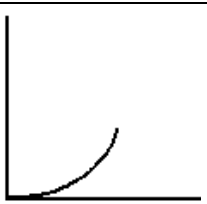
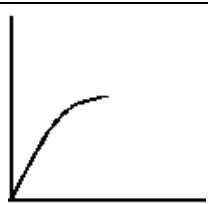
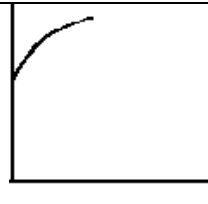
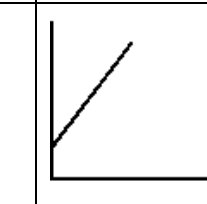



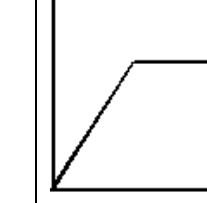




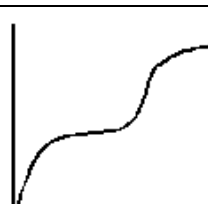
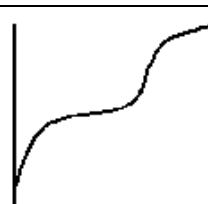
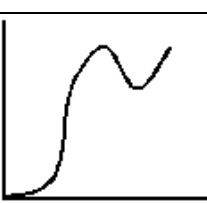
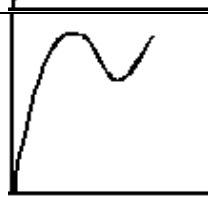
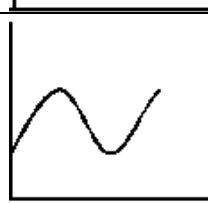
## **2.5. Равновесие в системе «твердое тело - жидкость»**

Равновесие на границе раздела «твердое тело - жидкость» характеризуется процессами адсорбции и десорбции. Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного выравнивания потенциалов между поверхностью твердого тела и объемом жидкой фазы, приводящий к изменению концентрации компонента на поверхности. Более плотную фазу, определяющую форму поверхности, на котором происходит концентрация вещества принято называть адсорбентом. Вещество, которое перераспределяется и поэтому находится в жидкой фазе, называют адсорбатом. Адсорбатом может быть множество молекул, ионов с сольватными оболочками, отдельные макромолекулы или их агрегаты, коллоидные частицы, движущиеся во всех направлениях. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют десорбцией [158]. Равновесие в системе «твердое тело - жидкость» изучается статикой процессов и описывается изотермами сорбции - десорбции [195].

Важнейшими характеристиками адсорбции безусловно являются: скорость адсорбции (константа скорости); форма изотермы, в том числе наличие плато; степень адсорбции растворителя; ориентация адсорбированных молекул; влияние температуры на изотерму; природа взаимодействия адсорбата и адсорбента.

Различные формы рассматриваемых изотерм адсорбции по классификации Гильса [195] представлены на в таблице 2.1.

**Таблица 2.1. - Классификация изотерм сорбции – десорбции по Ч. Гильсу [195]**

| ↑<br>Количество поглощенного (извлеченного) вещества                                | Классы изотерм  |  |  |          |  |
|---|---|--|--|----------|--|
|   | <i>S</i>  | <i>L</i>   | <i>H</i>   | <i>C</i> |  |
|    |    |    |   | 1        |  |
|   |   |   |  | 2        |  |
|  |  |  |  | 3        |  |
|  |  |  |  | 4        |  |
|  |  |  |  | 5        |  |
| → Равновесная концентрация  |   |  |  |          |  |

Исходя из формы начального участка были выделены 4 характерные класса изотерм, а деление изотерм на отдельные типы внутри класса связано с последующим изменением их формы при более высоких концентрациях.

1. Класс *S* - начальный участок изотерм класса *S* выгнут относительно оси концентраций и при увеличении концентрации вещества получается точка перегиба, которая придает изотерме характерную *S*-образную форму.

2. Класс *L* (класс Ленгмюра) в начальной стадии изотермы этого класса характеризуются вогнутой или прямой линией относительно оси концентрации (*L1* в *L2*). По мере увеличения концентрации адсорбция достигает насыщения и приводит к образованию плато (*L3*) и протеканию процесса полимолекулярной адсорбции до достижения второго и последующих плато (*L4*).

3. Класс *H* - наблюдается при чрезвычайно сильной адсорбции при низких концентрациях. Обеспечено высоким сродством адсорбата и адсорбтива.

4. Класс *C* (постоянное распределение) наблюдается на микропористых телах.

Теоретический анализ различных типов изотерм адсорбции позволяет получить большую массу полезной информации о механизме адсорбции. Если взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества мало, и мы можем им пренебречь, то энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, что приводит к изотермам типа *L* или *H*. Если сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и твердым телом, энергия активации возрастает, а совместная адсорбция описывается *S*-образной изотермой. В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров. Подобному их расположению способствует сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер растворенного вещества.

Десорбция гидроксида кальция в системе «цементный бетон – вода» описывается изотермой типа *L2*.

Начальные этапы процесса сорбции, описываемой изотермой типа *L2* при большой разнице концентраций в твердой и жидкой фазах, сопровождаются интенсивными диффузионными процессами и изотерма прямолинейна, при

этом количества сорбируемого вещества в твердом теле,  $C_p$  пропорционально концентрации насыщения раствора,  $C_{ж}$ :

$$C_p = mC_{ж}. \quad (2.43)$$

Уравнение (2.43) по своей сути аналог уравнения Генри. Константу равновесия  $m$  определить в таких случаях довольно просто [12].

Если процесс сорбции происходит при меньшей разнице концентраций, или изменение количества сорбируемого вещества в твердом теле явно не подчиняется пропорциональному закону, то модель необходимо рассматривать с других позиций, при этом увеличивая количество коэффициентов, характеризующих процесс [158].

Изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра, где адсорбция обусловлена силами близкими к химическим, происходит локально на активных центрах – особых участках поверхности адсорбента. Активные центры независимы и способны насыщаться: на одном активном центре может адсорбироваться одна молекула. Состоянию насыщения поверхности адсорбента отвечает предельная удельная адсорбция  $a^\infty$ . Ленгмюровская адсорбция обратима и характеризуется константой адсорбционного равновесия  $K$  [157]. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$a = a^\infty \frac{KC_{ж}}{KC_{ж} + 1} \quad (2.44)$$

где  $a$  и  $a^\infty$  - удельная адсорбция и предельная удельная адсорбция (моль/ г);  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

В некоторых случаях, может быть удобным, применение изотермы сорбции описанной эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = KC_{ж}^{1/n}, \quad (2.45)$$

где  $K$ ,  $n$  – эмпирические константы уравнения.

Кроме этого можно обобщить уравнения (2.44) и (2.45), т.е. использовать комбинированный подход, который называется моделью Ленгмюра-Френдлиха [157]:

$$a = a^{\infty} \frac{(KC_e)^{1/n}}{(KC_e)^{1/n} + 1}. \quad (2.46)$$

В основе модели Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) лежит представление полимолекулярной теории адсорбции. Применительно к сорбции-десорбции в системе «твердое тело - жидкость» уравнение БЭТ записывается следующим образом:

$$a = a^{\infty} \frac{K_{\text{БЭТ}} C_{\text{ж}} C_s}{(C_s - C_{\text{ж}}) [C_s + (K_{\text{БЭТ}} - 1) C_{\text{ж}}]}, \quad (2.47)$$

где  $K_{\text{БЭТ}}$  – константа уравнения БЭТ,  $C_s$  – предельная концентрация данного раствора. Модель БЭТ предусматривает полислойное заполнение поверхности адсорбатом.

Как видно, присутствие в системе, как минимум, третьего компонента во многом усложняет математическое описание и теоретическую трактовку процессов сорбции-десорбции в системе «твердое тело - жидкость» на поверхности твердого тела. Это связано, во-первых, с наличием взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, во-вторых, значительной конкуренции за активные центры поверхности и, в-третьих, замедлением процесса диффузии растворенного вещества к поверхности из-за вязкости среды и созданием граничного слоя. Уплотненный граничный слой, состоящий из растворителя и растворенного вещества, препятствует обмену компонентов на поверхности и значительно замедляет установление равновесия в системе.

Таким образом, научные разработки ученых по математическому описанию процессов на границе раздела «твердое тело-жидкость» разнообразны и позволяют учитывать многие физические и химические явления при сорбции или десорбции.

### ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

#### 3.1. Общая физико-математическая постановка задачи

Процесс твердения бетона на цементном вяжущем сопровождается химическими реакциями гидратации, с образованием составляющих цементного камня - высокоосновных соединений, которые и обеспечивают высокую прочность цементного камня. Одновременно, при гидратации минералов цемента, в жидкости порового пространства бетона образуется «свободный гидроксид кальция», насыщенные растворы которого необходимы для поддержания стабильного существования высокоосновных соединений.

Именно «свободный гидроксид кальция» определяет массоперенос в системе «цементный бетон - жидкая среда», изменения содержания которого в теле бетона приводят к коррозии первого вида [10,81,84], а в конечном итоге - к негативным необратимым последствиям для долговечности конструкций. Этот процесс обусловлен диффузией «свободного гидроксида кальция» из толщи бетона к его поверхности, граничащей со средой, переходом вещества через границу раздела фаз «твердое тело - жидкость» и распределением в жидкой среде.

Растворение твердых частиц в жидкостях – один из широко применяемых процессов химической технологии. В системе «твердое тело – жидкость» рассматриваются процессы диффузионного извлечения растворителем компонента (компонентов) из пористого твердого материала, которые называются выщелачиванием.

Любой процесс выщелачивания заключается в том, что жидкость, проникая в поры твердого тела, растворяет извлекаемый компонент или вступает с ним в реакцию; вещество, перешедшее в раствор (или продукт реакции), диффундирует к поверхности твердого тела и переходит в основную

массу жидкости. Иногда извлекаемое вещество содержится в порах твердого тела в растворенном виде, и в этом случае оно непосредственно переходит в растворитель путем диффузии.

Огромное количество строительных конструкций эксплуатируется в неизотермических условиях, что вызвано колебаниями температур в течении суток, года и т.д. Кроме этого на противоположных границах конструкции за частую бывают различные температуры, что вызывает их изменение по толщине конструкции. Общая схема рассматриваемой конструкции показана на рисунке 3.1.

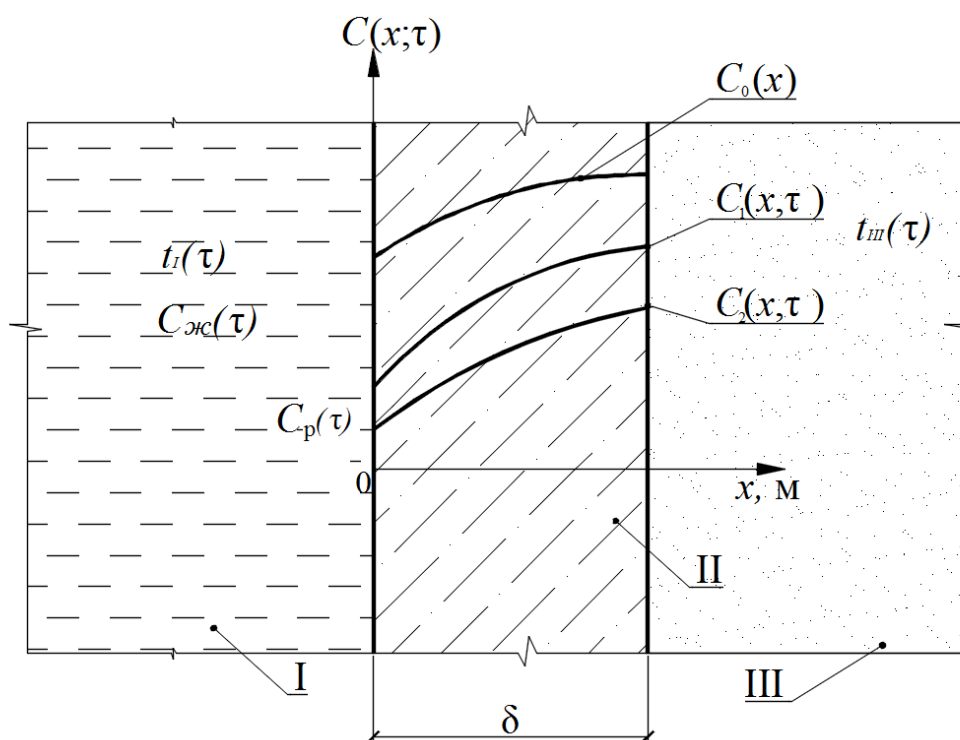


Рис. 3.1. Общая схема моделируемого процесса

I - жидкость; II - бетон; III – внешняя среда,  $\delta$  - толщина стенки конструкции

В тоже время установлено, что параметры массообменных процессов, в первую очередь коэффициенты массопроводности и массоотдачи имеют существенно разные численные значения при разных температурах [8,9], поэтому данный массообменный процесс не является изотермическим. Кроме этого, как будет показано в 5 главе, числовые значения данных коэффициентов существенно зависят от концентрации целевого компонента.



Осуществить решение задачи по прогнозированию кинетики и динамики процесса неизотермического нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон - жидкость» при коррозии бетона первого вида, параметры процесса которого зависят и от температуры, и от концентрации переносимого компонента можно опираясь на теорию массопереноса [8,139], но предварительно, с использованием алгебраических уравнений, необходимо выполнить переход от температурно-концентрационных зависимостей  $(C, t)$  коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи к пространственно-временным  $(x, \tau)$ .

Согласно теории массопереноса А.В. Лыкова [139] в общем случае для коррозии первого и второго вида диффузия «свободного гидроксида кальция» в пористой структуре бетона описывается нелинейным дифференциальным уравнением теплопроводности параболического типа с источником членом:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x, \tau)\text{grad}C(x, \tau)] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (3.1)$$

где:  $k(x, \tau)$  - коэффициент теплопроводности (диффузии), изменяющийся по толщине стенки по заданному математическому закону от координаты и времени,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $C(x, \tau)$  – распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ ,  $\text{кг Ca(OH)}_2/\text{кг бетона}$ ;  $q_v(x, \tau)$  - мощность объемного источника массы вследствие химических или фазовых превращений,  $\text{кг Ca(OH)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;  $\rho_{\text{бет}}$  - плотность бетона,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

При отсутствии источника массы ( $q_v(x, \tau)=0$ ) уравнение (3.1) переходит в уравнение теплопроводности, которое описывает массоперенос при жидкостной коррозии бетона первого вида.

Уравнение теплопроводности в виде (3.1) позволяет производить расчеты при изменяющихся по времени и координате параметров процесса: коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи, мощности объемного источника массы вследствие фазовых и химических превращений, что очень важно для большинства практических расчетов физической картины

процессов массопереноса и конечных результатов расчетов. Получить аналитическое решение нелинейного дифференциального уравнения крайне затруднительно.

Как было сказано в главе 2, решение описанной выше задачи возможно при сочетании аналитических и численных методов анализа, которым является метод «микропроцессов», положительно зарекомендовавший себя при разработке математических моделей и инженерных методов расчета для сушки, обжига и тепло-влажностной обработки строительных материалов[143]. Согласно этому методу время всего процесса взаимодействия конструкции с окружающей средой представляется непрерывной цепью последовательных стадий процесса, на каждой из которых определяемые параметры среды и конструкции можно считать постоянными, но скачкообразно меняющимися при переходе от одного «микропроцесса» к другому.

При этом очень важным обстоятельством является то, что начальными условиями для расчета массопереноса целевого компонента на последующем этапе («микропроцессе») являются результаты расчета на предыдущем этапе. Такой подход позволяет упростить уравнение (3.1) конкретно для рассмотрения исследуемых явлений массопереноса.

Задача одного микропроцесса (временного интервала) будет решаться аналитически. По толщине конструкции, ввиду изменения температуры и концентрации гидроксида кальция будет изменяться и коэффициент массопроводности. В свою очередь изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые поля концентраций гидроксида кальция. Учесть данный факт при решении дифференциального уравнения принятым численно аналитическим методом можно условно разбивая конструкцию по толщине на концентрационные зоны, в пределах которой значение коэффициента массопроводности в рамках рассматриваемого микропроцесса будет считаться постоянным. В результате этого для  $i$ -го

микропроцесса задача по расчету распределения концентраций разложится на несколько упрощенных задач, распределенных по концентрационным зонам.

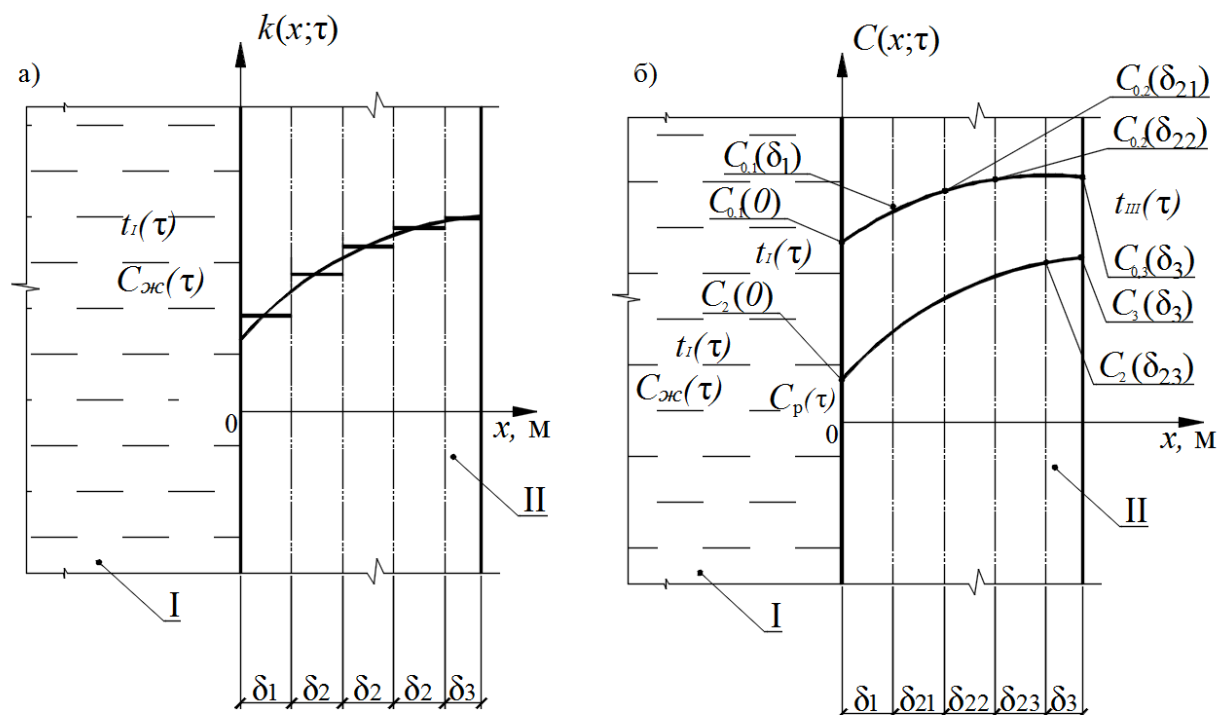


Рис. 3.2. Схема разделения конструкции на концентрационные зоны

Разделение на зоны проведем следующим образом:

- первая зона – слой бетона, находящийся рядом с границей раздела фаз (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «1»). На границе раздела фаз осуществляется конвективная массоотдача целевого компонента в жидкую фазу, что математически отражается в граничных условиях III рода, а на противоположной границе действуют граничные условия первого рода;

- промежуточные зоны - внутренние слои бетона не доступные из вне, (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «2»), количество промежуточных зон определяется в зависимости от изменения коэффициента массопроводности по толщине конструкции, с учетом требуемой точности расчета. У левой границы слоя, где устанавливаются более низкие концентрации, по сравнению с противоположной границей, за счет градиента концентраций действует поток

массы, что математически отражается в граничных условиях II рода, а на противоположной границе задействуются граничные условия первого рода;

- крайняя зона - слой бетона, находящийся рядом с внешней не жидкой не агрессивной средой, либо на него нанесен слой изоляции (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «3»). У левой границы слоя, где устанавливаются более низкие концентрации, по сравнению с противоположной границей, за счет градиента концентраций действует поток массы, что математически отражается в граничных условиях II рода, а на противоположной границе ввиду отсутствия массопотока через границу конструкции, контактирующей с окружающей средой применяется «условием непроницания», являющееся частным случаем граничных условий II рода.

Выполненное разделение на три вида концентрационных зон позволяет заменить аналитическое решение сложной нелинейной задачи нестационарного неизотермического массопереноса на 3 более простых задачи с линейными дифференциальными уравнениями. Количество промежуточных слоев в первую очередь диктуется допустимой погрешностью исходных данных, которые оцениваются с позиции постоянства коэффициента массопроводности по толщине условно выделяемого промежуточного слоя. При сопряжении полученных полей концентраций по отдельным зонам должно выполняться обязательное условие: значения концентраций переносимого компонента на левой границе зоны должны быть равны значению концентраций на правой границе смежной зоны, т.е. концентрации, рассчитанные для одной и той же точки, но в разных концентрационных зонах должны быть равны.

## 3.2. Процесс массопереноса в первой зоне, лимитируемый внутренней диффузией и внешней массоотдачей

### 3.2.1. Математическая формулировка задачи

Отличительной особенностью этой зоны является то, что происходит переход переносимого компонента – «свободного гидроксида кальция» из твердой фазы в жидкую. Данный переход лимитируется внешней массоотдачей, а математически отражается в граничных условиях третьего рода. Математически задача массопереноса в системе «цементный бетон - жидкость» запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_1, \quad (3.2)$$

$$\text{начальное условие: } C_1(x, \tau)|_{\tau=0} = C_1(x, \tau) = C_{0,1}(x), \quad (3.3)$$

$$\text{граничные условия: } C_1(\delta_1, \tau) = C_{\delta_1}, \quad (3.4)$$

$$\beta [C_p(\tau) - C_1(0, \tau)] = k \frac{\partial C_1(0, \tau)}{\partial x}. \quad (3.5)$$

Здесь обозначено:  $C_{0,1}(x)$  – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале  $i$ -го «микропроцесса» по толщине первой концентрационной зоны, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C_1(x)$  – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине первой концентрационной зоны в конце  $i$ -го «микропроцесса», кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C_p(\tau)$  - равновесная концентрация гидроксида кальция в жидкости на поверхности цементного бетона, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $k_1$  - коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине первой концентрационной зоны,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta$  - коэффициент массоотдачи в жидкой среде,  $\text{м}/\text{с}$ .  $\delta_1$  – толщина первой концентрационной зоны,  $\text{м}$ ;  $x$  – координата,  $\text{м}$ ;  $\tau$  – время,  $\text{с}$ .

Начальное условие (3.3) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало расчета  $i$ -го «микропроцесса», концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция) распределена по толщине конструкции неравномерно. При этом начальное распределение концентрации

переносимого компонента в твердой фазе должно быть описано какой-либо математической функцией[12].

Поскольку на левой границе происходит взаимодействие по схеме «твердое тело - жидкость», то необходимо учитывать конвективный перенос вещества, т.е. применить граничные условия третьего рода, описанные уравнением (3.5).

Для упрощения решений введем безразмерные переменные и критерии подобия, удобные для качественного анализа процессов коррозии:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_{\delta_1}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_1}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta_1^2}, \quad Bi_m = \frac{\beta\delta_1}{k_1}. \quad (3.6)$$

$Z_1(\bar{x}, Fo_m)$  - безразмерная концентрация гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине первой концентрационной зоны,  $\bar{x}$  - безразмерная координата,  $Fo_m$  - массообменный критерий подобия Фурье,  $Bi_m$  - массообменный критерий подобия Био.

Краевая задача массопроводности в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (3.7)$$

$$\text{Начальное условие:} \quad Z_1(\bar{x}, 0) = Z_{0,1}(\bar{x}). \quad (3.8)$$

$$\text{Граничные условия:} \quad Z_1(1, Fo_m) = Z_{\delta_1}, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial Z_1(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Bi_m Z_1(0, Fo_m). \quad (3.10)$$

Решение системы уравнений (3.7)-(3.10), позволит устанавливать распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» в приграничной концентрационной зоне, непосредственно взаимодействующей с жидкой фазой.

### 3.2.2. Решение задачи методом интегрального преобразования Лапласа

Суть метода решения краевых задач с помощью интегрального преобразования Лапласа заключается в отображении исходного дифференциального уравнения и краевых условий в комплексную область с

последующими математическими операциями для получения решения в области изображений и перевода изображения в область оригиналов.

Применим к уравнениям (3.7) - (3.10) преобразования Лапласа по временной переменной:

$$L\left[\frac{dZ_1(\bar{x}, Fo_m)}{dFo_m}\right] = sZ(\bar{x}, s) - Z_0, \quad (3.11)$$

$$L\left[\frac{d^2Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{d\bar{x}^2}\right] = \frac{d^2Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2}, \quad (3.12)$$

$$L[Z_1(1, Fo_m)] = Z_1(1, s), \quad (3.13)$$

$$L[Z_{\delta 1}] = \frac{Z_{\delta 1}}{s}, \quad (3.14)$$

$$L\left[\frac{dZ_1(0, Fo_m)}{d\bar{x}}\right] = \frac{dZ_1(0, S)}{d\bar{x}}, \quad (3.15)$$

$$L[Bi_m Z_1(0, Fo_m)] = Bi_m Z_1(0, s). \quad (3.16)$$

С учетом начального условия (3.8) система уравнений в области изображений по Лапласу запишется в виде:

$$\frac{d^2Z_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - s \cdot Z_1(\bar{x}, s) + Z_{0,1}(\bar{x}) = 0, \quad (3.17)$$

$$Z_1(1, s) = \frac{Z_{\delta 1}}{s}, \quad (3.18)$$

$$\frac{dZ_1(0, s)}{d\bar{x}} = Bi_m Z_1(0, s). \quad (3.19)$$

Выражение (3.17) представляет собой с математической точки зрения линейное неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка. Его решение в области изображений имеет вид [143]:

$$Z_1(\bar{x}, s) = A \cdot ch(\sqrt{s}\bar{x}) + B \cdot sh(\sqrt{s}\bar{x}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)] d\xi. \quad (3.20)$$

Сначала воспользуемся граничным условием (3.19) для определения констант интегрирования:

$$\frac{dZ_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}\bar{x}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s}\bar{x}) - \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) ch[\sqrt{s}(\bar{x} - \xi)] d\xi, \quad (3.21)$$

$$\frac{dZ_1(0, s)}{d\bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(0) + B \cdot \sqrt{s} \cdot ch(0) = B \cdot \sqrt{s}, \quad (3.22)$$

$$Z_1(0, s) = A \cdot ch(0) + B \cdot sh(0) = A. \quad (3.23)$$

Подставляя (3.22) и (3.23) в (3.19) получаем следующее выражение:

$$B\sqrt{s} = Bi_m A \Rightarrow B = \frac{Bi_m}{\sqrt{s}} A. \quad (3.24)$$

Для нахождения константы  $A$  сначала воспользуемся граничным условием (3.18), с учетом (3.20) и (3.24):

$$Z_1(1, s) = A \cdot ch(\sqrt{s}) + B \cdot sh(\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi, \quad (3.25)$$

$$\frac{Z_{\delta 1}}{s} = A \cdot \left[ ch(\sqrt{s}) + \frac{Bi_m}{\sqrt{s}} sh(\sqrt{s}) \right] - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (3.26)$$

Из равенства (3.26) получаем значения для констант:

$$A = \frac{\left[ \frac{Z_{\delta 1}}{s} + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \right] \sqrt{s}}{\sqrt{s} ch(\sqrt{s}) + Bi_m sh(\sqrt{s})}, \quad (3.27)$$

$$B = \frac{\left[ \frac{Z_{\delta 1}}{s} + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \right] Bi_m}{Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} ch(\sqrt{s})}. \quad (3.28)$$

Производя подстановку найденных констант в решение уравнения (3.20) получаем окончательное решение в области изображений по Лапласу:

$$Z_1(\bar{x}, s) = \frac{Z_{\delta 1} ch(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [\sqrt{s} ch(\sqrt{s}) + Bi_m sh(\sqrt{s})]} + \frac{Z_{\delta 1} Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x})}{s [\sqrt{s} ch(\sqrt{s}) + Bi_m sh(\sqrt{s})]} +$$

$$+ \frac{ch(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} ch(\sqrt{s}) + Bi_m sh(\sqrt{s})} \cdot \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \quad (3.29)$$

$$+ \frac{Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [\sqrt{s} ch(\sqrt{s}) + Bi_m sh(\sqrt{s})]} \cdot \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0.1}(\xi) sh[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi$$

$$Z_1(\bar{x}, s) = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x})}{s [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} ch(\sqrt{s})]} + \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} ch(\sqrt{s}\bar{x})}{s [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} ch(\sqrt{s})]} +$$

$$+ \frac{Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s} ch(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s} ch(\sqrt{s})]} \int_0^1 Z_{0.1}(\bar{x}) sh[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0.1}(\xi) sh[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi \quad (3.30)$$



Используя свойство линейности обратного преобразования Лапласа, возвращение решения (3.30) в область оригиналов будем производить почленно. Рассмотрим первое слагаемое:

$$\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x})}{s[Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})]}. \quad (3.31)$$

Уравнение  $\psi_1(s)=0$  имеет бесконечное множество решений, одно из которых  $s=0$ , а остальные определяются выражением:

$$Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}) = 0. \quad (3.32)$$

Выражение (3.32) является характеристическим уравнением, переведем его в область тригонометрических функций:

$$\frac{Bi}{i} \sin(i\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0. \quad (3.33)$$

Отсюда, учитывая, что  $i\sqrt{s} = \mu_m$ , запишем:

$$Bi_m \sin(\mu_m) + \mu_m \cdot \cos(\mu_m) = 0. \quad (3.34)$$

$$\text{Следовательно: } ctg(\mu_m) = -\frac{Bi_m}{\mu_m} \text{ или } tg(\mu_m) = -\frac{\mu_m}{Bi_m}. \quad (3.35)$$

Проверим, удовлетворяет ли слагаемое (3.31) условиям второй теоремы разложения. Для этого разложим числитель и знаменатель в ряд по степеням относительно  $s$ :

$$\varphi_1(s) = Z_{\delta 1} Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) = Z_{\delta 1} Bi_m \left[ \bar{x}\sqrt{s} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right], \quad (3.36)$$

$$\frac{\varphi_1(s)}{Z_{\delta 1} Bi_m \sqrt{s}} = \left[ \bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{3!} + \frac{s^2\bar{x}^5}{5!} + \dots \right], \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \psi_1(s) &= s[Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})] = \\ &= sBi_m \left[ \sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + s\sqrt{s} \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right], \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\frac{\psi_1(s)}{s\sqrt{s}} = Bi_m \left[ 1 + \frac{s}{3!} + \frac{s^2}{5!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right]. \quad (3.39)$$

Переход в область оригиналов осуществим при помощи второй теоремы разложения[149]:

$$L^{-1}\left[\frac{\varphi(s)}{\psi(s)}\right] = \frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi(s_m)}{\psi'(s_m)} \cdot \exp(s_m Fo_m). \quad (3.40)$$

Найдем производную функции  $\psi_1(s)$  при этом выполняя преобразования с учетом выражения (3.32):

$$\begin{aligned} \psi_1'(s) &= [sBi_m sh(\sqrt{s}) + s\sqrt{s}ch(\sqrt{s})]' = Bi_m sh(\sqrt{s}) + \frac{1}{2\sqrt{s}} sBi_m ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}) + \\ &+ s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot ch(\sqrt{s}) + s \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot sh(\sqrt{s}) = \frac{\sqrt{s}}{2} [Bi_m ch(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s}sh(\sqrt{s})] \end{aligned} \quad (3.40)$$

Найдем нулевое решение для первого слагаемого (3.30):

$$\begin{aligned} \psi_1'(s) &= \frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ Bi_m \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \right. \\ &\left. + \sqrt{s} \left[ \sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1'(s)} = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m \sqrt{s} \left[ \bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{3!} + \frac{s^2\bar{x}^5}{5!} + \dots \right]}{\frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ Bi_m \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[ s + \frac{s^2}{3!} + \frac{s^3}{5!} + \dots \right] \right\}}, \quad (3.42)$$

$$\frac{\varphi_1(0)}{\psi_1'(0)} = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m \bar{x}}{Bi_m + 1}. \quad (3.43)$$

В области оригиналов первое слагаемое решения (3.30) запишется:

$$L^{-1}[I] = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m \bar{x}}{Bi_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [Bi_m ch(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s}sh(\sqrt{s})]} \exp(s_m Fo_m). \quad (3.44.)$$

Перейдем в выражении (3.44) от гиперболических функций к тригонометрическим по известному правилу:

$$s_m = -\mu_m^2, \quad ch\sqrt{s} \rightarrow \cos\mu_m, \quad sh\sqrt{s} \rightarrow \frac{1}{i} \sin\mu_m. \quad (3.45)$$

После тригонометрических преобразований в области действительных чисел первое слагаемое решения (3.30) запишется:

$$L^{-1}[I] = \frac{Z_{\delta 1} Bi_m \bar{x}}{Bi_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} Bi_m \sin(\mu_m \bar{x})}{\mu_m [Bi_m \cos\mu_m + \cos\mu_m - \mu_m \sin\mu_m]} \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.46)$$

Аналогичным образом проведем перевод в область оригиналов второе слагаемое полученного решения (3.30) в изображениях:

$$\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s\bar{x}})}{s [Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s})]}. \quad (3.47)$$

Второе слагаемое имеет знаменатель идентичный первому  $\psi_1(s) = \psi_2(s)$ , следовательно  $\psi'_1(s) = \psi'_2(s)$ .

Найдем нулевое решение для второго слагаемого (3.30):

$$\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} \left[ 1 + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^4}{4!} + \dots \right]}{\frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ Bi_m \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[ s + \frac{s^2}{3!} + \frac{s^3}{5!} + \dots \right] \right\}}, \quad (3.48)$$

$$\frac{\varphi_2(0)}{\psi_2(0)} = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1}. \quad (3.49)$$

В области оригиналов второе слагаемое решения (3.30) запишется:

$$L^{-1}[III] = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \operatorname{ch}(\sqrt{s\bar{x}})}{Bi_m \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sh}(\sqrt{s})} \exp(s_m Fo_m). \quad (3.50.)$$

После тригонометрических преобразований в области действительных чисел второе слагаемое решения (3.30) запишется:

$$L^{-1}[III] = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \cos(\mu_m \bar{x})}{Bi_m \cos \mu_m + \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.51)$$

Для перевода в область оригиналов третьего и четвертого слагаемых предварительно выполним над ними небольшие преобразования:

$$\begin{aligned} [III] + [IV] &= \frac{Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s\bar{x}}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s} [Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s})]} \int_0^{\bar{x}} Z_{0.1}(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \int_0^{\bar{x}} \frac{Z_{0.1}(\xi)}{\sqrt{s}} \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi = \\ &= \int_0^{\bar{x}} Z_{0.1}(\xi) \frac{[Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s\bar{x}}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s\bar{x}})] \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] - [Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s})] \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{\sqrt{s} [Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s})]} d\xi - \\ &\quad - \int_{\bar{x}}^1 Z_{0.1}(\xi) \frac{[Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s\bar{x}}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s\bar{x}})] \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} [Bi_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \operatorname{sch}(\sqrt{s})]} d\xi. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Теперь по аналогии с ранее выполненными переводами в область оригиналов переводим третье слагаемое:

$$\frac{\varphi_3(s)}{\Psi_3(s)} = \frac{[Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x})]sh[\sqrt{s}(1-\xi)] - [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})]sh[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{\sqrt{s}[Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})]} \quad (3.53)$$

Уравнение  $\Psi_3(s)=0$  имеет бесконечное множество решений, одно из которых  $s=0$ , а остальные определяются выражением  $Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}) = 0$ , корни которого можно найти с использованием равенств (3.35). Для применения второй теоремы разложения установим выражение для  $\Psi_3'(s)$ , с учетом (3.32):

$$\begin{aligned} \Psi_3'(s) &= (\sqrt{s})' [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})] + \sqrt{s} [Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})]' = \sqrt{s} \times \\ &\times \left[ \frac{1}{2\sqrt{s}} Bi_m ch(\sqrt{s}) + \frac{1}{2\sqrt{s}} ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} sh(\sqrt{s}) \right] = \frac{1}{2} [Bi_m ch(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s} sh(\sqrt{s})]. \end{aligned} \quad (3.54)$$

В соответствии со второй теоремой разложения определяем нулевое решения для третьего слагаемого, раскладывая гиперболические функции в ряд. В начале рассмотрим числитель:

$$\begin{aligned} \varphi_3(s) &= \left\{ Bi_m \left[ \bar{x}\sqrt{s} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[ 1 + \frac{(\sqrt{s}\bar{x})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s}\bar{x})^4}{4!} + \dots \right] \right\} \times \\ &\times \left[ \sqrt{s}(1-\xi) + \frac{[\sqrt{s}(1-\xi)]^3}{3!} + \frac{[\sqrt{s}(1-\xi)]^5}{5!} + \dots \right] - \\ &\left\{ Bi_m \left[ \sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[ 1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s})^4}{4!} + \dots \right] \right\} \times \\ &\times \left[ \sqrt{s}(\bar{x}-\xi) + \frac{[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]^3}{3!} + \frac{[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]^5}{5!} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Теперь раскладываем в ряды знаменатель:

$$\begin{aligned} \Psi_3'(s) &= \frac{1}{2} \left\{ Bi_m \left[ 1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s})^4}{4!} + \dots \right] + \left[ 1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s})^4}{4!} + \dots \right] + \right. \\ &\left. + \sqrt{s} \left[ \sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Тогда нулевой корень третьего слагаемого равен:

$$\frac{\varphi_3(0)}{\psi_3(0)} = 2 \frac{0}{Bi_m + 1} = 0. \quad (3.57)$$

Перед записью окончательного решения в области действительных чисел третьего слагаемого выполним преобразования  $\varphi_3(s)$ , с учетом записи характеристического уравнения в гиперболических функциях:

$$\varphi_3(s) = [Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x})]sh[\sqrt{s}(1-\xi)]. \quad (3.58)$$

В области оригиналов третье слагаемое решения (3.30) запишется:

$$L^{-1}[III] = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x})]sh[\sqrt{s}(1-\xi)] \exp(s_m Fo_m)}{\frac{1}{2}[Bi_m ch(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s}sh(\sqrt{s})]}, \quad (3.59)$$

а с учетом интеграла распределения начальных безразмерных концентраций и преобразований (3.45), для третьего слагаемого в области действительных чисел получаем:

$$L^{-1}[III] = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) - \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{Bi_m \cos(\mu_m) + \cos(\mu_m) - \mu_m \sin(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \times \\ \times \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi. \quad (3.60)$$

Рассмотрим второй интеграл в выражении (3.52) или четвертое слагаемое в полученном решении (3.30) и по аналогии с ранее выполненными переводами в область оригиналов выполняем:

$$\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} = \frac{[Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x})]sh[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s}[Bi_m sh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s})]}, \quad (3.61)$$

$$L^{-1}[IV] = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[Bi_m sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s}ch(\sqrt{s}\bar{x})]sh[\sqrt{s}(1-\xi)] \exp(s_m Fo_m)}{\frac{1}{2}[Bi_m ch(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) + \sqrt{s}sh(\sqrt{s})]}, \quad (3.62)$$

$$L^{-1}[IV] = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) - \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{Bi_m \cos(\mu_m) + \cos(\mu_m) - \mu_m \sin(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \times \\ \times \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi. \quad (3.63)$$

Складывая полученные решения по слагаемым (3.46), (3.51), (3.60) и (3.63) получаем:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = Z_{\delta 1} \frac{(Bi_m \bar{x} + 1)}{Bi_m + 1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \times \\ \times \exp\left(-\mu_m^2 Fo_m\right) \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right]. \quad (3.64)$$

Выражение (3.64) является решением дифференциального уравнения (3.7) с неравномерным начальным (3.8) и граничными условиями (3.9) и (3.10) и позволяет рассчитывать динамику полей концентраций целевого компонента в неограниченной пластине с массопереносом лимитируемым внутренней диффузией и внешней массоотдачей.

### **3.2.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей, путем численного эксперимента**

На основе полученного решения (3.64) для первой зоны, непосредственно контактирующей с жидкой средой вначале выполним численный эксперимент для динамики массопереноса. Особенностью расчетов по формуле (3.64) является необходимость определения корней характеристического уравнения по формуле (3.35). Прямых математических выражений для решения данного уравнения нет, поэтому корни следует определять графически, находя пересечение функций  $tg\mu_m$  и  $\mu_m / Bi_m$ . Схема для определения корней уравнения (3.35) показана на рис. 3.3. Для удобства расчетов нами определены некоторые корни уравнения (3.35) при различных значениях массообменного числа Био, результаты представлены в таблице 3.1.

В начале рассмотрим динамику полей концентраций на различных временных этапах. Заметим, что в критериях подобия время отражается в массообменном числе Фурье, следовательно, и рассмотрим, как изменяется поля концентрация при разных его значениях. Кроме этого, не будем забывать

о специфике первой зоны – массоперенос лимитируется и внутренней диффузией, и внешней массоотдачей, а мерой интенсивности массоотдачи через границу раздела фаз является массообменный критерий Био. Покажем несколькими иллюстрациями при прочих равных условиях изменение полей концентраций от массообменного числа Фурье при различных числах Био. Результаты расчетов приведены на рисунках 3.4 - 3.5.

На рисунках 3.4. и 3.5 демонстрируются расчетные профили безразмерных концентраций  $z_1(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине бетонной конструкции в первой зоне, на левой границе которой происходит массоотдача раствора «свободного гидроксида кальция» в жидкую фазу.

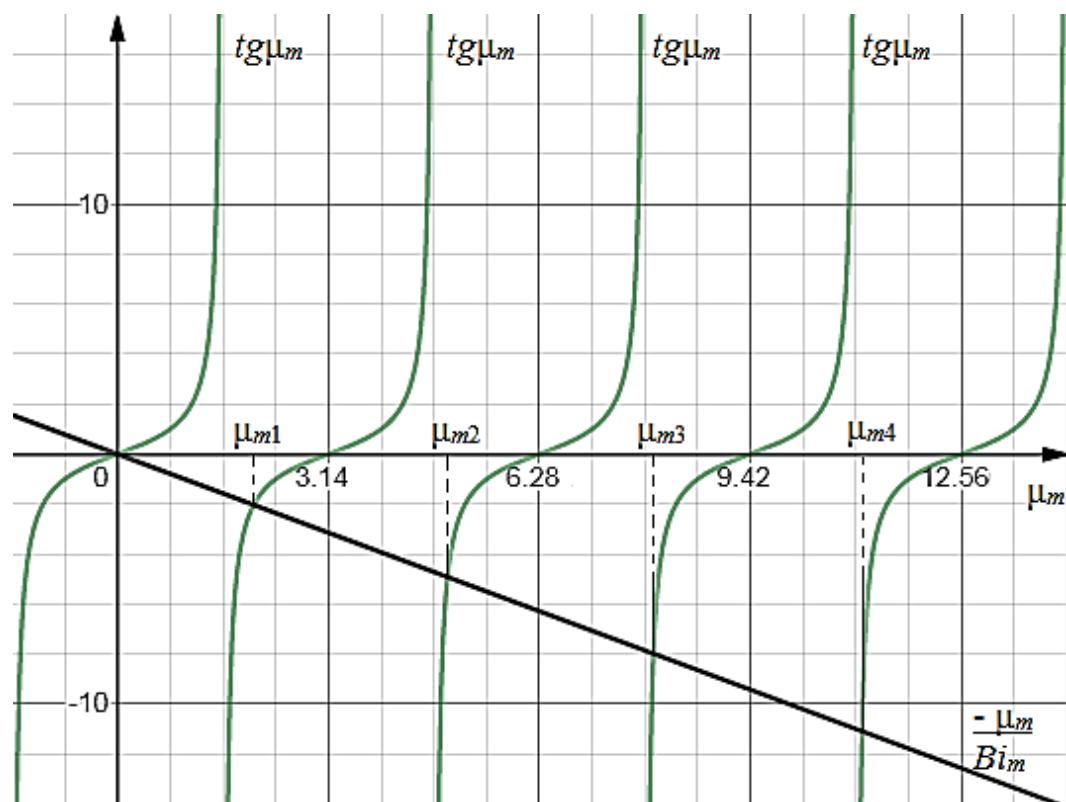
Интересно отметить, что в условиях анализируемого расчета при заданных в расчете равномерном начальном распределении концентраций профиль безразмерных концентраций при  $Fo_m < 0,1$  распространяется не по всей координате толщине слоя, а следовательно, градиент концентраций, для расчета последующих слоев отсутствует.

Рассматривая последовательно рисунки 3.4. и 3.5 можно наблюдать, как за один и тот же промежуток времени, но при разной интенсивности скорости массоотдачи в жидкую фазу, характеризуемой массообменным числом Био  $Bi_m$ , увеличивается скорость массопереноса, отсюда следует вывод о важности мероприятий, направленных на увеличение диффузионной непроницаемости именно поверхностного слоя бетона.

Исследование кинетики массопереноса лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей заключается в установлении изменения во времени общего количества целевого компонента. Для этого установим следующие параметры: изменение по времени безразмерной концентрации переносимого компонента на поверхности бетона, изменение по времени средней безразмерной концентрации переносимого компонента в первой зоне, изменение градиента безразмерных концентраций на границе первой и второй зоны. При этом учитываем, что в критериях подобия время отображается в массообменном критерии Фурье.

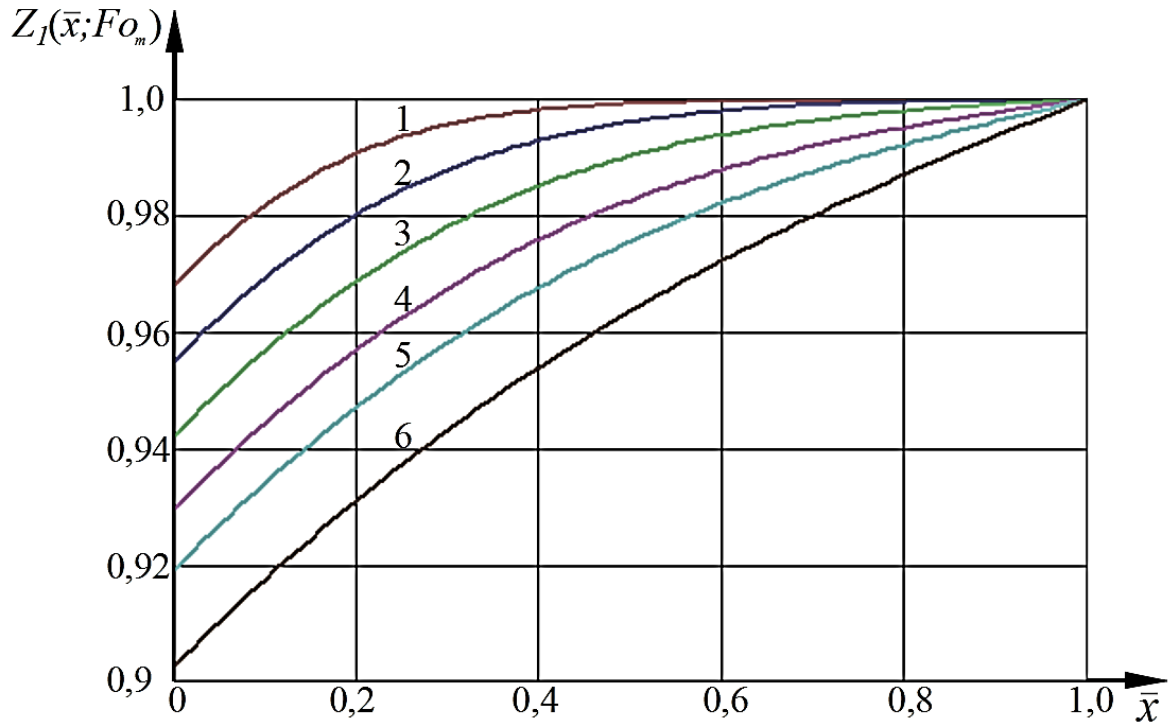
Таблица 3.1. – Корни характеристического уравнения  $tg\mu_m = -\mu_m / Bi_m$ 

| $Bi_m$ | $\mu_{m1}$ | $\mu_{m2}$ | $\mu_{m3}$ | $\mu_{m4}$ |
|--------|------------|------------|------------|------------|
| 0      | 1,571      | 4,712      | 7,854      | 10,996     |
| 0,01   | 1,577      | 4,715      | 7,855      | 10,996     |
| 0,05   | 1,602      | 4,723      | 7,86       | 11         |
| 0,1    | 1,632      | 4,734      | 7,867      | 11,005     |
| 0,2    | 1,689      | 4,754      | 7,879      | 11,014     |
| 0,3    | 1,741      | 4,775      | 7,892      | 11,023     |
| 0,4    | 1,791      | 4,796      | 7,905      | 11,032     |
| 0,5    | 1,837      | 4,816      | 7,917      | 11,041     |
| 0,6    | 1,88       | 4,836      | 7,93       | 11,05      |
| 0,7    | 1,92       | 4,856      | 7,942      | 11,059     |
| 0,8    | 1,959      | 4,875      | 7,954      | 11,068     |
| 0,9    | 1,995      | 4,894      | 7,966      | 11,077     |
| 1      | 2,029      | 4,913      | 7,979      | 11,086     |
| 1,5    | 2,175      | 5,004      | 8,038      | 11,13      |
| 2      | 2,289      | 5,087      | 8,096      | 11,173     |
| 3      | 2,456      | 5,233      | 8,205      | 11,256     |
| 4      | 2,57       | 5,354      | 8,303      | 11,335     |
| 5      | 2,654      | 5,454      | 8,391      | 11,409     |
| 10     | 2,863      | 5,761      | 8,708      | 11,703     |
| 20     | 2,993      | 5,992      | 9,002      | 12,025     |

Рис. 3.3. Графическая схема к определению корней характеристического уравнения  $tg\mu_m = -\mu_m / Bi_m$



а)



б)

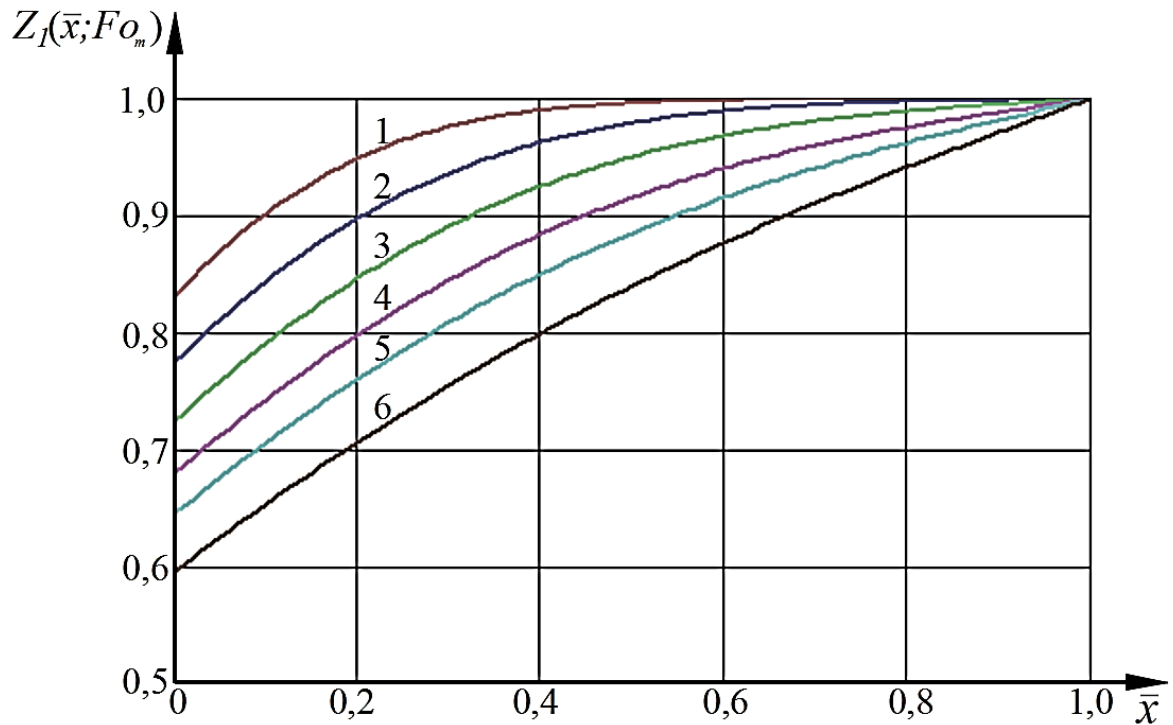
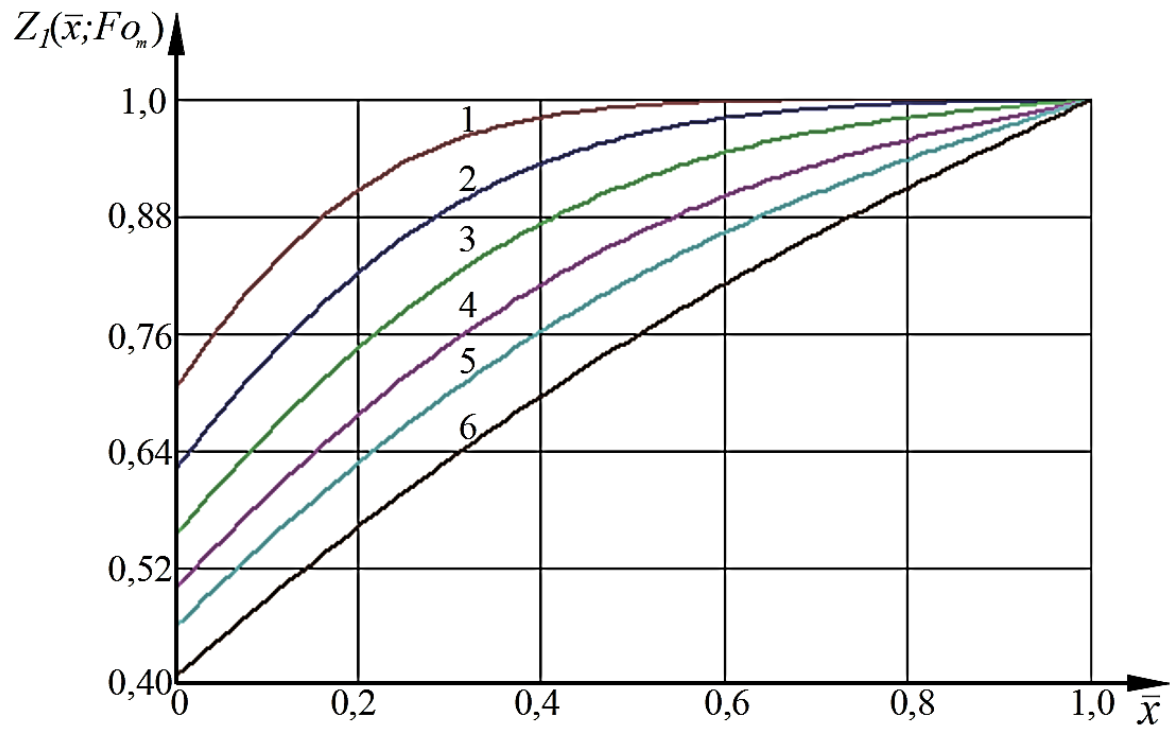


Рис. 3.4. Изменение безразмерных концентраций  $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине бетонной конструкции в первой зоне, находящейся в контакте с жидкостью при числах Фурье :

$Fo_m=1 - 0,03; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 3$

а)  $Bi_m = 0,1$ ; б)  $Bi_m = 1$

а)



б)

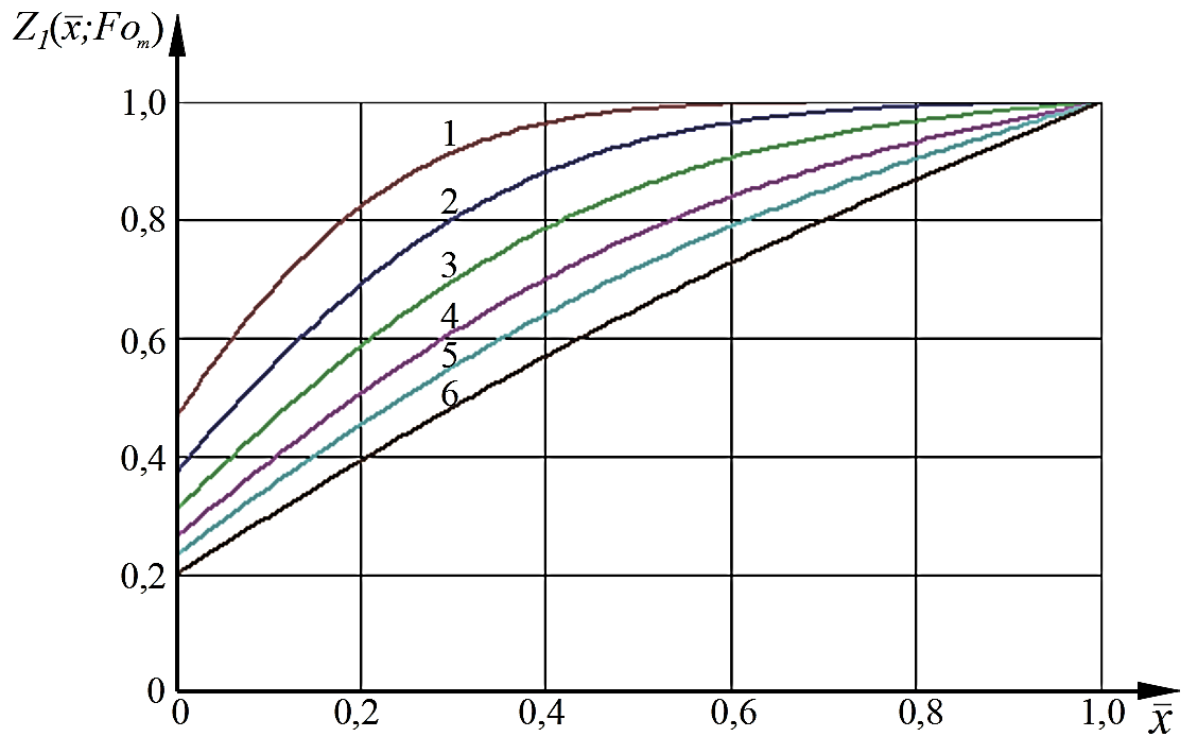


Рис. 3.5. Изменение безразмерных концентраций  $Z_I(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине бетонной конструкции в первой зоне, находящейся в контакте с жидкостью при числах Фурье :

$Fo_m=1 - 0,03; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 0,3$

а)  $Bi_m = 2$ ; б)  $Bi_m = 5$

Изменение по времени безразмерной концентрации переносимого компонента на поверхности бетона рассчитывается подстановкой в решение (3.64) координаты  $\bar{x}=0$ :

$$Z_1(0, Fo_m) = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right]}{(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.65)$$

Результаты кинетических расчетов безразмерных концентраций переносимого компонента на поверхности бетона при различных значениях массообменного числа Био, характеризующего интенсивность внешней массоотдачи приведены на рис. 3.6.

Определить зависимость от массообменного числа Фурье средней безразмерной концентрации переносимого компонента в первой зоне можно проинтегрировав решение (3.64):

$$\begin{aligned} Z_{cp,1}(Fo_m) &= \int_0^1 Z_1(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} \int_0^1 (Bi_m \bar{x} + 1) dx + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \times \\ &\times \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right] \int_0^1 [Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})] dx = \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} \left( \frac{Bi_m \bar{x}^2}{2} + \bar{x} \right) \Big|_0^1, \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_m^2 Fo_m) \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right]}{[(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m]} \left[ -\frac{1}{\mu_m} Bi_m \cos(\mu_m \bar{x}) + \sin(\mu_m \bar{x}) \right] \Big|_0^1 \end{aligned} \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} Z_{cp,1}(Fo_m) &= Z_{\delta 1} \frac{(Bi_m + 2)}{2(Bi_m + 1)} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m (\cos \mu_m + 1) - \mu_m \sin \mu_m}{\mu_m (Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m^2 \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \times \\ &\times \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right] \end{aligned} \quad (3.67)$$

Результаты кинетических расчетов средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» первого условного слоя бетона при различных значениях массообменного числа Био приведены на рис. 3.7.

Градиент безразмерных концентраций на границе первой и второй зоны определяется дифференцированием (3.64) по координате  $\bar{x}$ , при  $\bar{x}=1$ :

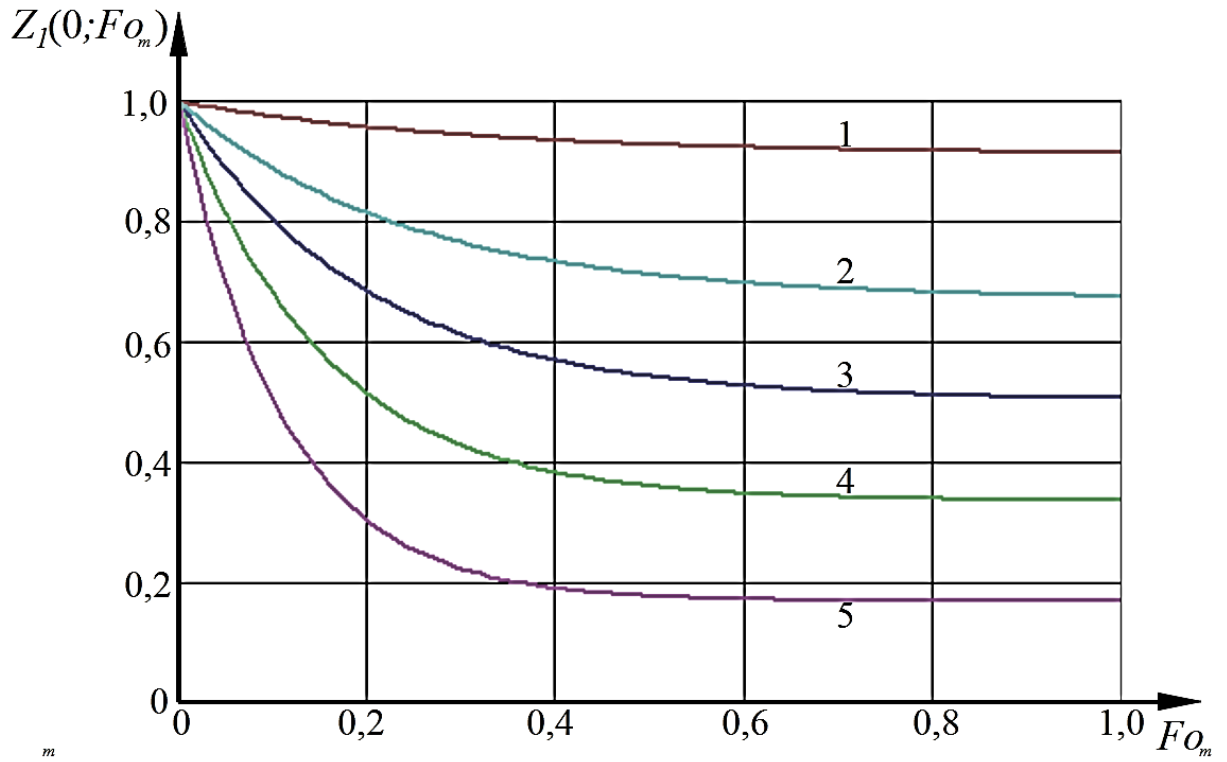


Рис. 3.6. Кинетический профиль безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на поверхности бетона при  $Bi_m=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5$

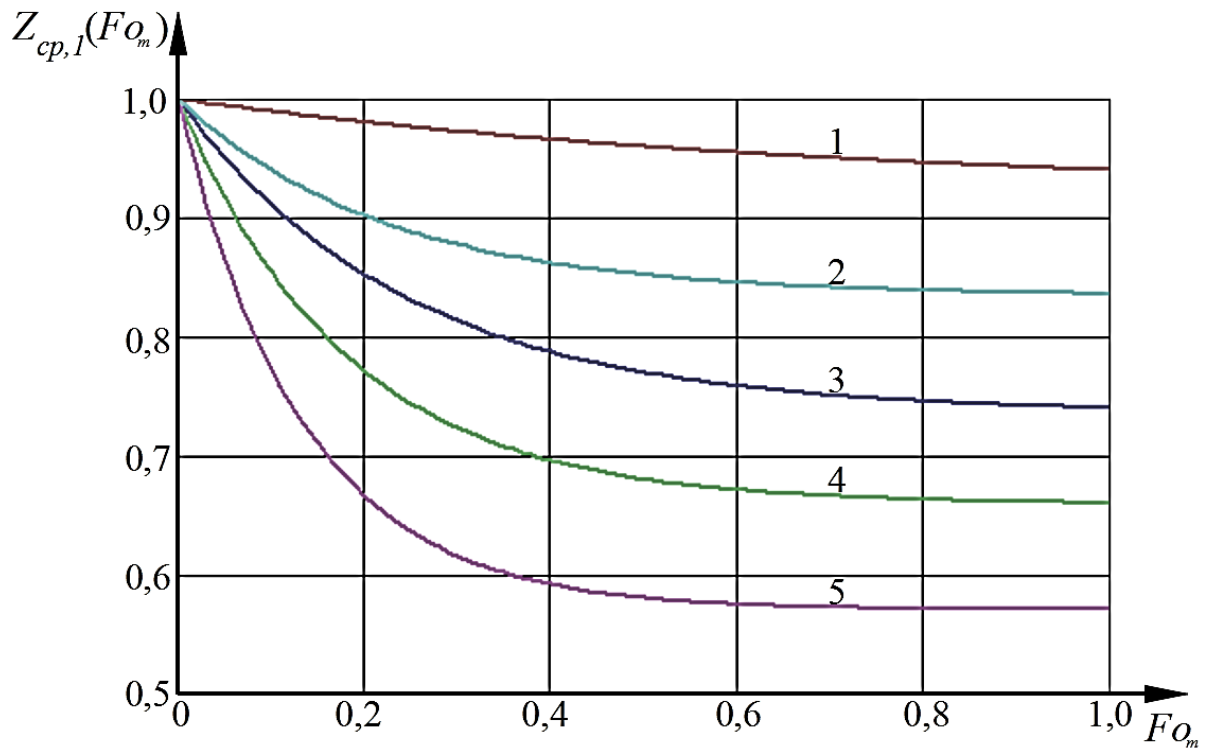


Рис. 3.7. Кинетический профиль средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» в первой зоне при  $Bi_m=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5$

$$\text{grad}Z_1(1, Fo_m) = \left. \frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = Z_{\delta 1} \frac{Bi_m}{Bi_m + 1} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(Bi_m^2 + \mu_m^2) \sin(\mu_m)}{(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \left[ \frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right]. \quad (3.68)$$

Результаты кинетических расчетов градиента безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на условной границе разделения первого и второго слоев при различных значениях массообменного числа Био приведены на рис. 3.8.

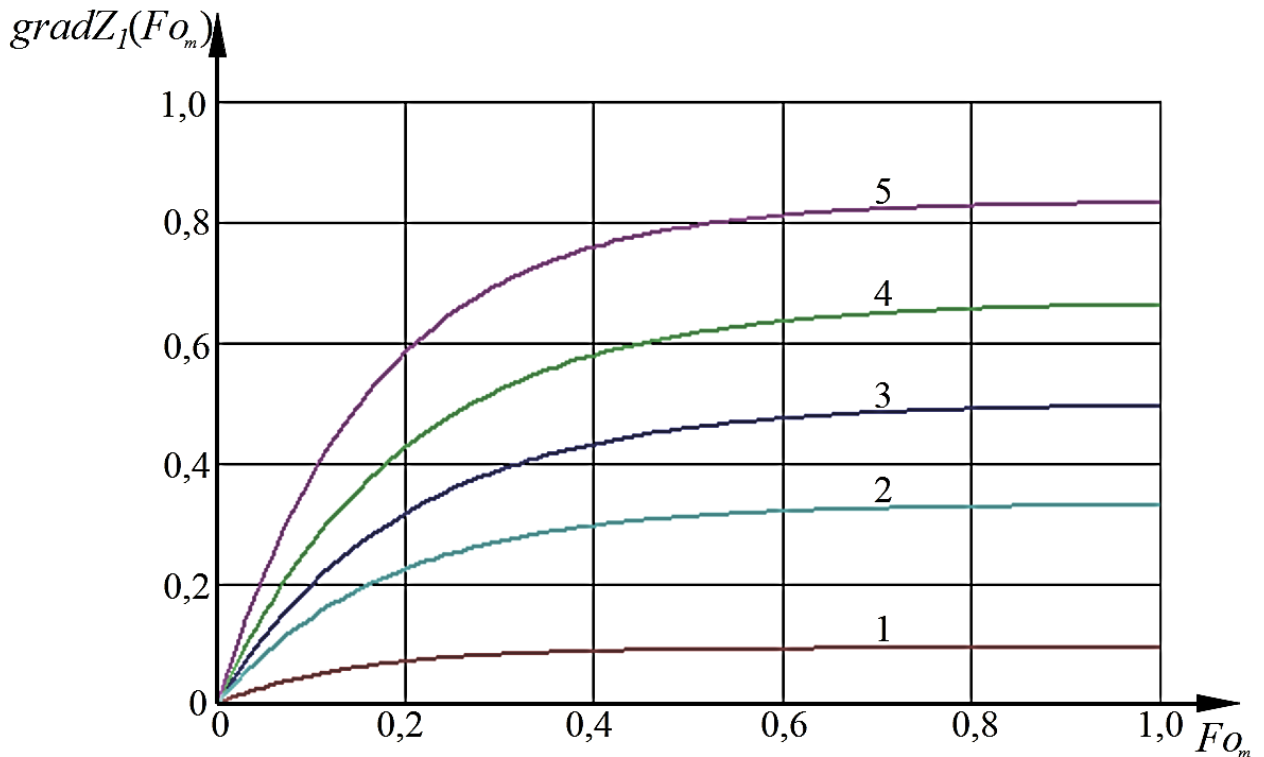


Рис. 3.8. Изменение градиента безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на условной границе разделения первого и второго слоев при  $Bi_m=1$  - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5

Полученные в ходе численного эксперимента графические зависимости согласуются с физическими представлениями о процессе коррозионного массопереноса по механизму первого вида.

Выражения (3.64), (3.65), (3.67) и (3.68) позволяют производить расчеты динамики и кинетики массопереноса «свободного гидроксида кальция» как для всей конструкции, так и для первой концентрационной зоны в принятой ранее в п 3.1 предпосылке разделения на концентрационные зоны.

### 3.3. Процессы массопереноса в промежуточных условных слоях

#### 3.3.1. Математическая формулировка задачи

Как описывалось ранее, в соответствии с принятой методикой расчета неизотермического нестационарного массопереноса, бетонная стенка разделена на несколько условных слоев, толщина которых назначается в зависимости от распределения по толщине конструкции в числовых значениях коэффициента массопроводности, с учетом заданной точности расчета. Количество промежуточных слоев в первую очередь диктуется допустимой погрешностью исходных данных, которые оцениваются с позиции постоянства коэффициента массопроводности по толщине условно выделяемого промежуточного слоя.

Поток массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев определяется градиентом концентраций предшествующего условно выделенного слоя:

$$k_1 \left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} = k_1 \text{grad} C_1(\delta_1, \tau) = k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1}. \quad (3.69)$$

Математически задача массопереноса в неограниченной пластине, при наличии с левой стороны пластины потока массы запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = k_2 \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_2, \quad (3.70)$$

$$\text{начальное условие: } C_2(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = C_2(x, \tau) = C_{0,2}(x), \quad (3.71)$$

$$\text{граничные условия: } C_2(\delta_2, \tau) = C_{\delta_2}, \quad (3.72)$$

$$\rho_{\text{бет}} k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} = -q_{m1}. \quad (3.73)$$

Здесь обозначено:  $C_{0,2}(x)$  – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале  $i$ -го «микропроцесса» по толщине промежуточной концентрационной зоны, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C_2(x)$  –

распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине промежуточной концентрационной зоны в конце  $i$ -го «микропроцесса», кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $q_{m1}$  – плотность поток массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $k_2$  – коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине промежуточной концентрационной зоны,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta_2$  – толщина условно выделенной второй концентрационной зоны, м;  $x$  – координата, м;  $\tau$  – время, с.

Начальное условие (3.71) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало расчета  $i$ -го «микропроцесса», концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция) распределена по толщине условно выделенного слоя неравномерно, что позволяет производить последовательные расчеты на различных временных отрезках, принимая за начальное распределение результаты расчёта на предшествующем отрезке времени. При этом начальное распределение концентрации переносимого компонента в твердой фазе должно быть описано какой-либо математической функцией [12].

Граничное условие (3.73) показывает наличие потока массы вещества на границе двух слоев. Величина потока определяется по градиенту предшествующего слоя.

### 3.3.2. Решение задачи массопереноса для промежуточного слоя

Решение поставленной задачи (3.70) – (3.73) проводим в безразмерных переменных, с интеграцией в дифференциальные уравнения критериев подобия, что упростит качественную оценку и анализ процесса массопереноса при коррозии бетона:

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_2(x, \tau) - C_{\delta_2}}{C_{\delta_2}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_2}, \quad Fo_m = \frac{k_2 \tau}{\delta_2^2}, \quad Ki_{m1}^* = \frac{q_{m1} \delta_2}{k_2 C_{\delta_2} \rho_{\text{бет}}}. \quad (3.74)$$

$Z_2(\bar{x}, Fo_m)$  – безразмерная концентрация гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине условно выделенных промежуточных

концентрационных зон,  $\bar{x}$  - безразмерная координата,  $Fo_m$  - массообменный критерий подобия Фурье,  $Ki_{m1}^*$  - модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева.

Краевая задача массопроводности в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (3.75)$$

$$\text{Начальное условие:} \quad Z_2(\bar{x}, 0) = Z_{0,2}(\bar{x}). \quad (3.76)$$

$$\text{Граничные условия:} \quad Z_2(1, Fo_m) = Z_{s2}, \quad (3.77)$$

$$-\frac{\partial Z_2(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m1}^*. \quad (3.78)$$

Решение системы уравнений (3.75) - (3.78), позволит устанавливать распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» в промежуточных концентрационных зонах, а кроме этого определять значения градиентов концентраций на границе  $\bar{x}=1$ , необходимые для расчета последующих слоев.

Решение задачи, аналогичной (3.75) - (3.78) получено при моделировании процессов тепломассопереноса нагельных соединений [156]. Приводим его, адаптировав его под принятые нами обозначения переменных:

$$\begin{aligned} Z_2(\bar{x}, Fo_m) = & Ki_{m1}^*(\bar{x} - 1) + 2 \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) d\xi + \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1)\bar{x} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1)\xi \right] d\xi + \\ & + \frac{8}{\pi^2} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1)\bar{x} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right]. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Выражение (3.79) является решением дифференциального уравнения (3.75) с неравномерным начальным (3.76) и граничными условиями (3.77) и (3.78) и позволяет рассчитать динамику полей концентраций целевого компонента в неограниченной пластине при наличии потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев.



### 3.3.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса промежуточного слоя, путем численного эксперимента

На основе выражения (3.79) для промежуточных зон, вначале выполним численный эксперимент для динамики и кинетики массопереноса в этих зонах. Большим удобством применения решения (3.79) является легкое нахождение корней характеристического уравнения по классическим тригонометрическим формулам, что позволило автору [156] записать выражение для поиска бесконечного множества корней и подставить их в конечный вариант решения задачи.

В начале рассмотрим динамику полей концентраций на различных временных этапах. Покажем несколькими иллюстрациями при прочих равных условиях изменение полей концентраций от массообменного числа Фурье при различных модифицированных массообменных числах Кирпичева. При выполнении расчетов следует понимать, что значения массообменного критерия Фурье для разных условных слоев, даже при одинаковом временном шаге по слоям, будут разными, вследствие неравенства толщин слоев и коэффициентов массопроводности. Результаты расчетов приведены на рисунках 3.9 и 3.10.

Динамику продвижения потока массы в глубь промежуточной зоны по времени наглядно можно проследить на рисунке 3.9. При сопоставлении профилей безразмерных концентраций промежуточного слоя с градиентами концентраций от первого слоя (рисунки 3.4 и 3.5), можно заметить равенство градиентов при числе массообменном Фурье первого слоя  $Fo_{m1} = 0,1$  и при числе массообменном Фурье первого слоя  $Fo_{m2} = 0,05$ .

По мере течения процесса меняется и градиент концентраций на границах слоев, что в разрабатываемой нами модели учитывается массообменным модифицированным критерием Кирпичева. Поэтому кривые рисунка 3.10 иллюстрируют изменение профилей концентраций при различных числах массообменного модифицированного критерия Кирпичева.

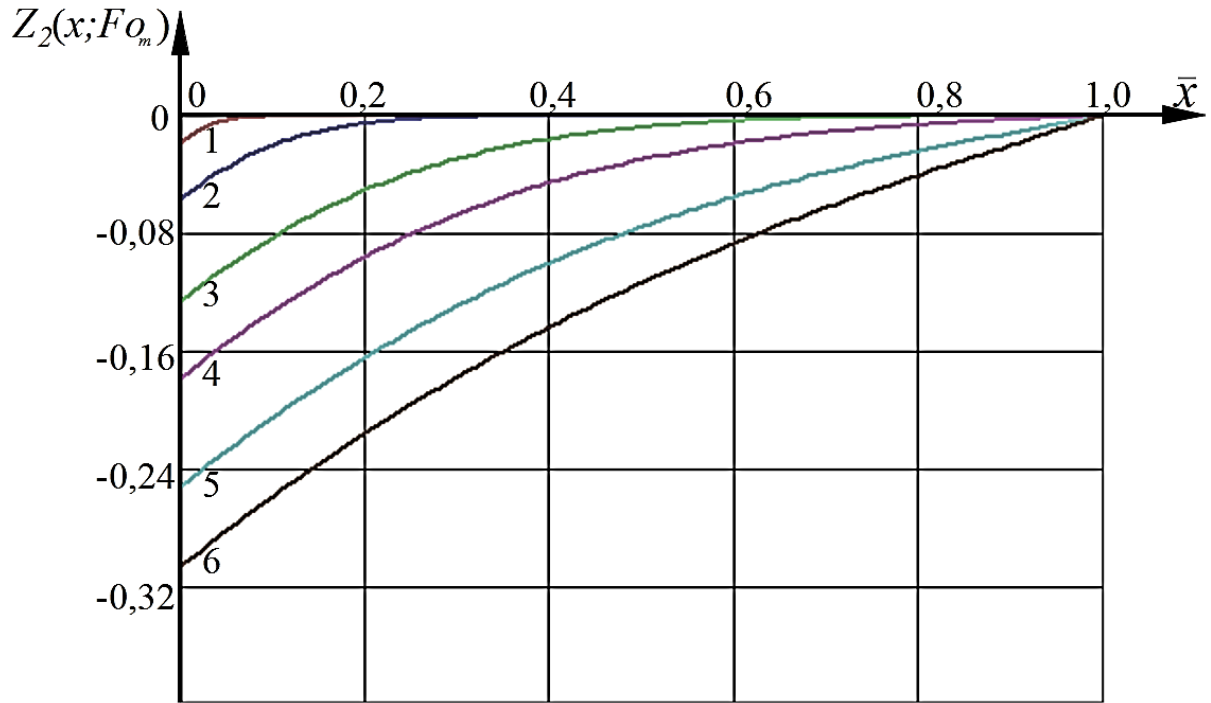


Рис. 3.9. Изменение безразмерных концентраций  $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине промежуточного слоя, при числах:

$Ki_m^* = 0,5; Fo_m = 1 - 0,001; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3$

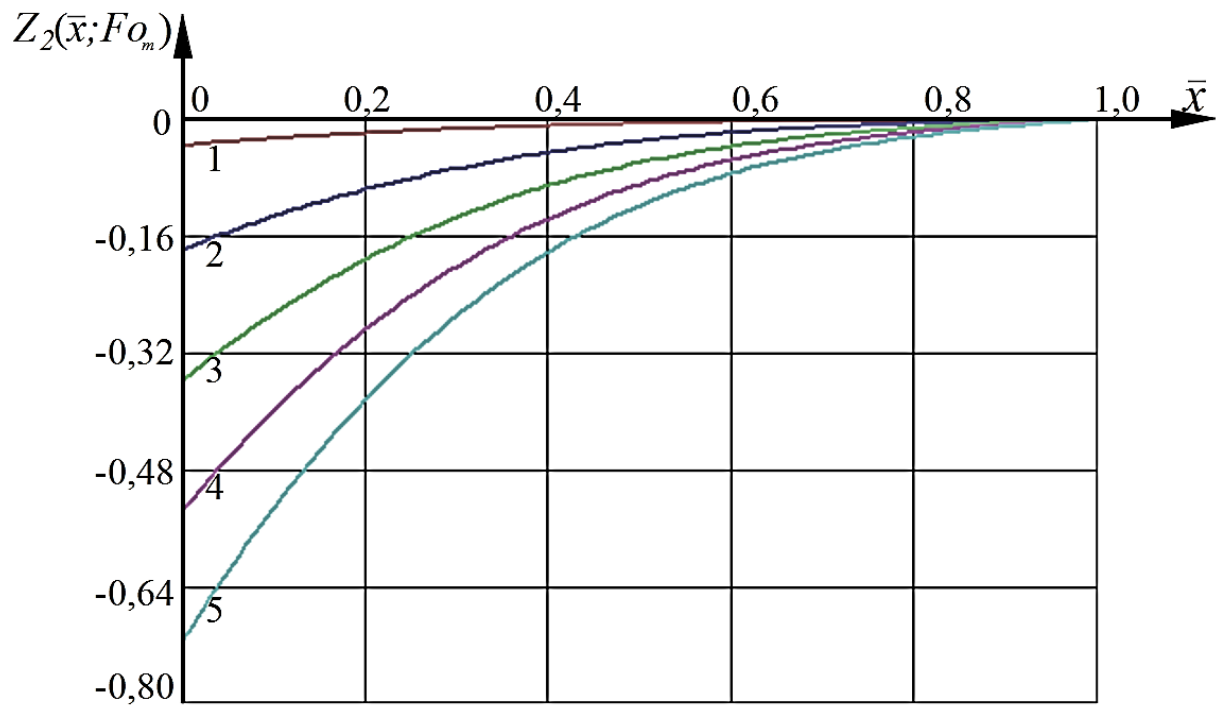


Рис. 3.10. Изменение безразмерных концентраций  $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине промежуточного слоя, при числах:

$Fo_m = 0,1; Ki_m^* = 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$

По аналогии с первой зоной установим следующие параметры для промежуточной зоны: изменение по времени средней безразмерной концентрации переносимого компонента и изменение градиента безразмерных концентраций на правой границе зоны.

Определить зависимость от массообменного числа Фурье средней безразмерной концентрации переносимого компонента в промежуточной зоне можно проинтегрировав решение (3.79):

$$Z_{cp,2}(Fo_m) = \int_0^1 Z_2(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = Ki_{m1}^* \left( \frac{\bar{x}^2}{2} - \bar{x} \right) \Big|_0^1 + 2\bar{x} \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) d\xi \Big|_0^1 +$$

$$+ \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi \Big|_0^1 + , \quad (3.80)$$

$$+ \frac{16}{\pi^3} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^3} \sin \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \Big|_0^1 ,$$

$$Z_{cp,2}(Fo_m) = -\frac{Ki_{m1}^*}{2} + 2 \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) d\xi + \frac{16}{\pi^3} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)^3} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] +$$

$$+ \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi . \quad (3.81)$$

Результаты кинетических расчетов средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» промежуточного условного слоя бетона при различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева приведены на рисунке 3.11.

Градиент безразмерных концентраций на границах промежуточных зон, либо на границе промежуточной зоны, с крайней правой зоной, определяется дифференцированием (3.79) по координате  $\bar{x}$ , при  $\bar{x}=1$ :

$$grad Z_2(1, Fo_m) = \frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = Ki_{m1}^* -$$

$$- \pi \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} (2m-1) \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi -$$

$$- \frac{4}{\pi} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)} \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] . \quad (3.82)$$

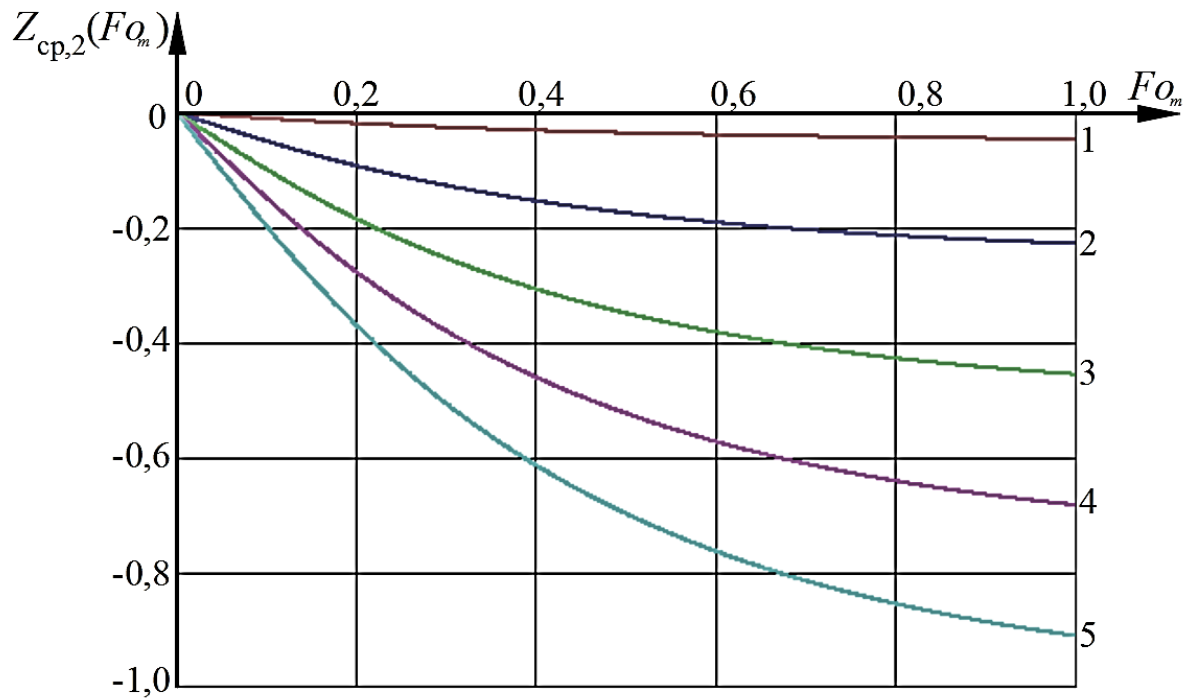


Рис. 3.11. Кинетический профиль средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» в промежуточном слое при числах:  
 $Ki_m^* = 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$

Результаты кинетических расчетов градиента безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на условной границе разделения второго и последующего слоев при различных значениях массообменного модифицированного критерия Кирпичева приведены на рисунке 3.12.

Рассмотренная дополнительно зависимость градиента безразмерных концентраций на малом временном промежутке показывает, что при малых значениях массообменного числа Фурье  $Fo_m < 0,02$  градиент при любых значениях массообменного модифицированного критерия Кирпичева будет отсутствовать.

Выражения (3.79), (3.81) и (3.82) позволяют производить расчеты динамики и кинетики массопереноса «свободного гидроксида кальция» в промежуточной концентрационной зоне в принятой ранее в п 3.1 предпосылке разделения бетонной стенки на условные расчетные концентрационные зоны.

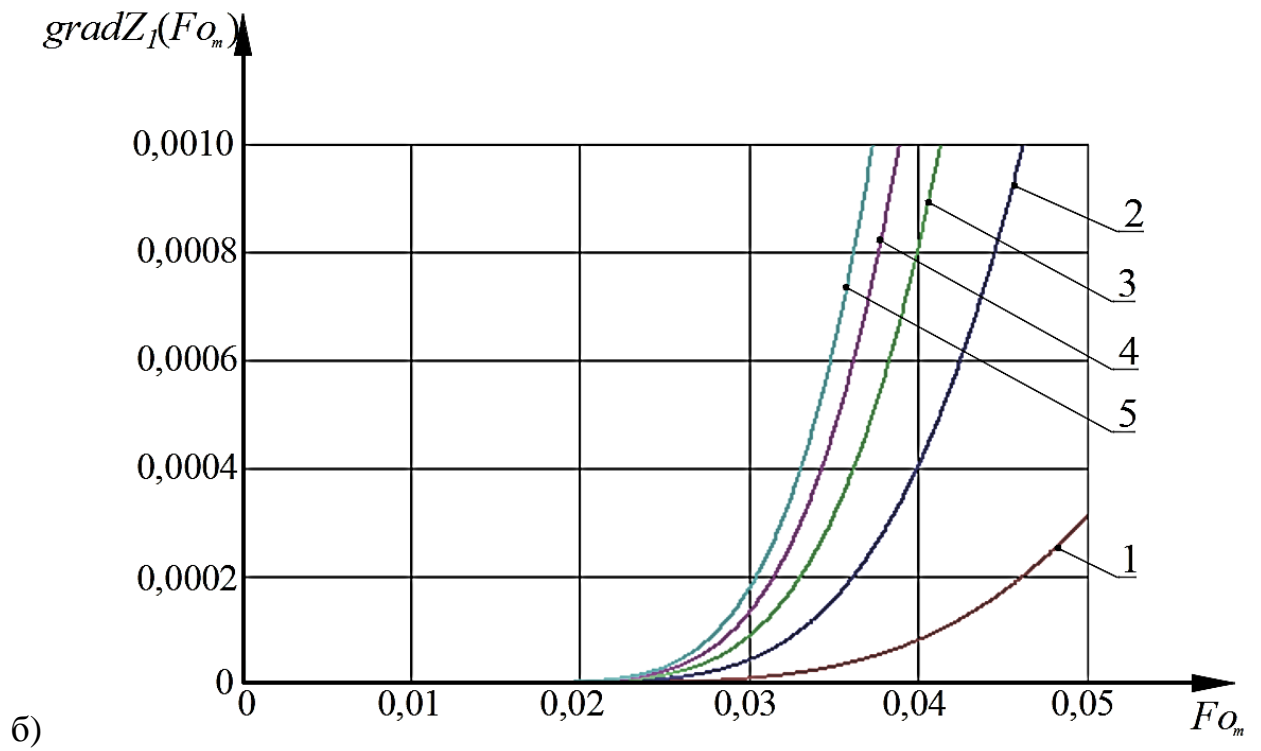
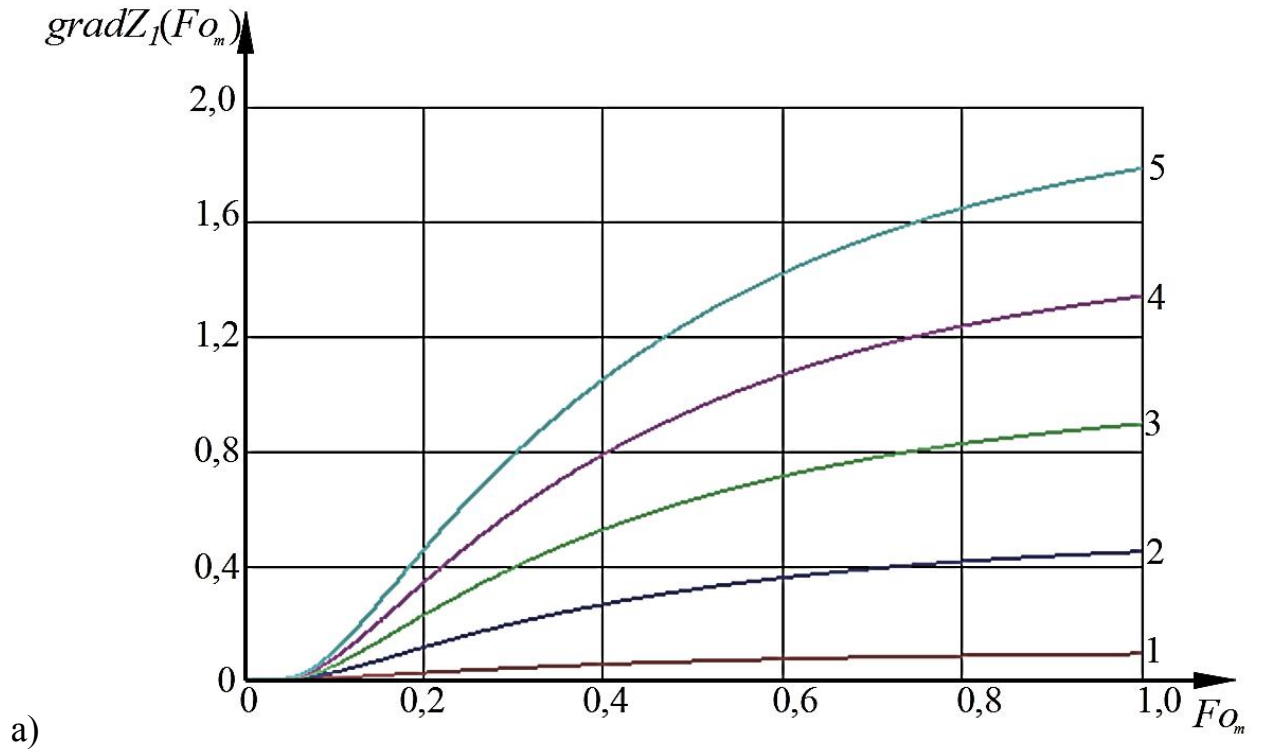


Рис. 3.12. Изменение градиента безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на условной границе разделения второго и последующего слоев при числах:

$Ki_m^*=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$

### 3.4. Решение задачи массопереноса для крайнего слоя

#### 3.4.1. Математическая формулировка задачи

Крайний условный слой бетона, в соответствии с расчетными допущениями (см. рисунок 3.2) у правой границы которого находится внешняя не жидкая не агрессивная среда, либо на него нанесен слой изоляции, в результате чего поток массы переносимого компонента на данной границе отсутствует. В тоже время у левой границе слоя, где устанавливаются более низкие концентрации, по сравнению с противоположной границей, за счет градиента концентраций, вызванного массопереносом в примыкающих промежуточных слоях, действует поток массы, что математически отражается в граничных условиях II рода.

В соответствии с принятой методикой расчета неизотермического нестационарного массопереноса, бетонная стенка разделена на несколько условных слоев, толщина которых назначается в зависимости от распределения по толщине конструкции в числовых значениях коэффициента массопроводности, с учетом заданной точности расчета. Поток массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточного и крайнего слоев определяется градиентом концентраций предшествующего условно выделенного слоя:

$$k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta-\delta_3} = k_2 \text{grad} C_2(\delta_2, \tau) = k_3 \left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta-\delta_3}. \quad (3.83)$$

Математически задача массопереноса в неограниченной пластине, при наличии с левой стороны пластины потока массы и отсутствия массопотока с правой стороны, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial \tau} = k_2 \frac{\partial^2 C_3(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_3, \quad (3.84)$$

$$\text{начальное условие: } C_3(x, \tau)|_{\tau=0} = C_3(x, \tau) = C_{0,3}(x), \quad (3.85)$$

$$\text{граничные условия: } \left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad (3.86)$$

$$\rho_{бет} k_3 \left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta-\delta_3} = -q_{m2}. \quad (3.87)$$

Здесь обозначено:  $C_{0,3}(x)$  – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале  $i$ -го «микропроцесса» по толщине крайней концентрационной зоны, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C_3(x)$  – распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине крайней концентрационной зоны в конце  $i$ -го «микропроцесса», кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $q_{m2}$  – плотность потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных и крайнего слоев, кг/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ );  $k_3$  – коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине крайней концентрационной зоны,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\delta_3$  – толщина условно выделенной крайней концентрационной зоны, м;  $x$  – координата, м;  $\tau$  – время, с.

Начальное условие (3.85) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало расчета  $i$ -го «микропроцесса», концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция) распределена по толщине крайней концентрационной зоны неравномерно, что позволяет производить последовательные расчеты на различных временных отрезках, принимая за начальное распределение результаты расчёта на предшествующем отрезке времени. При этом начальное распределение концентрации переносимого компонента в твердой фазе должно быть описано какой-либо математической функцией[12].

Граничное условие (3.87) показывает наличие потока массы вещества на границе крайнего и предшествующего слоев. Величина потока определяется по градиенту концентраций предшествующего слоя.

В тоже время на противоположной границе ввиду отсутствия массопотока через границу конструкции, контактирующей с окружающей средой принимается “условие непроницания” (3.86), являющееся частным случаем граничных условий II рода.

### 3.4.2. Решение задачи массопереноса для крайнего слоя

Для качественной оценки процесса массопереноса при коррозии бетона и уменьшения количества переменных, решение поставленной задачи (3.84) - (3.87) проведем в безразмерных переменных с интеграцией в модель критериев подобия:

$$Z_3(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{\delta_3} - C_3(x, \tau)}{C_{\delta_3}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_3}, \quad Fo_m = \frac{k_3 \tau}{\delta_3^2}, \quad Ki_{m2}^* = \frac{q_{m2} \delta_3}{k_3 C_{\delta_3} \rho_{бет}}. \quad (3.87)$$

$Z_3(\bar{x}, Fo_m)$  - распределение безразмерных концентраций гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине,  $\bar{x}$  - безразмерная координата,  $Fo_m$  - массообменный критерий подобия Фурье,  $Ki_{m2}^*$  - модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева.

Краевая задача массопроводности в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (3.88)$$

$$\text{Начальное условие:} \quad Z_3(\bar{x}, 0) = Z_{0,3}(\bar{x}). \quad (3.89)$$

$$\text{Граничные условия:} \quad \frac{\partial Z_3(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.90)$$

$$-\frac{\partial Z_3(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m2}^*. \quad (3.91)$$

Решение системы уравнений (3.88) - (3.91), позволит устанавливать распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» в крайней концентрационной зоне.

Для похожей краевой линейной задачи массопроводности (диффузии) в неограниченной пластине, с двухсторонними граничными условиями второго рода получено решение С.П. Рудобаштой и Э.М. Карташовым [127]. Нами выполнена адаптация решения авторов [127] с двухсторонними граничными условиями второго рода, в соответствии с нашей постановкой задачи уравнениями (3.87) - (3.91): исключено наличие потока массы у правой границы пластины, а кроме этого учтена разница в критериях Кирпичева (авторы [127] используют в критерии разницу концентраций, а в нашей задаче



удобнее применить именно конкретное значение концентрации, а не ее приращение). С учетом выше сказанного решение системы уравнений (3.88) - (3.91) будет следующим:

$$\begin{aligned}
 Z_3(\bar{x}, Fo_m) = & -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[ (1-\bar{x})^2 - \frac{1}{3} + Fo_m \right] + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + \\
 & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \\
 & + \frac{2}{\pi^2} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi n \bar{x})}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m).
 \end{aligned} \tag{3.92}$$

Выражение (3.92) является решением дифференциального уравнения (3.88) с неравномерным начальным (3.89) и граничными условиями (3.90) и (3.91) и позволяет рассчитывать динамику полей концентраций целевого компонента в неограниченной пластине при наличии потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточного и крайнего слоев.

### 3.4.3. Исследование динамики и кинетики массопереноса крайнего слоя, путем численного эксперимента

На основе выражения (3.92) для крайней концентрационной зоны, выполним численный эксперимент по динамике массопереноса в этой зоне, а затем перейдем к анализу кинетики процесса. Большим удобством применения решения (3.92) является легкое нахождение корней характеристического уравнения, по сравнению с решением (3.64). Данный факт позволил авторам [127] применить классические тригонометрические формулы, записать выражение для поиска бесконечного множества корней и подставить его в конечный вариант решения задачи.

Покажем несколькими иллюстрациями при прочих равных условиях изменение полей концентраций от массообменного числа Фурье при одинаковых числах модифицированного массообменного Кирпичева. При выполнении расчетов следует понимать, что значения массообменного критерия Фурье для разных условных слоев (первом, промежуточных или

крайнем), даже при одинаковом временном шаге по слоям, будут разными, вследствие неравенства толщин слоев и коэффициентов массопроводности. Результаты расчетов динамики процесса приведены на рисунках 3.13 и 3.14.

Продвижение потока массы по толщине крайней концентрационной зоны по времени наглядно можно проследить на рисунке 3.13. При сопоставлении профилей безразмерных концентраций промежуточного слоя с градиентами концентраций от предшествующего промежуточного слоя (рисунок 3.9), можно заметить равенство градиентов при массообменном критерии Фурье предшествующего промежуточного слоя  $Fo_{m2} = 0,2$  и при массообменном критерии Фурье крайнего слоя  $Fo_{m3} = 0,1$ .

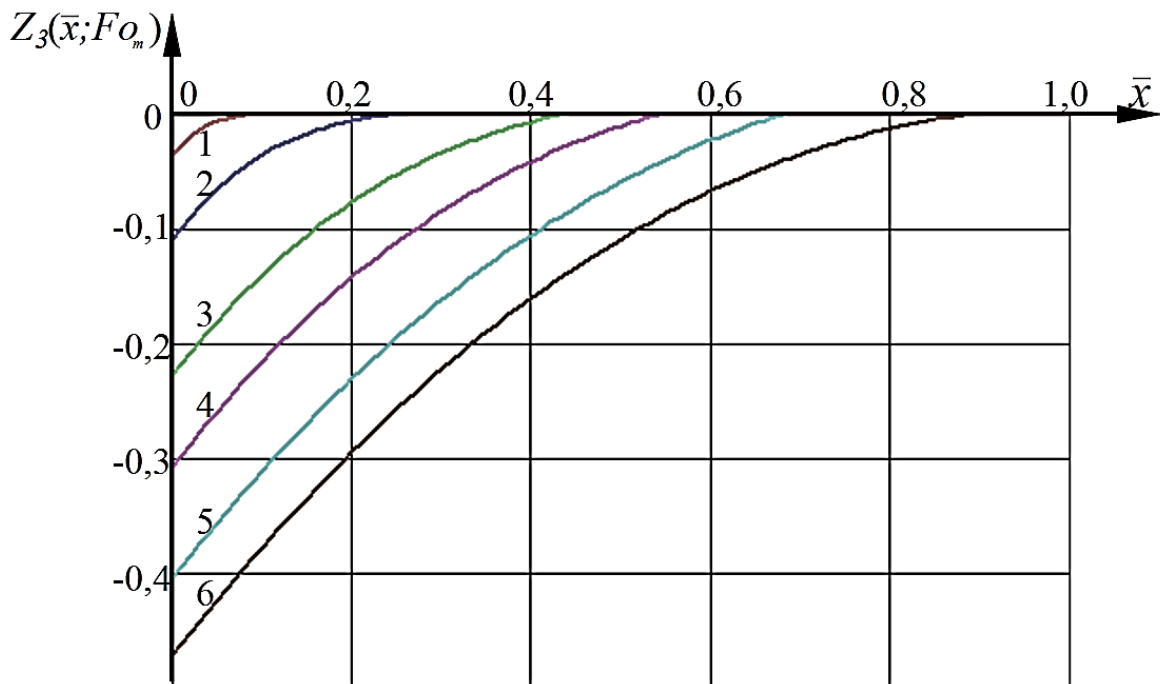


Рис. 3.13. Изменение безразмерных концентраций  $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине крайнего слоя, при числах:  $Ki_{m2}^* = 1$ ;  $Fo_m = 1 - 0,001$ ; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3

По мере течения процесса меняется и градиент концентраций на границах слоев, что в разрабатываемой нами модели учитывается массообменным модифицированным критерием Кирпичева. Поэтому кривые рисунка 3.14 иллюстрируют изменение профилей концентраций при различных числах массообменного модифицированного критерия Кирпичева.

При разработке инженерных методик расчета и усиления поврежденных конструкций, определению их фактической несущей способности бывает необходимо оценить состояние плоскости конструкции, не взаимодействующей с жидкостью. Изменение по времени безразмерной концентрации переносимого компонента на изолированной поверхности бетона рассчитывается подстановкой в решение (3.92) координаты  $\bar{x} = 1$ :

$$Z_3(1, Fo_m) = \frac{Ki_{m2}^*(1-3Fo_m)}{6} + \frac{2}{\pi^2} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi. \quad (3.93)$$

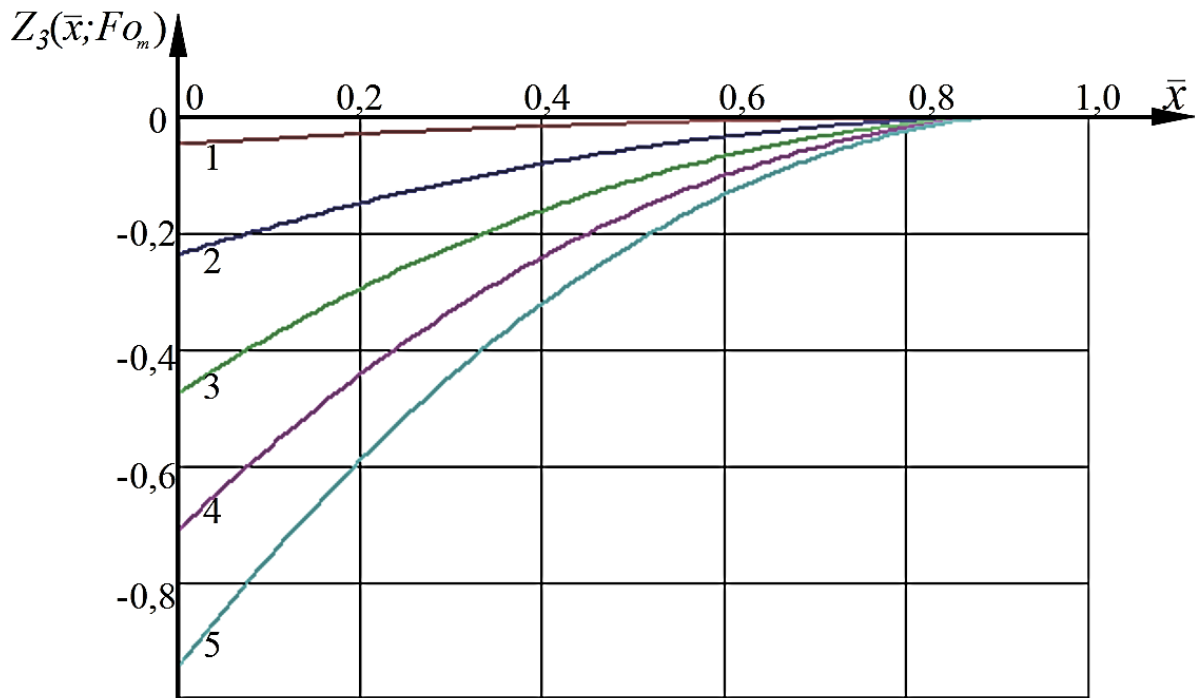


Рис. 3.14. Изменение безразмерных концентраций  $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине крайнего слоя, при числах:  $Fo_m=0,3$ ;  $Ki_{m2}^*=1-0,1$ ; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

Результаты кинетических расчетов безразмерных концентраций переносимого компонента на изолированной поверхности бетона при различных значениях массообменного модифицированного критерия Кирпичева приведены на рис. 3.15. Из рисунка 3.15 отчетливо видно, что при значениях массообменного числа Фурье  $Fo_m < 0,3$  поток массы вещества не

достигает изолированной поверхности при любом значении массообменного модифицированного критерия Кирпичева.

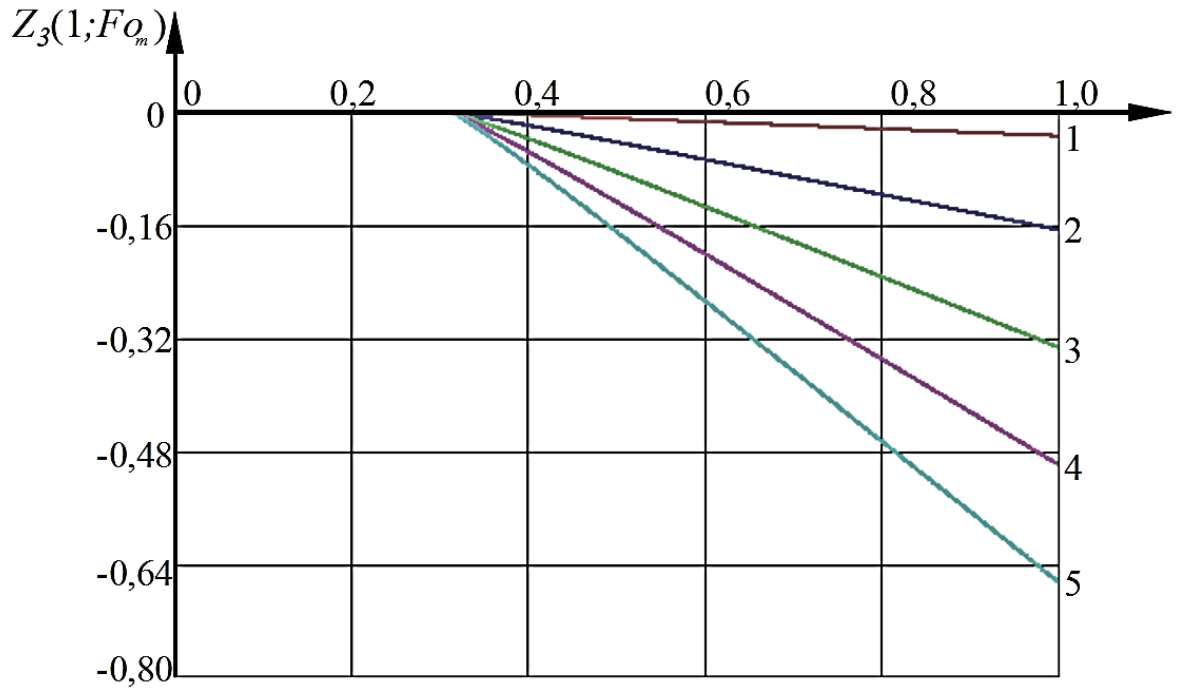


Рис. 3.15. Кинетический профиль безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на изолированной поверхности бетона при числах:

$$Ki_m^* = 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$$

Определить зависимость от массообменного числа Фурье средней безразмерной концентрации переносимого компонента в крайнем условном слое бетонной стенки можно проинтегрировав решение (3.92):

$$\begin{aligned} Z_{cp,3}(Fo_m) &= \int_0^1 Z_3(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[ \bar{x} - \bar{x}^2 + \frac{\bar{x}^3}{3} - \frac{\bar{x}}{3} + \bar{x}Fo_m \right]_0^1 + \\ &+ \bar{x} \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi \bar{x} \Big|_0^1 + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi \Big|_0^1 +, \quad (3.94) \\ &+ \frac{2}{\pi^3} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi n \bar{x})}{n^3} \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) \Big|_0^1 = -\frac{Ki_{m2}^* Fo_m}{2} + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi, \end{aligned}$$

$$Z_{cp,3}(Fo_m) = -\frac{Ki_{m2}^* Fo_m}{2} + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi. \quad (3.95)$$

Результаты кинетических расчетов средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» крайнего условного слоя бетона при

различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева приведены на рисунке 3.16.

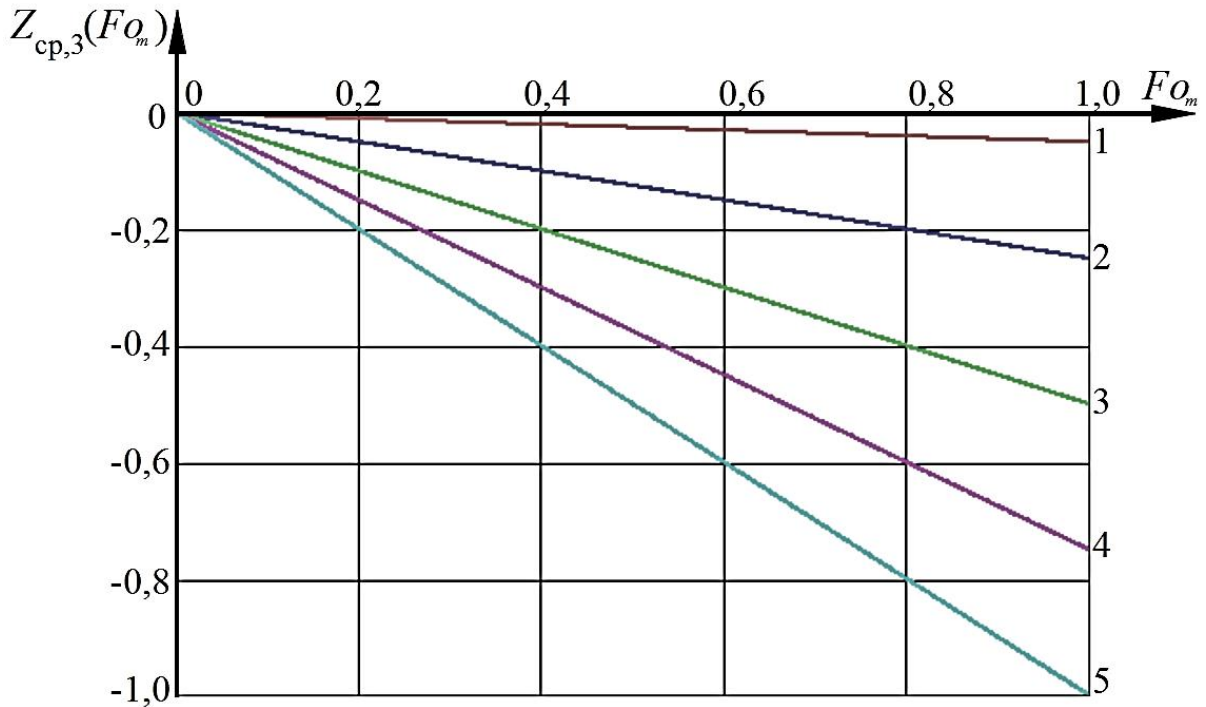


Рис. 3.16. Кинетический профиль средних безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» в крайнем слое при числах:  
 $Ki_m^* = 1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$

Выражения (3.92), (3.93) и (3.95) позволяют производить расчеты динамики и кинетики массопереноса «свободного гидроксида кальция» не только для крайней концентрационной зоны в принятой ранее в п 3.1 предпосылке разделения бетонной стенки на условные расчетные концентрационные зоны, но и для всей конструкции, при задании на поверхности граничных условий второго рода, при условии, что температурно-концентрационная зависимость коэффициента массопроводности позволит, в рамках допустимой погрешности, принять его значение равномерным по толщине конструкции. В противном случае, определение динамики и кинетики массопереноса «свободного гидроксида кальция» правильно проводить в принятой в п 3.1 предпосылке разделения бетонной стенки на условные расчетные концентрационные зоны, с последовательным сложением профилей концентраций в общий профиль.

### 3.5. Алгоритм расчета полей концентраций неизотермического массопереноса

В начальный момент времени температура по разным сторонам бетонной или железобетонной конструкции имеет разные значения, вследствие чего она изменяется по толщине конструкции. В тоже время, установлено [126,127,137-141], что интенсивность массообменных процессов значительно меньше теплообменных. Массообменные и теплообменные процессы соотносятся между собой критерием Лыкова  $Lu = Fo_m / Fo \approx 0,01$ . С учетом длительности процессов коррозии и принятого в расчете метода микропроцессов, можно считать температурное поле в рамках одного микропроцесса стационарным и уточнять его, а значит и зависящий от температуры коэффициент массопроводности при переходе от одного микропроцесса к другому. Так же при переходе от одного микропроцесса к другому может меняться и значение равновесной концентрации «свободного гидроксида кальция» на поверхности бетона, и значение коэффициента массоотдачи. Значение коэффициента массоотдачи зависит и от температуры жидкости и от значения равновесной концентрации «свободного гидроксида кальция» на поверхности бетона.

Распределение полей массосодержаний в начале расчета может быть произвольным, но обязательно описано какой-либо математической функцией. Частным случаем начального распределения является равномерное.

Расчет полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной или железобетонной конструкции при ее разделении на условные концентрационные зоны, в зависимости от коэффициента массопроводности, следует выполнять с помощью аналитических решений (3.64), (3.68), (3.79), (3.82) и (3.92) и их сопряжения на каждом временном интервале осуществляем следующим образом.

По уравнению (3.64) рассчитывают поле концентраций в первом слое конструкции для первого малого интервала времени. Далее определяют величину градиента концентраций на границе II слоев 1 и 2 по выражению

(3.68). В том случае, если градиент концентраций ( $grad Z_1(Fo_m)$ ) равен нулю, то по выражению (3.64) рассчитывают поле концентраций в первом слое для следующего временного интервала. Если градиент концентраций ( $grad Z_1(Fo_m)$ ) отличен от нуля, то его величина закладывается в качестве граничного условия второго рода к промежуточному слою. В этом случае величина потока массы ( $q_m$ ) и модифицированный критерий Кирпичева ( $Ki_m^*$ ) определяются путем умножения величины градиента концентраций ( $grad Z_1(Fo_m)$ ) на коэффициент массопроводности первого слоя ( $k_1$ ). По выражению (3.79) рассчитывают поле концентраций во втором слое. Полученное новое значение концентрации «свободного гидроксида кальция» второго слоя в месте контакта слоев 1 и 2 задается в качестве граничного условия первого рода на правой границе первого слоя.

С новым значением граничного условия на правой границе первого слоя рассчитывают поле концентраций в первом слое для следующего интервала времени и так далее, до момента, когда градиент ( $grad Z_2(Fo_m)$ ), определяемый выражением (3.82), не станет отличен от нуля. Величина отличного от нуля градиента концентраций ( $grad Z_2(Fo_m)$ ) закладывается в качестве граничного условия второго рода последующего слоя, для которого величина потока массы ( $q_m$ ) и модифицированный критерий Кирпичева ( $Ki_m^*$ ). Далее рассчитывается поле концентраций в третьем слое. Полученное новое значение концентрации третьего слоя в месте контакта с предшествующим слоем задается в качестве граничного условия первого рода предшествующего слоя. Таким образом, методом последовательных приближений можно рассчитать поля концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине конструкции, уточняя на каждом шаге процесса параметры модели: распределения температуры, начальные концентрации «свободного гидроксида кальция», коэффициента массопроводности; зафиксированные в момент начала микропроцесса равновесная концентрация «свободного гидроксида кальция» на поверхности бетона, коэффициент массоотдачи, значения потоков массы на границах условных слоев.

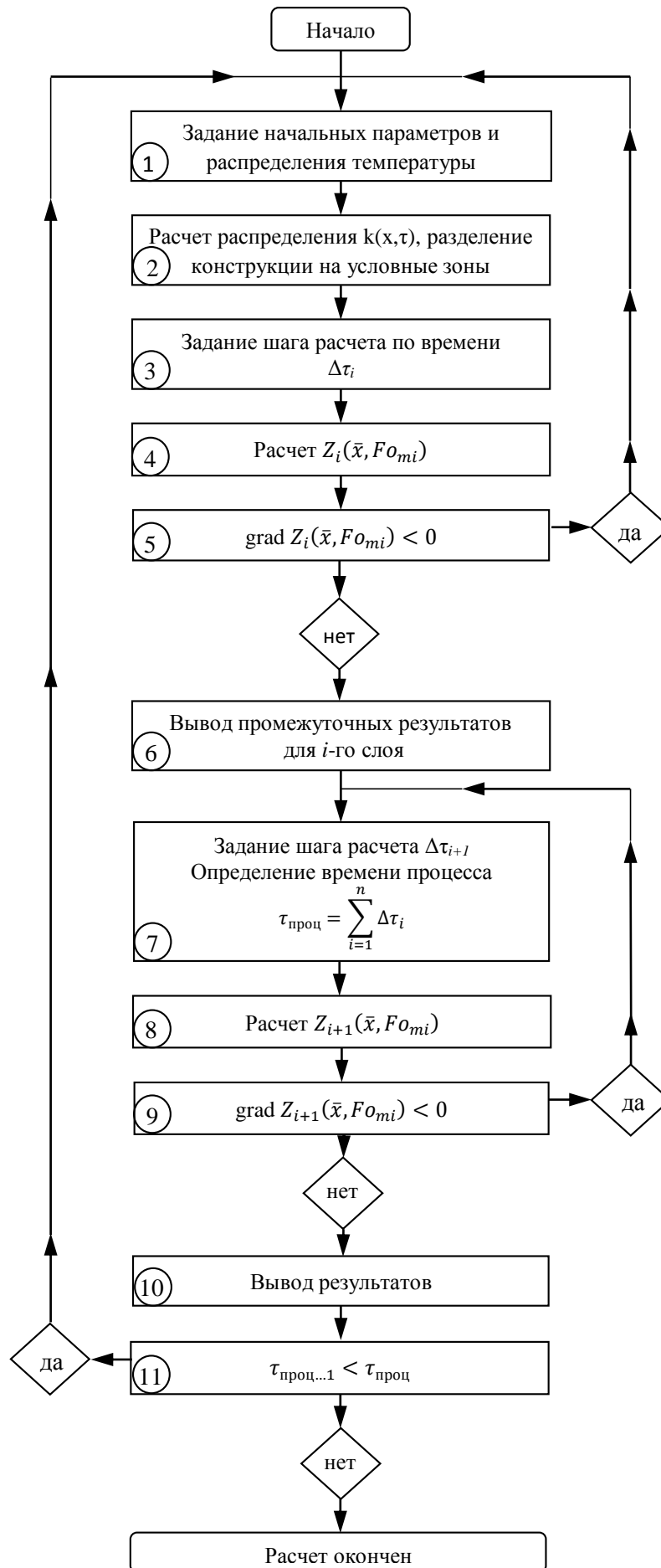


Рис. 3.17. Блок схема алгоритма расчета полей концентраций неизотермического массопереноса



## **ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

### **4.1. Описание методики проведения эксперимента**

Применение математических моделей на практике при проектировании зданий и сооружений, а также разработке проектов по капитальному ремонту, реконструкции и усилению строительных конструкций невозможно без четкого представления о реальном механизме процессов. Кроме этого реальное применение математических моделей возможно только при наличии экспериментально подтвержденных данных о физико-химических параметрах процесса (например, коэффициентов переноса), характеризующих влияние различных внешних и внутренних факторов на кинетику и динамику массообменных процессов[151].

При экспериментальном исследовании свойств бетонов в качестве вяжущего использован портландцемент нормированного состава без минеральных добавок марки 500. Свойства бетонной смеси определены методами, установленными ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

Вода, использованная при приготовлении бетона, соответствует требованиям ГОСТ 23732-93 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия» и не содержит примесей в количествах, нарушающих сроки схватывания и твердения бетона, снижающих прочность и морозостойкость бетона.

Изучение массообменных процессов при воздействии на цементные бетоны жидкой агрессивной среды проводилось в соответствии с адаптированной методикой[151], основанной на ГОСТ 27677-88 «Защита от

коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (приложение 1).

Исследования проводились на образцах-кубах. Опытный образец состоит из трех плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см, в результате получается образец – куб с гранью 3 см. Изготовленные пластины, выдержанные не менее 28 суток после формования, соединялись в образцы-кубы. С целью наибольшего приближения проводимого эксперимента к реальным условиям эксплуатации и разработанной в 3 главе математической модели, пять граней куба, в соответствии с рисунком 4.1, покрываются битумно-полимерной мастикой холодного отверждения. Таким образом, с жидкостью взаимодействует только одна грань куба.

Подготовленные образцы погружались в жидкую агрессивную среду объемом 1000 см<sup>3</sup>. Далее с периодичностью 14 суток отбираются пробы для изучения состава образцов цементного камня и титрования жидкости [151]. В качестве жидкой реакционной среды при изучении массообменных процессов при коррозии первого вида использовалась дистиллированная вода.

Влияние температуры на динамику и кинетику процесса проводились путем установления стационарной температуры водной среды в термостате 4 °С и 25 °С.

#### 4.2. Результаты экспериментальных исследований

Интенсивность развития процессов коррозии зависит от скорости проникновения агрессивных веществ в цементный камень. В большей степени она определяется структурными особенностями цементного камня.

Суждение о кинетике и степени развития процессов коррозии проводилось на основании результатов химических анализов жидкой и

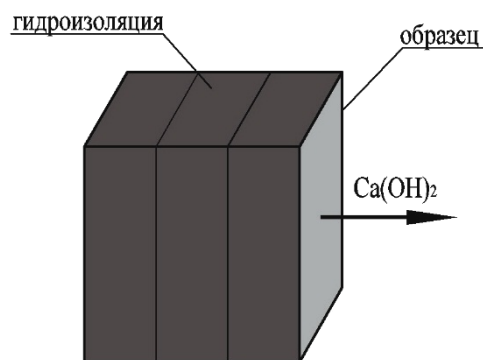


Рис. 4.1. Схема бетонного образца для проведения лабораторных испытаний

твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия.

По методике, описанной во второй главе п. 2.3, по формулам (2.36) - (2.39) определены плотность  $\rho_w$ , истинная плотность  $\rho$ , водопоглощение по массе  $W_m$  и полный объем пор  $\Pi_n$ . Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 4.1.

**Таблица 4.1. - Физические свойства образцов**

| <b>Наименование</b>                 | <b>Обозначение<br/>(формула для<br/>расчета)</b>                | <b>Числовое<br/>значение<br/>свойства</b> | <b>Ед.<br/>измерения</b> |
|-------------------------------------|---|---|--------------------------|
| Масса образца                       | $m$   | 58,9                                      | г                        |
| Масса<br>водонасыщенного<br>образца | $m_g$   | 69,3                                      | г                        |
| Объем образца                       | $V$   | 27  | см <sup>3</sup>          |
| Плотность бетона                    | $\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000$                               | 2181,5                                    | кг/м <sup>3</sup>        |
| Плотность воды<br>[160]             | $\rho_g$  | 999,8 при 4 °С<br>997,1 при 25 °С         | кг/м <sup>3</sup>        |
| Истинная<br>плотность бетона        | $\rho = \frac{m \cdot \rho_g}{m + m_1 - m_2}$                   | 2631,5                                    | кг/м <sup>3</sup>        |
| Водопоглощение<br>бетона по массе   | $W_m = \frac{m_c - m_g}{m_c} \cdot 100\%$                       | 17,7                                      | %                        |
| Полный объем пор<br>бетона          | $\Pi_n = \left( \frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\%$ | 17,1                                      | %                        |

В соответствии с принятым методом испытаний, основанном на сравнении значений показателей, характеризующих коррозионную стойкость испытываемых образцов, помещенных в агрессивную среду, со значениями показателей контрольных образцов, не подвергавшихся действию агрессивной

среды, исследовались контрольный образец не помещенный в водную среду и образцы, находившиеся в водной среде в течении 1,14,28,42,56 и 70 суток при температурах +4°C и +25 °С.

Изучение состава образцов цементного камня до и после проведения испытаний в дистиллированной воды проведено методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии, комплексонометрии.

Результаты термического анализа образцов цементного камня внутренней пластины образцов до и после воздействия на них водной среды при температурах испытаний в термостате 4 °С и 25 °С представлены на рисунках 4.2. и 4.3. На кривых дифференциально-термического анализа прослеживается четыре эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (см. таблицу 4.2). По данным дифференциально-термического анализа во всех пробах зафиксировано уменьшение содержания гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430-480 °С (таблица 4.2).

**Таблица 4.2 -Изменение массы и энергии образцов при испытании на дериватографе**

| t ДТА,<br>°С          | Характер<br>эффекта | Процесс, вызывающий эффект  | Изменение массы<br>после воздействия<br>среды, %<br>при температуре: |       |
|-----------------------|---------------------|---|--|-------|
|                       |                     |   | 4 °С   | 25 °С |
| 100-<br>130           | Эндотермический     | Удаление физически связанной воды   | 3,46   | 3,86  |
| 300-<br>400           | Экзотермический     | Выгорание органических примесей   | 0,72   | 0,78  |
| 430-<br>480           | Эндотермический     | Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$                      | 0,76   | 0,95  |
| 550-<br>650           | Эндотермический     | Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$                                       | 3,04   | 3,11  |
| 750-<br>815           | Эндотермический     | Переход одной формы двух-кальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$ | 3,22   | 3,88  |
| Общее изменение массы |                     |   | 15,18  | 17,57 |

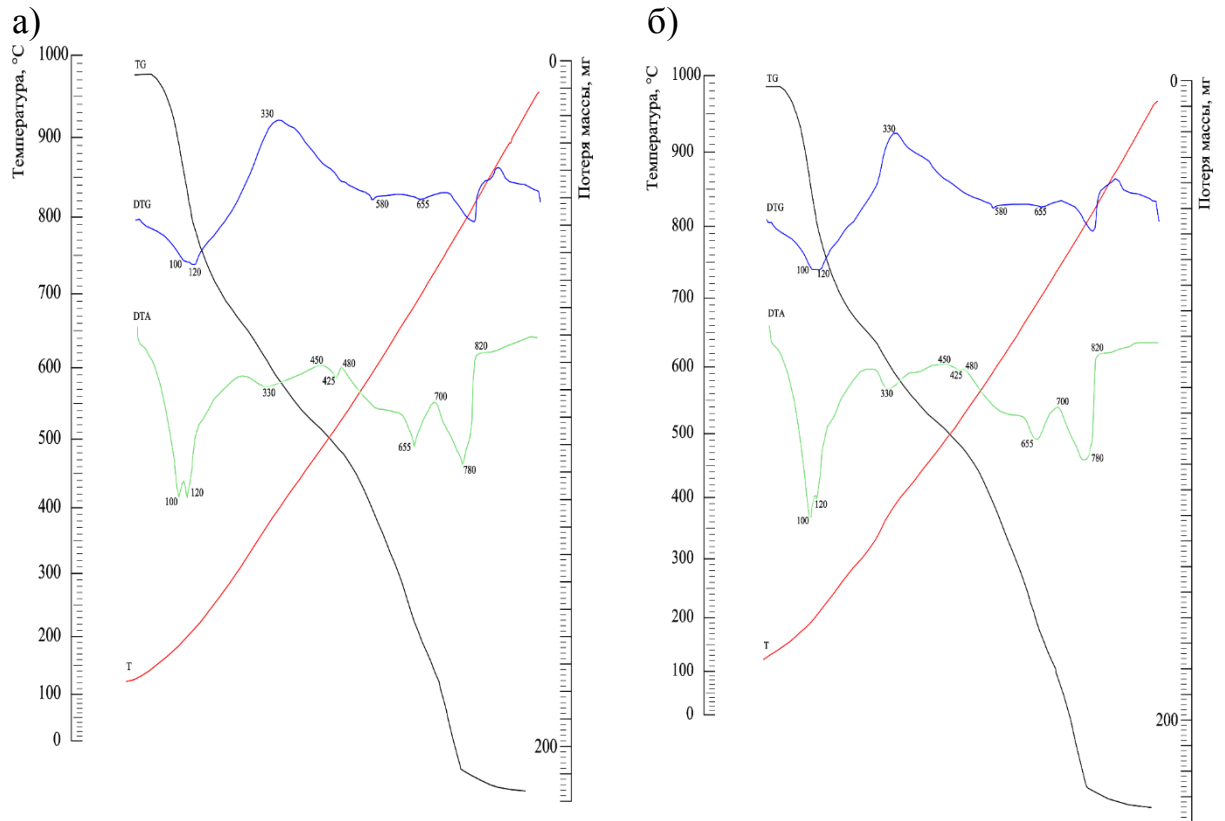


Рис.4.2. Дериватограмма внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 4 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

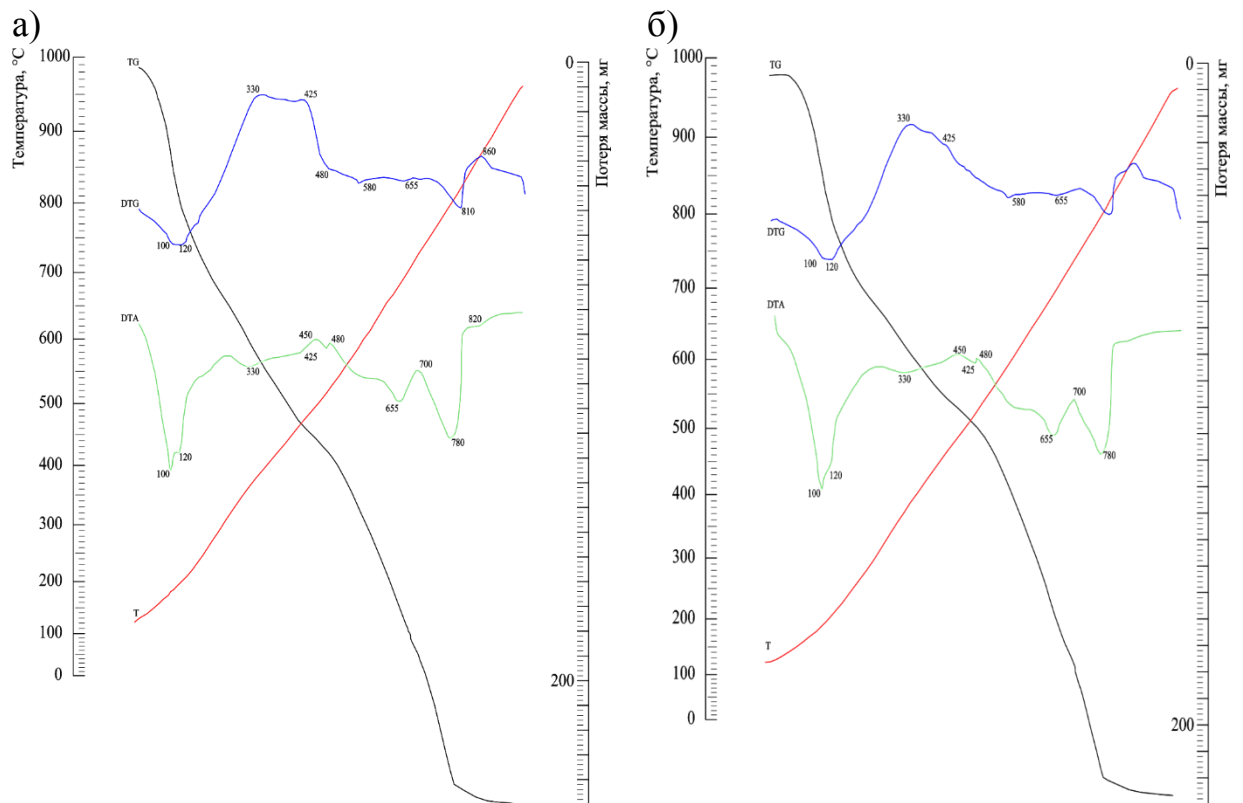


Рис.4.3. Дериватограмма внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 25 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

Таблица 4.3 - Содержание гидроксида кальция в образцах

| Период испытаний | Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в пересчете на $\text{CaO}$ ), % |                    |              |             |                    |              |
|------------------|---|--------------------|--------------|-------------|--------------------|--------------|
|                  | 4 °С  |                    |              | 25 °С       |                    |              |
|                  | Первая зона   | Промежуточная зона | Крайняя зона | Первая зона | Промежуточная зона | Крайняя зона |
| контр.           | 2,02  | 2,02               | 2,02         | 2,02        | 2,02               | 2,02         |
| 1 сут            | 2,02  | 2,02               | 1,95         | 2,02        | 2,02               | 1,99         |
| 14 сут.          | 2,01  | 1,92               | 1,65         | 2,02        | 1,93               | 1,68         |
| 28сут.           | 1,73  | 1,67               | 1,49         | 1,74        | 1,69               | 1,53         |
| 42сут.           | 1,52  | 1,49               | 1,36         | 1,57        | 1,54               | 1,41         |
| 56сут.           | 1,41  | 1,37               | 1,25         | 1,44        | 1,41               | 1,31         |
| 70сут.           | 1,32  | 1,29               | 1,22         | 1,38        | 1,36               | 1,27         |

Исследования твердой фазы, кроме дифференциально-термического анализа, проведены методом инфракрасной Фурье-спектрометрии в соответствии с методикой, изложенной в п. 2.3.3, были получены инфракрасные спектры образцов (рисунок 4.3 и 4.5).

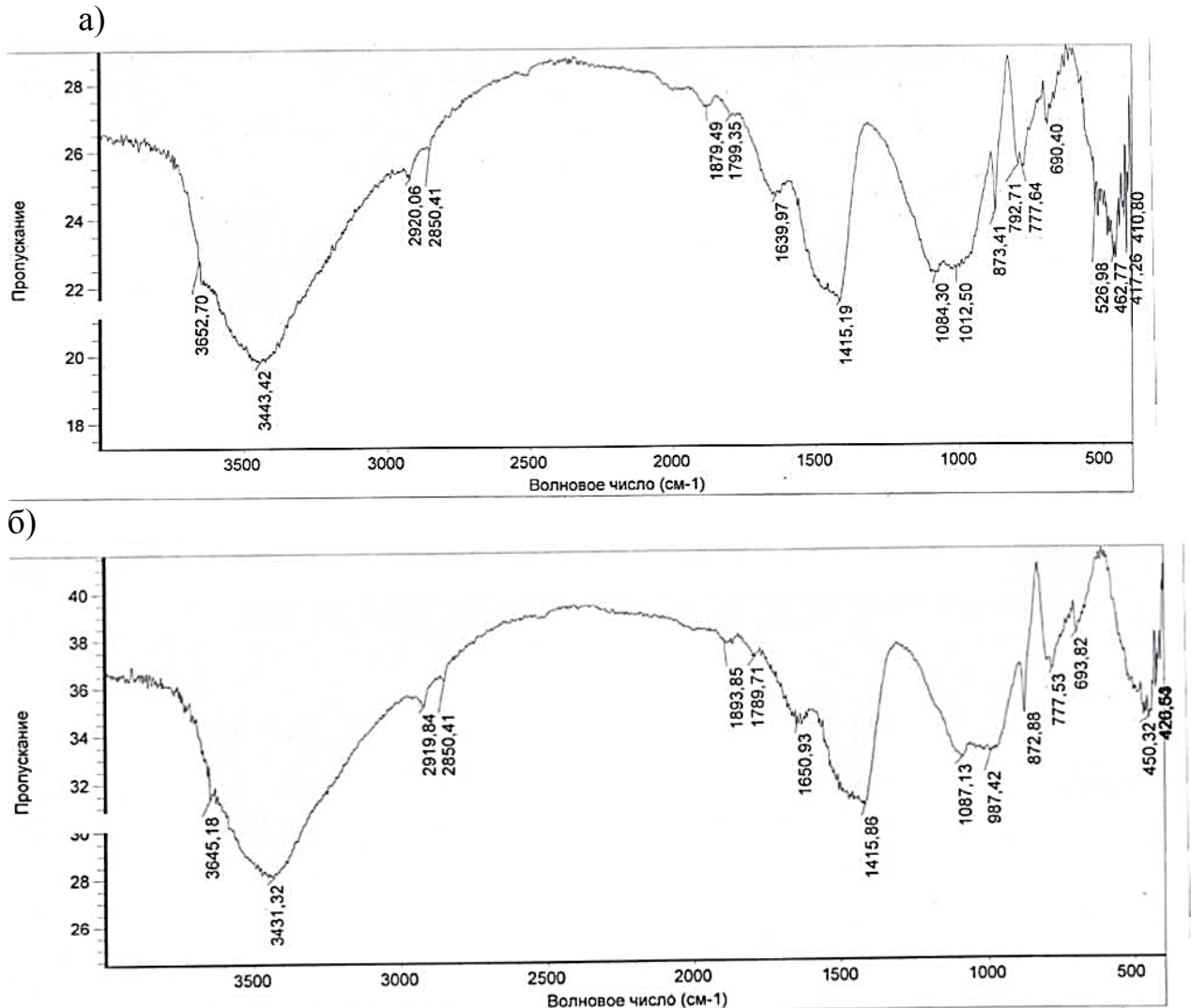
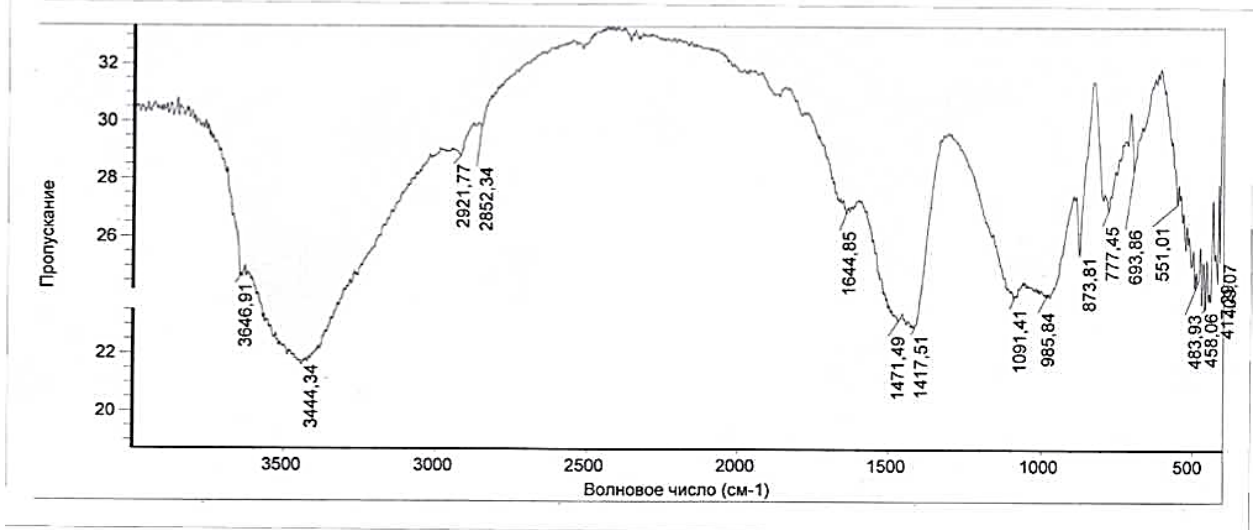


Рис.4.4. ИК- спектр внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 4 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

а)



б)

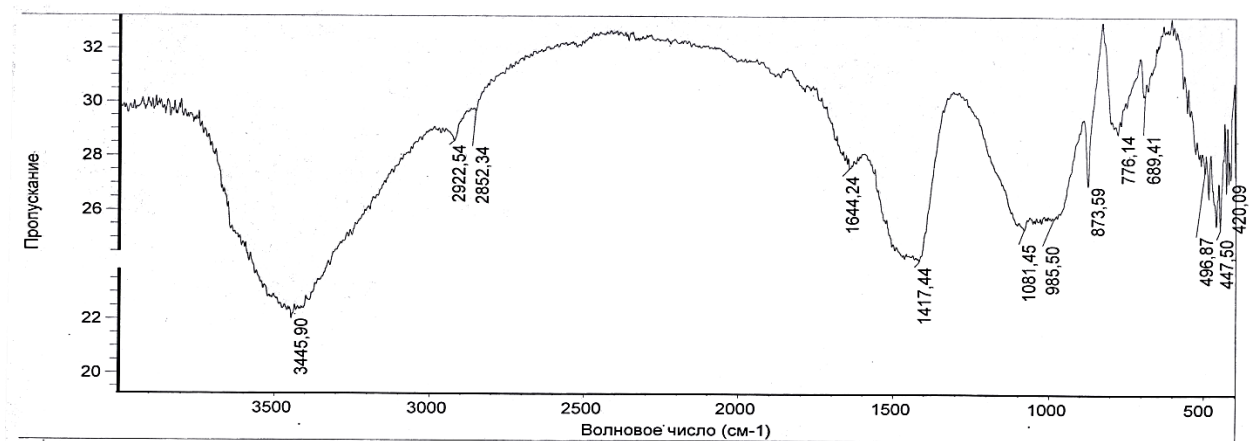
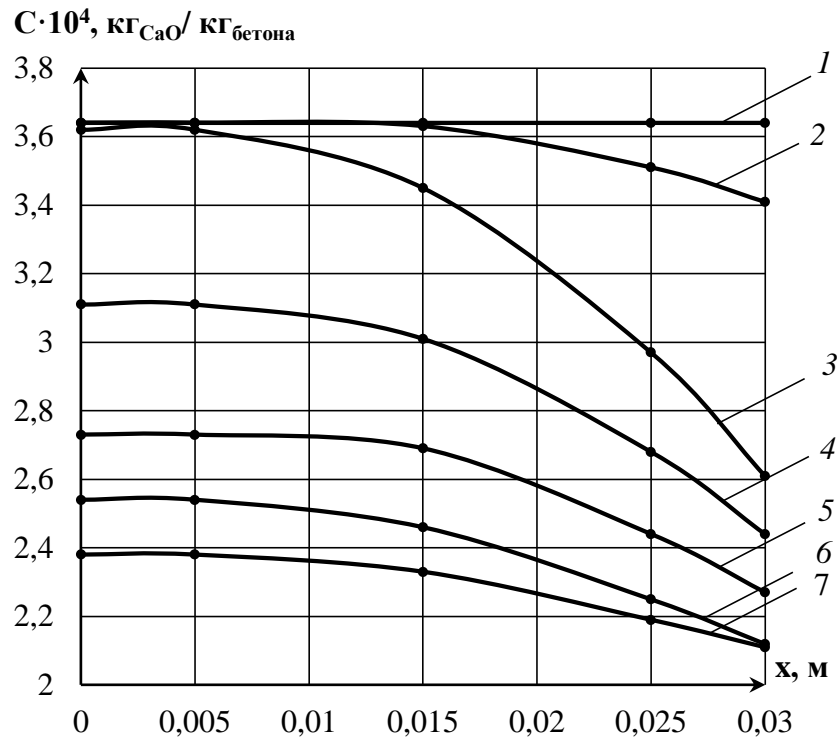


Рис.4.5. ИК- спектр внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 25 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

Результаты исследований методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии позволили построить профили концентраций гидроксида кальция по толщине образца на моменты времени отбора проб (рисунок 4.6). Общие очертания профилей концентраций близки к виду косинусоид, что согласуется с приведенными решениями в главе 3.

С началом процесса выщелачивания происходит резкое уменьшение концентраций гидроксида кальция именно в поверхностном слое бетона, а затем, с течением времени фронт потока массы продвигается в глубь и наблюдается снижение градиента.

а)



б)

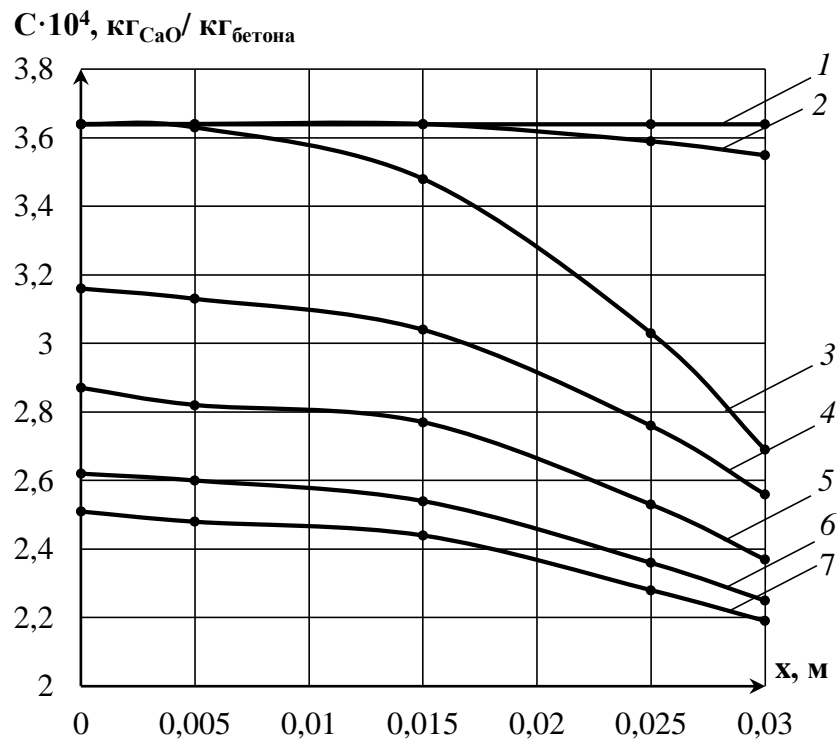


Рис.4.6. Профили концентраций  $\text{Ca(OH)}_2$  по толщине образца при  $\tau$ : 1 - 0 сут.; 2 - 1 сут.; 3 - 14 сут.; 4 - 28 сут.; 5 - 42 сут. 6 - 56 сут. 7 - 70 сут.  
а)  $4\text{ }^\circ\text{C}$ ; б)  $25\text{ }^\circ\text{C}$



Кинетика процесса изучалась методом объемного титрования (см. п. 2.3.4). Данным методом проводился контроль содержания катионов кальция в воде, результаты которого представлены на рисунке 4.7.

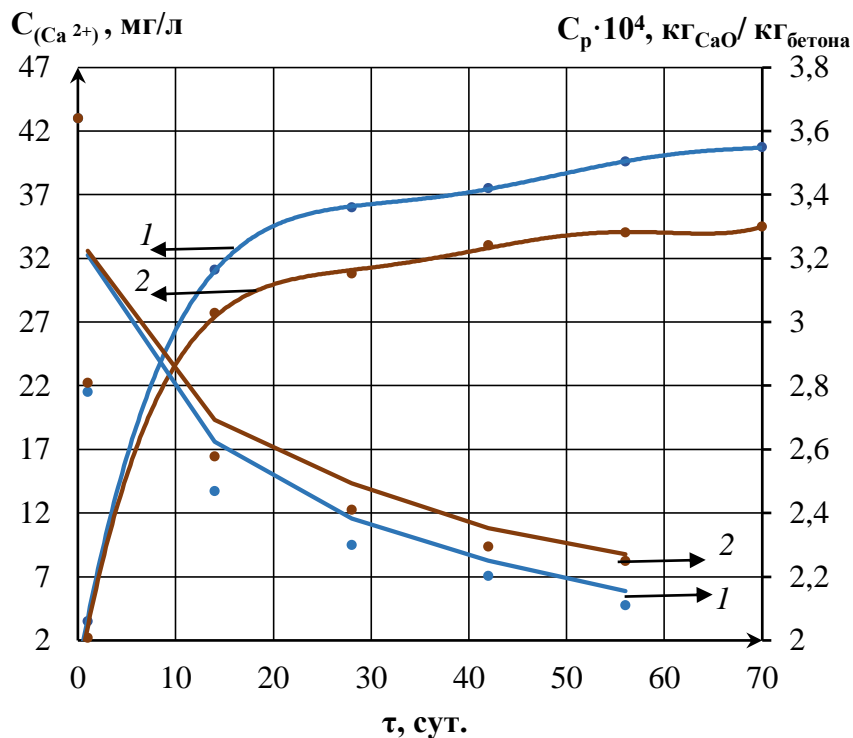


Рис.4.7. Изменение концентраций катионов  $Ca^{2+}$  и равновесной концентрации при температуре водной среды 1- 4 °C; 2 - 25 °C

Проведенные экспериментальные исследования являются отправной точкой анализа динамики и кинетики реального процесса коррозии первого вида, содержащие необходимые данные для расчета коэффициентов массопереноса и установления температурно-концентрационных зависимостей по разработанной модели.

### 4.3. Определение коэффициентов массопереноса при разных температурах

Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований твердой и жидкой фаз подтверждает принятые ранее модельные представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «цементный бетон - жидкость» в условиях массопереноса лимитируемого

внутренней диффузией и внешней массоотдачей, что позволяет рассчитать на основании принятого основного уравнения массопроводности с граничными условиями третьего рода характеристики массопереноса свободного гидроксида кальция при жидкостной коррозии бетона первого вида.

Проведем оценочные расчеты при следующих значениях геометрических и физических величин:  $\delta = 0,03$  м;  $S = 0,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>;  $V = 2,7 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>;  $\rho = 2631$  кг/м<sup>3</sup>.

Разработанная в главе 3 математическая модель позволяет учитывать изменение коэффициента массопроводности, зависящего от многих факторов, в том числе и от температуры, массосодержания, описанного пространственно–временной зависимостью:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ k(x, \tau) \cdot \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right]. \quad (4.1)$$

В работе [157] предложен метод определения коэффициента массопроводности на основании выполненной аппроксимации профиля концентраций по уравнению параболы:

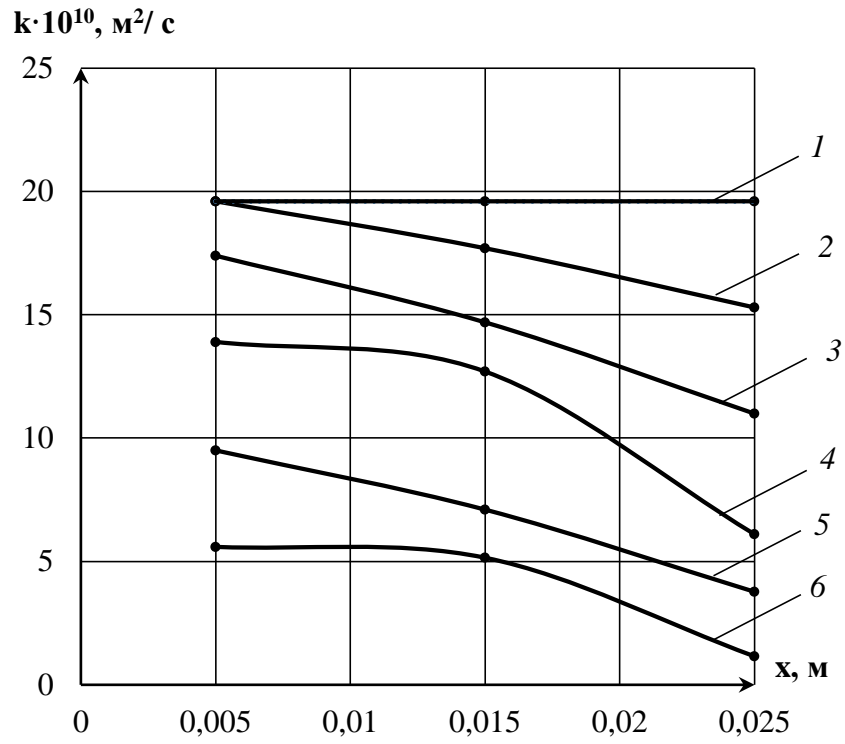
$$C(x, \tau_i) = a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i}, \quad (4.2)$$

$$k(x_j, \tau_i) = \frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{2a_{\tau_i} \Delta \tau}, \quad (4.3)$$

где:  $C(x, \tau_i)$  - концентрация переносимого компонента по толщине образца в момент времени  $\tau_i$ ,  $a_{\tau_i}$ ,  $b_{\tau_i}$  и  $c_{\tau_i}$  - коэффициенты уравнения параболы,  $k(x_j, \tau_i)$  - коэффициент массопроводности образца в точке  $x_j$  в момент времени  $\tau_i$ .

Проведя расчеты, в соответствии с (4.2) и (4.3) построены графические зависимости изменения коэффициента массопроводности по толщине образца в разные моменты времени (рисунок 4.8), на основании которых выполнен переход к температурно-концентрационной зависимости (рисунок 4.9).

а)



б)

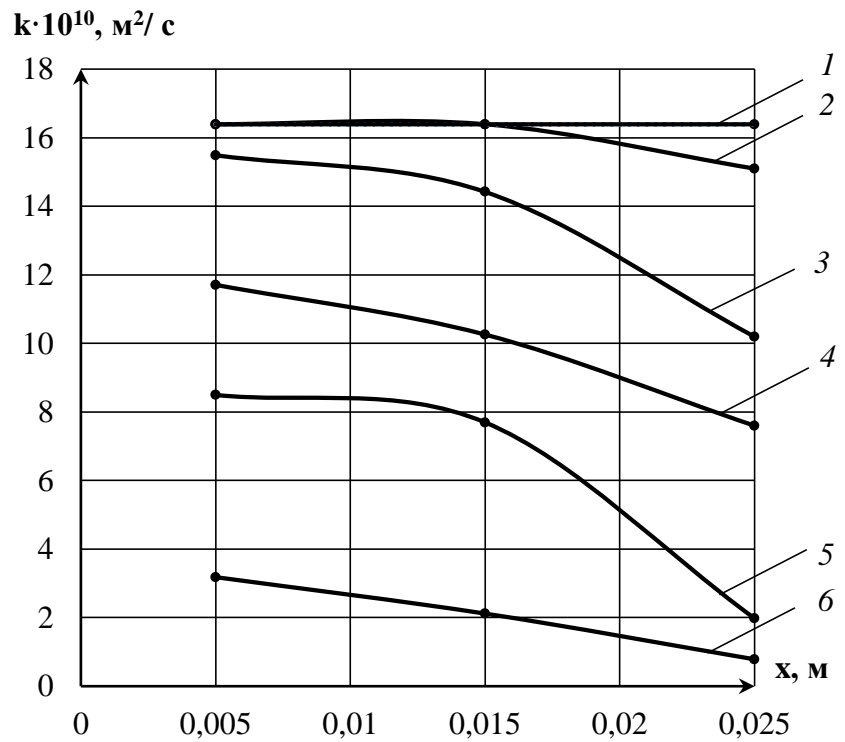


Рис.4.8. Изменение коэффициента массопроводности по толщине образца при  $\tau$ : 1 - 1 сут.; 2 - 14 сут.; 3 - 28 сут.; 4 - 42 сут. 5 - 56 сут. 6 - 70 сут.  
а)  $4^\circ\text{C}$ ; б)  $25^\circ\text{C}$

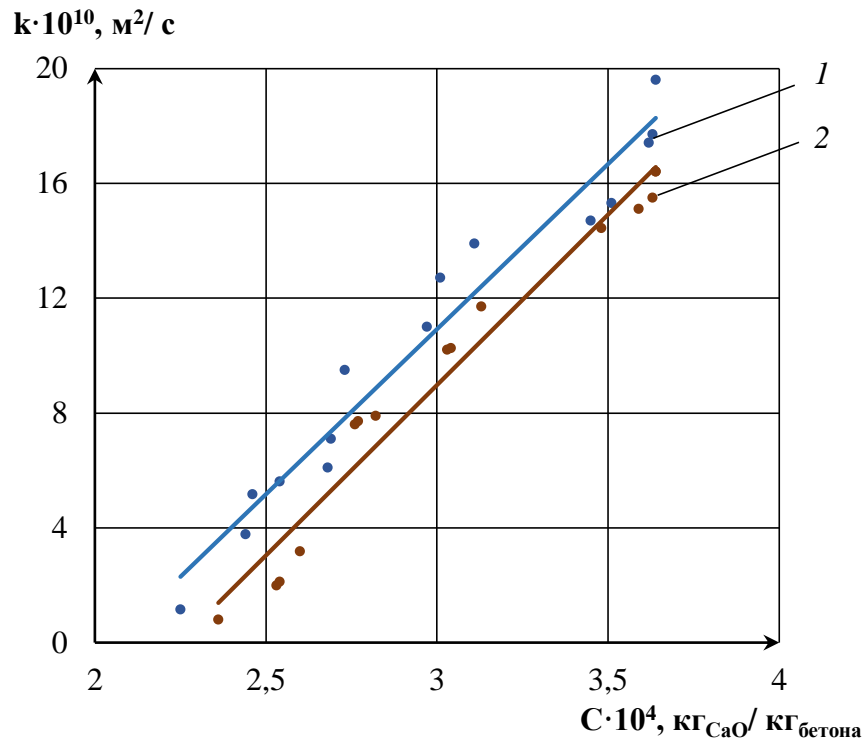


Рис.4.9. Изменение коэффициента массопроводности от концентрации гидроксида кальция при температуре водной среды 1- 4 °С; 2 - 25 °С

Линии на рисунке 4.9. – аппроксимация коэффициента массопроводности от концентрации гидроксида кальция уравнением прямой:

$$\frac{k(t, C)}{10^{10}} = 11,68 \cdot \frac{C}{10^4} - d \cdot t, \quad (4.4)$$

где  $d$  – коэффициент, равный 5,9 при 4 °С и 1,06 при 25 °С.

Рассчитать коэффициент массотдачи, в зависимости от интенсивности потока массы  $i$  и изменения концентрации гидроксида кальция на границе раздела фаз  $C(\delta, \tau)$  можно по формуле:

$$\beta = \frac{\Delta i}{\Delta C(\delta, \tau) \cdot \rho_{бет.}}. \quad (4.5)$$

Плотность потока массы вещества  $i$  из бетона в жидкую среду определяется следующим образом:

$$i = \frac{\Delta C_{жс}}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (4.6)$$

$\Delta C_{жс}$  - изменение масса вещества, перешедшего из бетона в жидкую среду, кг.

Результаты расчетов, после статической обработки данных представлены графическими зависимостями рисунках 4.10 – 4.12.

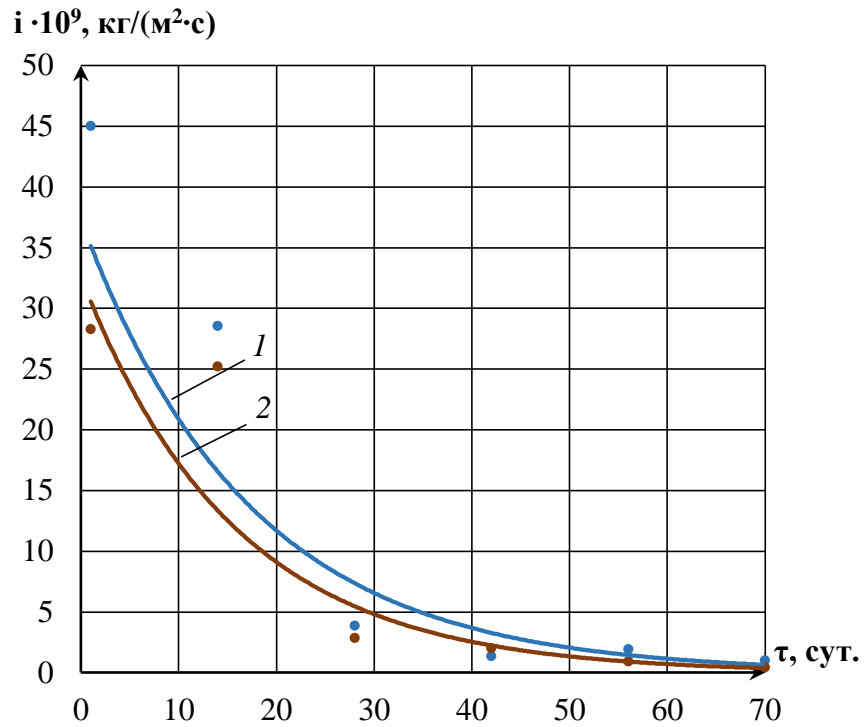


Рис.4.10. Изменение плотности потока массы по времени процесса при температуре водной среды 1- 4 °C; 2 - 25 °C

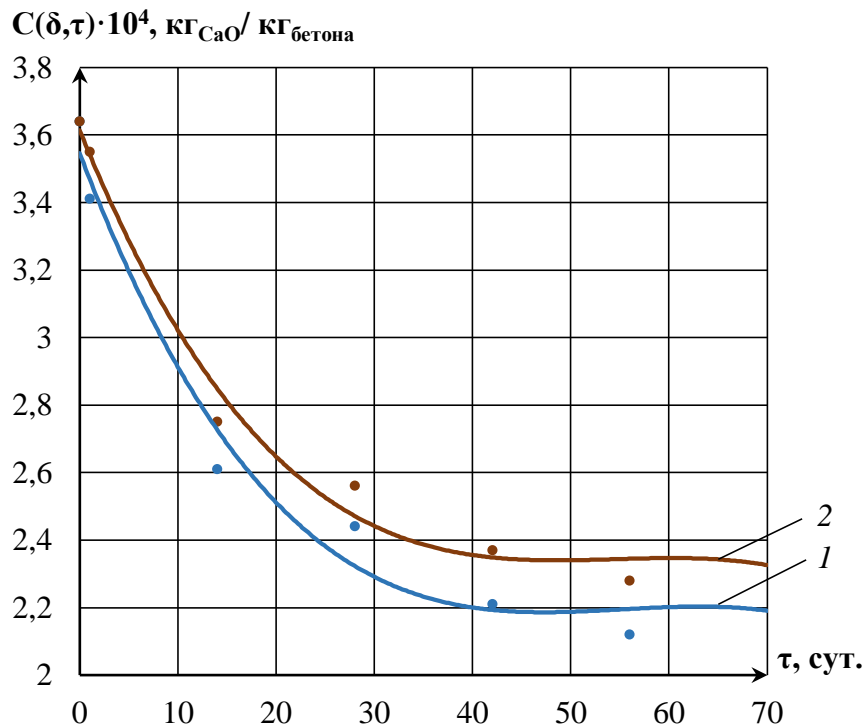


Рис.4.11. Изменение концентрации гидроксида кальция на границе раздела фаз по времени процесса при температуре водной среды 1- 4 °C; 2 - 25 °C

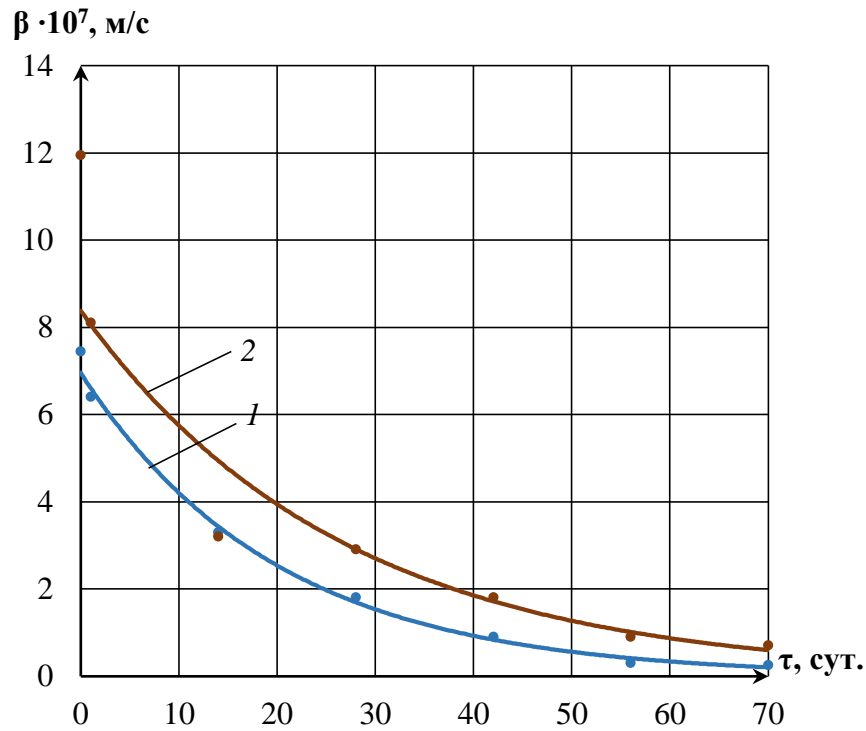


Рис.4.12. Изменение коэффициента массоотдачи по времени процесса при температуре водной среды 1- 4 °С; 2 - 25 °С

В реальных практических расчетах, на основании численно-аналитического метода расчета нестационарного неизотермического массопереноса, разработанного в главе 3, возможно изменение параметров процесса перед началом расчета любого микропроцесса, в соответствии с этим, точность расчета будет выше, при наличии концентрационно-температурной зависимости коэффициента массоотдачи. Графически она представлена на рисунке 4.13.

Линии на рисунке 4.13. – аппроксимация коэффициента массоотдачи от концентрации катионов кальция уравнением экспоненты:

$$\frac{\beta(t, C)}{10^7} = h \cdot t \cdot \exp(-0,064C), \quad (4.4)$$

где  $h$  – коэффициент, равный 2,3 при 4 °С и 0,466 при 25 °С.

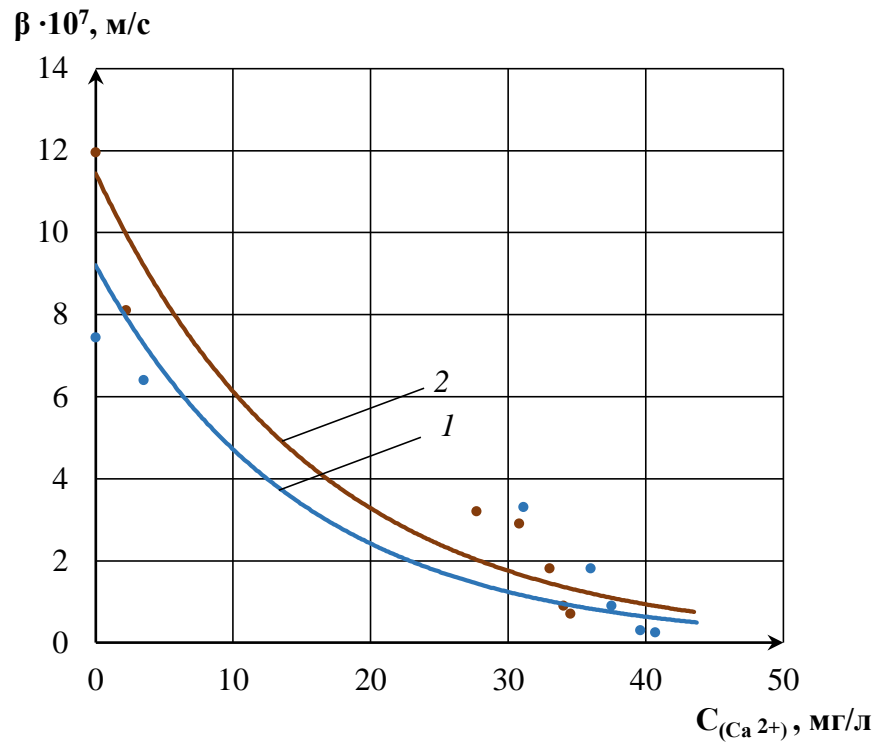


Рис.4.13. Изменение коэффициента массоотдачи от концентрации гидроксида кальция при температуре водной среды 1- 4 °С; 2 - 25 °С

Полученные температурно-концентрационные уравнения для значений коэффициентов массопроводности и массоотдачи и полностью согласуются с физическими представлениями о процессах, протекающих при коррозионном массопереносе и соответствуют данным литературных источников [129,157,158] и могут быть использованы в реальных математических моделях при прогнозировании динамики и кинетики массопереноса при жидкостной коррозии первого вида.

## ГЛАВА 5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЯХ ГРАДИРНИ

Градирня - это сооружение (аппарат) для охлаждения воды атмосферным воздухом. В промышленности и энергетике охлажденной на градирнях оборотной водой осуществляется конденсация отработавшего пара и газообразных продуктов, охлаждение жидких продуктов, а также оборудования и механизмов в целях предохранения их от быстрого разрушения под влиянием высоких температур.

Температура воды на входе достигает 40-45°C, а на выходе 25-28 °C [159]. В результате чего, температура внутренней поверхности железобетонных конструкций градирни в течении года не опускается ниже 25°C. Общая схема работы градирни показана на рисунке 5.1.

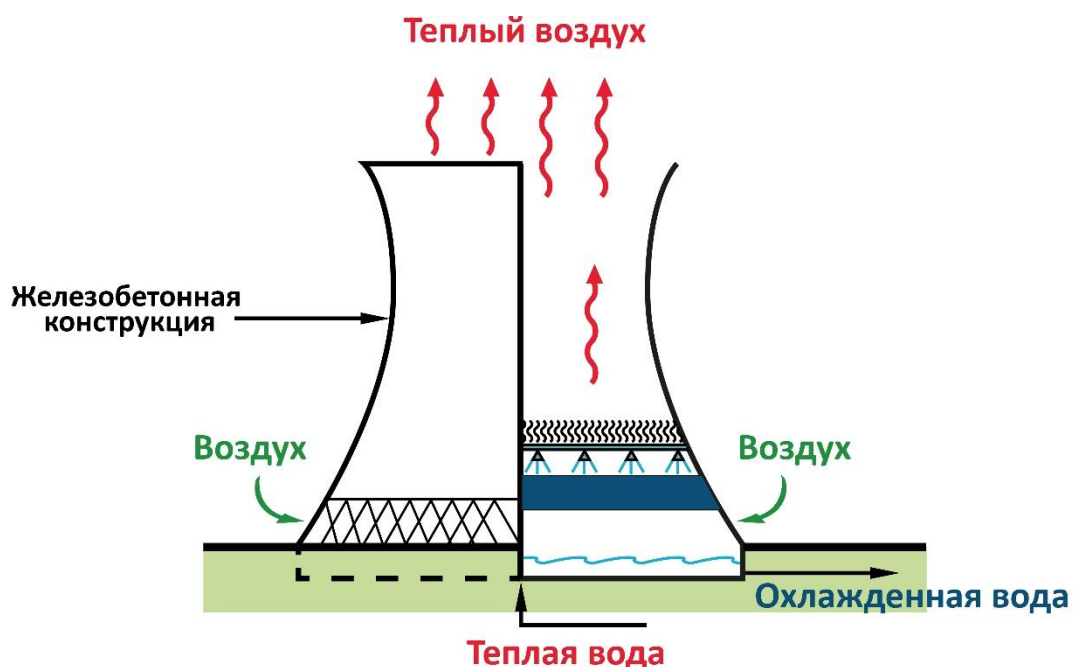


Рис. 5.1. Принципиальная схема башенной градирни

В соответствии с СП 340.1325800.2017 «Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования» (приложение 1) при расчете и конструировании градирен необходимо учитывать особенности их эксплуатации: влажность внутреннего воздуха достигает 100%; орошение конструкций и оборудования оборотной водой температурой от 10°C до 60°C;



значительные внутренние напряжения в зимнее время при замораживании строительных материалов в водонасыщенном состоянии; попеременное увлажнение и высушивание строительных конструкций в летнее время; агрессивность оборотной воды и воздуха, проходящих через градирню, по отношению к строительным конструкциям, оборудованию и материалам.

В состав подземных конструкций градирни входят свайное основание, водосборный бассейн градирни, фундамент вытяжной башни, а также фундаменты под несущие конструкции вентиляторных градирен.

Разработанная в 3 главе настоящего диссертационного исследования математическая модель неизотермического массопереноса применялась при определении изменения полей концентраций «свободного гидроксида кальция» в железобетонной стенке водосборного бассейна 12-гранной башенной градирни площадью орошения 1600м.кв. Общий вид градирни представлен на рис. 5.2, а план водосборного бассейна на рисунке 5.3.

Железобетонная стенка водосборного бассейна выполнена из монолитного железобетона. При изготовлении использовался бетон класса по прочности В25, по водонепроницаемости W10, конструкции стенки армируются стальной арматурой класса А500С. Толщина стенки водосборного бассейна – 0,5 м.

Для установления срока службы железобетонных стенок резервуара были выполнены расчеты по разработанной математической модели нестационарного неизотермического массопереноса, с учетом орошения конструкций внутренней плоскости стенки градирни оборотной водой температурой 30°C и циклически меняющимися (в течении года) температурными условиями внешней среды эксплуатации. Расчет производился с разбивкой стенки по толщине на 5 условных слоев, в соответствии с методикой, предложенной в главе 3: первый, 3 промежуточных слоя и крайний. Расчет выполнялся методом «микропроцессов» для чередующихся температур наружной среды летнего и зимнего времени, с уточнением коэффициентов массопереноса на каждом микропроцессе.

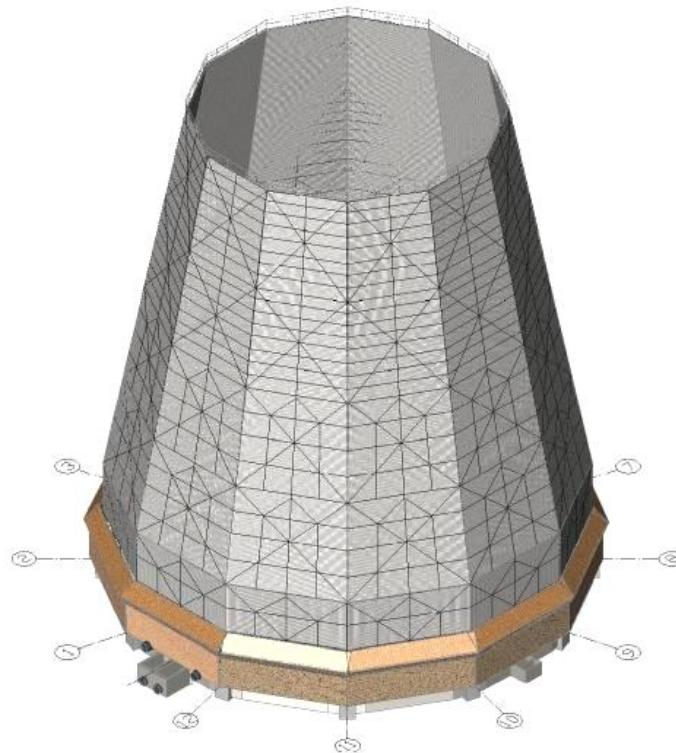
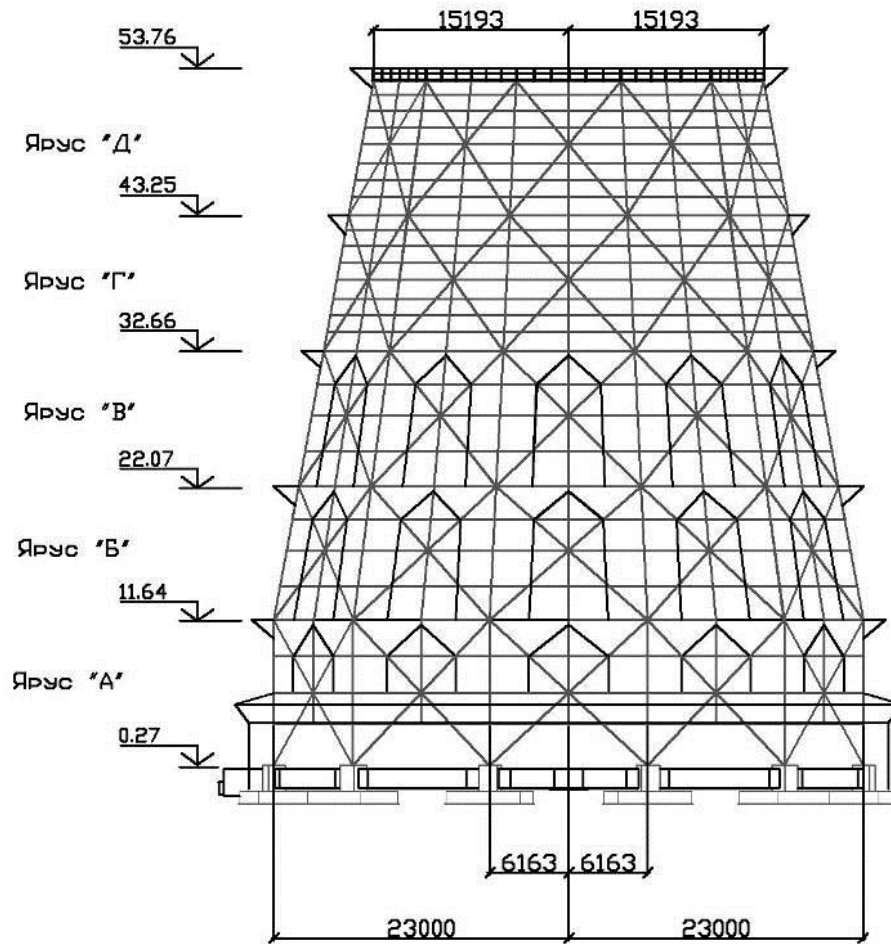


Рис. 5.2. 12-гранная башенная градирня площадью орошения 1600м.кв.

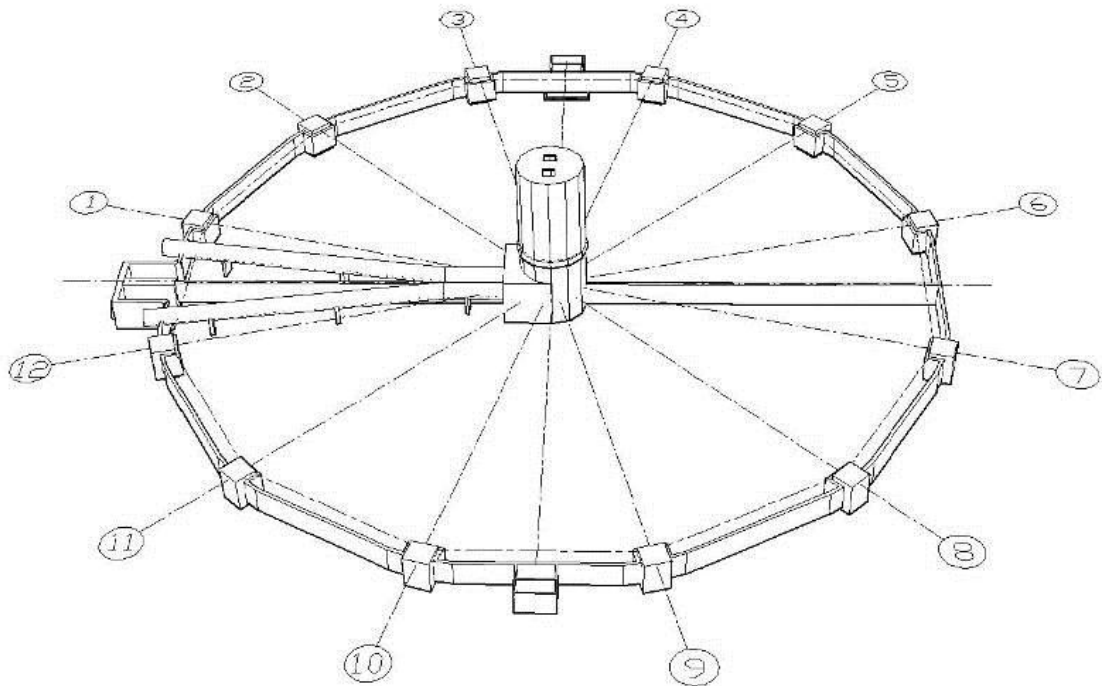
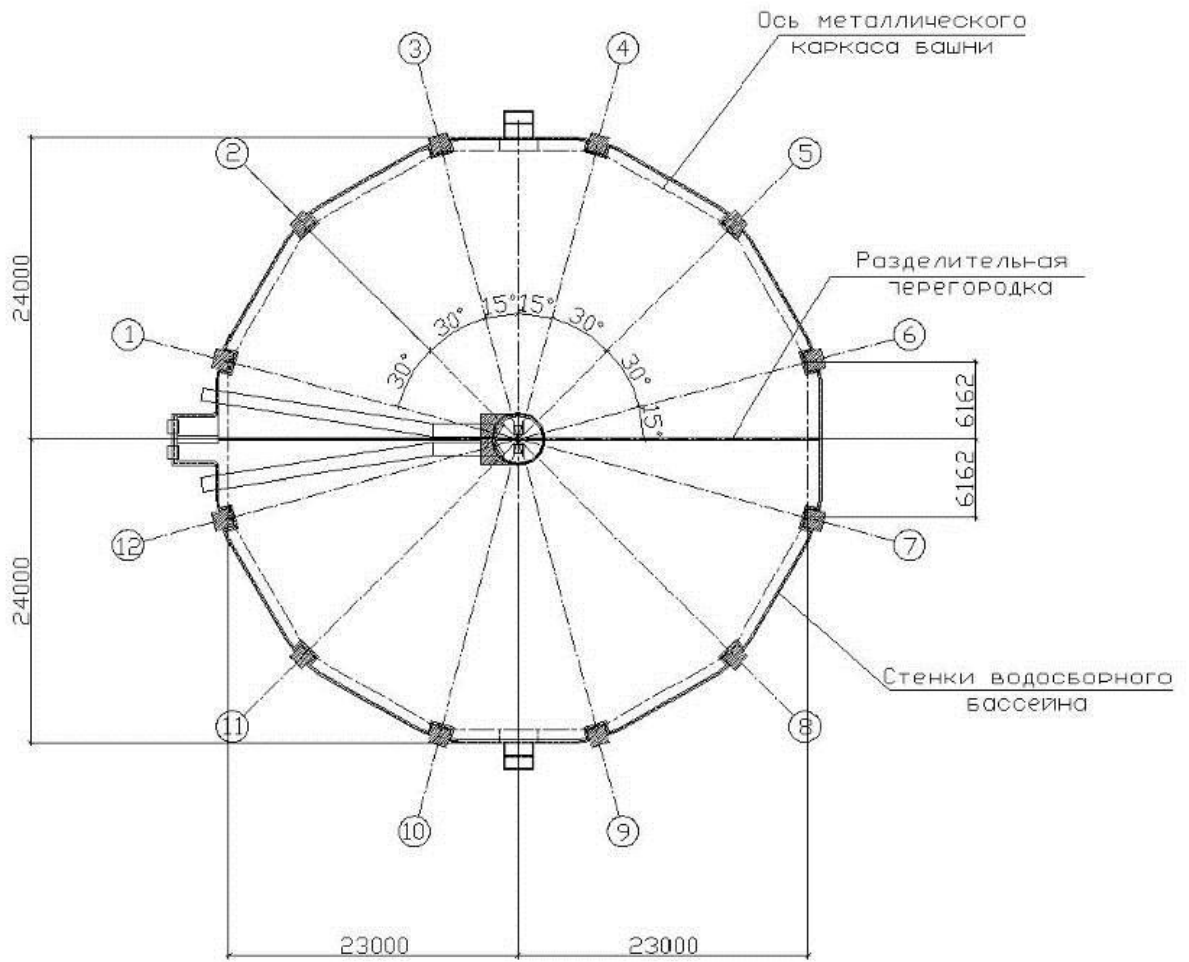


Рис. 5.3. План водосборного бассейна

Если проанализировать полученные температурно-концентрационные зависимости коэффициента массопроводности, то можно заметить, что он больше, при низких температурах, а значит внутренняя диффузия массопереноса будет интенсивнее при температуре  $4^{\circ}\text{C}$ , по сравнению с температурой в  $25^{\circ}\text{C}$ , поэтому, для сравнения были выполнены расчеты в изотермических условиях.

Результаты расчетов полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине стенки через 5, 10, 15, 25 и 30 лет эксплуатации показаны на рисунках 5.4. и 5.5.

Результаты расчетов показывают, что деструктивные процессы в бетоне в изотермических условиях при температуре  $4^{\circ}\text{C}$  протекают интенсивнее, чем при неизотермических условиях эксплуатации, с изменяющейся температурой по толщине стенки от 0 до  $+30^{\circ}\text{C}$ , хотя в обоих случаях через 30 лет эксплуатации концентрации гидроксида кальция будут такими, что прочность бетона в поверхностных слоях будет крайне низкой, по сравнению с проектной.

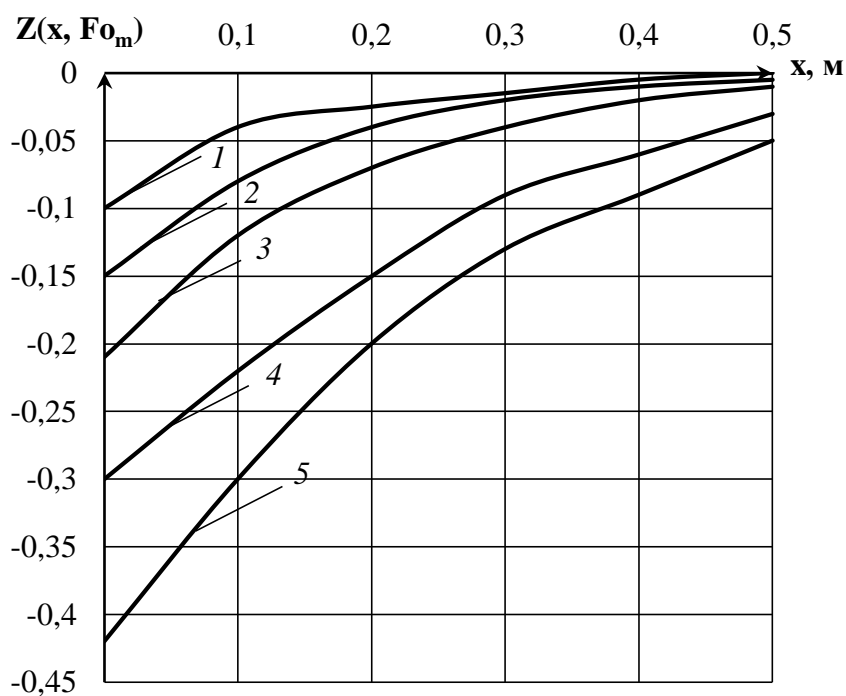


Рис. 5.4. Изменение безразмерных концентраций при расчете по изотермической модели в стенке водосборного бассейна градирни после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

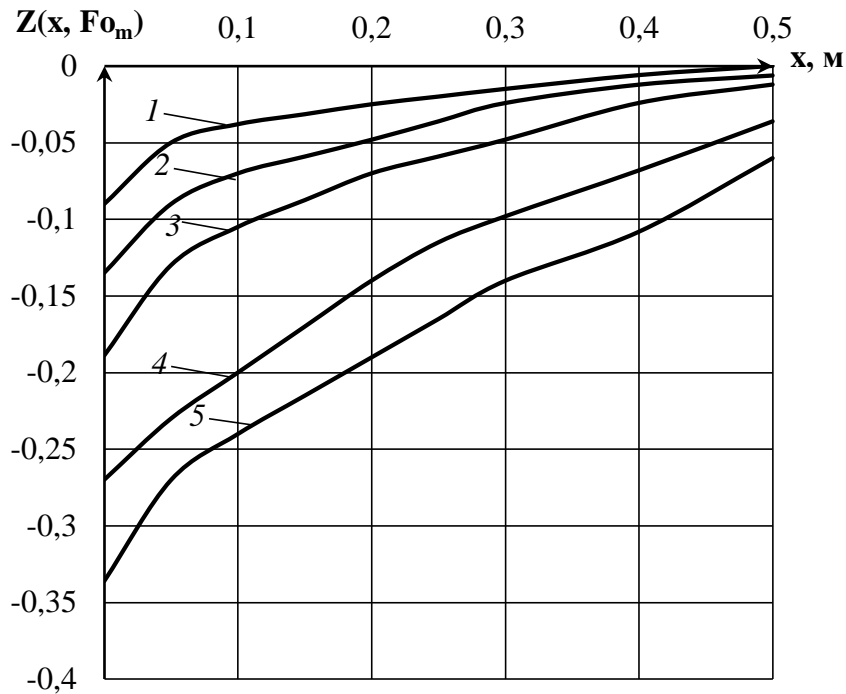


Рис. 5.5. Изменение безразмерных концентраций при расчете по неизоотермической модели в стенке водосборного бассейна градирни после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

Еще одной положительной особенностью разработанной модели – возможность изменять материал по толщине конструкции. Поэтому нами было предложено использовать бетон повышенной водонепроницаемости (W10) только для защитного слоя, а в остальной части применять бетон с более низкой маркой по водонепроницаемости (W4).

Был выполнен расчет неизоотермического массопереноса, с учетом значительно изменяющегося по толщине стенки коэффициента массопроводности (рисунок 5.6). Анализ показывает эффективность применения бетона с маркой по водонепроницаемости W10 только в защитном слое бетона.

Экономический эффект достигается за счет рационального расположения бетона различных марок по толщине конструкции, в соответствии с особенностями массообменных процессов. Сметная стоимость строительномонтажных работ на строительство 12-гранной башенной градирни площадью

орошения 1600м.кв. в ценах 4 квартала 2021 года на 468 000 рублей ниже, чем без внедрения предложенных выше рекомендаций.

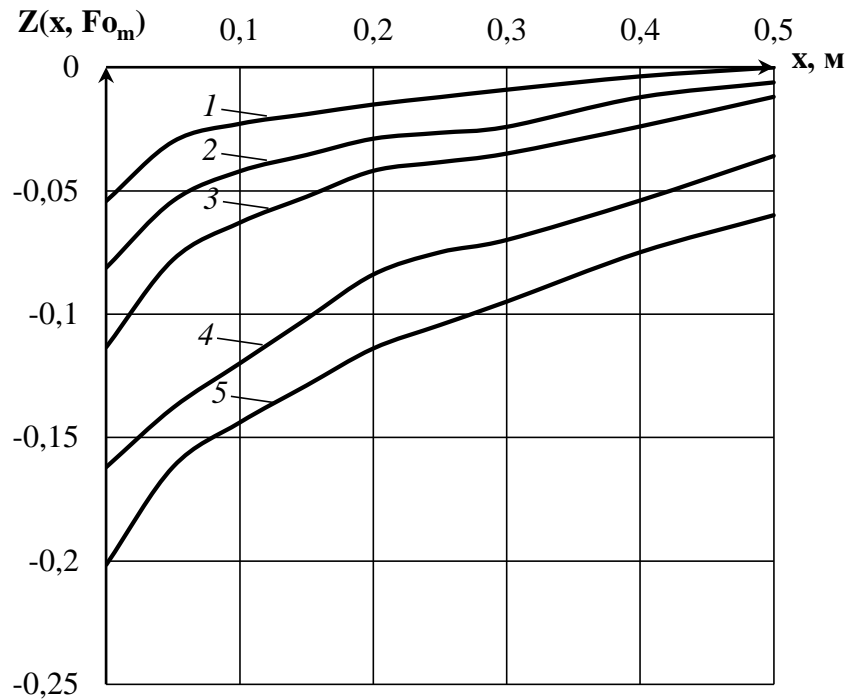


Рис. 5.6. Изменение безразмерных концентраций при расчете по неизоотермической модели с бетоном защитного слоя повышенной водонепроницаемости в стенке водосборного бассейна градирни после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

Результаты исследований были использованы при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и сооружений компанией ООО «ИСО-Инжиниринг», внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины неоднородности прочностных характеристик бетона в железобетонных конструкциях, длительное время эксплуатируемых в водной или грунтовой среде с циклическими изменениями температуры, определять изменение прочностных характеристик бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов, что подтверждается актами внедрения (приложения 2 и 3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненный анализ научно-технической литературы по проблемам долговечности бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивной среде показал, что существуют несколько фундаментальных теорий, описывающих процессы коррозии бетона, имеется довольно обширный экспериментальный материал, характеризующий общие условия разрушения бетона в различных агрессивных средах. Но все исследования жидкостной коррозии первого вида проводились, как правило, в изотермических условиях при температуре 20 – 25 °С, что не совпадает с реальными условиями эксплуатации, так как огромное количество строительных конструкций зданий и сооружений эксплуатируются в условиях воздействия изменяющихся климатических и технологических температур.

2. Сформулирована краевая задача неизотермического массопереноса в системе «цементный бетон - жидкость» на основе нелинейного дифференциального уравнения массопроводности параболического типа с произвольным видом функции начального распределения концентраций и комбинированными граничными условиями первого, второго и третьего рода;

3. Разработана методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи неизотермического массопереноса на базе численно-аналитического метода «микропроцессов», позволившее свести решение нелинейной краевой задачи с неравномерным начальным условием к системе последовательных линейных краевых задач.

4. Получены аналитические решения задачи нестационарного неизотермического массопереноса в процессах коррозии системы «цементный бетон - жидкость», позволяющие рассчитывать концентрации целевого компонента в твердой фазе, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов цементных бетонов.

5. Проведены численные эксперименты, которые в безразмерных переменных характеризуют влияние массообменных критериев подобия

(Фурье, Био, Кирпичева) на динамику и кинетику жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов.

6. На базе длительного эксперимента, проводимого с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств материалов, определены фактические значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в порах бетона и растворенного гидроксида кальция в жидкости в различные моменты времени. Отмечено, что на начальных этапах коррозии первого вида выщелачивание гидроксида кальция при температуре +4 идет интенсивнее чем при +25°C, по мере развития процесса градиенты концентраций при разных температурах выравниваются.

7. Для рассматриваемой системы установлены численные значения коэффициентов массопроводности и массоотдачи цементного бетона. Определено, что коэффициент массопроводности на начальных этапах коррозии первого вида равен  $19,4 \cdot 10^{-10}$  и  $16,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$  при температурах +4 и +25°C соответственно, а коэффициент массоотдачи равен  $7,8 \cdot 10^{-7}$  и  $12 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$  при температурах +4 и +25°C соответственно.

8. Установлены температурно-концентрационные эмпирические зависимости изменения коэффициентов массопроводности и массоотдачи на отрезке температур от +4....+25°C.

9. На основании выполненных научных исследований разработаны практические рекомендации обеспечившие более точные инженерные расчеты динамики и кинетики коррозии бетона с учетом изменяющихся температурных условий в процессе эксплуатации, что позволило определять сроки между ремонтными работами в процессе эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций, а предложенный численно-аналитический метод расчета позволил научно обосновать применение бетона различных марок по водонепроницаемости, что подтверждается актом внедрения на ООО «Геопроект».

10. Практические результаты исследований были использованы при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и



сооружений компанией ООО «ИСО-Инжиниринг», внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины неоднородности прочностных характеристик бетона в железобетонных конструкциях, длительное время эксплуатируемых в водной или грунтовой среде с циклическими изменениями температуры, определять изменение прочностных характеристик бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов (акт о внедрении от 05.12.2021 ООО «ИСО-Инжиниринг», г. Москва).

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. М.: АСВ, 2002. 500 с.
2. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. М.: Высш. шк., 1984. 672 с.
3. Бондаренко, В.М. Физические основы прочности бетона / Бондаренко В.М., Селяев В.П., Селяев П.В. // Бетон и железобетон. 2014. № 4. С. 2-5.
4. Травуш В.И., Емельянов С.Г., Колчунов В.И. Безопасность среды жизнедеятельности - смысл и задача строительной науки // Промышленное и гражданское строительство. 2015. №7. С. 20-27.
5. Травуш В.И. О концепции развития нормативно-технической базы строительных объектов в период их эксплуатации / Травуш В.И., Гурьев В.В., Дмитриев А.Н., Дорофеев В.М., Волков Ю.С. // Academia. Архитектура и строительство. 2021. № 1. С. 121-133.
6. Травуш В.И. Цифровые технологии в строительстве/ Травуш В.И. // Academia. Архитектура и строительство. 2018. № 3. С. 107-117.
7. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, - 1980. - 248 с.
8. Миронов Е.В. Исследование гидродинамики и массообмена в трехфазном псевдооживленном слое / Миронов Е.В., Миронов В.П., Блиничев В.Н. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 4. С. 384-395.
9. Милованов, А.Ф. Железобетонные температуростойкие конструкции. // М.: Издательство: НИИЖБ , 2005, 234 с.
10. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры и др. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
11. Москвин, В.М. О прогнозировании долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах / В.М. Москвин, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. Ростов н/Д. 1985. С.69.

12. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах / С. В. Федосов, В. Е. Румянцева, И. В. Красильников. М.: АСВ, 2021 246 с.
13. Хрунов, В.А. Исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / В.А. Хрунов; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, 2008. 140 с.
14. Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / В.Е. Румянцева; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, 2011. 441 с.
15. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / Н.С. Касьяненко; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, 2010. 156 с.
16. Шестеркин, М.Е. Массообменные процессы при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / М.Е. Шестеркин; науч. рук. работы В.Е. Румянцева. Иваново: ИВГПУ, 2015. 181с.
17. Красильников, И.В. Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство))) / И.В. Красильников; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИВГПУ, 2015. 162 с.
18. Евсяков, А.С. Исследование влияния кольматации на массообменные процессы, протекающие при жидкостной коррозии цементных бетонов : дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы

(строительство)) / А.С. Евсяков; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИВГПУ, 2021. 154 с.

19. Селяев В.П. Оценка надежности и долговечности железобетонных плит, изготовленных методом безопалубочного формования на длинных стендах / Селяев В.П., Уткина В.Н., Селяев П.В., Уткин И.Ю., Петров И.С., Колдин А.О. // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. № 2 (27). С. 176-187.
20. Селяев В.П. Расчет долговечности железобетонных конструкций / Селяев В.П. // Вестник Мордовского университета. 2008. № 4. С. 140-149.
21. Низина Т.А. Влияние минеральных добавок на реологические и прочностные характеристики цементных композитов / Низина Т.А., Балбалин А.В. // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 2 (35). С. 148-153.
22. Коровкин Д.И. Влияние температурно-влажностного режима на трещиностойкость модифицированных и немодифицированных мелкозернистых бетонов / Коровкин Д.И., Низина Т.А., Балыков А.С., Володин В.В. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2019. № 1. С. 15-21.
23. Низина Т.А. Влияние термоактивированных глин и карбонатных пород на фазовый состав и свойства модифицированного цементного камня / Низина Т.А., Балыков А.С., Володин В.В., Кяшкин В.М., Ерофеева А.А. // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. № 8 (728). С. 45-55.
24. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / под ред. П. Г. Комехова, В. Т. Ерофеева, Г. Е. Афиногенова. СПб. : Наука, 2009. 192 с.
25. Гусев Б.В. Математические модели процессов коррозии бетона / Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. Москва, 1996. 104 с.

26. Степанова В.Ф. Коррозионное поведение базальтового волокна в цементной матрице бетона / Степанова В.Ф., Бучкин А.В. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2011. № 9 (152). С. 22-26.
27. Степанова В.Ф. Исследование особенности работы бетонных конструкций с комбинированным армированием (арматурой композитной полимерной и неметаллической фиброй) / Степанова В.Ф., Бучкин А.В., Ильин Д.А. // Academia. Архитектура и строительство. 2017. № 1. С. 124-128.
28. Гусев Б.В. Расчетные зависимости для прогнозирования технического состояния железобетонных конструкций / Гусев Б.В., Файвусович А.С. // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 6. С. 4-12.
29. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. М.: Стройиздат, 1968. 187 с.
30. Бабков В.В. Аспекты долговечности цементного камня / Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. // Цемент. 1988. № 3. С. 14-16.
31. Розенталь Н.К. Проблемы коррозионного повреждения бетона /Розенталь Н.К. // Бетон и железобетон. 2007. № 6. С. 29-31.
32. Степанова В.Ф. Исследование морозостойкости бетона с целью уточнения методов определения его морозостойкости/морозосолеустойкости / Степанова В.Ф., Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Паршина И.М., Орехов С.А., Джейранов С.Э. // Вестник НИЦ Строительство. 2020. № 1 (24). С. 108-117.
33. Степанова В.Ф. Определение коррозионной стойкости торкрет-бетона как защитного покрытия бетонных и железобетонных конструкций / Степанова В.Ф., Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Баев С.М. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 69-73.
34. Розенталь Н.К. Коррозия бетонных и железобетонных конструкций в пресных и морских водах / Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Паршина И.М., Орехов С.А. // Вестник НИЦ Строительство. 2017. № 1 (12). С. 43-53.
35. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.

36. 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.
37. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
38. Бондаренко В.М. Конструктивная безопасность железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивной среде / Бондаренко В.М., Мигаль Р.Е., Ягунов Б.А. // Строительство и реконструкция. 2016. № 2 (64). С. 3-11.
39. Бондаренко В.М. Диссипативная теория силового сопротивления железобетона / Бондаренко В.М., Римшин В.И. М.: ООО «ТИД «Студент», 2015. 111 с.
40. Римшин В.И. Развитие теории деградации бетонного композита / Римшин В.И., Варламов А.А., Курбатов В.Л., Анпилов С.М. // Строительные материалы. 2019. № 6. С. 12-17.
41. Валевиц Д.М. К вопросу подтверждения физико-механических свойств бетона в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов / Валевиц Д.М., Гаврилова Н.Г., Римшин В.И. // Университетская наука. 2018. № 1 (5). С. 41-43.
42. Римшин В.И. Комплексный подход к контролю качества высокопрочного бетона в период эксплуатации / Римшин В.И., Трунтов П.С., Кецко Е.С., Нагуманова А.С. // Строительные материалы. 2020. № 6. С. 4-7.
43. Шамшина К.В. Влияние коррозионных продольных трещин на деформационные свойства и безопасность изгибаемых железобетонных конструкций объектов текстильной промышленности / Шамшина К.В., Мигунов В.Н., Овчинников И.Г., Румянцева В.Е. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2019. № 2 (380). С. 145-148.

44. Проблема антикоррозийной защиты железобетонных мостовых конструкций / Овчинников И.Г., Дудкин Е.В., Овчинникова Т.С. // Путьевой навигатор. 2017. № 31 (57). С. 38-45.
45. Экспериментальные исследования влияния жидких хлоридсодержащих сред на деформационные свойства железобетонных элементов и коррозионное поражение арматуры в расчётных поперечных трещинах бетона / Мигунов В.Н., Овчинников И.Г., Шамшина К.В. // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2016. № 1 (15). С. 1-5.
46. Расчет долговечности железобетонных изгибаемых элементов, работающих в жидких агрессивных средах / Селяев В.П., Соломатов В.И., Леснов В.В., Низина Т.А., Уткина В.Н., Ошкина Л.М., Селяев П.В. // В сборнике: Долговечность строительных материалов и конструкций. Материалы научно-практической конференции. 2000. С.7-14.
47. Исследование свойств бетона железобетонных конструкций при их выдерживании в условиях морского побережья / Ерофеев В.Т., Смирнов И.В., Меркулов Д.А., Болдина И.В., Старцев О.В., Ерасов В.С., Подживотов Н.Ю. // В сборнике: Эффективные строительные конструкции: теория и практика. сборник статей XVI Международной научно-технической конференции. Под редакцией Н.Н. Ласькова. 2016. С. 188-194.
48. Способ определения коррозионной стойкости бетона / Латыпов В.М., Астафуров А.А., Латыпова Т.В., Луцык Е.В., Федоров П.А. // Патент на изобретение RU 2671416 С1, 31.10.2018. Заявка № 2017141492 от 28.11.2017.
49. Математическое моделирование процессов коррозии как основа реформирования норм агрессивности эксплуатационной среды по отношению к бетону и железобетону / Латыпов В.М., Анваров А.Р., Федоров П.А., Луцык Е.В., Дербинян Г.К. // Строительные материалы. 2016. № 10. С. 67-71.

50. О моделировании процессов коррозии бетона / Латыпов В.М., Латыпова Т.В., Луцык Е.В., Дербинян Г.К. // Безопасность строительного фонда России. Проблемы и решения. 2016. № 1. С. 28-31.
51. Деградация железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии / Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В. // Строительные материалы. 2019. № 5. С.
52. Heat-resistant foam concrete on the basis of two-component binder / Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. // Наука и техника. 2019. Т. 18. № 2. С. 121-126.
53. Долговечность морских сооружений при комбинированной коррозии железобетона / Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 65-72.
54. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. М.: АСВ, 2006. 336 с.
55. Яковлев В.В., Головачева Т.С., Щуркова Т. А. Исследование процесса выщелачивания цементного камня // Строительные материалы и конструкции: Труды НИИпромстроя. Уфа, 1985. С. 17-29.
56. Тэйлор, Х. Кристаллизация продуктов гидратации портландцемента / Х. Тэйлор // VI Междунар. конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т 2. Кн.1. М.: Стройиздат, 1976. С.35.
57. Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт. / Пер. с немецкого П.В. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 294 с.
58. Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов / Й. Штарк. Киев: Наукова думка, 2010. 196 с.
59. Оберхольстер, Р.Е. Поровая структура, диффузия в твердеющем цементном тесте и бетоне. Состояние вопроса и перспективы / Р.Е. Оберхольстер // VIII Междунар. конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т4. М.: Стройиздат, 1989. С.3-30.



60. Значко-Яворский, И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1963. 500 с.
61. Чарномский, В.И. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов в портах Западной Европы и в Южнорусских портах / В.И. Чарномский, А.А. Байков // Тр. отдела торговых портов. 1907. 118 с.
62. Байков, А.А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов / А.А. Байков // Собрание трудов. М.: Изд. АН СССР. 1948. Т.V. 210 с.
63. Байков А.А. О влиянии на бетон органических и неорганических соединений, находящихся в воде / А.А. Байков. М.: изд -во академии наук СССР, 1948. 271 с.
64. Дементьев Г.К. Условия устойчивости бетона в минерализованных водах. «Нефтяное хозяйство». 1929. №9. С.356-361.
65. Кувыкин Б.А. Коррозия бетона под влиянием агрессивной воды-среды и воды затворения.// Докл. АН СССР. Отд. техн. наук. М.; - 1937. -С.61-111.
66. Орлов И.Е. Агрессивность естественных вод. М.; 1932. 104с.
67. Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. М.; Госстройиздат. 1951. 548 с.
68. Кинд В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. -М-Л.; Госэнергоиздат. 1955. 320с.
69. Огороков С.Д. //Труды ГУ Всесоюзной конференции по бетону и железобетонным конструкциям. -М. Стройиздат. Ч.1.- 1948. С. 121-128.
70. Коган Л.С. Ускоренный метод сравнительной оценки химической стойкости различных цементов. //Труды конференции по коррозии бетона. М.; 1937. С.125-131.
71. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. М.: Госстройиздат, 1953. 259 с.
72. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетона. М.: Стройиздат, 1952. 449 с.

73. Стольников В.В., Фурман М.И. О роли структуры бетона в диффузионном процессе выщелачивания извести. . Докл. АН СССР. XXX. -1951. №5. С. 464-467.
74. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. М.: Автотрансиздат, 1955. 480 с.
75. Иванов Ф.М. Структура и свойства цементных растворов. //Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». Изд-во «Наука». 1966. С. 339-346.
76. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии. М.: Транспорт, 1968. 175 с.
77. Минас А.И. Границы безопасной скорости коррозии бетона железобетонных конструкций. «Известия СКНЦ ВШ. Технические науки». -1974. №4. С.72-84.
78. Дорш К. Твердение и коррозия цементов. Пер. с нем. Харьков. Гос-техиздат УССР. 1936. 139с.
79. Рабальд Э. Строительные материалы, физические свойства и коррозия / Э. Рабальд. Харьков.: Государственное научно-техническое изд-во Украины, 1935. 215 с.
80. Москвин В.М. Кислотоупорный бетон.- М.- Л; ОНТИ. Гл. ред. строит. лит-ры. 1935. 98с.
81. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. М.: Госстройиздат, - 1952. 342 с.
82. Коррозия бетона в агрессивных средах / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1971. 219 с.
83. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1975. 240 с.
84. Москвин, В.М. Долговечность бетона и теория коррозии // Гидротехническое строительство. - 1985. - №8. С.1-4.

85. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. - 1953. № 6. С.3–8.
86. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. М.: Стройиздат, 1980. 535 с.
87. Алексеев, С.Н. Об особенностях коррозионного воздействия кислых газов на железобетонные конструкции / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь // Защита железобетонных конструкций от коррозии. – М.: НИИЖБ, 1972. С. 18-23.
88. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. 205 с.
89. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны — М.: Стройиздат, 1990.-394с.
90. Гузеев Е.А, Механика разрушения в оценке долговечности бетона. «Бетон и железобетон». 1997. №5. С.36-37.
91. Москвин В.М., Михальчук П.А., Толекова А. Прочность, деформативность и коррозионная стойкость бетонов, пропитанных нефтеполимерными смолами. В. кн.: Изучение стойкости железобетона в агрессивных средах. — М.:Стройиздат,1980, с.44-53.
92. Михальчук, П.А. Долговечность железобетонных конструкций и сооружений в агрессивных грунтовых средах. //Долговечность железобетонных конструкций и сооружений в агрессивных грунтовых средах Волгоград: 1987. С. 3-15.
93. Подвальный, А.М. Коррозия бетона при действии физических факторов внешней среды // Коррозия и стойкость железобетона в агрессивных средах. М. НИИЖБ. 1980. С.21-30.
94. Подвальный, А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды / А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. 1982. №9. С.9.

95. Рубецкая Т.В., Бубнова Л.С., Гончар В.Ф., Любарская Г.В., Федченко В.Г. Метод расчета глубины разрушения бетона в условиях коррозии. «Бетон и железобетон». 1971. №10. С.3-5.
96. Рубецкая Т.В., Любарская Г.В. Влияние вида заполнителей на скорость коррозионного процесса в бетоне при действии кислых агрессивных сред. //Сб. трудов НИИЖБ «Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред». М.; 1975.
97. Рубецкая Т.В., Москвин В.М., Бубнова Л.С. Определение скорости коррозии цементного камня, раствора и бетона при постоянном действии агрессивных сред. //В кн. «Защита от коррозии строительных конструкций». М.; Стройиздат. 1971. С.98-103.
98. Иванов Ф.М., Любарская Г.В. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации. В кн.: Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. — Ростов НУД: Изд-во Рост, ун-та, 1985, с.34-41.
99. Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1981. 213 с.
100. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. М.: Стройиздат, 1977. 220 с.
101. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. 187 с.
102. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.; Стройиздат. 1972. 351с.
103. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. М.: Стройиздат, 1988. 303 с.
104. Федорцов А. П. Позитивная коррозия бетона как предпосылка улучшения их свойств агрессивными воздействиями / А. П. Федорцов // Вест. Морд, ун-та. - 2002. №1-2. С. 152-156.

105. Федорцов А. П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения : монография / А. П. Федорцов. - Саранск : Изд-во Мордов. ун-та. 2015. 464 с.
106. Тэйлор, Х. Кристаллизация продуктов гидратации портландцемента / Х. Тэйлор // VI Междунар. конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т 2. Кн.1. М.: Стройиздат, 1976. С.35.
107. Чернявский В.Л. Адаптация абиотических систем: бетон и железобетон / Монография // Днепропетровск, 2008.
108. Яковлев В.В., Головачева Т.С., Щуркова Т.А. Исследование процесса выщелачивания цементного камня. //Труды БашНИИСтроя «Строительные материалы и конструкции». Уфа; 1985. С. 17-29.
109. Бородин О.А. Математическая модель коррозии бетона в движущихся жидких средах. //Труды БашНИИСтроя «Строительные материалы на основе сырьевых ресурсов Башкортостана». Уфа. 1998. С.72-82.
110. Бородин О.А. Расчет скорости потока жидкости, набегающей на бетонную стенку. //Труды НИИпромстроя «Повышение долговечности строительных конструкций и материалов». Уфа. 1987. С.66-72.
111. Заседателев И.Б., Дужих Ф.П., Богачев Е.И. Исследование солевой коррозии бетона методом фильтрации. //Труды ВНИПИтеплопроект «Специальные бетоны и защита строительных конструкций от коррозии», вып. 44. -М.; 1977.
112. Полак А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности. //В кн. «Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии». Т.ХІ.-М.; ВИНТИ. 1986. С. 136-180.
113. Головачева Т.С., Яковлев В.В. Влияние концентрации серной кислоты на скорость коррозионного поражения бетона. //Труды НИИпромстроя/ Уфа. 1982. С.71-78.
114. Осквин В.М., Рояк Г.С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителей.- М.; Стройиздат. 1962. 164 с.

115. Коломацкий А.С., Толстой А.Д., Лесовик В.С., Бабушкин В.И. Влияние сульфида железа на стойкость бетона к коррозии третьего вида. «Бетон и железобетон». 1990. №10. С.41-42.
116. Андреюк Е.Н., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. Киев; Наукова думка. 1977. 164с.
117. Яковлев В.В. Коррозия бетона II вида при различной скорости протекания агрессивной среды. //В сб. « Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций». Изд-во Ростовского университета. 1985. С.89-95.
118. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. М.: Высш. шк., 1989. 382 с.
119. Грановский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / И.Г. Грановский. Киев: Наук. думка, 1984. 299 с.
120. Кинер, Р.А. Свойства веществ: Справочник / Р.А. Кинер.- Хабаровск, 2009. 387 с.
121. Иванов Ф.М. Зависимость стойкости бетона в агрессивной среде от некоторых параметров его структуры.-В кн.: Материалы 6-й Международной конференции "Защита строительных объектов от коррозии"; ЧССР, 1978, с.103-106.
122. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. — М.: Знание, 1977. 64с.
123. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. — М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1979. 342с.
124. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование физико-технологических процессов. — М.: Химия, 1982. 320 с.
125. Лыков А.В. Тепломассообмен. — М.: Энергия, 1978. 480 с.
126. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Диффузия в химико-технологических процессах. Часть 1. М: Юрайт. 2018. 2018. 283 с.

127. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Часть 2. М: Юрайт. 2018. 296 с.
128. Хориути Д. Как найти кинетическое уравнение обратной реакции. В кн.: Проблемы физической химии /Тр. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, вып.2. — М.: Госхимиздат, 1959, с.39.
129. Мчедлов-Петросян, О.П. Статистическое изучение влияния агрессивных грунтовых вод на изменение свойств цементного бетона. /Мчедлов-Петросян О.П., Дубницкий В.Ю., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. //Изв.вузов. Строительство и архитектура. 1975, №6. С. 96-100.
130. Москвин В.М., Рубецкая Т.В., Любарская Г.В. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования // Бетон и железобетон. 1971, №10. С. 10-12.
131. Гордон С.С. Прогноз долговечности железобетонных конструкций //Бетон и железобетон. 1992, №6. С. 92-96.
132. Рекомендации по обеспечению надежности и долговечности железобетонных конструкций промышленных зданий и сооружений при их реконструкции и восстановлении /Харьк. ПромстройНИИпроект. — М.: Стройиздат, 1990. 176с.
133. Рахимбаев Ш.М., Авершина Н.М. Прогнозирование долговечности строительных материалов по единичному сроку испытаний //Строительные материалы. 1994, №4. С. 17-18.
134. Полак А.Ф. О применении теории моделирования к вопросам коррозии бетона в агрессивной среде /Тр. НИИпромстроя, вып. 12. — М.: Стройиздат, 1974, с.260-265
135. Полак А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций. — Уфа: Изд. Уфимск. нефт. ин-та, 1983. 116с.
136. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Основы математической теории процессов коррозии бетона. М.: Научный мир, 2006. 40 с.
137. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики / А.В. Лыков. – Минск: изд-во АН БССР, 1961. – 520 с.

138. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. – М.: Высш. шк., 1967. 600 с.
139. Лыков, А.В. Тепломассобмен (Справочник) / А.В. Лыков. – М.: Энергия, 1971. 560 с.
140. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. – М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
141. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 536 с.
142. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. М., НИИЖБ, 1968. 420 с.
143. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. Иваново: ИПК ПресСто, 2010. 364 с.
144. Карташов, Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел : Учеб. пособие для вузов / Э. М. Карташов. 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 2001. 550 с.
145. Коздоба, Л.А. Методы решения нелинейных задач теплопроводности. - М.: "Наука". 1975. 227 с.
146. Эфрос А.М., Данилевский А.М. Операционные исчисления и контурный интеграл. 1937. 384 с.
147. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. Серия: Справочная Математическая Библиотека. М., Физматгиз 1961г. 524 с..
148. Диткин, В.А. Справочник по операционному исчислению / В.А. Диткин, А.П. Прудников. М.: Высш. шк., 1965. 468 с.
149. Детч, Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М.: Наука, 1971. 288 с.
150. Михайлов, Ю.А. Влияние критериев подобия на тепло- и массообмен при конвективной сушке. Изв. АН Латв.ССР. 1957. N 6. 121 с.



151. Пат. 71164 Российская Федерация, МПК G01N 15/08 (2006.01). Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Федосова Н.Л., Щепочкина Ю.А., Хрунов В.А., Смельцов В.Л.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
152. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.–М.: Высшая школа, 1981.–335 с.
153. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев и др.; Под общ. ред. А.А. Бабушкина. М.: Издательство Московского университета, 1962.–509 с.
154. Белл Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию. М.: Мир, 1975. 160 с.
155. Кокурина Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов. Иваново: Ивановский инженерно-строительный институт, 1988. 46 с.
156. Котлов , В.Г. Процессы тепломассопереноса при напряжённо-деформированном состоянии нагельных соединений: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / В.Г. Котлов; науч. рук. работы С.В. Федосов. Йошкар-Ола, Иваново: ПГТУ, ИВГПУ, 2020. 342 с.
157. Смирнова, Н.Н. Кинетика сорбции и десорбции лизоцима ультрафильтрационными мембранами на основе ароматических полиамидов/ Н.Н. Смирнова, И.А. Небукина // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 51-59.
158. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / Под редакцией члена-корреспондента АН СССР П. Г. Романкова. // Ленинград: Химия, 1987. 572 с.
159. Лаптев А.Г., Ведьгаева И.А. Устройство и расчет промышленных градирен: Монография. Казань: КГЭУ, 2004. 180 с.

160. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А., Л.: Химия, 1974 г. 200 стр
161. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.С. Касьяненко // Вестн. гражданских инженеров. - 2013. - №2 (37). С.65-70.
162. Федосов, С.В. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда - цементный бетон». Частные случаи решения / Р.А. Каюмов, С.В.Федосов, В.Е.Румянцева, В.А.Хрунов, Ю.В. Манохина, И.В. Красильников// Известия КГАСУ. - 2013. - №4 (26). С.343-348.
163. Развитие математических моделей, описывающих процессы коррозии в бетонных и железобетонных конструкциях. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 3. С. 85-93.
164. Математическое моделирование массопереноса в системе цементный бетон - жидкая среда, лимитируемого внутренней диффузией переносимого компонента при жидкостной коррозии первого вида. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. // Строительные материалы. 2021. № 7. С. 4-9.
165. Красильникова, И.А. Моделирование процесса адсорбции на границе раздела "твердое тело-раствор". / Красильникова И.А. // Молодые ученые - развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК). 2017. № 2. С. 87-89.
166. Анализ влияния коэффициента массоотдачи на интенсивность массообменных процессов при жидкостной коррозии бетонов первого вида. Румянцева В.Е., Красильников И.В., Строкин К.Б., Гундин С.А., Красильникова И.А. // В сборнике: Эффективные методологии и

технологии управления качеством строительных материалов. сборник научных трудов по материалам национальной Научно-технической конференции с международным участием. Новосибирский государственный аграрный университет; Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет; Российская академия естественных наук. Новосибирск, 2021. С. 153-156.

167. Методика определения параметров массопереноса (на примере жидкостной коррозии бетона) Красильников И.В., Красильникова И.А. // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 324-326.
168. Системы аварийной защиты от срывов станций биохимической очистки сточных вод. Красильникова И.А., Красильников И.В. Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 199-202.
169. О влиянии температурных криогенных колебаний на деструкцию строительных конструкций. Красильников И.В., Красильникова И.А. // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 31-42.
170. Пример практической реализации математической модели коррозионного массопереноса. Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 19-30.
171. Способ аппроксимации аналитическими уравнениями экспериментальных данных о динамике массопереноса в теле строительных конструкций. Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 11-18.

172. Методика экспериментального определения феноменологического коэффициента диффузии. Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А. // В сборнике: современные материалы, техника и технология. Сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 229-233.
173. Интеграция критериев подобия в дифференциальные уравнения взаимосвязанного нестационарного тепломассопереноса. Красильников И.В., Красильникова И.А. // В сборнике: современные материалы, техника и технология. сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 225-229.
174. Тепломассоперенос в капиллярно-пористых телах в среде с переменными потенциалами. Красильников И.В., Красильникова И.А. // В сборнике: современные материалы, техника и технология. сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 221-225.
175. Условия стабильного существования высокоосновных соединений цементного камня. Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А. // В сборнике: Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 147-149.
176. Vicat L.I. Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer et sur les moyens d'apprécier leur résistance à cette action. Grenoble et Paris, - 1857. - 154p.
177. Kuhl H. Der Baustoff- Zement. Berlin; VEB Vlg. f. Bauwesen. 1963. 676 p.
178. Kulh H. «Zement». 1934. 23. №7. - P. 84-89.
179. Grun R. Chemische Widerstandsfähigkeit von Beton. Berlin, «Zement u. Beton» (Tohind-Ztg.). 1928. 59p.p.
180. Biehl K. Zerstorung von Beton durch aggressive Kohlensaure. Beton und Eisen.- 1928. № 19. P. 70-76.

181. Miller D.G., Manson P.W. Long-Time Tests of Concretes and Mortars Exposed to Sulfate Waters. Techn. Bull., Univers. of Minnesota. Agricultural Ex-perim. Station. 1951. №184. 126 p.
182. Structure and performance of cements / J. Bensted, P. Barnes. Spon Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, - 2002. - 584 p.
183. Bensted, J. The standardization of sulphate-resisting cements / J. Bensted // World cement. - 1995. - № 8. P.47.
184. Van Aardt J.H.P. High alumina cement concrete / J.H.P. van Aardt, T.M. Nemeth, S. Visser. Pretoria: National building research institute, - 1982. - 573 p.
185. Van Aardt J.H.P. Thaumasite formation: a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates / Van Aardt J.H.P., Visser S. // Cement and concrete resistance. - 1975. - № 3. P.225-232.
186. Uchikawa H. The effect of the additives of ground granulated blast furnace slag and fly ash on diffusion of alkaline ions in hardened cement paste / H. Uchikawa // Cement and concrete. - 1985. - № 460. P.20-27.
187. Sucharda O., Konecny P. Recommendation for the modelling of 3D non-linear analysis of RC beam tests // Computers and Concrete. – 2018. V. 21, Is. 1. P/ 11-20.
188. Lehner P., Konečný P. Comparison of Material Properties of SCC Concrete with Steel Fibres Related to Ingress of Chlorides // Crystals. – 2020. 10(3), P. 220.
189. Alnedawi, Ali; Al-Ameri, Riyadh; Nepal, Kali Prasad. Neural network-based model for prediction of permanent deformation of unbound granular materials // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – 2019. Vol. 11, Is.6. P1231-1242.
190. Su, Qiwang; Cai, Gaochuang; Cai, Hongru . Seismic behaviour of full-scale hollow bricks-infilled RC frames under cyclic loads // Bulletin of Earthquake Engineering. – 2017. - 15, P. 2981–3012.

191. Halstead P.E.; Moore A.E. The Thermal Dissociation Of Calcium Hydroxide // Journal of the Chemical Society . — Chemical Society, 1957. — Vol. 769. — P. 3873.
192. Solacolu C., Facaoaru I., Solacolu T. Modele mathematique pour la corrosion sulfatique des mortiers // Mater, et Constr., 1976,9, №49, p.65-72.
193. Prudil S. Presnejsi hodnoceni odolnosti betonu proti utocnemu prostredi. — Stavivo, 1980, 58, №1, s.8-12.
194. Hodnotenic agresivnosti prostrodii a odolnosti betonu /J.Jambor., V.Zivica., H.Vargova., L.Bagel. — Stavebn.cas., 1983,31, №6-7, s.601-610.
195. Giles C. H., Mac Ewan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms // Journal of the Chemical Society. 1960. № 3. P. 3973-3993.

**СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

- ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия»
- ГОСТ 12730.0-78\*. «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости».
- ГОСТ 12730.1-78\*. «Бетоны. Методы определения плотности».
- ГОСТ 12730.3-78\*. «Бетоны. Методы определения водопоглощения».
- ГОСТ 12730.4-78\*. «Бетоны. Методы определения показателей пористости».
- ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».
- ГОСТ 31108-2003. «Цементы общестроительные. Технические условия».
- ГОСТ 310.1-76. «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».
- ГОСТ Р 54194-2010. «Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности».
- ГОСТ 310.2-76. «Цементы. Методы определения тонкости помола».
- ГОСТ 310.3-76. «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Изменения объема».
- ГОСТ 310.4-81. «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».
- ГОСТ 5382-91. «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».
- ГОСТ 112-78. «Термометры метеорологические стеклянные».
- ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия».
- ГОСТ 6709-72. «Вода дистиллированная. Технические условия».
- ГОСТ 23268.5-78. «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебностоловые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния».
- ГОСТ 27677-88. «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие

требования к проведению испытаний».

ГОСТ 28574-2014. «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий»

ГОСТ 5802-86. «Растворы строительные. Методы испытаний»

СП 28.13330.2017 «СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии» (Приказ Минстроя России от 27 февраля 2017 г. № 127/пр).

СП 72.13330.2016 «СНиП 3.04.03-85 Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии» (Приказ Минстроя России от 16 декабря 2016 г. № 965/пр).

СП 340.1325800.2017 «Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования».

ГОСТ 31384-2008. «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования».

СТ СЭВ 4419-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Термины и определения».

СТ СЭВ 4420-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Общие положения».

СТ СЭВ 4421-83 «Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний».

Стандарт EN 206-1 «Бетон - Общие технические требования, производство и контроль качества» разработан техническим комитетом ТС 104, утвержден 12 мая 2000 г.

РД 52.24.496-2018. «Методика измерений температуры, прозрачности и определение запаха воды».

АРГБ.421413.000 РЭ. «Термостат воздушный лабораторный ТВЛ-К. Руководство по эксплуатации».





**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«ГЕОПРОЕКТ»**

153002, г.Иваново, ул.9 Января,д.4 Тел./факс. /4932/ 53-76-14

Email: [geoproekt37@yandex.ru](mailto:geoproekt37@yandex.ru); web: [www.geoproekt37](http://www.geoproekt37)

**В диссертационный совет  
по присуждению ученых степеней**

Исх. № 015/12 от «18» декабря 2021г.

Сообщаем Вам, что компанией ООО «Геопроект» применены результаты научных изысканий соискателя ученой степени кандидата наук И.А. Красильниковой в практической деятельности проектирования и обследования зданий и сооружений.

Результаты диссертационного исследования обеспечили при проектировании железобетонных гидротехнических сооружений применение точных научно обоснованных расчетов долговечности строительных конструкций, с учетом реальных, сезонно изменяющихся, условий эксплуатации. Разработанный численно-аналитический метод неизотермического массопереноса в стенке железобетонной конструкции позволил обосновать применение бетона различных марок по водонепроницаемости по толщине конструктивных элементов, что подтверждается актом внедрения на ООО «Геопроект».

Экономический эффект достигается за счет рационального расположения бетона различных марок по толщине конструкции, в соответствии с особенностями массообменных процессов. Сметная стоимость строительно-монтажных работ на строительство 12-гранной башенной градирни площадью орошения 1600м.кв. в ценах 4 квартала 2021 года на 468 000 рублей ниже, чем без внедрения предложенных выше рекомендаций.

Разработчики: академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.; инженер Красильникова И.А.

Директор ООО «Геопроект»



Шакиров Ф.Т.

**ISO-ENGINEERING**

125362, г. Москва, ул. Б. Набережная, д. 11, корп. 3, под. 1, эт. 1, пом. 1  
сайт: ISO-ENGINEERING.RU, E-MAIL: INFO@ISO-ENGINEERING.RU, тел.: 8(495)789-28-30  
ОГРН 1167746771906, ИНН 7733296552, КПП 773301001

---

**В диссертационный совет  
по присуждению ученых степеней**

**АКТ****о внедрении результатов научно-исследовательской работы**

г. Москва

05.12.2021

ООО «Изо-инжиниринг» подтверждает, что результаты научных изысканий соискателя ученой степени кандидата наук И.А. Красильниковой в практической деятельности нашей организации при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и сооружений.

Внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины неоднородности прочностных характеристик бетона в железобетонных конструкциях, длительное время эксплуатируемых в водной или грунтовой среде с циклическими изменениями температуры, определять изменение прочностных характеристик бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов.

Разработчики:

академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.;

инженер Красильникова И.А.

Генеральный директор

**А.В. Богомазов**