

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Красильников Игорь Викторович

**МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ С
ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ АГРЕССИВНОЙ
СРЕДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:



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

Иваново 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	9
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ.....	22
1.1. История возникновения и развития научных представлений о физико-химических процессах при коррозии бетона.....	22
1.2. Классификация коррозионных процессов в бетоне.....	26
1.3. Физико-химические основы процессов коррозии бетона первого вида (выщелачивание гидроксида кальция).....	31
1.4. Физико-химические основы процессов коррозии бетона второго вида.....	37
1.5. Физико-химические основы процессов коррозии бетона третьего вида.....	41
1.6. Физико-химические особенности процессов коррозии цементного бетона в газовых средах.....	45
1.7. Физико-химические особенности процессов коррозии бетона в биологически активных средах.....	48
1.8. Физико-математические модели процессов коррозии и оценки долговечности бетонов.....	50
1.9. Способы защиты бетона и железобетона от коррозии.....	59
1.10. Выводы по первой главе.....	60
1.11. Постановка задач исследования.....	62
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ КОРРОЗИИ БЕТОНА И МЕТОДЫ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ.....	66
2.1. Систематизация факторов, вызывающих деградацию свойств материалов во времени.....	67
2.2. Общая формулировка методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации.....	69
2.3. Комбинированный метод решения нелинейных задач массопереноса.....	74
2.4. Применение методов теории подобия для решения задач массопереноса.....	76

2.5. Неравномерное изменение прочностных характеристик бетонов по толщине конструкции при их эксплуатации в агрессивных средах.....	80
2.6. Внутренние источники дополнительного выделения гидроксида кальция.....	84
2.7. Выводы по второй главе.....	87
ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ «ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН – ВОЗДУШНАЯ АГРЕССИВНАЯ СРЕДА» С ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ	89
3.1. Общие физические представления об особенностях процесса.....	89
3.2. Моделирование массопереноса агрессивного компонента в капиллярно-пористой структуре бетона при одностороннем воздействии среды.....	96
3.2.1. Математическая формулировка задачи	96
3.2.2. Решение задачи в области изображений по лапласу	99
3.2.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия фурье).....	101
3.2.4. Решение задачи для малых значений критерия фурье	111
3.3. Моделирование массопереноса агрессивного компонента в капиллярно-пористой структуре бетона при двухстороннем асимметричном воздействии среды.....	119
3.3.1. Математическая формулировка задачи	119
3.3.2. Решение задачи в области изображений по лапласу	121
3.3.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия фурье).....	122
3.3.4. Решение задачи для малых значений критерия фурье	131
3.4. Моделирование нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре бетона при его взаимодействии с агрессивным компонентом.....	138
3.4.1. Математическая формулировка задачи	138
3.4.2. Решение задачи в области изображений по лапласу	141

3.4.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия фурье)	143
3.4.4. Решение задачи для малых значений критерия фурье	153
3.5. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментальных данных.....	156
3.6. Выводы по третьей главе.....	162
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ «ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН - ЖИДКАЯ АГРЕССИВНАЯ СРЕДА» С ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ	165
4.1. Общие физические представления об особенностях процесса	165
4.2. Моделирование нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией, внешней массоотдачей и химическим взаимодействием гидроксида кальция с агрессивными компонентами в капиллярно-пористой структуре бетона	169
4.2.1. Математическая формулировка задачи	169
4.2.2. Решение задачи в области изображений по лапласу	174
4.2.3. Аналитическое решение задачи в действительных числах	177
4.2.4. Численные эксперименты для нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей	182
4.2.5. Применение полученных выражений для решения обратной задачи	189
4.3. моделирование нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов	191
4.3.1. Физико-математическая постановка задачи.....	191
4.3.2. Решение задачи нестационарного массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» методом интегрального преобразования лапласа	197
4.3.3. Примеры расчетов динамики и кинетики массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»	211

4.4. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментальных данных.....	220
4.5. Выводы по четвертой главе.....	225
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА В СРЕДЕ С ПЕРЕМЕННЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ И КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА.....	227
5.1. Общая формулировка проблемы расчета нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса	227
5.2. Методология расчета нестационарных массообменных процессов, при жидкостной и биологической коррозии, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции.....	230
5.3. Моделирование нестационарного массопереноса лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей на первом микроучастке	236
5.3.1. Математическая формулировка задачи	236
5.3.2. Решение задачи массопереноса лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей на первом микроучастке методом интегрального преобразования лапласа	239
5.3.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей	247
5.4. Моделирование массопереноса промежуточных микроучастков	255
5.4.1. Математическая формулировка задачи	255
5.4.2. Решение задачи нестационарного массопереноса для промежуточного микроучастка.....	257
5.4.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса для промежуточного микроучастка.....	258
5.5. Моделирование нестационарного массопереноса крайнего односторонне изолированного микроучастка	264
5.5.1. Математическая формулировка задачи	264

5.5.2. Решение задачи нестационарного массопереноса для крайнего микроучастка	265
5.5.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса для крайнего микроучастка	267
5.6 алгоритм расчета динамики и кинетики мсгк нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса	273
5.7. Проверка адекватности разработанной методологии расчета на основе экспериментальных данных о нестационарном массопереносе при биологической коррозии цементных бетонов	277
5.8. Особенности применения методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции при газовой коррозии бетона	283
5.9. Выводы по пятой главе	285
ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ-ЖИДКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СРЕДА»	287
6.1. Методы и материалы экспериментальных исследований кинетики и динамики массопереноса при взаимодействии цементного камня ни жидкой реакционной среды.....	288
6.2. Экспериментальные исследования влияния температуры на кинетику и динамику нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии	291
6.2.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента	291
6.2.2. Результаты экспериментальных исследований.....	293
6.2.3. Определение массообменных характеристик цементного камня	299
6.2.4. Определение характеристик жидкой фазы массопереноса	306
6.3. Экспериментальные исследования особенностей массопереноса при кислотной коррозии цементного камня.....	311

6.3.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента	311
6.3.2. Результаты экспериментальных исследований.....	312
6.3.3. Определение характеристик твердой и жидкой фаз массопереноса	317
6.4. Экспериментальные исследования массопереноса при коррозии цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками	321
6.4.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента	322
6.4.2. Результаты экспериментальных исследований.....	325
6.4.3. Определение характеристик твердой и жидкой фаз массопереноса	327
6.5. Выводы по шестой главе	329
ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ИНЖЕНЕРНЫХ РАСЧЕТАХ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....	332
7.1. Реализация математической модели нестационарного массопереноса при ограниченном объеме жидкости на промышленном резервуаре из монолитного железобетона	332
7.2. Управление долговечностью железобетонной башенной градирни путем моделирования нестационарного массопереноса, с учетом циклически изменяющихся параметров среды эксплуатации и диффузионных характеристик бетона	336
7.3. Определение эффективности ремонтно-восстановительных работ конструкций, эксплуатируемых в газовых агрессивных средах.....	345
7.4. Выводы по седьмой главе.....	350
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	351
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	360
Приложение 1	403
Приложение 2	406
Приложение 3	407
Приложение 4	408

Приложение 5	409
Приложение 6	410
Приложение 7	411
Приложение 8	412
Приложение 9	413
Приложение 10	418

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Обеспечение безопасности человека в среде его жизнедеятельности – одна из главных целей строительной науки, раскрываемая через надежность, долговременность сохранения функций и свойств, т.е. - долговечность, обусловленная стойкостью конструкций и материалов, подвергаемых на жизненном цикле воздействиям агрессивной среды. В системе «конструкция-материал-среда», которая реализуется во времени как динамическая, есть кинетика явлений и процессов изменения состояния – деструкция и деградация материала, расходование ресурса конструкций, истощение работоспособности сооружений и зданий, а соответственно, изменения уровня их безопасности для жизнедеятельности человека.

При проектировании и моделировании по жизненному циклу объектов строительства актуальным становится необходимость учета действительных условий работы конструкции в окружающей ее среде. Необходимо принимать во внимание не только вид агрессивной среды и концентрацию агрессивных веществ в ней, но и колебания температуры, влажности, агрессивности и характеристики конструкции, которые на протяжении жизненного цикла будут претерпевать изменения. Это позволит правильно выбрать исходные материалы, назначить необходимую диффузионную непроницаемость конструкции, что с одной стороны обязательно обеспечит необходимую долговечность, а, с другой, позволит оптимизировать параметры структуры, режимы изготовления и свойства бетона в конструкциях, материалах и изделиях.

В строительной индустрии материалы, изделия и конструкции на основе цементных бетонов имеют самое широкое применение: сборные и монолитные железобетонные конструкции, легковесные блоки; цементно-песчаные растворы для кирпичной кладки, стяжки, штукатурки и т.д. Ежегодный объем производства только цемента в нашей стране превышает 60 млн. тонн.

Современные тенденции диктуют необходимость интеграции математических моделей нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

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. Следовательно, разработка моделей массообменных процессов при коррозионной деструкции конструктивных элементов изготовленных из цементных бетонов, эксплуатируемых в разнообразных агрессивных средах является актуальной научной задачей, решение которой позволит сохранять уникальные сооружения на долгое время, повысит безопасность среды жизнедеятельности человека, а кроме этого, за счет рационального проектирования элементов строительных конструкций, принесет экономический эффект.

На строительные конструкции в реальных условиях эксплуатации воздействуют агрессивные среды, параметры которых изменчивы. На протяжении жизненного цикла колеблются: вид окружающей среды (гидротехнические, портовые сооружения в уровне горизонта воды; намокание надземных элементов зданий и сооружений в период осадков или периодического действия технологических жидкостей; появление со временем на поверхности конструкции микроорганизмов и т.д. и т.п.), либо ее химический состав, температура, влажность (для воздушной среды). В тоже время в литературе практически отсутствуют данные по исследованию массопереноса при коррозии бетона в различных температурных условиях, но температура изменяет параметры массообменных процессов. Разработка математической модели нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции позволит прогнозировать динамику и кинетику исследуемого процесса с учетом меняющихся параметров агрессивной среды на этапе эксплуатации жизненного цикла строительного объекта.

Степень разработанности темы. Воздействию на строительные конструкции различных агрессивных сред, увеличению коррозионной стойкости и долговечности железобетона, разработке новых видов бетонов посвящены исследования В.М. Москвина, Б.В. Гусева, В.И. Бабушкина, В.Ф. Степановой, А.Ф. Полака, В.Б. Ратинова, Ф.М. Иванова, П.А. Михальчука, С.Н. Алексеева, А.С. Файвусовича, Н.К. Розенталя,

С.С. Каприелова, О.П. Мчедлова-Петросяна, А.Е. Шейкина, П.Г. Комохова, В.М. Бондаренко, Е.А. Гузеева, В.И. Соломатова, Ю.М. Баженова, С.В. Федосова, В.П. Селяева, Г.В. Несветаева, А.В. Ферронской, В.Т. Ерофеева, Т.А. Низиной, В.Е. Румянцевой, А.М. Подвального, И.Г. Овчинникова, Л.М. Добщица, В.М. Латыпова, В.И. Римшина, О.В. Артамоновой, В.И. Кондращенко, С.Н. Леоновича, А.П. Федорцова, В.В. Яковлева, С. Andrade, M. Akijama, F. Xing, L. Bertolint, K. Holschemacher, J. Bensted, K. Dorsch, H. Taylor, H. Kuhl, K. Biehl, D. Miller, J. Stark, R. Oberholster, J. Van Aardt, H. Uchikawa, A. Alum, S.I. Pirt, R.T. Ross, G. Griffin, D.K. Platt и др.

Нестационарные процессы тепломассопереноса в системах «твердое тело-жидкость» и «твердое тело-газ» исследовали и моделировали: А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов, С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов, В.В. Кафаров, П.Г. Романков, В.Ф. Фролов, Г.А. Аксельруд, В.Н. Блиничев, В.Н. Кисельников, С.В. Федосов, В.В. Красников, А.С. Гинзбург, К.Н. Белоногов, Б.С. Сажин, А.А. Долинский, Г.С. Шубин, В.Г. Гагарин, А.А. Титунин, В.Г. Котлов, А.М. Ибрагимов, а также зарубежные исследователи: Т. Шервуд, О. Кришер, Г. Карслоу, Д. Егер, А. Маджумдар, Ч. Струмилло, Л.И. Хайфец и многие другие.

Проведенный анализ показал наличие большого количества экспериментальных данных по коррозии бетона и железобетона преимущественно в виде кинетики процесса, обработка данных с анализом динамики коррозии встречается значительно реже. Проведенные исследования позволили установить коэффициенты диффузии гидроксида кальция и многих агрессивных веществ в различных видах бетона, константы скорости химических реакций и некоторые другие параметры массопереноса при коррозии бетона. Используя эти данные, базируясь на фундаментальных теориях тепломассопереноса, можно выполнить математическое моделирование массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися условиями эксплуатации.

Диссертационные исследования выполнены в рамках научной школы академика РААСН Федосова С.В., результатами исследований которой являются математические модели нестационарного тепло- и массопереноса в разнообразных процессах всех стадий жизненного цикла объектов строительства.

Научная гипотеза. Прогнозирование и оценка долговечности бетонных и железобетонных конструкций должны выполняться с учетом фактических или проектных изменений условий эксплуатации на протяжении всего жизненного цикла,

поэтому необходимо формирование методологии научного подхода физико-математического моделирования нестационарного массопереноса целевого (гидроксида кальция) и агрессивного компонентов при взаимодействии бетона с газовой и жидкой агрессивными средами. Отличительной особенностью данной методологии должна стать возможность учета как дискретного, так и перманентного изменения свойств среды эксплуатации, а кроме этого внутренних структурных и диффузионных свойств бетонного композита.

Объектом исследования являются физико-химические массообменные процессы, протекающие в структуре бетона при воздействии на конструкцию агрессивной среды.

Предмет исследования: теоретические и экспериментальные модели, направленные на прогнозирование и оценку надежности и долговечности бетонов, оптимизацию структуры конструкций эксплуатируемых в жидких, газообразных и биологически активных агрессивных средах с изменяющимися параметрами.

Цель диссертационного исследования: развитие и совершенствование методов моделирования нестационарного массопереноса при физико-химических процессах взаимодействия бетона с жидкими, газовыми и биологически активными агрессивными средами с изменяющимися параметрами и свойствами материала для прогнозирования и оценки надежности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

Задачи диссертационного исследования:

1. Изучить и оценить современный уровень научных представлений о физико-химических процессах при жидкостной, газовой и биологической коррозиях 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.

2. Разработать физико-математические модели нестационарного массопереноса целевого (свободного гидроксида кальция) и агрессивного компонентов при взаимодействии бетона с газовой, жидкой и биологически активной агрессивными средами, с учетом изменяющихся в процессе эксплуатации параметров среды и характеристик бетона, которые позволят прогнозировать

динамику (т.е. изменение профиля массосодержаний по толщине конструкции во времени) и кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества).

3. Выполнить численные эксперименты, которые в безразмерных переменных, при различных соотношениях параметров процесса, отраженных в массообменных критериях подобия (Фурье, Био, Кирпичева, Померанцева) для наиболее распространенного интервала их значений покажут динамику и кинетику нестационарного массопереноса при физико-химических процессах взаимодействия бетона с жидкими, газовыми и биологически активными агрессивными средами.

4. Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики жидкостной коррозии бетонов с целью установления адекватности предлагаемых математических моделей (верификация математических моделей) и разрабатываемых инженерных методов расчета.

5. На основе полученных экспериментальных данных определить числовые значения исходных параметров процесса и установить эмпирические законы изменения коэффициентов массопроводности, массоотдачи, интенсивности внутреннего источника массы, параметров равновесия на границе раздела твердой и жидкой фаз, в зависимости от исходного состава бетонной смеси, массосодержания свободного гидроксида кальция (МССГК) и температуры.

6. Разработать и обосновать рекомендации по совершенствованию существующих методов повышения коррозионной стойкости и долговечности бетонных и железобетонных конструкций, реализовать результаты исследований на проектируемых, строящихся и эксплуатируемых объектах.

Научная новизна:

1. Обоснована и разработана методология математического моделирования физико-химических явлений массопереноса для прогнозирования и оценки долговечности бетонов, эксплуатируемых в агрессивных средах с изменяющимися параметрами, на основе нелинейного дифференциального уравнения нестационарной массопроводности параболического типа с объемным источником массы вещества в твердой фазе, произвольным видом функции начального распределения массосодержаний и вариативными граничными условиями.

2. Предложен комбинированный подход к решению нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами основанный на сочетании аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численных методов анализа микропроцессов. При моделировании нестационарного массопереноса в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации, предложено разбить жизненный цикл конструкции на небольшие временные интервалы с постоянными параметрами процесса.

3. Разработаны математические модели нестационарного массопереноса в процессах коррозии для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, необходимые для оценки долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в газовых средах:

- диффузии агрессивного компонента по толщине конструкции при одностороннем и двухстороннем асимметричном воздействии среды, при больших и малых значений массообменного критерия Фурье;

- переноса гидроксида кальция по толщине конструкции при его химическом взаимодействии с агрессивным компонентом.

4. Сформулирована и решена краевая задача нестационарного массопереноса для системы «цементный бетон – жидкая агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, позволяющая рассчитывать массосодержания целевого (свободного гидроксида кальция) и агрессивного компонентов в бетоне при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, тем самым прогнозировать долговечность бетонов.

5. На уровне феноменологических уравнений разработана физико-математическая модель нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов, с учетом наличия объемных источников выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция. Получены аналитические решения задачи нестационарного массопереноса в условиях ограниченного объема жидкости, позволяющие рассчитывать распределение массосодер-

жаний по толщине бетонной стенки емкостного сооружения и концентрацию растворенного гидроксида кальция в жидкости, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов железобетонных конструкций при жидкостной коррозии.

6. Предложена методология расчета динамики и кинетики нестационарных массообменных процессов, при различных видах коррозии (жидкостная, газовая, биологическая и др.), в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, синтезированная из методов микропроцессов, зонального и интегрального преобразования Лапласа.

7. Разработана новая методика определения параметров массообменных процессов при взаимодействии бетона с различными агрессивными средами, с помощью которой из результатов проведенных экспериментальных исследований установлены эмпирические законы изменения коэффициентов массопроводности, массоотдачи, интенсивности внутреннего источника массы, параметров равновесия на границе раздела твердой и жидкой фаз, в зависимости от исходного состава бетонной смеси, массосодержания свободного гидроксида кальция и температуры.

8. Для нестационарного массопереноса в гетерогенных системах коррозии «жидкая агрессивная среда – цементный бетон», «воздушная агрессивная среда – цементный бетон», «жидкая агрессивная среда – нарастающая биопленка – цементный бетон» аналитически и графически установлены кинетические зависимости потоков переносимых компонентов (гидроксида кальция и агрессивных веществ), которые позволяют прогнозировать и оценивать по критическим концентрациям время начала гидролиза высокоосновных соединений цементного камня и достижения агрессивным компонентом поверхности арматуры железобетонных конструкций.

9. Теоретически и экспериментально показана соответствие методологии моделирования, принятых расчетных схем, допущений и аналитических решений реальным физическо-химическим процессам коррозии цементного бетона, что дает возможность определения моментов времени достижения характерных массосодержаний свободного гидроксида кальция в твердой фазе, соответствующей началу разложения высокоосновных минералов цементного камня бетона и оценивать уменьшение механических характеристик бетона.

10. На основе разработанных математических моделей и полученных экспериментальных данных предложено оптимизировать структуру железобетонных конструкций, используя бетоны низкой проницаемости только в защитном слое, находящемся в контакте с агрессивной средой. Проведенные расчеты диффузии целевого компонента показывают значительное снижение интенсивности процессов коррозии данного конструктивного решения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенный комбинированный подход к решению нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами основанный на сочетании аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численных методов анализа микропроцессов является базой для последующего теоретического анализа явлений диффузии в коллоидных капиллярно-пористых телах при изменяющихся массообменных свойствах материала и потенциалах переноса. Практическая значимость состоит в создании алгоритмов расчета, основанных на разработанных математических моделях долговечности бетона строительных конструкций, рекомендациях по совершенствованию и оптимизации существующих методов повышения коррозионной стойкости и долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Результаты исследований реализованы на проектируемых, строящихся и эксплуатируемых объектах.

Методология и методы исследования. Основу методологии составляют принципы системного подхода, реализуемые через теоретическое обоснование и формулирование проблемной ситуации, рассмотрение и анализ способов решения проблемы, определение целей исследования и критериев их достижения, выбор средств достижения целей и степени декомпозиции системы, построение математической модели, планирование и выполнение экспериментов, связанных с параметрической идентификацией и верификацией методологии моделирования, принятых расчетных схем, допущений и аналитических решений реальным физико-химическим процессам нестационарного массопереноса при коррозии бетона в агрессивной среде с изменяющимися параметрами

Математическое моделирование нестационарного массопереноса в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации выполнено на основе математического аппарата методов математической физики,

включающих теорию операционного исчисления, метод интегрального преобразования Лапласа, теории тепломассопереноса, метод микропроцессов академика РААСН С.В. Федосова. Параметрическая идентификация моделей проведена с использованием комплекса стандартных физико-химических методов анализа. Экспериментальные исследования массопереноса при жидкостной коррозии цементного камня проводились с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств жидкой и твердой фаз, с применением стандартных методов и методик ГОСТ. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами статистической обработки и математической аппроксимации.

Положения, выносимые на защиту:

- методологический подход к моделированию физико-химических гетерогенных процессов нестационарного массопереноса при коррозии бетона в агрессивной среде с изменяющимися параметрами;

- формулировка и решение физико-математических задач нестационарного массопереноса с неравномерным начальным распределением и наличием фронта химического взаимодействия агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция в гетерогенной системе «воздушная агрессивная среда – цементный бетон» при газовой коррозии железобетона;

- математические модели нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента для системы «цементный бетон – жидкая агрессивная среда» при неограниченном объеме жидкой фазы, неравномерном начальном распределении и химическими превращениями в твердой фазе;

- аналитические решения задачи нестационарного массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» с ограниченным объемом жидкой фазы и наличии внутреннего объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция в твердой фазе при жидкостной коррозии цементных бетонов;

- методология расчета динамики и кинетики нестационарного массопереноса при коррозии цементных бетонов в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, при произвольном начальном распределении массосодержаний и комбинированных граничных условиях;

- методика совместного определения коэффициента массопроводности и интенсивности внутреннего объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция в бетоне;

- результаты теоретических и экспериментальных исследований нестационарного массопереноса при коррозии бетонов в жидких, газообразных и биологически активных агрессивных средах с изменяющимися параметрами.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлена применением научных методов познания, подтверждается использованием апробированных методов математического моделирования; обеспечивается методически обоснованным комплексом исследований на поверенном экспериментальном оборудовании; статистической обработкой с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов, полученных разными методами; сопоставлением полученных результатов с опубликованными результатами исследований других авторов.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на международных («Информационная среда вуза», г. Иваново, 2009-2017 гг.; «ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие Смеси», г. Москва, 2012 г.; «Перспективные задачи инженерной науки», г. Барселона (Испания), 2013г.; «Архитектура. Строительство. Образование», г. Магнитогорск, 2013г.; «Задачи и методы компьютерного моделирования конструкций и сооружений», г. Москва, 2013, 2018, 2021гг.; «Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов», г. Йошкар-Ола, 2013 г.; «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК», г. Иваново, 2014 г.; «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы», г. Иваново, 2015, 2017 гг.; «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе», г. Москва, 2015г.; «Инновации в строительстве-2017», г. Брянск, 2017 г.; «Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт» г. Тамбов, 2020 г.; «Молодые ученые - развитию национальной технологической инициативы» г. Иваново, 2014-2022 гг.; «International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering» (MPCPE), г. Владимир, 2021 г.;

«Modelling and Methods of Structural Analysis», г. Москва, 2021 г.; «Современные материалы, техника и технология», г. Курск, 2021г.; «Актуальные вопросы строительной физики. Энергосбережение. Надежность строительных конструкций и экологическая безопасность», г. Москва, 2012,2013,2021,2022 гг.) и Всероссийских («Актуальные вопросы строительства», г. Новосибирск, 2013г.; «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» г. Саранск, 2016, 2018, 2019, 2020, г.; «Цифровые технологии в производстве», г. Кострома, 2020 г.; «Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов», г. Новосибирск, 2021 г.; «Современные проблемы материаловедения», г. Липецк, 2023 г.) научно-практических конференциях и форумах.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 97 научной публикации, в том числе: 26 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 9 статей в научных журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Web of Science и Scopus; 1 монография.

Внедрение результатов исследований. Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений на производственных объектах ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», (акты о внедрении от 12.09.2012, г. Москва и от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково). Основные результаты исследований применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений, проводимых ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой» (акт о внедрении от 28.11.2015, г. Иваново). Практические результаты исследований были использованы при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и сооружений компанией ООО «ИСО-Инжиниринг». Результаты исследований применены при прогнозировании и сопоставлении изменения прочности и содержания агрессивных веществ по толщине железобетонных конструкций, позволили оптимизировать мероприятия по обеспечению долговечности железобетонных конструкций (акт о внедрении от 05.12.2021, г. Москва). Разработанные математические модели позволили при проектировании

железобетонных гидротехнических сооружений выполнить расчеты долговечности конструкций из цементных бетонов, с учетом проектных изменяющихся условий эксплуатации, обосновать и внедрить применение бетона различных марок по водонепроницаемости по толщине конструктивных элементов, что подтверждается актом внедрения на ООО «Геопроект» (акт о внедрении от 18.12.2021, г. Иваново).

Рекомендации, основанные на основных результатах исследования, применены для повышения коррозионной стойкости выпускаемых железобетонных изделий и конструкций АО «Железобетон» (г. Иваново) и позволили разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности и защите бетонных и железобетонных конструкций от коррозии; оптимизировать структуру железобетонных конструкций, не снижая их долговечности уменьшить себестоимость (акт о внедрении от 25.10.2022, г. Иваново).

Теоретические и экспериментальные модели, разработанные в диссертационном исследовании, внедрены в учебный процесс кафедр «Архитектура и строительные материалы» и «Строительство и инженерные системы» Ивановского государственного политехнического университета при проведении лекционных и лабораторных занятий бакалавров направления 08.03.01 «Строительство» и магистров направления 08.04.01 «Строительство» для обучения по дисциплинам «Строительные материалы», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Железобетонные и каменные конструкции», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Управление жизненным циклом объектов капитального строительства», «Организация ремонтно-восстановительных работ на строительных объектах с помощью BIM-технологий» (акт о внедрении от 27.12.2022, г. Иваново).

Личное участие автора заключается в выборе объектов, методологии и методов исследований, постановке цели и задач, разработке комплекса теоретических и экспериментальных изысканий; осуществлении постановке и решении краевой задачи массопроводности; выполнении, обработке и анализе основных результатов, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. В совместных работах, опубликованных в соавторстве, автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертационного исследования.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите. Диссертационное исследование (предмет исследования, содержание задач и результаты решения) соответствует паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, в том числе направлениям исследований: «2. Разработка математических моделей физико-механических, физико-химических, биологических, гидромеханических и тепломассообменных процессов, оптимизирующих параметры структуры, режимы изготовления и свойства строительных материалов и изделий. 4. Разработка и развитие теории формирования прочности и разрушения композиционных строительных материалов под действием различных эксплуатационных факторов. 10. Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла. 11. Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации».

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 418 страницах машинописного текста, содержит 125 рисунков, 40 таблиц, список литературы из 441 наименования и 10 приложений.

Благодарность. Автор выражает глубокую благодарность и признательность за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы академику РААСН, доктору технических наук, профессору Сергею Викторовичу Федосову.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

1.1. История возникновения и развития научных представлений о физико-химических процессах при коррозии бетона

В современной строительной индустрии материалы, изделия и конструкции на основе цементных бетонов имеют самое широкое применение. Найти здание, в котором не применены такие материалы практически невозможно. В тоже время, бетон - один из древнейших строительных материалов. Известное, наиболее раннее известное применение бетона зафиксировано археологами при раскопках хижин древнего поселения. Установлено, что в 5600 г. до н.э. полы в хижинах толщиной 250 мм были сделаны из гравия и извести. Из извести с добавлением природных гидравлически активных веществ[193] построены многие сооружения Древнего Рима, галереи египетского лабиринта (3600 лет до н.э.), часть Великой Китайской стены (III век до н.э.), ряд сооружений на территории Индии и в других местах[378].

Первые известные научные исследования процессов коррозии бетона на гидравлических вяжущих выполнены в 40-х г.г. XIX века Л.Ж. Вика [435]. Им установлено, что причиной разрушения морской водой Тулонского корабельного дока стало химическое взаимодействие гидроксида кальция и солями магния [193].

Во второй половине XIX в., ввиду изобретения портландцемента, началось индустриальное применение бетона и железобетона для строительства как промышленных, так и гражданских объектов, эксплуатируемых как в жидких, так и газо-воздушных агрессивных средах [3].

Исследования гидратации портландцемента и его коррозионной стойкости проводились параллельно, и зачастую одними и теми же исследователями. Улучшалось качество железобетонных конструкций, требовались знания о физико-химических процессах происходящих в системе «железобетон – агрессивная среда», появилась необходимость исследовать устойчивость соединений цементного камня к не только к механическим, но и физическим воздействиям [28].

В 1902-1904 годах Шуляченко А.Р., Чарномский В.И. и Байков А.А. обследовали несколько прибрежных сооружений, определили причины деструкции бетона в морской воде [24-27,363]. В результате наблюдений и испытаний пришли к выводу, что бетоны и растворы на различных гидравлических вяжущих имеют повреждения от механического действия воды, разностей давления, а также в результате химического разложения морской водой [363]. Ими были разработаны рекомендации по снижению деструктивного влияния морской воды, основанные на принципах герметизации швов в конструкциях морских сооружений и снижению проницаемости материалов

В 20-х годах прошлого века Миллер и Мэнсон начали натурные испытания 122 вида вяжущих, из которых было изготовлено 75 тыс. образцов [424]. Агрессивными средами в их исследованиях были озерная вода, сульфаты натрия и магния. Образцы исследовались после 25 и 50 лет испытаний.

В Европе и Америке в первой половине прошлого столетия выполнено большое количество исследований, направленных на обеспечение долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Опубликованы результаты исследований Э. Рабальда (E. Rabald)[79], К. Дорша (K. Dorsch)[78], К. Биля (K. Biehl)[402], Р. Грюна (R. Grun)[414], Х. Кюля (H. Kuhl)[418,419].

В СССР исследования коррозии бетона и железобетона в различных агрессивных средах проводились научно-исследовательскими институтами (НИИЖБ, НИИПромстрой и др.). Регулярно проводились конференции, посвященные данной проблеме. Разработаны строительные нормы и правила, учитывающие агрессивность среды эксплуатации, заложены принципы и методы исследования бетона подверженного коррозии, собраны и систематизированы экспериментальные данные о коррозионной стойкости бетона и железобетона в различных агрессивных растворах. Разработаны и изучены модифицирующие добавки в бетон и их влияние на диффузионные процессы и коррозионную стойкость. Научные исследования процессов коррозии бетонов в первой половине прошлого столетия отражены в работах советских ученых Мощанского Н.А. [197,198], Стольников В.В.[294], Минаса А.И.[176], Будникова П.П. [42], Бута Ю.М. [43,44], Кинда В.А. [108,109], Скрамтаева Б.Г.[282],

Шестоперова С.В. [376,377], Юнга В.Н. [378], Дементьева Г.К.[73], Кувыкина Б.А.[147], Орлова И.Е. [214], Кинда В.В.[110,111], Огорокова С.Д.[213], Когана Л.С. [114].

В монографии [193] профессор Москвин В.М. впервые предложил классифицировать многообразие коррозионных процессов бетона на три основополагающих вида, каждый из которых подчиняется своим закономерностям и сформулировал определение каждого вида по сумме ведущих признаков, что является основой современной теории коррозии бетона. В.М. Москвин был основателем и долгие годы руководил Центральной лабораторией коррозии бетона НИИЖБ. Им создана научная школа, представители которой Иванов Ф.М. [85-96], Алексеев С.Н.[5-8,192], Степанова В.Ф.[285-293], Батраков В.Г.[29], Подвальный А.М.[220,221], Каприелов С.С.[100,101], Розенталь Н.К.[247-251], Фаликман Р.В. [182], Гузеев Е.А.[64], Михальчук П.А.[182], Рубецкая Т.В. [184,185,257,258], Любарская Г.В.[185,186,257,258], Чехний Г.В.[89,90,288,291] выполнили множество лабораторных и натурных испытаний коррозионной стойкости бетонов с самых разнообразных агрессивных средах, разработали некоторые модели процессов коррозии, систематизировали и упорядочили методы защиты строительных конструкций от коррозии и обеспечения долговечности.

К настоящему времени в России проведена большая работа по разработке теории расчета надежности, долговечности и живучести конструкций из бетона и железобетона. Проведены масштабные теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии при действии на бетон различных агрессивных сред, разработаны методы прогнозирования долговечности строительных материалов и конструкций, разработаны составы бетонов и растворов высокой коррозионной стойкости. Большая роль в этих исследованиях принадлежит Александровскому С.В. [3,4], Артамоновой О.В. [12,13,366], Бабушкину В.И. [15-17,118], Баженову Ю.М. [18-22], Бондаренко В.М. [35-37], Бородину О.А. [38,39], Вербецкому Г.П. [46], Глекелю Ф.Л. [59], Гордону С.С. [61], Гусеву Б.В. [65-68], Дороненкову И.М. [77], Ерофееву В.Т. [80,120,307], Калашникову В.И. [98], Карпенко Н.И. [103], Комохову П.Г. [14,119,120], Королеву Е.В. [124], Красильникову К.Г. [126],

Курочке П.Н. [152,153], Ларионовой З.М. [156-158], Латыпову В.М. [159-161], Леоновичу С.Н. [369,370], Лесовику В.С. [118,162,163], Милованову А.Ф. [46], Михальчуку П.А. [180], Мчедлову-Петросяну О.П. [199-203], Несветаеву Г.В. [205,206], Низиной Т.А. [123,207], Овчинникову И.Г. [174,211,212], Петрову В.В. [46], Полаку А.Ф. [14,222-228], Пухаренко Ю.В. [231-234], Пухонто Л.М. [235], Ратинову В.Б. [239-241], Рахимбаеву Ш.М. [242,425], Римшину В.И. [45,245,246], Рояку Г.С. [253-256], Румянцевой В.Е. [264-275], Селяеву В.П. [277-281], Соломатову В.И. [280,284], Старцеву О.В. [80], Травушу В.И. [305-309], Шейкину А.Е. [372,373], Файвусовичу А.С. [65-68], Федосову С.В. [321-354], Ферронской А.В. [359], Федорцову А.П. [315,316], Чернову В.Н. [365], Чернышову Е.М. [12,18,366], Яковлеву В.В. [390-393], Ярцеву В.П. [394] и многим др.

Большую известность по всему миру получили исследования коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций проведенные следующими учеными: Х. Тейлором (H. Taylor) [301,302], Й. Штарком (J. Stark) [381-385], Р. Оберхольстером (R. Oberholster) [210], Виссером С. (Visser S) [396], Дж. Ван-Аардом (J. Van Aardt) [395,396], Эр-Рияд Аль-Амери (Riyadh Al-Ameri) [397], Барбозой В. (Barbosa W.) [398], Бодуэном Дж.Дж. (Beaudoin J.J.) [399], Дж. Бенстедом (J. Bensted) [400,401], Х. Ючикавой (H. Uchikawa) [432], Фельдманом Р.Ф. (Feldman R.F.) [411], П. Конечным (P. Konečný) [420,430], Гаочжуаном Кай (Gaochuang Cai) [430] и другими [403-405,412-425,428-438].

Выполненный при проведении диссертационного исследования анализ научных публикаций Российских и зарубежных ученых показывает наличие большого количества экспериментальных данных по коррозии бетона и железобетона преимущественно в виде кинетики процесса, обработка данных с анализом динамики коррозии встречается значительно реже. Проведенные исследования позволили установить коэффициенты диффузии гидроксида кальция и многих агрессивных веществ в различных видах бетона, константы скорости химических реакций и некоторые другие параметры массопереноса при коррозии бетона. Используя эти данные, базируясь на фундаментальных теориях тепло-массопереноса, можно выполнить математическое моделирование массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися условиями эксплуатации.

1.2. Классификация коррозионных процессов в бетоне

Коррозия представляет процесс разрушения конструкции или материала в результате воздействия химических или физических факторов [17].

При проектировании и моделировании по жизненному циклу объектов строительства актуальным становится необходимость учета действительных условий работы конструкции в окружающей ее среде. Необходимо принимать во внимание не только вид агрессивной среды и концентрацию агрессивных веществ в ней, но и колебания температуры, влажности, агрессивности и характеристики конструкции, которые на протяжении жизненного цикла будут претерпевать изменения. Это позволит правильно выбрать исходные материалы, назначить необходимую диффузионную непроницаемость конструкции, что с одной стороны обязательно обеспечит необходимую долговечность, а, с другой, позволит оптимизировать параметры структуры, режимы изготовления и свойства бетона в конструкциях, материалах и изделиях.

На протяжении жизненного цикла строительного объекта внешняя и внутренняя окружающие среды на конструкцию помимо механических нагрузок и воздействий, действуют физические и химические факторы, провоцирующие деструкцию материала. Деструкцию бетона и железобетона вызывают: жидкие агрессивные среды (речные, морские и грунтовые воды; промышленные и бытовые стоки); воздушные агрессивные среды с высокими концентрациями агрессивных веществ и влажностью; периодически и многократно повторяющиеся колебания температур (годовые и суточные), циклическое воздействия по типу «замерзание-оттаивание», «нагрев-охлаждение», криогенные фазовые переходы; воздействие микроорганизмов, продукты жизнедеятельности которых агрессивны по отношению к составляющим цементного камня; циклическое воздействия по типу «увлажнение-высыхание» (колебания атмосферной влажности, специфические условия службы, конструкций гидротехнических сооружений в зоне переменного уровня воды); кратковременные повторяющиеся механические воздействия (удары волн, выветривание, истирание, абразивное истирание льдом).

Деструкцию бетона, наряду с внешними факторами, вызывают и внутренние: высокая диффузионная проницаемость (например легких бетонов); взаимодействие элементов заполнителей с составляющими цементным камнем (кремнезема с щелочными растворами); различное температурное расширение цементного камня, мелкого и крупного заполнителей и др.

Внутренние факторы прежде всего связаны с особенностями исходных компонентов, технологии изготовления бетонной смеси и конструкции. Все эти факторы можно ограничить уже на стадии возведения объекта строительства.

Внешние факторы связаны с окружающей средой эксплуатации конструкции. СП 28.13330.2017 (Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85) «Защита строительных конструкций от коррозии» выделяет следующие агрессивные окружающие среды для строительных конструкций: газообразная (прежде всего воздух, содержащий в разной концентрации агрессивные вещества в виде газа, пара, аэрозоли); твердая (пыль или мелкие частицы загрязняющих веществ, осаждаемые на поверхности конструкции); жидкая (речные, морские, грунтовые воды; жидкие промышленные и бытовые отходы); биологически активная (бактерии, грибы, лишайники).

На одну и ту же конструкцию часто действует одновременно разные агрессивные среды, либо вид агрессивной среды может изменяться. К примеру, в воздухе промышленных объектов всегда большие концентрации агрессивных газов, имеются производственные участки с избыточной влажностью и много пыли[192]. Среда, в зависимости от содержания и концентрации компонентов, по степени агрессивности подразделяются на неагрессивные, слабо-, средне- и сильноагрессивные. При этом они различны для бетона и железобетона.

Н.Л. Мощанский [198] предлагал оценивать степень воздействия агрессивной среды по внешнему виду бетонных образцов по пятибалльной системе, где 5 – отличное состояние образцов, без изменения внешнего вида; 1 – полное разрушение. За критерий стойкости принимают продолжительность до появления признаков визуально оцениваемых разрушений бетона.

По классификации, предложенной профессором В. М. Москвиным [193], коррозию, при воздействии на бетон жидкостей, следует разделить на три вида, по которым принципиально отличается причина деструкции материала:

– при коррозии бетона I вида, он находится во взаимодействии с водой низкой жесткости, имеющиеся в ней количество солей настолько мало, что их возможным химическим взаимодействием с составляющими бетона можно пренебречь, деструкцию вызывают процессы: массоперенос свободного гидроксида кальция и последующий гидролиз клинкерных минералов цементного камня. После начала разложения высокоосновных соединений цементного камня изменяются механические характеристики бетона, в первую очередь прочность.

– при коррозии бетона II вида, он находится во взаимодействии с водными растворами солей и кислот, которые диффундируют в его капиллярно-пористую структуру и вступают в химическое взаимодействие со свободным гидроксидом кальция, параллельно происходит массоперенос свободного гидроксида кальция в жидкость. Продукты реакций - легко растворимы водой, либо аморфные малорастворимые, не обладающих вяжущей способностью. Деструкция развивается так же ввиду начавшегося разложения высокоосновных соединений цементного камня.

– при коррозии бетона III вида, он находится во взаимодействии с водными растворами солей и кислот (преимущественно сульфатов), которые диффундируют в его капиллярно-пористую структуру и вступают в химическое взаимодействие с составляющими цементного камня, параллельно происходит массоперенос свободного гидроксида кальция в жидкость. Продукты реакций - малорастворимы водой кристаллизующиеся соли. Кристаллы образующихся веществ превышают размеров пор бетона, что вызывает значительные внутренние напряжения в стенках структуры цементной матрицы.

Воздействие газовой среды коррозионную стойкость бетона предложено оценивать профессором С. Н. Алексеевым [8] по продуктам реакции агрессивного газа с раствором гидроксида кальция: газы первой группы, при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют практически нерастворимые и малорастворимые кальциевые соли, объем продуктов реакции мал; газы второй группы, при

химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют слабо растворимые кристаллизующиеся соли кальция; газы третьей группы, при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют образуют высокогигроскопичные, хорошо растворимые кальциевые соли. Отдельно следует рассматривать продукты реакций, которые вызывают или не вызывают электрохимические реакции на поверхности стали в щелочной среде бетона.

Коррозия бетона в газовых средах протекает интенсивнее при наличии влаги. Процессы диффузии свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов при коррозии в газовых и жидких средах схожи [192].

В. В. Кинд [110] предложил выделить следующие основные виды коррозии при контакте цементного камня с природными водами: коррозия выщелачивания $pH=7$ (диффузия свободного гидроксида кальция из цементного камня в воду); кислотная коррозия – результат воздействия на цементный камень любых растворов кислот при значениях $pH < 7$ (частный случай: углекислотная коррозия); сульфатная коррозия – химическое взаимодействие цементного камня с анионами SO_4^{2-} , либо сульфата натрия или калия; магниальная коррозия - химическое взаимодействие цементного камня с анионами Mg^{2+} ; сульфатно-магниальная – одновременное действие на цементный камень ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} .

Природные воды (атмосферные, грунтовые, речные, морские) имеют различный химический состав, дифференцируемый географическим положением, глубиной (от уровня земли или моря) нахождения и циклами времен года. Для сравнения представим химический состав некоторых водоемов России (см. таблицу 1.1). Из таблицы 1.1 видно, что даже пресная вода рек имеет некоторое количество веществ, способных провоцировать развитие в бетоне коррозии по механизмам второго и третьего видов.

Таблица 1.1 – Примерный химический состав некоторых водных объектов[40]

Источник	Место отбора пробы	Содержание ионов и оксидов, мг/л								
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₃ ⁻²	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃
Реки										
Амударья	г. Керки	90,2	15,2	118,6	190,4	202,7	126,9	-	10,0	-
Амур	г. Хабаровск	13,4	2,5	-	42,7	4,2	3,0	-	9,0	6,8
Ангара	г. Ангарск	16,5	4,3	4,3	67,6	7,0	2,2	-	-	0,7
Волга	г. Ярославль	34,4	9,1	2,2	119,0	23,1	5,8	-	8,7	0,8
Волга	г. Казань	14,5	14,5	18,3	140,3	140	15,0	-	3,0	0,0
Волхов	г. Новгород	23,7	3,5	6,2	73,2	6,7	14,0	0,3	13,7	1,26
Воронеж	г. Липецк	72,2	17,4	12,5	280,6	33,5	10,0	-	21,6	-
Сев. Двина	г. Архангельск	102,0	16,8	6,9	264	93,2	7,1	-	10,2	-
Дон	г. Задонск	53,9	29,4	19,6	293,5	48,2	5,0	-	-	-
Енисей	г. Красноярск	37,0	9,1	-	140	10,1	3,2	-	11,4	3,9
Иртыш	г. Омск	28,1	17,0	36,1	165	31,7	34,0	3,0	5,7	-
Кама	г. Березняки	90,0	8,5	240,0	134,4	50,4	440,0	-	9,7	-
Клязьма	г. Владимир	47,0	10,3	25,1	158,7	52,7	21,0	1,2	16,6	12,0
Лена	г. Якутск	47,2	13,4	81,3	147,5	61,9	116,6	-	-	-
Миасс	г. Челябинск	56,0	22,8	39,6	85,5	214	19,0	-	6,0	30,5
Москва	г. Москва	60,0	15,8	-	201	13,5	255,5	-	10,0	0,4
Нева	г. Санкт-Петербург	9,0	1,2	2,7	26,2	6,1	3,9	-	5,9	0,3
Обь	г. Новосибирск	49,2	9,4	0,7	74,0	91,2	5,2	0,1	12,5	0,1
Ока	г. Н. Новгород	91,8	16,8	7,8	244	81	22,0	-	17,8	0,4
Печора	г. Усть-Цильма	12,2	3,5	2,6	47	5,8	4,0	-	7,6	0,5
Томь	г. Кемерово	23,4	5,2	-	58,33	20,5	8,8	-	19,2	10,5
Урал	г. Гурьев	108,2	9,7	107,3	234,2	107	170,0	-	9,1	-
Цна	г. Тамбов	100,0	23,1	20,3	275	95	40,0	10,0	28,0	0,6
Шексна	г. Череповец	61,6	15,8	2,3	128,1	97,7	2,4	-	6,7	0,5
Озера										
Каспийское море		381	764	3274	105	3013	5407	-	-	-
Байкал		21,3	4,3	0,3	68,3	6,4	3,5	-	-	-
Балхаш		38,7	106	331	194	572	345,0	-	10,1	-
Другие водные объекты										
Прибрежная зона океана		418	1329	11030	146	2767	19833	-	-	-
Черное море		246	648	5530	81	1305	9626	-	-	-
Пруд Несветай	г. Красный Сулин	84,1	50,5	246	201	646	82,0	-	5,6	-
Черепетская ГРЭС	г. Суворов	56,9	6,0	5,1	164,3	35,3	4,5	-	6,3	-

1.3. Физико-химические основы процессов коррозии бетона первого вида (выщелачивание гидроксида кальция)

К первому виду жидкостной коррозии бетона относятся процессы, связанные с растворением структурных составляющих цементного камня. Механизм коррозии первого вида развивается в водных растворах низкой жесткости, имеющиеся в ней количество солей настолько мало, что их возможным химическим взаимодействием с составляющими бетона можно пренебречь. Интенсифицирует растворение структурных составляющих цементного камня фильтрация воды через толщу конструкции [192].

Итак, растворимость в воде (табл. 1.2) соединений, определяющих прочность кристаллизационных контактов в цементном камне [9,63] определяет возможность жидкостной коррозии.

Таблица 1.2. – Растворимость в воде некоторых веществ цементного камня

Вещество	Химическая формула	Температура, °С	Растворимость в воде, моль/л
Гидроксид кальция	Ca(OH) ₂	0	0,0177
		29	0,0174
		25	0,0161
		30	0,0153
		40	0,0141
		50	0,0130
		60	0,0116
		70	0,0101
Двуводный сульфат кальция, гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	20	0,0153
		40	0,0154
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃	20	0,0071
		40	0,0076
		60	0,0078
Трехкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO ₂ ·3H ₂ O	10	0,0015
		20	0,0015
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	20	0,0011
		40	0,0012
Гиллебрандит	2CaO·SiO ₂ ·(OH) ₂	20	0,0011
Ксонотлит	CaO·SiO ₂ ·(OH) ₂	25	0,0002
Тоберморит	5CaO·6SiO ₂ ·(OH) ₂	25	0,0002

Гидроксид кальция наиболее растворимый (табл. 1.2) компонент цементного камня, поэтому, при контакте цементного камня с жидкостью с него начинается массоперенос - «выщелачивание» [193]. Со временем, после удаления значительной части свободного гидроксида кальция, начинается гидролиз кальциевых высокоосновных соединений цементного камня (см. таблицу 1.3), с их распадом на оксиды алюминия, железа, кремния и гидроксид кальция [13].

Гидроксид кальция хорошо растворяется в нормальных условиях и способен растворяться даже в дистиллированной воде при температуре 20 °С [63], однако при повышении температуры, ввиду разрушения стабилизирующих сольватных оболочек молекул растворимость гидроксида кальция падает (рис. 1.1).

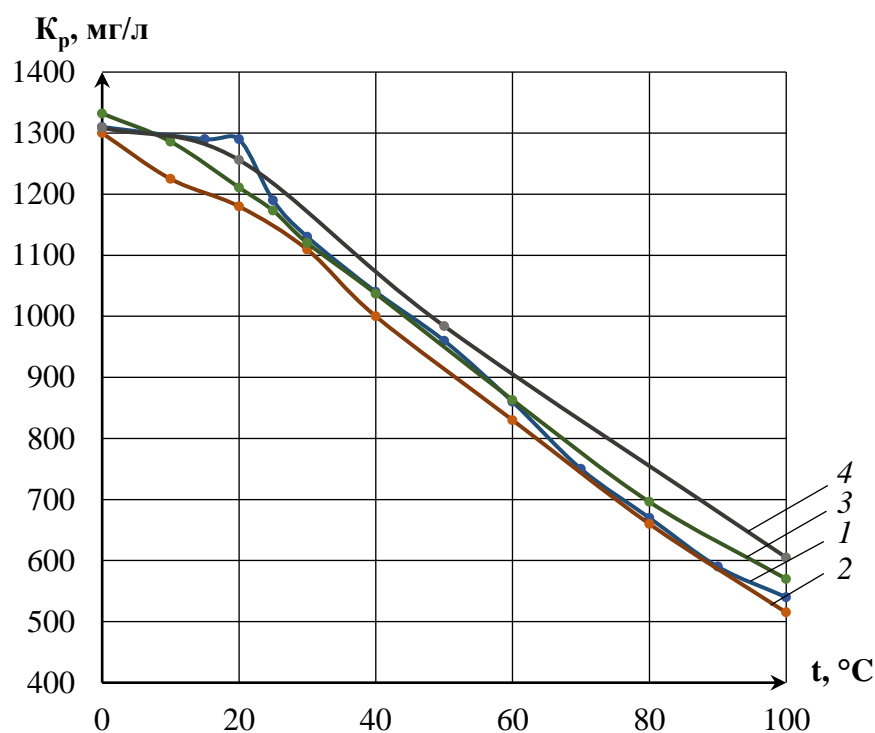


Рисунок 1.1. Растворимость гидроксида кальция в воде (в пересчете на CaO) при различных температурах по данным 1 –И.Г. Грановского [63], 2 –Ф.М. Иванова [10], 3 - Р.А. Кинера[112], 4- П.Е. Холстеда и А.Э. Мура [415]

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

Построенные по данным литературных источников графические зависимости растворимости гидроксида кальция от температуры, по общему характеру близки друг к другу, но имеют существенные численные отличия при стандартной температуре.

Растворимость гидроксида кальция изменяется в присутствии анионов и катионов. Наличие в растворе Ca^{2+} или OH^- снижает растворимость гидроксида кальция, а присутствие других ионов (например, SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+}), в частности появившиеся в при диффузии из жидкости, - повышает [151]. Следовательно, соли, снижая растворимость, уменьшают и интенсивность массопереноса гидроксида кальция, тем самым ингибируют коррозию бетона.

Все минералы цементного камня существуют только в насыщенных растворах гидроксида кальция определенного массосодержания [5,191-194] (см. табл. 1.3). Растворение свободных кристаллов гидроксида кальция некоторое время позволяет поддерживать МССГК в порах бетона близкой к концентрации насыщения раствора.

Таблица 1.3 – Равновесные массосодержания свободного гидроксида кальция (МССГК) различных минералов цементного камня при температуре +20°C

Минерал цементного камня	Химическая формула	Содержание в цементном камне, %	Граничные значения МССГК, г/л (в пересчете на CaO)	
			от	до
Трёхкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37 ... 60	1,10	1,29
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15 ... 37	1,29	
Однокальциевый силикат	$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	2 ... 5	0,31	0,52
Четырехкальциевый алюминат	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,1 ... 4	1,06	1,08
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7 ... 15	0,415	0,56
Двухкальциевый алюминат	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1 ... 4	0,16	0,36
Четырехкальциевый гидроферрит (целит)	$4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	1 ... 8	1,06	1,29
Двухкальциевый гидроферрит	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5 ... 6	0,64	1,06
Гидросульфоалюминат кальция	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \times \times 3\text{CaSO}_4\cdot 30\text{H}_2\text{O}$	0,1 ... 2	0,045	1,29

Внутренняя структура цементного камня выходит из состояния равновесия уже при незначительном изменении массосодержаний свободного гидроксида кальция (МССГК). При снижении МССГК ниже определенных пороговых значений (таблица 1.3) начинается диссоциация высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (если раствор гидроксида кальция не насыщенный); трёхкальциевый силикат (при уменьшении МССГК на 15 %); четырехкальциевый алюминат (при уменьшении МССГК на 16 %); четырехкальциевый гидроферрит (при уменьшении МССГК на 18 %); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфоалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция, алюминия, кремния, железа. Диссоциация высокоосновных соединений неизбежно приведет к изменению физико-механических свойств бетона, в особенности снижению его прочностных характеристик [192], что в конечном итоге повлияет на напряжённо-деформируемое состояние строительных конструкций.

Как показывают результаты исследований профессоров В. М. Москвина и Ф. М. Иванова [192] снижение МССГК на 20 % от первоначального, после изготовления конструкции, снижает прочность цементного камня на 20...25%, а дальнейшее уменьшение МССГК еще на 10% (на 30 % от первоначального) резко уменьшает ее на 67%. Относительное изменение прочности цементного камня в зависимости МССГК (в безразмерных величина) показано на рис. 1.2]. Безразмерные координаты введены с учетом разработанных в последующих главах физико-математических моделей массопереноса коррозии бетона в газовых, жидких и биологически активных агрессивных средах, так как наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают модели в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа.

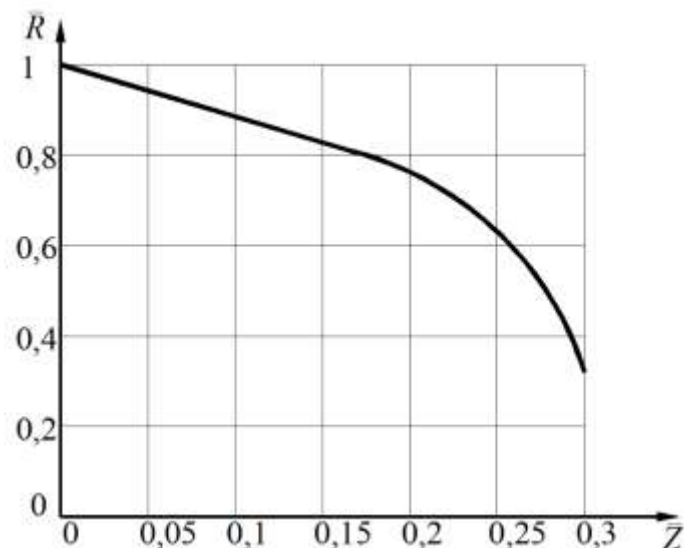


Рисунок 1.2. Относительное изменение прочности бетона $\bar{R} = R/R_0$ в зависимости от безразмерного МССГК $\bar{Z} = (C_0 - C)/C_0$: C_0 – начальное значение МССГК, г/л; C – МССГК, после начала выщелачивания, г/л; R_0 – прочность бетона до начала массопереноса свободного гидроксида кальция, МПа; R – прочность бетона, соответствующая МССГК C , МПа

Жидкостная коррозия первого вида протекает по двум основным схемам взаимодействия конструкции с жидкой средой [25]: 1) вода фильтруется через толщу конструкции; 2) вода обтекает поверхность конструкции (рис. 1.3).

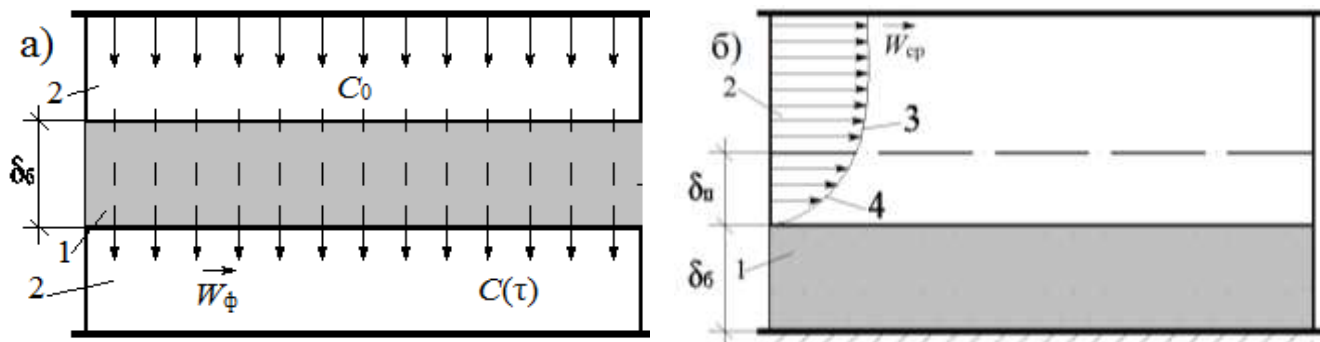


Рисунок 1.3. Схемы воздействия на конструкцию жидкой среды:

а) фильтрация воды через толщу конструкции; б) обтекание водой поверхности конструкции; 1 – бетон; 2 – среда; 3 – ядро потока; 4 – пограничный слой; $W_{\text{ф}}$ – скорость фильтрации жидкой среды через бетон; $W_{\text{сп}}$ – профиль скорости потока жидкости; $\delta_{\text{п}}$ – толщина пограничного слоя; $\delta_{\text{б}}$ – толщина слоя бетона; C_0 – МССГК в потоке; $C(\tau)$ – МССГК в фильтрате (потоке, прошедшем толщу бетона)

При воздействии на конструкцию жидкой среды посредством фильтрации вода, после перехода границы раздела фаз, в приграничной зоне растворяет свободный гидроксид кальция в порах бетона. Далее насыщенный раствор перемещается через толщу конструкции не меняя концентрации, с последующим выходом из твердой фазы и выносом растворенных веществ. Длительная фильтрация водой

уменьшает МССГК в капиллярно-пористой структуре бетона, при этом в зоне растворения гидроксида кальция пористость цементного камня увеличивается. Данные процессы обуславливают распад кристаллогидратных минералов цементного камня, изменение строения молекул модифицированной жидкости и переход её в «свободное» состояние [249,321].

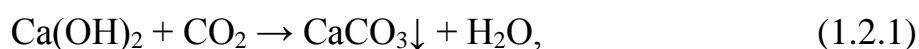
При обтекании поверхности конструкции водой начала растворению подвержены компоненты открытые на границе раздела фаз, а малорастворимые вещества (гель кремниевой кислоты, гидроксиды алюминия и железа) остаются.

Если конструкция подвержена периодическому воздействию пресной воды, то вначале на её поверхности появляется белый известковый налёт, затем в местах капельного стекания воды образуются известковые наросты в виде природных сталактитов [367]. Результаты воздействия коррозии первого вида на железобетонные опоры моста показаны на рис. 1.4.



Рисунок 1.4. Разрушение железобетонных опор мостов под действием вод пресного водоёма (обтекание жидкой средой поверхности конструкции)

Если на граничной поверхности произошли реакции гидроксида кальция с углекислым газом по схеме:



то в результате образования малорастворимого карбоната кальция, происходит уменьшение ионной силы и проницаемости раствора в бетон, кольматация приграничных зон бетона [196].

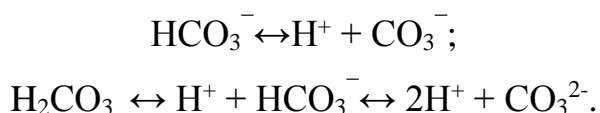
1.4. Физико-химические основы процессов коррозии бетона второго вида

Второй вид коррозии бетона сопровождается химическими превращениями растворов солей и кислот из окружающей среды с компонентами цементного камня. Продукты реакции агрессивных компонентов со свободным гидроксидом кальция или с высокоосновными соединениями цементного камня образуют мало-растворимые аморфные продукты, которые оседают в порах бетона, уплотняя его. Такое взаимодействие уменьшает МССГК, провоцируя разложение минералов цементного камня, и, как следствие, снижает прочность бетона. [192].

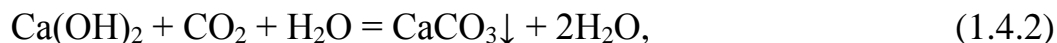
Жидкостная коррозия бетона по механизму второго вида дополнительно осложняется следующими процессами, происходящими параллельно с переносом гидроксида кальция: диффузия агрессивных солей и(или) кислот из объёма жидкой окружающей среды к поверхности бетона; массоперенос агрессивных солей и(или) кислот через границу раздела фаз; диффузия растворов солей и(или) кислот от границы раздела «конструкция – жидкая агрессивная среда» вглубь бетона по жидкости его порового пространства; химическое взаимодействие агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция, либо агрессивного компонента с минералами цементного камня (продукт реакции – соли); ввиду появляющегося неравномерного МССГК - диффузия свободного гидроксида кальция в зону химических реакций; в некоторых случаях массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона продуктов реакций - растворов солей [6,87,194]. Если продукты реакции нерастворимы и не удаляются, а остаются в капиллярно-пористой структуре бетона, то их наличие влияет на диффузию и свободного гидроксида кальция, и агрессивных компонентов [181].

В природных условиях, в том числе при эксплуатации в пресных и грунтовых водах, коррозия бетона второго по механизму второго вида часто провоцируется действием углекислых вод, обогащаемых углекислым газом. Дополнительное количество углекислого газа в воде выделяется с процессами гниения растительных остатков, растворения в природных условиях карбонатных осадочных пород [77,192]. Диссоциация углекислоты протекает в 2 степени:

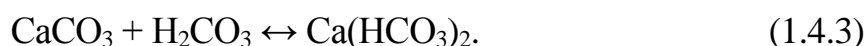




При углекислотной коррозии сначала идет взаимодействие свободного гидроксида кальция и углекислого газа в присутствии воды с образованием малорастворимого карбоната кальция [6]:



затем взаимодействие продолжается с образованием легко растворимого гидрокарбоната кальция:



Взаимодействие (1.4.3) карбоната кальция с угольной кислотой протекает интенсивнее диффузии свободного гидроксида кальция, поэтому карбонатный слой постепенно разрушается до наступления равенства скоростей диффузии свободного гидроксида кальция и взаимодействия (1.4.3), либо начала диссоциации высокоосновных минералов цементного камня.

Профессор В. М. Москвин представил последовательность развития процессов фильтрации раствора угольной кислоты через толщу бетона (рис. 1.5) [191,192]. Толщина карбонизированного слоя может достигать нескольких десятков миллиметров, снижая щелочность раствора в капиллярно-пористой структуре бетона, провоцируя электрохимические реакции на поверхности арматуры [249].

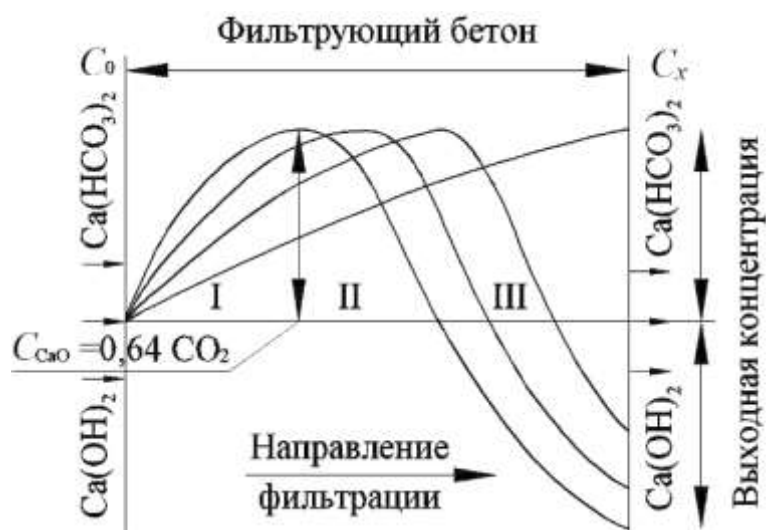
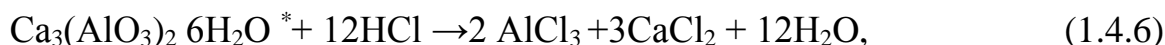
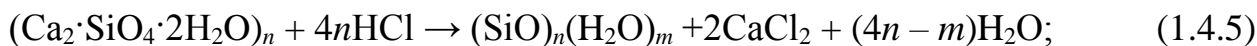
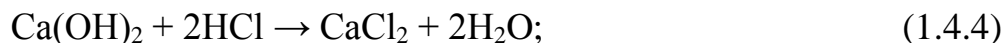


Рисунок 1.5. Этапы коррозии бетона при фильтрационном через толщу бетона действии раствора угольной кислоты [192]: I – зона разрушения (образование бикарбонатов); II – зона уплотнения (выпадение карбонатов в осадок); III – зона диффузии свободного гидроксида кальция

Минералы цементного камня – высокоосновные соединения, поэтому легко вступают в реакции с кислотами, либо кислыми солями [6,87,98,185]. Отрицательное воздействие кислот начинает проявляться уже в среде с подородным показателем $pH = 6$. Наиболее распространенные химические реакции взаимодействия структурных веществ цементного камня с кислотами:



* Формула гидроалюмината кальция несколько условна, поскольку неизвестно, входит в неё анион AlO_2^- , AlO_3^{3-} либо комплексный анион $[Al(OH)_6]^{-3}$.

Аналогичные реакции возможны и при диффузии в капиллярно-пористую структуру бетона азотной, уксусной, в том числе с органических (молочной, уксусной, масляной, винной, олеиновой, стеариновой и пальмитиновой) и некоторых других кислот. При этом возникают соответственно гидронитро-, гидроацетоалюминаты кальция и подобные им соединения.

Образующийся в результате некоторых реакций хлорид кальция переносится по капиллярно-пористой структуре бетона и взаимодействует с алюминатами цементного камня с образованием гидрохлоралюмината кальция:

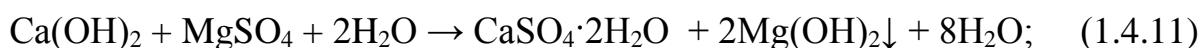


Некоторые продукты реакций, в особенности гель кремнёвой кислоты $(SiO_2)_n(H_2O)_m$, коагулируют поры, тем самым влияет на коэффициенты диффузии свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов, как следствие снижают интенсивность их массопереноса, ингибируют коррозию.

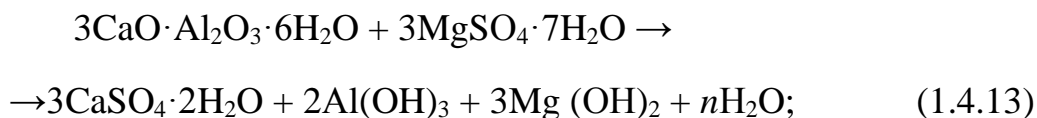
В практическом аспекте кислотная коррозия является сугубо специфической и имеет место чаще всего в промышленном производстве, связанном с выпуском или применением кислот (например, в травильных цехах, на молочных и пивоваренных заводах и т. п.). При эксплуатации конструкции в условиях кислотной коррозии,

чаще всего, на ее поверхность наносят изолирующие материалы: мастиками, полимерными и керамическими покрытиями и др. Процесс коррозии при взаимодействии с кислотами протекает интенсивно и быстро приводит к деструкции железобетона.

Соли магния (преимущественно сульфат и хлорид магния) часто присутствуют в грунтовых, речных и морских водах (см. табл. 1.1), также взаимодействуют с гидроксидом кальция, образуя аморфные осадки [6,154, 192, 250]. Наиболее распространенные химические реакции взаимодействия гидроксида кальция с солями магния [192]:



Очень опасным является взаимодействие цементного камня с сульфатом магния, [87], так как агрессивным является и анион, и катион данной соли. Сульфатомagneзиальная коррозия протекает интенсивно при концентрации водного раствора 0,5% и более. Если вследствие реакции по схеме (1.18) или диффузии свободного гидроксида кальция МССГК будет отсутствовать и величина рН заметно снизится, то начнётся гидролиз гидроалюминатов и гидросиликатов кальция [56, 153]:



Следует отметить, что если продукты реакции при коррозии бетона второго вида малорастворимые, то, оставаясь на месте своего образования, они замедляют массоперенос агрессивных компонентов и свободного гидроксида кальция, в особенности внешнюю конвективную массотдачу. В этом случае ограничивающим ингибирующим фактором скорости коррозии становится скорость диффузии ионов через образовавшийся слой продуктов реакции колюматирующих поры, тем самым влияющих на коэффициенты диффузии свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов, снижающих интенсивность их массопереноса [192].

1.5. Физико-химические основы процессов коррозии бетона третьего вида

Коррозия бетона третьего вида, заключается во взаимодействии составляющих цементного камня с диффундирующими водными растворами солей и кислот (преимущественно сульфатов). Сульфаты встречаются в большинстве природных вод (см. табл. 1.1), их воздействию подвержены строительные конструкции многих промышленных предприятий: коксохимическом производстве, переработке калийных руд; промышленности основной химии; целлюлозной, металлургической и др.

Продукты реакций - малорастворимы водой кристаллизующиеся соли. Кристаллы образующихся веществ превышают размеров пор бетона, что вызывает значительные внутренние напряжения в стенках структуры цементной матрицы [5,16,184,186,317] или веществ, способных при фазовых переходах, полимеризации и т. п. процессах увеличивать объём твёрдой фазы в порах бетона.

Развитие коррозии по механизму третьего вида происходит в следующей последовательности [21,59,126,373]: диффузия агрессивных солей и(или) кислот из объёма жидкой окружающей среды к поверхности бетона; переход через границу раздела фаз растворов агрессивных компонентов с последующим массопереносом по капиллярно-пористой структуре бетона от плоскости раздела фаз вглубь конструкции; химические реакции агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция, либо с минералами цементного камня (продукт реакции – соли); ввиду появляющегося неравномерного МССГК - диффузия свободного гидроксида кальция в зону химических реакций; массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона продуктов реакций - растворов солей, при этом сквозные микрокапилляры пропускают только молекулы воды, а соли оседают в более крупных порах и капиллярах. Осевшие в крупных капиллярах молекулы солей кристаллизуются, оказывая давление на стенки капилляров и пор, что вызывает появление внутренних растягивающих напряжений.

Начальный период массопереноса по капиллярно-пористой структуре продуктов реакций сопровождаются кольматацией пор бетона, с кратковременным увеличением прочности. С момента возникновения растягивающих напряжений прочность бетона начинает уменьшаться, появляются видимые трещины. Кинетика из-

менения прочности в данном случае зависит от диффузионной проницаемости бетона по отношению к агрессивному компоненту жидкости. Коррозия бетона по механизму третьего вида усугубляется при наличии следующих факторов: циклическом погружении в агрессивную среду и высушивании (добавляются физические процессы кристаллизации продуктов коррозии или растворимых компонентов) ; значительные колебания температуры, в особенности, попеременного замораживания-оттаивания бетона [220,221].

При моделировании жидкостной коррозии бетона следует учитывать, что все три вида в чистом виде развиваются редко, чаще всего развивается механизмов первого и второго вида, либо всех трех не в равной степени. Механизмы развития коррозии бетона определяются как свойствами самого бетона, так и концентрациями агрессивных компонентов жидкости. Например, наличие в жидкой агрессивной среде сульфат-ионов, проникающих в капиллярно-пористую структуру цементного камня, с одной стороны повышает растворимость свободного гидроксида кальция и высокоосновных соединений цементного камня, тем самым увеличивает интенсивность развития коррозии по механизму первого вида, а с другой вызывает химические реакции по типу (1.4.8), (1.4.9), (1.4.11), (1.4.13) и (1.4.14), тем самым вызывает развитие коррозии по механизму второго вида

В отсутствии усугубляющих факторов, скорость коррозии по механизму третьего вида на начальных этапах лимитируется внешней массотдачей и внутренней диффузией агрессивного компонента, а в последствии массопереносом по капиллярно-пористой структуре бетона продуктов реакций - растворов солей и их кристаллизацией. Массоперенос будет зависеть от изменения в ходе коррозионного процесса структуры цементного камня, с одной стороны, с другой – от его разуплотнения вследствие появления микро- и макротрещин [59,88-90,317,377].

Если на протяжении эксплуатации конструкции будет попеременно происходить увлажнение и высыхание бетона, или частичное погружение конструкции в агрессивный раствор, то в результате действия капиллярных сил массоперенос будет идти интенсивнее [378].

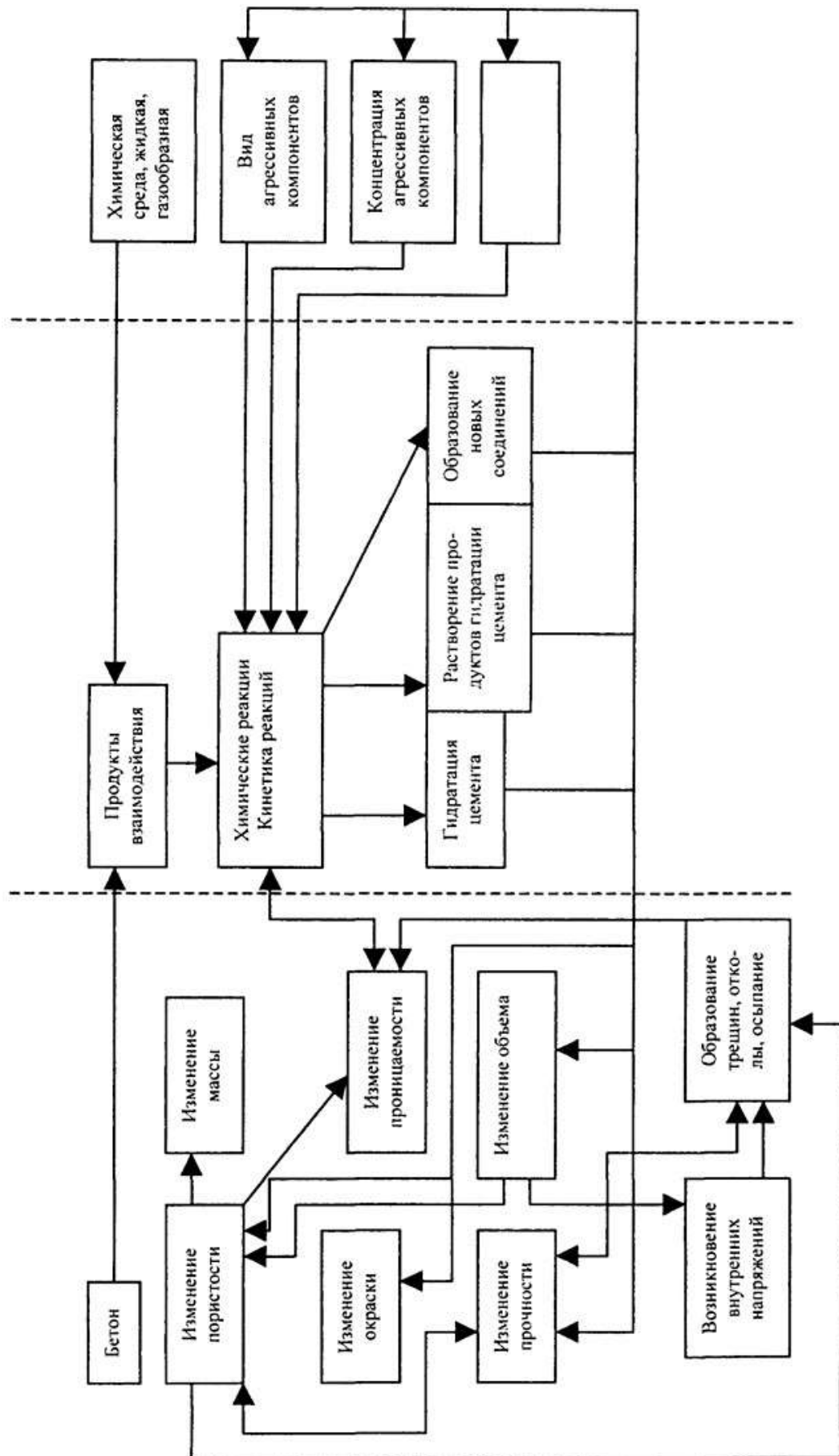
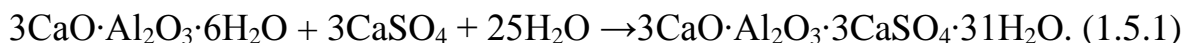


Рисунок 1.6. Основные деструктивные процессы при коррозии бетона III вида

При коррозии по механизму третьего вида наибольшую деструкцию цементного камня вызывает образование и кристаллизация гидросульфоалюмината кальция - этtringита $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot(31-32)\text{H}_2\text{O}$) и гидросульфокарбосиликата кальция – таумасита $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{SO}_3\cdot\text{CO}_2\cdot14,5\text{H}_2\text{O}$ [62]. При наличии сульфат-ионов, например гипса, этtringит образуется при гидратации алюминатов и алюмосиликатов кальция [109]:



Гидросульфоалюминат кальция существует в двух вариациях по количеству воды: 8...12 или 30...38 молекул воды. Объем этtringита по реакции (1.5.1) больше объема взаимодействующих компонентов в 2,8 раза [25, 108, 126, 158]. Таумасит образуется в бетоне результате реакции между силикатами кальция цемента, карбоната кальция и сульфатов преимущественно в мелкокристаллической форме [150]. По данным [9], этtringит и таумасит всегда образуются в кристаллической смеси. В природе эти минералы всегда встречаются вместе (рис. 1.7).



Рисунок 1.7. Трещинообразование бетона при возникновении в нём системы «этtringит – таумасит»

Кроме этого, мелкокристаллические образования как таумасита, так и этtringита благодаря адсорбции воды создают дополнительное расширяющее воздействие. Кристаллизация таумасита в условиях действия влаги и низких температур

является причиной разрушения большого числа железобетонных конструкций: бетона гидротехнических сооружений, железобетонных конструкций, подвергающихся воздействию многократного замораживания и оттаивания [230].

1.6. Физико-химические особенности процессов коррозии цементного бетона в газовых средах

Коррозия бетона в условиях газовой агрессивной среды эксплуатации по своему механизму очень схожа с деструкцией бетона по механизму жидкостной коррозии второго и третьего вида. Химическое взаимодействие агрессивных компонентов из воздуха со структурными составляющими цементного камня возможно только после растворения газа в поровой жидкости поверхностных слоев цементного камня с образованием кислоты.

Развитие деструктивных процессов при эксплуатации конструкции в агрессивной газовой окружающей среде определяется: химическим составом и концентрациями газов; свойствами продуктов взаимодействия свободного гидроксида кальция с кислотами, образовавшимися при растворении газа в поровой жидкости поверхностных слоев цементного камня; соотношением объемов продуктов реакций с исходными компонентами; гигроскопичность продуктов реакции и их растворимость в воде; агрессивность по отношению к стальной арматуре.

С учетом указанных факторов, профессором С.Н. Алексеевым и предложено деление газов на 3 группы: газы первой группы, при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют практически нерастворимые и малорастворимые кальциевые соли, объем продуктов реакции мал; газы второй группы, при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют слабо растворимые кристаллизующиеся соли кальция; газы третьей группы, при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция образуют образуют высокогигроскопичные, хорошо растворимые кальциевые соли. Примеры кислых газов, с распределением по группам приведено в таблице 1.4.

Самым распространенным газом, воздействию которого подвержена любой конструктивный элемент, эксплуатируемый в воздушной среде является углекислый газ. Его содержание в воздухе земной атмосферы в среднем 0,035%, в помещениях жилых и общественных зданий значительно может достигать 0,1%, а на территории промышленных предприятий – 0,2% [192]. Большинство других агрессивных по отношению к бетону газов имеют техногенное происхождение.

Таблица 1.4. – Классификация газов по продуктам реакции при химическом взаимодействии с гидроксидом кальция [8]

Группа газов	Вид газа, пара	Химическая формула	Образующаяся соль при реакции с Ca(OH)_2	Растворимость соли в воде, г/л при температуре 20 °С
I	Кислота фтористоводородная	HF	CaF_2	0,016
	Углекислый газ	CO_2	CaCO_3	0,065
II	Оксид серы(IV)	SO_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,04
	Оксид серы(VI)	SO_3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,04
	Сероводород	H_2S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,04
III	Соляная кислота	HCl	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	745
	Хлор	Cl_2	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	745
	Оксиды азота	NO , NO_2	$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	845
	Азотная кислота (пары)	HNO_3	$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	845
	Бром (пары)	Br_2	$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1430
	Йод (пары)	I_2	$\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2086

Высокогигроскопичные хорошо растворимые кальциевые соли, образуемые при взаимодействии газов третьей группы с гидроксидом кальция способны сорбировать влагу из воздуха, значительно увеличивая влажность бетона и ускоряя диффузию свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов. Далее это приводит к углублению диффузии и депассивации стальной арматуры.

Газы третьей группы, после образования кислоты переносятся по жидкости порового пространства, реагируют с основными соединениями цементного камня, в первую очередь со свободным гидроксидом кальция, тем самым снижают

МССГК и нейтрализуют щелочную среду бетона с последующей диссоциацией высокоосновных соединений цементного камня (см. табл. 1.3). Фактически процессы массопереноса в газовой и жидкой агрессивных средах очень схожи [8], отличие – отсутствие переноса свободного гидроксида кальция через границу конструкции, МССГК изменяется только за счет химических реакций с агрессивным компонентом и последующим выравниванием массосодержаний по толщине конструкции.

В третьей группе газов, по способности продукта реакции вызывать электрохимические реакции на поверхности арматуры, принято выделять две подгруппы: депассивирующие арматурную сталь в щелочной среде бетона (галогенсодержащие газы: хлористый водород, хлор, пары брома, йода, монохлоруксусной кислоты), нейтральные к арматурной стали (оксиды азота, пары азотной кислоты).

Взаимодействие газовых агрессивных сред со структурными составляющими цементного камня представляет собой многоступенчатый сложный гетерогенный физико-химический процесс [249], который сопровождается следующими подпроцессами: диффузия в объеме окружающей газовой среды агрессивного компонента к поверхности бетона; переход агрессивного компонента из газовой среды в капиллярно-пористую структуру бетона; массоперенос агрессивного компонента по капиллярно-пористой структуре бетона; растворение газа в жидкости, находящейся в порах бетона, и образование раствора кислоты; массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона раствора образовавшейся кислоты; химическая реакция кислоты с гидроксидом кальция, продуктом которой будут соли кальция; кристаллизация образовавшихся солей кальция из раствора, выпадение осадка; диффузия гидроксида кальция в области уменьшенного его содержания, вследствие химических реакций. Описанные этапы могут протекать не только последовательно, но и(или) параллельно. При этом наибольшая скорость процесса будет достигнута при растворении агрессивного компонента в жидкой фазе порового пространства цементного камня на границе раздела фаз «газ-бетон».

Диффузия агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция в пористой структуре бетона для гетерогенной системы «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда», описываемая подпроцессами указанными выше

имеет некоторые принципиальные лимитирующие факторы: скорость диффузии агрессивного компонента в объеме газа (подвод агрессивного газа к границе раздела фаз) - внешнедиффузионное ограничение; скорость реакций агрессивного компонента с гидроксидом кальция (если она ниже скорости диффузии появляется кинетическое ограничение); скорость диффузии агрессивного компонента в структуре бетона (если она ниже скорость реакций агрессивного компонента с гидроксидом кальция появляется внутридиффузионное ограничение).

Повышение влажности бетона уменьшает проницаемость бетона для газа ввиду перекрытия путей диффузии газа менисками влаги в капиллярах, конденсирующих влагу. С другой стороны, увеличивается объём влаги, способный растворять хлор и ускоряется диффузия растворённого вещества в жидкой фазе бетона в капиллярах, конденсирующих водяной пар. Результатом этих противоположно действующих процессов является ускоренное поглощение газа[249].

1.7. Физико-химические особенности процессов коррозии бетона в биологически активных средах

Биологическая коррозия бетона возникает при его контакте с низшими формами живых существ (бактерии, грибки, мхи, лишайники, морские водоросли).

Развитая пористая структура бетона способствует размножению и разрастанию микроорганизмов, развивающих деструкцию бетона [11]. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов – органические и неорганические кислоты, запускают развитие коррозии, как правило, по механизму жидкостной коррозии второго вида.

Коррозия бетона в биологически активных средах развивается в результате выделения продуктов жизнедеятельности - агрессивных компонентов (кислоты, сульфиды, аммиак) на поверхности бетона, с последующей их диффузией с поверхности вглубь бетона по жидкости его порового пространства. Далее происходит химическое взаимодействие агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция, либо агрессивного компонента с минералами цементного камня (продукт

реакции – соли); ввиду появляющегося неравномерного МССГК - диффузия свободного гидроксида кальция в зону химических реакций; в некоторых случаях массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона продуктов реакций - растворов солей [145].

Биохимические реакции, вызываемые плесневыми грибами совместно с бактериями запускают [371] анаболические процессы (с использованием энергии), ведущие к образованию живого вещества и клеточного материала, и к ассимиляции питания, и катаболические процессы (расщепительные), идущие с выделением энергии.

Коррозия бетона в биологически активных средах, может сопровождаться биоаккумуляцией. В таком случае на поверхности конструкции происходит накопление и разрастание биологически активного материала – биопленки [164].

Биопленка образуется и разрастается при заселении на поверхности конструкции бактерий и плесневелых грибов, возникает после адсорбции органических и неорганических молекул на поверхности материала, изменяет существующие кинетические реакции. После образования биопленки микробные и грибковые популяции проявляют функциональную взаимозависимость и становятся дополнительным звеном в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда», фактически модифицируя систему в вид «железобетонная конструкция – нарастающая биопленка - агрессивная среда».

Системы «железобетонная конструкция – нарастающая биопленка - агрессивная среда» недостаточно изучены. Биопленка может быть и катализатором коррозии, и ингибитором. Образующиеся биопленки, в зависимости от вида микроорганизмов, плотности, температуры способны как пропускать свободный гидроксид кальция из бетона в жидкую фазу и агрессивные компоненты из жидкости в бетон, так и препятствовать к поверхности бетона агрессивной среды [120,145].

1.8. Физико-математические модели процессов коррозии и оценки долговечности бетонов

Современные тенденции показывают необходимость разработки и интеграции математических моделей нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта. Интенсивно развиваются исследования, имеющие целью создание математических моделей и инженерных методов расчета процессов коррозии и оценки долговечности конструкций. В работе [103] отмечается, что разработка теоретических моделей и методов определения долговечности становится приоритетным направлением исследований строительной науки, а в нормы проектирования железобетонных конструкций обязательных требований расчета их по новому (3-й группы) предельному состоянию, а именно – по долговечности.

При создании математической модели физико-химического процесса необходимо соблюдение трех принципов[389]: значение элементарных стадий должны в совокупности описывать общий физико-химический процесс; необходимо всегда учитывать основные физические законы (закон действующих масс и действующих поверхностей); независимость модели предыдущего уровня от последующего.

При реализации процесса в закрытой системе физико-химическая обоснованность кинетических характеристик следующая t [10,122-127]: общая масса системы не изменяется; функция концентрации $C(x, \tau)$ непрерывна, а отрицательных концентраций не существует ($C(x, \tau) > 0$); скорость химических реакций является непрерывной функцией концентраций взаимодействующих веществ.

В практике моделирования долговечности строительных конструкций применяются статистические, эмпирические, феноменологические и детерминированные математические модели.

В статистических и эмпирических моделях суть внутренних явлений коррозии фактически не рассматривается, т.е. ее механизм, практически не влияет на структуру модели, а описание процесса происходит с фиксацией только входных и выходных параметров.

Одним из первых эмпирических уравнений, для оценки долговечности N , в годах бетона при сульфатной коррозии, полученное Г.К. Дементьевым [73] на основе стехиометрических соотношений:

$$N = k_{\phi} \frac{p}{m}, \quad (1.8.1)$$

где p - расход цемента для изготовления бетона; m – концентрация агрессивного вещества в растворе; $k_{\phi} \approx 0,1$ – эмпирический коэффициент пропорциональности.

А.И. Минас предложил [176] для оценки коррозионной стойкости бетона, установил эмпирическую кинетическую зависимость, толщины поврежденного коррозией слоя бетона δ_{τ} от времени τ :

$$\delta_{\tau} = k \cdot \tau^m, \quad (1.8.2)$$

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

Приняв допущение, что прочность поврежденного слоя бетона полностью исчерпана, величина δ , с учетом вида деформируемого состояния определяется:

$$\delta = \frac{a}{2} \left[1 - \left(\frac{P_k}{P_n} \right)^n \right], \quad (1.8.3)$$

где a - величина стороны поперечного квадратного сечения образца, см; P_k и P_n - 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.

Профессор Москвин В.М., предложил рассчитывать кинетику жидкостной коррозии первого вида при фильтрации по следующей формуле [181,196]:

$$v_k = \frac{m \cdot d^2 \cdot P \cdot F \cdot c}{16 \cdot \mu \cdot \beta^2 \cdot l}, \quad (1.8.4)$$

где: d - диаметр капилляра, см; c - концентрация гидроксида кальция в фильтрате, в пересчете на CaO г/см³; P - падение давления, г/см² на пути длиной l , см; m - пористость фильтрующего бетона; F - площадь поверхности бетона по которой идет взаимодействие с жидкостью, см²; μ - кинетическая вязкость жидкости, см²/с; β - эмпирический коэффициент (равный $1,37$ г/см). Область применения выражения

(1.28) распространяется на случаи, когда скорость диффузии превосходит скорость фильтрации.

Ученики профессора Москвина В.М. - Рубецкая Т.В. и Любарская Г.В., по результатам исследования коррозии бетона в кислых средах, для расчета глубины коррозионного поражения цементного камня предложили эмпирическую зависимость [185]:

$$\lambda = \frac{1}{\chi} \cdot \sqrt{\frac{d \cdot D}{K}}, \quad (1.8.5)$$

где: d - средний диаметр пор, м; χ - извилистость пор; D - коэффициент диффузии, м²/с; K - константа скорости реакции, 1/с.

Выражение (1.8.5) не корректно с физико-химической точки зрения на процесс: глубина коррозионного поражения имеет размерность м^{3/2}.

С.В. Шестоперов предложил определять срок службы конструкций из бетона при действии жидкости под давлением [378]:

$$\tau = \frac{q_{изв}}{v_{об} \cdot C_{изв}}, \quad (1.8.6)$$

где: $q_{изв}$ – количество гидроксида кальция, которое может быть удалено из бетона без потери им прочности, г/см³; $v_{об}$ - объемная скорость воды, см³/(см³·с); $C_{изв}$ - средняя концентрация гидроксида кальция в воде во время эксплуатации конструкций, г/см³; τ - продолжительность действия воды до достижения выноса $q_{изв}$, равная сроку службы сооружения, в годах.

Основываясь на уравнениях кинетики гетерогенных реакций в диффузионной области, профессором Ивановым Ф.М. [93,94] получено выражение:

$$\delta = A_{\delta} \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \tau} \quad (1.8.7)$$

где: δ – толщина поврежденного слоя бетона, см; D^* - эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества слой бетона, содержащего значительное количество продуктов коррозии, см²/ч; C_0 - концентрация агрессивного вещества, кг/см³;

\mathcal{E} - химический эквивалент, равный отношению масс оксида кальция и агрессивного вещества; τ - время воздействия агрессивной среды на бетон, ч; A_6 - коэффициент, зависящий от состава бетона, $\text{м}^3/\text{кг}^{1/2}$;

С. Прудил (S. Prudil) [425], для описания развития деструктивных процессов в бетоне, рассматривал возможность применения различных математических функций:

$$K = a \tau^b; \quad (1.8.8)$$

$$K = A (1 - e^{-a\tau}); \quad (1.8.9)$$

$$K = C \tau^{0,5}, \quad (1.8.10)$$

где K – рассматриваемая деградирующая характеристика бетона (прочность, модуль упругости, деформации расширения и т.п.); τ - длительность взаимодействия бетона с агрессивной средой, мес.; a, b, A, C – эмпирические константы процесса.

Отдельную группу представляют методы оценки долговечности бетона и железобетона, в которых долговечность или другое свойство определяется как функция ряда сомножителей, или коэффициентов, отражающих влияние различных факторов. Так, по данным С.С. Гордон [61] фактический срок службы бетона T следует определять по формуле:

$$T = T_H \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3 \kappa_4 \kappa_5 \kappa_6 \kappa_7, \quad (1.8.11)$$

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.

Японским ученым Х. Ючикавой (H. Uchikawa) предложен похожий метод оценки долговечности бетона [431], в том числе с учетом применяемых средств первичной и вторичной защиты от коррозии:

$$Y = Y_1 A B C E F G H, \quad (1.8.12)$$

где Y - прогнозируемая долговечность бетона, годы; Y_1 - стандартная долговечность, годы; $A \dots H$ - коэффициенты, учитывающие: $A = 1 \dots 0,85$ - вид бетона; $B = 1 \dots 0,8$ - вид цемента; $C = 1 \dots 1,5$ - изменение водоцементного отношения от 0,65 до

0,55; $D = 0,25 \dots 1,56$ - изменение защитного слоя бетона от 20 до 50 мм; $E = 0,65 \dots 3$ - вид отделки поверхности бетона ($E = 0,65$ - без отделки); $F = 1 \dots 1,5$ - качество методов строительства; $G = 0,5 \dots 1$ - возможность ремонта конструкции в процессе эксплуатации; $H = 1 \dots 0,8$ - климатические условия эксплуатации конструкции.

Расчеты по формулам (1.8.11) и (1.8.12) показывают, что при эксплуатации в течении $T_H = Y_1 = 60$ лет интервал долговечности железобетонных конструкций может составлять $T = 5,4 \dots 269$ лет и $Y = 2,7 \dots 627$ лет, что по мнению авторов [61,431] примерно соответствует фактическим срокам службы, обнаруженным в ходе обширных обследований технического состояния конструкций разных по назначению объектов.

В основу построения детерминированных и феноменологических моделей (диффузионных и диффузионно-кинетических), в отличие от описанных выше эмпирических моделей, положены физико-химические и физико-механические процессы, протекающие в исследуемом материале при агрессивном воздействии эксплуатационной среды.

При развитии коррозии по механизму первого вида, согласно рекомендаций [244] срок службы бетона защитного слоя определяется:

$$T_{mt} = \frac{Q_{CaO}^{rel} \cdot h_d^2}{k_B \cdot D''}, \quad (1.8.13)$$

где: $Q_{CaO}^{rel} = 0,3$ - критическое количество изменение МССГК, при котором происходит полная потеря прочности бетона; h_d - толщина защитного слоя из 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 $V/\rho < 0,55$; $k_B = 0,003$ для бетона с $\rho < 300 \text{ кг/м}^3$ и $V/\rho \geq 0,6$.

При проявлении коррозии второго вида глубина повреждения бетона x_{AC} может быть рассчитана по формуле [244]:

$$x_{AC} = \frac{\sum P'_{CaO}}{m_{cem} \cdot P_{CaO}}, \quad (1.8.14)$$

где: $\sum P'_{CaO}$ - количество прореагировавшего цементного камня в пересчете на CaO , отнесенное к единице площади реагирующей поверхности образцов, г/см²; m_{cem} - масса цементного камня (г) в 1 см³ бетона; P_{CaO} - содержание CaO в цементе (%), определяемое по результатам химического исследованиями цементного камня.

Ш.М. Рахимбаевым и Н.М. Авершиной [242] на основе теории массообменных процессов, лимитируемых только внутренней диффузией, предложены уравнения кинетики коррозии бетона:

$$\frac{\tau}{x} = \left(\frac{\tau}{x} \right)_0 + k_1 x, \quad \frac{\tau}{x} = \left(\frac{\tau}{x} \right)_0 + k_2 \tau, \quad (1.8.15)$$

где τ - время; x - степень монотонно возрастающей во времени характеристики коррозионного процесса (глубина диффузии агрессивного компонента, МССГК, массосодержание в бетоне агрессивных веществ); k_1 и k_2 - коэффициенты характеризующие изменение интенсивности коррозии во времени; τ/x - величина, обратная скорости коррозии; $(\tau/x)_0$ - величина, обратная начальной скорости коррозии.

При выводе уравнений (1.8.15), авторы полагали, что в начале процессы коррозии имеют максимальную скорость, так как потенциальная реакционная способность системы в данных условиях максимальна. Первое уравнение в (1.8.15) 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 на основе дифференциальных уравнений баланса массы при квазистационарном режиме [224-227]. Для определения глубины поражения $L(t)$ капиллярно-пористого тела при воздействии агрессивных жидких сред была получена формула:

$$L_j = \sqrt{2a_j L t + l^2} - l, \quad (1.8.16)$$

где: l – толщина достижения агрессивного фронта, зависящая от скорости растворения, определяемая 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:

$$a_j = \left. \frac{dL}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k_j}{2l}, \quad (1.8.17)$$

Определять глубину поражения, в случае, когда скорость коррозии лимитируется скоростью поступления границе раздела агрессивной жидкой среды, т.е. внешней массопередачей, следует:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.8.18)$$

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.8.19)$$

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

При последующем взаимодействии бетона и агрессивной среды, от границы раздела в глубь конструкции развивается поверженный слой «прокорродированный» слой. Постепенно затрагиваются все более глубокие слои конструкции, при это развивается буферный слой, процессы диффузии в котором замедляются:

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5\tau_k)}, \quad (1.8.20)$$

$$\tau_k = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_{20} \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.8.21)$$

$$K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_{20}}{\mu \cdot m} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.8.22)$$

где: D_1^* , D_2^* - эффективные коэффициенты диффузии гидроксида кальция и агрессивного компонента в поврежденном слое, м²/с; τ_k - 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.

Феноменологический подход к моделированию переноса вещества микроскопическую не однородную структуру бетона рассматривает как сплошную среду капиллярно-пористого тела. Уравнения имеют общий характер, свойства неоднородной капиллярно-пористой структуры бетона и агрессивной среды эксплуатации на процесс учитываются коэффициентами, определяемыми из результатов лабораторных и натурных экспериментов.

Перенос веществ при феноменологическом подходе возникает только в неоднородных полях, при наличии разницы массосодержаний веществ, где возникают потоки массы, которые характеризуются такой векторной величиной – градиентом. Возрастание концентрации в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется градиентом концентрации [171]:

$$\text{grad}C = \nabla C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} \quad (1.8.23)$$

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

Рассмотрим один феноменологический подход моделирования процессов коррозии, предложенный член-корр. РАН Гусев Б.В., в совместных публикациях с Файвусовичем А.С. [65-68]. Они предлагают описывать наличие фронта химических и фазовых переходов специальными условиями баланса веществ. Принятая авторами диффузионная модель основывается на допущениях [67], что агрессивное вещество в жидкой фазе вступает в реакцию непосредственно с активным компонентом бетона, причем скорость лимитируется диффузией, а промежуточные процессы (растворение, химическая реакция и т.д.) исключены из рассмотрения. Кроме того, авторами, без соответствующего обоснования конструкция рассматривается как полубесконечная. Предложен следующий баланс веществ на подвижной границе:

$$\omega \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} = -\lambda \cdot m_0 \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t}, \quad (1.8.24)$$

где: C – концентрация растворенного вещества в растворе, г/л; D – коэффициент диффузии, определяемый при наличии только концентрации C , м²/с; m_0 – концен-

трация растворимого вещества в цементном камне, г/л; ω – объемное влагосодержание бетона в радиальном направлении; η – текущее значение радиуса подвижной границы ($r_0 \leq \eta \leq R_0$); λ – стехиометрический коэффициент.

Баланс веществ (1.8.24) предложено авторами считать граничным условием, что дает возможность пространственная задача привести одномерной с массообменом на подвижном фронте химического превращения. Постановка задачи записывается уравнением диффузии [65-68]:

$$\omega \cdot D \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \pm q(t), \quad (1.8.25)$$

с учетом следующих краевых условий:

$$t = 0, C = 0, \quad (1.8.26)$$

$$x = 0, \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad (1.8.27)$$

$$x = 1, D \frac{\partial C}{\partial x} + n_0(C - C_0) = 0, \quad (1.8.29)$$

где: $q(t)$ – плотность потока растворенного вещества (знак «+» коррозия бетона первого вида, а «-» – второго вида); n_0 – коэффициент проницаемости; C_0 – концентрация раствора на границе.

Система уравнений (1.53)-(1.56) применяется авторами для разных видов коррозии бетона. В ней впервые процесс массопереноса рассмотрен в нестационарном. Авторы работ [65-68] предлагают решать данную систему численными методами.

В общем виде при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, согласно положений теории тепломассопереноса академика АН СССР А.В. Лыкова [166-171] диффузия свободного гидроксида кальция $C(x, \tau)$ и агрессивных компонентов в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненная наличием объемного выделения (поглощения) вещества, в результате его химических и фазовых превращений, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной массопроводности параболического типа с источником членом [166, 321, 351]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x, \tau) \text{grad} C(x, \tau)] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (1.8.30)$$

Опираясь на многочисленные исследования явлений переноса в капиллярно-пористых телах академика АН СССР А.В. Лыкова [166-171], научной школой академика РААСН С.В. Федосова [79,128,164,271,317,322-354,375] проведены научные изыскания нестационарного тепло- и массопереноса в разнообразных процессах всех стадий жизненного цикла объектов строительства, в том числе математическому моделированию процессов коррозии бетонов в жидких, газовых и биологически активных средах.

1.9. Способы защиты бетона и железобетона от коррозии

Нормативно-техническая литература, пособия и методические рекомендации в нашей стране традиционно разделяют средства защиты строительных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах, от коррозии на первичные и вторичные.

Средства первичной защиты разрабатываются и выполняются на стадии проектирования и изготовления материала и конструкции.

На этапе проектирования объекта, при условии исходных данных о параметрах агрессивной среды эксплуатации, можно заранее рассчитать требуемых диффузионные параметры конструкции, а затем их обеспечить, коррелируя исходными компонентами бетонной смеси и условиями изготовления. На данном этапе, в соответствии с условиями эксплуатации, для конструкции из железобетона определяют необходимую плотность, проницаемость бетона, осуществляют выбор вяжущего, крупного и мелкого заполнителей, устанавливают необходимость модифицирования бетона добавками, назначают толщину защитного слоя для арматуры и др. [249].

К наиболее распространенным и существенным мероприятиям первичной защиты от коррозии цементных бетонов: химическое связывание гидроксида кальция, путем введения в цемент аморфных кремнеземистых добавок; использование жестких бетонных смесей и придание бетону оптимальной структуры; применение гидрофобизаторов; зерновым подбором заполнителей (целесообразно ограничивать размер зерен заполнителя 10...20 мм или применять

мелкозернистые бетоны); тщательное укладывание и уплотнение бетонной смеси; обеспечение благоприятных условий твердения; высокотемпературная отделка наружной поверхности бетона [99,351] и др.

Средства вторичной защиты выполняются изготовления материала и конструкции, в том случае если первичная защита не обеспечит необходимую коррозионную стойкость конструкции, либо отсутствия мероприятий первичной защиты. Вторичная защита от коррозии осуществляется, как правило, при эксплуатации конструкции в средне- и сильноагрессивных средах.

После изготовления конструкции, дополнительное устройство средств защиты от коррозии – ограничение массоотдачи, т.е. модификация поверхности конструкции. К средствам вторичной защиты бетонных и железобетонных конструкций относят нанесение антикоррозионных покрытий, пленочных или окрасочных составов, специальных штукатурок. Поверхность бетона после изготовления также можно модифицировать гидрофобизирующими кремнийорганическими материалами [19,21,36].

Правильный выбор средств и методов защиты применительно к тем или иным условиям, позволяет продлить долговечность бетонных и железобетонных конструкций на десятки лет, а межремонтные сроки увеличивать в 2-3 раза.

При выборе мероприятий должны быть учтены все организационно-технологические и экономические обоснования. От того, насколько правильно будет решен вопрос о выборе мероприятий, т.е. будут они обеспечивать необходимую долговечность сооружений и не будут ли излишне сложными и дорогими, зависят технико-экономические показатели строительства.

1.10. Выводы по первой главе

Обобщая приведенный выше обзор физико-химических процессов при коррозии цементных бетонов, основанный на научно-технической литературе, можно резюмировать:

1. Установлено, что научный интерес к проблеме обеспечения долговечности цементных бетонов возник одновременно с началом исследований процессов твердения цементных вяжущих и получил в дальнейшем широкое развитие во всем мире.

2. Любая среда эксплуатации в той или иной степени является агрессивной по отношению к бетону. Процессы коррозии бетона могут провоцировать даже углекислый газ, находящийся в очень малых концентрациях в воздухе или дистиллированная вода.

3. В зависимости от физико-химических процессов взаимодействия структурных веществ цементного камня с агрессивной окружающей средой и образующимися продуктами данного взаимодействия, описаны классификации процессов коррозии в бетоне, установлены принципиальные схемы и механизмы коррозии, выделены подпроцессы. На современном этапе выделяется жидкостная коррозия бетона первого, второго и третьего видов; коррозии бетона в газовых средах первой, второй и третьей групп; в отдельный вид следует выделять биологическую коррозию бетона.

4. Все литературные источники свидетельствуют о том, что все минералы цементного клинкера, после гидратации могут существовать только растворах гидроксида кальция определенных концентраций. При этом сам свободный гидроксид кальция, находящийся в растворе порового пространства, в первую очередь почувствует во всех физико-химических процессах, протекающих в структуре бетона при воздействии на конструкцию агрессивной окружающей среды. Смещение концентраций гидроксида кальция от равновесных провоцирует гидролиз высокоосновных соединений цементного камня, а по численному уменьшению концентрации можно судить об снижении прочностных свойств бетона.

5. При эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций коррозия редко развивается по механизму одного вида. Жидкостная коррозия второго и третьего вида почти всегда сопровождается массопереносом свободного гидроксида кальция из бетона в жидкость.

6. Подчеркнуто, что с физико-химической точки зрения, механизм коррозии бетона в газовой среде аналогичен процессам жидкостной коррозии второго и третьего видов. Отличием является лишь отсутствие массоотдачи свободного гидроксида кальция и растворимых продуктов химического взаимодействия в окружающую среду.

7. На базе эмпирических и феноменологических уравнений, целым рядом ученых разработаны математические модели, позволяющие, при большом количестве принятых допущений, с определенной степенью достоверности, прогнозировать долговечность конструкций.

8. Проведенный анализ показал наличие большого количества экспериментальных данных по коррозии бетона и железобетона преимущественно в виде кинетики процесса, обработка данных с анализом динамики коррозии встречается значительно реже. Проведенные исследования позволили установить коэффициенты диффузии гидроксида кальция и многих агрессивных веществ в различных видах бетона, константы скорости химических реакций и некоторые другие параметры массопереноса при коррозии бетона. Используя эти данные, базируясь на фундаментальных теориях тепломассопереноса, можно выполнить математическое моделирование массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися условиями эксплуатации.

9. Опираясь на теорию тепло-и массопереноса академика Лыкова А.В. можно разрабатывать математические модели физико-химических процессов, протекающих в структуре бетона при его взаимодействии с агрессивной окружающей жидкой, газовой и биологически активной средами.

10. Современной наукой о строительном материаловедении разработаны основные принципы, методы и средства защиты бетона и железобетона от коррозии и обеспечения долговечности.

1.11. Постановка задач исследования

Объектом исследования являются физико-химические массообменные процессы, протекающие в структуре бетона при воздействии на конструкцию агрессивной среды, а предмет исследования – теоретические и экспериментальные модели, направленные на прогнозирование и оценку надежности и долговечности бетонов, оптимизацию структуры конструкций эксплуатируемых в жидких, газообразных и биологически активных агрессивных средах с изменяющимися параметрами.

Цель диссертационного исследования - развитие и совершенствование методов моделирования нестационарного массопереноса при физико-химических процессах взаимодействия бетона с жидкими, газовыми и биологически активными агрессивными средами с изменяющимися параметрами и свойствами материала для прогнозирования и оценки надежности и долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

Достижение поставленной цель обеспечивается решением следующих задач:

1. Изучить и оценить современный уровень развития науки о физико-химических процессах при жидкостной, газовой и биологической коррозиях 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.

2. Разработать физико-математические модели нестационарного массопереноса целевого (свободного гидроксида кальция) и агрессивного компонентов при взаимодействии бетона с газовой, жидкой и биологически активной агрессивными средами, с учетом изменяющихся в процессе эксплуатации параметров среды и характеристик бетона, которые позволят прогнозировать динамику (т.е. изменение профиля массосодержаний по толщине конструкции во времени) и кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества).

3. Выполнить численные эксперименты, которые в безразмерных переменных, при различных соотношениях параметров процесса, отраженных в массообменных критериях подобия (Фурье, Био, Кирпичева, Померанцева) для наиболее распространенного интервала их значений покажут динамику и кинетику нестационарного массопереноса при физико-химических процессах взаимодействия бетона с жидкими, газовыми и биологически активными агрессивными средами.

4. Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики жидкостной коррозии бетонов с целью установления адекватности предлагаемых математических моделей (верификация математических моделей) и разрабатываемых инженерных методов расчета.

5. На основе полученных экспериментальных данных определить числовые значения исходных параметров процесса и установить эмпирические законы изменения коэффициентов массопроводности, массоотдачи, интенсивности внутреннего источника массы, параметров равновесия на границе раздела твердой и жидкой фаз, в зависимости от исходного состава бетонной смеси, массосодержания свободного гидроксида кальция (МССГК) и температуры.

6. Разработать и обосновать рекомендации по совершенствованию существующих методов повышения коррозионной стойкости и долговечности бетонных и железобетонных конструкций, реализовать результаты исследований на проектируемых, строящихся и эксплуатируемых объектах.

Исследования по разработке математических моделей, направленных на прогнозирование и оценку надежности и долговечности бетонов, оптимизацию структуры конструкций, эксплуатируемых в жидких и газообразных агрессивных средах с изменяющимися параметрами проведены в соответствии со структурно-методологическая схема исследований, отражающая логическую последовательность проведения работ, начиная с анализа проблемы, методов ее решения и заканчивая практическим внедрением результатов (рис. 1.8.).

Предложенная структурно-методологическая схема исследований базируется на последовательной идентификации и выявлении наиболее принципиальных отличий условий эксплуатации, влияющих на процессы нестационарного массопереноса при эксплуатации конструкции.



Рисунок 1.8. Структурно-методологическая схема исследований

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ КОРРОЗИИ БЕТОНА И МЕТОДЫ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ

Методология математического моделирования физико-химических явлений массопереноса при коррозии бетона, направлена, в первую очередь, на прогнозирование долговечности и надежности строительных материалов и конструкций и анализ эффективности средств ее увеличения. В тоже время, изучение долговечности строительных материалов, конструкций и изделий, по мнению академика РААСН В.И. Травуша, является общей концепцией развития нормативно-технической базы строительных объектов в период их эксплуатации при проектировании конструкций по жизненному циклу[308] и обеспечению безопасной среды жизнедеятельности человека[305].

По мнению академиков РААСН Н.И. Карпенко и В.Т. Ерофеева развитие теоретических моделей и методов определения долговечности становится приоритетным направлением исследований строительной науки, а в нормы проектирования железобетонных конструкций обязательных требований расчета их по-новому (3-й группы) предельному состоянию, а именно – по долговечности [103].

Разрабатываемая методология должна учесть сложность структуры бетона, который, по обобщающему анализу академика РААСН В.П. Селяева, имеет дискретное строение и состоит из совокупности фракталов, а процесс коррозии бетона является многомасштабным, многостадийным и самоподобным[276].

Прогнозирование и оценка долговечности бетонных и железобетонных конструкций должны выполняться с учетом фактических или проектных изменений условий эксплуатации на протяжении всего жизненного цикла, поэтому необходимо формирование методологии научного подхода физико-математического моделирования нестационарного массопереноса целевого (гидроксида кальция) и агрессивного компонентов при взаимодействии бетона с газовой и жидкой агрессивными средами. Отличительной особенностью данной методологии должна стать возможность учета как дискретного, так и перманентного изменения свойств среды эксплуатации, а кроме этого внутренних структурных и диффузионных свойств бетонного композита.

2.1. Систематизация факторов, вызывающих деградацию свойств материалов во времени

Как было показано в главе 1, коррозия бетона сопровождается комплексом физико-химических явлений массопереноса, вызванных средой эксплуатации конструкции, и определяющих структурные, фазовые изменения в материале конструкции, и, как следствие, физические, механические и химические свойства материала конструкции.

Моделирование физико-химических явлений массопереноса в структуре бетона является многофакторной задачей. Основные факторы можно сгруппировать так:

1. Факторы среды эксплуатации конструкции, которые могут включать в себя химический состав воздуха, воды, температуру, гидро- или аэродинамику среды и т.д., которые, зачастую, непостоянны на протяжении жизненного цикла;

2. Факторы объемно-планировочного расположения, конструктивного решения и назначения. К примеру, натурные исследования и анализ проведенных обследований промышленных зданий показывает, что можно выделить такие группы конструкций:

- конструкции, расположенные ниже уровня технологического оборудования (полы, перекрытия) подвергаются периодическому воздействию проливов технологических растворов, представляющие собой сильноагрессивные растворы кислот и щелочей;

- конструкции, расположенные в грунте (фундаменты, подвалы, каналы) подвергаются воздействию грунтовых вод, насыщенных технологическими растворами;

- конструкции основного каркаса зданий (колонны, ригели, балки, фермы) подвержены воздействию газовой среды с повышенной влажностью, содержащей аэрозоли агрессивных компонентов (оксиды азота, серы, углерода; соляную, серную, азотную кислоты; хлор и др.);

- ограждающие конструкции (конструкции фонарей, покрытия, стеновые ограждения) подвержены внутри здания воздействию газовых сред с высокой

влажностью, обуславливающей выпадение конденсата и снаружи здания периодическому действию осадков;

- второстепенные конструктивные элементы, предназначение которых - защита от воздействия воды основных конструкций (отмостки, козырьки).

Кроме промышленных зданий существуют ряд сооружений, которые ввиду своего основного назначения находятся в постоянном контакте с жидкостями, вызывающими жидкостную коррозию бетона: резервуары, сооружения канализации и водоочистки, причалы, плотины, градирни и т.п.

3. Факторы влияния структурной системы материала и его свойств. В зависимости от рецептуры и технологии изготовления получают бетоны неоднородной многофазной структуры. Как отмечает, академик РААСН В.П. Селяев, структура бетона имеет дискретное строение и состоит из совокупности фракталов [276].

4. Фактор самозалечивания бетона. Неоспоримым фактом является, то что после набора бетоном проектной прочности, гидратация минералов цементного клинкера не завершилась, оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время [19,47,55,63,100,202]. В дальнейшем они могут повышать прочность цементного камня и(или) восполнять, утраченное при коррозии бетона, содержание структурных веществ цементного камня. Кроме этого, немаловажным является тот факт, что раствор гидроксида кальция, который необходим в больших концентрациях для поддержания стабильного существования высокоосновных соединений цементного камня, находится в капиллярно-пористой структуре бетона в перенасыщенном состоянии, что также является своеобразной самостраховкой бетона [95,192,348,349].

5. Фактор нестационарности. Все физико-химические явления, происходящие в структуре бетона провоцируют возникновение полей концентраций целевого компонента и агрессивных веществ. Поля концентраций нестационарны, вследствие этого описываются динамикой и кинетикой процесса. Кроме этого параметры системы, характеризующие интенсивность массообменных процессов при коррозии бетона, вследствие наличия их зависимостей от концентрации целевого компонента и некоторых факторов среды (изменяющихся на жизненном цикле),

также нестационарны.

Таким образом, методология моделирования физико-химических явлений массопереноса в структуре бетона оказывается системно-сложной процедурой, решение которой должно базироваться на формализации и оптимизации решений. Очевидна масштабность, сложность и громоздкость поставленной задачи, решение которой необходимо для управления долговечностью строительных конструкций.

2.2. Общая формулировка методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации

Твердение бетонов на цементном вяжущем сопровождается химическими реакциями гидратации клинкерных минералов, приводящими к тому, что в бетоне образуется свободный гидроксид кальция. Как было показано в гл.1, образовавшийся насыщенный раствор гидроксида кальция в порах бетона необходим для существования всех минералов цементного камня. Так, к примеру, гидролиз белита начинается сразу после уменьшения концентрации гидроксида кальция ниже значения растворимости (см. таблицу 1.3 и рис. 1.1), а распад алита начнется после снижения концентрации на 15%. Именно сокращение МССГК в порах бетона является первопричиной коррозии бетона.

При взаимодействии с пресной водой, содержащей малое количество солей и кислот, т.е. по механизму жидкостной коррозии первого вида, процессы деструкции обусловлены диффузией свободного гидроксида кальция из толщи бетона к его поверхности, граничащей со средой, переходом вещества через границу раздела фаз «твердое тело - жидкость» и растворением в жидкой среде.

При наличии в жидкости агрессивных веществ, т.е. по механизму жидкостной коррозии второго и третьего видов, процесс осложняется наличием диффузии агрессивных компонентов в капиллярно-пористой структуре бетона и наличием химического взаимодействия агрессивных компонентов с составляющими цементного камня, в первую очередь с гидроксидом кальция. Кроме этого, при коррозии таких видов может последовательно и(или) параллельно происходить диффузия

продуктов реакций.

Коррозия бетона в газовых средах, по своему механизму схожа с жидкостной коррозией второго и третьего видов, с единственным отличием – отсутствие потока гидроксида кальция во внешнюю среду.

Если рассматривать механизм биологической коррозии бетона, следует отметить, что данный вид коррозии развивается параллельно с жидкостной или газовой коррозией бетона, осложняясь продуктами метаболизма микроорганизмов (различные органические кислоты, реагирующие с гидроксидом кальция). Кроме этого, микроорганизмы размножаясь постепенно создают на поверхности бетона «биопленку», которая включается в процесс взаимодействия бетона с окружающей средой, тем самым может ускорять или замедлять процессы коррозии.

Моделирование физико-химических массообменных процессов, направленных на прогнозирование надежности и долговечности конструкции при разных видах коррозии цементного камня и бетона возможно при определённой формализации исследуемых процессов [166, 249, 351]. Такая формализация предполагает выделение основных, в том числе лимитирующих, процессов массопереноса и химического взаимодействия, участвующих в реакциях компонентов и принятие допущения об условной однородности капиллярно-пористой структуры бетона по толщине и объёму.

При непостоянном значении коэффициента массопроводности по толщине конструкции, согласно положений теории тепломассопереноса академика АН СССР А.В. Лыкова [166-171] диффузия свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненная наличием объемного выделения (поглощения) вещества, в результате его химических и фазовых превращений, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной массопроводности параболического типа с источником членом:

$$\frac{\partial C(x,y,z,\tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x,y,z,\tau) \cdot \text{grad}C(x,y,z,\tau)] + \frac{q_v(x,y,z,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}. \quad (2.1)$$

Дифференциальное уравнение (2.1) напрямую учитывает фактор времени τ , а

коэффициентом массопроводности $k(x,y,z,\tau)$, изменяющийся по координате позволяет учитывать факторы влияния структурной системы материала и его свойств. Кроме этого последнее слагаемое – интенсивность внутреннего источника массы $q_v(x,y,z,\tau)$, который также изменяется по координате в своей совокупности учитывает и фактор самозалечивания бетона, т.е. дополнительное выделение гидроксида кальция в пористую структуру бетона ($q_v > 0$), и поглощение гидроксида кальция в результате его взаимодействия с агрессивными веществами ($q_v < 0$).



Рисунок 2.1. Схема методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона

Коэффициент массопроводности k по физическому смыслу, отражает количество вещества, способное перемещаться в капиллярно-пористой структуре бетона при градиенте концентрации, равном единице, через единицу поверхности в единицу времени. Он зависит от внутренней структуры капиллярно-пористого тела Π , концентрации переносимого вещества C , температуры процесса t , влажности W и других факторов:

$$k = f(C, \Pi, t, W, \dots). \quad (2.2)$$

Его значения могут изменяться по толщине или в объеме конструкции, тем самым позволяя учитывать неоднородность свойств по толщине или объему конструкции. Зависимость коэффициента массопроводности от перечисленных факторов устанавливаются опытным путем.

При решении уравнения (2.1) необходимо задать начальное условие, которое характеризуют значения полей массосодержания переносимого компонента в момент времени, принимаемых на начало отсчёта:

$$C(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = C_0(y, z, \tau). \quad (2.3)$$

Равенство (2.3) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение массосодержания переносимого компонента по толщине конструкции. При необходимости, численные значения распределений МССГК могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений, получаемых методом интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами [139].

Более простым является частный случай равномерного начального распределения, когда массосодержание компонента распределено по координатам бетонного изделия равномерно:

$$C(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = C_0. \quad (2.4)$$

Учесть факторы среды эксплуатации, объемно-планировочного расположения, конструктивного решения и назначения позволяют граничные условия, которые характеризуют значение потенциалов переноса (в данном случае – массопереноса целевого (свободного гидроксида кальция) и агрессивного компонентов целевого (свободного гидроксида кальция) и агрессивного компонентов) на границах рассматриваемой конструкции в произвольный момент времени); при этом они отражают условие взаимодействия рассматриваемой конструкции с другими средами, находящимися в контакте с границами тела. Если на поверхности S , ограничивающей тело, задан закон изменения концентрации во времени, то имеем дело с

граничным условием I рода, называемым также условием Дирихле:

$$C(x, y, z, \tau)|_S = C_0(S, \tau). \quad (2.5)$$

Если на границе S задан поток массы вещества q_m , то речь идёт о граничном условии II рода, называемом также условием Неймана:

$$-k \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_S = \vec{j}_m. \quad (2.6)$$

где n – обобщённая координата.

Для частного случая, когда плотность потока массы в правой части уравнения (2.6) равна нулю, имеем условие непроницаемости (проляции):

$$\frac{\partial C}{\partial n} \Big|_S = 0. \quad (2.7)$$

Если вещество из внутренних слоёв твёрдого тела подходит к границе со средой посредством массопроводности, а с поверхности переходит в жидкую фазу, омывающую тело среды, посредством конвекции, то имеем дело с граничным условием III рода, называемым также условием Ньютона:

$$-k \operatorname{grad} C|_S = \beta [C_p - C|_S]. \quad (2.8)$$

где C_p – массосодержание в твёрдой фазе, равновесная концентрации компонента в жидкой фазе, кг/м³; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, кг/[м²·с·(кг/кг)]. В рассматриваемом случае, когда единицей движущей силы является разность концентрации, выраженная в кг/м³, нетрудно убедиться, что размерность будет м/с.

Из выражения (2.8) следует физический смысл коэффициента массоотдачи: коэффициент массоотдачи показывает, какое количество переносимого компонента переходит за 1 с через 1 м² поверхности контакта фаз при разности концентрации между твёрдой и жидкой фазами, равной одной единице движущей силы. Коэффициент массоотдачи зависит от физических свойств жидкости (плотности, вязкости, температуры и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения).

При рассмотрении процессов переноса в составных телах или средах возникают граничные условия четвертого рода. Условия этого типа состоят в равенстве потенциалов и потоков переноса на разграничивающих поверхностях:

$$\vec{J}_{m,i} = \vec{J}_{m,i+1}, \quad (2.9)$$

$$-k_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{\text{гр.}} = -k_{i+1} \frac{\partial C_{i+1}}{\partial x} \Big|_{\text{гр.}}, \quad (2.10)$$

$$C_i \Big|_{\text{гр.}} = m C_{i+1} \Big|_{\text{гр.}}, \quad (2.11)$$

здесь m – константа фазового равновесия, которая приводит в соответствие значения концентраций обеих фаз.

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.

2.3. Комбинированный метод решения нелинейных задач массопереноса

Дифференциальное уравнение нестационарного массопереноса (2.1) вместе с начальными и граничными условиями является математической моделью реальных процессов протекающих в теле конструкции при ее контакте с агрессивной окружающей средой. Их совместное решение позволит достоверно прогнозировать как в кинетике, так и в динамике взаимосвязанные массосодержания свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента, необходимые для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры.

Для решения уравнений теплопроводности используются классические аналитические методы решения линейных дифференциальных уравнений: разделения переменных, интегральных преобразований в конечных и бесконечных пределах (методы Лапласа, Лапласа-Карсона, Фурье, Ханкеля, метод функций источников (функций Грина) [102]. Для решения нелинейных задач, применяют численные методы. проекционные (коллокаций, Бубнова-Галеркина, моментов), линеаризации (последовательных приближений, алгебраических или интегральных подстановок, возмущений или малого параметра), вариационные (Канторовича, Ритца, Лейбенсона, Био), сведение краевой задачи к уравнениям и

задачам других типов [102,115,148].

Решение нелинейных дифференциальных уравнений нестационарного тепло- и массопереноса в разнообразных процессах всех стадий жизненного цикла объектов строительства, в том числе моделированию процессов коррозии бетонов в жидких, газовых и биологически активных средах академиком РААСН С.В. Федосовым предложено выполнять численным методом - микропроцессов [79,128,164,271,317,322-354,375].

В случае моделирования нестационарных массообменных процессов при колебаниях параметров эксплуатационной среды, целесообразно выполнять сочетанием аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численного методов анализа микропроцессов.

Метод микропроцессов получил широкое применение при моделировании тепло-и массообменных процессов [351]. Он предполагает разделить весь жизненный цикл взаимодействия конструкции с агрессивной окружающей средой последовательной непрерывной цепью коротких временных интервалов (микропроцессов):

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i . \quad (2.12)$$

На каждом небольшом временном интервале $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$. приняты следующие допущения:

- концентрации агрессивных компонентов в окружающей среде (газе, воздухе), значения равновесного массосодержания агрессивных компонентов и гидроксида кальция на поверхности конструкции, константы Генри постоянны, но могут быть различными на параллельных плоскостях конструкции;

- по толщине конструкции коэффициент массопроводности агрессивного компонента и гидроксида кальция постоянны;

- интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов вследствие фазовых и химических превращений в зависимости от фронта химических реакций изменяются по

толщине конструкции и должны быть описаны математическими функциями - $q_v(x)$ и $q_{v,A}(x)$.

Все оговоренные входные параметры моделируемой системы могут скачкообразно изменяться при переходе от одного микропроцесса к другому, а полученные результаты распределений массосодержания рассматриваемого микропроцесса будут являться начальным распределением на последующем этапе расчета.

Предлагаемая методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса на базе численно-аналитического метода микропроцессов, позволяет свести решение нелинейной краевой задачи с неравномерным начальным условием к системе последовательных линейных краевых задач. Как будет показано далее, при помощи такого подхода значительно повышается точность расчетов динамики и кинетики нестационарных массообменных процессов для систем «жидкая агрессивная среда – цементный бетон», «воздушная агрессивная среда – цементный бетон», «жидкая агрессивная среда – нарастающая биопленка – цементный бетон».

2.4. Применение методов теории подобия для решения задач массопереноса

Варианты решения уравнения (2.1) с различными граничными условиями будут иметь частный вид, зависящий от конкретных числовых значений физических величин и параметров, входящих в эти уравнения. Для того, чтобы получить выражения, справедливые для целой группы подобных явлений, необходимо представить решения в виде функциональных зависимостей между определяемыми и определяющими критериями подобия.

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа[351].

Теория подобия – учение о методах научного обобщения эксперимента [167]. Основная назначение теории подобия при ее создании было 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.

Кроме этого, теория подобия также формулирует правила моделирования процессов и позволяет распространять результаты ограниченного числа экспериментов на группу подобных явлений [148].

Критерий – безразмерный комплекс, характеризующий отношение физических эффектов, но не является этим отношением, т.е. критерий представляет собой меру отношения физических эффектов [168].

Применение безразмерной формы записи дифференциальных уравнений и краевых условий позволяет исследовать и обрабатывать режимы сложных и дорогих процессов на основе изучения более простых и дешевых аналогов.

Подобные явления должны иметь равные значения критериев подобия в сходных точках подобных систем. Критерии подобия принято называть двумя первыми буквами фамилий ученых, которые внесли большой вклад в развитие теории массопереноса [170].

Массообменный критерий Фурье:

$$Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}. \quad (2.13)$$

Здесь: k – коэффициент теплопроводности в твёрдой фазе, m^2/c ; δ – толщина стенки конструкции, m ; τ – время, s .

Массообменный критерий Фурье характеризует подобие нестационарных полей концентраций (массосодержаний) 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 теплопроводности).

При описании взаимодействия конструкции на поверхности с окружающей средой граничными условиями второго рода, т.е. подводом потока массы вещества, в безразмерных переменных необходимо применить массообменный критерий Кирпичева. Данный критерий подобия является мерой соотношения потоков массы компонента, уходящего от границы тела в объём среды и потока массы поступающего к границе раздела посредством массопроводности:

$$Ki_m = \frac{q_m(\tau) \cdot l}{k \rho_0 \Delta C}. \quad (2.14)$$

Здесь: $q_m(\tau)$ – плотность потока массы с единицы поверхности материала, кг/(м²·с); l - характерный размер, м; C - массосодержание, кг/м³; ρ_0 - кажущаяся плотность бетона, кг/м³.

Если при переходе в безразмерный вид невозможности соотнесения параметров к разности потенциалов (массосодержаний), то применяют модифицированный массообменный критерий Кирпичева:

$$Ki_m^* = \frac{q_m(\tau) \cdot \delta}{k \rho_{бет.} C_0}. \quad (2.15)$$

Если взаимодействие поверхности конструкции с окружающей средой описывается граничными условием третьего рода, т.е. описывается закон сохранения потока массы при переходе вещества из твердой фазы в жидкую, то при моделировании в безразмерных координатах необходимо применить массообменный критерий Био:

$$Bi_m = \frac{\beta_c}{k} \delta. \quad (2.16)$$

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

Наличие в дифференциальном уравнении (2.1) интенсивности внутреннего источника выделения (поглощения) массы $q_v(x, \tau)$, который в рассматриваемой многофакторной постановке одновременно учитывает фактор самозалечивания бетона, т.е. дополнительное выделение гидроксида кальция в пористую структуру бетона ($q_v > 0$), и поглощение гидроксида кальция в результате его взаимодействия с агрес-

сивными веществами ($q_v < 0$), приводит нас к необходимости использования массообменного критерия Померанцева:

$$Po_m = \frac{q_v(x, \tau) \cdot l^2}{k\rho_0 \Delta C}. \quad (2.17)$$

Массообменный критерий Померанцева является мерой соотношения количества вещества, образующегося (поглощаемого) в теле бетона в результате фазовых и химических превращений, к количеству вещества, отводимому из материала к границе раздела фаз посредством массопроводности. Если при переходе в безразмерный вид невозможно соотнести параметры к разности потенциалов (концентраций), то применяют модифицированный массообменный критерий Померанцева:

$$Po_m^* = \frac{q_v(x, \tau) \cdot \delta^2}{k\rho_{бет.} C_0}. \quad (2.18)$$

Все критерии по-разному влияют на ход процесса и воздействуют на характеристики массопереноса. Изменение условий взаимосвязи материала с окружающей средой, т.е. вида граничных условий, приводит к изменению применяемых критериев подобия при решении задачи. Общую совокупность критериев подобия в зависимости от их роли в процессе массопереноса можно подразделить на несколько групп: критерии поверхностного массообмена (критерии Био) и критерии взаимосвязи массопереноса (критерии Фурье).

Здесь перечислены лишь те критерии, которые будут применены в данной работе при описании процессов для систем взаимодействия при газовой «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозии бетона. Существует еще ряд критериев, не названных здесь, но часто применяемых для данного рода задач.

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 массосодержаний 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 МССГК, с которой начнутся необратимые процессы разложения остальных компонентов цементного камня бетона.

2.5. Неравномерное изменение прочностных характеристик бетонов по толщине конструкции при их эксплуатации в агрессивных средах

Диффузионные процессы в бетонах протекают с малой интенсивностью, их продолжительность определяется годами, а порой и десятилетиями. Деградация свойств материалов, вызванная воздействием агрессивной окружающей среды, начинается от границы раздела фаз, и постепенно продвигается вглубь. свободный гидроксид кальция, находящийся в растворе порового пространства, в первую очередь учувствует во всех физико-химических процессах, протекающих в структуре бетона при воздействии на конструкцию агрессивной окружающей среды.

Как было показано работами нашей научной школы, в системе «цементный камень – жидкость» уравнения массопереноса для свободного гидроксида кальция могут быть записаны в виде следующей краевой задачи[329]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad (2.19)$$

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C_0, \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (2.21)$$

$$-k\rho_B \left. \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta} = q_m. \quad (2.22)$$

Краевая задача массопроводности (2.19)-(2.22) в безразмерных переменных запишется:

$$\frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}; Fo_m > 0; 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (2.23)$$

$$\theta(\bar{x}, Fo_m)|_{Fo_m=0} = 0, \quad (2.24)$$

$$\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = 0, \quad (2.25)$$

$$-\left. \frac{\partial \theta(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = Ki_m^*. \quad (2.26)$$

Решение системы уравнений (2.23)-(2.26) имеет вид [329]:

$$\theta(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_0}{C_0} = Ki_m^* \left[\frac{1 - 3\bar{x}^2}{6} - Fo_m + \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \right]. \quad (2.27)$$

Представленное выше уравнение позволяет рассчитывать поля МССГК по толщине конструкции. В качестве примера проиллюстрируем влияние массообменного критерия Кирпичева на динамику полей концентраций по толщине конструкции, контактирующей с жидкостью, не содержащей агрессивного компонента. Видно, что при одинаковом значении массообменного критерия Фурье, возрастание потока массы вещества приводит к существенной интенсификации массопереноса целевого компонента в твердой фазе.

Рисунок 2.2. хорошо показывает неравномерность распределения МССГК по толщине конструкции, вызванную массообменными процессами бетона с жидкой окружающей средой. К аналогичному выводу приходят все исследователи по коррозии бетона [5,196,221,227,390 и др.].

Интенсивность растворения, фильтрации, капиллярного переноса, диффузии, химического взаимодействия с агрессивными компонентами гидроксида кальция из образцов цементного раствора и бетона, по данным различных авторов [76-92], характеризует развитие коррозии бетона, а полученные количественные оценки выщелачивания гидроксида кальция могут быть использованы для ориентировочного прогнозного подсчета изменения прочностных свойств бетона. В основном, исследователи, картину изменения прочности бетона при воздействии на него

агрессивных сред отражают в виде кинетических кривых, т.е. получают данные изменения прочности образцов во времени, варьируя при этом составом бетонных смесей, видами и концентрациями агрессивных веществ. При этом никак не рассматривая структурные изменения в бетоне, и чаще всего даже не коррелируют с размерами образцов.

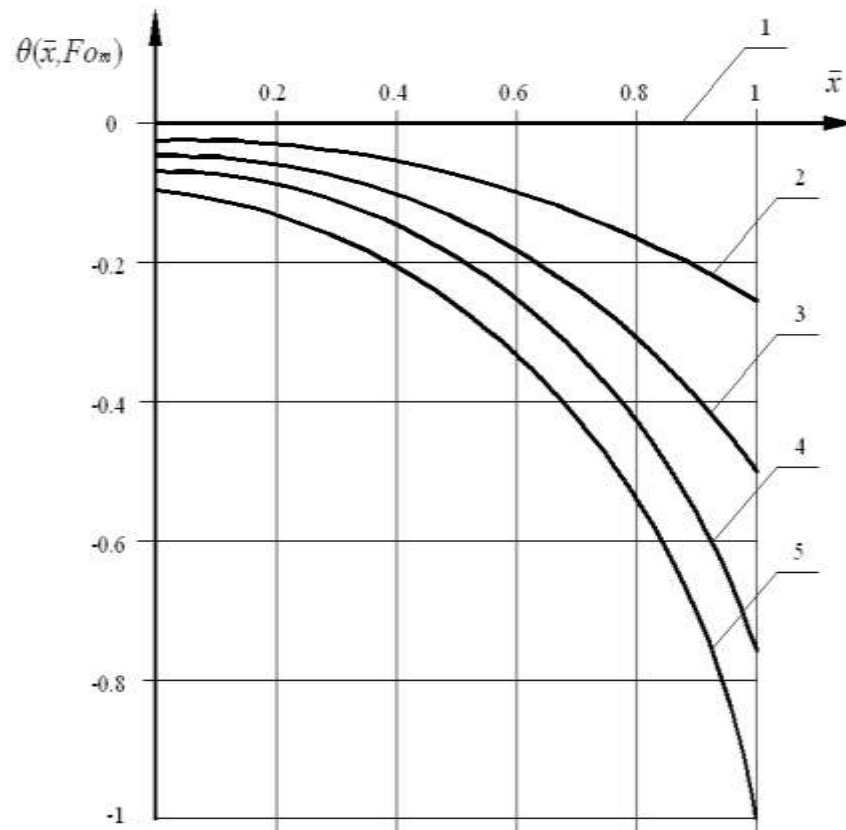


Рисунок 2.2. Профили безразмерных МССГК в зависимости от интенсивности внешней массотдачи: при значении модифицированного массообменного критерия Кирпичева

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

Интересными, являются результаты экспериментов Ф.М. Иванова [121], который, исследуя мелкозернистый бетон, получил данные связывающие концентрации гидроксида кальция с прочностью бетона(см. таблицу 2.1.). Полученные Ф.М. Ивановым данные хорошо согласуются с сведениями, приведенными В.М. Москвиным [193].

Таблица 2.1. – Зависимость прочности бетона от МССГК

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

Об относительном изменении прочности образцов будем судить на основании коэффициента стойкости K_c :

$$K_c = \frac{R_c}{R_0}. \quad (2.28)$$

Коэффициент стойкости изменяется в процессе воздействия агрессивной среды, которая, взаимодействуя с бетоном, в первую очередь снижает содержание гидроксида кальция. Для удобства расчетов по прогнозированию изменения прочности бетона и времени, и по толщине конструкции можно провести аппроксимацию любой математической функцией. Нами выполнено приближение двумя функциями: параболой и экспонентой, эмпирические зависимости безразмерной концентрации удаленного массообменными процессами из структуры бетона гидроксида кальция с коэффициентом стойкости:

$$K_c(Z) = 1,5733 Z^2 - 2,6354 Z + 1, \quad (2.29)$$

$$K_c(Z) = -0,032 + 1,032 \exp(-3,474 Z), \quad (2.30)$$

$$\text{где } Z = (C_0 - C) / C_0. \quad (2.31)$$

На рис. 2.3. показано графически изменение коэффициента стойкости от безразмерной концентрации гидроксида кальция.

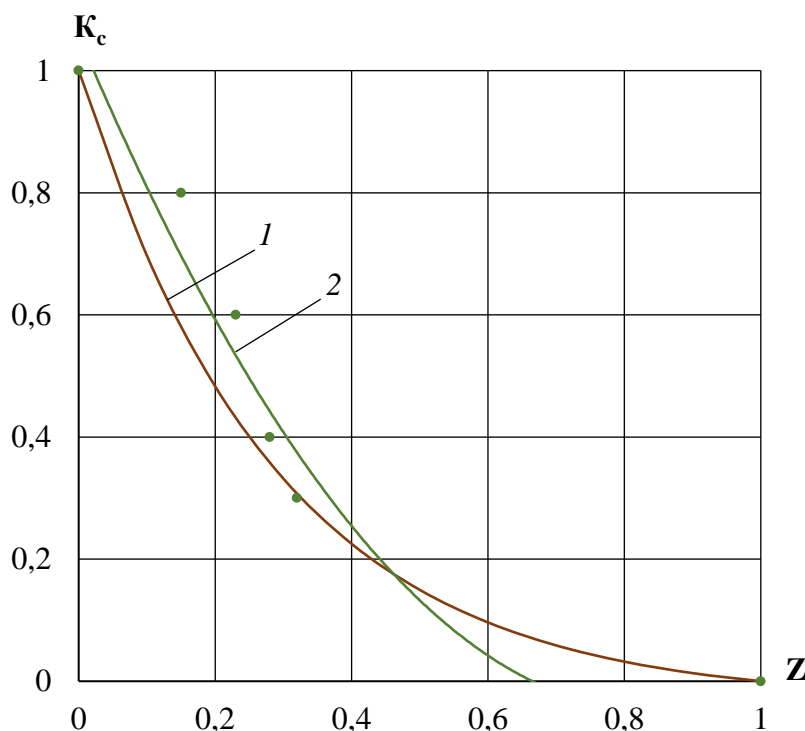


Рисунок 2.3. Изменение коэффициента стойкости бетона от безразмерного МССГК
1- уравнение экспоненты (2.30); 2-уравнение параболы (2.29); точки – данные Ф.М. Иванова[121]

Полученные эмпирические уравнения (2.29) и (2.30) можно использовать в информационных моделях жизненного цикла объектов строительства для моделирования трансформации прочности бетона по толщине конструктивных элементов при эксплуатации железобетонной конструкции как воздушной, так и жидкой агрессивной среде [133].

2.6. Внутренние источники дополнительного выделения гидроксида кальция

Известно, что твердение бетона после затворения характеризуется химическими реакциями гидратации алита и белита. В результате в твердеющем бетоне образуется свободный гидроксид кальция, содержание которого достигает 10-15 %. Присутствие свободного гидроксида кальция - неременное условие стабильного существования гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов кальция.

После набора бетоном проектной прочности, гидратация минералов цементного клинкера не завершается, оставшиеся ядра цементных зерен, осевшие на поверхности пор, в цементном камне сохраняются длительное время [19,47,55,63,100,202]. В дальнейшем они могут повышать прочность цементного камня и(или) восполнять, утраченное при коррозии бетона, содержание структурных веществ цементного камня.

Кроме этого, немаловажным является тот факт, что раствор гидроксида кальция, который необходим в больших концентрациях для поддержания стабильного существования высокоосновных соединений цементного камня, находится в капиллярно-пористой структуре бетона в перенасыщенном состоянии, что также является своеобразной самостраховкой бетона [95,192,348,349].

Большое влияние на количественное содержание гидроксида кальция в бетоне оказывают условия твердения, что особенно прослеживается на строительных конструкциях, подверженных тепловлажностной обработке. Результаты экспериментальных исследований показали, что в различных режимах тепловой обработки МССГК превышает 2 г/л, что значительно выше его растворимости[317].

Представленные на рис. 2.4 данные позволяют заключить, что при действии на бетон водной среды темп снижения прочности материала, имеющего в своем

составе меньшее количество гидроксида кальция и подвергнутого ТВО, имеют значения снижения прочности близкие к значениям бетона нормального твердения. А вот увеличение содержания гидроксида кальция на стадии ТВО, наоборот, приводит к заметному снижению прочности бетона вследствие жидкостной коррозии первого вида.

Проведенные нами теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы показывают, что внутренние источники дополнительного гидроксида действительно существуют и особенно проявляют себя в процессах коррозии [128,275,335,348,349]. Установленные графические зависимости (рис. 2.5), показывают изменение интенсивности объемного источника массы, q_v , в процессах коррозии. Внутренние источники дополнительного выделения гидроксида кальция оказывают влияние на массообменные процессы, протекающие в структуре бетона. При определённых условиях они способны восполнить потери гидроксида кальция, вызванные физико-химическими процессами при коррозии бетона.

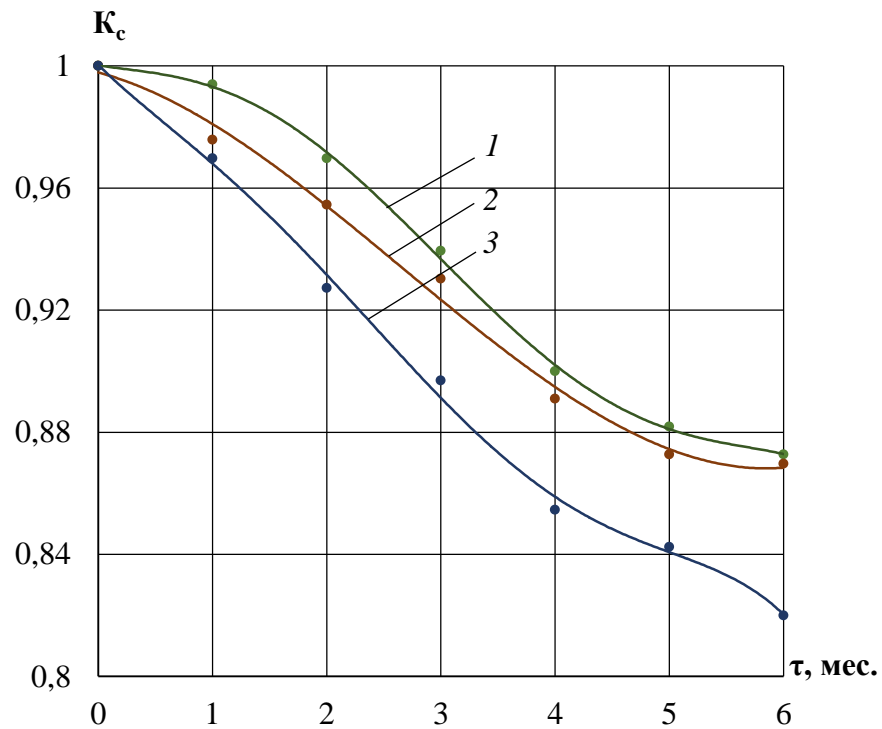


Рисунок 2.4. Кинетический профиль коэффициента стойкости бетона при выщелачивании
 1-твердение в стандартных условиях [307]; 2-твердение с изотермической выдержкой 4 часа при $t=65^{\circ}\text{C}$; 3-твердение с изотермической выдержкой 8 часов при $t=95^{\circ}\text{C}$

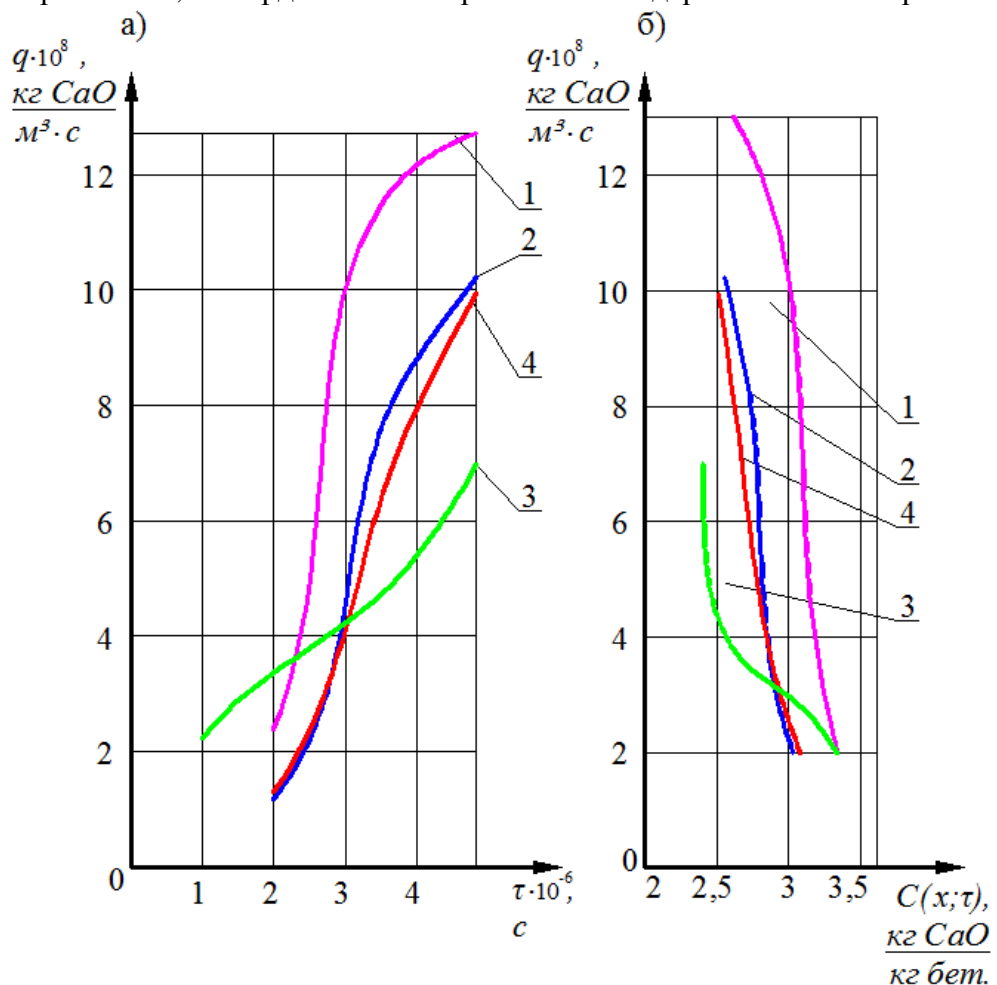


Рисунок 2.5. Изменение интенсивности источника массы, q_v от
 а) времени, τ ; б) МССГК, C (1, 2, 3- номера пластин; 4 - среднее значение концентрации)

2.7. Выводы по второй главе

1. Систематизированы факторы, определяющие физико-химические явления массопереноса в структуре бетона при воздействии на конструкцию с агрессивной окружающей среды.

2. Основные факторы объединены в 5 групп: фактор времени, факторы среды эксплуатации конструкции и материала; факторы объемно-планировочного расположения, конструктивного решения и назначения; факторы влияния структурной системы материала и его свойств; факторы самозалечивания бетона.

3. Представлена методологическая схема математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона, основанная на нелинейном дифференциальном уравнении нестационарного массопереноса параболического типа с источниковым членом, дополненная условиями равновесия при взаимодействии бетона с окружающей средой, начальным и граничными условиями. Все описываемые взаимосвязи моделируемых коррозионных процессов нестационарные, что позволяет учитывать изменчивость характеристик твердой фазы во времени и пространстве, и вносить корректировки в соответствии с изменяемыми условиями эксплуатации.

4. Обоснована необходимость при решении поставленной системы нелинейного дифференциального уравнения нестационарного массопереноса с начальным и граничными условиями применения численно-аналитического метода микропроцессов, сводящего решение нелинейной задачи к совокупности линейных.

5. Определен основной метод аналитического решения линейного дифференциального уравнения нестационарного массопереноса – метод интегрального преобразования Лапласа.

6. Показано, что для получения аналитических решений не частного, а общего вида, качественного анализа моделируемых процессов необходимо проводить решение системы в безразмерных координатах, а физические величины переводить в безразмерные комплексы, характеризующие отношения физических эффектов – критерии.

7. Получены эмпирические уравнения изменения коэффициента стойкости бетона от безразмерного МССГК, которые можно использовать в информационных моделях жизненного цикла объектов строительства для моделирования трансформации прочности бетона по толщине конструктивных элементов при эксплуатации железобетонной конструкции как воздушной, так и жидкой агрессивной среде.

8. Показано, что в капиллярно-пористой структуре бетона, после набора им проектной прочности, имеются источники дополнительного выделения свободного гидроксида кальция, способные восполнять его снижение при коррозии.

9. Сформулированная методология, в виде совокупности методов и приемов, является отправной точкой для разработки математических моделей нестационарного массопереноса для систем взаимодействия при газовой «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» при коррозии бетона.

ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ «ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН – ВОЗДУШНАЯ АГРЕССИВНАЯ СРЕДА» С ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ

3.1. Общие физические представления об особенностях процесса

В воздухе всегда в большей или меньшей концентрации присутствуют газы, которые могут быть адсорбированы бетоном. На территории жилой застройки воздух, как правило, содержит небольшие концентрации агрессивных газов. В промышленных районах наблюдается другая ситуация, например, концентрация углекислого газа может достигать значений 1...2 г/м³. Воздух производственных помещений может содержать различные агрессивные вещества (см. таблицу 1.4).

Концентрация агрессивных веществ в воздухе не является постоянной. К примеру, концентрация углекислого газа в атмосфере увеличивается, происходят сезонные колебания концентраций агрессивных веществ. В производственных помещениях она также не одинакова, пропорциональна загруженности предприятия, имеет место аккумулятивный эффект. Кроме этого, технологические изменения в производстве также повлекут за собой изменения в химическом составе воздуха. В этих условиях, с формальной математической точки зрения концентрация агрессивного газа в воздухе определяется выражением:

$$C_{A, \text{воз.}} = f(\tau). \quad (3.1.1)$$

Схематичный график изменения концентрация агрессивного газа в воздухе можно изобразить гистограммой (рис. 3.1). Таким образом, весь период эксплуатации здания разбивается на временные интервалы:

$$\Delta\tau = \tau_{i+1} - \tau_i. \quad (3.1.2)$$

Взаимодействие газовых агрессивных сред со структурными составляющими цементного камня представляет собой многоступенчатый сложный гетерогенный физико-химический процесс[249], который сопровождается следующими подпроцессами: диффузия в объеме окружающей газовой среды агрессивного компонента

к поверхности бетона; переход агрессивного компонента из газовой среды в капиллярно-пористую структуру бетона; массоперенос агрессивного компонента по капиллярно-пористой структуре бетона; растворение газа в жидкости, находящейся в порах бетона, и образование раствора кислоты; массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона раствора образовавшейся кислоты; химическая реакция кислоты с гидроксидом кальция, продуктом которой будут соли кальция; кристаллизация образовавшихся солей кальция из раствора, выпадение осадка; диффузия гидроксида кальция в области уменьшенного его содержания, вследствие химических реакций. Описанные этапы могут протекать не только последовательно, но и(или) параллельно. При этом наибольшая скорость процесса будет достигнута при растворении агрессивного компонента в жидкой фазе порового пространства цементного камня на границе раздела фаз «газ-бетон».

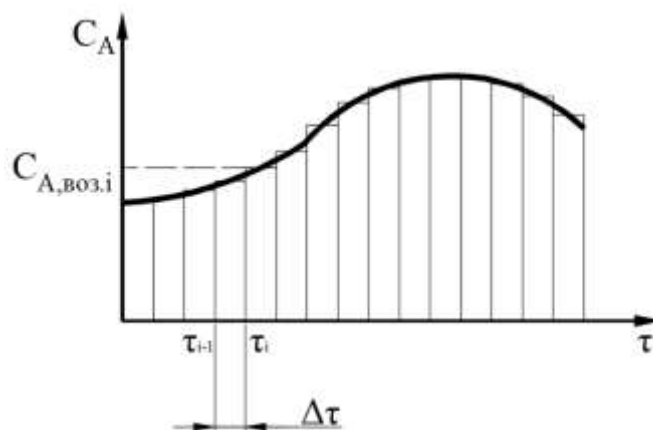


Рисунок 3.1. Схематичное распределение кривой концентрации агрессивного газа в воздухе и ее гистограмма

После начала взаимодействия в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» по толщине конструкции в капиллярно пористой структуре бетона происходит диффузия свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов. На протяжении жизненного цикла массосодержание свободного гидроксида кальция становится неравномерным по толщине конструкции, появляется распределения массосодержаний агрессивных компонентов.

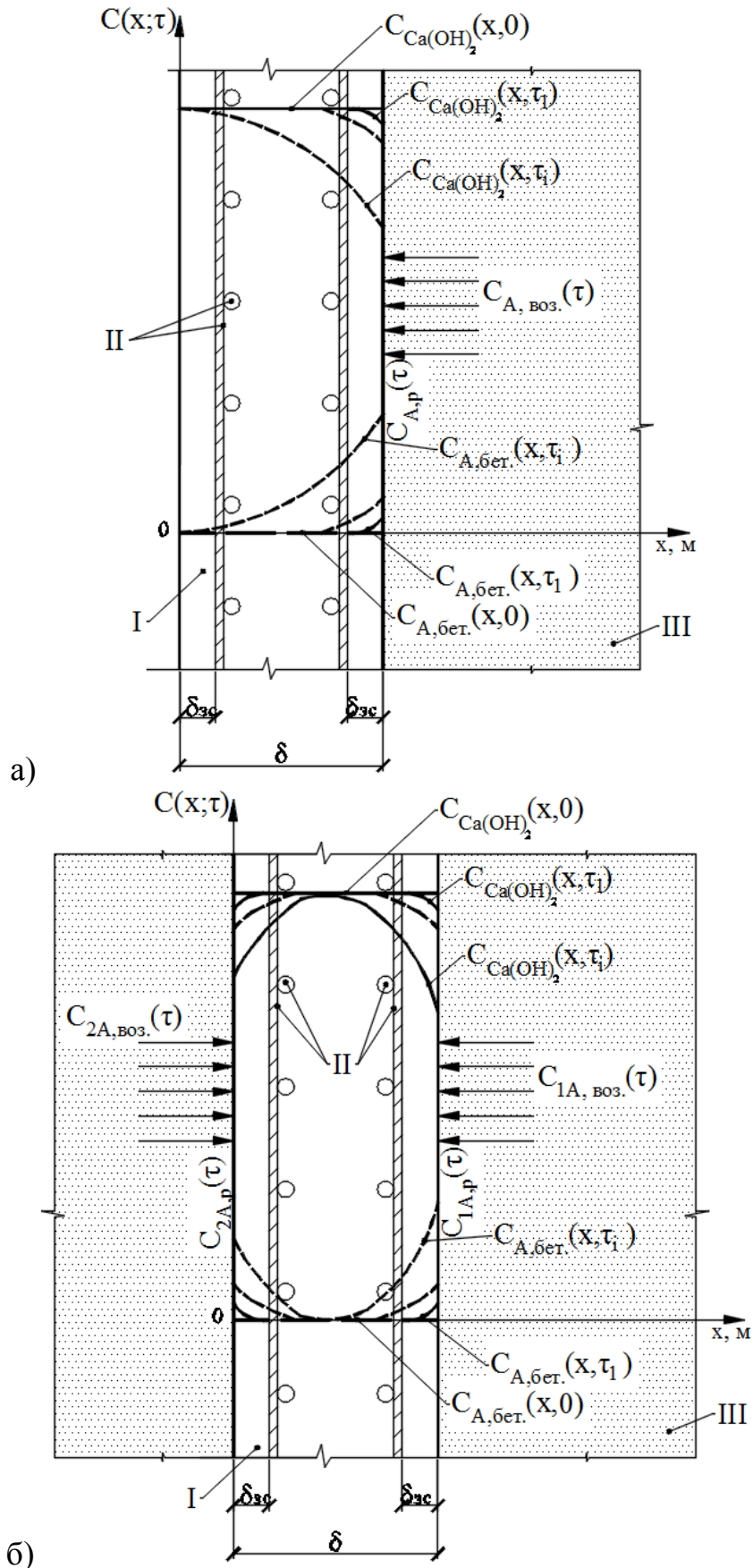


Рисунок 3.2. Расчетные схемы нестационарного массопереноса в системе «бетон – воздушная агрессивная среда» а) односторонняя диффузия агрессивного компонента; б) двухсторонняя диффузия агрессивного компонента

I – бетон; II – арматура; III – воздушная агрессивная среда

Расчетные схемы моделируемых процессов показана на рисунке 3.2. На рисунке обозначено: $C_{Ca(OH)_2}(x, \tau)$ – МССГК в капиллярно-пористой структуре конструкции из цементного бетона в момент времени τ в точке с координатой x , кгCa(OH)₂/кг бетона; $C_{A, \text{воз.}}$ - концентрация агрессивного газа в воздухе, кг/м³; $C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)$ – массосодержание кислоты (агрессивного компонента – АК), образовавшейся в результате растворения газа в жидкой фазе пор бетона, кг АК / кг бетона; $C_{A, \text{р}}$ - равновесное массосодержание агрессивного компонента (АК) на поверхности конструкции, кг АК / кг бетона.

Воздействие на конструкцию с агрессивных веществ воздуха может происходить по трем принципиальным видам расчетных схем: одностороннее, двухстороннее симметричное ($C_{A, \text{р1}} = C_{A, \text{р2}}$) и двухстороннее асимметричное ($C_{A, \text{р1}} \neq C_{A, \text{р2}}$). Двухсторонний симметричный контакт конструкции с воздушной средой, содержащей агрессивные газы, правильнее рассматривать как частный случай асимметричного контакта, тогда аналитические решения несимметричного воздействия среды будут справедливы и для симметричного воздействия. При моделировании процесса будем считать, что жидкости в порах бетона на поверхности достаточно для растворения газа в ней и образования кислоты, которая в дальнейшем будет диффундировать в теле бетона и вступать в химическое взаимодействие со свободным гидроксидом кальция.

Исходя из вышесказанного, математическая модель процесса коррозии для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» должна включать в себя совокупность аналитических решений распределения массосодержаний агрессивного компонента (кислоты, образовавшейся в результате растворения газа в жидкой фазе пор бетона) $C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)$ и гидроксида кальция $C(x, \tau)$. Поглощение в результате химического взаимодействия данных компонентов, в соответствии с уравнением (2.1) учитывается интенсивностью внутреннего объемного выделения (поглощения) массы и определяется химической кинетикой. Потоки массы гидроксида кальция на границах взаимодействия с окружающей средой отсутствуют.

Взаимосвязь между равновесным массосодержанием агрессивного компонента на поверхности бетона и концентрацией агрессивного газа в воздухе определяется на основании уравнений равновесия [215,413].

В случае газовой коррозии бетона, когда массосодержание агрессивного компонента в твердой фазе мало, по сравнению с концентрацией в газовой фазе, то диффузионные процессы протекают интенсивно (изотерма сорбции прямолинейна), при этом количество сорбируемого вещества на поверхности твердого тела, C_p пропорционально концентрации компонента в газовой фазах, $C_{A,воз.}$:

$$C_{A,p} = m_{AK} C_{A,воз.} \quad (3.1.3)$$

Уравнение (3.1.3) по своей сути аналог уравнения Генри. Определить константу равновесия m_{AK} в таких случаях можно исходя из кинетики сорбции [321].

Если процесс адсорбции происходит при меньшей разнице концентраций агрессивного компонента на поверхности конструкции и в воздухе, или изменение количества сорбируемого вещества в бетоне явно не подчиняется пропорциональному закону, то модель необходимо рассматривать с других позиций, при этом увеличивая количество коэффициентов, характеризующих адсорбцию на поверхности бетона [215].

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. В некоторых случаях, может быть удобным, применение изотермы сорбции описанной эмпирическим уравнением Фрейндлиха, либо можно использовать комбинированный подход, который называется моделью Ленгмюра-Френдлиха [426].

Уплотненный граничный слой, состоящий из растворителя и растворенного вещества, препятствует обмену компонентов на поверхности и значительно замедляет установление равновесия в системе. Поэтому, при необходимости более сложного математического описания адсорбционных процессов агрессивных веществ

из воздуха на поверхности бетона можно применить модель Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ), в основе которой лежит представление полимолекулярной теории адсорбции. Модель БЭТ предусматривает полислойное заполнение поверхности адсорбатом.

Таким образом, научные разработки ученых по математическому описанию процессов на границе раздела «бетон - газ» разнообразны и позволяют рассчитывать значения равновесного массосодержания агрессивного компонента $C_{A,p}$ на поверхности конструкции.

Многочисленные натурные и лабораторные исследования показывают, что скорость деградации железобетонных конструкций, эксплуатируемых в газовых агрессивных средах лимитируется внутренней диффузией агрессивного компонента. Исследования показывают [249], что с увеличением влажности среды от 50% до 80% диффузионная проницаемость бетона для хлоридов увеличивается в 2-4 раза. В процессе испытаний диффузионная проницаемость понижается. Меньшие значения эффективного коэффициента диффузии получены для больших сроков испытаний. Значения коэффициентов диффузии некоторых газов приведены в таблицах 3.1 и 3.2 [249].

Таблица 3.1 - Диффузионная проницаемость бетона для некоторых газов при разной влажности среды

Относительная влажность среды, %	Вид и концентрация агрессивных газов	Эффективный коэффициент диффузии, м ² /с
50-80	CO ₂ - 600 мг/м ³	(1,37-4,56)·10 ⁻⁸
50	Cl ₂ - 10 мг/м ³	(0,36-1,51)·10 ⁻¹²
65-85	Cl ₂ - 3-6 мг/м ³	(0,46-3,7)·10 ⁻¹²
60-80	HCl - 6 мг/м ³	(1,63-7,42)·10 ⁻¹²

Для расчета долговечности бетона на основе моделирования физико-химических массообменных процессов необходимы следующие исходные данные:

- параметры агрессивной среды эксплуатации: вид газа (пара) и его концентрация в воздухе, температура, влажность окружающей среды, растворимость газа в поровой жидкости бетона;

- характеристики бетона: пористость, распределение пор по размерам, растворимость продуктов коррозии, начальная концентраций гидроксида кальция, а

также, при наличии в исходных материалов приготовления бетонной смеси ионов агрессивных веществ – начальная концентрация агрессивного компонента;

- диффузионно-кинетические параметры: константа скорости реакции агрессивного компонента с составляющими цементного камня, в первую очередь с гидроксидом кальция; коэффициенты массопроводности (диффузии) гидроксида кальция и агрессивного компонента в бетоне; константа равновесия.

Таблица 3.2- Требования к защитному слою бетона железобетонных конструкций при разных концентрациях углекислого газа в воздухе

Концентрация диоксида углерода в воздухе, мг/м ³	Толщина защитного слоя, мм	Предельно допустимое значение коэффициента диффузии, м ² /с, диоксида углерода в бетоне железобетонных конструкций со сроком эксплуатации, лет		
		20	50	100
До 600	10	1,14 10 ⁻⁸	0,45 10 ⁻⁸	0,23 10 ⁻⁸
	15	2,57 10 ⁻⁸	1,03 10 ⁻⁸	0,51 10 ⁻⁸
	20	4,57 10 ⁻⁸	1,83 10 ⁻⁸	0,91 10 ⁻⁸
От 600 до 6000	10	0,26 10 ⁻⁸	0,10 10 ⁻⁸	0,05 10 ⁻⁸
	15	0,46 10 ⁻⁸	0,18 10 ⁻⁸	0,09 10 ⁻⁸
	20	0,71 10 ⁻⁸	0,28 10 ⁻⁸	0,14 10 ⁻⁸

Интенсивность объемного выделения (поглощения) целевого и агрессивного компонентов определяется химической кинетикой, т.е. пропорциональна концентрациям реагирующих веществ и константе скорости химической реакции, с учетом реальных значений температуры и давления в поровом пространстве бетона.

Моделирование нестационарных массообменных процессов при колебаниях параметров эксплуатационной среды предлагается выполнять сочетанием аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численного методов анализа микропроцессов.

Метод микропроцессов получил широкое применение при моделировании тепло-и массообменных процессов[351]. Он предполагает разделить весь жизненный цикл взаимодействия конструкции с агрессивной окружающей средой последовательной непрерывной цепью коротких временных интервалов (микропроцессов), на каждом из которых приняты следующие допущения:

- концентрации агрессивных компонентов в воздухе постоянны, значения равновесного массосодержания агрессивных компонентов на поверхности конструкции, константы Генри, но могут быть различными на параллельных плоскостях конструкции;

- по толщине конструкции коэффициент массопроводности агрессивного компонента и гидроксида кальция постоянны;

- интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов вследствие фазовых и химических превращений в зависимости от фронта химических реакций изменяются по толщине конструкции и должны быть описаны математическими функциями - $q_v(x)$ и $q_{v,A}(x)$.

Все оговоренные входные параметры моделируемой системы могут скачкообразно изменяться при переходе от одного микропроцесса к другому, а полученные результаты распределений массосодержания рассматриваемого микропроцесса будут являться начальным распределением на последующем этапе расчета.

3.2. Моделирование массопереноса агрессивного компонента в капиллярно-пористой структуре бетона при одностороннем воздействии среды

3.2.1. Математическая формулировка задачи

Диффузия агрессивного компонента в пористой структуре бетона в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» описывается нелинейным дифференциальным уравнением нестационарного массопереноса параболического типа с источником членом (2.1). При этом во время эксплуатации конструкции концентрация агрессивного компонента в воздухе изменяется по схеме рисунка 3.1. Поэтому, в рамках общей разработанной методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации расчет проводим методом микропроцессов, разбивая весь жизненный цикл на небольшие временные интервалы $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$.

В рамках каждого микропроцесса считаем параметры среды и коэффициент массопроводности постоянными, а интенсивность объемного выделения (поглощения) агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений описываемым по определенной математической функцией. При этом, в случае отсутствия в какой то области конструкции агрессивного компонента $C_{A,бет.} = 0$, поглощение агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений отсутствует $q_{v,A} = 0$, а его перенос в капиллярно-пористой структуре бетона происходит только за счет диффузии.

В конструкции, расчетная схема которой – неограниченная пластина, задача нестационарного массопереноса агрессивного компонента в системе «цементный бетон – воздушная агрессивная среда», осложненного наличием внутреннего источника массы, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial \tau} = k_A \frac{\partial^2 C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{бет.}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (3.2.1)$$

$$\text{начальное условие: } C_{A,бет.}(x,0) = C_{A0,бет.}(x), \quad (3.2.2)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (3.2.3)$$

$$C_{A,бет.}(\delta,\tau) = C_{A,p}. \quad (3.2.4)$$

Выражение (3.2.1) – линейное дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа с источниковым слагаемым, описывающее процессы переноса массы в неограниченной пластине.

Равенство (3.2.1) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции. Частными случаями такого распределения могут быть: нулевое и равномерное. При необходимости, численные значения распределений массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений на предшествующем (i-1)-м микропроцессе, получаемых методом

интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами n -ой степени [139].

Граничное условие на правой плоскости конструкции (3.2.4) подразумевает, что в данном месте достигнуто равновесие и устанавливает фиксированное значение массосодержаний агрессивного компонента на i -м микропроцессе. Между микропроцессами его значение может изменяться.

Одновременно, на протяжении всего рассматриваемого i -го микропроцесса на левой плоскости конструкции, не контактирующей с агрессивной воздушной средой, ввиду отсутствия потока массы агрессивного компонента, принимается частный случай граничных условий второго рода - условие проляции (3.2.3).

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа [351]. Значения массосодержаний агрессивного компонента в системе уравнений (3.2.1)-(3.2.4) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия:

$$E(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{C_{A, p}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k_A \tau}{\delta^2}, \quad Po_{mA}^*(\bar{x}) = \frac{q_{v, A}(x) \cdot \delta^2}{k_A \rho_{\text{бет.}} C_{A, p}}. \quad (3.2.5)$$

С учетом обозначений (3.2.5), в безразмерных переменных уравнение система уравнений (3.2.1)-(3.2.4) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_{mA}^*(\bar{x}), \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.2.6)$$

начальное условие:

$$E(\bar{x}, 0) = \frac{C_{A0, \text{бет.}}(x)}{C_{A, p}} = E_0(\bar{x}), \quad (3.2.7)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial E(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.2.8)$$

$$E(1, Fo_m) = \frac{C_{A, p}}{C_{A, p}} = 1. \quad (3.2.9)$$

Аналитическое решение краевой задачи диффузии агрессивного компонента по толщине конструкции на i -м микропроцессе (3.2.6)-(3.2.9) в системе

«цементный бетон – воздушная агрессивная среда», позволит прогнозировать распределение массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции, что необходимо для поэтапной корректировки интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов вследствие фазовых и химических превращений, определения периода достижения предельного содержания агрессивного компонента бетона и начала электрохимических реакций на поверхности арматуры.

3.2.2. Решение задачи в области изображений по Лапласу

Уравнения диффузии агрессивного компонента i -го микропроцесса a в безразмерных величинах (3.2.6)-(3.2.9) отобразим в область изображений по Лапласу, используя следующие правила для временной переменной:

$$L \left[\frac{\partial E(\bar{x}, F_{0m})}{\partial F_{0m}} \right] = s E(\bar{x}, s) - E_0(\bar{x}), \quad (3.2.10)$$

$$L \left[\frac{\partial^2 E(\bar{x}, F_{0m})}{\partial^2 \bar{x}} \right] = \frac{\partial^2 E(\bar{x}, s)}{\partial^2 \bar{x}}, \quad (3.2.11)$$

$$L [P_{0mA}^*(\bar{x})] = \frac{P_{0mA}^*(\bar{x})}{s}. \quad (3.2.12)$$

Система уравнений (3.2.6)-(3.2.9) в области изображений по Лапласу отобразится в виде:

$$\frac{\partial^2 E(\bar{x}, s)}{\partial^2 \bar{x}} - s E(\bar{x}, s) + E_0(\bar{x}) + \frac{P_{0mA}^*(\bar{x})}{s} = 0, \quad (3.2.13)$$

$$\frac{\partial E(0, s)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.2.14)$$

$$E(1, s) = \frac{1}{s}. \quad (3.2.15)$$

Далее, в соответствии с принятым методом решения, необходимо отыскать решение неоднородного линейного дифференциального уравнения второго порядка (3.2.13). Похожее уравнение решено С.В. Федосовым, применительно к принятым ранее обозначениям имеет вид [351]:

$$E(\bar{x},s)=A \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})+B \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi . \quad (3.2.16)$$

Определим константы интегрирования А и В используя выражения (3.2.14) и (3.2.15). В начале выполним дифференцирование по \bar{x} выражения (3.2.16) и определим константу В:

$$\frac{\partial E(0,s)}{\partial \bar{x}}=A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s})+B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) - \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - , \\ - \frac{1}{s} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi =0+B \cdot \sqrt{s} + 0 = 0, \quad (3.2.17)$$

$$B=0. \quad (3.2.18)$$

Теперь, используя (3.2.14), находим константу А:

$$E(1,s)=A \text{ch}\sqrt{s} - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi = \frac{1}{s}, \quad (3.2.19)$$

$$A = \frac{1}{s \text{ch}\sqrt{s}} + \frac{1}{\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{1}{s\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \quad (3.2.20)$$

Решение системы уравнений (3.2.13)-(3.2.15) в области изображений по Лапласу, с учетом найденных констант, имеет вид:

$$E(\bar{x},s)=\frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s \text{ch}\sqrt{s}} + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi . \quad (3.2.21)$$

Полученное решение (3.2.21), опираясь на свойство линейности обратного преобразования Лапласа, переводить в область действительных чисел удобно отдельными слагаемыми:

$$\begin{aligned}
E(\bar{x},s) = & \int_0^1 E_0(\xi) \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} d\xi + \int_0^1 P_{\text{оmA}}^*(\xi) \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{s\sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s}} d\xi + \\
& + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s \text{ch}\sqrt{s}} - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\
& - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} P_{\text{оmA}}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi = \frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} + \frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} + \frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)} + \frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} + \frac{\varphi_5(s)}{\psi_5(s)}.
\end{aligned} \tag{3.2.22}$$

3.2.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия Фурье)

Перевод полученного решения (3.2.22), при условии разложения и числителя, и знаменателя по степеням относительно s , в оригиналы осуществим в соответствии со второй теоремой разложения [74-76]:

$$[L(s)] \rightarrow E(\bar{x}, F_{\text{оm}}) = \frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi(s)}{\psi'(s)} \exp(s_m F_{\text{оm}}). \tag{3.2.23}$$

Переход в действительные числа производим с учетом характеристического уравнения, которое определяется по гиперболической функции знаменателей выражения (3.2.22):

$$\text{ch}\sqrt{s}=0 \rightarrow \cos i\sqrt{s}=0 \rightarrow \cos \mu_m=0 \rightarrow \mu_m = \frac{\pi}{2}(2m-1). \tag{3.2.24}$$

Переводим в область оригиналов первое слагаемое, предварительно разложив числитель и знаменатель в степенной ряд

$$\begin{aligned}
\varphi_1(s) = & \left\{ 1 + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right\} \left\{ [\sqrt{s}(1-\xi)] + \frac{[\sqrt{s}(1-\xi)]^3}{3!} + \dots \right\} = \\
= & \sqrt{s} \left\{ 1 + \frac{s\bar{x}^2}{2!} + \dots \right\} \left\{ [(1-\xi)] + \frac{s(1-\xi)^3}{3!} + \dots \right\},
\end{aligned} \tag{3.2.25}$$

$$\psi_1(s) = \sqrt{s} \left[1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right]. \tag{3.2.26}$$

В равенствах (3.2.25) и (3.2.26) отчётливо видно, что и числитель, и знаменатель являются обобщенными полиномами относительно s , а значит условия второй теоремы разложения соблюдаются. Теперь, в соответствии с правилом второй теоремы разложения, дифференцируем знаменатель, с учетом (3.2.24):

$$\psi'_1(s) = (\sqrt{s})' \operatorname{ch}\sqrt{s} + \sqrt{s} (\operatorname{ch}\sqrt{s})' = \frac{\operatorname{ch}\sqrt{s}}{2\sqrt{s}} + \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s} = \frac{\operatorname{sh}\sqrt{s}}{2}. \quad (3.2.27)$$

Исходя из равенств:

$$i\sqrt{s} = \mu_m, \quad s = -\mu_m^2, \quad \operatorname{ch}(\sqrt{s}) = \cos(i\sqrt{s}), \quad \operatorname{sh}(\sqrt{s}) = \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) \quad (3.2.28)$$

переводим в область оригиналов $\varphi_1(s)$ и $\psi'_1(s)$:

$$\begin{aligned} \varphi_1(\mu_m) &= \cos(\bar{x}i\sqrt{s}) \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}(1-\xi)) = \cos(\mu_m \bar{x}) \frac{1}{i} \sin(\mu_m(1-\xi)) = \\ &= \cos(\mu_m \bar{x}) \frac{1}{i} [\sin \mu_m \cos \mu_m \xi - \cos \mu_m \sin \mu_m \xi] = \cos(\mu_m \bar{x}) \frac{1}{i} \sin \mu_m \cos \mu_m \xi, \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

$$\psi'_1(\mu_m) = \frac{\operatorname{sh}\sqrt{s}}{2} = \frac{1}{2i} \sin(i\sqrt{s}) = \frac{1}{2i} \sin \mu_m. \quad (3.2.30)$$

Определяем наличие нулевого корня:

$$\left. \frac{\varphi_1(s)}{\sqrt{s}} \right|_{s=0} = \left\{ 1 + \frac{s\bar{x}^2}{2!} + \dots \right\} \left\{ [(1-\xi)] + \frac{s(1-\xi)^3}{3!} + \dots \right\} = 1 - \xi, \quad (3.2.31)$$

$$\psi'_1(s) = \frac{1}{2} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] = \frac{\sqrt{s}}{2} \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right], \quad (3.2.32)$$

$$\left. \frac{\psi'_1(s)}{\sqrt{s}} \right|_{s=0} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] = \frac{1}{2}. \quad (3.2.33)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой (3.2.23) разложения, с учетом выражений (3.2.29), (3.2.30), (3.2.31) и (3.2.33), для первого слагаемого выражения (3.2.22), в области действительных чисел получаем выражение:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} \right] &= 2 \int_0^1 E_0(\xi)(1-\xi) d\xi + \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \mu_m \bar{x} \frac{1}{i} \sin \mu_m}{\frac{1}{i} \sin \mu_m} \exp(s_m F_{0m}) \int_0^1 E_0(\xi) \cos \mu_m \xi d\xi = \\ &= 2 \int_0^1 E_0(\xi)(1-\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos \mu_m \bar{x} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \int_0^1 E_0(\xi) \cos \mu_m \xi d\xi. \end{aligned} \quad (3.2.34)$$

Анализ первого и второго слагаемых выражения (3.2.22) показывает равенство числителей в этих дробях, а знаменатели отличаются только наличием дополнительно сомножителя $-s$. Следовательно, выражения (3.2.24), (3.2.29) и (3.2.31) будут справедливы и для второго слагаемого выражения (3.2.22):

$$\varphi_2(s) = \varphi_1(s); \varphi_2(0) = \varphi_1(0). \quad (3.2.35)$$

Для знаменателя второго слагаемого выполним преобразования, по аналогии с (3.2.27), (3.2.30), (3.2.32) и (3.2.33):

$$\psi_2(s) = s\sqrt{s} \left[1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right]. \quad (3.2.36)$$

$$\left[\frac{\psi_2(s)}{\sqrt{s}} \right]' = \left[1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right]' + s \left[1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right]' \rightarrow \left[\frac{\psi_2(s)}{\sqrt{s}} \right]' \Big|_{s=0} = 1 \quad (3.2.37)$$

$$\psi_2'(s) = (s\sqrt{s})' \operatorname{ch}\sqrt{s} + s\sqrt{s} (\operatorname{ch}\sqrt{s})' = s\sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s} = \frac{s \operatorname{sh}\sqrt{s}}{2}. \quad (3.2.38)$$

$$\psi_2'(\mu_m) = \frac{s}{2i} \sin(i\sqrt{s}) = -\frac{\mu_m^2}{2i} \sin \mu_m. \quad (3.2.39)$$

С учетом выражений (3.2.29), (3.2.31), (3.2.35)-(3.2.39), для второго слагаемого в области действительных чисел получаем:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} \right] &= \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) (1-\xi) d\xi - \\ &- 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \mu_m \bar{x}}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 F o_m) \int_0^1 \operatorname{Po}_{m\Lambda}^*(\xi) \cos \mu_m \xi d\xi. \end{aligned} \quad (3.2.40)$$

Перевод в оригиналы третьего слагаемого проводим по аналогичной схеме. Проверяем разложение в степенные ряды относительно s и находим значения для нулевого корня:

$$\varphi_3(s) \Big|_{s=0} = \left\{ 1 + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right\} = \left\{ 1 + \frac{s\bar{x}^2}{2!} + \dots \right\} = 1, \quad (3.2.41)$$

$$\psi_3(s) = s \left[1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right], \quad (3.2.42)$$

$$\psi_3'(s) \Big|_{s=0} = s' \left(1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right) + s \left(1 + \frac{s}{2!} + \frac{s^2}{4!} + \dots \right)' \Big|_{s=0} = 1, \quad (3.2.43)$$

Теперь, исходя из равенств (3.2.28), переводим третье слагаемое в область оригиналов:

$$\varphi_3(\mu_m) = \cos(\bar{x}i\sqrt{s}) = \cos(\mu_m \bar{x}), \quad (3.2.44)$$

$$\psi_3'(s) = (s)' \operatorname{ch} \sqrt{s} + s (\operatorname{ch} \sqrt{s})' = \operatorname{ch} \sqrt{s} + \frac{s}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh} \sqrt{s} = \frac{\sqrt{s} \operatorname{sh} \sqrt{s}}{2}, \quad (3.2.45)$$

$$\psi'_3(\mu_m) = \frac{\sqrt{s}}{2i} \sin(i\sqrt{s}) = \frac{\mu_m}{2i^2} \sin \mu_m = -\frac{\mu_m}{2} \sin \mu_m. \quad (3.2.46)$$

С учетом выражений (3.2.41)-(3.2.46), для третьего слагаемого в области действительных чисел получаем:

$$L^{-1} \left[\frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)} \right] = 1 - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \mu_m \bar{x}}{\mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.2.47)$$

Последние два слагаемых решения (3.2.22) в области изображений, как было показано в [351], при умножения числителя и знаменателя на характеристическое уравнение, обратятся в ноль:

$$\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} = 0; \quad \frac{\varphi_5(s)}{\psi_5(s)} = 0. \quad (3.2.48)$$

Общее решение краевой задачи (3.2.6)-(3.2.9) в оригиналах выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) = & 1 - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \mu_m \bar{x}}{\mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + 2 \int_0^1 E_0(\xi)(1-\xi) d\xi + \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos \mu_m \bar{x} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 E_0(\xi) \cos \mu_m \xi d\xi + \\ & + \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi)(1-\xi) d\xi - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \mu_m \bar{x}}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \cos \mu_m \xi d\xi. \end{aligned} \quad (3.2.49)$$

При подстановке в (3.2.42) характеристического уравнения (3.2.24) получаем:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) = & 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right)}{2m-1} \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) + \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) \int_0^1 E_0(\xi) \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\xi\right) d\xi - \\ & - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right)}{(2m-1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\xi\right) d\xi + \\ & + 2 \int_0^1 E_0(\xi)(1-\xi) d\xi + \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi)(1-\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.2.50)$$

Из анализа решения (3.2.50) видно, что оно представляет сходящийся ряд, т. е. алгебраическую сумму косинусоид с постепенно затухающими амплитудами. Циклическая частота таких косинусоид увеличивается с увеличением m , так как она равна $(2m-1)/4$. Для демонстрации возможностей полученного решения проведём

численный эксперимент: рассмотрим, как изменяется поле безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при различных значениях массообменного критерия Фурье, которое в соответствии с теорией подобия является показателем времени процесса.

Результаты расчёта распределения массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции в безразмерных координатах с нулевым начальным распределением, в случае отсутствия химического взаимодействия агрессивного компонента с составляющими бетона ($Po_{mA}^* = 0$), при значениях массообменного числа Фурье 0,001; 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 и 1 приведены на рис. 3.3.

Аналитический профиль массосодержаний агрессивного компонента описывается выражением (3.2.50) только на одном микропроцессе, коэффициенты переноса, значения равновесной концентрации и функция интенсивности внутреннего источника поглощения (выделения) массы по толщине конструкции не изменяются по времени в рамках одного микропроцесса, но они могут изменяться при переходе от одного микропроцесса к другому.

Как уже отмечалось ранее, распределение агрессивного компонента в начальный момент времени нового микропроцесса может быть описано абсолютно любой математической функцией. В качестве примера возможностей расчёта продемонстрируем результаты численного эксперимента, при котором начальное распределение принималось по степенной зависимости:

$$E_0(\xi) = \xi^n. \quad (3.2.51)$$

Изменение графика степенной функции при различных показателях степени показано на рис. 3.4, итоги расчётов распределений полей концентраций агрессивного компонента при показателях степени 1, 2, 10 – на рис. 3.5-3.7. Результаты расчетов с неравномерным начальным распределением массосодержаний для более высоких показателей степени уравнения (3.2.51) не приводим, так как они незначительно отличаются от расчетов с нулевым начальным распределением.

По мере развития коррозионных процессов в системе «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» агрессивный компонент продвигается вглубь конструкции и вступает в химические реакции со свободным гидроксидом кальция. Таким

образом, в результате диффузии агрессивного компонента его массосодержание в бетоне возрастает, а в результате химического взаимодействия уменьшается. Эффект уменьшения массосодержаний агрессивного компонента учитывается интенсивностью источника выделения (поглощения) вещества, который в критериях подобия отражен модифицированным массообменным критерием Померанцева. Его значение пропорционально концентрациям реагирующих веществ и константе скорости химической реакции. Следовательно, в отсутствии агрессивного компонента он равен нулю. Затем, как только агрессивный компонент начинает диффундировать по капиллярно-пористой структуре бетона, он вступает в химические реакции с свободным гидроксидом кальция, и массосодержания реагирующих компонентов уменьшаются. Источник выделения (поглощения) агрессивного компонента будет распределен неравномерно по толщине конструкции, причем его значения увеличивается по мере увеличения концентрации самого агрессивного компонента.

Распределение источника выделения (поглощения) агрессивного компонента в критериях подобия по толщине конструкции отражается модифицированным массообменным критерием Померанцева, а примером математического описания такого источника может являться следующая зависимость:

$$P_{o_{mA}}^*(\xi) = -5\xi^n + \frac{\xi}{n}. \quad (3.2.52)$$

Зависимость вида (3.2.52) позволяет разнообразно описывать распределение скорости поглощения агрессивного компонента по толщине конструкции при его взаимодействии со свободным гидроксидом кальция. Чем выше показатель степени – n , тем меньше глубина проникновения агрессивного компонента. На рис. 3.8 показано распределение скорости поглощения агрессивного компонента по толщине конструкции по зависимости (3.2.52) со степенями $n=2;3;4;6;10$ и 100 . По рис. 3.8 замечено, что при показателе степени $n=2$ фронт химических реакций занимает 90 % толщины конструкции и плавно увеличивается к границе раздела фаз «цементный бетон – воздушная агрессивная среда», а при показателе степени $n=100$ фронт химических реакций занимает примерно 5 % толщины конструкции и резко увеличивается к границе раздела фаз.

Таким образом, при моделировании взаимодействия в системе «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» со скоростью поглощения агрессивного компонента по толщине конструкции по математическим функциям аналогичным (3.2.52), показатель степени n следует назначать равным 100 и более на начальных этапах расчета, а затем, постепенно, при переходе от одного микропроцесса к другому уменьшать. На этом же рисунке показано, как влияет распределение по толщине конструкции скорости поглощения агрессивного компонента за один и тот же временной интервал ($Fo_m = 0,1$).

В условиях газовой коррозии большую опасность для потери несущей способности конструкций представляет достижение агрессивного компонента поверхности стальной арматуры, с последующим снижением уровня щёлочности и началом электрохимических процессов. Полученное решение (3.2.50) позволяет рассчитывать не только профили массосодержаний по толщине, но и определять кинетику процесса в различных сечениях конструкции. Результаты расчета безразмерных массосодержаний агрессивного компонента на границе защитного слоя арматуры по времени процесса показаны на рис. 3.9.

Полученные результаты численного эксперимента полностью согласовываются с физическими представлениями о процессах коррозии в газовых средах. Чем меньше интенсивность поглощения агрессивного компонента по толщине конструкции, тем больше вклад явлений диффузии в исследуемый процесс, а значит и значения массосодержаний агрессивного компонента выше. Рис. 3.9 показывает, что процесс продвижения агрессивного компонента к границе защитного слоя арматуры наиболее интенсивно происходит при значениях числа Фурье $Fo_m < 0,05$, а затем изменения массосодержаний агрессивного компонента во времени процесса незначительны. В тоже время, известно, что точность решений в виде сходящихся рядов при $Fo_m < 0,1$ гораздо ниже, чем при $Fo_m > 0,1$ [169], поэтому необходимо получить дополнительно более точное решение для малых чисел Фурье.

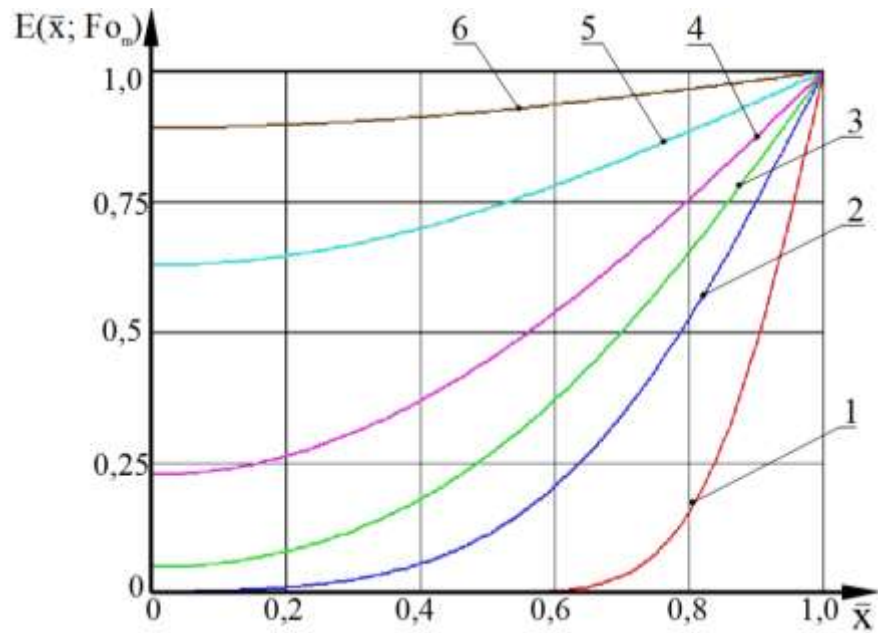


Рисунок 3.3. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m = 1 - 0,01$; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1; химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($Po_{m\Lambda}^* = 0$); начальное масс содержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

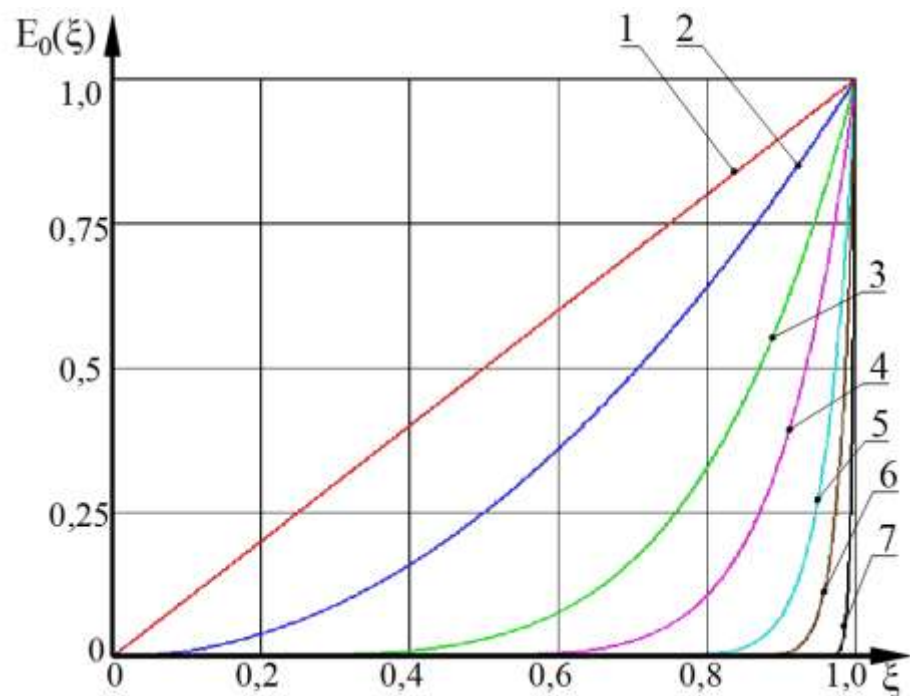


Рисунок 3.4. Иллюстрация вариаций начального безразмерного распределения массосодержаний по степенной зависимости вида $E_0(\xi) = \xi^n$ при различных показателях степени n : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 25; 6 – 50; 7 – 200

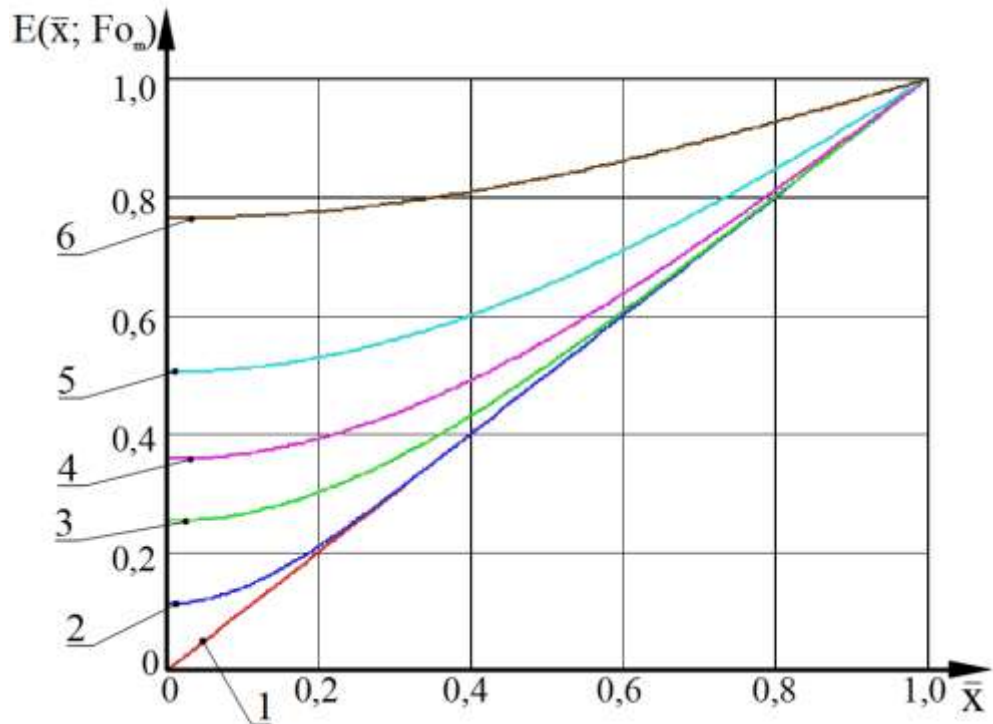


Рисунок 3.5. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье:

$$Fo_m = 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,5$$

химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($P_{oMA}^* = 0$);

$$\text{начальное массосодержание} - E_0(\xi) = \xi^1$$

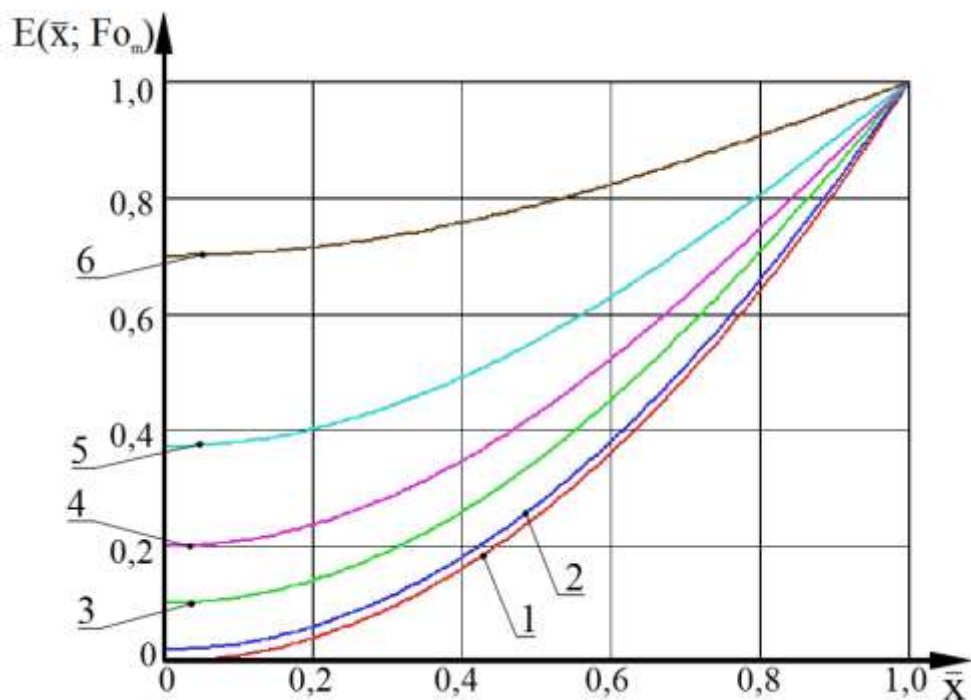


Рисунок 3.6. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье:

$$Fo_m = 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,5$$

химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($P_{oMA}^* = 0$);

$$\text{начальное массосодержание} - E_0(\xi) = \xi^2$$

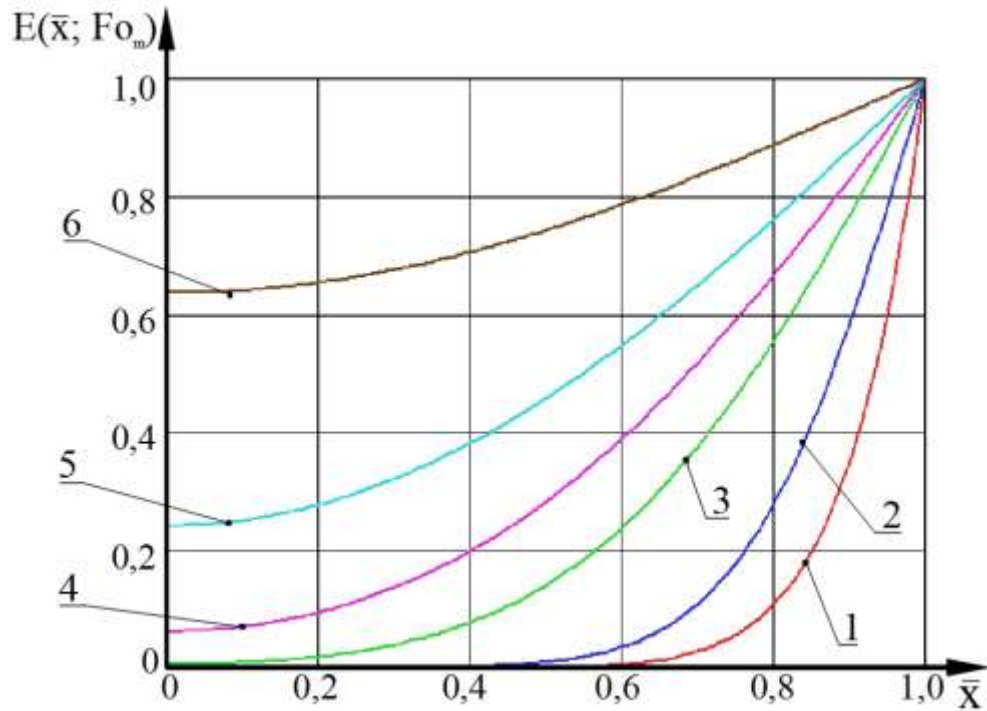


Рисунок 3.7. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье:

$$Fo_m = 1 - 0; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,5$$

химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($Po_{m\Lambda}^* = 0$);

$$\text{начальное массосодержание} - E_0(\xi) = \xi^{10}$$

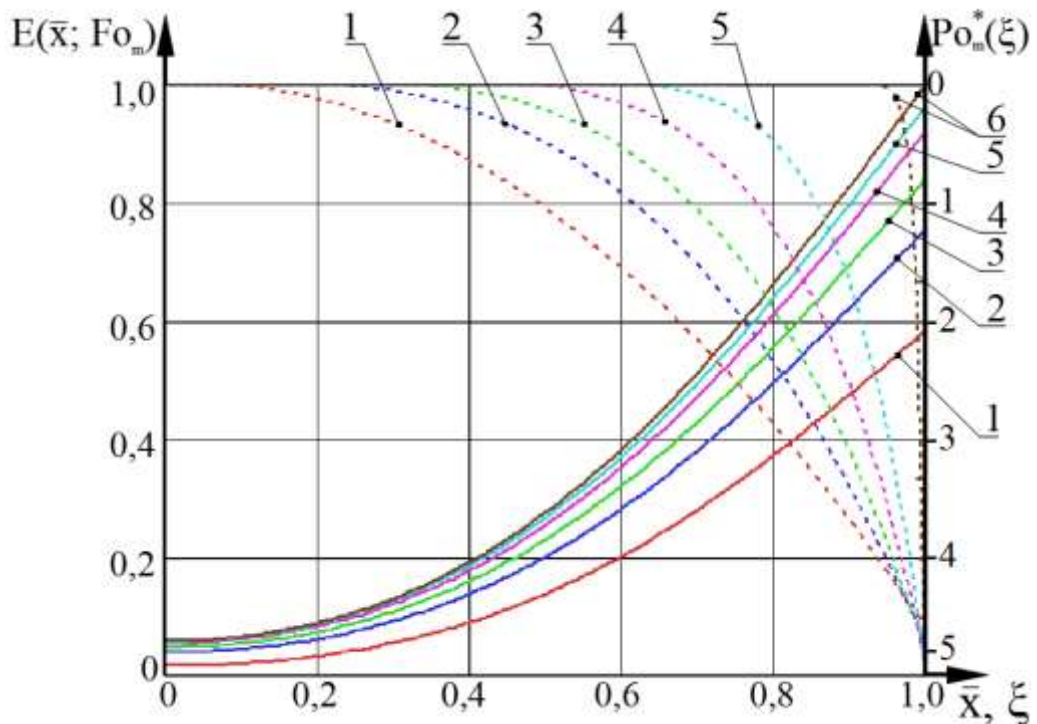


Рисунок 3.8. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 0,1$

модифицированного массообменного критерия Померанцева $Po_{m\Lambda}^* = -5\xi^n + \xi/n$;

$n = 1 - 2; 2 - 3; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 10; 6 - 100$; начальное массосодержание - $E_0(\xi) = \xi^{13}$

сплошные линии - $E(\bar{x}, Fo_m)$; пунктирные - $Po_{m\Lambda}^*(\xi)$

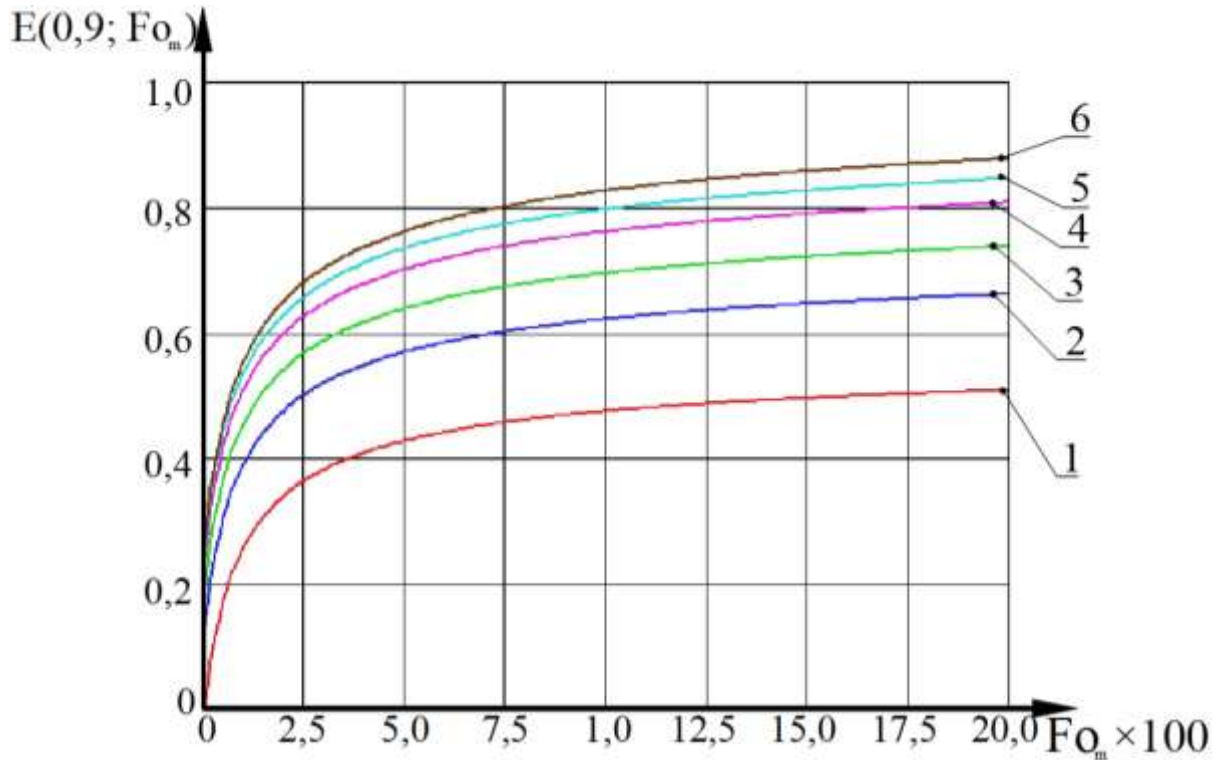


Рисунок 3.9. Кинетические профили безразмерных массосодержаний агрессивного компонента на границе защитного слоя арматуры при значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 0,1$ модифицированного массообменного критерия Померанцева $Po_{m\Lambda}^* = -5\xi^n + \xi/n$; $n = 1 - 2; 2 - 3; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 10; 6 - 100$; начальное массосодержание - $E_0(\xi) = \xi^{13}$

3.2.4. Решение задачи для малых значений критерия Фурье

Уже отмечалось, что мерой интенсивности массообменных процессов является массообменный критерий Фурье – Fo_m , точнее, числитель этого критерия – произведение $(k_A \cdot \tau)$. Чем интенсивнее процесс и мало время его реализации или медленнее протекает массоперенос в твёрдой фазе, тем меньше $(k_A \cdot \tau)$ и меньше значение критерия Fo_m .

Оценим значения числа Фурье при массопереносе агрессивных компонентов в структуре бетона, с учетом принятой в нашем исследовании концепции расчета полей массосодержаний на небольших временных этапах. К примеру, коэффициент диффузии в условиях воздействия газообразного хлора и хлористого водорода находится в интервале $0,36 \dots 7,42$ м²/с [249], тогда в интервале эксплуатации 1 год, при толщине конструкции 0,2 м, значения массообменного числа Фурье будут находиться в интервале:

$$Fo_m = (0,36 \dots 7,42) \frac{10^{-12} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600}{0,2^2} = 0,0003 \dots 0,006. \quad (3.2.53)$$

В этом случае, при расчете полей концентраций по уравнению (3.2.53) потребует значительный объем вычислений ввиду резкого роста числа членов бесконечного ряда Фурье.

Академик А. В. Лыков показал [169], что при $Fo_m < 0,1$ целесообразнее получение приближительных решений, точность которых возрастает с уменьшением Fo_m , а неоспоримым преимуществом является отсутствие необходимости поиска корней характеристического уравнения.

Продемонстрируем плохую сходимость на решении (3.2.50). Выполним расчёт при $Fo_m = 0,0003$ при учете 10 членов ряда. Концентрация изменяется по толщине стенки конструкции волнообразно, что явно противоречит физической картине процесса, а также заданным начальному и граничным условиям (рис. 3.10).

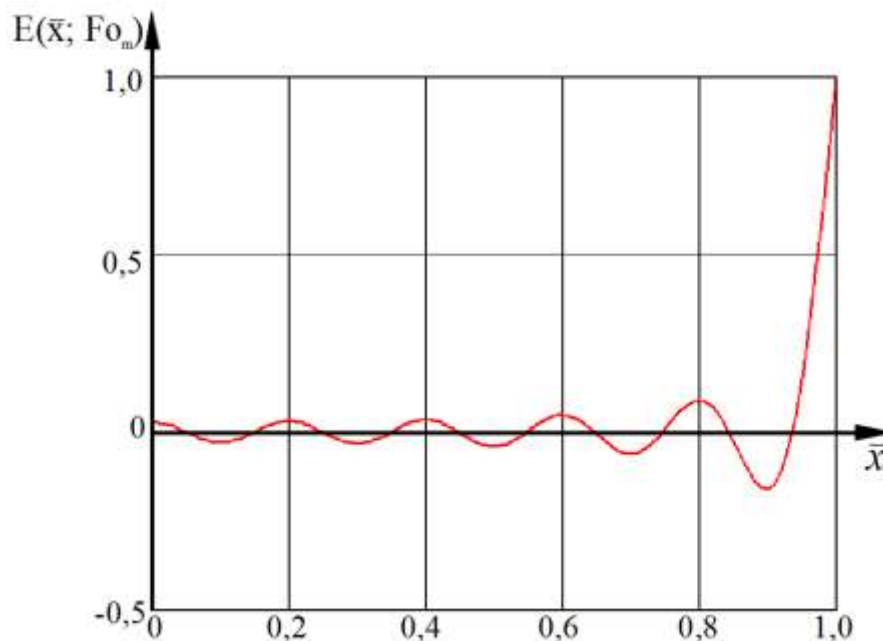


Рисунок 3.10. Расчётный профиль безразмерных массосодержаний $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине бетонной конструкции при массообменном критерии Фурье $Fo_m = 0,0003$

Обратимся к решению краевой задачи (3.2.6)-(3.2.9) в области изображений по Лапласу(3.2.21) и преобразуем его. Из теории функций комплексного переменного

известно, что при $Fo_m \rightarrow 0$ величины s и \sqrt{s} стремятся к бесконечно большим значениям. Для этого случая, с учетом свойств гиперболических функций в области больших и малых значений аргументов справедливо:

$$\operatorname{ch}(\sqrt{s}) = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}} + e^{-\sqrt{s}}) \Big|_{s \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}, \quad (3.2.54)$$

$$\operatorname{sh}(\sqrt{s}) = \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}} - e^{-\sqrt{s}}) \Big|_{s \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}, \quad (3.2.55)$$

$$\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) = \frac{1}{2} (e^{\bar{x}\sqrt{s}} + e^{-\bar{x}\sqrt{s}}), \quad (3.2.56)$$

$$\operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) = \frac{1}{2} (e^{\bar{x}\sqrt{s}} - e^{-\bar{x}\sqrt{s}}). \quad (3.2.57)$$

Перепишем полученное решение в области изображений (3.2.22), проведя перегруппировку в подынтегральных выражениях:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, s) = & \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \frac{\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \operatorname{ch}\sqrt{s} \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{\sqrt{s} \operatorname{ch}\sqrt{s}} d\xi + \\ & + \int_{\bar{x}}^1 E_0(\xi) \cdot \frac{\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} \operatorname{ch}\sqrt{s}} d\xi + \\ & + \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \frac{\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \operatorname{ch}\sqrt{s} \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{s\sqrt{s} \operatorname{ch}\sqrt{s}} d\xi + \\ & + \int_{\bar{x}}^1 Po_{mA}^*(\xi) \cdot \frac{\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{s\sqrt{s} \operatorname{ch}\sqrt{s}} d\xi + \frac{\operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s \operatorname{ch}\sqrt{s}} = \\ = & \frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} + \frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} + \frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)} + \frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} + \frac{\varphi_5(s)}{\psi_5(s)}. \end{aligned} \quad (3.2.58)$$

Теперь отдельными слагаемыми переводим в область оригиналов выражение (3.2.58), с учетом свойств гиперболических функций при больших значениях аргумента (3.2.54)-(3.2.57). Перепишем первое слагаемое (3.2.58) и преобразуем его:

$$\begin{aligned} \frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} &= \frac{\frac{1}{2} (e^{\bar{x}\sqrt{s}} + e^{-\bar{x}\sqrt{s}}) \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}(1-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(1-\xi)}) - \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}} \frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)})}{\sqrt{s} \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi+2)} - e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)}] = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} - e^{-\sqrt{s}(2+\bar{x}-\xi)}]. \end{aligned} \quad (3.2.59)$$

В выражении (3.2.51) введено обозначение:

$$f(\pm x) = f(+x) + f(-x). \quad (3.2.60)$$

Перевод в оригиналы осуществим по следующей схеме:

$$L^{-1} \left[\frac{1}{\sqrt{s}} \exp(-K\sqrt{s}) \right] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\pi F_{0m}}} \exp\left(-\frac{K^2}{4F_{0m}}\right). \quad (3.2.61)$$

С учетом (3.2.53), первое слагаемое в оригиналах выглядит так:

$$\frac{\varphi_1(F_{0m})}{\Psi_1(F_{0m})} = \frac{1}{2\sqrt{\pi F_{0m}}} \left[\exp\left(-\frac{(\bar{x} \pm \xi)^2}{4F_{0m}}\right) - \exp\left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4F_{0m}}\right) \right]. \quad (3.2.62)$$

Аналогичным образом осуществим преобразования со вторым слагаемым (3.2.58):

$$\begin{aligned} \frac{\varphi_2(s)}{\Psi_2(s)} &= \frac{\frac{1}{2}(e^{\bar{x}\sqrt{s}} + e^{-\bar{x}\sqrt{s}}) \frac{1}{2}(e^{\sqrt{s}(1-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(1-\xi)})}{\sqrt{s} \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi+2)}] = \frac{1}{2\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\xi \pm \bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2 \pm \bar{x} - \xi)}] \end{aligned} \quad (3.2.63)$$

$$\frac{\varphi_2(F_{0m})}{\Psi_2(F_{0m})} = \frac{1}{2\sqrt{\pi F_{0m}}} \left[\exp\left(-\frac{(\xi \pm \bar{x})^2}{4F_{0m}}\right) - \exp\left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4F_{0m}}\right) \right]. \quad (3.2.64)$$

При переводе в область оригиналов третьего и четвертого слагаемых (3.2.58), еще раз отметим равенство числителей этого решения, следовательно:

$$\frac{\varphi_3(s)}{\Psi_3(s)} = \frac{1}{2s\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\bar{x} \pm \xi)} - e^{-\sqrt{s}(2 \pm \bar{x} - \xi)}], \quad (3.2.65)$$

$$\frac{\varphi_4(s)}{\Psi_4(s)} = \frac{1}{2s\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\xi \pm \bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2 \pm \bar{x} - \xi)}]. \quad (3.2.66)$$

Наличие в знаменателе дополнительного множителя s меняет схему перевода в оригиналы на следующий вид:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{1}{s\sqrt{s}} \exp(-K\sqrt{s}) \right] &\rightarrow 2\sqrt{F_{0m}} i \operatorname{erfc}\left(\frac{K}{2\sqrt{F_{0m}}}\right) = \\ &= 2\sqrt{\frac{F_{0m}}{\pi}} \exp\left(-\frac{K^2}{4F_{0m}}\right) - K \operatorname{erfc}\left(\frac{K}{2\sqrt{F_{0m}}}\right) \end{aligned} \quad (3.2.67)$$

В выражении (3.2.67) erfc – дополнительная функция ошибки, а $i \operatorname{erfc}$ мнимая дополнительная функция ошибки, необходимые тождества и равенства, необходимые для применения данных функций именно в тепломассобменных расчетах изложены академиком А.В. Лыковым [167].

С учетом (3.2.67), третье и четвертое слагаемые (3.2.58) в оригиналах выглядят

так:

$$\frac{\varphi_3(Fo_m)}{\psi_3(Fo_m)} = 2\sqrt{Fo_m} \left[\text{ierfc} \left(\frac{\bar{x} \pm \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right], \quad (3.2.68)$$

$$\frac{\varphi_4(Fo_m)}{\psi_4(Fo_m)} = 2\sqrt{Fo_m} \left[\text{ierfc} \left(\frac{\xi \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right]. \quad (3.2.69)$$

Преобразовываем гиперболические функции последнего слагаемого (3.2.58):

$$\frac{\varphi_5(s)}{\psi_5(s)} = \frac{\frac{1}{2} (e^{\bar{x}\sqrt{s}} + e^{-\bar{x}\sqrt{s}})}{s \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \frac{1}{s} [e^{-(1-\bar{x})\sqrt{s}} + e^{-(1+\bar{x})\sqrt{s}}]. \quad (3.2.70)$$

Перевод в область действительных чисел пятого слагаемого (3.2.58) производим по схеме:

$$L^{-1} \left[\frac{1}{s} \exp(-K\sqrt{s}) \right] \rightarrow 1 - \text{erf} \left(\frac{K}{2\sqrt{Fo_m}} \right) = \text{erfc} \left(\frac{K}{2\sqrt{Fo_m}} \right). \quad (3.2.71)$$

Таким образом, пятое слагаемое (3.2.58) в области действительных чисел, с учетом принятого обозначения (3.2.60) выглядит:

$$\frac{\varphi_5(Fo_m)}{\psi_5(Fo_m)} = \text{erfc} \left(\frac{1 \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right). \quad (3.2.72)$$

Объединяя слагаемые (3.2.62), (3.2.64), (3.2.68), (3.2.67) и (3.2.72), выражения (3.2.50) получаем:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) = & \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left[\exp \left(-\frac{(\bar{x} \pm \xi)^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) \right] d\xi + \\ & + \int_{\bar{x}}^1 E_0(\xi) \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left[\exp \left(-\frac{(\xi \pm \bar{x})^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) \right] d\xi + \\ & + \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \cdot 2\sqrt{Fo_m} \left[\text{ierfc} \left(\frac{\bar{x} \pm \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] d\xi + \\ & + \int_{\bar{x}}^1 Po_{mA}^*(\xi) \cdot 2\sqrt{Fo_m} \left[\text{ierfc} \left(\frac{\xi \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \text{ierfc} \left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] d\xi + \text{erfc} \left(\frac{1 \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right). \end{aligned} \quad (3.2.73)$$

Воспользуемся простыми математическими равенствами:

$$(\bar{x} - \xi)^2 = (\xi - \bar{x})^2, \quad (3.2.74)$$

$$\int_0^1 f(\bar{x}) d\bar{x} = \int_0^{\bar{x}} f(\bar{x}) d\bar{x} + \int_{\bar{x}}^1 f(\bar{x}) d\bar{x}, \quad (3.2.75)$$

и упростим выражение (3.2.73):

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 E_0(\xi) \left[\exp\left(-\frac{(\bar{x} \pm \xi)^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right) \right] d\xi + \\ & + 2\sqrt{Fo_m} \left\{ \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{\bar{x} \pm \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi + \int_{\bar{x}}^1 Po_{mA}^*(\xi) \cdot \operatorname{ierfc}\left(\frac{\xi \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi - \right. \\ & \left. - \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi \right\} + \operatorname{erfc}\left(\frac{1 \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right). \end{aligned} \quad (3.2.76)$$

Продemonстрируем численную реализацию решения (3.2.76) на рисунках 3.11. и 3.12. При этом обратим внимание, на то, что в принятых безразмерных обозначениях (3.2.5) и граничных условиях (3.2.8) и (3.2.9), $E(\bar{x}) = 0$ означает отсутствие агрессивного компонента в бетоне, а $E(\bar{x}) = 1$ соответствует равновесной концентрации агрессивного компонента на границе раздела фаз системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда».

Рисунок 3.11. показывает продвижение с течением времени агрессивного компонента вглубь конструкции. Кроме этого, при расчетах учтено наличие фронта химических реакций между агрессивным компонентом и свободным гидроксидом кальция по зависимости вида:

$$Po_{mA}^*(\xi) = -\xi^{10}. \quad (3.2.77)$$

Выбор такого вида функции обоснован крайне низкими значениями ординат при значениях аргумента меньших 0,8, что очень близко физико-химической природе внутреннего источника выделения (поглощения) вещества. Расчеты показывают, что на небольших временных этапах, вклад источника массы невелик. При массообменных числах Фурье 0,0001 и 0,001 расчеты с источником массы и без него не имели существенных числовых отличий. А вот с массообменными числами Фурье 0,01 и 0,05 вклад источника был заметен, он уменьшал количество агрессив-

ного компонента в бетоне, что полностью согласуется с физико-химическими представлениями о процессе. Агрессивный компонент вступает в химические реакции со свободным гидроксидом кальция, тем самым уменьшаются массосодержания в бетоне исходных веществ.

Полученное аналитическое решение (3.2.76) позволяет производить расчеты с произвольным начальным распределением массосодержаний, что в большей степени необходимо при моделировании полей массосодержаний с учетом изменяющихся параметров агрессивной среды эксплуатации в рамках метода микропроцессов. Проверим работоспособность полученного решения с неравномерным распределением массосодержаний при значении массообменного числа Фурье 0,01. Пусть начальное распределение массосодержаний также изменяется по степенным зависимостям, покажем каким будет поле безразмерных массосодержаний за один и тот же промежуток времени, но при разных начальных распределениях (рис. 3.12). Номограмма показывает, за один и тот же промежуток времени агрессивный компонент в бетоне продвигается тем больше, чем первоначально толщина затронутого агрессивным компонентом слоя была меньше.

Результат проведенного численного эксперимента нестационарного массопереноса в при газовой коррозии бетона в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» для наиболее распространенного интервала массообменных критериев подобия - модельные прогнозные номограммы распределения массосодержаний агрессивного компонента. В безразмерных величинах исследованы: динамика изменений агрессивного компонента по толщине конструкции; кинетики изменения массосодержаний агрессивного компонента на границе защитного слоя. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о коррозионном массопереносе при коррозии цементных бетонов в газовых средах [8,249,393].

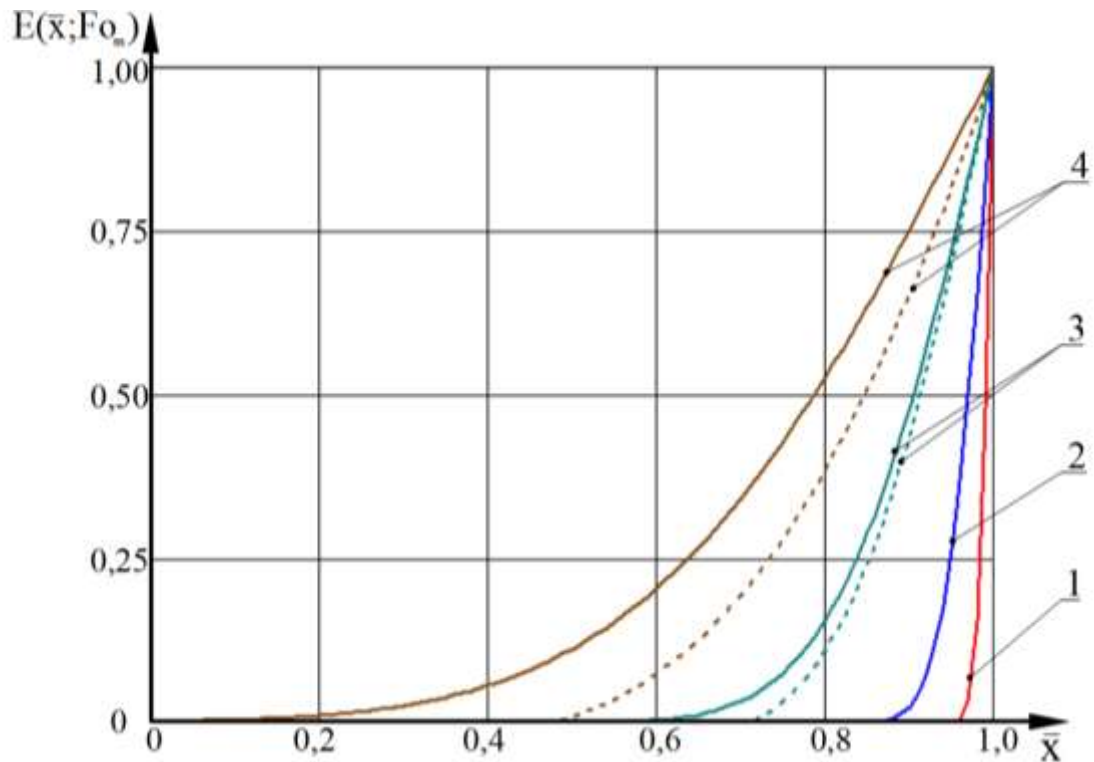


Рисунок 3.11. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m=1$ - 0,0001; 2 - 0,001; 3 - 0,01; 4 - 0,05; и модифицированного массообменного критерия Померанцева: сплошные линии - $Po_{m\Delta}^*(\xi)=0$; пунктирные - $Po_m^*(\xi)=-\xi^{10}$; начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi)=0$)

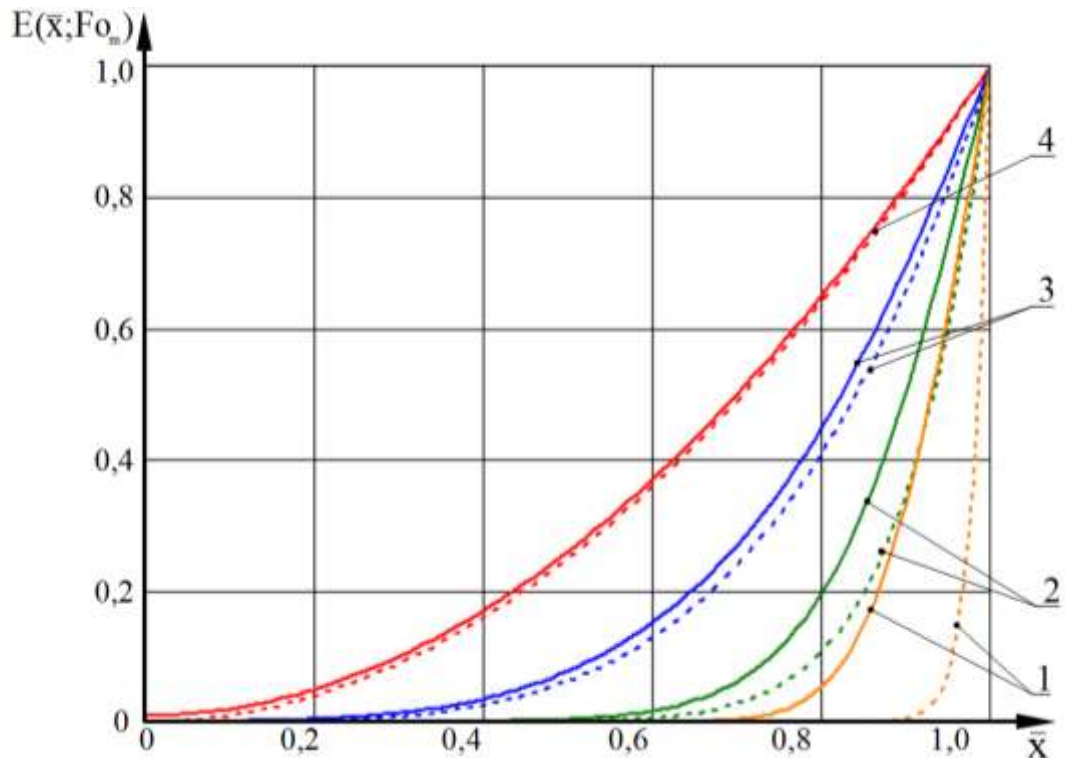


Рисунок 3.12. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значении массообменного критерия Фурье: $Fo_m=0,01$ и начальном распределении в виде степенной зависимости $E_0(\xi)=1-x^n$; $n = 1-2$; 2 - 4; 3 - 10; 4 - 50
сплошные линии - $E(\bar{x}, Fo_m)$; пунктирные - $E_0(\xi)$

3.3. Моделирование массопереноса агрессивного компонента в капиллярно-пористой структуре бетона при двухстороннем асимметричном воздействии среды

3.3.1. Математическая формулировка задачи

В соответствии с принятой методологией математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, расчет проводим методом микропроцессов, разбивая весь жизненный цикл конструкции на небольшие временные интервалы $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$. В рамках каждого интервала считаем концентрацию рассматриваемого агрессивного компонента в воздухе, значения равновесного массосодержания агрессивного компонента на поверхности конструкции и константу Генри постоянными, но они могут быть различными на параллельных плоскостях конструкции; по толщине конструкции коэффициент массопроводности агрессивного компонента постоянен; интенсивность объемного выделения (поглощения) рассматриваемого агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений в зависимости от фронта химических реакций изменяется по толщине конструкции и должна быть описана математической функцией - $q_{v,A}(x)$.

Математически задача массопереноса агрессивного компонента по толщине конструкции с двухсторонним асимметричным воздействием газовой среды, при условии достижения на параллельных плоскостях конструкции равновесной концентрации рассматриваемого агрессивного компонента, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial \tau} = k_A \frac{\partial^2 C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{бет.}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (3.3.1)$$

$$\text{начальное условие: } C_{A,бет.}(x,0) = C_{A0,бет.}(x), \quad (3.3.2)$$

$$\text{граничные условия: } C_{A,бет.}(0,\tau) = C_{A,p2} \quad (3.3.3)$$

$$C_{A,бет.}(\delta,\tau) = C_{A,p1}. \quad (3.3.4)$$

Система уравнений (3.3.1)-(3.3.4) отличается от (3.2.1)-(3.2.4) краевым условием на левой граничной плоскости конструкции (3.3.3), которое подразумевает, что в данном месте достигнуто равновесие и устанавливает фиксированное значение массосодержаний агрессивного компонента на поверхности бетона на i -м микропроцессе $C_{A,p2}$. В частных случаях это значение может быть равно нулю, либо $C_{A,p1} = C_{A,p2}$, тогда диффузия агрессивного компонента будет протекать симметрично.

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа [351]. Значения массосодержаний агрессивного компонента в системе уравнений (3.3.1)-(3.3.4) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия:

$$E(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{A,бет.}(x, \tau) - C_{A,p1}}{C_{A,p1}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k_A \tau}{\delta^2}, \quad Po_{mA}^*(\bar{x}) = \frac{q_{v,A}(x) \cdot \delta^2}{k_A \rho_{бет.} C_{A,p1}}. \quad (3.3.5)$$

С учетом обозначений (3.3.5), в безразмерных переменных уравнение система уравнений (3.3.1)-(3.3.4) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_{mA}^*(\bar{x}), \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.3.6)$$

начальное условие:

$$E(\bar{x}, 0) = \frac{C_{A,бет.}(x) - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = E_0(\bar{x}), \quad (3.3.7)$$

граничные условия:

$$E(0, Fo_m) = \frac{C_{A,p2} - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = \frac{C_{A,p2}}{C_{A,p1}} - 1 = E_{p0}, \quad (3.3.8)$$

$$E(1, Fo_m) = \frac{C_{A,p1} - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = 0. \quad (3.3.9)$$

Отметим, что в безразмерных переменных появляется еще одна величина: E_{p0} - равновесное безразмерное массосодержание агрессивного компонента у левой плоскости конструкции (в начале координат), которая, фактически отражает отношение массосодержаний рассматриваемого агрессивного компонента на противоположных граничных плоскостях конструкции.

Аналитическое решение краевой задачи диффузии агрессивного компонента с двух граничных противоположных плоскостей конструкции на i -м микропроцессе

(3.3.6)-(3.3.9) в системе «цементный бетон – воздушная агрессивная среда», позволит прогнозировать распределение массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции, что необходимо для поэтапной корректировки интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов вследствие фазовых и химических превращений, определения периода достижения предельного содержания агрессивного компонента бетона и начала электрохимических реакций на поверхности арматуры за счет снижения щелочности жидкости пор бетона.

3.3.2. Решение задачи в области изображений по Лапласу

Применим к системе уравнений (3.3.6)-(3.3.9) прямое преобразования Лапласа по временной переменной, в соответствии с выражениями (3.2.10) –(3.2.12). Тогда система уравнений (3.3.6)-(3.3.9) в области изображений по Лапласу отобразится в виде:

$$\frac{\partial^2 E(\bar{x},s)}{\partial^2 \bar{x}} - s E(\bar{x},s) + E_0(\bar{x}) + \frac{Po_{mA}^*(\bar{x})}{s} = 0, \quad (3.3.10)$$

$$E(0,s) = \frac{E_{p0}}{s}, \quad (3.3.11)$$

$$E(1,s) = 0. \quad (3.3.12)$$

Выражение (3.3.10) с математической точки зрения – линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка. Решение данного уравнения имеет следующий вид [321,351]:

$$E(\bar{x},s) = A \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \quad (3.3.13)$$

Определим константы интегрирования А и В применив выражения (3.3.11) и (3.3.12):

$$E(0,s)=A=\frac{E_{p0}}{s}, \quad (3.3.14)$$

$$E(1,s)=\frac{E_{p0}}{s} \operatorname{ch}\sqrt{s}+B \cdot \operatorname{sh}\sqrt{s}-\frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ -\frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi=0, \quad (3.3.15)$$

$$B=-E_{p0} \frac{\operatorname{ch}\sqrt{s}}{s \operatorname{sh}\sqrt{s}}+\frac{1}{\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi+ \\ +\frac{1}{s\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (3.3.16)$$

Решение системы уравнений (3.2.13)-(3.2.15) в области изображений по Лапласу, с учетом найденных констант, имеет вид:

$$E(\bar{x},s)=\frac{E_{p0}}{s} \cdot \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})-E_{p0} \frac{\operatorname{ch}\sqrt{s}}{s \operatorname{sh}\sqrt{s}} \cdot \operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s})+\frac{\operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s})}{\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 E_0(\xi) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ -\frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi+\frac{\operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s})}{s\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ -\frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi= \\ =E_{p0} \frac{\operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\bar{x})]}{s \operatorname{sh}\sqrt{s}}+\int_0^1 E_0(\xi) \frac{\operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} d\xi - \\ -\frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi+\int_0^1 P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \frac{\operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \operatorname{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{s\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s}} d\xi - \\ -\frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} P_{o_{mA}}^*(\xi) \cdot \operatorname{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi=\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)}+\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)}+\frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)}+\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)}+\frac{\varphi_5(s)}{\psi_5(s)}. \quad (3.3.17)$$

3.3.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия Фурье)

Перевод полученного решения (3.3.17) в действительные числа осуществляем по аналогии с проведенными ранее выкладками в п.3.2.3, т.е. проверяем разложение и числителя, и знаменателя по степеням относительно s , а решение отображаем в соответствии со второй теоремой разложения (3.2.23).

Переход в область оригиналов производим с учетом характеристического уравнения, которое определяется по гиперболической функции знаменателей выражения (3.3.17):

$$\operatorname{sh}\sqrt{s}=0 \rightarrow \sin i\sqrt{s}=0 \rightarrow \sin \mu_m=0 \rightarrow \mu_m=\pi m. \quad (3.3.18)$$

Проверяем разложение числителя и знаменателя первого слагаемого по степеням относительно s :

$$\varphi_1(s) = [\sqrt{s}(1-\bar{x})] + \frac{[\sqrt{s}(1-\bar{x})]^3}{3!} + \dots, \quad (3.3.19)$$

$$\frac{\varphi_1(s)}{\sqrt{s}} = 1-\bar{x} + \frac{s(1-\bar{x})^3}{3!} + \dots, \quad (3.3.20)$$

$$\psi_1(s) = s \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] = s\sqrt{s} \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right], \quad (3.3.21)$$

$$\psi'_1(s) = s' \operatorname{sh}\sqrt{s} + s (\operatorname{sh}\sqrt{s})' = \operatorname{sh}\sqrt{s} + \frac{s}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s} = \frac{\sqrt{s}}{2} \operatorname{ch}\sqrt{s}, \quad (3.3.22)$$

В соответствии со схемой (3.2.23) переводим в оригиналы числитель и знаменатель первого слагаемого и находим значения нулевого корня:

$$\varphi_1(s) = \operatorname{sh}\sqrt{s}(1-\bar{x}) = \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}(1-\bar{x})) \rightarrow \varphi_1(\mu_m) = \frac{1}{i} \sin(\mu_m(1-\bar{x})), \quad (3.3.23)$$

$$\psi'_1(s) = \frac{\sqrt{s}}{2} \operatorname{ch}\sqrt{s} = \frac{\mu_m}{2i} \cos(i\sqrt{s}) \rightarrow \psi'_1(\mu_m) = \frac{\mu_m}{2i} \cos(\mu_m), \quad (3.3.24)$$

$$\left. \frac{\varphi_1(s)}{\sqrt{s}} \right|_{s=0} = 1-\bar{x}, \quad (3.3.25)$$

$$\left[\frac{\psi_1(s)}{\sqrt{s}} \right]' = \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right]' \rightarrow \left[\frac{\psi_1(s)}{\sqrt{s}} \right]' \Big|_{s=0} = 1 \quad (3.3.26)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой разложения (3.2.23), с учетом выражений (3.3.23) - (3.3.26), для первого слагаемого выражения (3.3.17), в области действительных чисел получаем выражение:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} \right] &= E_{p0} \left[(1-\bar{x}) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m(1-\bar{x}))}{\mu_m \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \right] = \\ &= E_{p0} \left[(1-\bar{x}) - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \bar{x}}{\mu_m} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \right]. \end{aligned} \quad (3.3.27)$$

Аналогичным образом переводим второе слагаемое выражения (3.3.17) в оригиналы. Числитель и знаменатель являются полиномами относительно s :

$$\varphi_2(s) = \left\{ [\sqrt{s} \bar{x}] + \frac{[\sqrt{s} \bar{x}]^3}{3!} + \dots \right\} \left\{ [\sqrt{s}(1-\xi)] + \frac{[\sqrt{s}(1-\xi)]^3}{3!} + \dots \right\} = \quad (3.3.28)$$

$$= s \left\{ \bar{x} + \frac{s \bar{x}^3}{3!} + \dots \right\} \left\{ 1 - \xi + \frac{s[1-\xi]^3}{3!} + \dots \right\},$$

$$\psi_2(s) = \sqrt{s} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] = s \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right]. \quad (3.3.29)$$

Продифференцируем знаменатель второго слагаемого (3.3.17):

$$\psi'_2(s) = (\sqrt{s})' \operatorname{sh} \sqrt{s} + \sqrt{s} (\operatorname{sh} \sqrt{s})' = \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh} \sqrt{s} + \frac{\sqrt{s}}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch} \sqrt{s} = \frac{1}{2} \operatorname{ch} \sqrt{s}. \quad (3.3.30)$$

При подстановке $s=0$ в числитель второго слагаемого (3.3.28) определяем, что нулевой корень отсутствует. Окончательно переводим в оригиналы второе слагаемое (3.3.28), используя переводные равенства (3.2.28):

$$\varphi_2(s) = \frac{1}{i} \sin(i \sqrt{s} \bar{x}) \frac{1}{i} \sin(i \sqrt{s}(1-\xi)) \rightarrow \varphi_2(\mu_m) = -\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m(1-\xi)), \quad (3.3.31)$$

$$\psi'_2(s) = \frac{1}{2} \cos(i \sqrt{s}) \rightarrow \psi'_2(\mu_m) = \frac{1}{2} \cos(\mu_m). \quad (3.3.32)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой разложения (3.2.23), с учетом выражений (3.3.31), (3.3.32), для первого слагаемого выражения (3.3.17), в области действительных чисел получаем выражение:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} \right] &= -2 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^1 E_0(\xi) \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m(1-\xi))}{\cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 F_0) d\xi = \\ &= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sin(\mu_m \bar{x}) \exp(-\mu_m^2 F_0) \int_0^1 E_0(\xi) \sin(\mu_m \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.3.33)$$

Как показано в работах академика РААСН С.В. Федосова [351], при умножении числителя и знаменателя третьего и пятого слагаемых выражения (3.3.17) на характеристическое уравнение (3.3.18), после преобразований их значения обращаются в ноль. Осуществляем перевод в оригиналы четвертое слагаемое выражения (3.3.17). Анализ второго и четвертого слагаемых выражения (3.3.17) показывает равенство числителей в этих дробях, а знаменатели отличаются только наличием дополнительно сомножителя $-s$. Следовательно, выражения (3.3.28) и (3.3.31) будут справедливы и для второго слагаемого выражения (3.3.17). Проверим разложение по степеням знаменателя четвертого слагаемого:

$$\psi_4(s) = s\sqrt{s} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] = s^2 \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right]. \quad (3.3.34)$$

Продифференцируем знаменатель четвертого слагаемого (3.3.17):

$$\psi'_4(s) = (s\sqrt{s})' \operatorname{sh}\sqrt{s} + s\sqrt{s} (\operatorname{sh}\sqrt{s})' = s\sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s} = \frac{s}{2} \operatorname{ch}\sqrt{s}. \quad (3.3.35)$$

С учетом выявленных отличий в второго и четвертого слагаемых отыскиваем значение нулевого корня:

$$\frac{\varphi_4(s)}{s} = \left\{ \bar{x} + \frac{s \bar{x}^3}{3!} + \dots \right\} \left\{ 1 - \xi + \frac{s[1-\xi]^3}{3!} + \dots \right\} \Big|_{s=0} = \bar{x}(1-\xi), \quad (3.3.36)$$

$$\left[\frac{\psi_4(s)}{s} \right]' = s' \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right]' = \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] + s \left[\frac{1}{3!} + \dots \right] \Big|_{s=0} = 1. \quad (3.3.37)$$

Переводим в оригиналы знаменатель четвертого слагаемого (3.3.17), используя выражение (3.3.35):

$$\psi'_4(s) = \frac{s}{2} \cos(i\sqrt{s}) \rightarrow \psi'_4(\mu_m) = -\frac{\mu_m^2}{2} \cos \mu_m. \quad (3.3.38)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой разложения (3.2.23), с учетом выражений (3.3.31), (3.3.35) – (3.3.38), для четвертого слагаемого выражения (3.3.17), в области действительных чисел получаем выражение:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} \right] &= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^1 \operatorname{Po}_{mA}^*(\xi) \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \sin(\mu_m(1-\xi))}{\mu_m^2 \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) d\xi + \\ &+ \int_0^1 \operatorname{Po}_{mA}^*(\xi) \bar{x} (1-\xi) d\xi = \bar{x} \int_0^1 \operatorname{Po}_{mA}^*(\xi) (1-\xi) d\xi - \\ &- 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 \operatorname{Po}_{mA}^*(\xi) \sin(\mu_m \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.3.39)$$

Теперь, после почленного перевода слагаемых выражения (3.3.17), запишем общее решение краевой задачи (3.3.6)-(3.3.9) в действительных числах и безразмерных величинах:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) &= E_{p0} \left[(1-\bar{x}) - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \bar{x}}{\mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \right] + \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sin(\mu_m \bar{x}) \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 E_0(\xi) \sin(\mu_m \xi) d\xi + \bar{x} \int_0^1 \operatorname{Po}_{mA}^*(\xi) (1-\xi) d\xi - \end{aligned} \quad (3.3.40)$$

$$- 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \sin(\mu_m \xi) d\xi.$$

С учетом характеристического уравнения (3.3.18) распределение безразмерных массосодержаний рассматриваемого агрессивного компонента опишется выражением:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) = E_{p0} \left[(1-\bar{x}) - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \pi m \bar{x}}{m} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \right] + \\ + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sin \pi m \bar{x} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 E_0(\xi) \sin(\pi m \xi) d\xi + \bar{x} \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) (1-\xi) d\xi - \\ - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \pi m \bar{x}}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \sin(\pi m \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.3.41)$$

Выражение (3.3.41) представляет собой сходящийся ряд, т. е. алгебраическую сумму синусоид с постепенно затухающими амплитудами. Циклическая частота таких синусоид увеличивается с увеличением m , так как она равна m . Для демонстрации возможностей полученного решения проведём численный эксперимент.

Очень распространенным частным случаем будет симметричная диффузия агрессивного компонента по толщине конструкции, данный процесс смоделирован на рис. 3.13. Отметим особенность введённых безразмерных переменных (3.3.5), при которых в случае полного отсутствия в начале расчёта на микропроцессе массосодержаний агрессивного компонента $C_{A0, \text{бет.}}(x)=0$: $E_0(\bar{x}) = -1$, $E_{p0} = 0$. Рисунок 3.13 показывает, как с течением времени агрессивный компонент продвигается в центр конструкции, так же установлено, что при $Fo_m > 0,2$, при условии отсутствия источников поглощения агрессивного компонента в результате химического взаимодействия с компонентами бетона, поле массосодержаний приближается к выровненному состоянию.

Аналогичные вычисления представлены на рис.3.14 при ассиметричной диффузии $C_{A,p2}/C_{A,p1}=2$, т.е. $E_{p0}=1$. Отметим, что во введённых безразмерных переменных (3.3.5), отрицательные и положительные значения массосодержаний получают относительно сравнения с равновесным массосодержанием на правой границе, а агрессивный компонент отсутствует только в зонах с $E_0(\bar{x}, Fo_m) = -1$.

При исследовании двухсторонней асимметричной диффузии агрессивного компонента по толщине железобетонной конструкции интересно рассмотреть изменение полей массосодержаний при различных соотношениях равновесных массосодержаний рассматриваемого агрессивного компонента на противоположных поверхностях конструкции. Результаты численного эксперимента приведены 3.15. Вновь отметим особенность введенных безразмерных переменных (3.3.5). Если $C_{A,p2} \leq C_{A,p1}$, то введенное нами обозначение, отражающее соотношение между равновесными массосодержаниями агрессивного компонента на противоположных поверхностях конструкции $E_{p0} = -1 \dots 0$, а при $C_{A,p2} \geq C_{A,p1}$ $E_{p0} = 0 \dots \infty$, при этом на левой границе значения безразмерных массосодержаний всегда равны E_{p0} , а на правой нулю. Численный эксперимент проведен при фиксированном значении массообменного критерия Фурье $Fo_m = 0,05$ и различных E_{p0} . Интересно отметить значительное влияние равновесной концентрации агрессивного компонента, находящейся в начале координат на участке от $\bar{x} = 0 \dots 0,6$ и совпадение всех кривых на участке от $\bar{x} = 0,8 \dots 1$.

Полученное решение (3.3.41) описывает изменение полей массосодержаний и при неравномерном начальном распределении, использование которого необходимо при расчетах методом микропроцессов. Продемонстрируем вклад начального распределения на поле массосодержаний в безразмерных переменных. Без учёта начального распределения, т.е. по массопереносу только за счет разницы массосодержаний через $Fo_m = 0,025$ распределение агрессивного компонента примет вид кривой 2 рис. 3.16, а если учитывать начальное распределение массосодержаний в безразмерных переменных в виде кривой 1, описываемой уравнением полинома n -ой степени:

$$E_0(\bar{x}) = 18\bar{x}^4 - 36\bar{x}^3 + 26\bar{x}^2 - 8,5\bar{x} \quad (3.3.42)$$

то значения концентраций будут меньше и описаны кривой 3.

Кроме этого, после начала диффузии агрессивного компонента по капиллярно-пористой структуре бетона, этот компонент вступает в химические реакции с компонентами бетона, в первую очередь со свободным гидроксидом кальция, находящимся в порах бетона.

Как уже отмечалось ранее, вклад в массоперенос химического взаимодействия отражается интенсивностью внутреннего источника выделения(поглощения) вещества - $q_{v,A}(x,\tau)$, которое в безразмерных переменных преобразовано в модифицированный массообменный критерий Померанцева - Ro_{mA}^* .

В исследуемой системе значения $Ro_{mA}^*(\xi) < 0$, так как при химическом взаимодействии количество агрессивного компонента уменьшается, а источник уменьшения концентрации агрессивного компонента в безразмерных переменных может также иметь вид полинома n-ой степени, например, в виде кривой 7 описанной в виде зависимости:

$$Ro_{mA}^*(\xi) = -3,2\xi^4 + 8\xi^3 - 9,4\xi^2 + 5,1\xi - 1. \quad (3.3.43)$$

Результаты расчета по выражению (3.3.41), при начальном распределении концентраций в виде (3.3.42) и модифицированном массообменном критерии Померанцева в виде (3.3.43) при $Fo_m = 0,025$ представлено кривой 4 рис. 3.16, а кривые 5 и 6 показывают распределение агрессивного компонента, при этих же самых условиях, но при $Fo_m = 0,05$ и $0,1$ соответственно.

Кривые рис. 3.16 наглядно иллюстрируют влияние неравномерного начального распределения и наличия химических реакций на распределение концентраций агрессивного компонента.

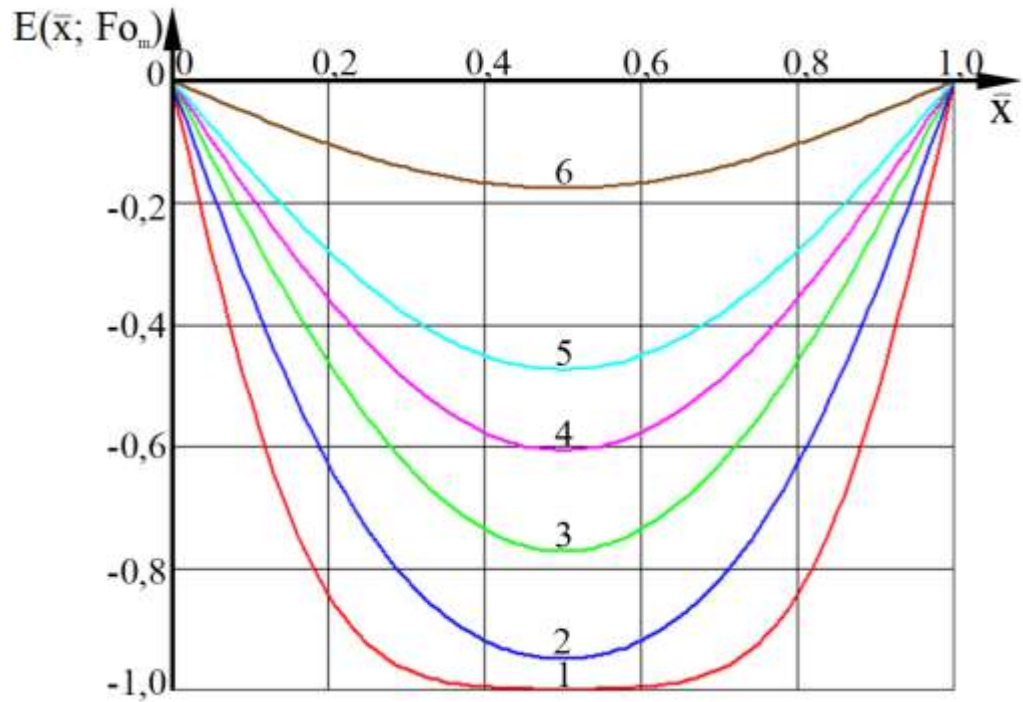


Рисунок 3.13. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при симметричных равновесных концентрациях ($C_{A,p1} = C_{A,p2}$) и значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m = 1 - 0,01; 2 - 0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,075; 5 - 0,1; 6 - 0,2$ химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($P_{o_{m\Lambda}}^* = 0$); начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

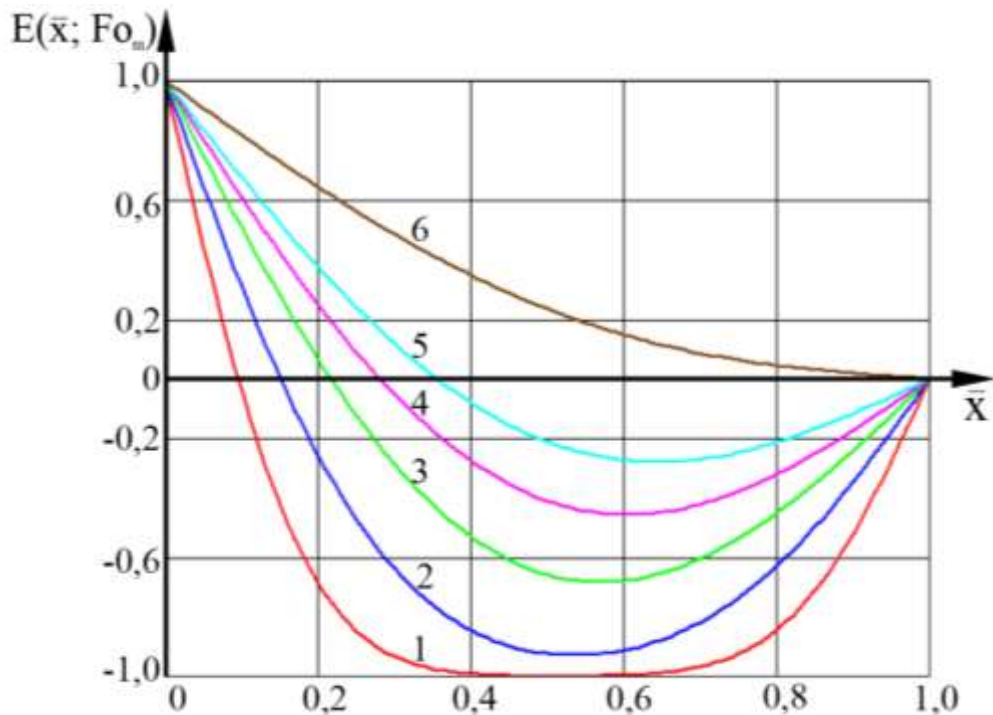


Рисунок 3.14. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при асимметричных равновесных концентрациях ($2C_{A,p1} = C_{A,p2}$) и значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m = 1 - 0,01; 2 - 0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,075; 5 - 0,1; 6 - 0,2$ химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($P_{o_{m\Lambda}}^* = 0$); начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

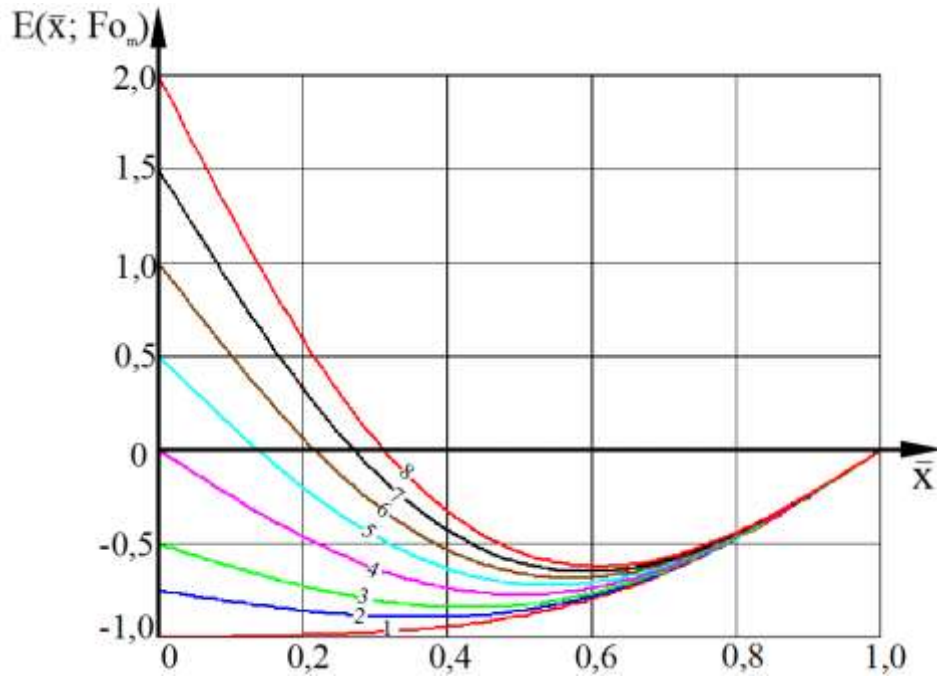


Рисунок 3.15. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при асимметричных равновесных концентрациях и значении массообменного критерия Фурье $Fo_m = 0,05$; равновесное безразмерное массосодержание агрессивного компонента в начале координат: $E_{p0} = 1 - (-1)$; 2 - $(-0,75)$; 3 - $(-0,5)$; 4 - 0; 5 - 0,5; 6 - 1; 7 - 1,5; 8-2 химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($Po_{mA}^* = 0$); начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

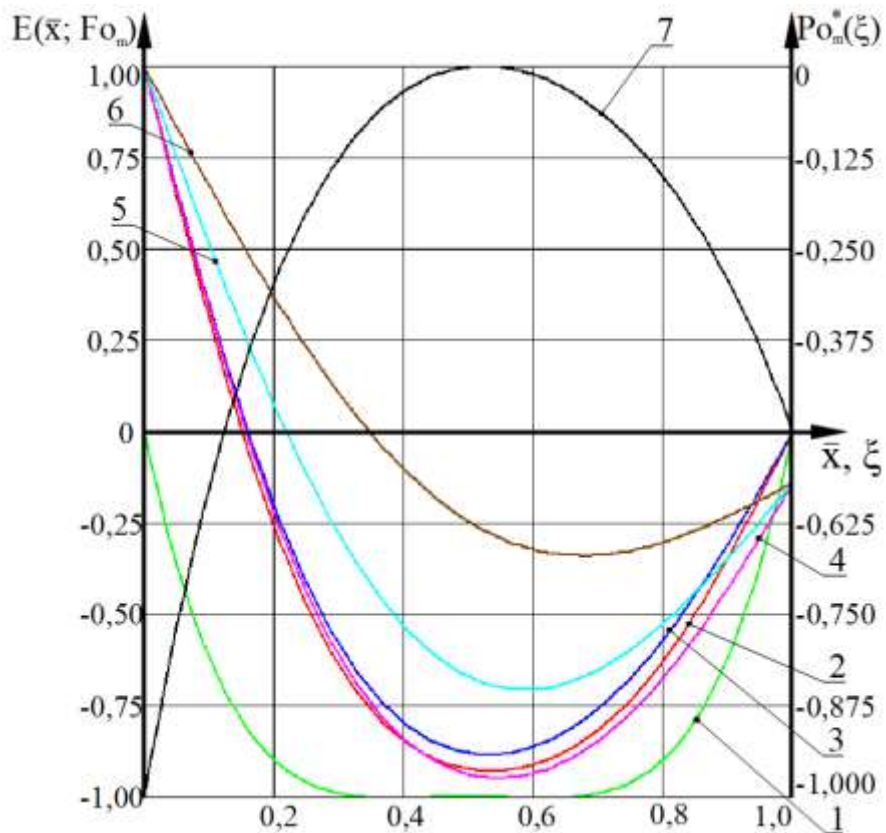


Рисунок 3.16. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при $E_{p0} = 1$
 1,2,3 - $Po_m^* = 0$; 4,5,6 - $Po_m^*(\xi) = -3,2\xi^4 + 8\xi^3 - 9,4\xi^2 + 5,1\xi - 1$; 7-график $Po_{mA}^*(\xi) = -3,2\xi^4 + 8\xi^3 - 9,4\xi^2 + 5,1\xi - 1$
 $Fo_m = 1-0$; 2,3,4 - 0,025; 5-0,05; 6-0,1; 1,3,4,5,6- $E_0(\bar{x}) = E_0(\xi) = 18\bar{x}^4 - 36\bar{x}^3 + 26\bar{x}^2 - 8,5\bar{x}$; 2- $E_0(\bar{x}) = -1$

3.3.4. Решение задачи для малых значений критерия Фурье

Как было показано в п.3.2.4. коэффициент массопроводности различных агрессивных компонентов настолько мал, что зачастую значения массообменного числа Фурье $Fo_m < 0,1$ целесообразнее получение приближительных решений, точность которых возрастает с уменьшением Fo_m , а неоспоримым преимуществом является отсутствие необходимости поиска корней характеристического уравнения. Отображение в оригиналы, с учетом свойств гиперболических функций при $Fo_m \rightarrow 0$ и $s \rightarrow \infty$ проводим по методике проведенной ранее в п.3.2.4., по равенствам (3.2.54) – (3.2.57). Предварительно перегруппируем подынтегральные выражения в решении (3.2.17):

$$\begin{aligned}
 E(\bar{x}, s) = & E_{p0} \frac{\text{sh}[\sqrt{s}(1-\bar{x})]}{s \text{sh}\sqrt{s}} + \int_{\bar{x}}^1 E_0(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi + \\
 & + \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi + \int_{\bar{x}}^1 Po_m^*(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi + \\
 & + \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi = E_{p0} \frac{\text{sh}[\sqrt{s}(1-\bar{x})]}{s \text{sh}\sqrt{s}} + \\
 & + \int_{\bar{x}}^1 E_0(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi + \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \frac{\text{sh}(\xi\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\bar{x})]}{\text{sh}\sqrt{s} \sqrt{s}} d\xi + \\
 & + \int_{\bar{x}}^1 Po_m^*(\xi) \frac{\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)]}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi + \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \frac{\text{sh}(\xi\sqrt{s}) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\bar{x})]}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi = \\
 & = \frac{\varphi_1(s)}{\Psi_1(s)} + \frac{\varphi_2(s)}{\Psi_2(s)} + \frac{\varphi_3(s)}{\Psi_3(s)} + \frac{\varphi_4(s)}{\Psi_4(s)} + \frac{\varphi_5(s)}{\Psi_5(s)}.
 \end{aligned} \tag{3.3.44}$$

Преобразовываем гиперболические функции первого слагаемого (3.3.44):

$$\frac{\varphi_1(s)}{\Psi_1(s)} = E_{p0} \frac{\frac{1}{2} (e^{\sqrt{s}(1-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x})})}{s \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \frac{E_{p0}}{s} [e^{-\bar{x}\sqrt{s}} - e^{-(2-\bar{x})\sqrt{s}}]. \tag{3.3.45}$$

Переводим (3.3.45) в оригиналы по схеме (3.2.71), в итоге для первого слагаемого (3.3.44) получаем:

$$\frac{\varphi_1(Fo_m)}{\Psi_1(Fo_m)} = E_{p0} \left[\text{erfc} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \text{erfc} \left(\frac{2-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right]. \tag{3.3.46}$$

Осуществим преобразования с гиперболическими функциями второго слагаемого (3.3.44):

$$\begin{aligned}
\frac{\varphi_2(s)}{\Psi_2(s)} &= \frac{\frac{1}{2}(e^{\bar{x}\sqrt{s}} - e^{-\bar{x}\sqrt{s}}) \frac{1}{2}(e^{\sqrt{s}(1-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(1-\xi)})}{\sqrt{s} \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{s}} (e^{\bar{x}\sqrt{s}-\sqrt{s}} - e^{-\bar{x}\sqrt{s}-\sqrt{s}}) (e^{\sqrt{s}(1-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(1-\xi)}) = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{s}} (e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+2-\xi)}).
\end{aligned} \tag{3.3.47}$$

Переводим (3.3.47) в оригиналы по схеме (3.2.61), в итоге для второго слагаемого (3.3.44) получаем:

$$\begin{aligned}
\frac{\varphi_2(Fo_m)}{\Psi_2(Fo_m)} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left[\exp\left(-\frac{(\xi-\bar{x})^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(2-\bar{x}-\xi)^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(\xi+\bar{x})^2}{4Fo_m}\right) \right. \\
&\quad \left. + \exp\left(-\frac{(2+\bar{x}-\xi)^2}{4Fo_m}\right) \right].
\end{aligned} \tag{3.2.48}$$

Аналогично вычислениям (3.3.47) и (3.3.48) производим преобразования третьего слагаемого (3.3.44):

$$\begin{aligned}
\frac{\varphi_3(s)}{\Psi_3(s)} &= \frac{\frac{1}{2}(e^{\xi\sqrt{s}} - e^{-\xi\sqrt{s}}) \frac{1}{2}(e^{\sqrt{s}(1-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(1-\bar{x})})}{\sqrt{s} \frac{1}{2} e^{\sqrt{s}}} = \\
&= \frac{1}{2\sqrt{s}} (e^{\xi\sqrt{s}} - e^{-\xi\sqrt{s}}) (e^{-\bar{x}\sqrt{s}} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x})}) \\
&= \frac{1}{2\sqrt{s}} (e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} + e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}+\xi)}),
\end{aligned} \tag{3.3.49}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\varphi_3(Fo_m)}{\Psi_3(Fo_m)} &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \left[\exp\left(-\frac{(\bar{x}-\xi)^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(2-\bar{x}-\xi)^2}{4Fo_m}\right) \right. \\
&\quad \left. - \exp\left(-\frac{(\bar{x}+\xi)^2}{4Fo_m}\right) + \exp\left(-\frac{(2-\bar{x}+\xi)^2}{4Fo_m}\right) \right].
\end{aligned} \tag{3.3.50}$$

При переводе в область оригиналов четвертого и пятого слагаемых (3.3.44), еще раз отметим равенство числителей этого решения, следовательно:

$$\frac{\varphi_4(s)}{\Psi_4(s)} = \frac{1}{2s\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\xi-\bar{x})} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} + e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+2-\xi)}], \tag{3.3.51}$$

$$\frac{\varphi_5(s)}{\Psi_5(s)} = \frac{1}{2s\sqrt{s}} [e^{-\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}-\xi)} - e^{-\sqrt{s}(\bar{x}+\xi)} + e^{-\sqrt{s}(2-\bar{x}+\xi)}]. \tag{3.3.52}$$

Проводя перевод в оригиналы по схеме (3.2.67), четвертое и пятое слагаемые (3.3.44) в оригиналах выглядит так:

$$\frac{\varphi_4(Fo_m)}{\psi_4(Fo_m)} = 2\sqrt{Fo_m} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{\xi - \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + 2 - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right], \quad (3.3.53)$$

$$\frac{\varphi_5(Fo_m)}{\psi_5(Fo_m)} = 2\sqrt{Fo_m} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right]. \quad (3.3.54)$$

После почленного перевода выражения (3.3.44) в область действительных чисел, при малых значениях критерия подобия Фурье получаем:

$$\begin{aligned} E(\bar{x}, Fo_m) &= E_{p0} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{2 - \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] + \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \times \\ &+ \left\{ \int_{\bar{x}}^1 E_0(\xi) \left[\exp \left(-\frac{(\xi - \bar{x})^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(2 - \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(\xi + \bar{x})^2}{4Fo_m} \right) + \exp \left(-\frac{(2 + \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) \right] d\xi + \right. \\ &+ \left. \int_0^{\bar{x}} E_0(\xi) \left[\exp \left(-\frac{(\bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(2 - \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(\bar{x} + \xi)^2}{4Fo_m} \right) + \exp \left(-\frac{(2 - \bar{x} + \xi)^2}{4Fo_m} \right) \right] d\xi \right\} + \quad (3.3.55) \\ &+ 2\sqrt{Fo_m} \int_{\bar{x}}^1 Po_m^*(\xi) \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{\xi - \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + 2 - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] d\xi + \\ &+ 2\sqrt{Fo_m} \int_0^{\bar{x}} \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{2 - \bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] d\xi. \end{aligned}$$

Проведем анализ аргументов у экспонент и мнимой функции дополнительной ошибки, с учетом того, что наибольшее принимаемое значение массообменного критерия Фурье, при расчетах по его малым значениям, не превосходит 0,01, а величины \bar{x} и ξ меняются в диапазоне от 0 до 1:

$$\frac{(2 + \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m} \Big|_{Fo_m=0,01} = \frac{(2 + 0 - 1)^2}{4 \cdot 0,01} = 25, \quad (3.3.56)$$

$$\exp(-25) \approx 0, \quad (3.3.57)$$

$$\frac{2 - \bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}} \Big|_{Fo_m=0,01} = \frac{2 - 1 + 0}{2 \cdot \sqrt{0,01}} = 5, \quad (3.3.58)$$

$$\operatorname{ierfc}(5) \approx 0. \quad (3.3.59)$$

Проведенный анализ (3.3.56)-(3.3.59), совместно с выражениями (3.2.74) и (3.2.75) позволяет упростить полученное решение (3.3.55):

$$\begin{aligned}
E(\bar{x}, Fo_m) = & E_{p0} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{2-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] + \\
& \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 E_0(\xi) \left[\exp \left(-\frac{(\xi-\bar{x})^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(2-\bar{x}-\xi)^2}{4Fo_m} \right) - \exp \left(-\frac{(\xi+\bar{x})^2}{4Fo_m} \right) \right] d\xi + \\
& + 2\sqrt{Fo_m} \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x}-\xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) d\xi + 2\sqrt{Fo_m} \int_{\bar{x}}^1 Po_m^*(\xi) \operatorname{ierfc} \left(\frac{\xi-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} \right) d\xi - \\
& - 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \left[\operatorname{ierfc} \left(\frac{2-\bar{x}-\xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) + \operatorname{ierfc} \left(\frac{\bar{x}+\xi}{2\sqrt{Fo_m}} \right) \right] d\xi.
\end{aligned} \tag{3.3.60}$$

Продemonстрируем численную реализацию решения (3.3.60) на рис. 3.17 - 3.19. Численный эксперимент проводим аналогично как при больших числах Фурье, ограничиваясь только областью применения полученного решения – малыми числами Фурье.

В начале рассмотрим случай симметричной диффузии агрессивного компонента по толщине конструкции. При определении исходных данных, отметим особенность введённых безразмерных переменных (3.3.5), при которых в случае отсутствия в начале расчёта на микропроцессе агрессивного компонента по толщине конструкции $C_{A0, \text{бет.}}(x)=0$: $E_0(\bar{x}) = -1$, а при симметричной диффузии $E_{p0} = 0$.

Результаты расчетов полей массосодержаний в безразмерных переменных, при малых значениях массообменного числа Фурье показаны на рисунке 3.17. По результатам расчетов отметим, отсутствие взаимного влияния на массоперенос по толщине конструкции агрессивных компонентов, находящихся у параллельных плоскостей конструкции при $Fo_m \leq 0,01$.

Отдельно рассмотрим продвижение агрессивного компонента при различных соотношениях равновесных концентраций на параллельных плоскостях конструкции, т.е. проанализируем влияние безразмерного равновесного массосодержания агрессивного компонента в начале координат E_{p0} при одинаковом значении массообменного критерия Фурье $Fo_m=0,005$ (см. рис. 3.18). Так же отмечаем отсутствие взаимного влияния на массоперенос по толщине конструкции агрессивных компонентов, находящихся у параллельных плоскостей конструкции и фиксируем, что при значении $Fo_m=0,005$ агрессивный компонент, при любых значениях E_{p0} продвинется на глубину не более чем $\bar{x} = 0,3$.

Для полной демонстрации возможностей полученного решения (3.3.60) проведем численный эксперимент диффузии агрессивного компонента, осложненной наличием химических реакций агрессивного компонента с составляющими бетона, в первую очередь со свободным гидроксидом кальция находящимся в порах бетона. Результаты численного эксперимента такого процесса, при малых значениях массообменного числа Фурье приведены на рис. 3.19. Здесь приведены результаты расчетов полей массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции, выполненные методом микропроцессов, т.е. в каждом расчете закладывалось неравномерное распределение концентраций, полученной по результатам предыдущего расчета при меньшем значении массообменного числа Фурье. Распределение поглощения агрессивного компонента, вследствие химического взаимодействия описывалось следующей математической функцией:

$$P_{o_{mA}}^*(\xi) = -5\xi^{-10Fo_m} - 10(\xi-1)^{-10Fo_m}. \quad (3.3.61)$$

По результатам расчетов отмечаем очень малый вклад источника в распределение массосодержаний, фактически небольшие изменения, по сравнению с расчетами без источника, проявляются при $Fo_m = 0,0025$ и $0,005$. В тоже самое время на правой границе, несмотря на то, что величина источника в 2 раза меньше, чем на левой границе, вклад источника в распределение массосодержаний значительно выше и определяет распределение агрессивного компонента. Данные результаты согласуются с общей физической картиной процесса, так как $E_{p0} = 1$, означает что равновесная концентрация агрессивного компонента на правой границе в 2 раза меньше, чем на левой, а значит агрессивного вещества из воздушной среды поступает в 2 раза меньше.

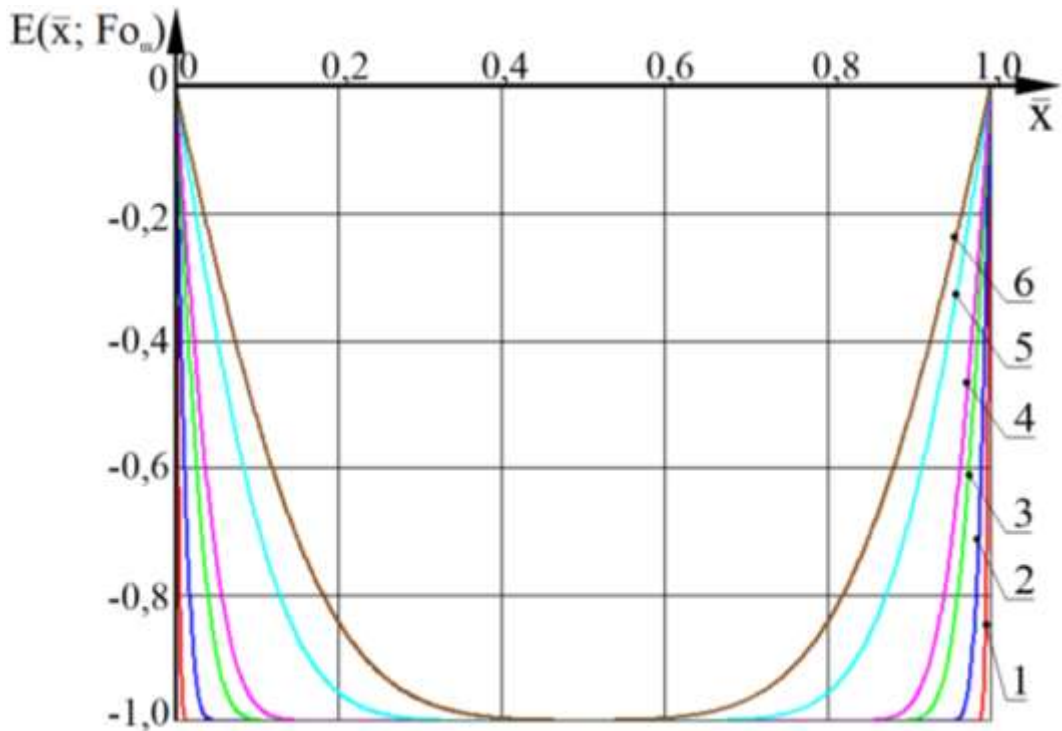


Рисунок 3.17. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при симметричных равновесных концентрациях ($C_{A,p1} = C_{A,p2}$, $E_{p0} = 0$) и значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1 - 0,00001$; 2 - 0,0001; 3 - 0,0005; 4 - 0,001; 5 - 0,005; 6 - 0,01 химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($Po_{mA}^* = 0$); начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

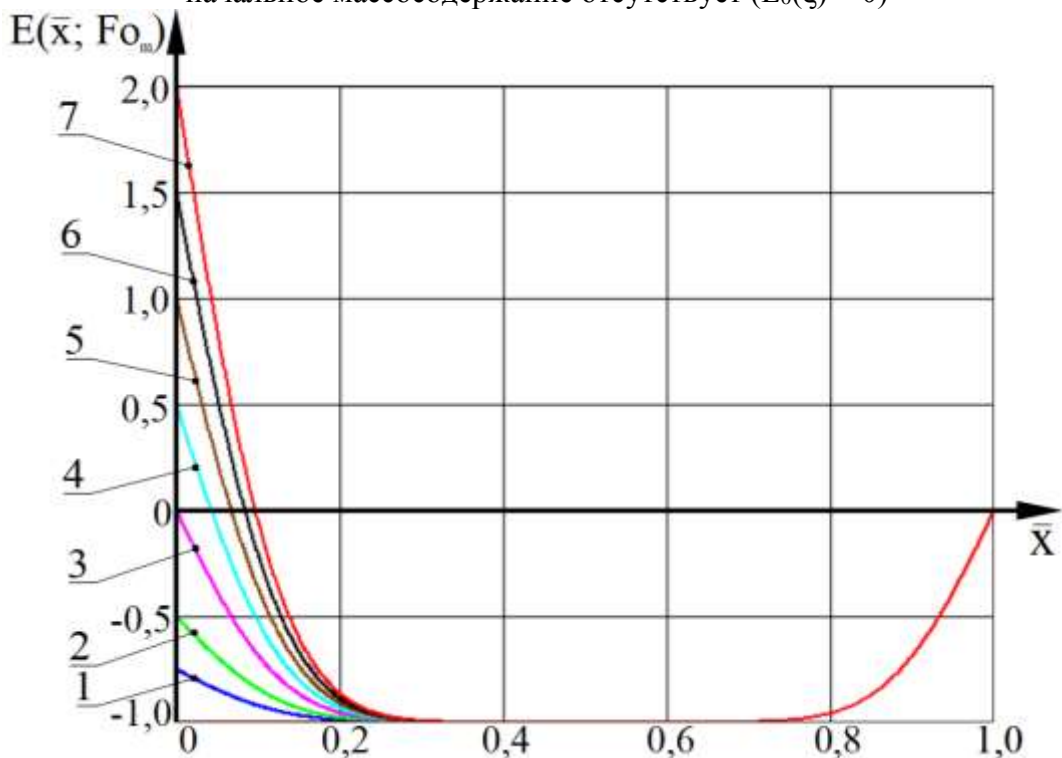


Рисунок 3.18. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при асимметричных равновесных концентрациях и значении массообменного критерия Фурье $Fo_m = 0,005$; равновесное безразмерное массосодержание агрессивного компонента в начале координат: $E_{p0} = 1 - (-0,75)$; 2 - $(-0,5)$; 3 - 0; 4 - 0,5; 5 - 1; 6 - 1,5; 7 - 2 химическое взаимодействие с компонентами бетона отсутствует ($Po_{mA}^* = 0$); начальное массосодержание отсутствует ($E_0(\xi) = 0$)

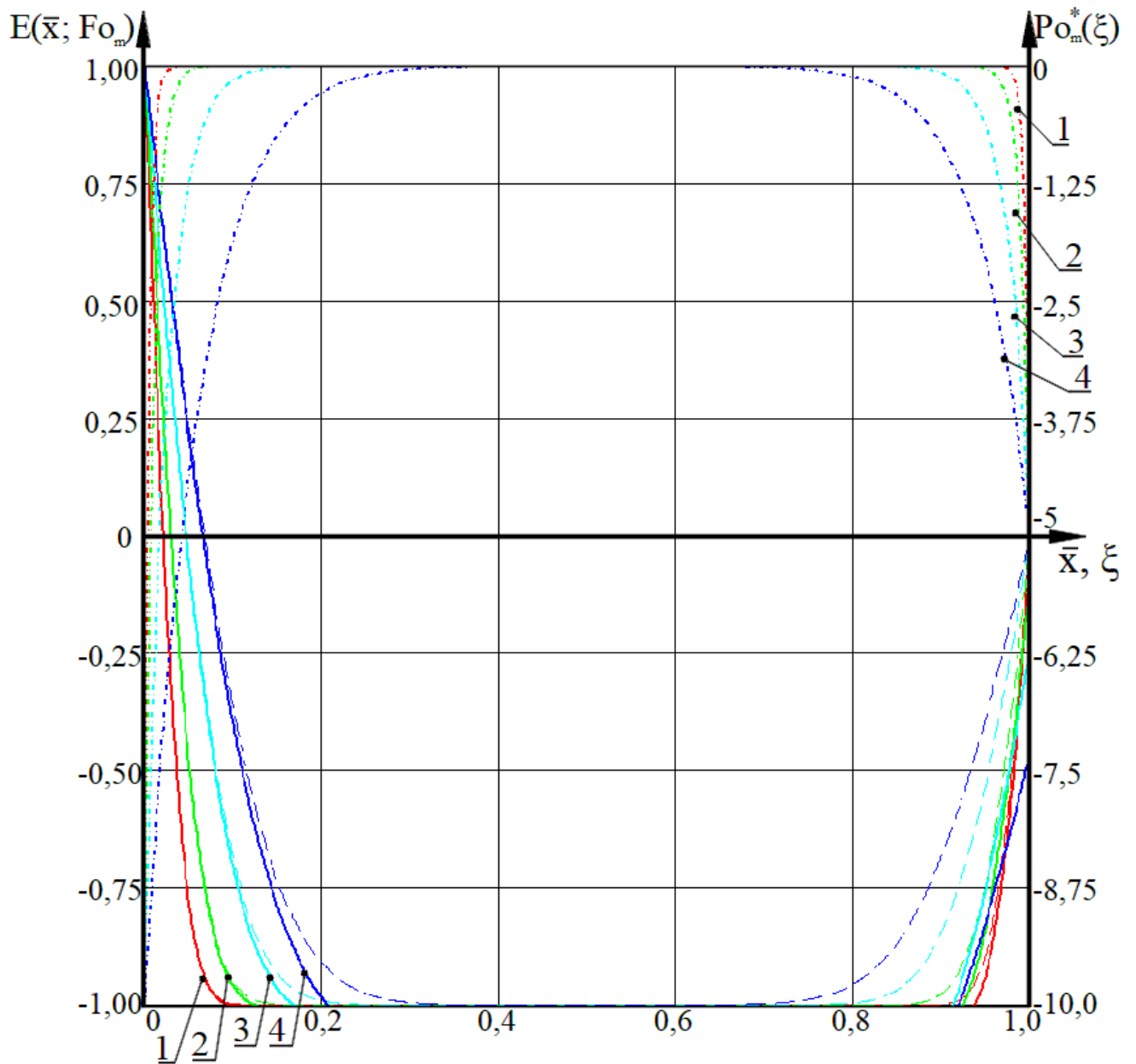


Рисунок 3.19. Номограмма полей безразмерных массосодержаний агрессивного компонента $E(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при асимметричных равновесных концентрациях $E_{p0} = 1$ и значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1 - 0,0005$; 2 - 0,001; 3 - 0,0025; 4 - 0,005; сплошные – $E(\bar{x}, Fo_m)$, рассчитанные с источником распределённым по (3.3.61); штриховые – $E(\bar{x}, Fo_m)$, рассчитанные без источника ($Po_{mA}^*(\xi) = 0$); штрих-точка – вид источника $Po_{mA}^*(\xi)$

3.4. Моделирование нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре бетона при его взаимодействии с агрессивным компонентом

3.4.1. Математическая формулировка задачи

Описанные выше процессы диффузии агрессивного компонента обязательно сопровождаются химическим взаимодействием этого агрессивного компонента с составляющими бетона, в первую очередь с растворенным в жидкости пор бетона свободным гидроксидом кальция. Такое взаимодействие, помимо снижения содержания свободного гидроксида кальция в зоне химических реакций, вызывает его диффузию из зон с большим массосодержанием в зоны с меньшим массосодержанием.

Как и для агрессивного компонента, изменение массосодержаний свободного гидроксида кальция (МССГК), вследствие химического взаимодействия, в расчетах учитывается интенсивностью объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция - $q_v(x, \tau)$.

Неоспоримым фактом является, то что после набора бетоном проектной прочности, гидратация минералов цементного клинкера не завершилась, оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время [19,47,55,63,100,202], а раствор жидкости пор бетона будет перенасыщенным, тем самым являясь источником выделения гидроксида кальция.

Таким образом, интенсивность источника объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция, как при газовой, так и при жидкостной коррозии бетона, есть результат двух процессов: выделение дополнительного гидроксида кальция, ввиду наличия ядер цементных зерен и пресыщенности раствора жидкости пор бетона, и поглощение, вследствие химического взаимодействия с агрессивными компонентами. Его численные значения, как и скорости химической реакции, в значительной степени будут зависеть от концентраций реагирующих веществ. На химические реакции в капиллярно-пористой структуре бетона будут оказывать

влияние температура, влажность, кривизна пор в которых происходят реакции и другие факторы [30].

В той области конструкции, в которой отсутствует агрессивный компонент, ввиду отсутствия химических реакций, интенсивность источника гидроксида кальция будет положительной, а по мере продвижения агрессивного компонента она будет уменьшается, и в определенный момент времени станет отрицательной. Уменьшение массосодержаний в какой-либо зоне конструкции спровоцирует диффузию свободного гидроксида кальция.

Внутренняя структура цементного камня выходит из состояния равновесия уже при незначительном изменении массосодержаний свободного гидроксида кальция (МССГК). При снижении МССГК ниже определенных пороговых значений (таблица 1.3) диссоциацию высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (если раствор гидроксида кальция не насыщенный); трёхкальциевый силикат (при уменьшении МССГК на 15 %); четырехкальциевый алюминат (при уменьшении МССГК на 16 %); четырехкальциевый гидроферрит (при уменьшении МССГК на 18 %); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция, алюминия, кремния, железа. Диссоциация высокоосновных соединений неизбежно приведет к изменению физико-механических свойств бетона, в особенности снижению его прочностных характеристик [192].

Как и при расчетах распределения агрессивного компонента по толщине конструкции, расчет полей массосодержаний свободного гидроксида кальция будем проводить методом микропроцессов. При этом между микропроцессами можно изменять распределение интенсивности источника объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция по толщине конструкции и значения коэффициента массопроводности.

В рамках каждого микропроцесса считаем коэффициент массопроводности по толщине конструкции постоянным, а интенсивность объемного выделения

(поглощения) агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений описываемым по определенной математической функцией. Математически, для гетерогенной системы «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» задача нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре цементного бетона конструкции при отсутствии потоков массы в окружающую среду, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (3.4.1)$$

$$\text{начальное условие:} \quad C(x,0) = C_0(x), \quad (3.4.2)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial C(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (3.4.3)$$

$$\left. \frac{\partial C(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=1} = 0, \quad (3.4.4)$$

Выражение (3.4.1) – линейное дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа с источниковым слагаемым, описывающее процессы переноса массы в неограниченной пластине.

В общей записи решения дифференциального уравнения неизбежно появляются слагаемые содержащие константы интегрирования, определение которых возможно при наличии граничных условий [102,115].

Равенство (3.4.2) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение МССГК по толщине конструкции в начале i -го микропроцесса. Частными случаями такого распределения могут быть: нулевое и равномерное. При необходимости, численные значения распределений МССГК могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений на предшествующем $(i-1)$ -м микропроцессе, получаемых методом интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами [139].

Краевые условия (3.4.3) и (3.4.4) отражают тот факт, что на границах отсутствует поток массы свободного гидроксида кальция в окружающую среду.

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа [351]. Значения МССГК в системе уравнений (3.4.1) - (3.4.4) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau)}{C_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}, \quad Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \cdot \delta^2}{k\rho_{бет.} C_0}. \quad (3.4.5)$$

С учетом обозначений (3.4.5), в безразмерных переменных система уравнений (3.2.1)-(3.2.4) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial^2 \bar{x}} + Po_m^*(\bar{x}), \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.4.6)$$

начальное условие:

$$Z(\bar{x}, 0) = \frac{C(x, 0)}{C_0} = Z_0(\bar{x}), \quad (3.4.7)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.4.8)$$

$$\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.4.9)$$

Аналитическое решение краевой задачи диффузии МССГК на i -м микропроцессе (3.4.6)-(3.4.9) для гетерогенной системы «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда», позволит прогнозировать безразмерное распределение МССГК по толщине конструкции.

3.4.2. Решение задачи в области изображений по Лапласу

Применим к системе уравнений (3.4.6)-(3.4.9) прямое преобразования Лапласа по временной переменной:

$$L\left[\frac{\partial Z(\bar{x}, F_{0m})}{\partial F_{0m}}\right] = s Z(\bar{x}, s) - Z_0(\bar{x}), \quad (3.4.10)$$

$$L\left[\frac{\partial^2 Z(\bar{x}, F_{0m})}{\partial^2 \bar{x}}\right] = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, s)}{\partial^2 \bar{x}}, \quad (3.4.11)$$

$$L[Po_m^*(\bar{x})] = \frac{Po_m^*(\bar{x})}{s}. \quad (3.4.12)$$

Система уравнений (3.2.6)-(3.2.9) в области изображений по Лапласу отобразится в виде:

$$\frac{\partial^2 Z(\bar{x}, s)}{\partial^2 \bar{x}} - s Z(\bar{x}, s) + Z_0(\bar{x}) + \frac{Po_m^*(\bar{x})}{s} = 0, \quad (3.4.13)$$

$$\frac{\partial Z(0, s)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.4.14)$$

$$\frac{\partial Z(1, s)}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (3.4.15)$$

Выражение (3.4.13) с математической точки зрения – линейное однородное дифференциальное уравнение второго порядка. Решение данного уравнения имеет следующий вид [321,351]:

$$Z(\bar{x}, s) = A \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \quad (3.4.16)$$

Определим константы интегрирования А и В используя выражения (3.4.14) и (3.24.15). В начале выполним дифференцирование по \bar{x} выражение (3.4.16):

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) - \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s} \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi, \quad (3.4.17)$$

Теперь, используя равенства (3.4.14) и (3.4.15) находим константы интегрирования А и В:

$$\frac{\partial Z(0,s)}{\partial \bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(0) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) = 0 \rightarrow B = 0 \quad (3.4.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(1,s)}{\partial \bar{x}} = & A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + 0 \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) - \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ & - \frac{1}{s} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi = 0 \end{aligned} \quad (3.4.19)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{1}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (3.4.20)$$

Решение системы уравнений (3.4.13)-(3.4.15) в области изображений по Лапласу, с учетом найденных констант, имеет вид:

$$\begin{aligned} Z(\bar{x},s) = & \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ & + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ & - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi = \frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} + \frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} + \frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)} + \frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} \end{aligned} \quad (3.4.21)$$

Полученное решение (3.4.21), опираясь на свойство линейности обратного преобразования Лапласа, переводить в область действительных чисел удобно отдельными слагаемыми.

3.4.3. Общее решение задачи в действительных числах (большие значения критерия подобия Фурье)

Перевод полученного решения (3.4.21) в действительные числа осуществляем по аналогии с проведенными ранее выкладками, т.е. проверяем разложение и числителя, и знаменателя по степеням относительно s , а решение отображаем в соответствии со второй теоремой разложения (3.2.23).

Переход в область оригиналов производим с учетом характеристического уравнения, которое определяется по гиперболической функции знаменателей первого и второго слагаемых выражения (3.4.21):

$$\operatorname{sh}\sqrt{s}=0 \rightarrow \sin i\sqrt{s}=0 \rightarrow \sin \mu_m=0 \rightarrow \mu_m=\pi m. \quad (3.4.22)$$

Проверяем разложение числителя и знаменателя первого слагаемого по степеням относительно s :

$$\varphi_1(s)=\left\{1+\frac{(\bar{x}\sqrt{s})^2}{2!}+\dots\right\}\left\{1+\frac{(\sqrt{s}(1-\xi))^2}{2!}+\dots\right\} \quad (3.4.23)$$

$$\psi_1(s)=\sqrt{s}\left[\sqrt{s}+\frac{(\sqrt{s})^3}{3!}+\dots\right]=s\left[1+\frac{s}{3!}+\dots\right]. \quad (3.4.24)$$

Продифференцируем знаменатель первого слагаемого (3.3.17):

$$\psi'_1(s)=(\sqrt{s})' \operatorname{sh}\sqrt{s}+\sqrt{s} (\operatorname{sh}\sqrt{s})'=\frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s}+\frac{\sqrt{s}}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s}=\frac{1}{2} \operatorname{ch}\sqrt{s}. \quad (3.4.25)$$

Подстановкой $s=0$ определяем, значение нулевого корня первого слагаемого:

$$\varphi_1(s)|_{s \rightarrow 0}=\left\{1+\frac{0 \bar{x}^2}{2!}+\dots\right\}\left\{1+\frac{0(1-\xi)^2}{2!}+\dots\right\}=1, \quad (3.4.26)$$

$$\psi_1(s)|_{s \rightarrow 0}=s' \left[1+\frac{s}{3!}+\dots\right]+s \left[1+\frac{s}{3!}+\dots\right]'=1. \quad (3.4.27)$$

Окончательно переводим в оригиналы первое слагаемое (3.4.21), используя переводные равенства(3.2.28):

$$\varphi_1(s)=\cos(\bar{x} i\sqrt{s}) \cos(i\sqrt{s}(1-\xi)) \rightarrow \varphi_1(\mu_m)=\cos(\mu_m \bar{x}) \cos(\mu_m(1-\xi))= \quad (3.4.28)$$

$$=\cos(\mu_m \bar{x}) [\cos \mu_m \cos(\mu_m \xi) - \sin \mu_m \sin(\mu_m \xi)]=\cos(\mu_m \bar{x}) \cos \mu_m \cos(\mu_m \xi),$$

$$\psi'_2(s)=\frac{1}{2} \cos(i\sqrt{s}) \rightarrow \psi'_2(\mu_m)=\frac{1}{2} \cos(\mu_m). \quad (3.4.29)$$

В результате, в соответствии с второй теоремой разложения (3.2.23), с учетом выражений (3.4.28), (3.4.29), для первого слагаемого выражения (3.4.21), в области действительных чисел получаем выражение:

$$L^{-1} \left[\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} \right] = \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^1 Z_0(\xi) \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cos \mu_m \cos(\mu_m \xi)}{\cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) d\xi = \quad (3.4.30)$$

$$= \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\mu_m \bar{x}) \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi.$$

Осуществляем перевод в оригиналы второе слагаемое выражения (3.4.21). Анализ первого и второго слагаемых выражения (3.4.21) показывает равенство числителей в этих дробях, а знаменатели отличаются только наличием дополнительно множителя $-s$. Следовательно, выражения (3.4.23) и (3.4.28) будут справедливы

и для второго слагаемого выражения (3.4.21). Проверим разложение по степеням знаменателя второго слагаемого:

$$\psi_2(s) = s\sqrt{s} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] = s^2 \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] = s^2 \psi_2(s). \quad (3.4.31)$$

Очевидно, что и знаменатель есть обобщенный полином относительно s . В знаменателе присутствует s^2 . Это значит, что нулевой корень будет двукратным. Для его поиска применяется формула [74]:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \frac{d}{ds} \left[\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} \exp(sF_{0m}) \right] \right\} = \lim_{s \rightarrow 0} \left\{ F_{0m} \exp(sF_{0m}) \frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} + \exp(sF_{0m}) \frac{\varphi_2'(s)}{\psi_2(s)} - \exp(sF_{0m}) \frac{\varphi_2(s)\psi_2'(s)}{[\psi_2(s)]^2} \right\}. \quad (3.4.32)$$

Определяем необходимые значения для вычисления нулевого корня по правилу (3.4.32):

$$\exp(sF_{0m})|_{s \rightarrow 0} = \exp(0) = 1, \quad (3.4.33)$$

$$\varphi_2(s)|_{s \rightarrow 0} = \left\{ 1 + \frac{0 \bar{x}^2}{2!} + \dots \right\} \left\{ 1 + \frac{0(1-\xi)^2}{2!} + \dots \right\} = 1, \quad (3.4.34)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2'(s)|_{s \rightarrow 0} &= \left\{ 1 + \frac{s \bar{x}^2}{2!} + \frac{s^2 \bar{x}^4}{4!} + \dots \right\} \left\{ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2!} + \frac{s^2 (1-\xi)^4}{4!} + \dots \right\} + \\ &\left\{ 1 + \frac{s \bar{x}^2}{2!} + \frac{s^2 \bar{x}^4}{4!} + \dots \right\} \left\{ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2!} + \frac{s^2 (1-\xi)^4}{4!} + \dots \right\}' \Big|_{s \rightarrow 0} = \left\{ \frac{\bar{x}^2}{2} + \frac{2s \bar{x}^4}{24} + \dots \right\} \times \\ &\times \left\{ 1 + \frac{s(1-\xi)^2}{2} + \frac{s^2 (1-\xi)^4}{24} + \dots \right\} + \left\{ 1 + \frac{s \bar{x}^2}{2} + \frac{s^2 \bar{x}^4}{24} + \dots \right\} \left\{ \frac{(1-\xi)^2}{2} + \frac{2s (1-\xi)^4}{24} + \dots \right\} \Big|_{s \rightarrow 0} = \\ &= \frac{\bar{x}^2}{2} + \frac{(1-\xi)^2}{2}, \end{aligned} \quad (3.4.35)$$

$$\psi_2(s)|_{s \rightarrow 0} = \left[1 + \frac{s}{3!} + \frac{s^2}{5!} + \dots \right] \Big|_{s \rightarrow 0} = 1, \quad (3.4.36)$$

$$\psi_2'(s)|_{s \rightarrow 0} = \left[\frac{1}{6} + \frac{2s}{120} + \dots \right] \Big|_{s \rightarrow 0} = \frac{1}{6}. \quad (3.4.37)$$

Нулевой корень второго слагаемого выражения (3.4.21), в соответствии с (3.4.32) – (3.4.37) будет равен:

$$L^{-1} \left[\frac{\varphi_2(0)}{\psi_2(0)} \right] = F_{0m} + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} + \frac{(1-\xi)^2}{2}. \quad (3.4.38)$$

Переводим в оригиналы знаменатель второго слагаемого (3.4.21):

$$\psi'_2(s) = (s\sqrt{s})' \operatorname{sh}\sqrt{s} + s\sqrt{s} (\operatorname{sh}\sqrt{s})' = s\sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s} = \frac{s}{2} \operatorname{ch}\sqrt{s}. \quad (3.4.39)$$

$$\psi'_2(s) = \frac{s}{2} \cos(i\sqrt{s}) \rightarrow \psi'_2(\mu_m) = -\frac{\mu_m^2}{2} \cos \mu_m. \quad (3.4.40)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой разложения (3.2.23), с учетом выражений (3.4.28), (3.4.38) – (3.4.40), для второго слагаемого выражения (3.4.21), в области действительных чисел получаем выражение:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\Phi_2(s)}{\Psi_2(s)} \right] = & -2 \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cos \mu_m \cos(\mu_m \xi)}{\mu_m^2 \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) d\xi + \\ & + \left(F_{0m} + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) d\xi + \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) \frac{(1-\xi)^2}{2} d\xi = \frac{1}{2} \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi + \\ & + \left(F_{0m} + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) d\xi - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.4.41)$$

Как показано в работах академика РААСН С.В. Федосова [351], при умножении числителя и знаменателя третьего и четвертого слагаемых выражения (3.4.21) на характеристическое уравнение (3.2.22), после преобразований их значения обращаются в ноль.

Теперь, после почленного перевода слагаемых выражения (3.4.21), запишем общее решение краевой задачи (3.4.6)-(3.4.9), описывающее распределение МССГК по толщине конструкции, в безразмерных действительных числах при газовой коррозии железобетона:

$$\begin{aligned} Z(\bar{x}, F_{0m}) = & \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\mu_m \bar{x}) \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi - \\ & - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi + \\ & + \left(F_{0m} + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi. \end{aligned} \quad (3.4.42)$$

С учетом характеристического уравнения (3.4.22) распределение безразмерных МССГК опишется выражением:

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x}, Fo_m) = & \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi - \\
& - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \\
& + \left(Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi.
\end{aligned} \tag{3.4.43}$$

По решению (3.4.43) видно, что распределение МССГК описывается выражением, представляющее сходящийся ряд, т. е. алгебраическую сумму косинусов с постепенно затухающими амплитудами.

По полученному решению (3.4.43) проведем численные эксперименты. В начале исследуем выравнивание МССГК при неравномерном начальном распределении. Для сравнения рассмотрим массоперенос при симметричном (рис. 3.20) и асимметричном (рис. 3.21) начальном распределении.

По рисункам отмечаем как со временем постепенно происходит выравнивание полей массосодержаний по толщине конструкции. В обоих случаях, на отрезке $\bar{x}=0,2 \dots 0,3$ от края конструкции с меньшим значением массосодержаний наблюдается зона в которой массосодержания изменяются незначительно.

По рис. 3.20 определяем, что при симметричном начальном распределении МССГК, с экстремумом по середине конструкции поле МССГК выравнивается при значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m \approx 0,1$. При асимметричном начальном распределении, с экстремумом в начале абсцисс, как это показано на рис. 3.21, поле МССГК выравнивается при значениях массообменного числа Фурье $Fo_m \approx 0,3$.

Рассмотрим влияние источника массы на поля МССГК при газовой коррозии с равномерным начальным распределением (рис. 3.22). Источник массы при этом опишем таким уравнением, чтобы в середине конструкции имело место выделение дополнительного свободного гидроксида кальция, ввиду перенасыщенности раствора. В зонах конструкции, близких к границе раздела фаз «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», ввиду диффузии агрессивного компонента и его хи-

мического взаимодействия с гидроксидом кальция функция источника должна описывать поглощение, т.е. быть отрицательной. При расчетах функцию источника примем следующего вида:

$$Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3. \quad (3.4.44)$$

Распределение (3.4.44) на рис. 3.22. показано кривой 5. По распределениям МССГК отмечаем, небольшое увеличение содержания свободного гидроксида кальция в зоне близкой к максимуму выделения, причем со временем, за счет диффузии в зону с уменьшающимся содержанием, в зоне выделения его количество все равно снижается до первоначальных значений.

Рассмотрим изменение полей МССГК при неравномерном начальном распределении и наличии источника массы. Аналогично уже выполненным численным экспериментам, как это показано рис. 3.20 и 3.21 рассмотрим массоперенос при симметричном и асимметричном начальном распределении, с источником, описываемом в безразмерных величинах модифицированным массообменным критерием Померанцева в виде функции (3.4.44). Результаты расчетов при симметричном (рис. 3.23) и асимметричном (рис. 3.24) начальном распределении показывают небольшое увеличение МССГК в зоне близкой к максимуму выделения при малых значениях массообменного критерия Фурье.

При расчетах по оценке изменения прочностных характеристик бетона важным является оценка изменения его свойств во времени, т.е. оценки кинетики процесса. Для этого можно получать аналитические выражения изменения концентраций для какой-либо координаты. В качестве примера, приведем кинетические выражения изменения безразмерного МССГК на поверхности конструкции:

$$Z(0, Fo_m) = \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \left(Fo_m - \frac{1}{6}\right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi. \quad (3.4.45)$$

$$Z(1, Fo_m) = \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \left(Fo_m + \frac{1}{3}\right) \times \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi. \quad (3.4.46)$$

Результаты расчетов в виде кинетических кривых, по выражениям (3.4.45) и (3.4.46), при различных комбинациях начального распределения МССГК и наличия источника массы приведены на рис. 3.25. По ним видно, что на поверхности конструкции, в различные временные этапы, под действием диффузии или поглощения (выделения) массы, концентрация либо увеличивается, либо уменьшается. Качественно полученные графические зависимости полностью согласуются с физико-химическими представлениями о процессе.

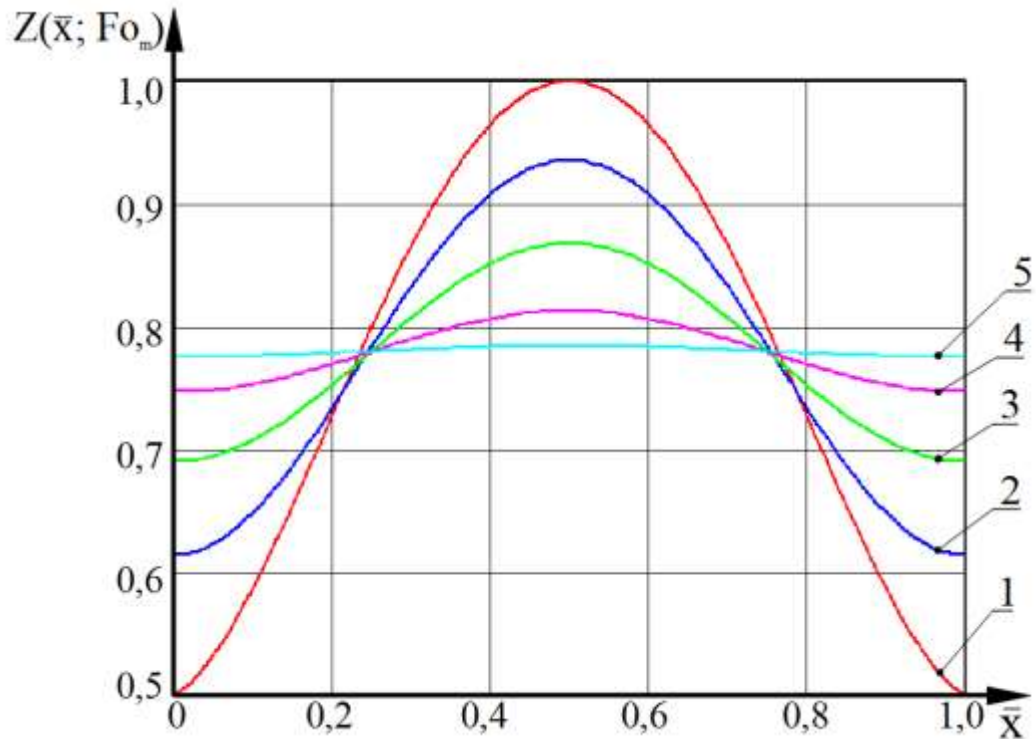


Рисунок 3.20. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с симметричным начальным распределением при значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1-0; 2-0,01; 3-0,025; 4-0,05; 5-0,1$
 объемное выделение(поглощение) свободного гидроксида кальция отсутствует ($Po_m^* = 0$)

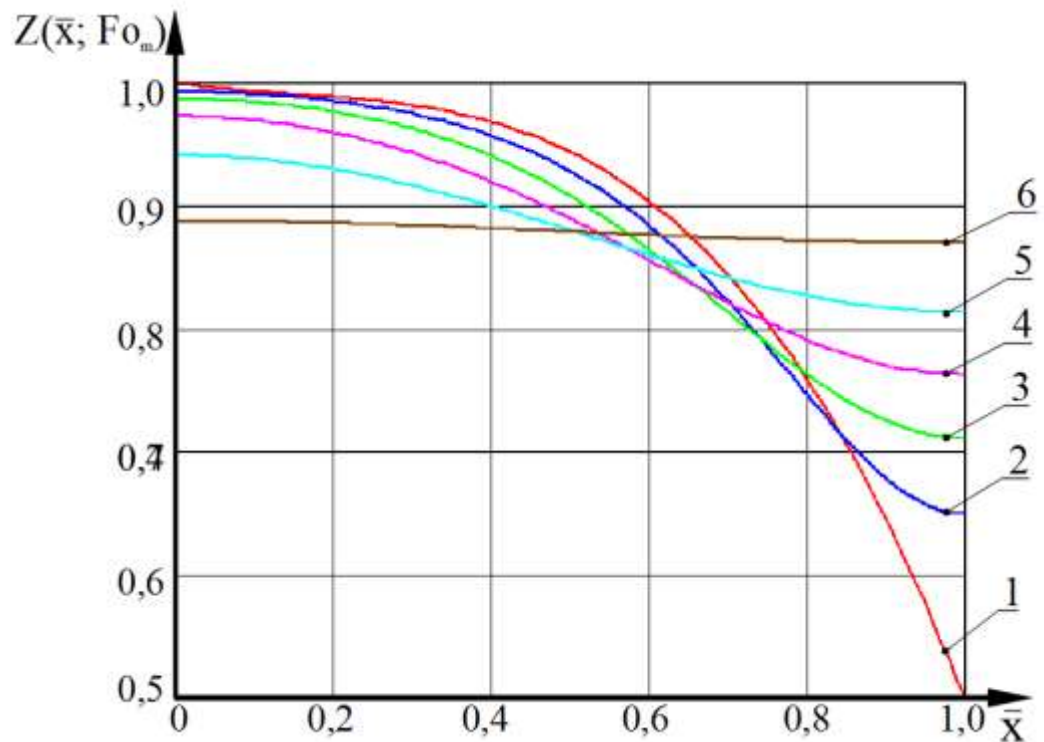


Рисунок 3.21. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с асимметричным начальным распределением при значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1-0; 2-0,01; 3-0,025; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,3;$
 объемное выделение(поглощение) свободного гидроксида кальция отсутствует ($Po_m^* = 0$)

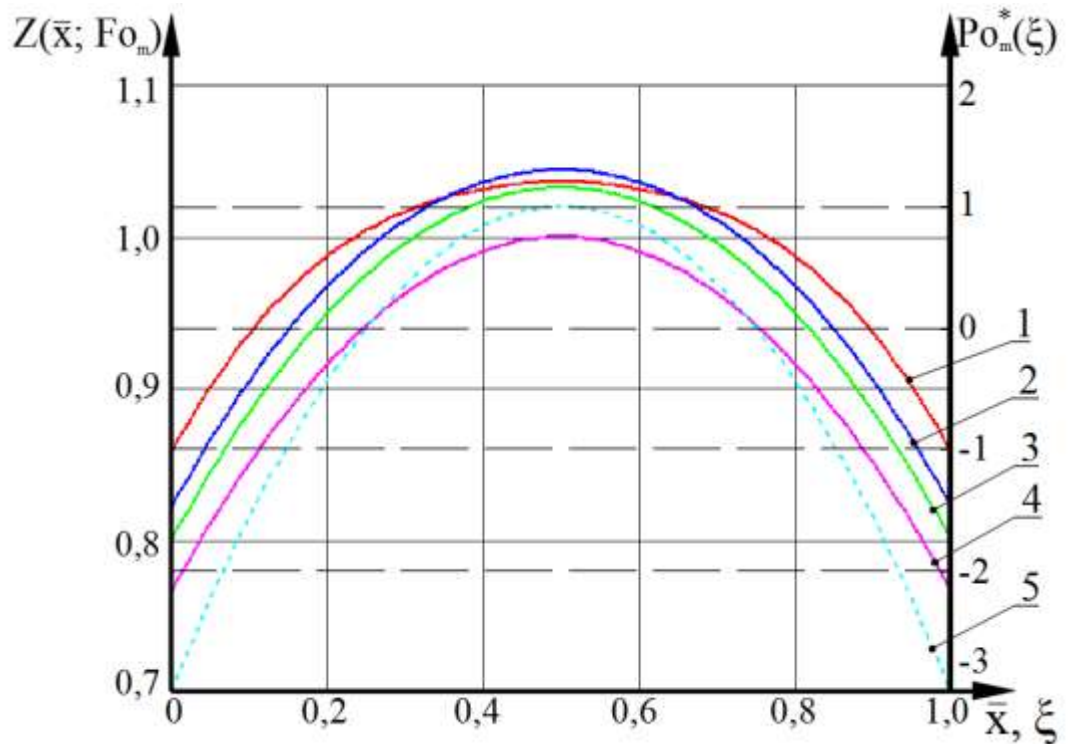


Рисунок 3.22. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при равномерном начальном распределении ($Z_0(\xi)=1$), значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m= 1-0,01; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2$; модифицированном массообменном критерии Померанцева $Po_m^*(\xi)=-16\xi^2+16\xi-3$ (кривая 5)

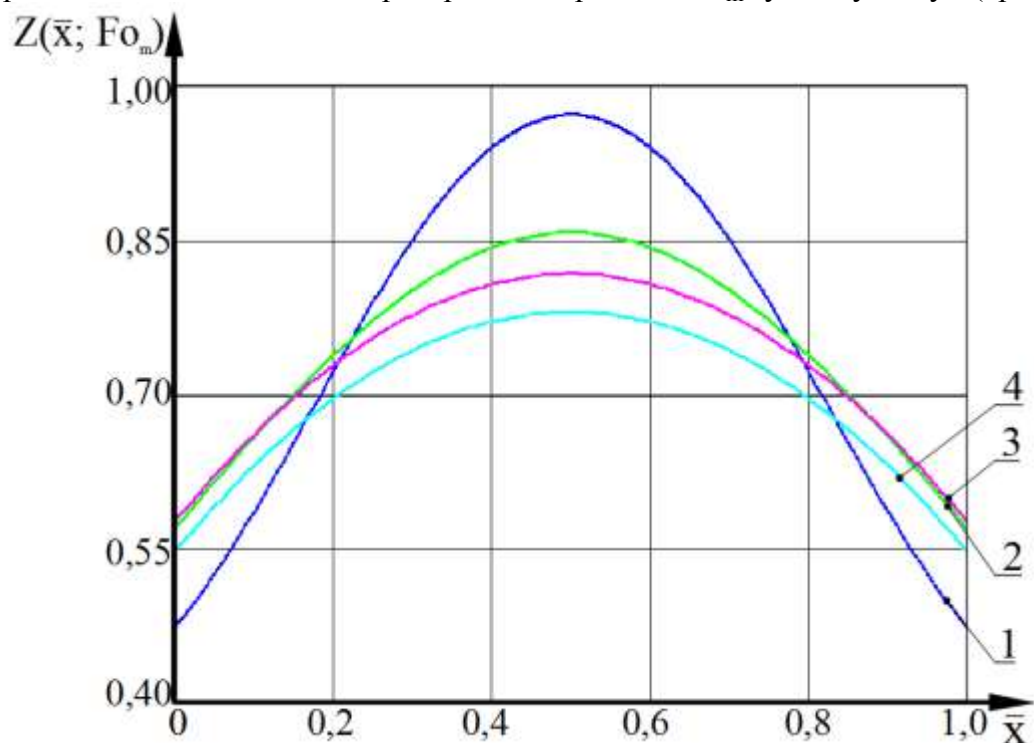


Рисунок 3.23. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при неравномерном симметричном начальном распределении, значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m= 1-0,01; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2$; модифицированного массообменного критерии Померанцева $Po_m^*(\xi)=-16\xi^2+16\xi-3$

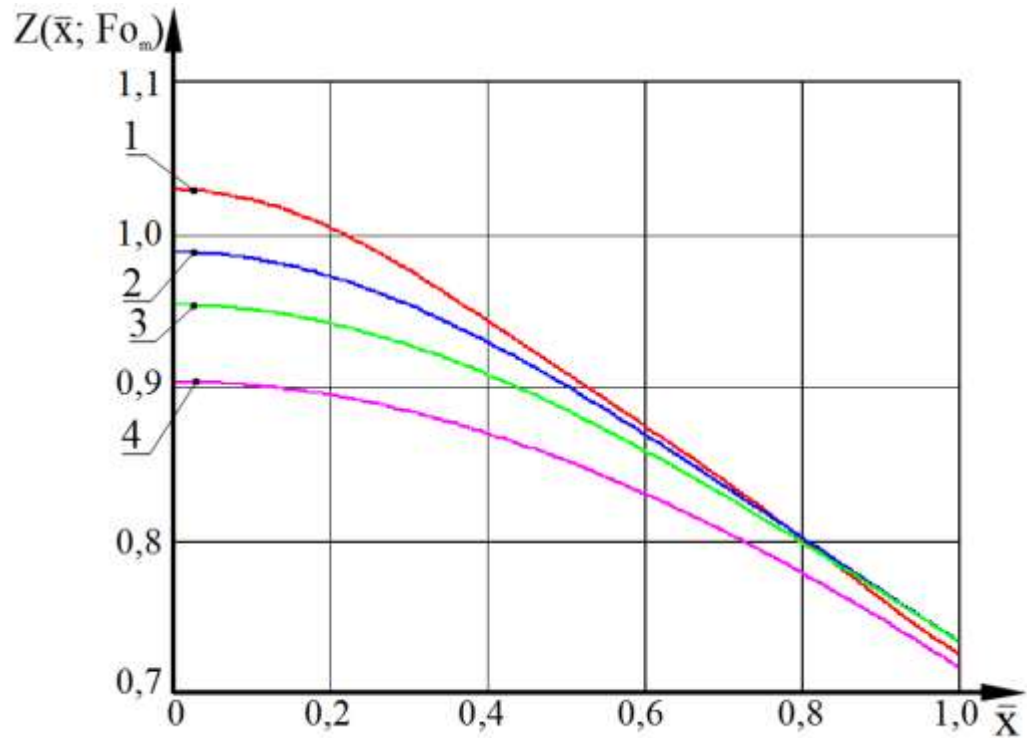


Рисунок 3.24. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с асимметричным начальным распределением при значениях массообменного критерия Фурье

$Fo_m = 1-0,01; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2;$

и модифицированного массообменного критерии Померанцева $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$

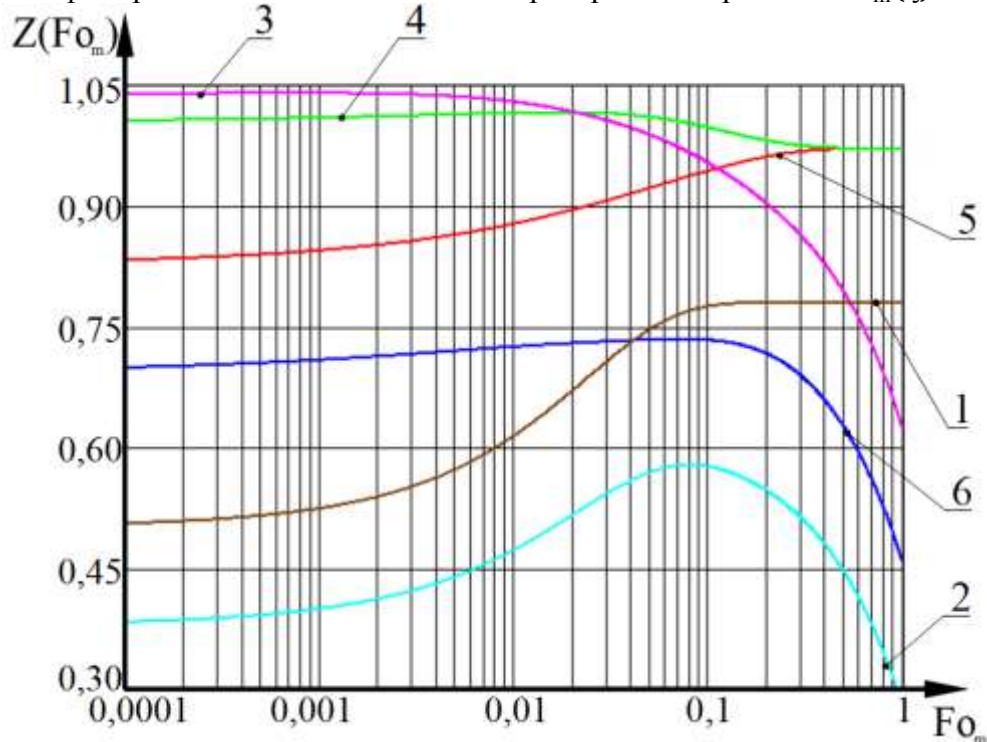


Рисунок 3.25. Кинетика изменения безразмерного МССГК на поверхности конструкции

1 – симметричное начальное распределение $Po_m^*(\xi) = 0$;

2 – симметричное начальное распределение $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$;

3,4,5,6 – асимметричное начальное распределение; 3,4 – $Z(0, Fo_m)$; 5,6 – $Z(1, Fo_m)$

3,5 – $Po_m^*(\xi) = 0$; 4,6 – $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$

3.4.4. Решение задачи для малых значений критерия Фурье

Найдем отображение выражения (3.4.21) в области малых значений массообменного критерия Fo_m (при этом $s \rightarrow \infty$). Для области малых значений массообменного критерия Фурье, справедливы разложения гиперболических функций в экспоненциальные. Предварительно перегруппируем подынтегральные выражения в решении (3.4.22), с учетом тождества (3.2.75):

$$\begin{aligned}
 Z(\bar{x}, s) = & \int_0^{\bar{x}} \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} Z_0(\xi) d\xi + \\
 & + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_{\bar{x}}^1 Z_0(\xi) \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \int_{\bar{x}}^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi + \\
 & + \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)]}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} d\xi.
 \end{aligned} \quad (3.4.47)$$

Преобразуем числитель первого и четвертого слагаемых (3.4.47):

$$\begin{aligned}
 & \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] = \\
 & = \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) [\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\xi) - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s}\xi)] - \\
 & - \text{sh}\sqrt{s} [\text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})\text{ch}(\sqrt{s}\xi) - \text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})\text{sh}(\sqrt{s}\xi)] = \\
 & = \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\xi) - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})\text{ch}(\sqrt{s}\xi)
 \end{aligned} \quad (3.4.48)$$

Раскладываем по формуле гиперболического синуса разности двух углов числитель второго и третьего слагаемых (3.4.47):

$$\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] = \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\xi) - \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{sh}\sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s}\xi) \quad (3.4.49)$$

Отмечаем равенство первых слагаемых правой части (3.4.48) и (3.4.49), тогда выражение (3.4.47) с учетом тождества (3.2.75) перепишем в таком виде:

$$\begin{aligned}
 Z(\bar{x}, s) = & \int_0^1 \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\xi)}{\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} Z_0(\xi) d\xi - \int_0^{\bar{x}} \frac{\text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})\text{ch}(\sqrt{s}\xi)}{\sqrt{s}} Z_0(\xi) d\xi - \\
 & - \int_{\bar{x}}^1 Z_0(\xi) \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{sh}(\sqrt{s}\xi)}{\sqrt{s}} d\xi + \int_0^1 \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\xi)}{s\sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s}} \text{Po}_m^*(\xi) d\xi - \\
 & - \int_0^{\bar{x}} \frac{\text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})\text{ch}(\sqrt{s}\xi)}{s\sqrt{s}} \text{Po}_m^*(\xi) d\xi - \int_{\bar{x}}^1 \text{Po}_m^*(\xi) \frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{sh}(\sqrt{s}\xi)}{s\sqrt{s}} d\xi
 \end{aligned} \quad (3.4.50)$$

Приводим гиперболические функции к экспонентам по правилам (3.2.54)-(3.2.57):

$$\frac{\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{ch}\sqrt{s}\text{ch}(\sqrt{s}\xi)}{\text{sh}\sqrt{s}} = \frac{\frac{1}{2}(e^{\bar{x}\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}})\frac{1}{2}e^{\sqrt{s}}\frac{1}{2}(e^{\xi\sqrt{s}}+e^{-\xi\sqrt{s}})}{\frac{1}{2}e^{\sqrt{s}}} =$$

$$= \frac{1}{4}(e^{\bar{x}\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}})(e^{\xi\sqrt{s}}+e^{-\xi\sqrt{s}}) = \frac{1}{4}(e^{\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}+e^{\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}}),$$

$$\text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})\text{ch}(\sqrt{s}\xi) = \frac{1}{2}(e^{\bar{x}\sqrt{s}} - e^{-\bar{x}\sqrt{s}})\frac{1}{2}(e^{\xi\sqrt{s}}+e^{-\xi\sqrt{s}}) =$$

$$= \frac{1}{4}(e^{\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}+e^{\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}}-e^{-\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}-e^{-\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}}),$$

$$\text{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\text{sh}(\sqrt{s}\xi) = \frac{1}{2}(e^{\bar{x}\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}})\frac{1}{2}(e^{\xi\sqrt{s}} - e^{-\xi\sqrt{s}}) =$$

$$= \frac{1}{4}(e^{\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}-e^{\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}}+e^{-\bar{x}\sqrt{s}+\xi\sqrt{s}}-e^{-\bar{x}\sqrt{s}-\xi\sqrt{s}})$$

Выполнив ряд несложных громоздких преобразований подынтегральных функций, с учетом свойств пределов интегрирования (3.2.75) и схем перехода в оригиналы (3.2.61) и (3.2.67) получено решение распределения полей МССГК при малых значениях массообменного числа Фурье в отсутствие потоков массы во внешнюю среду:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{1}{\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)^2}{4 Fo_m}\right] d\xi + 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_m(\xi) \text{ierfc}\left[\frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)^2}{2\sqrt{Fo_m}}\right] d\xi. \quad (3.4.54)$$

Результаты численных экспериментов по (3.5.54) приведены на рис. 3.26 и 3.27. Рис. 3.26 демонстрирует выравнивание безразмерных МССГК при параболическом начальном распределении. Как и при численном эксперименте с большими числами Фурье, отмечаем зону, в которой концентрации не изменяются при $\bar{x} \approx 0,25$ от края конструкции с меньшим значением концентраций.

Рис. 3.27. показывает изменение во времени распределения безразмерных МССГК при наличие фронта химических реакций по степенной зависимости вида:

$$Po_m^*(\xi) = -\xi^{10}. \quad (3.4.55)$$

Полученные в ходе численного эксперимента графические зависимости согласуются с физическими представлениями о процессе диффузии в структуре капиллярно-пористого тела при отсутствии массообмена с окружающей средой..

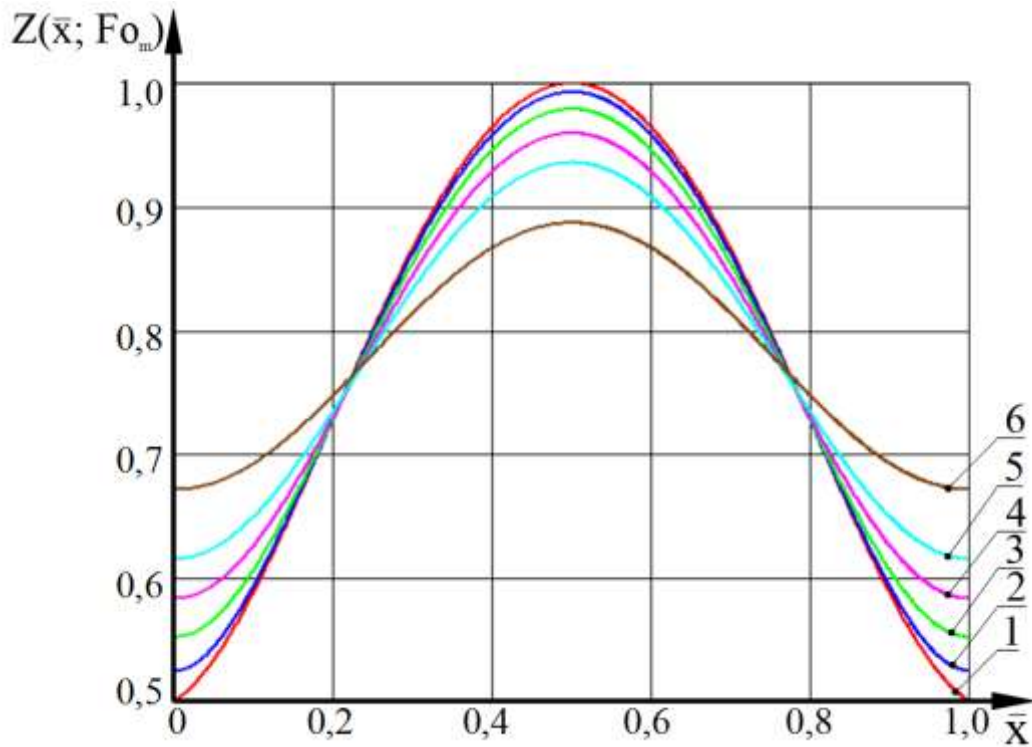


Рисунок 3.26. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при неравномерном симметричном начальном распределении, значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1-0; 2-0,001; 3-0,003; 4-0,006; 5-0,01; 6-0,02$ объемное выделение(поглощение) свободного гидроксида кальция отсутствует ($Po_m^* = 0$)

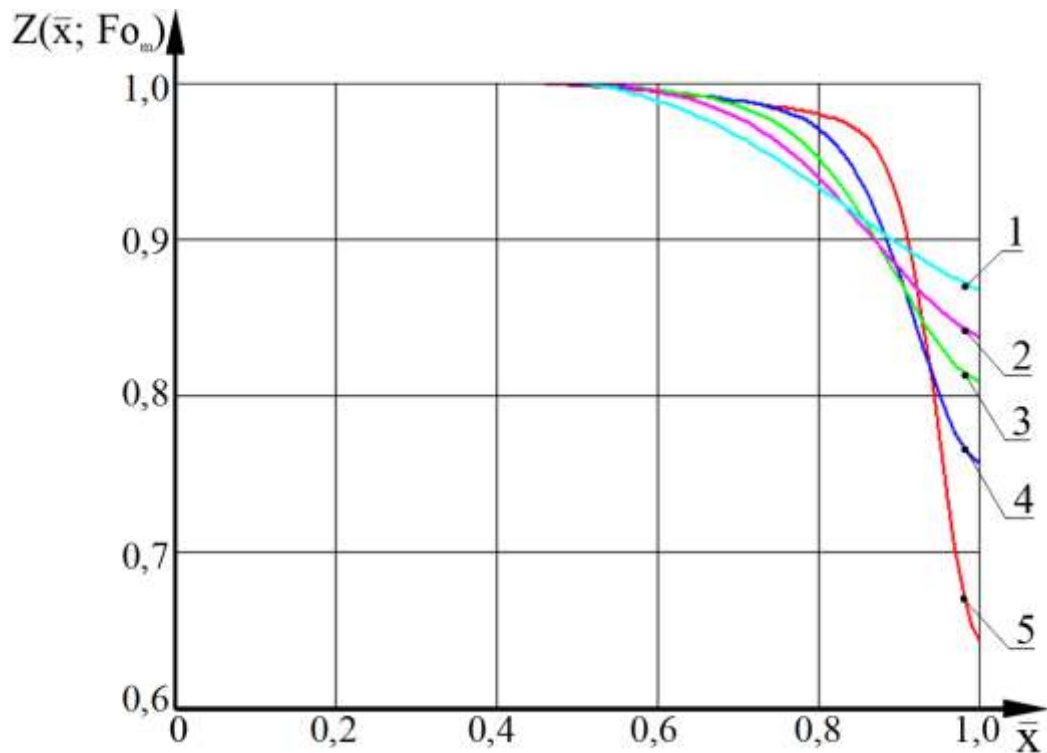


Рисунок 3.27. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при равномерном начальном распределении ($Z_0(\xi) = 1$) и значениях массообменного критерия Фурье $Fo_m = 1-0; 2-0,001; 3-0,003; 4-0,006; 5-0,01; 6-0,02$; и модифицированного массообменного критерия Померанцева $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$

Результат проведенного численного эксперимента нестационарного массопереноса в при газовой коррозии бетона в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» для наиболее распространенного интервала массообменных критериев подобия - модельные прогнозные безразмерные распределения МССГК. В безразмерных величинах при больших и малых значениях массообменного критерия Фурье исследованы: динамика изменений МССГК по толщине конструкции; кинетики изменения МССГК на поверхности конструкции. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о коррозионном массопереносе при коррозии цементных бетонов в газовых средах [8,249,393].

3.5. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментальных данных

Внедрение математических моделей в инженерные методы расчеты строительных конструкций невозможно без проверки адекватности принятых допущений, расчетных схем, требуемых исходных данных и полученных решений реальным физико-химическим процессам, т.е. необходима проверка соответствия полученных решений измеренным на реальном опытном или натурном образце.

Практика технической диагностики строительных конструкций и анализ многочисленных экспериментальных работ показывают, что долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных газовых средах, определяется временем, в течение которого арматура находится в пассивном состоянии. СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» определяет максимальное содержание хлоридов в бетоне железобетонных конструкций без предварительного напряжения -0,4 % от массы цемента

Верификацию математических моделей коррозии бетона в газовой среде выполним на основании имеющихся открытых источниках. Яковлев В.В. эксперимен-

тально исследовал распределение ионов хлора в бетонных образцах после выдержки их в течение 1,4 года в воздухе с содержанием хлороводорода 20 мг/м^3 [393].

Эксперимент проведен для образцов из 6 партий. Образцы №1,3,5 твердели в стандартных условиях, а образцы №2,4,6 твердели с изотермической выдержкой 6 часов при $t=60^\circ\text{C}$. В расчетах учтено наличие хлоридов в исходных материалах (цементе, песке, воде, щебне и гравии) применяемых для приготовления смеси [247].

Результаты сбора исходных данных для расчета, после перевода в принятые нами единицы измерения приведены в таблицах 3.3 – 3.5

Расчет распределения концентраций агрессивного компонента (паров соляной кислоты) по толщине образцов выполнен по (3.2.76), т.е. при малых значениях массообменного числа Фурье. Заметим, что интенсивность объемного поглощения агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений, вычисленная на основе константы химической реакции зависит от концентраций реагирующих веществ, следовательно, она меняется в процессе диффузии агрессивного компонента. Параллельно по формуле (3.4.54) рассчитывались концентрации гидроксида кальция.

Весь рассчитываемый период был разбит на 22 микропроцесса, на каждом микропроцессе изменялось начальное распределение концентраций и распределение по координате интенсивности поглощения источника массы, в зависимости от распределения концентраций на предыдущем микропроцессе.

Расчеты по методике численно-аналитического метода микропроцессов выполнены с применением программного комплекса MathCad.

После построения окончательных профилей концентраций агрессивного компонента по толщине образцов (рис. 3.28-3.30), полученные значения сравнивались экспериментальными данными. Оценка адекватности модели проведена на основе обработки экспериментальных данных с использованием критерия Пирсона. Результаты верификации моделей приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.3 – Исходные данные для расчета полей концентраций лабораторных образцов из керамзитобетона

Параметр	Обозначение	Ед. изм.	Числовое или функциональное значение в образцах партий №	
			1	2
			Керамзитобетон	
Толщина образца	δ	м	0,4	
Общее время процесса	τ	с	$44,15 \cdot 10^6$	
Расход цемента для изготовления	$G_{ц}$	кг/м ³	370	370
Средняя плотность	$\rho_{бет}$	кг/м ³	1819	1819
Пористость бетона	P_b	-	0,276	0,256
Пористость цементной матрицы	$P_{цм}$	-	0,44	0,38
Коэффициент массопроводности (диффузии) агрессивного компонента в бетоне	k_A	м ² /с	$0,8 \cdot 10^{-12}$	$0,4 \cdot 10^{-12}$
Константа равновесия Генри для агрессивного компонента на границе раздела фаз «бетон-газ»	m_{AK}	м ³ /кг бетона	93	92
Начальное значение МССГК в поровой структуре бетона	C_0	кг Са(ОН) ₂ /кг бетона	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
Начальное массосодержание агрессивного компонента (хлоридов) в поровой структуре бетона	$C_{A0, бет.}$	кг АК /кг бетона	$0,3 \cdot 10^{-4}$	
Константа химической реакции	K	л/(моль·с)	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) агрессивного компонента	$q_{v,A}$	кг АК/(м ³ ·с)	$-C_{0i}(x) C_{A0i, бет.}(x) \times 4,84 \cdot 10^{-6}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) свободного гидроксида кальция	$q_v(x, \tau)$	кгСа(ОН) ₂ /(м ³ ·с)	$3,3 \cdot 10^{-13} - C_{0i}(x) \times C_{A0i, бет.}(x) \cdot 9,82 \cdot 10^{-6}$	

Таблица 3.4 – Исходные данные для расчета полей концентраций лабораторных образцов из мелкозернистого песчаного бетона

Параметр	Обозначение	Ед. изм.	Числовое или функциональное значение в образцах партий №	
			3	4
			Мелкозернистый песчаный бетон	
Толщина образца	δ	м	0,4	
Общее время процесса	τ	с	$44,15 \cdot 10^6$	
Расход цемента для изготовления	$G_{ц}$	кг/м ³	350	350
Средняя плотность	$\rho_{бет}$	кг/м ³	2130	2130
Пористость бетона	P_b	-	0,186	0,188
Пористость цементной матрицы	$P_{цм}$	-	0,41	0,41
Коэффициент массопроводности (диффузии) агрессивного компонента в бетоне	k_A	м ² /с	$1,15 \cdot 10^{-12}$	$0,25 \cdot 10^{-12}$
Константа равновесия Генри для агрессивного компонента на границе раздела фаз «бетон-газ»	m_{AK}	м ³ /кг бетона	76	82
Начальное значение МССГК в поровой структуре бетона	C_0	кг Са(ОН) ₂ /кг бетона	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$
Начальное массосодержание агрессивного компонента (хлоридов) в поровой структуре бетона	$C_{A0, бет.}$	кг АК /кг бетона	$0,2 \cdot 10^{-4}$	
Константа химической реакции	K	л/(моль·с)	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) агрессивного компонента	$q_{v,A}$	кг АК/(м ³ ·с)	$-C_{0i}(x) C_{A0i, бет.}(x) \times 6,13 \cdot 10^{-6}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) свободного гидроксида кальция	$q_v(x, \tau)$	кгСа(ОН) ₂ /(м ³ ·с)	$3,3 \cdot 10^{-13} \cdot C_{0i}(x) \times C_{A0i, бет.}(x) \cdot 12,4 \cdot 10^{-6}$	

Таблица 3.5 – Исходные данные для расчета полей концентраций лабораторных образцов из тяжелого бетона

Параметр	Обозначение	Ед. изм.	Числовое или функциональное значение в образцах партий №	
			5	6
			Тяжелый бетон	
Толщина образца	δ	м	0,4	
Общее время процесса	τ	с	$44,15 \cdot 10^6$	
Расход цемента для изготовления	$G_{ц}$	кг/м ³	280	280
Средняя плотность	$\rho_{бет}$	кг/м ³	2230	2230
Пористость бетона	$P_{б}$	-	0,144	0,142
Пористость цементной матрицы	$P_{цм}$	-	0,37	0,38
Коэффициент массопроводности (диффузии) агрессивного компонента в бетоне	k_A	м ² /с	$0,9 \cdot 10^{-12}$	$0,26 \cdot 10^{-12}$
Константа равновесия Генри для агрессивного компонента на границе раздела фаз «бетон-газ»	m_{AK}	м ³ /кг бетона	50	38
Начальное значение МССГК в поровой структуре бетона	C_0	кг Са(ОН) ₂ /кг бетона	$0,45 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Начальное массосодержание агрессивного компонента (хлоридов) в поровой структуре бетона	$C_{A0, бет.}$	кг АК /кг бетона	$0,15 \cdot 10^{-4}$	
Константа химической реакции	K	л/(моль·с)	$1,4 \cdot 10^{-10}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) агрессивного компонента	$q_{v,A}$	кг АК/(м ³ ·с)	$-C_{0i}(x) C_{A0i, бет.}(x) \times 9,16 \cdot 10^{-6}$	
Интенсивность объемного источника выделения(поглощения) свободного гидроксида кальция	$q_v(x, \tau)$	кгСа(ОН) ₂ /(м ³ ·с)	$2,5 \cdot 10^{-13} \cdot C_{0i}(x) \times C_{A0i, бет.}(x) \cdot 18,4 \cdot 10^{-6}$	

Полученные результаты показывают, что значения критерия Пирсона, рассчитанного при сравнении расчетных и экспериментальных значений находятся в допустимом доверительном интервале, следовательно, математическая модель взаимосвязанного расчета концентраций агрессивного и целевого компонентов адекватна.

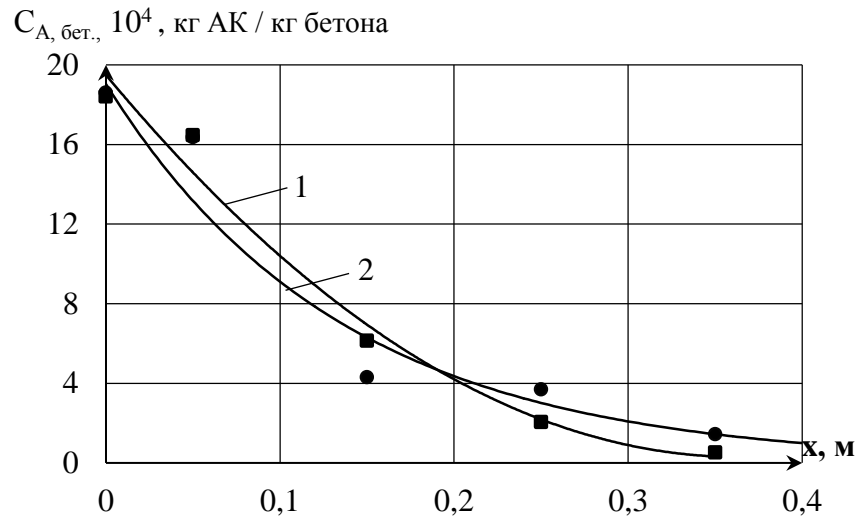


Рисунок 3.28. Распределение массосодержаний ионов хлора в образцах из керамзитобетона

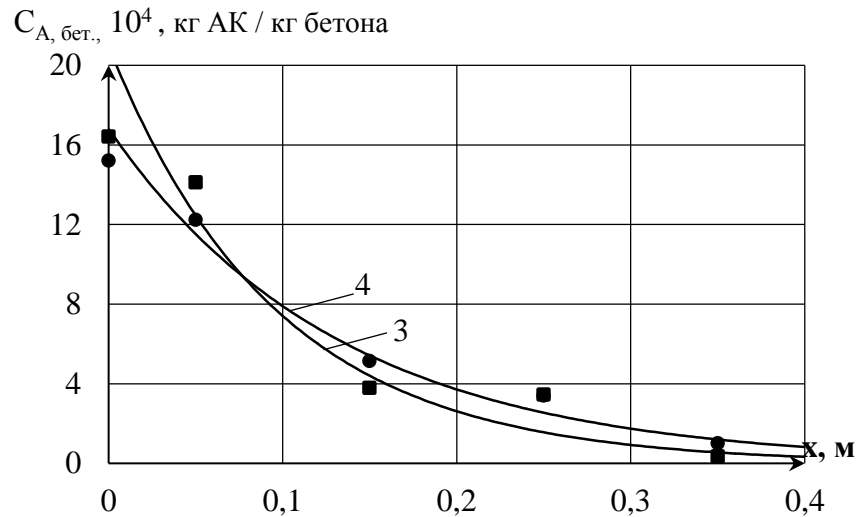


Рисунок 3.29. Распределение массосодержаний ионов хлора в образцах из мелкозернистого бетона

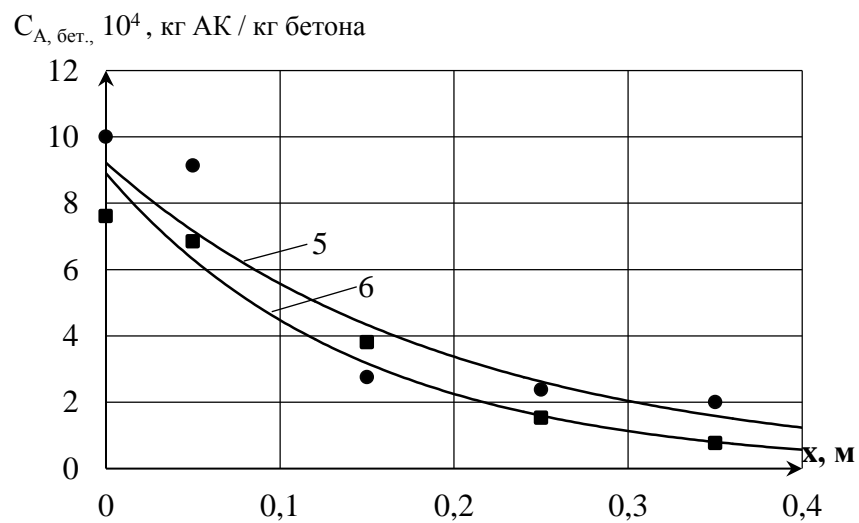


Рисунок 3.30. Распределение массосодержаний ионов хлора в образцах из тяжелого бетона

1,3,5,● - образцы, твердевшие в стандартных условиях;
 2,4,6,■ - образцы, твердевшие с изотермической выдержкой 6 часов при $t=60^\circ\text{C}$;
 ●, ■ - экспериментальные данные [393]; кривые - расчетные

Таблица 3.4 - Результаты оценки адекватности математической модели

№ образца	Вид бетона	Условия твердения	Критерий Пирсона, χ^2	Уровень значимости	Вывод
1	Керамзитобетон	стандартные	0,95	0,1	адекватно
2	Керамзитобетон	6 часов при $t=60^{\circ}\text{C}$	0,9801	0,1	адекватно
3	Мелкозернистый песчаный бетон	стандартные	0,9722	0,1	адекватно
4	Мелкозернистый песчаный бетон	6 часов при $t=60^{\circ}\text{C}$	0,9018	0,1	адекватно
5	Тяжелый бетон	стандартные	0,9448	0,1	адекватно
6	Тяжелый бетон	6 часов при $t=60^{\circ}\text{C}$	0,9825	0,1	адекватно

3.6. Выводы по третьей главе

1. Разработаны математические модели нестационарного массопереноса в процессах коррозии для гетерогенной системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, необходимые для оценки долговечности бетонов, а также определения времени, в течение которого арматура находится в пассивном состоянии.

2. Моделирование нестационарных массообменных процессов при изменениях параметров эксплуатационной среды предлагается выполнять сочетанием аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численных методов анализа микропроцессов, разбивая жизненный цикл конструкции на небольшие временные интервалы, в пределах которых концентрация рассматриваемого агрессивного компонента в воздухе, температура и влажность воздуха, значения равновесного массосодержания агрессивного компонента на поверхности конструкции и константа равновесия Генри постоянны, но они могут быть различными на параллельных плоскостях конструкции.

3. Предложено проводить параллельно расчеты нестационарного массопереноса агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция по толщине кон-

струкции. Данные процессы взаимосвязаны химическими превращениями, а математически учитываются интенсивностью объемного выделения (поглощения) вещества.

4. Отдельно описаны процессы диффузии агрессивного компонента по толщине конструкции при одностороннем и двухстороннем асимметричном воздействии среды. Для каждого случая получено решение при больших и малых значениях массообменного критерия Фурье с неравномерным начальным распределением массосодержаний.

5. Получено аналитическое решение нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция по толщине конструкции при его химическом взаимодействии с агрессивным компонентом и неравномерным начальным распределением массосодержаний.

6. Проведены численные эксперименты нестационарного массопереноса в при газовой коррозии бетона в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – воздушная агрессивная среда» для наиболее распространенного интервала массообменных критериев подобия. В безразмерных величинах при больших и малых значениях массообменного критерия Фурье исследованы: динамика изменений МССГК и массосодержаний агрессивного компонента по толщине конструкции; кинетики изменения МССГК на поверхности конструкции; кинетика изменения массосодержаний агрессивного компонента у поверхности стальной арматуры.

7. На основе результатов экспериментальных исследований выполнена верификация методологии расчета численно-аналитическим способом, расчетных схем, уравнений, характеристик процесса для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда», доказавшая их соответствие реальному физическо-химическому процессу нестационарного массопереноса, что дает возможность достоверно прогнозировать как в кинетике, так и в динамике взаимосвязанные массосодержания свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента, необходимые для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры. Разработанные

математические модели нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в газовых агрессивных средах могут быть интегрированы в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЫ «ЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН - ЖИДКАЯ АГРЕССИВНАЯ СРЕДА» С ИЗМЕНЯЮЩИМИСЯ ПАРАМЕТРАМИ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ

4.1. Общие физические представления об особенностях процесса

Коррозионные процессы в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» могут развиваться в строительных конструкциях, подверженных постоянному или периодическому действию любой жидкости. Жидкостная коррозия бетонов на немодифицированном портландцементном вяжущем развивается с большой скоростью. Массоперенос, вызванный контактом цементного бетона с жидкостью, в которой растворены различные соли и кислоты способные вступать в реакции со свободным гидроксидом кальция или с высокоосновными соединениями цементного камня, изменяет физико-химическое равновесие в структуре цементного камня и значительно снижает долговечность бетонных и железобетонных конструкций.

Продукты реакции агрессивных компонентов со свободным гидроксидом кальция или с высокоосновными соединениями цементного камня образуют малорастворимые аморфные продукты, которые оседают в порах бетона, уплотняя его. Такое взаимодействие уменьшает МССГК, провоцируя разложение минералов цементного камня, и, как следствие, снижает прочность бетона.

Жидкостная коррозия может развиваться по механизмом трех видов. Развитие коррозии по механизму определенного вида определяется в первую очередь химическим составом жидкости. Так если конструкция эксплуатируется преимущественно в пресной воде, с низким содержанием солей и кислот, то коррозия бетона развивается по механизму первого вида. В таком случае происходит диффузия свободного гидроксида кальция, находящегося в порах бетона, по толщине конструкции во внешнюю жидкую среду.

С точки зрения теории тепломассопереноса [321] коррозия цементного бетона по механизму первого вида протекает в три этапа (диффузионных актов): массо-

проводность (диффузия) свободного гидроксида кальция из внутренних слоев бетона к границе раздела фаз «бетон - жидкость»; массоперенос через границу раздела фаз; массоотдача от границы раздела фаз в объем жидкой среды.

Жидкостная коррозия бетона по механизму второго вида дополнительно осложняется следующими процессами, происходящими параллельно с переносом гидроксида кальция: диффузия агрессивных солей и(или) кислот из объема жидкой окружающей среды к поверхности бетона; массоперенос агрессивных солей и(или) кислот через границу раздела фаз; диффузия растворов солей и(или) кислот от границы раздела «конструкция – жидкая агрессивная среда» вглубь бетона по жидкости его порового пространства; химическое взаимодействие растворов солей и(или) кислот с составляющими цементного камня, преимущественно со свободным гидроксидом кальция с последующим образованием продуктов реакции; массопроводность (диффузия) свободного гидроксида кальция в зону химических реакций.

Развитие коррозии по механизму третьего вида происходит в следующей последовательности [21,59,126,373]: диффузия агрессивных солей и(или) кислот из объема жидкой окружающей среды к поверхности бетона; переход через границу раздела фаз растворов агрессивных компонентов с последующим массопереносом по капиллярно-пористой структуре бетона от плоскости раздела фаз вглубь конструкции; химические реакции агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция, либо с минералами цементного камня (продукт реакции – соли); ввиду появляющегося неравномерного МССГК - диффузия свободного гидроксида кальция в зону химических реакций; массоперенос по капиллярно-пористой структуре бетона продуктов реакций - растворов солей, при этом сквозные микрокапилляры пропускают только молекулы воды, а соли оседают в более крупных порах и капиллярах. Осевшие в крупных капиллярах молекулы солей кристаллизуются, оказывая давление на стенки капилляров и пор, что вызывает появление внутренних растягивающих напряжений.

Внутренняя структура цементного камня выходит из состояния равновесия уже при незначительном изменении массосодержаний свободного гидроксида кальция (МССГК). При снижении МССГК ниже определенных пороговых

значений (таблица 1.3) диссоциацию высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (если раствор гидроксида кальция не насыщенный); трёхкальциевый силикат (при уменьшении МССГК на 15 %); четырехкальциевый алюминат (при уменьшении МССГК на 16 %); четырехкальциевый гидроферрит (при уменьшении МССГК на 18 %); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфоалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция, алюминия, кремния, железа. Диссоциация высокоосновных соединений неизбежно приведет к изменению физико-механических свойств бетона, в особенности снижению его прочностных характеристик [192], что в конечном итоге повлияет на напряжённо-деформируемое состояние строительных конструкций.

Особенно интенсивно массоперенос происходит в зоне контакта бетона с жидкостью, снижая прочность, в первую очередь защитного слоя арматуры. Кроме этого, при коррозии бетона второго и третьего вида происходит продвижение агрессивных компонентов в глубь конструкции, которые, достигая стальной арматуры провоцируют ее депассивацию, развитие деструктивных электрохимических реакций на поверхности стальной арматуры. Общая схема моделируемого процесса показана на рис.4.1.

Описанные выше процессы усложняются еще и тем, что после набора бетоном проектной прочности, гидратация минералов цементного клинкера не завершилась, оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время [19,47,55,63,100,202], а раствор жидкости пор бетона будет перенасыщенным, тем самым являясь источником выделения гидроксида кальция.

По аналогии с разработанными моделями для газовой коррозии бетона, при жидкостной коррозии выделение(поглощение) свободного гидроксида кальция вследствие химических и фазовых превращений интенсивностью источника объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция, которая при жидкостной коррозии бетона, есть результат двух процессов: выделение дополнительного

гидроксида кальция, ввиду наличия ядра цементных зерен и поглощение, вследствие химического взаимодействия с агрессивными компонентами. Его численные значения, как и скорости химической реакции, в значительной степени будут зависеть от концентраций реагирующих веществ. На химические реакции в капиллярно-пористой структуре бетона будут оказывать влияние температура, влажность, кривизна пор в которых происходят реакции и другие факторы [30].

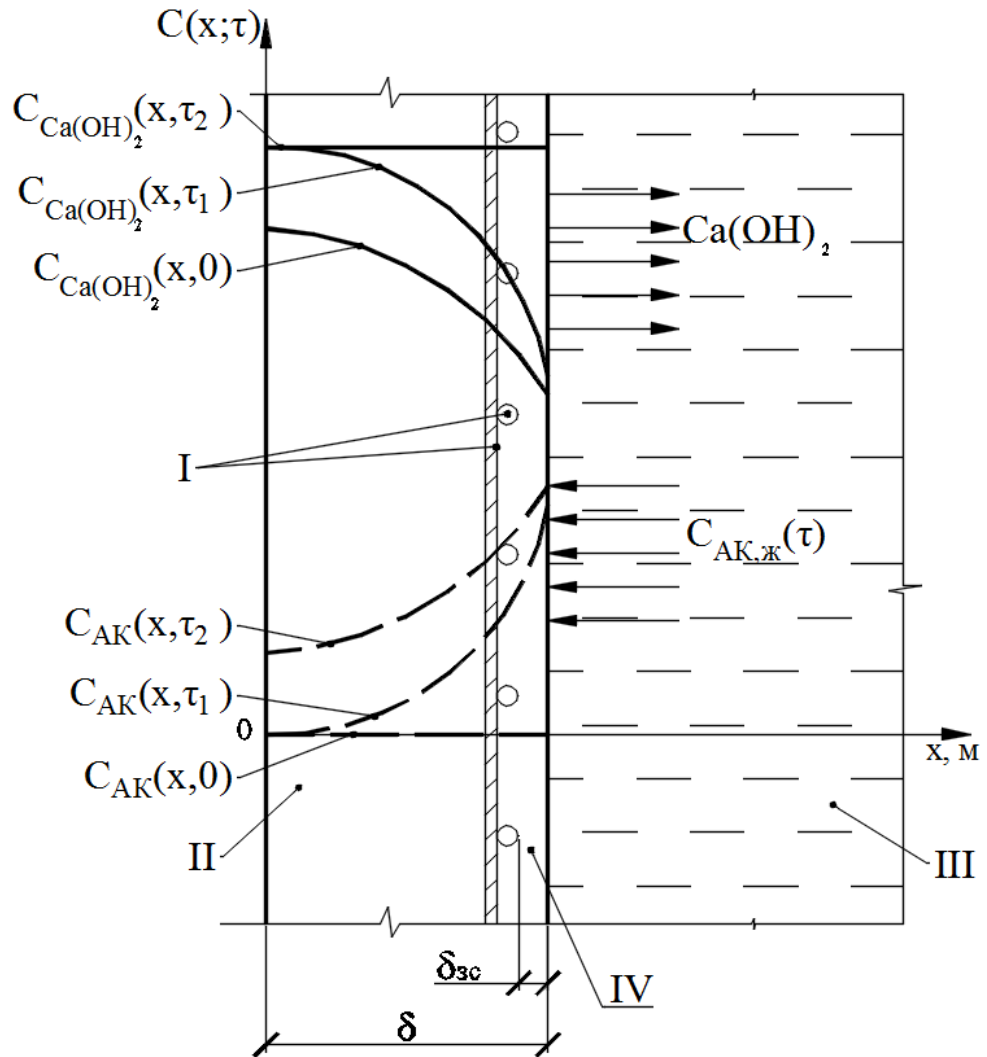


Рисунок 4.1. Общая схема процесса «жидкая агрессивная среда - железобетон»
I – арматура; II – бетон; III – жидкая среда; IV – защитный слой

В общем виде при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, согласно положений теории тепломассопереноса академика АН СССР А.В. Лыкова [166-171] диффузия свободного гидроксида кальция $C(x, \tau)$ и агрессивных компонентов $C_{A, бет.}(x, \tau)$ в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненная наличием

объемного выделения (поглощения) вещества, в результате его химических и фазовых превращений, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной теплопроводности параболического типа с источником членом [166,321,351]:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x,\tau)\text{grad}C(x,\tau)] + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (4.1.1)$$

$$\frac{\partial C_{A,\text{бет.}}(x,\tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k_A(x,\tau)\text{grad}C_{A,\text{бет.}}(x,\tau)] + \frac{q_{v,A}(x,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}. \quad (4.1.2)$$

При этом, на протяжении жизненного цикла условия эксплуатации конструкции могут изменяться. Например, конструкция может подвергаться периодическим действиям воды ввиду выпадения осадков, либо если это промышленные сооружения, то по технологическим причинам мокрые процессы могут быть циклическими (день-ночь). Во время эксплуатации изменяться могут виды и концентрации агрессивных веществ. Кроме этого могут измениться внутренние параметры массопереноса – коэффициент теплопроводности и распределение источника массы по толщине конструкции, на численные значения которых будет влиять и значения концентраций различных веществ, растворенных в поровой жидкости бетона.

4.2. Моделирование нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией, внешней массоотдачей и химическим взаимодействием гидроксида кальция с агрессивными компонентами в капиллярно-пористой структуре бетона

4.2.1. Математическая формулировка задачи

В рамках общей разработанной методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации расчет проводим комбинацией методов численного (микропроцессов) и аналитического (интегрального преобразования Лапласа), разбивая жизненный цикл конструкции на небольшие временные интервалы $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$.

В рамках каждого микропроцесса параметры среды и коэффициент массопроводности постоянными, а интенсивность объемного выделения (поглощения) целевого и агрессивного компонентов вследствие фазовых и химических превращений описываемым по определенной математической функции. Интенсивность объемного выделения (поглощения) целевого и агрессивного компонентов определяется химической кинетикой, т.е. пропорциональна концентрациям реагирующих веществ и константе скорости химической реакции, с учетом реальных значений температуры и давления в поровом пространстве бетона.

В случае отсутствия в какой то области конструкции агрессивного компонента $C_{A,бет.} = 0$, так как гидроксид кальция не вступает в химическое взаимодействие с агрессивными веществами, а раствор жидкости пор бетона перенасыщен его источник будет положительным $q_v(x,\tau) > 0$, и коррозия развивается по механизму первого вида. Если же в окружающей жидкости присутствуют агрессивные компоненты, которые диффундируют в тело бетона, $C_{A,бет.} > 0$, то это гидроксид кальция вступает в реакции с этими компонентами, постепенно уменьшая источник выделения массы. При достижении определенных концентраций агрессивного компонента в бетоне $C_{A,бет.}$ гидроксида кальция будет больше поглощаться чем выделяться, следовательно источник станет отрицательным $q_v(x,\tau) < 0$.

Нестационарный массоперенос свободного гидроксида кальция на i -м микропроцессе в системе «жидкая агрессивная среда –цементный бетон» с внутренним источником массы описывается линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{бет.}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta. \quad (4.2.1)$$

В общей записи решения дифференциального уравнения неизбежно появляются слагаемые содержащие константы интегрирования, определение которых возможно при наличии граничных условий [102,115].

Начальное распределение МССГК по толщине конструкции $C_0(x)$ на i -м микропроцессе принимаем неравномерным, полученное из результатов расчета $(i-1)$ -го микропроцесса, описываемое какой-либо математической функцией:

$$C(x,0) = C_0(x), \quad (4.2.2)$$

В соответствии с расчетной схемой (рисунок 4.1) на левой плоскости конструкции поток массы отсутствует, следовательно применяется условие проляции (частный случай граничного условия второго рода), которое математически выглядит:

$$\frac{\partial C(0,\tau)}{\partial x} = 0. \quad (4.2.3)$$

В тоже время, на правой плоскости конструкции, происходит переход свободного гидроксида кальция из капиллярно-пористой структуры бетона в жидкость по механизму конвективной диффузии, описываемый граничным условием третьего рода:

$$\rho_{\text{бет}} k \frac{\partial C(\delta,\tau)}{\partial x} = \beta_c [C_{\text{пж}}(\tau) - C_{\text{ж}}(\tau)] \rho_{\text{ж}}, \quad (4.2.4)$$

Выражение (4.2.4) требует в качестве исходных данных сведения о концентрации рассматриваемого компонента в ядре потока и на поверхности твердого тела, но его математическую запись можно модифицировать.

Применим к явлению конвективной диффузии свободного гидроксида кальция при жидкостной коррозии бетона подход, предложенный С.П. Рудобаштой в работе [263]. Для этого примем допущение о том, что концентрация гидроксида кальция в жидкости у поверхности раздела фаз, в ядре потока, а также в самой конструкции из бетона у границы раздела фаз изменяются пропорционально:

$$\rho_{\text{бет}} k \frac{\partial C(\delta,\tau)}{\partial x} = \beta_c \rho_{\text{бет}} [C_p(\tau) - C(\delta,\tau)] \rho_{\text{ж}} \frac{[C_{\text{пж}}(\tau) - C_{\text{ж}}(\tau)]}{\rho_{\text{бет}} [C_p(\tau) - C(\delta,\tau)]}, \quad (4.2.5)$$

обозначив:

$$\beta^* = \beta_c \frac{\rho_{\text{ж}} [C_{\text{пж}}(\tau) - C_{\text{ж}}(\tau)]}{\rho_{\text{бет}} [C_p(\tau) - C(\delta,\tau)]}, \quad (4.2.6)$$

получаем модифицированный вид граничного условия третьего рода:

$$k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta^* [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]. \quad (4.2.7)$$

Таким образом, решение системы уравнений (4.2.1)-(4.2.3), (4.2.7) позволит получить аналитическое решение распределения МССГК на i -м микропроцессе в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда».

Подобным образом выводится система уравнений для массопереноса агрессивного компонента в теле бетонной конструкции при жидкостной коррозии на i -м микропроцессе в системе «жидкая агрессивная среда - бетон»:

$$\frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial \tau} = k_A \frac{\partial^2 C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad \tau > 0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad (4.2.8)$$

$$\text{начальное условие:} \quad C_{A, \text{бет.}}(x, 0) = C_{A0, \text{бет.}}(x), \quad (4.2.9)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (4.2.10)$$

$$k_A \frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_A^* [C_{A,p}(\tau) - C_{A, \text{бет.}}(\delta, \tau)]. \quad (4.2.11)$$

Отметим, что системы уравнений (4.2.1)-(4.2.3), (4.2.7) и (4.2.8)-(4.2.11) идентичны, отличаются только обозначением принадлежности к агрессивному компоненту, следовательно общее решение каждой системы совпадает.

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа [351]. Значения массосодержаний свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента в системах уравнений (4.2.1)-(4.2.3), (4.2.7) и (4.2.8)-(4.2.11) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}, \quad Bi_m = \frac{\beta^* \tau}{k}, \quad Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \cdot \delta^2}{k\rho_{\text{бет.}} C_0}, \quad (4.2.12)$$

$$E(\bar{x}, Fo_{mA}) = \frac{C_{A, \text{бет.}}(x, \tau) - C_{A,p}}{C_{A,p}}, \quad Fo_{mA} = \frac{k_A \tau}{\delta^2}, \quad Bi_{mA} = \frac{\beta_A^* \tau}{k}, \quad Po_{mA}^*(\bar{x}) = \frac{q_{v,A}(x) \cdot \delta^2}{k_A \rho_{\text{бет.}} C_A} \quad (4.2.13)$$

С учетом обозначений (4.2.12), в безразмерных переменных система уравнений (4.2.1)-(4.2.3), (4.2.7) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial^2 \bar{x}} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (4.2.14)$$

$$Z(\bar{x}, 0) = \frac{C(x, 0) - C_p}{C_0} = Z_0(\bar{x}), \quad (4.2.15)$$

$$\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (4.2.16)$$

$$\frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - Bi_m Z(1, Fo_m). \quad (4.2.17)$$

Аналогичным образом преобразуем систему (4.2.8)-(4.2.11):

$$\frac{\partial E(\bar{x}, Fo_{mA})}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 E(\bar{x}, Fo_{mA})}{\partial^2 \bar{x}} + Po_{mA}^*(\bar{x}), Fo_{mA} > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (4.2.18)$$

$$E(\bar{x}, 0) = \frac{C_{A0, \text{бер.}}(x) - C_{A,p}}{C_{A,p}} = E_0(\bar{x}), \quad (4.2.19)$$

$$\left. \frac{\partial E(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial E(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (4.2.20)$$

$$\frac{\partial E(1, Fo_{mA})}{\partial \bar{x}} = - Bi_{mA} Z(1, Fo_{mA}). \quad (4.2.21)$$

Дальнейший ход решения приводим для системы (4.2.14)-(4.2.17).

Решение системы уравнений (4.2.14)-(4.2.17), позволит прогнозировать распределение МССГК в безразмерных переменных по толщине конструкции в рамках рассматриваемого конце i -го микропроцесса, а решение системы (4.2.18)-(4.2.21) позволит рассчитать распределения безразмерных массосодержаний агрессивного компонента. Взаимное влияние на распределение свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента отражается в источниках массы выделения(поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_m^* и Po_{mA}^* .

4.2.2. Решение задачи в области изображений по Лапласу

Уравнения диффузии МССГК i -го микропроцесса в безразмерных величинах (4.2.14)-(4.2.17) отобразим в область изображений по Лапласу, используя следующие правила для временной переменной:

$$L \left[\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} \right] = s Z(\bar{x}, s) - Z_0(\bar{x}), \quad (4.2.22)$$

$$L \left[\frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} \right] = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}^2}, \quad (4.2.23)$$

$$L [Po_m^*(\bar{x})] = \frac{Po_m^*(\bar{x})}{s}. \quad (4.2.24)$$

Система уравнений (4.2.14)-(4.2.17) в области изображений по Лапласу отобразится в виде:

$$\frac{\partial^2 Z(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}^2} - s Z(\bar{x}, s) + Z_0(\bar{x}) + \frac{Po_m^*(\bar{x})}{s} = 0, \quad (4.2.25)$$

$$\frac{\partial Z(0, s)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (4.2.26)$$

$$\frac{\partial Z(1, s)}{\partial \bar{x}} = -Bi_m Z(1, s). \quad (4.2.27)$$

Далее, в соответствии с принятым методом решения, необходимо отыскать решение неоднородного линейного дифференциального уравнения второго порядка (5.3.17). Похожее уравнение решено С.В. Федосовым, применительно к принятым ранее обозначениям имеет вид [351]:

$$Z(\bar{x}, s) = A \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Po_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \quad (4.2.28)$$

Определим константы интегрирования A и B используя граничные условия (4.2.26) и (4.2.27). В начале выполним дифференцирование по \bar{x} выражение (4.2.28):

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, s)}{\partial \bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) - \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi, \quad (4.2.29)$$

Теперь, используя (4.2.26), определим константу интегрирования В:

$$\frac{\partial Z(0, s)}{\partial \bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(0) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) = 0 \rightarrow B = 0. \quad (4.2.30)$$

Определяем константу А, используя выражения (4.2.27) и (4.2.29):

$$\begin{aligned} & A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} - \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \frac{1}{s} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi = \\ & = -\text{Bi}_m A \cdot \text{ch}\sqrt{s} + \frac{\text{Bi}_m}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{\text{Bi}_m}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi, \\ & A = \frac{\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \text{Bi}_m \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi}{\sqrt{s}(\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s})} + \\ & + \frac{\sqrt{s} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \text{Bi}_m \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi}{s\sqrt{s}(\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s})}. \end{aligned} \quad (4.2.32)$$

После определения констант интегрирования решение (4.2.28) преобразится в следующий вид:

$$\begin{aligned} Z(\bar{x}, s) &= \frac{\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \text{Bi}_m \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi}{\sqrt{s}(\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s})} \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \\ &+ \frac{\sqrt{s} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \text{Bi}_m \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi}{s\sqrt{s}(\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s})} \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) - \\ &- \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \end{aligned} \quad (4.2.33)$$

Отмечаем сходство числителей первого и второго слагаемых (4.2.33) и преобразуем их, используя тождества гиперболической тригонометрии:

$$\begin{aligned} \sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi &= \sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot [\text{ch}\sqrt{s} \text{ch}(\xi\sqrt{s}) - \text{sh}\sqrt{s} \text{sh}(\xi\sqrt{s})] d\xi = \\ &= \sqrt{s} \text{ch}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{ch}(\xi\sqrt{s}) d\xi - \sqrt{s} \text{sh}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{sh}(\xi\sqrt{s}) d\xi, \end{aligned} \quad (4.2.34)$$

$$\begin{aligned} \text{Bi}_m \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi &= \text{Bi}_m \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot [\text{sh}\sqrt{s} \text{ch}(\xi\sqrt{s}) - \text{ch}\sqrt{s} \text{sh}(\xi\sqrt{s})] d\xi = \\ &= \text{Bi}_m \text{sh}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{ch}(\xi\sqrt{s}) d\xi - \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \text{sh}(\xi\sqrt{s}) d\xi \end{aligned} \quad (4.2.35)$$

Для дальнейших преобразований складываем первое с третьим, а второе с четвертым слагаемыми, предварительно умножив и разделив их на $\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s}$ и преобразовав числитель:

$$\begin{aligned} &(\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi = \\ &= (\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot [\text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{ch}(\xi\sqrt{s}) - \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \text{sh}(\xi\sqrt{s})] d\xi = \\ &= (\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s}) \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{ch}(\xi\sqrt{s}) d\xi - \\ &- (\sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + \text{Bi}_m \text{ch}\sqrt{s}) \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot \text{sh}(\xi\sqrt{s}) d\xi. \end{aligned} \quad (4.2.36)$$

Интегралы в (4.2.34) и (4.2.35), содержащие переменную $\text{sh}(\xi\sqrt{s})$, разложим на сумму интегралов по правилу:

$$\int_0^1 f(\xi) d\xi = \int_0^{\bar{x}} f(\xi) d\xi + \int_{\bar{x}}^1 f(\xi) d\xi, \quad (4.2.37)$$

Тогда суммарный числитель первого с третьим слагаемым будет следующим выражением:

$$\begin{aligned}
[\Psi] = & \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\sqrt{s} \operatorname{ch}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\xi\sqrt{s})d\xi - \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi - \\
& - \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} \int_{\bar{x}}^1 Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi + \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\operatorname{Bi}_m \operatorname{sh}\sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\xi\sqrt{s})d\xi - \\
& - \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\operatorname{Bi}_m \operatorname{ch}\sqrt{s} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi - \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s})\operatorname{Bi}_m \operatorname{ch}\sqrt{s} \int_{\bar{x}}^1 Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi - \quad (4.2.38) \\
& - \sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} \operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\xi\sqrt{s})d\xi - \operatorname{Bi}_m \operatorname{ch}\sqrt{s} \operatorname{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\xi\sqrt{s})d\xi + \\
& + \sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi + \operatorname{Bi}_m \operatorname{ch}\sqrt{s} \operatorname{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\xi\sqrt{s})d\xi.
\end{aligned}$$

Выполнив ряд несложных алгебраических преобразований получаем общее решение в области изображений по Лапласу:

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x},s) = & \frac{[\operatorname{Bi}_m \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s})] \operatorname{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [\operatorname{Bi}_m \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi)d\xi + \\
& + \frac{[\operatorname{Bi}_m \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s})] \operatorname{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s\sqrt{s} [\operatorname{Bi}_m \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 \operatorname{Po}_m^*(\xi)\operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi)d\xi - \quad (4.2.39) \\
& - \frac{1}{\sqrt{s}} \left[\operatorname{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi)d\xi + \operatorname{ch}(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi)\operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi)d\xi \right] - \\
& - \frac{1}{s\sqrt{s}} \left[\operatorname{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} \operatorname{Po}_m^*(\xi)\operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi)d\xi + \operatorname{ch}(\sqrt{s}\bar{x}) \int_0^{\bar{x}} \operatorname{Po}_m^*(\xi)\operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi)d\xi \right].
\end{aligned}$$

4.2.3. Аналитическое решение задачи в действительных числах

Для отображения полученного решения (4.2.39) в область действительных чисел воспользуемся второй теоремой разложения (3.2.23).

Характеристическое уравнение в данном случае имеет вид:

$$[\sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \operatorname{Bi}_m \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s})] = 0. \quad (4.2.40)$$

Перейдем в область тригонометрических функций:

$$\sqrt{s} \cdot \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) + \operatorname{Bi}_m \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0. \quad (4.2.41)$$

Исключим из выражения мнимую единицу, умножив обе части равенства (4.4.41) на i^2 :

$$i\sqrt{s} \cdot \sin(i\sqrt{s}) + Bi_m \cdot i^2 \cos(i\sqrt{s}) = 0 \quad (4.2.42)$$

$$\sin(\mu_m) - Bi_m \cdot \cos(\mu_m) = 0 \quad (4.2.43)$$

Получаем трансцендентное характеристическое уравнение в области действительных чисел:

$$\operatorname{tg}(\mu_m) = \frac{Bi_m}{\mu_m} \text{ или } \operatorname{ctg}(\mu_m) = \frac{\mu_m}{Bi_m}. \quad (4.2.44)$$

Перейдем в числителе от гиперболических функций к тригонометрическим:

$$\varphi_1(i\sqrt{s}) = \left[Bi_m \cdot \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \cos(i\sqrt{s}) \right] \cos(i\sqrt{s}\bar{x}) \cos(i\sqrt{s}\xi). \quad (4.2.45)$$

Продифференцируем знаменатель по s :

$$\psi_1'(s) = (\sqrt{s})' \cdot [Bi_m \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s})] + \sqrt{s} \cdot [Bi_m \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s})]'. \quad (4.2.46)$$

Первое слагаемое правой части обращается в ноль в силу характеристического уравнения и тогда получаем:

$$\begin{aligned} \psi_1'(s) &= \sqrt{s} \cdot \left[Bi_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}(\sqrt{s}) \right] = \\ &= \frac{1}{2} \cdot [\operatorname{sh}(\sqrt{s})(1 + Bi_m) + \sqrt{s} \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s})]. \end{aligned} \quad (4.2.47)$$

Переведем в область тригонометрических функций:

$$\psi_1'(i\sqrt{s}) = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) (1 + Bi_m) + \sqrt{s} \cdot \cos(i\sqrt{s}) \right]. \quad (4.2.48)$$

Умножим уравнения (4.4.45) и (4.4.48) на i и подставим результат в формулу обратного перехода:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi_1(\mu_m)}{\psi_1'(\mu_m)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[Bi_m \sin \mu_m + \mu_m \cos \mu_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cos(\mu_m \xi)}{[\sin \mu_m (1 + Bi_m) + \mu_m \cdot \cos \mu_m]}. \quad (4.2.49)$$

Определим возможность извлечения нулевого корня, для чего числитель и знаменатель раскладываем в степенные ряды:

$$\begin{aligned} \varphi_1(s) = & \left\{ \text{Bi}_m \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right] \right\} \times \\ & \times \left[1 + \frac{(\sqrt{s}\bar{x})^2}{2!} + \dots \right] \left[1 + \frac{(\sqrt{s}\xi)^2}{2!} + \dots \right] = \end{aligned} \quad (4.2.50)$$

$$= \sqrt{s} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] \right\} \left[1 + \frac{s \cdot \bar{x}^2}{2!} + \dots \right] \left[1 + \frac{s \cdot \xi^2}{2!} + \dots \right].$$

$$\begin{aligned} \psi_1(s) = & \sqrt{s} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] \right\} = \\ & \sqrt{s} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{s}{3!} + \dots \right] \right\}, \end{aligned} \quad (4.2.51)$$

$$\left[\frac{\psi_1(s)}{\sqrt{s}} \right]' = \frac{\text{Bi}_m}{2} + \left[1 + \frac{s}{6} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{1}{6} + \dots \right], \quad (4.2.52)$$

$$\left. \frac{\varphi_1(s)}{\sqrt{s}} \right|_{s=0} = \text{Bi}_m \left[1 + \frac{0}{3!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{0}{2!} + \dots \right] = \text{Bi}_m + 1, \quad (4.2.53)$$

$$\left. \left[\frac{\psi_1(s)}{\sqrt{s}} \right]' \right|_{s=0} = \frac{\text{Bi}_m}{2} + 1. \quad (4.2.54)$$

Таким образом, в соответствии с второй теоремой (3.2.23) разложения, с учетом выражений (4.2.49), (4.2.53) и (4.2.54), для первого слагаемого выражения (4.2.39), в области действительных чисел получаем:

$$\begin{aligned} L^{-1} \left[\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} \right] = & 2 \frac{\text{Bi}_m + 1}{\text{Bi}_m + 2} \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\text{Bi}_m^2 + \mu_m^2}{\text{Bi}_m^2 + \text{Bi}_m + \mu_m^2} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 F_{0m}) \cdot \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (4.2.55)$$

Анализ первого и второго слагаемых выражения (4.2.39) показывает равенство числителей в этих дробях, а знаменатели отличаются только наличием дополнительно сомножителя $-s$. Следовательно, выражения (4.2.45) и (4.2.53) будут справедливы и для второго слагаемого выражения (4.2.39):

$$\varphi_2(s) = \varphi_1(s); \quad \varphi_2(0) = \varphi_1(0). \quad (4.2.56)$$

Для перевода в оригиналы второго слагаемого сначала продифференцируем знаменатель по s :

$$\begin{aligned}
\Psi_2'(s) &= (s\sqrt{s})' \cdot [\text{Bi}_m \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s})] + s\sqrt{s} \cdot [\text{Bi}_m \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s})]' = \\
&= s\sqrt{s} \cdot \left[\text{Bi}_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \text{ch}(\sqrt{s}) \right] = \\
&= \frac{s}{2} \cdot [\text{sh}(\sqrt{s})(1 + \text{Bi}_m) + \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\sqrt{s})].
\end{aligned} \tag{4.2.57}$$

Отмечаем отличие от знаменателя первого слагаемого наличие дополнительного множителя s , следовательно, в оригиналах его необходимо домножить на « $-\mu_m^2$ ».

Определим возможность извлечения нулевого корня, для чего знаменатель в раскладываем в степенные ряды:

$$\left[\frac{\Psi_2(s)}{\sqrt{s}} \right]' = s' \left\{ \frac{\text{Bi}_m}{2} + \left[1 + \frac{s}{6} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{1}{6} + \dots \right] \right\} + s \left\{ \frac{\text{Bi}_m}{2} + \left[1 + \frac{s}{6} + \dots \right] + s \left[1 + \frac{1}{6} + \dots \right] \right\}, \tag{4.2.58}$$

$$\left[\frac{\Psi_2(s)}{\sqrt{s}} \right]' \Big|_{s=0} = \frac{\text{Bi}_m}{2} + 1. \tag{4.2.59}$$

Окончательно, второе слагаемое будет выглядеть:

$$\begin{aligned}
L^{-1} \left[\frac{\Phi_2(s)}{\Psi_2(s)} \right] &= 2 \frac{\text{Bi}_m + 1}{\text{Bi}_m + 2} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) d\xi - \\
- 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\text{Bi}_m^2 + \mu_m^2}{\mu_m^2 [\text{Bi}_m^2 + \text{Bi}_m + \mu_m^2]} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi.
\end{aligned} \tag{4.2.60}$$

Последние два слагаемых решения (4.2.39) в области изображений, как было показано в [351], при умножения числителя и знаменателя на характеристическое уравнение, обратятся в ноль:

$$\frac{\Phi_3(s)}{\Psi_3(s)} = 0; \quad \frac{\Phi_4(s)}{\Psi_4(s)} = 0. \tag{4.2.61}$$

Складывая полученные слагаемые в оригиналах получаем общее решение краевой задачи (4.2.14)-(4.2.17):

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x}, Fo_m) = & 2 \frac{Bi_m + 1}{Bi_m + 2} \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + 2 \frac{Bi_m + 1}{Bi_m + 2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi - \\
& - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{\mu_m^2 [Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2]} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi
\end{aligned} \quad (4.2.62)$$

Выражение (4.2.62) позволяет моделировать распределение МССГК на i -м микропроцессе по толщине конструкции из цементного бетона при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, тем самым отслеживать время достижения характерных критических МССГК по различным координатам и прогнозировать долговечность бетонов.

Формула, для расчета распределений массосодержаний агрессивного компонента будет следующая:

$$\begin{aligned}
E(\bar{x}, Fo_m) = & 2 \frac{Bi_{mA} + 1}{Bi_{mA} + 2} \int_0^1 E_0(\xi) d\xi + 2 \frac{Bi_{mA} + 1}{Bi_{mA} + 2} \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) d\xi + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{mA}^2 + \mu_m^2}{Bi_{mA}^2 + Bi_{mA} + \mu_m^2} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_{mA}) \cdot \int_0^1 E_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi - \\
& - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{mA}^2 + \mu_m^2}{\mu_m^2 [Bi_{mA}^2 + Bi_{mA} + \mu_m^2]} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_{mA}) \cdot \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi.
\end{aligned} \quad (4.2.63)$$

Выражение (4.2.62) позволяет моделировать распределение массосодержаний любого агрессивного компонента на i -м микропроцессе по толщине конструкции из цементного бетона при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, тем самым корректировать интенсивность источников массы выделения (поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_m^* и Po_{mA}^* ; отслеживать динамику продвижения рассматриваемого агрессивного компонента по толщине конструкции, в том числе определять время достижения им арматуры.

4.2.4. Численные эксперименты для нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей

На основе полученных решений распределения массосодержания целевого и агрессивного компонентов (4.2.62) и (4.2.63), выполним численный эксперимент, которым изучим влияние характеристик твердой и жидкой фаз, представленных в критериях подобия, на динамику нестационарного массопереноса. Применение формул (4.2.62) и (4.2.63) в реальных расчетах имеет некоторые затруднения, вызванные необходимостью определения корней трансцендентного характеристического уравнения по формуле (4.2.44). Аналитически получить решение трансцендентного характеристического уравнения (4.2.44) невозможно, в работах академика А.В. Лыкова предложено отыскивать корни уравнений такого вида графически [168]. В данном случае необходимо построить графики функций $\operatorname{ctg}\mu_m$ и μ_m / Bi_m (см. рис. 4.2), а затем определить абсциссы их пересечений. При выполнении численных экспериментов, для некоторых значений массообменного числа Био определены корни уравнения (5.3.35), результаты представлены в таблице 4.1.

Рассмотрим изменение распределения МССГК на различных временных этапах. В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменном критерии Фурье. Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК при различных значениях массообменного критерия Био $Bi_m = 0,1; 1$, которое характеризует соотношение сил внешней и внутренней диффузии с равномерным начальным распределением МССГК (рисунок 4.3).

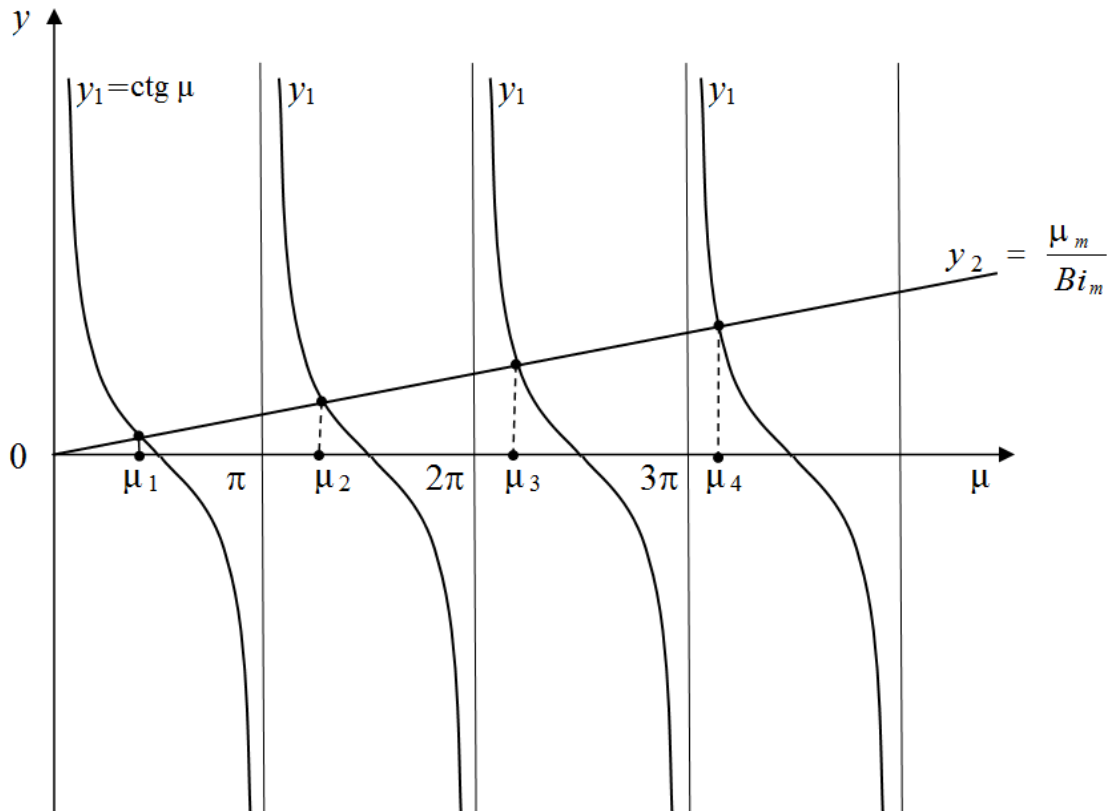


Рисунок 4.2. Расчетная схема поиска корней трансцендентного характеристического уравнения $\text{ctg} \mu_m = -\mu_m / Bi_m$

Продemonстрируем возможности полученного решения для симбиоза с методом микропроцессов. Покажем результаты численного эксперимента, при котором начальное распределение принималось по степенной зависимости:

$$Z_0(\xi) = 1 - \xi^n. \quad (4.2.64)$$

Кроме этого проследим соотношении потоков внутренней диффузии и внешней массоотдачи, которое характеризует массообменный критерий Био. Результаты расчетов при $Bi_m = 1$ и $Bi_m = 5$ и с начальными распределениями по выражению (4.2.64) при показателях степени 1, 2 и 10 представлены на рис. 4.4, 4.5, 4.6. Отметим, что при $Bi_m < 1$ массоперенос преимущественно определяется внешней массоотдачей, а при $Bi_m > 1$ внутренней диффузией, что и демонстрируют рисунки 5.4. и 5.5.

Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о массопереносе в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» при коррозии цементных бетонов [162,174,191,250,324].

Таблица 4.1. – Корни трансцендентного характеристического уравнения
 $\text{ctg}\mu_m = -\mu_m / Bi_m$

Bi_m	μ_{m1}	μ_{m2}	μ_{m3}	μ_{m4}	μ_{m5}	μ_{m6}
0	0	3,142	6,283	9,425	12,566	15,708
0,001	0,032	3,142	6,283	9,425	12,567	15,708
0,002	0,045	3,142	6,284	9,425	12,567	15,708
0,004	0,063	3,143	6,284	9,455	12,567	15,708
0,006	0,077	3,144	6,284	9,425	12,567	15,708
0,008	0,089	3,144	6,285	9,426	12,567	15,709
0,01	0,1	3,145	6,285	9,426	12,567	15,709
0,02	0,141	3,148	6,286	9,427	12,568	15,709
0,04	0,199	3,154	6,29	9,429	12,57	15,711
0,06	0,243	3,161	6,293	9,431	12,571	15,712
0,08	0,279	3,167	6,296	9,433	12,573	15,713
0,1	0,311	3,173	6,299	9,435	12,574	15,714
0,2	0,433	3,204	6,315	9,446	12,582	15,721
0,3	0,522	3,234	6,331	9,457	12,59	15,727
0,4	0,593	3,264	6,346	9,467	12,598	15,733
0,5	0,653	3,292	6,362	9,478	12,606	15,74
0,6	0,705	3,32	6,377	9,488	12,614	15,746
0,7	0,751	3,348	6,392	9,498	12,622	15,752
0,8	0,791	3,374	6,407	9,509	12,63	15,759
0,9	0,827	3,4	6,422	9,519	12,638	15,765
1,0	0,86	3,426	6,437	9,529	12,645	15,771
1,5	0,988	3,542	6,508	9,58	12,684	15,803
2,0	1,077	3,644	6,578	9,63	12,722	15,834
3,0	1,193	3,809	6,704	9,724	12,797	15,895
4,0	1,265	3,935	6,814	9,812	12,868	15,954
5,0	1,314	4,034	6,91	9,893	12,935	16,011
6,0	1,35	4,112	6,992	9,967	12,999	16,065
7,0	1,377	4,175	7,064	10,034	13,058	16,118
8,0	1,398	4,226	7,126	10,095	13,114	16,168
9,0	1,415	4,269	7,181	10,15	13,166	16,215
10,0	1,429	4,306	7,228	10,2	13,214	16,259
15,0	1,473	4,426	7,396	10,39	13,408	16,447
20,0	1,496	4,492	7,495	10,512	13,542	16,586
30,0	1,52	4,562	7,606	10,654	13,709	16,769
40,0	1,533	4,598	7,665	10,733	13,805	16,879
50,0	1,54	4,62	7,701	10,783	13,867	16,952
60,0	1,545	4,635	7,726	10,817	13,909	17,003
80,0	1,551	4,654	7,757	10,861	13,964	17,069
100,0	1,555	4,666	7,776	10,887	13,998	17,109
∞	1,571	4,712	7,854	10,996	14,133	17,279

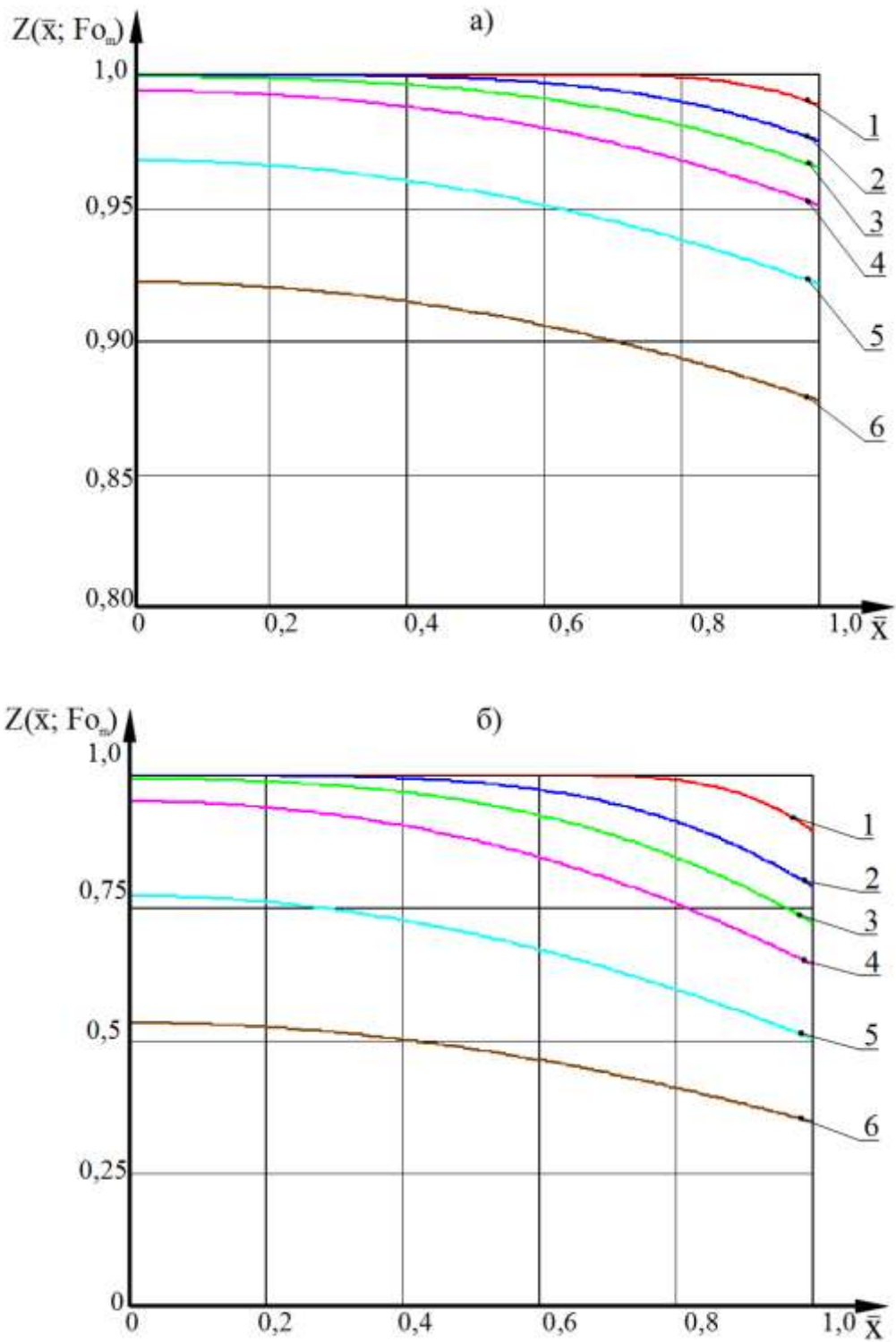


Рисунок 4.3. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции при значениях массообменного критерия Фурье:
 $Fo_m = 1 - 0,01$; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,2; 5 - 0,5; 6 - 1;
 а) $Bi_m = 0,1$; б) $Bi_m = 1$

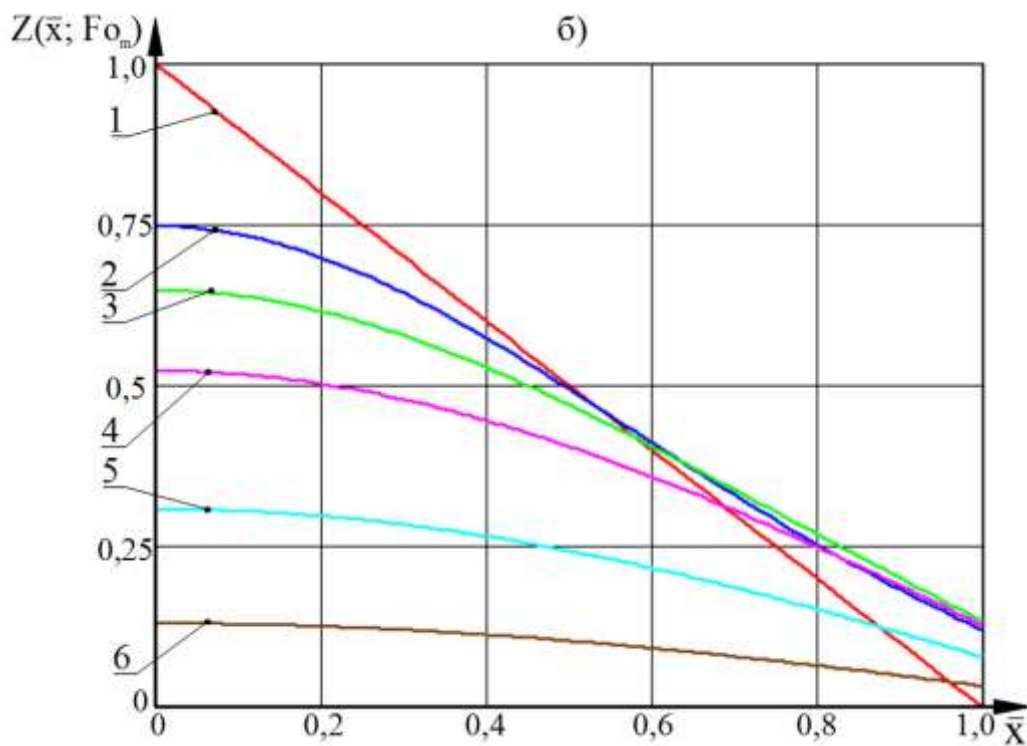
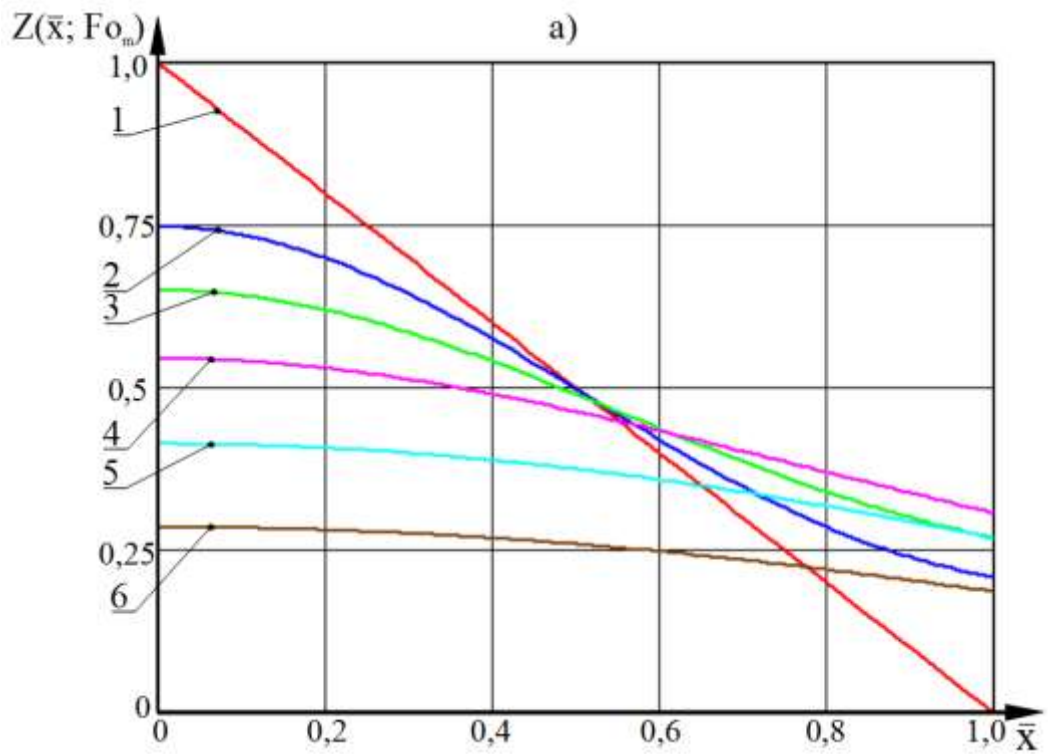


Рисунок 4.4. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с начальным распределением МССГК в виде $Z_0(\xi) = 1 - \xi^1$ (кривая 1) при значениях массообменного критерия Фурье:
 Fo_m : 1-0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1;
 а) $Bi_m = 1$; б) $Bi_m = 5$

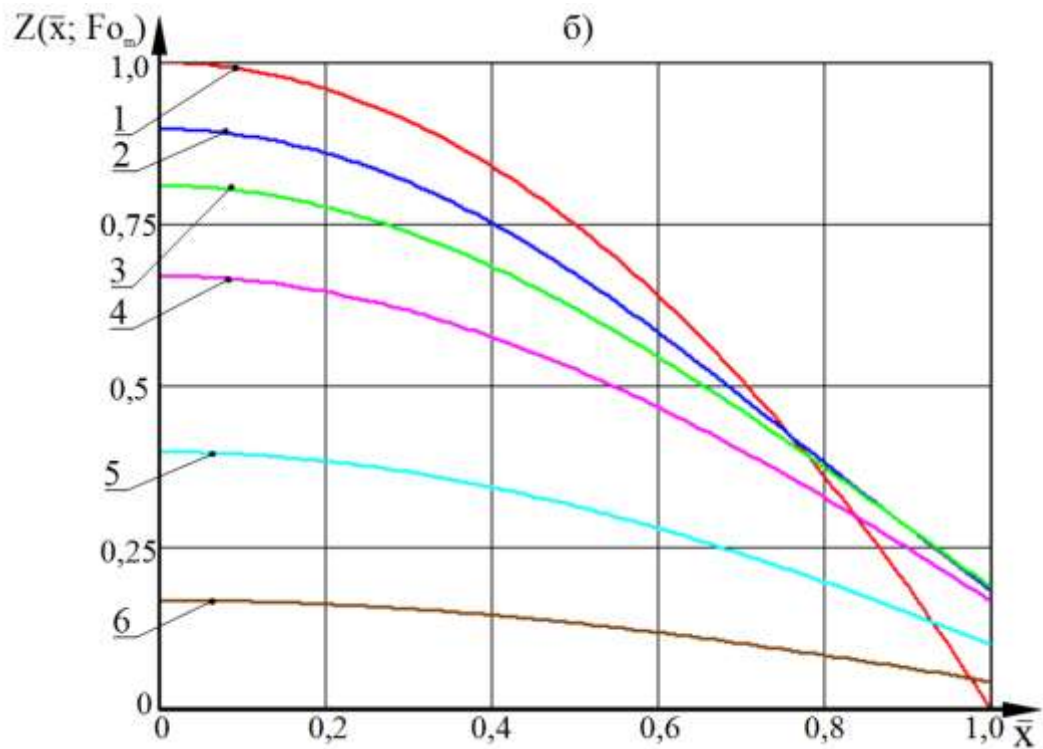
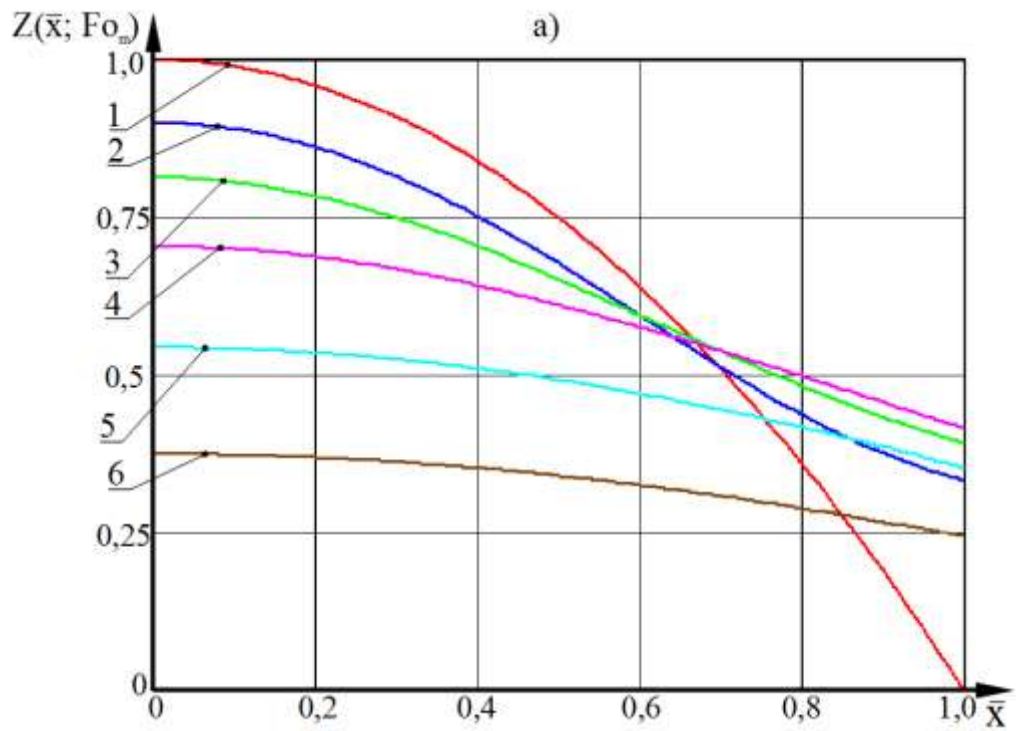


Рисунок 4.5. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с начальным распределением МССГК в виде $Z_0(\xi) = 1 - \xi^2$ (кривая 1) при значениях массообменного критерия Фурье:
 Fo_m : 1-0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1;
 а) $Bi_m = 1$; б) $Bi_m = 5$

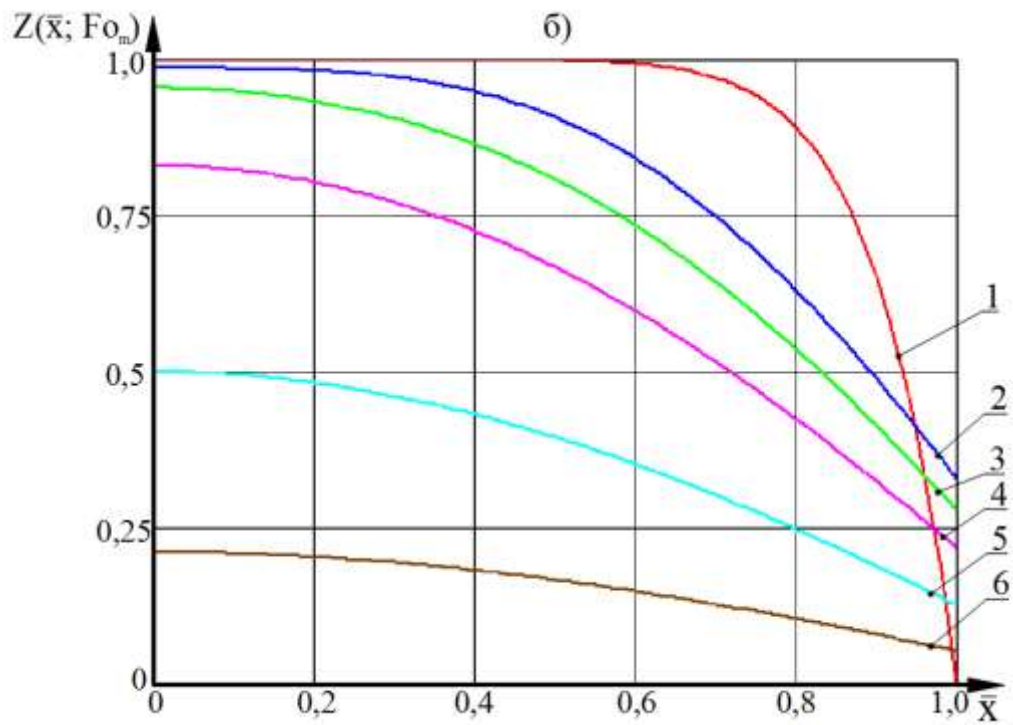
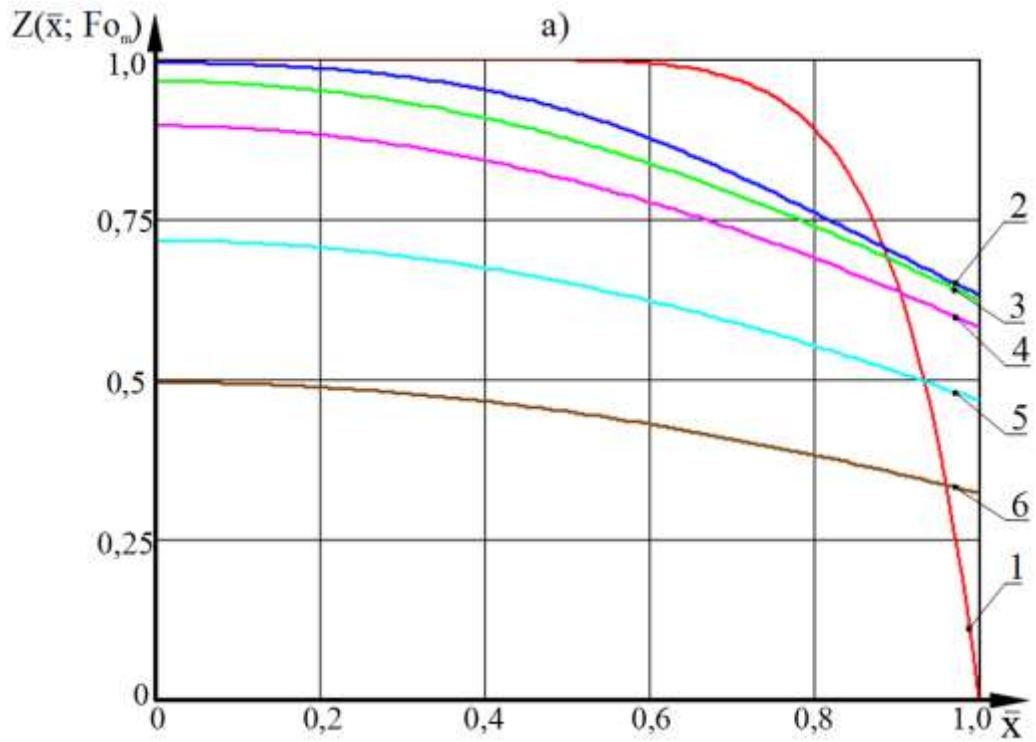


Рисунок 4.6. Профили безразмерных МССГК $Z(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине конструкции с начальным распределением МССГК в виде $Z_0(\xi) = 1 - \xi^{10}$ (кривая 1) при значениях массообменного критерия Фурье:
 Fo_m : 1-0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; 6 – 1;
 а) $Bi_m = 1$; б) $Bi_m = 5$

4.2.5. Применение полученных выражений для решения обратной задачи

На основе полученных решений распределения МССГК (4.2.62) можно не только прогнозировать динамику массопереноса в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» при коррозии цементных бетонов, но и управлять процессом коррозии, проектировать конструкции с заданной долговечностью. В данном случае необходимо производить решение «обратной задачи нестационарной массопроводности», на стадии проектирования определяя интенсивность диффузии свободного гидроксида кальция. Управлять интенсивностью диффузии свободного гидроксида кальция можно методами снижения диффузионной проницаемости бетона.

В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменном критерии Фурье: $Fo_m = k \tau / \delta^2$.

Массоперенос в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» при коррозии цементных бетонов нестационарен, в полученном решении (4.2.62) время τ входит в экспоненциальную функцию, являющуюся сомножителем в каждом слагаемом бесчисленного множества ряда Фурье. Следовательно, решение «обратной задачи массопроводности» возможно только с использованием метода итераций [263]. Рассмотрим пример решения обратной задачи при жидкостной коррозии бетона первого вида, считая, что агрессивных веществ жидкой фазе не достаточно для развития коррозии по второму и третьему видам.

Методология решения обратной задачи массопроводности предполагает реализацию следующей последовательности действий:

1. Разделение рассматриваемого периода эксплуатации по времени - Δt - с присвоением обозначения τ_1 .

2. Вычисление значения массообменного критерия Фурье, соответствующее периоду времени τ_1 :

$$Fo_{m1} = \frac{k\tau_1}{\delta^2}. \quad (4.2.65)$$

3. Определение значения безразмерного МССГК на границе раздела «цементный бетон - жидкость» - $Z(1;Fo_{m1})$ по формуле, полученной из выражения (4.2.62):

$$Z(1;Fo_{m1})=2 \frac{Bi_m+1}{Bi_m+2} \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2} \sin(2\mu_m) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_{m1}). \quad (4.2.66)$$

4. Сравнение рассчитанного значения безразмерного МССГК на границе раздела «цементный бетон - жидкость» $Z(1;Fo_{m1})$ с критическим значением - $Z_{кр}$, при котором начинается разложение высокоосновных минералов цементного камня, приводящее к снижению механической прочности бетона.

5. При условии $Z(1) - Z_{кр} > \varepsilon$, где ε - заданная погрешность результата расчета, производится пересчет значений времени и критерия Фурье для следующего временного интервала:

$$\tau_2 = \tau_1 + \Delta\tau, \quad (4.2.67)$$

$$Fo_{m2} = \frac{k\tau_2}{\delta^2}, \quad (4.2.68)$$

6. Затем повторяется последовательность действий по пунктам 3 - 5 до достижения заданной величины погрешности ε .

В качестве иллюстрации ниже приводится конкретный пример расчёта, со следующими исходными данными:

- а) толщина конструкции гидротехнического сооружения - $\delta = 0,3$ м;
- б) коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном бетоне - $k = 3 \cdot 10^{-10}$ м²/с [12].
- в) критическое безразмерное МССГК для границы раздела «цементный бетон - жидкость» $Z_{кр} = 0,35$.

Расчёты по предлагаемой методике по выражению (4.2.62) показывают, что данное критическое безразмерное МССГК для границы раздела «цементный бетон - жидкость» достигается при значении массообменного критерия Фурье равном единице $Fo_m = 1$ (кривая 6 на рисунке 4.3б). В соответствии с принятыми обозначениями, расчёт времени достижения критического безразмерного МССГК для границы раздела «цементный бетон - жидкость» будет производиться по формуле:

$$\tau_{\text{кр}} = \frac{\delta^2 F_{0_{\text{м,кр}}}}{k} = \frac{0,1 \cdot 1}{3 \cdot 10^{-10}} = 3,33 \cdot 10^8 \text{ с} = 3858 \text{ дней} = 10,6 \text{ года}. \quad (4.2.68)$$

Анализ решения также позволяет спрогнозировать длительность срока службы железобетонной конструкции, который определяется процессами, протекающими на границе раздела фаз: в бетоне - массопроводностью (k), а в жидкой фазе - массоотдачей (β). Первый зависит от капиллярно-пористой структуры бетона (пористость, распределение пор по размерам, вид характер пор, растворимость и начальная концентраций гидроксида кальция); второй - от условий взаимодействия на границе фаз. Всё это и определяет направления исследований для управления долговечностью конструкций.

4.3. Моделирование нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов

4.3.1. Физико-математическая постановка задачи

Полученные выше (в п.4.2) решения для гетерогенной системы взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» справедливы при эксплуатации конструкции в неограниченном объеме жидкости. В тоже время, известно, что длительный контакт одного и того же объема жидкости, без его обновления некоторое длительное время, качественно изменяет динамику и кинетику процесса. Такое взаимодействие характерно прежде всего для резервуаров хранения жидкостей, а также для некоторых конструкций многочисленных гидротехнических сооружений. Лабораторные исследования массопереноса гетерогенной системы взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», как правило, [152,174,275,353] проходят в условиях стационарных жидкостей с замкнутой системой.

В настоящем разделе диссертационного исследования выполнено моделирование нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов. Модельные представления рассматриваемого взаимодействия адаптированы по результатам исследований процессов адсорбции, выполненных

профессором Ивановского химико–технологического института К.Н. Белоноговым и опубликованных профессором Львовского политехнического института Л.С. Аксельрудом [1].

Расчетная схема моделируемых объектов показана на рисунке 4.7 с характерными распределениями МССГК по толщине стенки емкостного сооружения, здесь также показан профиль увеличения во времени концентраций гидроксида кальция в жидкости.

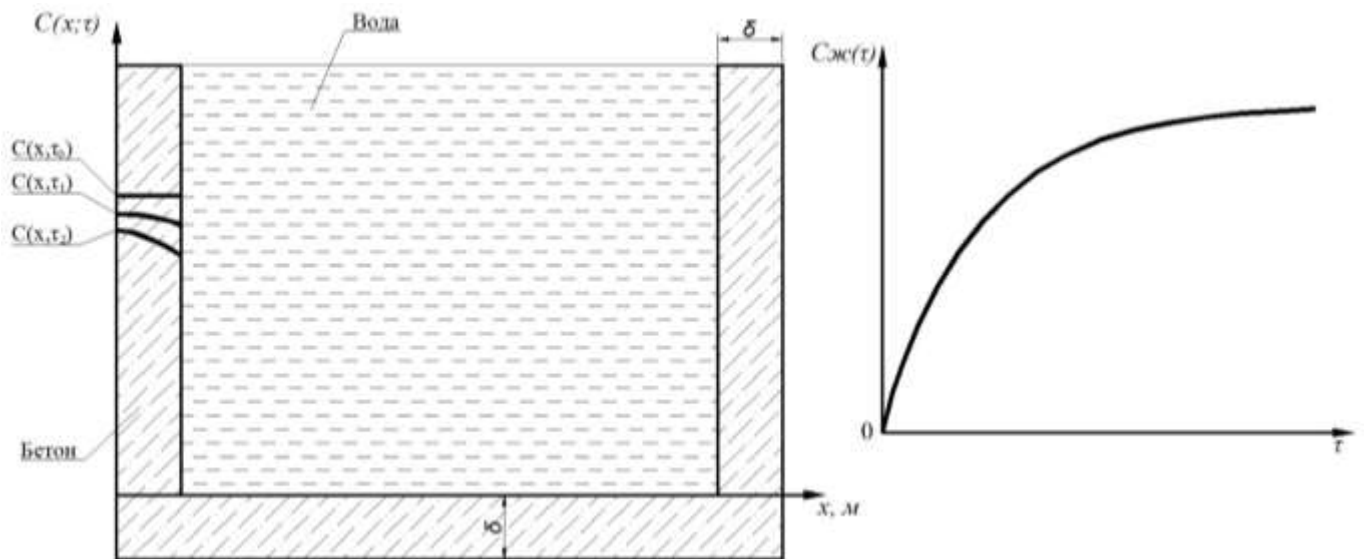


Рисунок 4.7. Схема ёмкостного сооружения с характерными распределениями МССГК в стенке и жидкости

Процессы массопереноса в замкнутой системе типа «твердое тело - жидкость» при жидкостной коррозии цементных бетонов описываются уравнениями массопередачи и массоотдачи [106].

Уравнение массопередачи определяет количество рассматриваемого целевого компонента переходящего в единицу времени из одной фазы в другую (из твердого тела в жидкость):

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot S \cdot (C_x^* - C_x), \\ M &= k_y \cdot S \cdot (C_y - C_y^*). \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

где: M - количество вещества, переходящее из одной фазы в другую за единицу времени, кг; C_x^* , C_y^* - равновесные концентрации в рассматриваемой фазе, соответствующие концентрациям распределяемого вещества в основной массе другой фазы, кг/кг или кг/м³; k_x , k_y - коэффициенты массопередачи, кг/[м²·с·(кг/кг)] или

кг/[м²·с·(кг/м³)]. Разницы концентраций ($C_x^* - C_x$) и ($C_y^* - C_y$) - движущая сила массо-передачи между фазами.

Обозначив $\Delta C_{x,сп} = C_x^* - C_x$ и $\Delta C_{y,сп} = C_y^* - C_y$, получаем:

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot S \cdot \Delta C_{x,сп}, \\ M &= k_y \cdot S \cdot \Delta C_{y,сп}. \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

Уравнение массоотдачи определяет количество рассматриваемого целевого компонента переносимого к границе раздела фаз «твердое тело – жидкость» или в обратном направлении:

$$\begin{aligned} M &= \beta_x \cdot S \cdot (\bar{C}_x - \bar{C}_{x,гр}), \\ M &= \beta_y \cdot S \cdot (\bar{C}_y - \bar{C}_{y,гр}), \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

здесь: β_x, β_y - коэффициенты массоотдачи в жидкую среду, кг/[м²·с·(кг/кг)] или кг/[м²·с·(кг/м³)]; \bar{C}_x, \bar{C}_y - средние концентрации в основной массе каждой из фаз, кг/кг или кг/м³; $\bar{C}_{x,гр}, \bar{C}_{y,гр}$ - концентрации у границы соответствующей фазы, кг/кг или кг/м³.

Разницы концентраций ($\bar{C}_x - \bar{C}_{x,гр}$) и ($\bar{C}_y - \bar{C}_{y,гр}$) - движущая сила массоотдачи.

Чтобы установить связь между коэффициентами массопередачи и массоотдачи, принимают, что на границе раздела фаз «твердое тело – жидкость» достигается равновесие, подчиняющееся закону Генри. При линейной зависимости между концентрациями в фазах, имеем:

$$C_y^* = m C_x. \quad (4.3.4)$$

Подставляя уравнение (4.3.4) в уравнения массопередачи и массоотдачи и выражая разности концентраций, получаем:

$$C_{y,гр} - C_y^* = \frac{M \cdot m}{\beta_x \cdot S}, \quad (4.3.5)$$

$$C_y - C_{y,гр} = \frac{M}{\beta_y \cdot S}. \quad (4.3.6)$$

Складывая уравнения (4.3.5) и (4.3.6), находим:

$$C_y - C_y^* = \frac{M}{S} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right). \quad (4.3.7)$$

Из уравнения массопередачи (4.3.1) имеем:

$$\frac{M}{k_y \cdot S} = C_y - C_y^* \quad (4.3.8)$$

Сопоставляя уравнения (4.3.7) и (4.3.8), получаем выражения аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{k_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}, \quad (4.3.9)$$

$$\frac{1}{k_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y \cdot m}. \quad (4.3.10)$$

Левые части уравнений (4.3.9) и (4.3.10) представляют собой общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу (из твердого в жидкое) - сопротивление массопередаче, правые - сумму сопротивлений массоотдаче.

Неоспоримым фактом является, то что после набора бетоном проектной прочности, гидратация минералов цементного клинкера не завершилась, оставшиеся ядра цементных зерен в цементном камне сохраняются длительное время [19,47,55,63,100,202]. В дальнейшем они могут повышать прочность цементного камня и(или) восполнять, утраченное при коррозии бетона, содержание структурных веществ цементного камня. Кроме этого, немаловажным является тот факт, что раствор гидроксида кальция, который необходим в больших концентрациях для поддержания стабильного существования высокоосновных соединений цементного камня, находится в капиллярно-пористой структуре бетона в перенасыщенном состоянии, что также является своеобразной самостраховкой бетона [95,192,348,349].

С момента начала эксплуатации конструкции начинается массоперенос в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», результатом которого является смещение МССГК в порах бетона от первоначальных. Снижение МССГК ниже концентрации насыщения провоцирует растворение свободных кристаллов гидроксида кальция.

Растворение свободных кристаллов гидроксида кальция некоторое время позволяет поддерживать МССГК в порах бетона близкой к концентрации насыщения раствора. Далее при снижении МССГК ниже определенных пороговых значений

(таблица 1.3) начинается распад высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (белит); трёхкальциевый силикат (алит); четырехкальциевый алюминат; четырехкальциевый гидроферрит (целит); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфоалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция, алюминия, кремния, железа.

Начавшийся распад минералов цементного камня приводит к уменьшению физико-механических свойств, в первую очередь прочности [192].

Диффузия свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненная наличием объемного выделения (поглощения) вещества, в результате его химических и фазовых превращений, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной теплопроводности параболического типа с источниковым членом (4.1.1), которое в рамках принятого численно-аналитического метода микропроцессов может быть заменено линейным (4.2.1).

При моделировании нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов начальное условие, описывающее распределение МССГК по толщине бетонной стенки емкостного сооружения $C_0(x)$ принимаем равномерным:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0. \quad (4.3.11)$$

Граничные условия массообмена в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» с ограниченным объемом жидкости принимаем аналогичными гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» с неограниченным объеме жидкости: (4.2.3) и (4.2.7).

Отличительной чертой массообмена в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» является то, что переход переносимого вещества - свободного гидроксида кальция из капиллярно-пористой

структуры бетона в жидкость происходит при условиях ограниченного объема жидкости. В жидкости концентрация гидроксида кальция увеличивается, а МССГК в порах бетона уменьшается, что приводит к постепенному уменьшению движущей силы процесса, а в конечном итоге к состоянию равновесия.

Согласно закону сохранения масс, поток массы вещества, выходящего с поверхности бетона, должен быть равен количеству вещества, прибывающему в жидкую фазу [1]:

$$-S \cdot \rho_{\text{бет}} \cdot k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = V_{\text{ж}} \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{\partial C_{\text{ж}}(\tau)}{\partial \tau}. \quad (4.3.12)$$

В выражении (4.3.12) левая часть - количество переносимого гидроксида кальция через поверхность бетонной стенки, контактирующего с жидкостью S , м^2 в единицу времени τ ; правая часть - приращение концентрации гидроксида кальция в объеме жидкости $V_{\text{ж}}$ емкостного сооружения, м^3 за единицу времени τ . Знак « \leftarrow » указывает на уменьшение МССГК в бетоне.

Полагаем, что равновесие в системе подчиняется линейному закону [115]:

$$C_{\text{п}}(\tau) = a + m C_{\text{ж}}(\tau). \quad (4.3.13)$$

До определенного порогового значения концентрации в жидкости $C_{\text{ж}}^*$ равновесие подчиняется закону Генри ($a=0$), и только после достижения пороговой концентрации определяется выражением (4.3.13).

Рассмотрим систему до достижения концентрации в жидкости близкой к насыщению $C_{\text{ж}}^*$, т.е. ту область, в которой равновесие подчиняется закону Генри:

$$C_{\text{п}}(\tau) = m C_{\text{ж}}(\tau). \quad (4.3.14)$$

Математическая модель нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов подчинена уравнениям (4.2.1), (4.2.3), (4.2.7), (4.3.11), (4.3.12) и (4.3.14). Решение системы уравнений (4.2.1), (4.2.3), (4.2.7), (4.3.11), (4.3.12) и (4.3.14), позволит прогнозировать распределение МССГК по толщине бетонной стенки ёмкостного сооружения и рассчитывать кинетику изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения.

4.3.2. Решение задачи нестационарного массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» методом интегрального преобразования Лапласа

Как показано в работах академика РААСН С.В. Федосова [321,351], в математических моделях тепломассопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность имеют решения, получаемые в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа. Значения МССГК в системе уравнений (4.2.1), (4.2.3), (4.2.7), (4.3.11), (4.3.12) и (4.3.14) приведем в безразмерный вид, а к параметрам твердой и жидкой фаз применим критерии подобия[127]:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}, \quad Po_m^* = \frac{q_v \cdot \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_{бет}}. \quad (4.3.15)$$

Преобразуем МССГК в уравнении (4.2.1) с учетом принятого перевода в безразмерный вид (4.3.15), дополнительно умножим на δ^2 и поделим на k :

$$\frac{\delta^2}{k} \frac{\partial C[C_0 - C(x, \tau)]}{\partial \tau \cdot C_0} = \frac{\delta^2}{k} k \frac{\partial^2 C[C_0 - C(x, \tau)]}{\partial x^2 \cdot C_0} - \frac{\delta^2}{k} \frac{q_v(x, \tau)}{C_0 \cdot \rho_{бет}}, \quad (4.3.16)$$

С учетом этих преобразований в безразмерных переменных уравнение (4.2.1) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} - Po_m^*, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (4.3.17)$$

Начальное условие преобразуется:

$$C(x, 0) = C_0 \rightarrow \frac{C_0 - C(x, 0)}{C_0} = \frac{C_0 - C_0}{C_0} = 0 \rightarrow Z(\bar{x}, 0) = 0. \quad (4.3.18)$$

Переводим в безразмерные величины граничное условие (4.2.3):

$$\frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (4.3.19)$$

Второе граничное условие (4.2.7) в безразмерных координатах выглядит следующим образом[321]:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = [Z_p(Fo_m) - Z(1, Fo_m)]. \quad (4.3.20)$$

Преобразуем в безразмерный вид баланс массы гидроксида кальция между твердой и жидкой фазами в соответствии с методикой [116]:

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{k}{\delta} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z[C_0 - mC_{\text{ж}}(\tau)]}{m \partial \left(\frac{\tau}{\delta^2}\right)} \cdot C_0 \cdot \delta^2 = - \frac{\partial Z_{\text{ж}}(Fo_m)}{m \partial \left(\frac{\tau}{\delta^2}\right)} \cdot \delta^2. \quad (4.3.21)$$

Поделим на k :

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z_{\text{ж}}(Fo_m)}{m \partial \left(\frac{k\tau}{\delta^2}\right)} \cdot \delta^2 \quad (4.3.22)$$

или

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{ж}}} \cdot \delta \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z_{\text{ж}}(Fo_m)}{m \cdot \partial Fo_m}. \quad (4.3.23)$$

В равенствах (4.3.21) – (4.3.23) введены обозначения:

$$Z_{\text{ж}}(Fo_m) = \frac{C_0 - m \cdot C_{\text{ж}}(\tau)}{C_0}, \quad (4.3.24)$$

$$K_m = \frac{m \cdot S \cdot \delta}{V_{\text{ж}}} \cdot \frac{\rho_{\text{б}}}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{m \cdot G_{\text{бет}}}{G_{\text{ж}}}, \quad (4.3.25)$$

где: K_m - коэффициент, учитывающий соотношение параметров твердой и жидкой фаз; $G_{\text{бет}}$ - масса бетона ёмкостного сооружения, кг; $G_{\text{ж}}$ - масса жидкости в, кг.

В принятых обозначениях перевода в безразмерный вид баланс массы гидроксида кальция между твердой и жидкой фазами (4.3.12) запишется так:

$$- \frac{\partial Z_{\text{ж}}(Fo_m)}{\partial Fo_m} = K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}}. \quad (4.3.26)$$

Уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «ёмкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов в безразмерных величинах (4.3.17) - (4.3.19), (4.3.20), (4.3.26) отобразим в область изображений по Лапласу [41], используя следующие правила для временной переменной:

$$L \left[\frac{dZ(\bar{x}, Fo_m)}{dFo_m} \right] = sZ(\bar{x}, s) - Z_0, \quad (4.3.27)$$

$$L \left[\frac{d^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{d\bar{x}^2} \right] = \frac{d^2 Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2}, \quad (4.3.28)$$

$$L[Po_m^*] = \frac{Po_m^*}{s}, \quad (4.3.29)$$

$$L \left[\frac{dZ_{ж}(Fo_m)}{dFo_m} \right] = s \cdot Z_{ж}(s) - Z_{ж}(0), \quad (4.3.30)$$

$$L \left[-K_m \frac{dZ(1, Fo_m)}{d\bar{x}} \right] = -K_m \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}. \quad (4.3.31)$$

В таком случае, с учетом принятого начального распределения безразмерного МССГК (4.3.18), уравнение (4.3.17) в области изображений по Лапласу запишется:

$$\frac{d^2 Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - sZ(\bar{x}, s) - \frac{Po_m^*}{s} = 0. \quad (4.3.32)$$

Граничные условия (4.3.19) и (4.3.20) в области изображений выглядят:

$$\frac{dZ(0, s)}{d\bar{x}} = 0, \quad (4.3.33)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = [Z_p(s) - Z(1, s)]. \quad (4.3.34)$$

Преобразуем баланс массы гидроксида кальция между твердой и жидкой фазами (4.3.26):

$$s \cdot Z_{ж}(s) - Z_{ж}(0) = -K_m \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}, \quad (4.3.35)$$

$$Z_{ж}(s) = \frac{Z_{ж}(0)}{s} - \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}. \quad (4.3.36)$$

Подставляя выражение (4.3.36) в (4.3.34) получаем:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = \left[\frac{Z_{ж}(0)}{s} - \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} \right] - Z(1, s). \quad (4.3.37)$$

Отсюда следует, что:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} + \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = \frac{Z_{ж}(0)}{s} - Z(1, s). \quad (4.3.38)$$

Далее, в соответствии с принятым методом решения, необходимо отыскать решение неоднородного линейного дифференциального уравнения второго порядка (4.3.32). Похожее уравнение решено С.В. Федосовым, применительно к принятым ранее обозначениям имеем решение [351]:

$$Z(\bar{x},s)=A \cdot \text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})+B \cdot \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})+\frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{sh}\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)d\xi. \quad (4.3.39)$$

Константы интегрирования определим из граничных условий. Дифференцируя полученное решение (4.3.39) по координате \bar{x} , получаем:

$$\frac{dZ(\bar{x},s)}{d\bar{x}}=A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})+B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})+\frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{ch}\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)d\xi. \quad (4.3.40)$$

Используя граничное условие (4.3.33) из выражения (4.3.40) получаем значение константы B :

$$B = 0. \quad (4.3.41)$$

Определим для (4.3.39) и (4.3.40) значения выражений при $\bar{x}=1$:

$$Z(1,s)=A \cdot \text{ch}(\sqrt{s})+\frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi, \quad (4.3.42)$$

$$\frac{dZ(1,s)}{d\bar{x}}=A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s})+\frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi. \quad (4.3.43)$$

Используем два этих выражения и (4.3.38) для определения константы A :

$$\left[\frac{1}{Bi_m} + \frac{K_m}{s} \right] \cdot \left[A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi \right] = \quad (4.3.44)$$

$$= \frac{Z_{ж}(0)}{s} - A \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi,$$

$$A \cdot \frac{(s+Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + \frac{(s+Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi = \quad (4.3.45)$$

$$= \frac{Z_{ж}(0)}{s} - A \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi,$$

$$A \cdot \left[\frac{(s+Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) \right] = \quad (4.3.46)$$

$$= \frac{Z_{ж}(0)}{s} - \frac{(s+Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi,$$

$$A \cdot \left[\frac{(s+Bi_m \cdot K_m) \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) + s \cdot Bi_m \cdot \text{ch}(\sqrt{s})}{s \cdot Bi_m} \right] = \quad (4.3.47)$$

$$= \frac{Z_{ж}(0)}{s} - \frac{(s+Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi.$$

Обозначим числитель в квадратной сколке введя дополнительную вспомогательную функцию:

$$\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m) = (s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}\sqrt{s} + s \cdot \text{Bi}_m \cdot \text{ch}\sqrt{s}. \quad (4.3.48)$$

Сократим обе части уравнения (4.3.47) на s , и перепишем:

$$\begin{aligned} A \cdot \frac{\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m)}{\text{Bi}_m} = Z_{\text{ж}}(0) - \frac{(s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m)}{s \cdot \text{Bi}_m} \cdot \frac{\text{Po}_m^* \cdot \sqrt{s}}{\sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s} (1 - \xi) d\xi - \\ - \frac{\text{Po}_m^*}{\sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s} (1 - \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (4.3.49)$$

Отсюда выражаем константу A :

$$\begin{aligned} A = \frac{1}{\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m)} \text{Bi}_m \cdot Z_{\text{ж}}(0) - \frac{\text{Po}_m^* \cdot \sqrt{s}}{\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m)} \cdot \frac{(s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m)}{s \sqrt{s}} \int_0^1 \text{ch}\sqrt{s} (1 - \xi) d\xi - \\ - \frac{\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^*}{\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m) \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 \text{sh}\sqrt{s} (1 - \xi) d\xi. \end{aligned} \quad (4.3.50)$$

Уравнение $\psi(\text{Bi}_m, \text{K}_m) = 0$ есть трансцендентное характеристическое уравнение, позволяющее определять бесконечное множество корней μ_m . Выполним переход в выражении (4.3.48) от гиперболических функций к тригонометрическим по известным схемам:

$$\text{ch}\sqrt{s} \rightarrow \cos \mu_m, \quad \text{sh}\sqrt{s} \rightarrow \frac{1}{i} \sin \mu_m. \quad (4.3.51)$$

Тогда трансцендентное характеристическое уравнение принимает следующий вид:

$$(s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) + s \cdot \text{Bi}_m \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0. \quad (4.3.52)$$

Избавимся от мнимой единицы в уравнении, умножив обе его части на i^4 :

$$\left((i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right) \cdot (i\sqrt{s}) \sin(i\sqrt{s}) + (i\sqrt{s})^2 \cdot i^2 \cdot \text{Bi}_m \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0, \quad (4.3.53)$$

$$\mu_m = i\sqrt{s}, i^2 = -1, \quad (4.3.54)$$

$$(\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cdot \mu_m \cdot \sin \mu_m - (\mu_m)^2 \cdot \text{Bi}_m \cdot \cos \mu_m = 0. \quad (4.3.55)$$

В результате получаем трансцендентное характеристическое уравнение для поиска бесконечного множества корней:

$$\text{tg} \mu_m = \frac{\mu_m \cdot \text{Bi}_m}{\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m}. \quad (4.3.56)$$

Найденные константы интегрирования подставляем в общее решение (4.3.39) и получаем окончательное решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов в безразмерных величинах для области изображений по Лапласу:

$$Z(\bar{x},s) = \frac{Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{\psi(Bi_m, K_m)} - \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s} \cdot (s + Bi_m, K_m) \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{s\sqrt{s} \cdot \psi(Bi_m, K_m)} \times \\ \times \int_0^1 \operatorname{ch}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi - \frac{Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{\psi(Bi_m, K_m) \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 \operatorname{sh}\sqrt{s}(1-\xi)d\xi + \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \operatorname{sh}\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)d\xi. \quad (4.3.57)$$

Опираясь на линейность обратного преобразования Лапласа, отображать полученное решение в действительные числа равенство (4.3.37) будем выполнять отдельными слагаемыми. В начале рассмотрим дифференцирование функции знаменателя по s :

$$[\sqrt{s} \cdot \psi(Bi_m, K_m)]' = (\sqrt{s})' \cdot \underbrace{\psi(Bi_m, K_m)}_{=0} + \sqrt{s} \cdot [\psi(Bi_m, K_m)]'. \quad (4.3.58)$$

Выполним дифференцирование функции (4.3.58), предварительно преобразовав в вид:

$$\psi(Bi_m, K_m) = s \cdot \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}\sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}\sqrt{s} + s \cdot Bi_m \cdot \operatorname{ch}\sqrt{s}. \quad (4.3.59)$$

Дифференцирование $\psi(Bi_m, K_m)$ производим по правилам производной трех слагаемых:

$$\psi'(Bi_m, K_m) = (s)' \sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} + s (\sqrt{s})' \operatorname{sh}\sqrt{s} + s \sqrt{s} (\operatorname{sh}\sqrt{s})' + \\ + Bi_m K_m (\sqrt{s})' \operatorname{sh}\sqrt{s} + Bi_m K_m \cdot \sqrt{s} (\operatorname{sh}\sqrt{s})' + (s)' Bi_m \operatorname{ch}\sqrt{s} + s Bi_m \cdot (\operatorname{ch}\sqrt{s})' = \\ = \sqrt{s} \operatorname{sh}\sqrt{s} + s \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s} + s \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s} + Bi_m K_m \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s} + \\ + Bi_m K_m \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{ch}\sqrt{s} + Bi_m \operatorname{ch}\sqrt{s} + s Bi_m \frac{1}{2\sqrt{s}} \operatorname{sh}\sqrt{s}. \quad (4.3.60)$$

Сгруппировав подобные слагаемые получаем:

$$\psi'(Bi_m, K_m) = \left(\sqrt{s} + s \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m K_m \frac{1}{2\sqrt{s}} + s Bi_m \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \operatorname{sh}\sqrt{s} + \\ + \left(s \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m K_m \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \right) \operatorname{ch}\sqrt{s}. \quad (4.3.61)$$

Перепишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & \left(\frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot 2\sqrt{s} \sqrt{s+s} \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m K_m \frac{1}{2\sqrt{s}} + s Bi_m \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \text{sh}\sqrt{s} + \\ & + \left(s\sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m K_m \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m 2\sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \text{ch}\sqrt{s}. \end{aligned} \quad (4.3.62)$$

Вынеся за общую скобку дробь $\frac{1}{2\sqrt{s}}$, получим:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & \frac{1}{2\sqrt{s}} \left[(3s + Bi_m K_m + s Bi_m) \text{sh}\sqrt{s} + \right. \\ & \left. + (s\sqrt{s} + Bi_m K_m \sqrt{s} + Bi_m 2\sqrt{s}) \text{ch}\sqrt{s} \right]. \end{aligned} \quad (4.3.63)$$

Последнее слагаемое окончательное решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»(4.3.57) при переводе в действительные числа обращается в ноль, так как при умножении и числителя, и знаменателя дроби на $\psi(Bi_m, K_m)$ числитель обернется в ноль в силу характеристического уравнения.

Перевод окончательное решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»(4.3.57), при условии разложения и числителя, и знаменателя по степеням относительно s , в оригиналы осуществим в соответствии со второй теоремой разложения[74-76]:

$$[L(s)] \rightarrow Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\phi(s_m)}{\psi'(s_m)} \cdot \exp(s_m^2 Fo_m). \quad (4.3.64)$$

Найдем нулевое решение $\varphi(0)$ для первого слагаемого:

$$\begin{aligned} \varphi(0) = & Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \text{ch}(\sqrt{s} \cdot \bar{x}) = \\ = & Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \left[1 + \frac{s \cdot \bar{x}^2}{2!} + \frac{s \cdot \bar{x}^4}{4!} + \dots \right] \Bigg|_{s=0} = Bi_m \cdot Z_{ж}(0). \end{aligned} \quad (4.3.65)$$

Раскладываем знаменатель $\psi'(Bi_m, K_m)$ в степенные ряды относительно s :

$$\begin{aligned}
\psi'(Bi_m, K_m) &= \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \left\{ [3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m] \cdot \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + \right. \\
&\quad \left. + (s \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot 2\sqrt{s}) \cdot \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] \right\} = \\
&= \left\{ \frac{1}{2} [3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m] \cdot \left[1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^4}{5!} + \dots \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (s + Bi_m \cdot K_m + 2Bi_m) \cdot \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] \right\} \Big|_{s=0} = \\
&= \frac{1}{2} Bi_m \cdot K_m + \frac{1}{2} Bi_m \cdot K_m + Bi_m = Bi_m \cdot K_m + Bi_m = Bi_m \cdot (K_m + 1).
\end{aligned} \tag{4.3.66}$$

Следовательно, при нулевых значениях s для первого слагаемого получаем:

$$\frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} = \frac{Bi_m \cdot Z_{ж}(0)}{Bi_m \cdot (K_m + 1)} = \frac{Z_{ж}(0)}{K_m + 1}. \tag{4.3.67}$$

Теперь определяем бесконечное множество корней для первого слагаемого окончательного решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»(4.3.57):

$$L^{-1}[I] = \frac{Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot 2\sqrt{s} \cdot \exp(s \cdot Fo_m)}{(3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m) \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_m + (s \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} + 2Bi_m \sqrt{s}) \cdot \cos \mu_m}. \tag{4.3.68}$$

Преобразуем и сократим мнимую единицу, домножив числитель и знаменатель на i^3 :

$$\begin{aligned}
L^{-1}[I] &= \frac{Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot i^2 \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{(3(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m + (i\sqrt{s})^2 \cdot Bi_m) \cdot \sin \mu_m +} \\
&\quad \frac{+ \left((i\sqrt{s})^3 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m \cdot (i\sqrt{s}) + i^2 \cdot 2Bi_m (i\sqrt{s}) \right) \cdot \cos \mu_m}{=} \\
&= \frac{-2 \cdot \mu_m \cdot Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{(3\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m + \mu_m^2 \cdot Bi_m) \cdot \sin \mu_m + (\mu_m^3 - Bi_m \cdot K_m \cdot \mu_m - 2Bi_m \mu_m) \cdot \cos \mu_m}.
\end{aligned} \tag{4.3.69}$$

Для первого слагаемого, выполнив алгебраические и тригонометрические преобразования в оригиналах получаем:

$$[I] = \frac{Z_{ж}(0)}{K_m + 1} - \frac{2 \cdot \mu_m \cdot Bi_m \cdot Z_{ж}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m), \quad (4.3.70)$$

где:

$$\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m) = [\mu_m^2(3 + Bi_m) - Bi_m \cdot K_m] \cdot \sin \mu_m + \mu_m [\mu_m^2 - Bi_m(K_m + 2)] \cdot \cos \mu_m. \quad (4.3.71)$$

Рассмотрим интегралы второго слагаемого решения, учитывая свойства вычитания аргументов [71] гиперболических функций:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \operatorname{ch} \sqrt{s}(1-\xi) d\xi &= \int_0^1 [\operatorname{ch} \sqrt{s} \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi) - \operatorname{sh} \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi)] d\xi = \\ &= \operatorname{ch} \sqrt{s} \int_0^1 \operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi) d\xi - \operatorname{sh} \sqrt{s} \int_0^1 \operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi) d\xi, \end{aligned} \quad (4.3.72)$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 \operatorname{sh} \sqrt{s}(1-\xi) d\xi &= \int_0^1 [\operatorname{sh} \sqrt{s} \cdot \operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi) - \operatorname{ch} \sqrt{s} \cdot \operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi)] d\xi = \\ &= \operatorname{sh} \sqrt{s} \int_0^1 \operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi) d\xi - \operatorname{ch} \sqrt{s} \int_0^1 \operatorname{sh}(\sqrt{s}\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (4.3.73)$$

Тождества (4.3.72) и (4.3.73) позволяют заменить сложные интегралы во втором и третьем окончательного решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» (4.3.57) на разность двух более простых интегралов, а значит разделить эти слагаемые на две составляющие. Преобразуем первую составляющую второго слагаемого (4.3.57) с учетом полученных ранее равенств (4.3.63) и (4.3.71):

$$\begin{aligned} L^{-1}[\Pi a] &= -\frac{Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \operatorname{ch} \sqrt{s} \int_0^1 \operatorname{ch}(\sqrt{s}\xi) d\xi \cdot \exp(s Fo_m) = \\ &= -\frac{Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (4.3.74)$$

При переводе в оригиналы, предварительно умножим числитель и знаменатель на i^5 , но учитываем, что ранее $\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)$ уже переведена в оригиналы умножением на i^3 , тогда:

$$\begin{aligned}
[\text{IIa}] = & - \frac{i^2 \cdot \text{Po}_m^* \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot \left[(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{(i\sqrt{s})^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \times \\
& \times \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \mu_m \cdot \left[\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \times \\
& \times \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.75}$$

Выражение (4.3.75) допускает интегрирование по правилу [71]:

$$\int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi = \frac{1}{\mu_m} \sin(\mu_m \xi) \Big|_0^1 = \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m. \tag{4.3.76}$$

И тогда для первой составляющей второго слагаемого получаем:

$$\begin{aligned}
[\text{IIa}] = & \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \mu_m \cdot \left[\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\
& = \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \left[\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.77}$$

Теперь рассмотрим вторую составляющую второго слагаемого (4.3.57):

$$\begin{aligned}
L^{-1}[\text{IIб}] = & - \frac{\text{Po}_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \left(-\text{sh}\sqrt{s} \int_0^1 \text{sh}(\sqrt{s}\xi) d\xi \right) \cdot \exp(s\text{Fo}_m) = \\
& = \frac{\text{Po}_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_m \int_0^1 \frac{1}{i} \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.78}$$

Как и для первой составляющей этого слагаемого при переводе в оригиналы, предварительно умножим числитель и знаменатель на i^5 , но учитываем, что ранее $\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)$ уже переведена в оригиналы умножением на i^3 , тогда:

$$\begin{aligned}
[\text{IIб}] = & \frac{\text{Po}_m^* \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot \left[(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{(i\sqrt{s})^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \times \\
& \times \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \mu_m \cdot \left[\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \times \\
& \times \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.79}$$

Выражение (4.3.79) так же допускает интегрирование по правилу [150]:

$$\int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi = -\frac{1}{\mu_m} \cos(\mu_m \xi) \Big|_0^1 = -\frac{1}{\mu_m} \cos \mu_m - \left(-\frac{1}{\mu_m}\right) = \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m). \quad (4.3.80)$$

Для второй составляющей второго слагаемого получаем:

$$\begin{aligned} [\text{IIб}] &= \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \mu_m \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m) \times \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\ &= \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (1 - \cos \mu_m) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \end{aligned} \quad (4.3.81)$$

Теперь суммируем обе части второго слагаемого, выполняя алгебраические и тригонометрические преобразования:

$$\begin{aligned} [\text{II}] &= \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) + \\ &+ \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (1 - \cos \mu_m) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\ &= [\cos \mu_m + (1 - \cos \mu_m)] \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \times \\ &\times \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \end{aligned} \quad (4.3.82)$$

Теперь аналогично определяем бесконечное множество корней для третьего слагаемого окончательного решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»(4.3.57):

$$\begin{aligned} L^{-1} [\text{IIIa}] &= -\frac{\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m) \cdot \sqrt{s}} \cdot \text{sh} \sqrt{s} \int_0^1 \text{ch}(\sqrt{s} \xi) d\xi \cdot \exp(s \text{Fo}_m) = \\ &= -\frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_m \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \end{aligned} \quad (4.3.83)$$

Умножение на i^3 дает:

$$[\text{IIIa}] = \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \quad (4.3.84)$$

Или, с учетом (4.3.76):

$$\begin{aligned}
[\text{IIIa}] &= \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\
&= \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin^2 \mu_m}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.85}$$

Теперь рассматриваем вторую часть третьего слагаемого:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[\text{IIIб}] &= -\frac{\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m) \cdot \sqrt{s}} \cdot \left(-\text{ch}\sqrt{s} \int_0^1 \text{sh}(\sqrt{s}\xi) d\xi \right) \cdot \exp(s\text{Fo}_m) = \\
&= \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \cos \mu_m \int_0^1 \frac{1}{i} \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.86}$$

Умножение на i^3 дает:

$$[\text{IIIб}] = -\frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \tag{4.3.87}$$

А с учетом (4.3.80) получим:

$$\begin{aligned}
[\text{IIIб}] &= -\frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m) \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\
&= \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.88}$$

Суммируя (4.3.85) и (4.3.88) получаем:

$$\begin{aligned}
[\text{III}] &= \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin^2 \mu_m}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) + \\
&+ \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\
&= [\sin^2 \mu_m + \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1)] \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) = \\
&= -\frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned} \tag{4.3.89}$$

Суммирование выражений (4.3.82) и (4.3.89) дает:

$$\begin{aligned}
[\text{II}] + [\text{III}] &= \frac{2\text{Po}_m^* \cdot [\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) -}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \\
&\quad - \frac{2\text{Bi}_m \cdot \text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m)}{\mu_m \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} = \quad (4.3.90) \\
&= \frac{2\text{Po}_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot [(\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cdot \sin \mu_m - \mu_m \cdot \text{Bi}_m \cdot (\cos \mu_m - 1)]}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m).
\end{aligned}$$

Для упрощения дальнейших выкладок введем обозначение в числителе:

$$\varphi(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m) = (\mu_m^2 - \text{Bi}_m \cdot \text{K}_m) \cdot \sin \mu_m - \mu_m \cdot \text{Bi}_m \cdot (\cos \mu_m - 1). \quad (4.3.91)$$

Окончательно, общее решение уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда», по слагаемым, учитывающим интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция:

$$Z(\bar{x}, \text{Fo}_m)_{\text{Po}} = 2\text{Po}_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \quad (4.3.92)$$

Полное решение дифференциального уравнения нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» вместе с начальными и граничными условиями (4.2.1), (4.2.3), (4.2.7), (4.3.11), (4.3.12) и (4.3.14) получается суммированием выражений (4.3.70) и (4.3.92):

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x}, \text{Fo}_m) &= \frac{Z_p(0)}{\text{K}_m + 1} - 2\text{Bi}_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) + \\
&\quad + 2\text{Po}_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)}{\mu_m^2 \cdot \psi'(\text{Bi}_m, \text{K}_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \quad (4.3.93)
\end{aligned}$$

Исследование нестационарного массопереноса МССГК в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» осуществляется в совокупности: по временной расчет полей массосодержаний по толщине бетонной стенки по полученному выражению (4.3.93) и построение профилей концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения. Для реше-

ния последней проблемы проанализируем выражение (4.3.26), из чего вытекает последовательность операций для получения решения кинетики изменения концентраций в жидкой фазе: сначала необходимо продифференцировать по переменной \bar{x} , а затем проинтегрировать по Fo_m , т.е. в безразмерных переменных:

$$-\int_{Z_{ж}(0)}^{Z_{ж}} dZ_{ж}(Fo_m) = \int_0^{Fo_m} K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} dFo_m. \quad (4.3.94)$$

Дифференцируем (4.3.92) по \bar{x} и находим значение производной при $\bar{x}=1$:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} &= \left\{ 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 \cdot \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \right. \\ &\quad \left. - 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \cdot \phi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \right\} \Bigg|_{\bar{x}=1} = \\ &= 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 \cdot \sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \\ &\quad - 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \cdot \phi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (4.3.95)$$

Интегрируем экспоненциальную функцию:

$$\int_0^{Fo_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = -\frac{1}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \Big|_0^{Fo_m} = -\frac{1}{\mu_m^2} [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1]. \quad (4.3.96)$$

Для замкнутой системы типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» кинетика изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости в безразмерных величинах будет определяться:

$$\begin{aligned} Z_{ж}(Fo_m) &= Z_{ж}(0) + 2Bi_m K_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] - \\ &\quad - 2Po_m^* \cdot K_m \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \cdot \phi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1]. \end{aligned} \quad (4.3.97)$$

При моделировании нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов целесообразно исследовать кинетику изменения следующих среднего по толщине бетонной стенки безразмерного МССГК,

которое определяется интегрированием полученному выражению (4.3.93) по переменной \bar{x} ,

$$Z_{cp}(Fo_m) = \int_0^1 Z(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = \frac{Z_p(0)}{K_m+1} - 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m)}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (4.3.98)$$

Полученное выражение выражения (4.3.93), (4.3.97) и (4.3.98) являются решением линейного дифференциального уравнения нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов. Они дают возможность прогнозировать распределение МССГК по толщине стенки емкостного железобетонного сооружения, как по координате, так и во времени; рассчитывать кинетику изменения среднего по толщине стенки МССГК и изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости, при наличии объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений.

4.3.3. Примеры расчетов динамики и кинетики массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда»

Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК, при различных значениях модифицированного массообменного критерия Померанцева, которое характеризует объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений. В качестве примера некоторые результаты расчетов по полученным выражениям (4.3.93) и (4.3.97) моделирующих нестационарный массоперенос в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов приведены на рисунках 4.8 и 4.9.

В решении (4.3.93) интересно рассмотреть влияние на массоперенос объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений, поэтому рассмотрим вклад в динамику МССГК отдельно от диффузии в силу массоотдачи в жидкую фазу и источника массы.

Распределение МССГК по толщине бетонной стенки от массопереноса, вызванного внутренней диффузией и внешней массоотдачей, рассчитанное по сумме 1 и 2 слагаемых выражения (4.3.93) показано кривой №1 рисунка 4.8. Изменение МССГК по толщине бетонной стенки в результате действия объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений, который в безразмерных переменных отражен в модифицированном массообменном критерии Померанцева - Ro_m^* , рассчитанное по 3 слагаемому выражения (4.3.93) показано кривой №2 рисунка 4.8.

Результатирующее действие нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов на распределение безразмерное МССГК по толщине стенки емкостного железобетонного сооружения показано кривой №3 рисунка 4.8.

Под кинетикой массопереноса, в соответствии заложенными в трудах А.В. Лыкова положениями теории тепломассопереноса, подразумевается изменение исследуемого параметра (температура, влажность, концентрация) во времени.

Аналогичные расчеты проведены при исследовании кинетики изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения в зависимости от массообменного критерия Фурье. Кинетика изменения безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения от массопереноса, вызванного внешней массоотдачей, рассчитанное по сумме 1 и 2 слагаемых выражения (4.3.97) показано кривой №1 рисунка 4.9. Кинетика изменения безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения в результате действия объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений в стенке бетона, рассчитанное по 3 слагаемому выражения (4.3.97) показано кривой №2 рисунка 4.8. Результатирующее действие нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов на кинетику изменения безразмерных концентраций

гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения показано кривой №3 рисунка 4.9.

Численными экспериментами исследуем влияние соотношения сил внешней и внутренней диффузии на кинетику нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «ёмкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов. Результаты расчетов кинетики изменения среднего по толщине бетонной стенки безразмерного МССГК и безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения при различных значениях массообменного критерия Био, характеризующего соотношение сил внешней конвективной массоотдачи и внутренней диффузии приведены на рисунке 4.10. Отметим, что при $Bi_m < 1$ массоперенос преимущественно определяется внешней массоотдачей, а при $Bi_m > 1$ внутренней диффузией.

Анализ кривых рисунка 4.10 показывает, что при значениях массообменного критерия Био $Bi_m \leq 0,5$ кинетика изменения среднего по толщине бетонной стенки безразмерного МССГК и безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения во времени увеличивается пропорционально.

Интересно отметить, что кратное увеличение критерия Био при его небольших значениях $Bi_m < 1$ значительно изменяет кинетику массопереноса, например увеличение критерия Био с 0,1 до 0,2 (в 2 раза), также увеличивает среднее безразмерное МССГК в 2 раза. Но изменения критерия Био при $Bi_m > 1$, на характере изменения кинетики изменения среднего по толщине бетонной стенки безразмерного МССГК и безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения не сказывается.

Исследуем влияние соотношения масс твердой и жидкой фаз на динамику и кинетику нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «ёмкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов, что в рассматриваемой расчетной схеме отражается коэффициента K_m (рисунок 4.11).

Проведем численные исследования влияния на динамику и кинетику интенсивности объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений, который в безразмерных переменных отражен в модифицированном массообменном критерии Померанцева - Ro_m^* . Для большей наглядности номограммы рисунках 4.12 – 4.15 представим в форме изоповерхностей. Для демонстрации возможностей разработанной математической модели рассматриваются значения модифицированного массообменного критерия Померанцева как положительные, так и отрицательные. Совместный анализ рисунков 4.12. и 4.13. позволяет сделать вывод о том, что модифицированный массообменный критерий Померанцева оказывает значительное влияние на динамику процесса при небольших числах Фурье (в начале процесса), а затем с течением времени, т.е. при увеличении числа Фурье степень его влияния на процесс уменьшается.

Результат проведенного численного эксперимента нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов для наиболее распространенного интервала массообменных критериев подобия - модельные прогнозные распределения МССГК для некоторых распространенных соотношений параметров гетерогенной системы «железобетонная конструкция – агрессивная среда». В безразмерных величинах исследованы: динамика изменений МССГК по толщине бетонной стенки ёмкостного сооружения; кинетики изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения; кинетика изменения среднего МССГК по толщине бетонной стенки ёмкостного сооружения. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о коррозионном массопереносе при жидкостной коррозии цементных бетонов [11,164,319,337,436].

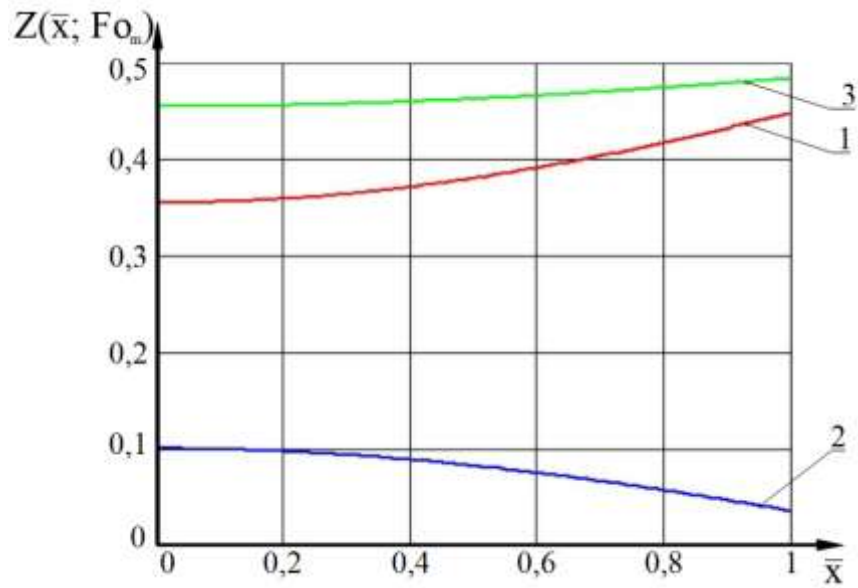


Рисунок 4.8. Распределение безразмерных МССГК по толщине бетонной стенки ёмкостного сооружения $Z(\bar{x}, Fo_m)$ при $Bi_m=1$, $K_m=1$, $Ro_m^*=1$, $Fo_m=1$, $Z_p(0)=1$
 1 – от массопереноса, вызванного внутренней диффузией и внешней массоотдачей;
 2 – от массопереноса вызванного выделением гидроксида кальция ввиду фазовых превращений;
 3 = 1+2 – результирующий профиль

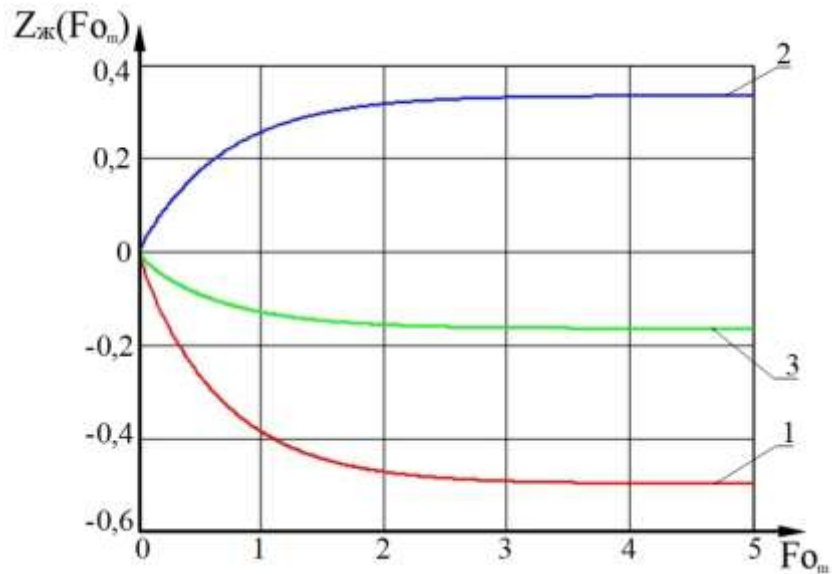


Рисунок 4.9. Кинетический профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения $Z_ж(Fo_m)$ при $Bi_m=1$, $K_m=1$, $Ro_m^*=1$, $Fo_m=1$, $Z_p(0)=1$
 1 – от массопереноса, вызванного внутренней диффузией и внешней массоотдачей;
 2 – от массопереноса вызванного выделением гидроксида кальция ввиду фазовых превращений;
 3 = 1+2 – результирующий профиль

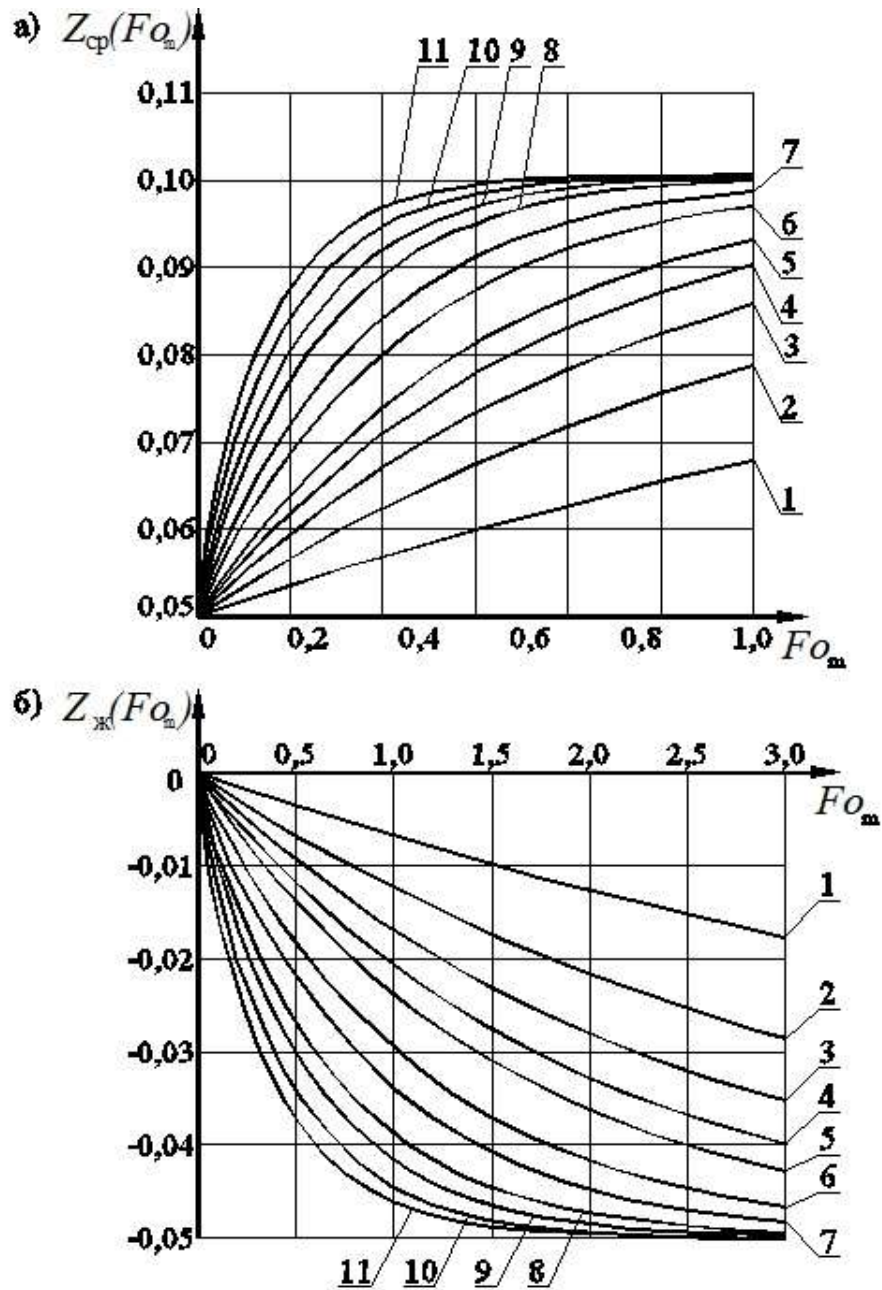


Рисунок 4.10. Кинетика изменения а) среднего по толщине бетонной стенки ёмкостного сооружения безразмерного МССГК $Z_{cp}(Fo_m)$ и б) концентрации гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения $Z_{ж}(Fo_m)$ при $K_m=0,5$; $Z_p(0)=0,15$, при значениях массообменного критерия Био Vi_m : 1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,5; 6-0,75; 7-1; 8-1,5; 9-2; 10-3; 11-5

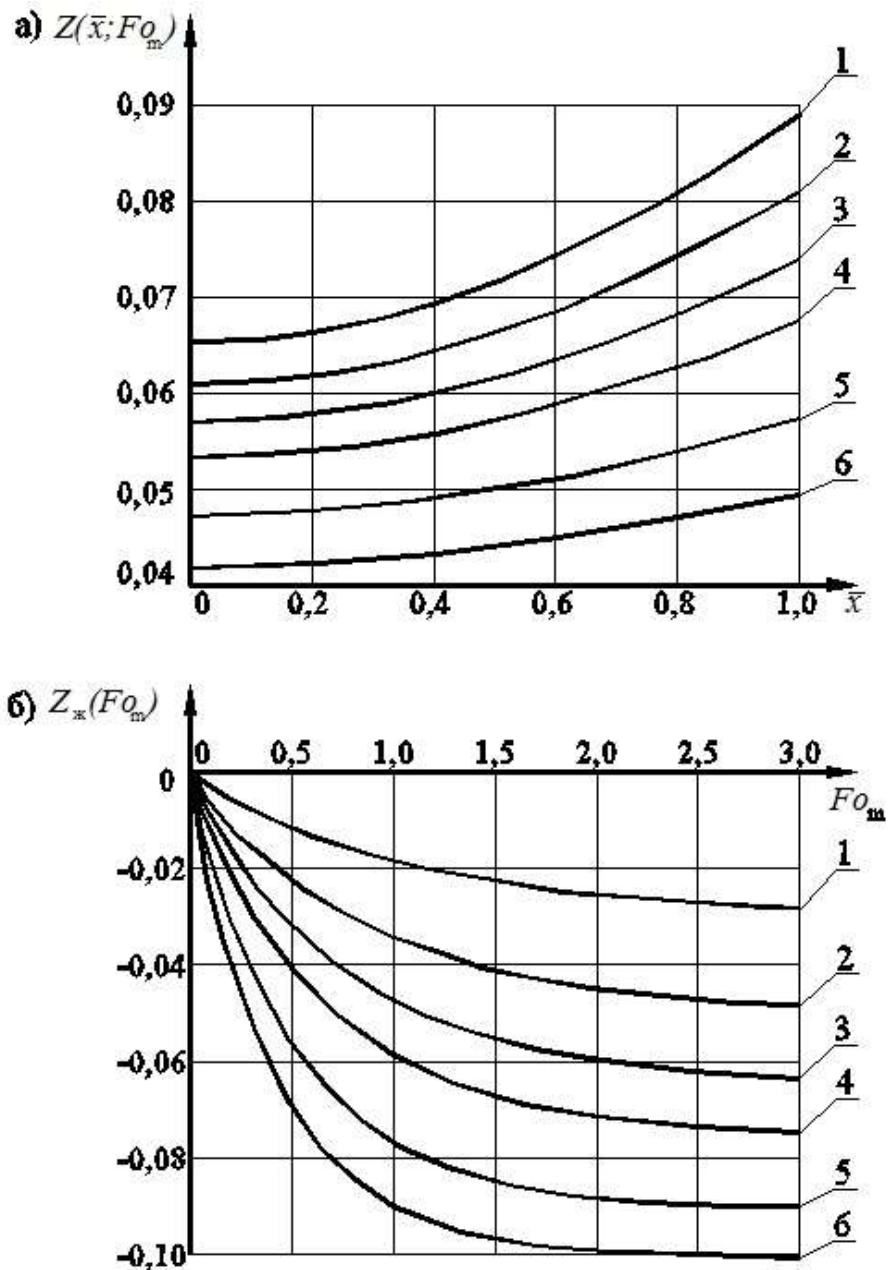


Рисунок 4.11. Влияние коэффициент, учитывающего соотношение параметров твердой и жидкой фаз на кинетику и динамику массопереноса $K_m=1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 0,75; 4 - 1; 5 - 1,5; 6 - 2$

а) Номограмма безразмерных МССГК по толщине стенки бетонного ёмкостного сооружения

$Z(\bar{x}, Fo_m)$ при значении массообменного критерия Фурье: $Fo_m=1$;

б) Кинетический профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкости ёмкост-

ного сооружения $Z_{\text{ж}}(Fo_m)$

при $Z_p(0)=0,15, Bi_m=1$

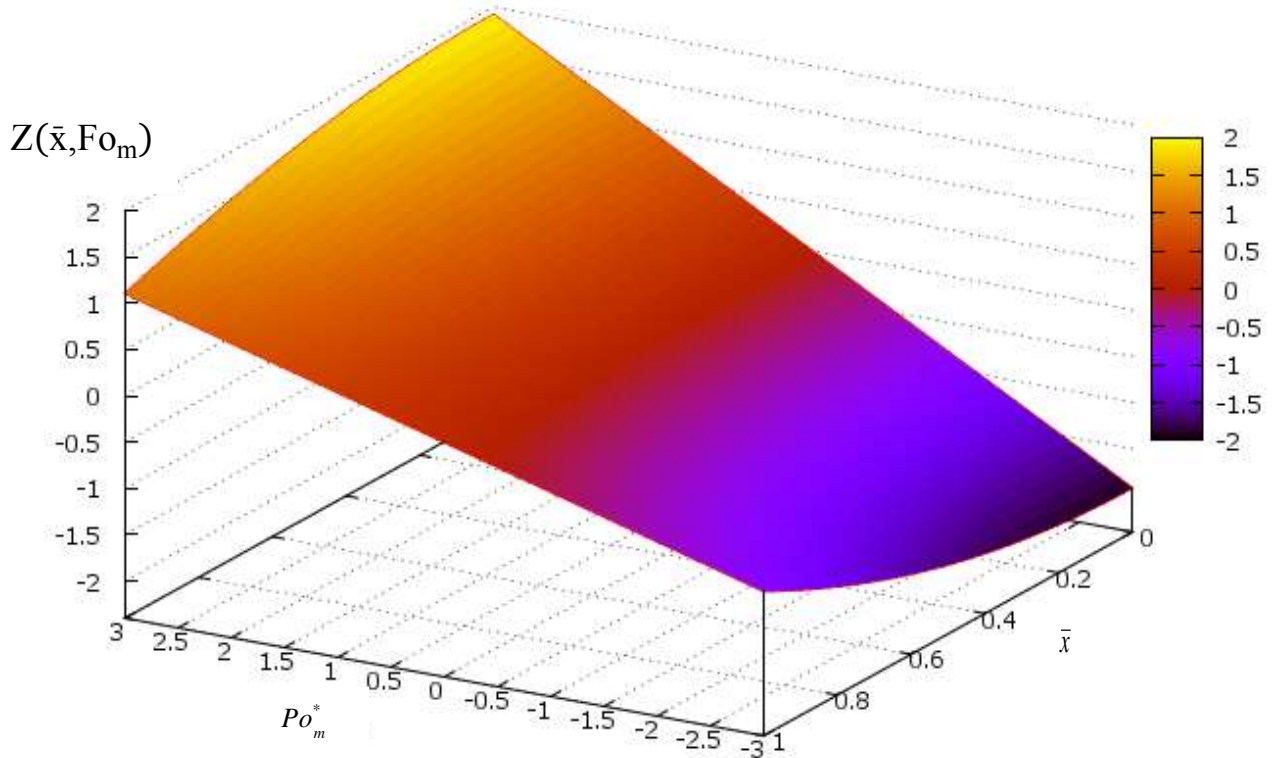


Рисунок 4.12. Номограмма безразмерных МССГК по толщине стенки бетонного ёмкостного сооружения $Z(\bar{x}, Fo_m)$ при значении критериев подобия: $Fo_m = 0,1$; $Bi_m = 1$; $K_m = 0,5$; $Z_p(0) = 0,5$ с различными значениями модифицированного массообменного критерия Померанцева Po_m^*

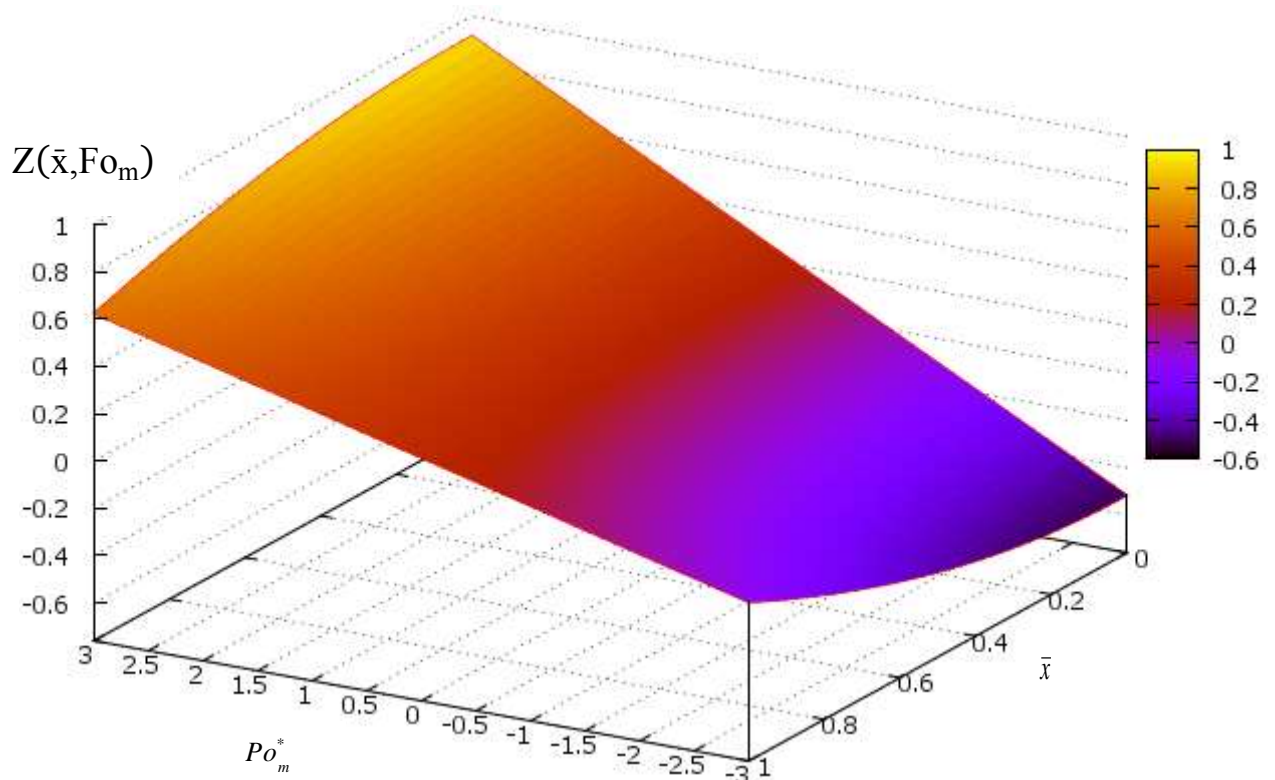


Рисунок 4.13. Номограмма безразмерных МССГК по толщине стенки бетонного ёмкостного сооружения $Z(\bar{x}, Fo_m)$ при значении критериев подобия: $Fo_m = 1$; $Bi_m = 1$; $K_m = 0,5$; $Z_p(0) = 0,5$ с различными значениями модифицированного массообменного критерия Померанцева Po_m^*

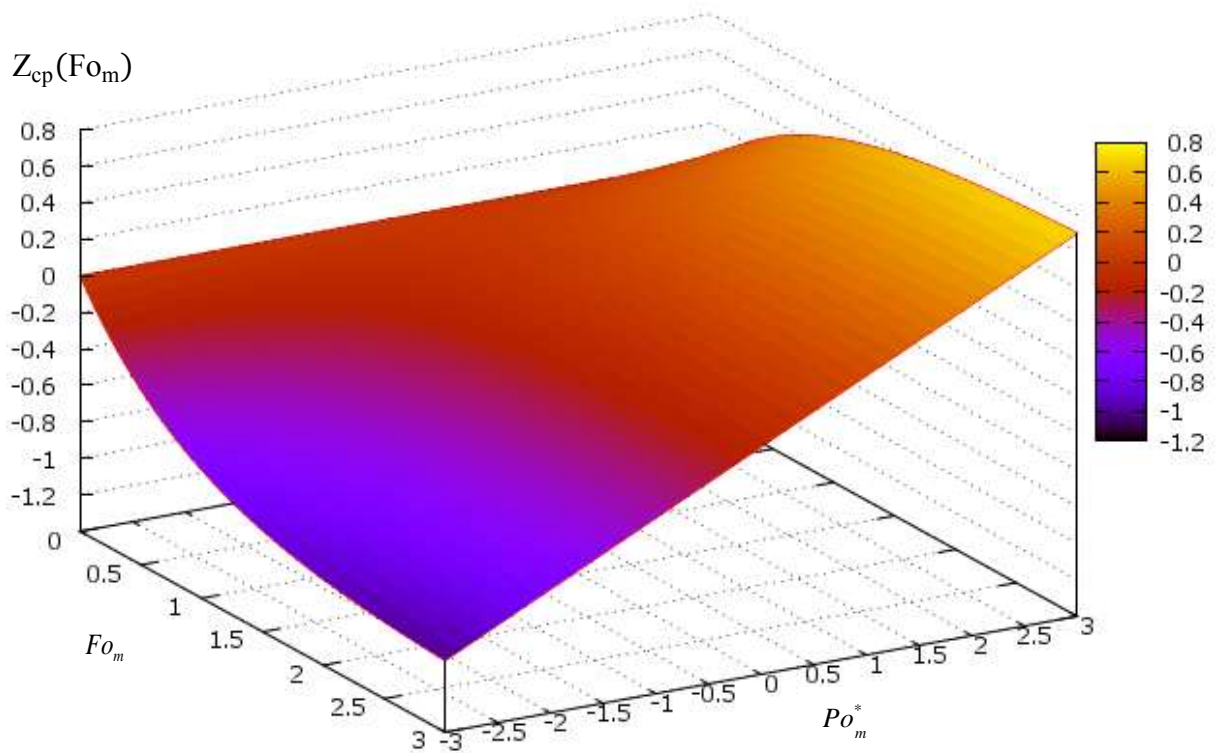


Рисунок 4.14. Номограмма среднего безразмерного МССГК по толщине стенки бетонного ёмкостного сооружения $Z_{cp}(Fo_m)$ при критериях: $Bi_m=1$; $K_m=0,5$; $Z_p(0)=0,5$ с различными значениями модифицированного массообменного критерия Померанцева Po_m^* и критерия Фурье Fo_m

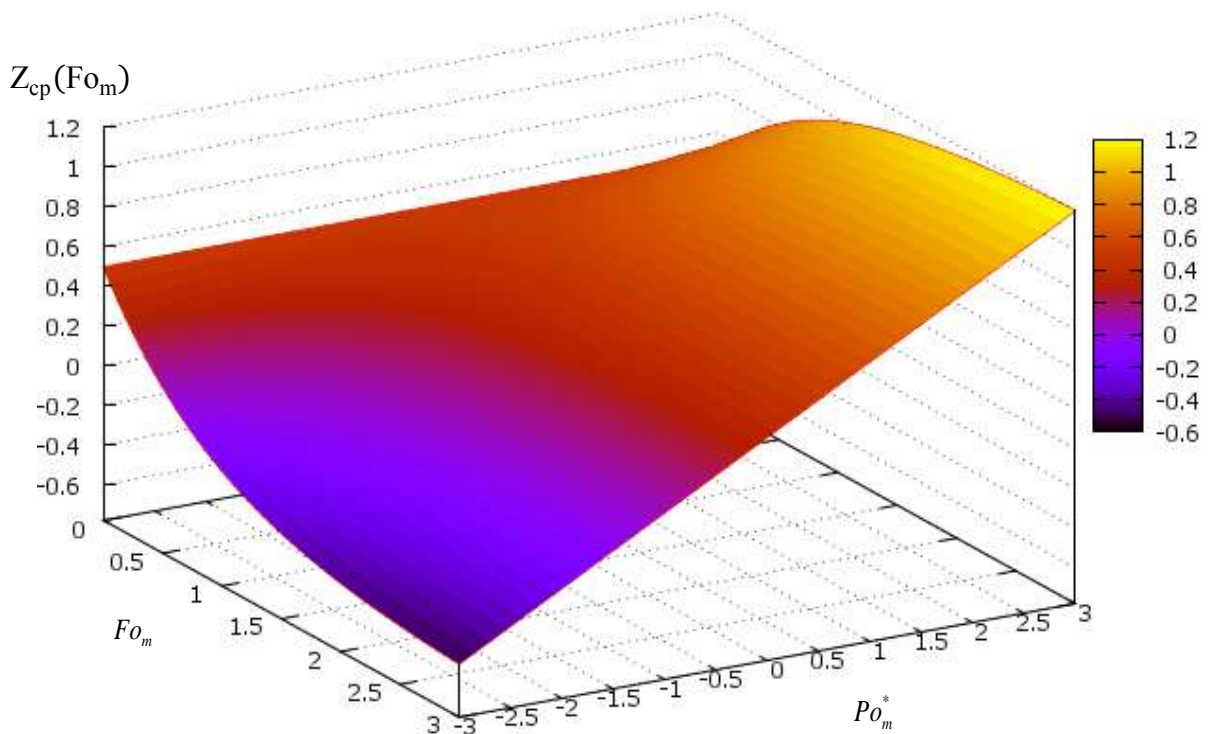


Рисунок 4.15. Номограмма концентрации гидроксида кальция в жидкости ёмкостного сооружения $Z_{ж}(Fo_m)$ при критериях: $Bi_m=1$; $K_m=0,5$; $Z_p(0)=0,5$ с различными значениями модифицированного массообменного критерия Померанцева Po_m^* и критерия Фурье Fo_m

4.4. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментальных данных

Проверку адекватности математической модели нестационарного массопереноса в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда», описывающих динамику и кинетику процесса массопереноса при жидкостной коррозии бетона выполним на основании данных полученных из эксперимента, проведенного нами ранее и опубликованного в работах [348,352,353].

Экспериментальные исследования нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии проводились на образцах форме куба с гранью 30 мм. Куб, изготавливался из пластин размером 10x30x30 мм. Все образцы были отформованы из портландцемента ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,3. С целью модельного приближения проводимого эксперимента к принятой расчетной схеме в математических моделях, на пять граней куба, в соответствии с рисунком 4.16, наносили битумно-полимерную мастику холодного отверждения, что обеспечивало односторонний контакт образца с жидкостью.

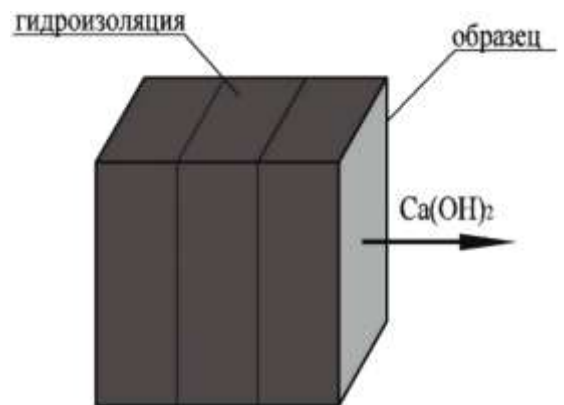


Рисунок 4.16. Схема образца для испытаний

Подготовленные образцы цементного камня, помещались в испытательный прибор коррозионной стойкости строительных материалов, затем в него заливалась реакционная среда – дистиллированная вода, объемом 1 дм³. Особенности принятого метода для исследования структуры цементного камня дифференциально-термическим анализом (ДТА) подвергают разрушению образцы цементного камня в различные моменты времени, данный образец дальнейшему исследованию не подлежит, следовательно, количество одновременно извлеченных образцов определяется числом моментов времени отбора проб, а кроме этого обеспечением точности одного и того же измерения. Последнее условие выполнялось трехразовым дублированием исследований и анализов каждого этапа испытаний.

Пробы для изучения состава образцов цементного камня и титрования жидкости отбирались с периодичностью 14 суток. Определение кинетики и динамики изменения МССГК проводилось на основании результатов химических и структурных анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия [62,117].

Результаты исследований методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии позволили установить распределение МССГК по толщине образца цементного камня на моменты времени отбора проб (табл. 4.2).

Таблица 4.2 - Динамика изменения МССГК в цементном камне во время испытаний

Продолжительность испытаний		МССГК (в пересчете на СаО), кг _{СаО} /кг _{бет} в точке с координатой		
		x=0,005 м	x=0,015 м	x=0,025 м
τ_0	0 сут.	3,618·10 ⁻⁴		
τ_1	14 сут.	3,6·10 ⁻⁴	3,438·10 ⁻⁴	2,998·10 ⁻⁴
τ_2	28 сут.	3,068·10 ⁻⁴	3,006·10 ⁻⁴	2,734·10 ⁻⁴
τ_3	42 сут.	2,736·10 ⁻⁴	2,716·10 ⁻⁴	2,542·10 ⁻⁴
τ_4	56 сут.	2,556·10 ⁻⁴	2,534·10 ⁻⁴	2,382·10 ⁻⁴
τ_5	70 сут.	2,477·10 ⁻⁴	2,438·10 ⁻⁴	2,285·10 ⁻⁴

Контроль содержания катионов кальция в жидкой фазе проводился методом объемного титрования, что позволило установить фактические кинетические кривые, которые представлены в таблице 4.2.

На основании полученных реальных экспериментальных данных о кинетике и динамике процесса которые были полученных в ходе проведенного эксперимента в условиях ограниченного объема жидкости, определены значения коэффициента массопроводности, интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида, модифицированного коэффициента массоотдачи, равновесного МССГК на поверхности цементного камня, константы равновесия Генри.

Таблица 4.3 - Значения концентраций гидроксида кальция в жидкости

Продолжительность испытаний	0 сут.	14 сут.	28 сут.	42 сут.	56 сут.	70 сут.
Концентрация катионов кальция в жидкости $C_{ж}$, мг/л	0	30,0	33,2	36,3	36,9	37,4

Выполним верификацию разработанной математической модели нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при коррозии бетона первого вида, рассчитав на различных временных этапах распределение МССГК по толщине образца, средние значения МССГК, значения МССГК на границе раздела фаз, а также концентрацию гидроксида кальция в жидкой фазе. Расчеты проведем по выражениям (4.3.93), (4.3.97) и (4.3.98), в соответствии с исходными данными представленными в таблице 4.4.

Определение МССГК в цементном камне образца и концентрации гидроксида кальция в жидкости проводили сначала в безразмерных переменных, а затем выполняли перевод в размерный вид по соотношениям:

$$C(x,\tau)=C_0[1-Z(\bar{x},Fo_m)], \quad (4.4.1)$$

$$C_{ж}(\tau)=\frac{C_0-C_0Z_{ж}(Fo_m)}{m}. \quad (4.4.2)$$

Расчеты выполнены с применением программного комплекса MathCad. Результаты расчетов приведены на рисунках 4.17 и 4.18.

Смоделированная динамика и кинетика нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» для каждого этапа физико-химического анализа, сравнивалась с имеющимися экспериментальными данными. Оценка адекватности математической модели и принятых в ней расчетных допущений проведена с использованием критерия Пирсона. Результаты верификации моделей приведены в таблице 4.5.

Совместный анализ данных, полученных из эксперимента [348,352,353] с рассчитанными по математической модели нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная

среда» показывает высокую сходимость результатов, что дает возможность применять ее, для расчетов процессов массопереноса в системе в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» в условиях ограниченного объема жидкости.

Таблица 4.4 - Исходные данные для расчета динамики и кинетики нестационарного массопереноса в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при коррозии бетона первого вида

№ п/п	Наименование показателя	Исходное значение
1	Толщина образца, м	0,03
2	Масса цементного камня, кг	0,054
3	Масса жидкости, кг	1
4	МССГК в цементном камне до начала испытаний, кг СаО/кг бетона	$3,62 \cdot 10^{-4}$
5	Плотность бетона, кг/м ³	2000
6	Истинная плотность бетона, кг/м ³	2393
7	Водопоглощение бетона по массе, %	13,6
8	Полный объем пор бетона, %	16,4
9	Коэффициент массопроводности гидроксида кальция в цементном камне, м ² /с	$1,5 \cdot 10^{-10}$
10	Интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида, кг СаО/(м ³ ·с)	$2 \cdot 10^{-8}$
11	Модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкую среду, м/с	$4 \cdot 10^{-8}$
12	Константа равновесия Генри, кг воды / кг бет.	18
13	Массообменный критерий Био	0,8
14	Модифицированный массообменный критерий Померанцева	0,3
15	коэффициент, учитывающий соотношение параметров твердой и жидкой фаз	0,972

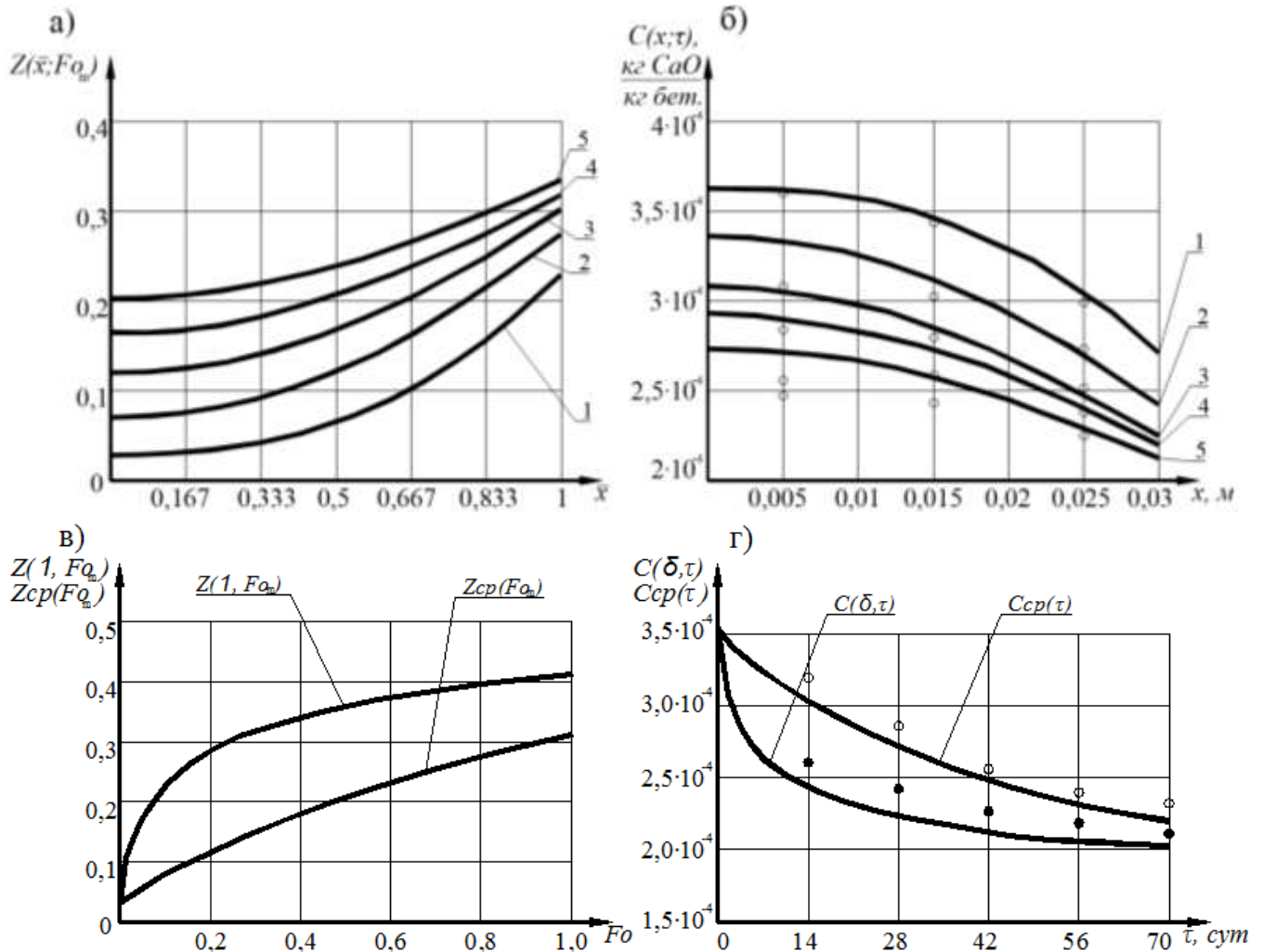


Рисунок 4.17. а) Распределение безразмерных МССГК по толщине образцов цементного камня; б) распределение МССГК по толщине образцов цементного камня; в) кинетика изменения безразмерных среднего МССГК $Z_{cp}(Fo_m)$ и МССГК на границе раздела фаз $Z(1, Fo_m)$; г) кинетика изменения среднего МССГК $C_{cp}(\tau)$ и МССГК на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$; на момент испытаний: 1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

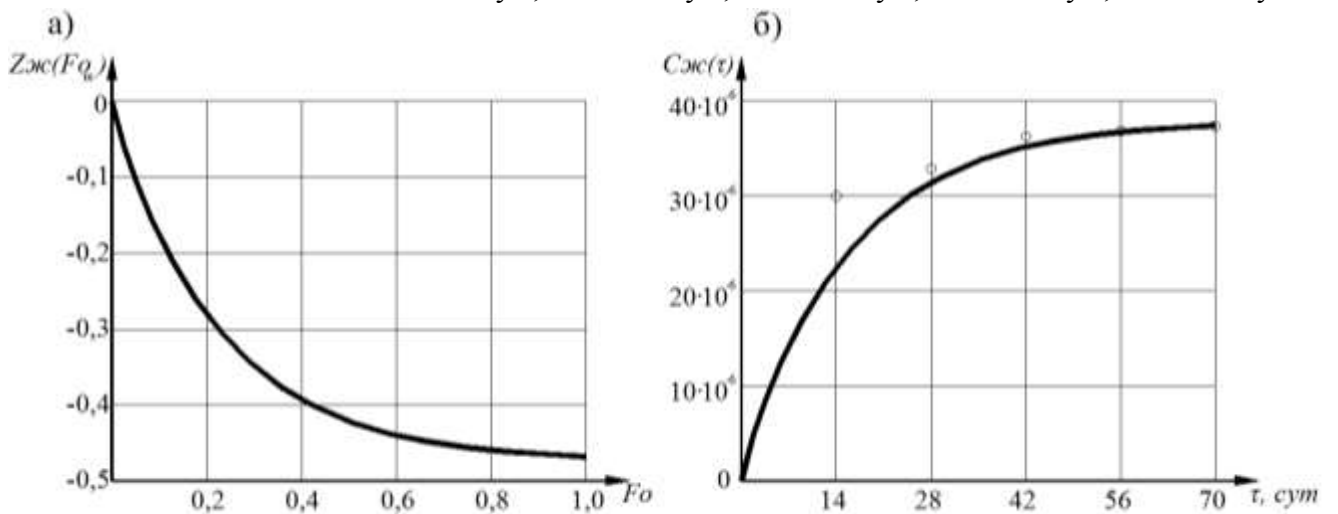


Рисунок 4.18. Кинетика изменения концентраций гидроксида кальция в жидкости а) Безразмерные величины ($Z_{ж}(Fo_m)$); б) в реальных физико-химических измерителях $C_{ж}(\tau)$ (линии – расчетные значения, точки – экспериментальные значения)

Таблица 4.5 - Результаты оценки адекватности математической модели

Вид сравниваемой концентрации	Критерий Пирсона, χ^2	Уровень значимости	Вывод
$C(x, \tau)$ при на 14 сут.	0,9848	0,1	адекватно
$C(x, \tau)$ при на 28 сут.	0,9737	0,1	адекватно
$C(x, \tau)$ при на 42 сут.	0,9706	0,1	адекватно
$C(x, \tau)$ при на 56 сут.	0,9475	0,1	адекватно
$C(x, \tau)$ при на 70 сут.	0,9164	0,1	адекватно
$C(\delta, \tau)$	0,9721	0,1	адекватно
$C_{cp}(\tau)$	0,9746	0,1	адекватно
$C_{ж}(\tau)$	0,9763	0,1	адекватно

4.5. Выводы по четвертой главе

1. Сформулирована и решена краевая задача нестационарного массопереноса в гетерогенной системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, позволяющая рассчитывать массосодержания свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента в бетоне при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, тем самым прогнозировать долговечность бетонов.
2. Разработана методология решения обратной задачи массопроводности при жидкостной коррозии бетона первого вида с помощью метода итераций, позволяющая интенсивностью диффузии свободного гидроксида кальция и проектировать конструкции с заданной долговечностью.
3. На уровне феноменологических уравнений разработана физико-математическая модель нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» при жидкостной коррозии цементных бетонов, с учетом наличия объемных источников выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция.

4. Получены аналитические решены задачи нестационарного массопереноса в условиях ограниченного объема жидкости для процессов жидкостной коррозии бетона в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда», позволяющие рассчитывать распределение массосодержаний по толщине бетонной стенки емкостного сооружения и концентрацию растворенного гидроксида кальция в жидкости, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов железобетонных конструкций.
5. Проведены численные эксперименты, которые в безразмерных переменных, при различных соотношениях параметров процесса, отраженных в массообменных критериях подобия (Фурье, Био, Кирпичева) для наиболее распространённого интервала их значений показывают динамику и кинетику изменений МССГК.
6. На основе результатов экспериментальных исследований выполнена верификация методологии расчета численно-аналитическим способом, расчетных схем, уравнений, характеристик процесса для системы «цементный бетон – жидкая агрессивная среда», доказавшая их соответствие реальному физическо-химическому процессу нестационарного массопереноса, что дает возможность достоверно прогнозировать как в кинетике, так и в динамике МССГК, необходимые для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня. Разработанные математические модели нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в жидких агрессивных средах могут быть интегрированы в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО МАССОПЕРЕНОСА В СРЕДЕ С ПЕРЕМЕННЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ И КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА

5.1. Общая формулировка проблемы расчета нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса

Движущей силой нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» является разностью потенциалов переноса. А интенсивность переноса в рассматриваемой системе зависит не только от разницы потенциалов, но от массообменных характеристик фаз. Потенциалами переноса для рассматриваемых процессов коррозии бетона являются массосодержание свободного гидроксида кальция, либо массосодержание агрессивных компонентов.

В реальных условиях на протяжении жизненного цикла строительные конструкции эксплуатируются в изменяющихся условиях. Температура и влажность атмосферного воздуха, особенно в климатических условиях России, имеют значительные суточные и годовые колебания. Концентрация агрессивных компонентов как в жидкой, так и в газообразной среде эксплуатации изменяется. Существуют конструктивные элементы, эксплуатируемые в изменяющихся агрегатных состояниях окружающей среды (чередование жидкой и газовой среды). Все описанные изменения в расчетной схеме массопереноса можно охарактеризовать как переменные потенциалы.

После начала взаимодействия в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» по толщине конструкции в капиллярно пористой структуре бетона происходит диффузия свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов. На протяжении жизненного цикла массосодержание свободного гидроксида кальция становится неравномерным по толщине конструкции, появляется распределение массосодержаний агрессивных компонентов.

Внутренняя структура цементного камня выходит из состояния равновесия уже при незначительном изменении массосодержаний свободного гидроксида кальция (МССГК). При снижении МССГК ниже определенных пороговых значений (таблица 1.3) диссоциацию высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (если раствор гидроксида кальция не насыщенный); трёхкальциевый силикат (при уменьшении МССГК на 15 %); четырехкальциевый алюминат (при уменьшении МССГК на 16 %); четырехкальциевый гидроферрит (при уменьшении МССГК на 18 %); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфоалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция, алюминия, кремния, железа. Диссоциация высокоосновных соединений неизбежно приведет к изменению физико-механических свойств бетона, в особенности снижению его прочностных характеристик [192], что в конечном итоге повлияет на напряжённо-деформируемое состояние строительных конструкций.

Как будет показано далее (см. п.6.3) [348,352,353], коэффициенты массопроводности и массоотдачи, интенсивности объемного взаимного выделения (поглощения) компонентов системы варьируются массосодержанием целевого и агрессивного компонентов.. Данные параметры так же зависят и от температуры[175,177].

На противоположных границах ограждающих конструкций (на улице и в помещении) за частую бывают различные температуры, что создает стационарное или нестационарное температурное поле по толщине конструкции.

Особенные трудности возникают при математическом моделировании биологической коррозии бетона связанные с образованием и постепенным наращиванием на поверхности конструкции биопленки, которая генерируется биоценозом бактерий, грибов и некоторых высших организмов, способных к успешной жизнедеятельности в щелочной среде бетона. Микроорганизмы образуют тонкие покры-

тия, массообменные свойства которых значительно отличаются от бетона. Образующиеся метаболические продукты микроорганизмов (сероводород, серная и азотная кислоты) являются агрессивными по отношению к бетону и стальной арматуре. При этом коэффициенты переноса в бетоне и образующейся биопленке отличны [164].

Осуществить решение задачи по прогнозированию кинетики и динамики нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса для систем взаимодействия при газовой «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» и других видах коррозии, характеристики процессов которых дифференцируются температурой, массосодержаниями целевого и агрессивных компонентов можно опираясь на теорию массопереноса [170,321].

При непостоянном значении коэффициента массопроводности по толщине конструкции, согласно положений теории тепломассопереноса академика АН СССР А.В. Лыкова [166-171] диффузия свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненная наличием объемного выделения (поглощения) вещества, в результате его химических и фазовых превращений, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной массопроводности параболического типа с источниковым членом:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x,\tau)\text{grad}C(x,\tau)] + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}. \quad (5.1.1)$$

Дифференциальное уравнение массопроводности (5.1) – нелинейное, но именно оно при изменяющихся по времени τ и координате x характеристиками переноса: коэффициентом массопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений, позволяет достоверно прогнозировать распределение МССГК. Его применение именно в нелинейной записи значительно увеличивает адекватность математических моделей нестационарного массопереноса при изменчивости коэффициента массопроводности по толщине конструкции, что очень важно для

большинства практических расчетов физической картины МССГК при коррозии цементных бетонов.

Получение аналитического решения нелинейного дифференциального уравнения второго порядка вызывает значительные трудности, а математическая запись получаемого ответа крайне затруднительна при использовании в инженерных расчетах[102,115].

5.2. Методология расчета нестационарных массообменных процессов, при жидкостной и биологической коррозии, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции

Отличием систем взаимодействия при жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» и биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозий цементного бетона, является наличием в последней промежуточного слоя между бетоном и жидкостью – биопленки. Коэффициенты массопереноса в слое биопленки и бетоне различные. При этом внешняя массоотдача в системе «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» осуществляется именно с поверхности образованной биопленки.

Параллельно с диффузией гидроксида кальция могут происходить процессы диффузии агрессивных компонентов, которые растворены в жидкости, либо являются продуктами метаболизма микроорганизмов. Расчетные схемы моделируемых процессов показаны на рис. 5.1.

Решение задачи по прогнозированию кинетики и динамики процесса нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса для систем взаимодействия при жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» и биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозий цементного бетона, параметры процессов которых зависят и от МССГК, и от температуры выполним комбинированным путем из методов «микропроцессов», зонального и интегрального преобразования Лапласа.

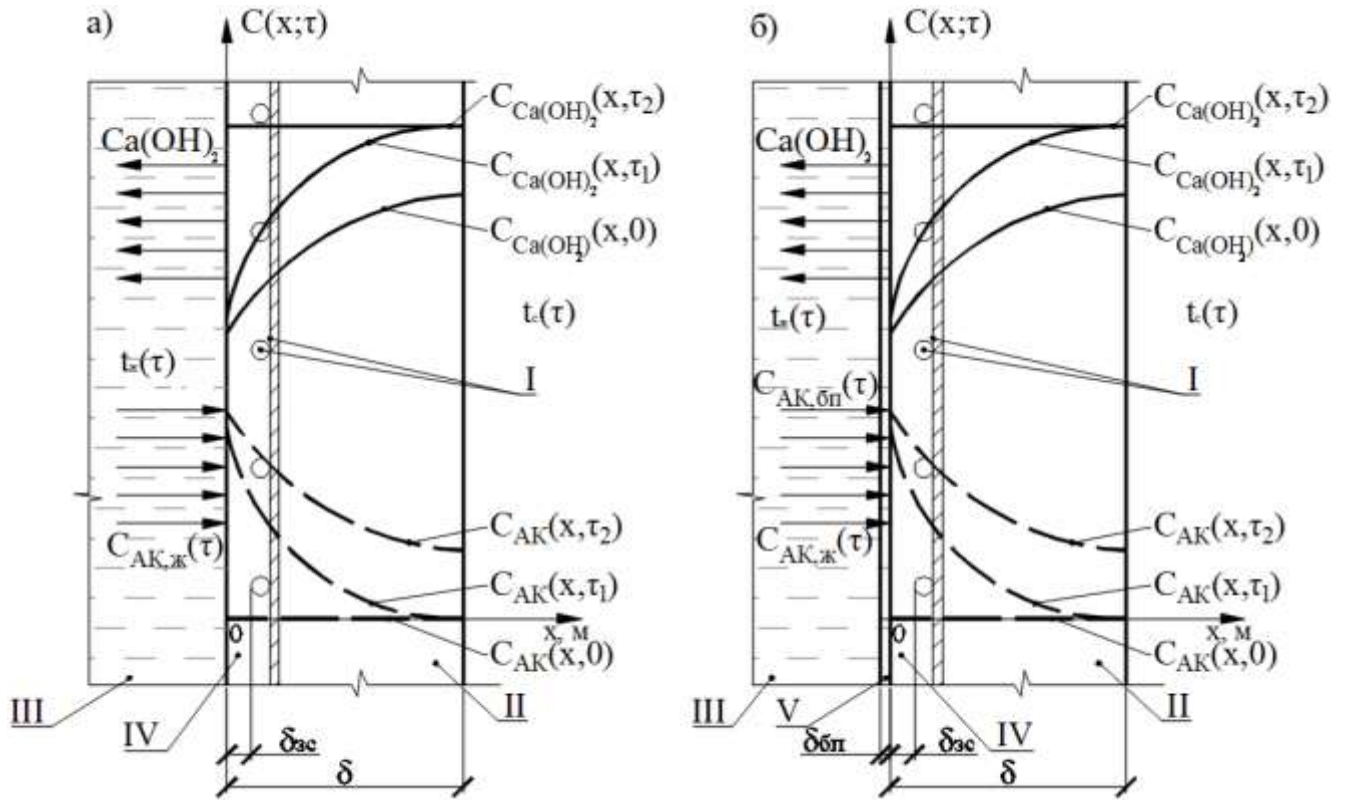


Рисунок 5.1. Расчетные схемы при жидкостной(а) и биологической коррозии (б) железобетона

I – арматура; II – бетон; III – жидкая агрессивная среда;

IV – защитный слой арматуры; V – нарастающая биопленка

Как было показано в главах 2-4, моделирование нестационарных массообменных процессов при колебаниях параметров эксплуатационной среды удачно производится сочетанием аналитического метода интегрального преобразования Лапласа и численных методов анализа микропроцессов.

Данный метод получил широкое применение при моделировании тепло- и массообменных процессов [351]. Метод микропроцессов предполагает разделить весь жизненный цикл взаимодействия конструкции с окружающей средой последовательной непрерывной цепью коротких временных интервалов (микропроцессов), на каждом из которых приняты следующие допущения:

- температура окружающей среды и концентрации агрессивных компонентов постоянны, но могут быть различными на параллельных плоскостях конструкции;
- значения равновесного массосодержания на поверхности конструкции, константы Генри, коэффициента массоотдачи фиксированы;

- по толщине конструкции известны распределения коэффициента массопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений.

Все оговоренные входные параметры моделируемой системы могут скачкообразно изменяться при переходе от одного микропроцесса к другому, а полученные результаты распределений массосодержания рассматриваемого микропроцесса будут являться начальным распределением на последующем этапе расчета.

Решение для одного микропроцесса (временного интервала), для обеспечения точности принятого метода целесообразнее получать методом интегрального преобразования Лапласа.

По толщине конструкции, ввиду возможного изменения температуры между параллельными плоскостями конструкции имеется температурное поле (рис. 5.2а) и распределение МССГК. Из их изменчивости по толщине конструкции вытекает и изменение коэффициента массопроводности, и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция, и константы равновесия Генри, и коэффициента массоотдачи. В свою очередь изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые распределения МССГК по толщине конструкции. Следовательно, имеется взаимное влияние между потенциалами и коэффициентами переноса.

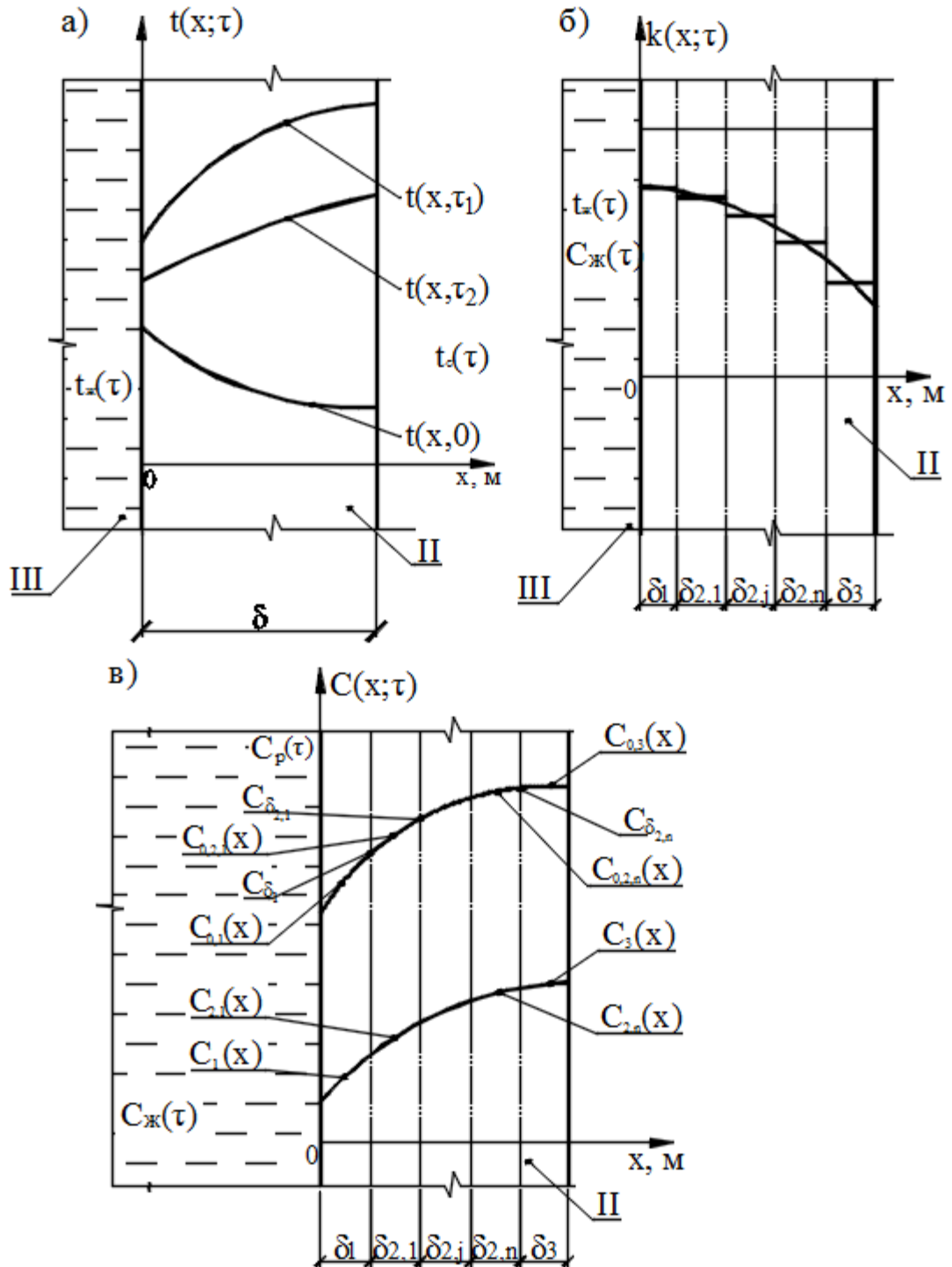


Рисунок 5.2. Схемы к разделению на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности

Взаимное влияние между потенциалами и коэффициентами переноса при решении дифференциального уравнения можно учесть, выполнив расчетное разделение конструкции по толщине на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности, по аналогии зонального метода [260]. Для i -го

микропроцесса в пределах микроучастка значение коэффициента массопроводности будет считаться постоянным (рис.5.2б). В результате такого разделения на микроучастки на i -м микропроцессе прогнозирование распределения МССГК разложится на несколько упрощенных задач, по микроучасткам условно постоянного коэффициента массопроводности (рис.5.2в).

Расчет распределения температурных полей в данной работе не рассматривается, так как все необходимые модели нестационарного теплопереноса изложены в работах [318,320,351], либо, при длительном отсутствии температурных колебаний, температурное поле можно считать стационарным, прямолинейным.

Разделение на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности следует проводить по принципам, изложенным ниже.

Первый микроучасток – условно выделенный слой бетона, взаимодействующий с агрессивной средой. Его расчетная схема – плоская пластина, у которой на левой границе осуществляется конвективная массоотдача свободного гидроксида кальция во внешнюю жидкую среду, физическая природа тогда математически представлена в граничных условиях третьего рода, а на противоположной плоскости, с учетом принятых ранее допущений принимаем граничные условия первого рода. В случае образования на поверхности бетона биопленки, именно она в расчете будет принята за первый микроучасток. В дальнейших расчетах все математические выкладки для данного микроучастка будут с подстрочным знаком «1».

Промежуточные микроучастки – переходные внутренние расчетные условно выделенные слои бетона, количество которых следует устанавливать в зависимости от интенсивности изменения коэффициента массопроводности по толщине конструкции. Увеличение числа микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности ведет к увеличению точности расчета. Его расчетная схема – плоская пластина, с действующим на левой плоскости потоком массы, установившимся от предшествующего микроучастка, физическая природа которого математически описывается граничными условиями второго рода, а на

противоположной плоскости, с учетом принятых ранее допущений принимаем граничные условия первого рода. В дальнейших расчетах все математические выкладки для данных микроучастков будут с подстрочным знаком «2».

Крайний микроучасток – условно выделенный внешний слой бетона, не взаимодействующий с агрессивной средой (например, среда неагрессивна, либо на него нанесен слой изоляции). Его расчетная схема – плоская пластина, с действующим на левой плоскости потоком массы, установившимся от предшествующего микроучастка, физическая природа тогда математически представлена в граничных условиях второго рода, а на противоположной плоскости, ввиду полного отсутствия потока массы на границе конструкции, применяется условие непроницания, являющееся частным случаем граничных условий второго рода. В дальнейших расчетах все математические выкладки для данных микроучастков будут с подстрочным знаком «3».

При помощи такого разделения на три вида микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности можно заменить аналитическое решение сложной нелинейной задачи нестационарного массопереноса систем «взаимодействия при жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» и биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозий цементного бетона в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции на 3 типа простых задач с линейными дифференциальными уравнениями. Количество промежуточных микроучастков, в которых значения коэффициента массопроводности условно считаются постоянными по толщине условно выделяемого слоя, в первую очередь диктуется допустимой погрешностью и подбирается итерационным способом. При сопряжении полученных распределений МССГК по отдельным микроучасткам должны выполняться обязательные равенства:

- массосодержания на левой границе зоны и на правой границе смежной зоны, т.е. МССГК, рассчитанные для одной и той же точки соседних микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности должны быть равны;

- плотности потоков массы на левой границе зоны и на правой границе смежной зоны, т.е. потоки массы в одной и той же точки, но на разных микроучастках условно постоянного коэффициента массопроводности должны быть равны;

- интенсивности объемного выделения (поглощения) вещества, вследствие химических и фазовых превращений, на левой границе зоны и на правой границе смежной зоны, т.е. численные значения источников массы для одной и той же точки, но на разных микроучастках условно постоянного коэффициента массопроводности должны быть равны.

Теперь рассмотрим отдельно аналитическое решение по каждому микроучастку условно постоянного коэффициента массопроводности для i -го микропроцесса. При этом, учитываем, что в системах взаимодействия при жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» и биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозиях цементного бетона математические модели диффузии целевого и агрессивного компонентов аналогичны, меняются только численные значения параметров процесса, поэтому математическую запись для агрессивного компонента далее опускаем.

5.3. Моделирование нестационарного массопереноса лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей на первом микроучастке

5.3.1. Математическая формулировка задачи

На первом выделенном микроучастке условно постоянного коэффициента массопроводности происходит диффузия МССГК от правой границе к левой (подвод массы к границе раздела фаз) с последующим переходом переносимого компонента из капиллярно-пористой структуры цементного бетона во внешнюю жидкую среду. Данный переход вещества описывается уравнением внешней конвективной массоотдачи, а математически отражается в граничных условиях третьего рода. Для первого микроучастка, задача нестационарного массопереноса в системе взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда»,

осложненная наличием внутреннего источника массы, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_1(x,\tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_1, \quad (5.3.1)$$

$$C_1(x,\tau)|_{\tau=0} = C_1(x,\tau) = C_{0,1}(x), \quad (5.3.2)$$

$$C_1(\delta_1,\tau) = C_{\delta_1}, \quad (5.3.3)$$

$$\beta^* [C_p(\tau) - C_1(0,\tau)] = k_1 \frac{\partial C_1(0,\tau)}{\partial x}. \quad (5.3.4)$$

Равенство (5.3.2) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение МССГК по толщине первого микроучастка в начале i -го микропроцесса. Частными случаями такого распределения могут быть: нулевое и равномерное. При необходимости, численные значения распределений МССГК могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений на предшествующем $(i-1)$ -м микропроцессе, получаемых методом интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами [139].

Граничное условие на правой плоскости первого микроучастка (5.3.3) устанавливает фиксированное значение МССГК на i -м микропроцессе, значение его должно полностью совпадать с соседним промежуточным микроучастком и с МССГК, получаемого расчетом подстановкой в (5.3.2) координаты δ_1 .

В тоже время, на левой плоскости первого микроучастка, происходит переход свободного гидроксида кальция из капиллярно-пористой структуры бетона в жидкость по механизму конвективной массоотдачи, описываемый граничным условием третьего рода (5.3.4).

В конце i -го микропроцесса на правой границе первого микроучастка условно постоянного коэффициента массопроводности поток МССГК будет равен:

$$\rho_{\text{бет}} k_1 \frac{\partial C_1(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1} = -q_{m1}. \quad (5.3.5)$$

Как показано в работах академика РААСН С.В. Федосова [321,351], в математических моделях тепломассопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность имеют решения, получаемые в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа. Значения МССГК в системе уравнений (5.3.1)-(5.3.4) приведем в безразмерный вид, а к параметрам твердой и жидкой фаз применим критерии подобия [127]:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_{\delta_1}}, \bar{x} = \frac{x}{\delta_1}, Fo_m = \frac{k_1 \tau}{\delta_1^2}, Bi_m^* = \frac{\beta \delta_1}{k_1}, Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \cdot \delta_1^2}{k_1 \rho_{бет.} C_{\delta_1}}. \quad (5.3.6)$$

Краевая задача диффузии МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка в безразмерных величинах запишется:

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (5.3.7)$$

$$\text{Начальное распределение МССГК: } Z_1(\bar{x}, 0) = Z_{0,1}(\bar{x}). \quad (5.3.8)$$

$$\text{Граничные условия: } Z_1(1, Fo_m) = Z_{\delta_1}, \quad (5.3.9)$$

$$\frac{\partial Z_1(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Bi_m Z_1(0, Fo_m). \quad (5.3.10)$$

Аналитическое решение краевой задачи диффузии МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка (5.3.7) - (5.3.10) в системах взаимодействия при жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» и биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» коррозий цементного бетона, позволит прогнозировать распределение МССГК в слое, непосредственно взаимодействующем с жидкой фазой, либо, при биологической коррозии, распределение МССГК по толщине биопленки. Последующее дифференцирование полученного решения позволит определять значения градиента МССГК.

5.3.2. Решение задачи массопереноса лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей на первом микроучастке методом интегрального преобразования Лапласа

Уравнения диффузии МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка в безразмерных величинах (5.3.7) - (5.3.10) отобразим в область изображений по Лапласу, используя следующие правила для временной переменной:

$$L \left[\frac{dZ_1(\bar{x}, Fo_m)}{dFo_m} \right] = sZ_1(\bar{x}, s) - Z_0, \quad (5.3.11)$$

$$L \left[\frac{d^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{d\bar{x}^2} \right] = \frac{d^2 Z_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2}, \quad (5.3.12)$$

$$L[Z_1(1, Fo_m)] = Z_1(1, s), \quad (5.3.13)$$

$$L[Z_{\delta 1}] = \frac{Z_{\delta 1}}{s}, \quad (5.3.14)$$

$$L \left[\frac{dZ_1(0, Fo_m)}{d\bar{x}} \right] = \frac{dZ_1(0, s)}{d\bar{x}}, \quad (5.3.15)$$

$$L[Bi_m Z_1(0, Fo_m)] = Bi_m Z_1(0, s). \quad (5.3.16)$$

В таком случае, с учетом принятого начального распределения безразмерного МССГК (5.3.8), система уравнений в области изображений по Лапласу запишется:

$$\frac{d^2 Z_1(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - s \cdot Z_1(\bar{x}, s) + Z_{0,1}(\bar{x}) + \frac{Po_m^*(\bar{x})}{s} = 0, \quad (5.3.17)$$

$$Z_1(1, s) = \frac{Z_{\delta 1}}{s}, \quad (5.3.18)$$

$$\frac{dZ_1(0, s)}{d\bar{x}} = Bi_m Z_1(0, s). \quad (5.3.19)$$

Далее, в соответствии с принятым методом решения, необходимо отыскать решение неоднородного линейного дифференциального уравнения второго порядка (5.3.17). Похожее уравнение решено С.В. Федосовым, применительно к принятым ранее обозначениям имеет вид [351]:

$$Z_1(\bar{x},s) = A \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \quad (5.3.20)$$

Константы интегрирования определим из граничных условий. Для применения условия (5.3.19) выполним необходимое дифференцирование:

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x},s)}{\partial \bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(\bar{x}\sqrt{s}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(\bar{x}\sqrt{s}) - \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{ch}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi, \quad (5.3.21)$$

$$\frac{dZ_1(0,s)}{d\bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot \text{sh}(0) + B \cdot \sqrt{s} \cdot \text{ch}(0) = B\sqrt{s}, \quad (5.3.22)$$

$$Z_1(0,s) = A \cdot \text{ch}(0) + B \cdot \text{sh}(0) = A. \quad (5.3.23)$$

Полученные результаты (5.3.22) и (5.3.23) переносим в (5.3.19) и получаем значение константы В:

$$B\sqrt{s} = \text{Bi}_m A \Rightarrow B = \frac{\text{Bi}_m}{\sqrt{s}} A. \quad (5.3.24)$$

Константу интегрирования А определим из граничного условия (5.3.18), с учетом решения (5.3.20) и значения константы В (5.3.24):

$$Z_1(1,s) = A \cdot \text{ch}\sqrt{s} + B \cdot \text{sh}\sqrt{s} - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (5.3.25)$$

$$\frac{Z_{\delta 1}}{s} = A \cdot \left[\text{ch}\sqrt{s} + \frac{\text{Bi}_m}{\sqrt{s}} \text{sh}\sqrt{s} \right] - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (5.3.26)$$

Из равенства (5.3.26) получаем значения для констант:

$$A = \frac{\left[\frac{Z_{\delta 1}}{s} + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \right] \sqrt{s}}{\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})} \quad (5.3.27)$$

$$B = \frac{\left[\frac{Z_{\delta 1}}{s} + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \right] \text{Bi}_m}{\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})} \quad (5.3.28)$$

Найденные константы интегрирования подставляем в общее решение (5.3.20) получаем окончательное решение уравнения диффузии МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка в безразмерных величинах в области изображений по Лапласу:

$$\begin{aligned} Z_1(\bar{x}, s) = & \frac{Z_{\delta 1} \text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} + \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{s[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} + \\ & + \frac{\text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ & + \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ & + \frac{\text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ & + \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{s\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi \\ & - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi, \end{aligned} \quad (5.3.29)$$

которое, после некоторых алгебраических преобразований, будет выглядеть так:

$$\begin{aligned} Z_1(\bar{x}, s) = & \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{s[\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]} + \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s[\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]} + \\ & + \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s}[\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]} \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi + \\ & + \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi - \\ & - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_{0,1}(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi - \frac{1}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} \text{Po}_m^*(\xi) \cdot \text{sh}[\sqrt{s}(\bar{x}-\xi)] d\xi. \end{aligned} \quad (5.3.30)$$

Опираясь на линейность обратного преобразования Лапласа, отображать полученное решение в действительные числа равенство (5.3.30) будем выполнять отдельными слагаемыми. Рассмотрим первое слагаемое (5.3.30):

$$\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{s[\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]}. \quad (5.3.31)$$

Отметим, что уравнение $\psi_1(s)=0$ имеет бесконечное множество корней, один из которых $s=0$, а остальные определяются соотношением:

$$\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) = 0. \quad (5.3.32)$$

Выражение (5.3.32) является трансцендентным характеристическим уравнением, переведем его в область тригонометрических функций:

$$\frac{\text{Bi}_m}{i} \sin(i\sqrt{s}) + \sqrt{s} \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0. \quad (5.3.33)$$

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

$$\text{Bi}_m \sin(\mu_m) + \mu_m \cdot \cos(\mu_m) = 0, \quad (5.3.34)$$

Следовательно:

$$\text{ctg}(\mu_m) = -\frac{\text{Bi}_m}{\mu_m} \quad \text{или} \quad \text{tg}(\mu_m) = -\frac{\mu_m}{\text{Bi}_m}. \quad (5.3.35)$$

Перевод полученного решения (5.3.30), при условии разложения и числителя, и знаменателя по степеням относительно s , в оригиналы осуществим в соответствии со второй теоремой разложения (3.2.23) [74-76]. Раскладываем числитель и знаменатель в степенные ряды относительно s :

$$\varphi_1(s) = Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) = Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \left[\bar{x}\sqrt{s} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right], \quad (5.3.36)$$

$$\frac{\varphi_1(s)}{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \sqrt{s}} = \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{3!} + \frac{s^2\bar{x}^5}{5!} + \dots \right], \quad (5.3.37)$$

$$\psi_1(s) = s[\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})] = s \text{Bi}_m \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + s\sqrt{s} \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] \quad (5.3.38)$$

$$\frac{\psi_1(s)}{s\sqrt{s}} = \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s}{3!} + \frac{s^2}{5!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right]. \quad (5.3.39)$$

Теперь продифференцируем функцию $\psi_1(s)$ при этом выполняя преобразования с учетом характеристического уравнения (5.3.32):

$$\begin{aligned} \psi_1'(s) &= [s\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + s\sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]' = \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \frac{1}{2\sqrt{s}} s \text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}) + \\ &+ s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \text{ch}(\sqrt{s}) + s \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \text{sh}(\sqrt{s}) = \frac{\sqrt{s}}{2} [\text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s})]. \end{aligned} \quad (5.3.40)$$

Найдем нулевое решение для первого слагаемого (5.3.30):

$$\psi_1'(s) = \frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] \right\}, \quad (5.3.41)$$

$$\frac{\varphi_1(s)}{\psi_1'(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \sqrt{s} \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{3!} + \frac{s^2\bar{x}^5}{5!} + \dots \right]}{\frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[s + \frac{s^3}{3!} + \frac{s^5}{5!} + \dots \right] \right\}}, \quad (5.3.42)$$

$$\frac{\varphi_1(0)}{\psi_1'(0)} = \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \bar{x}}{\text{Bi}_m + 1}. \quad (5.3.43)$$

В области оригиналов первое слагаемое решения (5.3.30) запишется:

$$L^{-1}[I] = \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \bar{x}}{\text{Bi}_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x})}{\sqrt{s} [\text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s})]} \exp(s_m \text{Fo}_m). \quad (5.3.44)$$

В выражении (5.3.44) выполним переход от гиперболических функций к тригонометрическим используя соотношения:

$$s_m = -\mu_m^2, \text{ch}\sqrt{s} \rightarrow \cos \mu_m, \text{sh}\sqrt{s} \rightarrow \frac{1}{i} \sin \mu_m. \quad (5.3.45)$$

Выполнив некоторые алгебраические и тригонометрические преобразования для первого слагаемого (5.3.30) в оригиналах получаем:

$$L^{-1}[I] = \frac{Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \bar{x}}{\text{Bi}_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \text{Bi}_m \sin(\mu_m \bar{x})}{\mu_m [\text{Bi}_m \cos \mu_m + \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m]} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \quad (5.3.46)$$

Отображение второго слагаемого полученного решения (5.3.30) из области изображений по Лапласу в действительные числа выполним аналогично:

$$\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s [\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sch}(\sqrt{s})]}. \quad (5.3.47)$$

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 (5.3.30):

$$\frac{\varphi_2(s)}{\psi_2'(s)} = \frac{Z_{\delta 1} \sqrt{s} \left[1 + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^2}{2!} + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^4}{4!} + \dots \right]}{\frac{\sqrt{s}}{2} \left\{ \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] + \left[s + \frac{s^2}{3!} + \frac{s^3}{5!} + \dots \right] \right\}}, \quad (5.3.48)$$

$$\frac{\varphi_2(0)}{\psi_2'(0)} = \frac{Z_{\delta 1}}{\text{Bi}_m + 1}. \quad (5.3.49)$$

В области оригиналов второе слагаемое решения (5.3.30) запишется:

$$L^{-1}[\text{II}] = \frac{Z_{\delta 1}}{\text{Bi}_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \text{ch}(\sqrt{s\bar{x}})}{\text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{sh}(\sqrt{s})} \exp(s_m \text{Fo}_m). \quad (5.3.50)$$

Выполнив некоторые алгебраические и тригонометрические преобразования для второго слагаемого решения (5.3.30) окончательно запишем:

$$L^{-1}[\text{II}] = \frac{Z_{\delta 1}}{\text{Bi}_m + 1} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2Z_{\delta 1} \cos(\mu_m \bar{x})}{\text{Bi}_m \cos \mu_m + \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m). \quad (5.3.51)$$

Проведем перевод в область оригиналов третьего слагаемого полученного решения (5.3.30) в изображениях:

$$\frac{\varphi_3(s)}{\psi_3(s)} = \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s\bar{x}}) + \sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s} [\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s})]} \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (5.3.52)$$

Разложим в степенной ряд числитель и знаменатель:

$$\varphi_3(s) = \left\{ \text{Bi}_m \left[\sqrt{s\bar{x}} + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^3}{3!} + \dots \right] + \sqrt{s} \left[1 + \frac{(\bar{x}\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right] \right\} \left\{ [\sqrt{s}(1-\xi)] + \frac{[\sqrt{s}(1-\xi)]^3}{3!} + \dots \right\} = \quad (5.3.53)$$

$$= s \left\{ \text{Bi}_m \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{6} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s\bar{x}^2}{2} + \dots \right] \right\} \left\{ (1-\xi) + \frac{s(1-\xi)^3}{6} + \dots \right\},$$

$$\frac{\psi_3(s)}{s} = \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s}{3!} + \frac{s^2}{5!} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right]. \quad (5.3.54)$$

Отыскиваем нулевое решение для числителя:

$$\varphi_3(0) = 0 \{ \text{Bi}_m [\bar{x} + 0] + [1 + 0] \} \{ (1-\xi) + 0 \} = 0. \quad (5.3.55)$$

Числитель третьего слагаемого аналогичен сумме числителей первого и второго. Переводим в оригиналы знаменатель, находя, в соответствии со второй теоремой разложения его производную:

$$\begin{aligned}
\psi_3'(s) &= [\sqrt{s} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + s \text{ch}(\sqrt{s})]' = \frac{1}{2\sqrt{s}} \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}) + \frac{1}{2} \text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) + \frac{\sqrt{s}}{2} \text{sh}(\sqrt{s}) = \\
&= -\frac{\sqrt{s}}{2\sqrt{s}} \text{ch}(\sqrt{s}) + \frac{1}{2} \text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{ch}(\sqrt{s}) + \frac{\sqrt{s}}{2} \text{sh}(\sqrt{s}) = \frac{1}{2} \text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \frac{\text{ch}(\sqrt{s})}{2} + \frac{\sqrt{s}}{2} \text{sh}(\sqrt{s}) = \\
&= \frac{1}{2} \text{Bi}_m \text{ch}(\sqrt{s}) + \frac{\text{ch}(\sqrt{s})}{2} - \frac{s}{2\text{Bi}_m} \text{ch}(\sqrt{s}) = \frac{\text{ch}(\sqrt{s})}{2} \left(\text{Bi}_m + 1 + \frac{s}{\text{Bi}_m} \right).
\end{aligned} \quad (5.3.56)$$

После тригонометрических преобразований в области действительных чисел третье слагаемое решения (5.3.30) окончательно выглядит так:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[\text{III}] &= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-\text{Bi}_m \sin(\mu_m \bar{x}) - \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{\text{Bi}_m \cos(\mu_m) + \cos(\mu_m) - \mu_m \sin(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) \times \\
&\quad \times \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi.
\end{aligned} \quad (5.3.57)$$

Теперь, проведем перевод в область оригиналов третьего слагаемого полученного решения (5.3.30) в изображениях:

$$\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} = \frac{\text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s}\bar{x}) + \sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}\bar{x})}{s\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})]} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \text{sh}[\sqrt{s}(1-\xi)] d\xi. \quad (5.3.58)$$

Разложим в степенной ряд числитель и знаменатель:

$$\begin{aligned}
\psi_4(s) &= s\sqrt{s}[\sqrt{s} \text{ch}(\sqrt{s}) + \text{Bi}_m \text{sh}(\sqrt{s})] = \\
&= s\sqrt{s} \left[\sqrt{s} \left[1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] + \text{Bi}_m \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] \right] = s^2 \left[\left[1 + \frac{s}{2!} + \dots \right] + \text{Bi}_m \left[1 + \frac{s^2}{3!} + \dots \right] \right].
\end{aligned} \quad (5.3.59)$$

Очевидно, что и знаменатель есть обобщенный полином относительно s . В знаменателе присутствует s^2 . Это значит, что нулевой корень будет двукратным. Для его поиска применяется формула [74]:

$$\begin{aligned}
\lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \frac{d}{ds} \left[\frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} \exp(s\text{Fo}_m) \right] \right\} &= \lim_{s \rightarrow 0} \left\{ \text{Fo}_m \exp(s\text{Fo}_m) \frac{\varphi_4(s)}{\psi_4(s)} + \right. \\
&\quad \left. + \exp(s\text{Fo}_m) \frac{\varphi_4'(s)}{\psi_4(s)} - \exp(s\text{Fo}_m) \frac{\varphi_4(s) \psi_4'(s)}{[\psi_4(s)]^2} \right\}.
\end{aligned} \quad (5.3.60)$$

Определяем необходимые значения для вычисления нулевого корня по правилу (5.3.60):

$$\exp(s\text{Fo}_m)|_{s \rightarrow 0} = \exp(0) = 1, \quad (5.3.61)$$

$$\varphi_4(s)|_{s \rightarrow 0} = s \left\{ \text{Bi}_m \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{6} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s\bar{x}^2}{2} + \dots \right] \right\} \left\{ (1-\xi) + \frac{s(1-\xi)^3}{6} + \dots \right\} \Big|_{s \rightarrow 0} = 0, \quad (5.3.62)$$

$$\varphi'_4(s) = s' \left\{ \text{Bi}_m \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{6} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s\bar{x}^2}{2} + \dots \right] \right\} \left\{ (1-\xi) + \frac{s(1-\xi)^3}{6} + \dots \right\} + s \left\{ \text{Bi}_m \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{6} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s\bar{x}^2}{2} + \dots \right] \right\}' \left\{ (1-\xi) + \frac{s(1-\xi)^3}{6} + \dots \right\} + \dots \quad (5.3.63)$$

$$+ s \left\{ \text{Bi}_m \left[\bar{x} + \frac{s\bar{x}^3}{6} + \dots \right] + \left[1 + \frac{s\bar{x}^2}{2} + \dots \right] \right\}' \left\{ (1-\xi) + \frac{s(1-\xi)^3}{6} + \dots \right\} = \{\text{Bi}_m \bar{x} + 1\} \{(1-\xi)\}, \quad \psi_4(0) = \text{Bi}_m + 1, \quad (5.3.64)$$

Дифференцируем знаменатель:

$$\begin{aligned} \psi'_4(s) &= s' [s \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{Bi}_m \operatorname{sh}(\sqrt{s})] + s [s \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{Bi}_m \operatorname{sh}(\sqrt{s})]' = \\ &= s \operatorname{ch}(\sqrt{s}) + \sqrt{s} \text{Bi}_m \operatorname{sh}(\sqrt{s}) + \\ &+ s \left[\operatorname{ch}(\sqrt{s}) + s \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{s})}{2\sqrt{s}} + \frac{\text{Bi}_m \operatorname{sh}(\sqrt{s})}{2\sqrt{s}} + \frac{\sqrt{s} \text{Bi}_m \operatorname{ch}(\sqrt{s})}{2\sqrt{s}} \right] = \\ &= s \left[\sqrt{s} \frac{\operatorname{sh}(\sqrt{s})}{2} + \frac{\operatorname{ch}(\sqrt{s})}{2} + \frac{\text{Bi}_m \operatorname{ch}(\sqrt{s})}{2} \right]. \end{aligned} \quad (5.3.65)$$

После тригонометрических преобразований в области действительных чисел четвертое слагаемое решения (5.3.30) окончательно выглядит так:

$$\begin{aligned} L^{-1}[\text{IV}] &= \frac{\text{Bi}_m \bar{x} + 1}{\text{Bi}_m + 1} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) (1-\xi) d\xi + \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-\text{Bi}_m \sin(\mu_m \bar{x}) - \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2 [\text{Bi}_m \cos(\mu_m) + \cos(\mu_m) - \mu_m \sin(\mu_m)]} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) \times \\ &\times \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) \sin[\mu_m (1-\xi)] d\xi. \end{aligned} \quad (5.3.66)$$

Пятое и шестое слагаемые (5.3.30) обращаются в ноль в силу характеристического уравнения. Складывая полученные решения по слагаемым (5.3.46), (5.3.51), (5.3.57) и (5.3.66) получаем:

$$\begin{aligned} Z_1(\bar{x}, \text{Fo}_m) &= Z_{\delta 1} \frac{(\text{Bi}_m \bar{x} + 1)}{\text{Bi}_m + 1} + \frac{\text{Bi}_m \bar{x} + 1}{\text{Bi}_m + 1} \int_0^1 \text{Po}_m^*(\xi) (1-\xi) d\xi + \\ &+ 2 \text{Bi}_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\text{Bi}_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{(\text{Bi}_m^2 + \text{Bi}_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 \text{Fo}_m) \left[\frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m (1-\xi)] d\xi \right] - \end{aligned}$$

$$-2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2 (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \sin[\mu_m (1-\xi)] d\xi. \quad (5.3.67)$$

Полученное выражение (5.3.67) является решением дифференциального уравнения (5.3.7) с неравномерным начальным распределением МССГК (5.3.8) и граничными условиями (5.3.9) и (5.3.10). Оно дает возможность прогнозировать распределение МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка, непосредственно взаимодействующем с жидкой фазой, либо, при биологической коррозии, распределение МССГК по толщине биопленки.

5.3.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей

На основе полученного решения (5.3.67) для первого микроучастка, непосредственно взаимодействующем с жидкой агрессивной средой, вначале выполним численный эксперимент, которым изучим влияние характеристик твердой и жидкой фаз, представленных в критериях подобия, на динамику нестационарного массопереноса.

Применение формулы (5.3.67) в реальных расчетах имеет некоторые затруднения, вызванные необходимостью определения корней трансцендентного характеристического уравнения по формуле (5.3.35).

Аналитически получить решение трансцендентного характеристического уравнения (5.3.35) невозможно, в работах академика А.В. Лыкова предложено отыскивать корни уравнений такого вида графически [168]. В данном случае необходимо построить графики функций $\operatorname{tg} \mu_m$ и μ_m / Bi_m (см. рис. 5.3), а затем определить абсциссы их пересечений. При выполнении численных экспериментов, для некоторых значений массообменного критерия Био определены корни уравнения (5.3.35), результаты представлены в таблице 5.1.

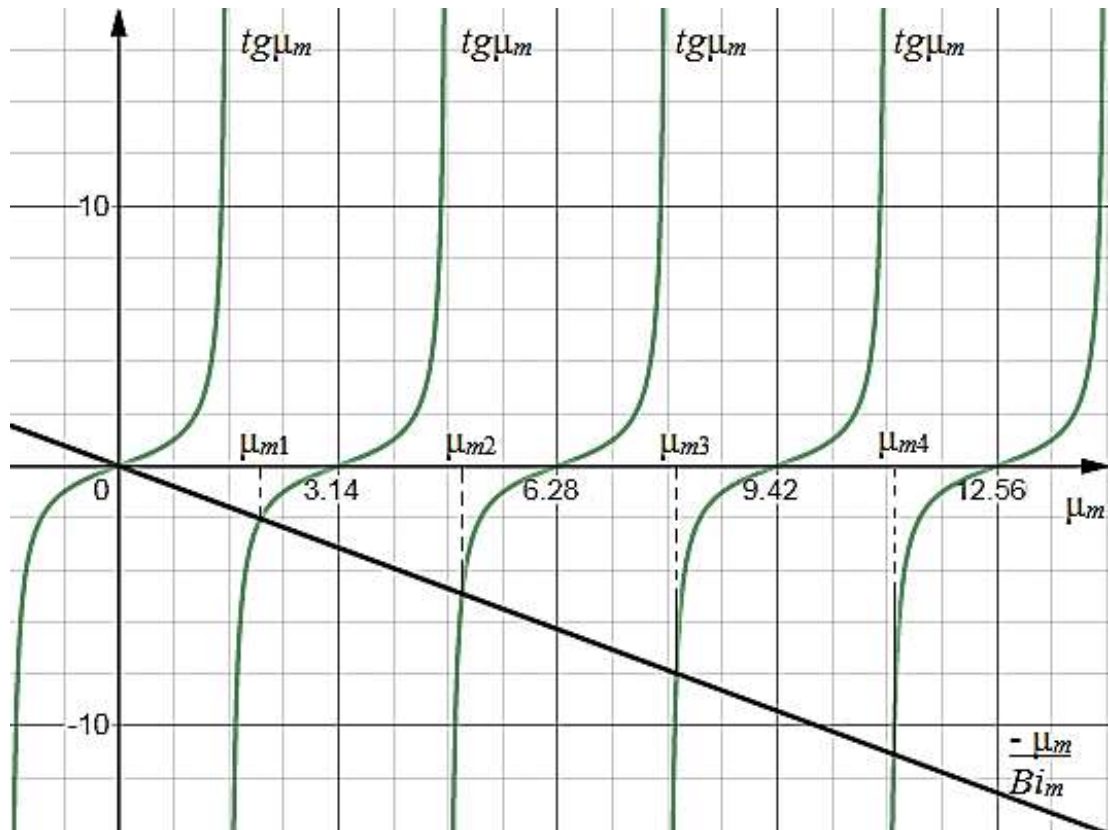


Рисунок 5.3. Расчетная схема поиска корней трансцендентного характеристического уравнения $\operatorname{tg} \mu_m = -\mu_m / Bi_m$

Таблица 5.1. – Корни трансцендентного характеристического уравнения $\operatorname{tg} \mu_m = -\mu_m / Bi_m$

Bi_m	μ_{m1}	μ_{m2}	μ_{m3}	μ_{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

Рассмотрим изменение распределения МССГК на различных временных этапах. В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменной критерии Фурье.

Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК i -го микропроцесса первого микроучастка, непосредственно взаимодействующем с жидкой фазой, при различных значениях массообменного числа Био, которое характеризует соотношение сил внешней и внутренней диффузии.

На рисунках 5.4. и 5.5 демонстрируются результаты расчета профилей безразмерных МССГК $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине первого микроучастка, на левой границе которой происходит массоотдача свободного гидроксида кальция в жидкую среду. Отметим, что при $Bi_m < 1$ массоперенос преимущественно определяется внешней массоотдачей, а при $Bi_m > 1$ внутренней диффузией, что и демонстрируют рисунки 5.4. и 5.5.

Последовательный анализ кривых на рисунках 5.4. и 5.5 показывает продвижение потока массы от левой границы микроучастка к правой. Проведенные расчеты при $Fo_m < 0,1$ показывают что за данный промежуток времени поток массы не достигает правой границы микроучастка.

Под кинетикой массопереноса, в соответствии заложенными в трудах А.В. Лыкова положениями теории тепломассопереноса, подразумевается изменение исследуемого параметра (температура, влажность, концентрация) во времени.

В рамках проводимого численного эксперимента направленного на изучение нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда», с учетом принятого разделения на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности целесообразно исследовать параметры: кинетика изменения безразмерного МССГК на поверхности конструкции, контактирующей с жидкой агрессивной средой; кинетика изменения среднего по первому микроучастку безразмерного МССГК; кинетика изменения безразмерного градиента МССГК на границе первого и второго микроучастка условно постоянного коэффициента массопроводности.

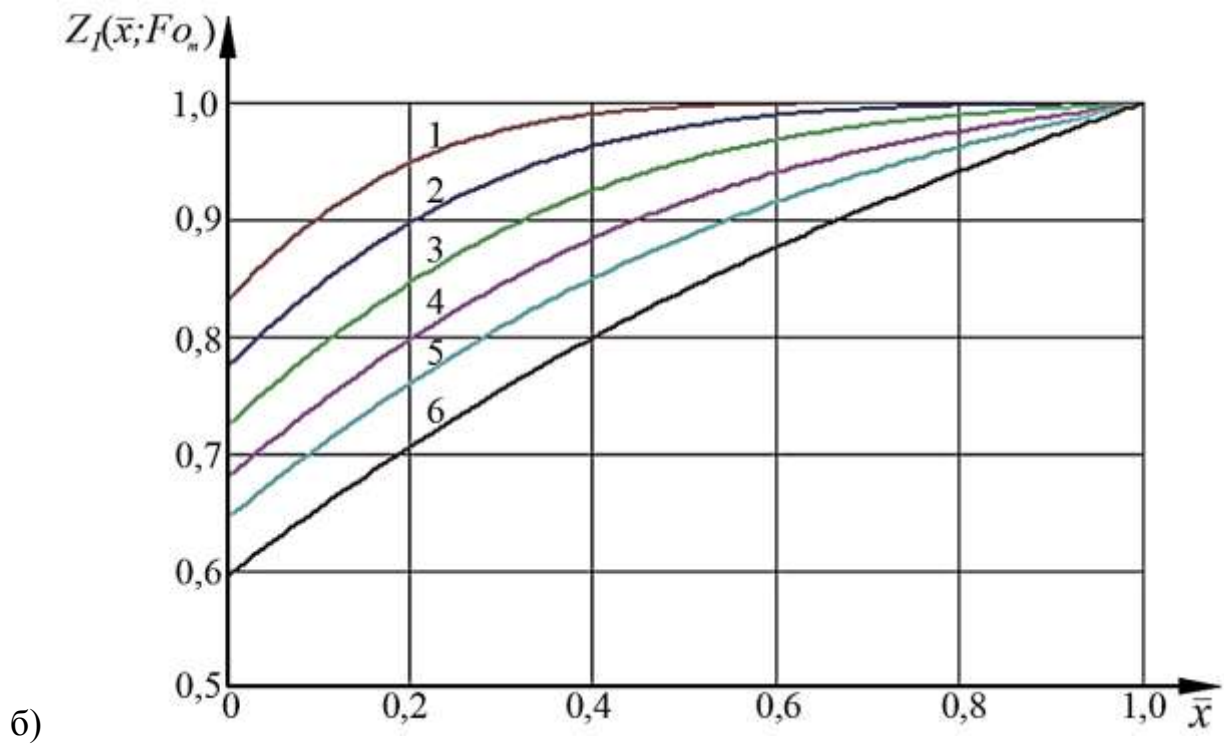
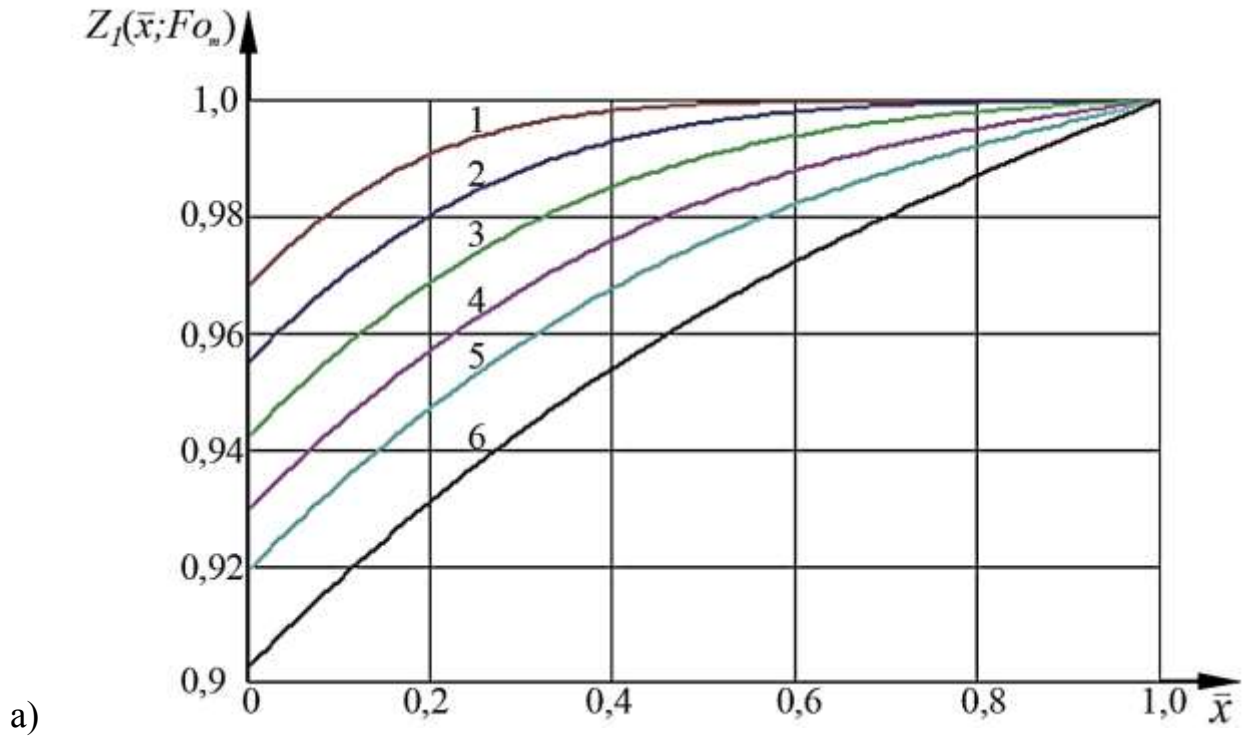


Рисунок 5.4. Номограммы безразмерных МССГК $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине первого микро- участка, контактирующего с жидкой агрессивной средой при значениях массообменных критерия Фурье : $Fo_m=1 - 0,03$; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 3 и критерия Био : а) $Bi_m = 0,1$; б) $Bi_m = 1$

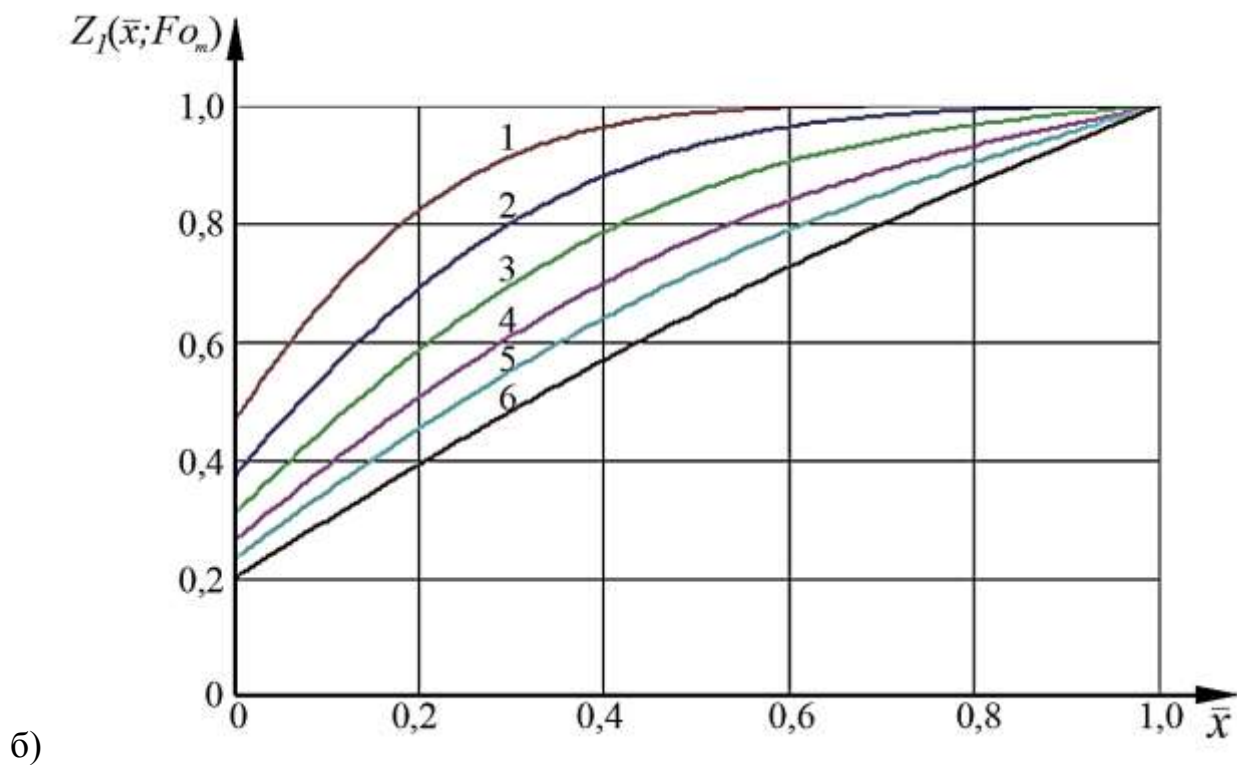
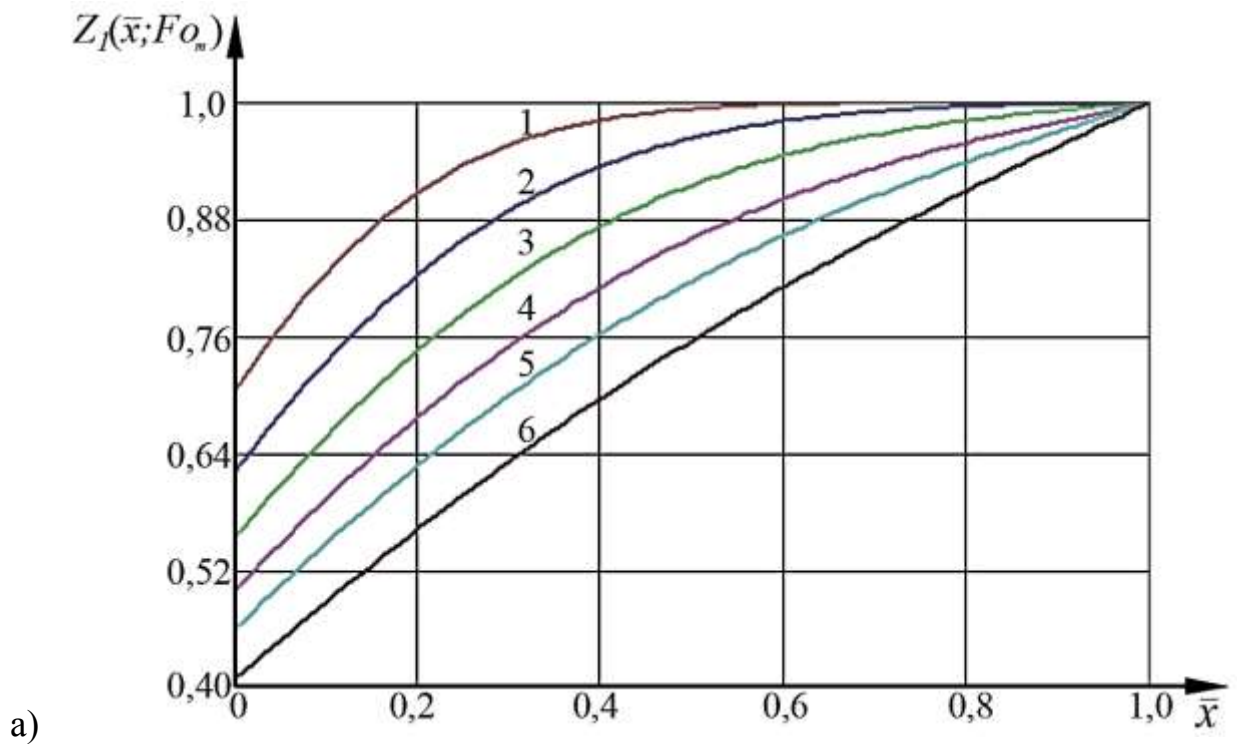


Рисунок 5.5. Номограммы безразмерных МССГК $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине первого микро- участка, контактирующего с жидкой агрессивной средой при значениях массообменных критерия Фурье : $Fo_m=1 - 0,03$; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 3 и критерия Био : а) $Bi_m = 2$; б) $Bi_m = 5$

Определим безразмерное МССГК на поверхности конструкции, контактирующей с жидкой агрессивной средой:

$$\begin{aligned}
 Z_1(1, Fo_m) = & Z_{\delta 1} \frac{Z_{\delta 1}}{Bi_m + 1} + \frac{1}{Bi_m + 1} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1 - \xi) d\xi + \\
 & + 2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{(Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \left[\frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0.1}(\xi) \sin[\mu_m (1 - \xi)] d\xi \right] - \\
 & - 2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{\mu_m (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \int_0^1 Po_m^*(\xi) \sin[\mu_m (1 - \xi)] d\xi.
 \end{aligned} \quad (5.3.68)$$

Результаты расчетов кинетики безразмерного МССГК на поверхности конструкции, контактирующей с жидкой агрессивной средой при различных значениях массообменного критерия Био, характеризующего соотношение сил внешней конвективной массоотдачи и внутренней диффузии приведены на рис. 5.6.

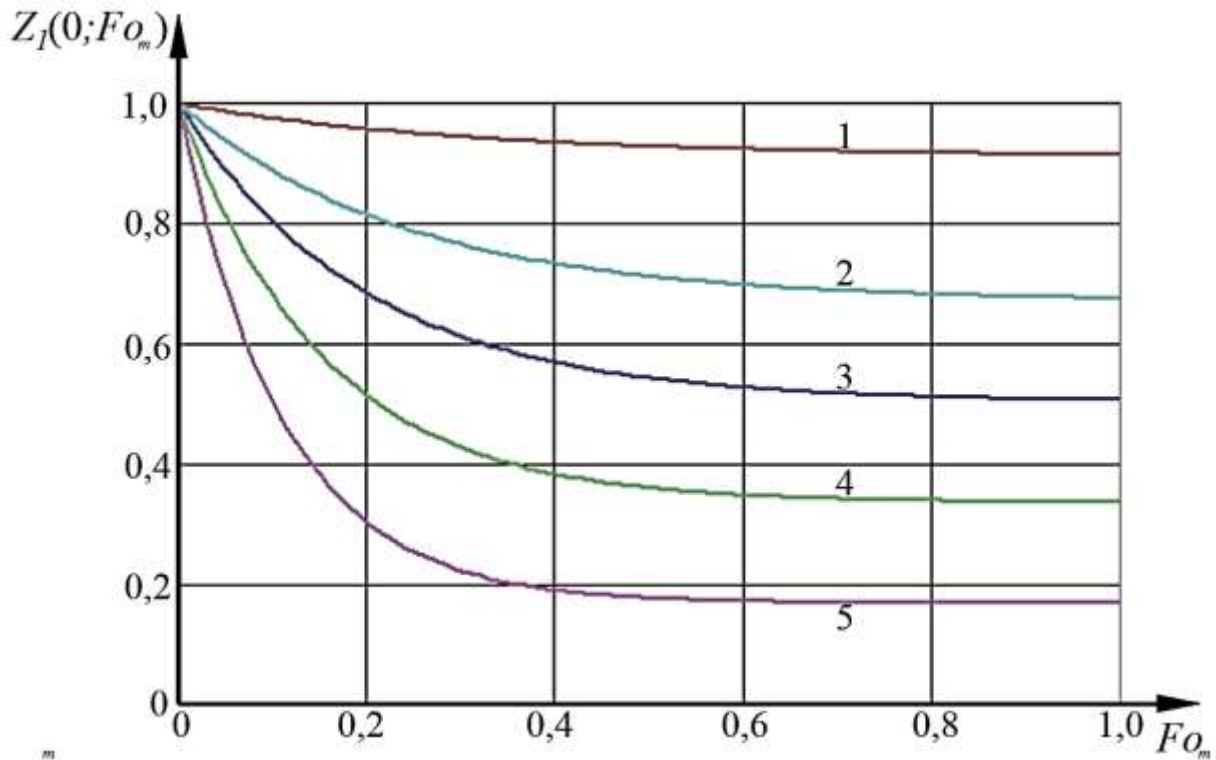


Рисунок 5.6. Кинетика изменения безразмерного МССГК на поверхности конструкции, контактирующей с жидкой агрессивной средой при значениях критерия $Bi_m=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5$

Получить выражение для расчета среднего по первому микроучастку безразмерного МССГК можно проинтегрировав основное решение (5.3.67):

$$\begin{aligned}
Z_{cp,1}(Fo_m) = & Z_{\delta 1} \frac{(Bi_m+2)}{2(Bi_m+1)} - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m(\cos \mu_m + 1) - \mu_m \sin \mu_m}{\mu_m (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \times \\
& \times \left[\frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right] + \frac{(Bi_m+2)}{2(Bi_m+1)} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi) d\xi - \\
& - 2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m(\cos \mu_m + 1) - \mu_m \sin \mu_m}{\mu_m^3 (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi.
\end{aligned} \tag{5.3.69}$$

Результаты расчетов изменения среднего по первому микроучастку безразмерного МССГК для наиболее распространённого интервала значений массообменного критерия Био при коррозии бетона в графической форме приведены на рис. 5.7.

Градиент безразмерного градиента МССГК на границе первого и второго микроучастка рассчитывается дифференцированием (5.3.67) по координате \bar{x} , при $\bar{x}=1$:

$$\begin{aligned}
\text{grad}Z_1(1, Fo_m) = & \left. \frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = \frac{Bi_m}{Bi_m+1} \left[Z_{\delta 1} + \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi) d\xi \right] + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(Bi_m^2 + \mu_m^2)}{(Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \left[\frac{Z_{\delta 1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi \right] - \\
& - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(Bi_m^2 + \mu_m^2)}{\mu_m^2 (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \sin[\mu_m(1-\xi)] d\xi.
\end{aligned} \tag{5.3.70}$$

Изменение безразмерного градиента МССГК на границе первого и второго микроучастка для наиболее распространённого интервала значений массообменного критерия Био при коррозии бетона в графической форме приведены на рис. 5.8.

Результат проведенного численного эксперимента для некоторых распространённых соотношений параметров гетерогенной системы «железобетонная конструкция – агрессивная среда» - модельные прогнозные МССГК в границах первого микроучастка. В безразмерных величинах в границах первого микроучастка с различным соотношением сил внутренней и внешней диффузии исследованы: динамика изменений МССГК; кинетика изменения МССГК на поверхности конструкции, контактирующей с жидкой агрессивной средой; кинетика изменения среднего

по первому микроучастку МССГК; кинетика изменения градиента МССГК на границе первого и второго микроучастка условно постоянного коэффициента массопроводности.

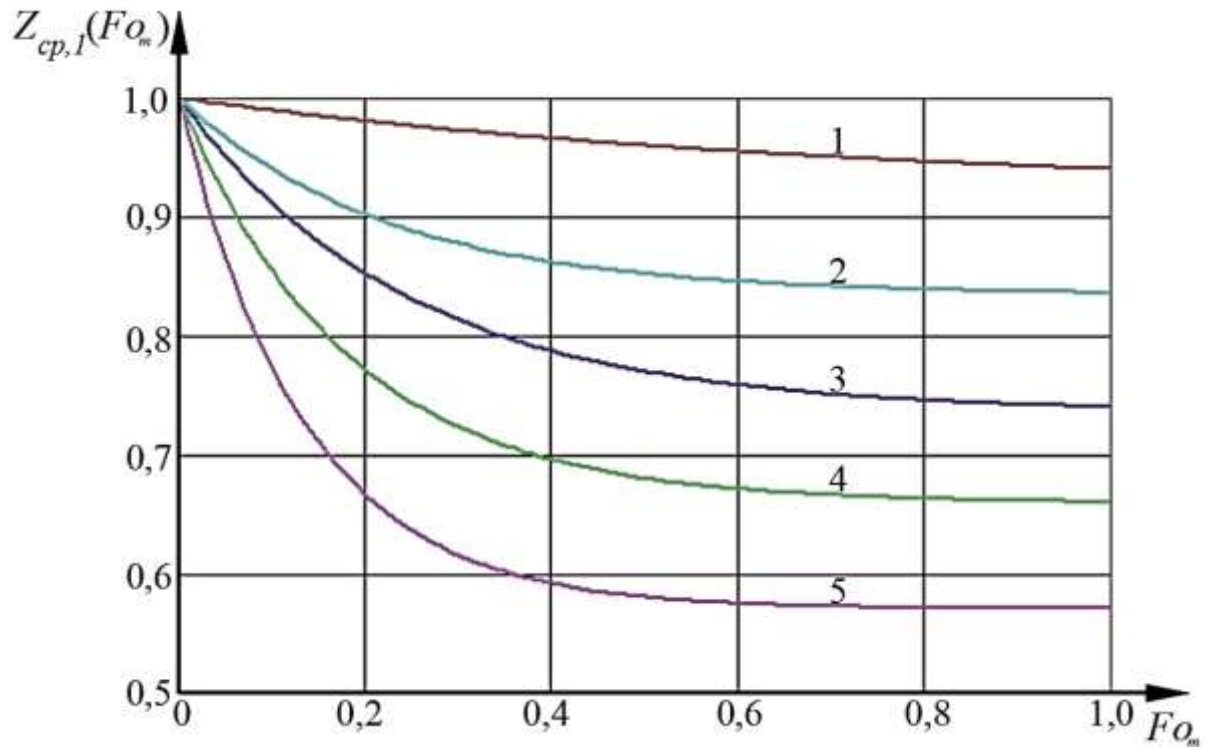


Рисунок 5.7. Кинетика изменения среднего по первому микроучастку безразмерного МССГК при значениях критерия $Vi_m=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5$

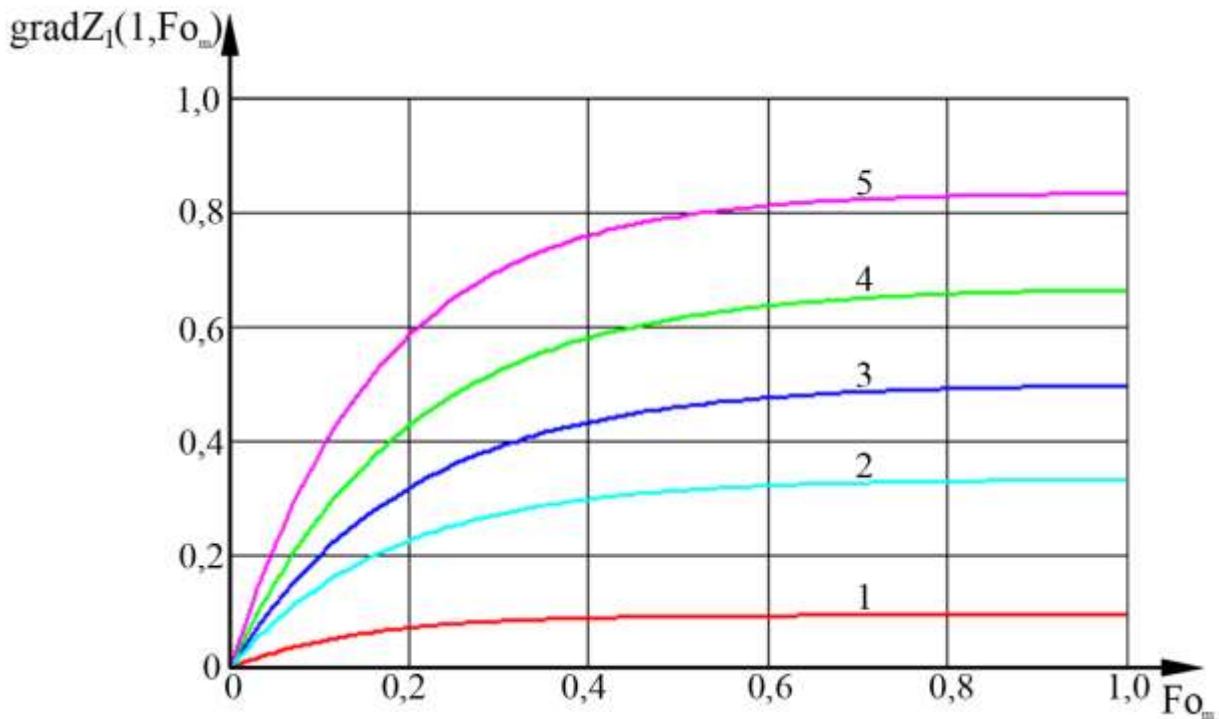


Рисунок 5.8. Кинетика изменения безразмерного градиента МССГК на границе первого и второго микроучастка при значениях критерия $Vi_m=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5$

Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о массопереносе в приграничных зонах при коррозии цементных бетонов [162,174,191,250,324].

5.4. Моделирование массопереноса промежуточных микроучастков

5.4.1. Математическая формулировка задачи

В принятой нами методологии расчета нестационарных массообменных процессов, при жидкостной и биологической коррозии, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, весь жизненный цикл разделяется на небольшие временные интервалы, а конструкция по толщине на каждом i -м микропроцессе на несколько микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности.

Разработанный комбинированный метод не имеет ограничений по количеству промежуточных микроучастков. Их отсутствие не влияет на схему расчета, так как на границах всех условно выделенные микроучастков выполняются граничные условия четвертого рода, подразумевающие равенство и потоков массы, и массосодержаний. А с другой стороны, этот же фактор позволяет вводит бесчисленное множество промежуточных микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности.

Итак, поток МССГК на i -м микропроцессе вдоль плоскости разделения микроучастков условно постоянного коэффициента массопроводности определяется градиентом МССГК предшествующего микроучастка:

$$k_1 \left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} = k_1 \text{grad} C_1(\delta_1, \tau) = k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1}. \quad (5.4.1)$$

Математически физические явления нестационарного массопереноса промежуточного микроучастка, расчетная схема которого - неограниченная пластина, при наличии на левой плоскости пластины потока массы и распределённого источника выделения(поглощения) свободного гидроксида

кальция, вследствие физико-химических превращений, описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial \tau} = k_2 \frac{\partial^2 C_2(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \tau > 0, \delta_1 \leq x \leq \delta_{21}, \quad (5.4.2)$$

$$C_2(x,\tau)|_{\tau=0} = C_2(x,\tau) = C_{0,2}(x), \quad (5.4.3)$$

$$C_2(\delta_2,\tau) = C_{\delta_2}, \quad (5.4.4)$$

$$\rho_{\text{бет}} k_2 \frac{\partial C_2(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1} = -q_{m1}. \quad (5.4.5)$$

В соответствии с расчетной схемой, движение вещества спровоцировано на левой плоскости любого промежуточного микроучастка потоком массы от предшествующего слева микроучастка, т.е. при решении линейного дифференциального уравнения (5.4.2) применяем граничное условие второго рода (5.4.5), а поток вещества определяется по градиенту МССГК предшествующего слева микроучастка.

Граничное условие на правой плоскости любого промежуточного микроучастка (5.4.5) устанавливает фиксированное значение МССГК на i -м микропроцессе, значение его должно полностью совпадать с последующим промежуточным микроучастком и с МССГК, получаемого расчетом подстановкой в (5.4.3) координаты δ_2 .

Распределение (5.4.3) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение МССГК по толщине промежуточного микроучастка в начале i -го микропроцесса. Частными случаями такого распределения могут быть: нулевое, либо равномерное. При необходимости, численные значения распределений МССГК могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений на предшествующем $(i-1)$ -м микропроцессе, получаемых методом интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами [139].

5.4.2. Решение задачи нестационарного массопереноса для промежуточного микроучастка

Математические модели тепломассопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа. Значения МССГК в системе уравнений (5.4.2) - (5.4.5) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия [127]:

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_2(x, \tau) - C_{\delta 2}}{C_{\delta 2}}, \bar{x} = \frac{x}{\delta_2}, Fo_m = \frac{k_2 \tau}{\delta_2^2}, Ki_{m1}^* = \frac{q_{m1} \delta_2}{k_2 C_{\delta 2} \rho_{бет}}, Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \cdot \delta_2^2}{k_2 \rho_{бет} \cdot C_{\delta 1}}. \quad (5.4.6)$$

Краевая задача массопроводности любого промежуточного слоя в безразмерном виде запишется так:

$$\frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (5.4.7)$$

$$\text{Начальное условие: } Z_2(\bar{x}, 0) = Z_{0,2}(\bar{x}). \quad (5.4.8)$$

$$\text{Граничные условия: } Z_2(1, Fo_m) = Z_{\delta 2}, \quad (5.4.9)$$

$$-\frac{\partial Z_2(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m1}^*. \quad (5.4.10)$$

Аналитическое решение краевой задачи диффузии МССГК на i -м микропроцессе промежуточного микроучастка (5.4.7) - (5.4.10) в системе «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», позволит прогнозировать распределение МССГК на любом промежуточном микроучастке. Последующее дифференцирование полученного решения позволит определять значения градиента МССГК на правой границе рассматриваемого микроучастка, что необходимо для расчета микроучастка последующего слева.

Для системы уравнений, аналогичной (5.4.7) - (5.4.10), но для процессов переноса тепла, решение уже получено ранее академиком РААСН С.В. Федосовым при моделировании промерзания влажных грунтов [343]. Приводим его, адаптировав под принятые нами обозначения переменных:

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

$$\begin{aligned}
& + \frac{8}{\pi^2} K_{i_{m1}}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] - \\
& - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)^2} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi. \quad (5.4.11)
\end{aligned}$$

Полученное выражение (5.4.11) является решением линейного дифференциального уравнения нестационарного массопереноса в любом промежуточном микроучастке на i -м микропроцессе (5.4.7) с неравномерным начальным распределением МССГК (5.4.8) и граничными условиями (5.4.9) и (5.4.10). Оно дает возможность прогнозировать распределение МССГК как по координате, так и во времени на i -м микропроцессе любого промежуточного микроучастка, при наличии градиента МССГК на левой границе условно выделяемых промежуточных микроучастков и объемного источника выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений.

5.4.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса для промежуточного микроучастка

Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК i -го микропроцесса промежуточного микроучастка, при различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева, которое характеризует интенсивность потока массы на левой плоскости рассматриваемого микроучастка.

Отметим удобство использования решения (5.4.11), так как характеристическое уравнение решено, а его корни уже внесены в переменные [343]. Рассмотрим изменение распределения МССГК на различных временных этапах. В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменном критерии Фурье.

Продвижение фронта потока массы в глубь промежуточного микроучастка по времени наглядно демонстрирует рисунок 5.9. Распределение МССГК изменяется слева направо по градиенту предшествующего микроучастка. Так, например, следует отметить близость градиентов при массообменных критериях Фурье первого

$Fo_{m1} = 0,1$ и второго $Fo_{m2} = 0,05$ микроучастков (рисунки 5.4 и 5.9). Следует заметить, что в рамках принятого разделения на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности при одном и том же рассматриваемом временном интервале, критерии Фурье соседних микроучастков никогда не будут равны, в силу неравенства в них коэффициентов массопроводности.

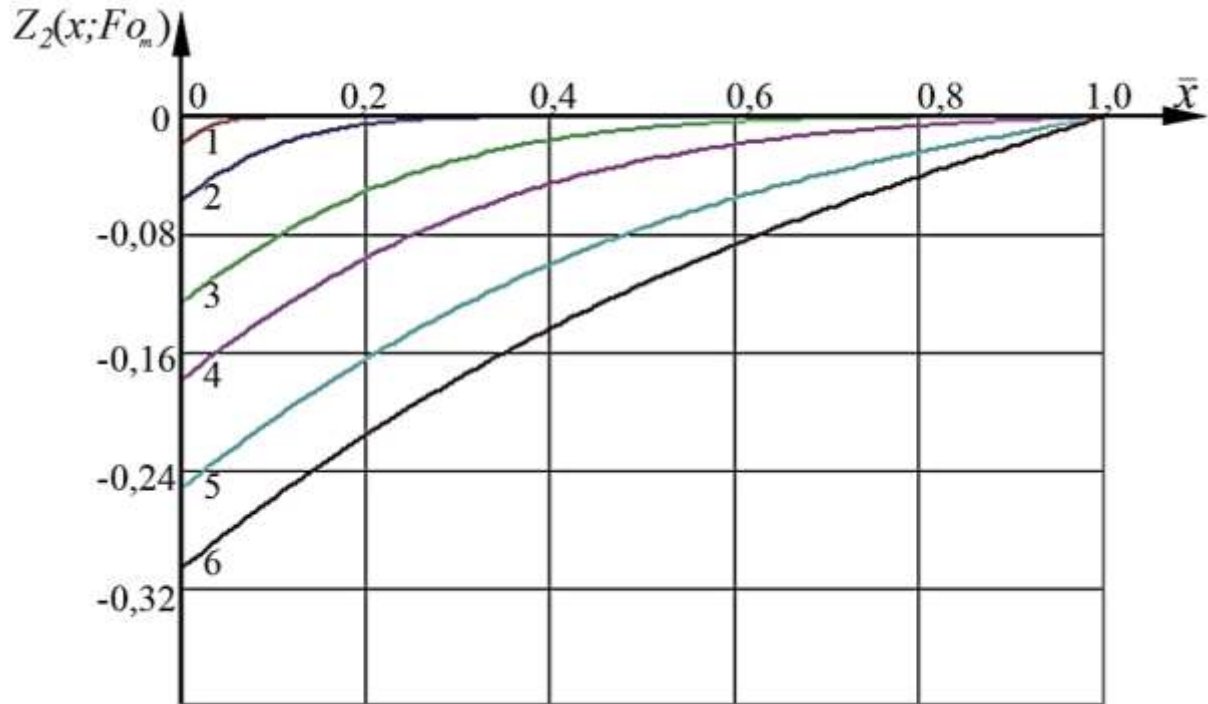


Рисунок 5.9. Номограмма безразмерных МССГК по толщине промежуточного микроучастка $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ при значениях массообменных критерия Фурье: $Fo_m=1 - 0,001$; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3; и модифицированного массообменного критерия Кирпичева $Ki_{m1}^*=0,5$;

Исследуем влияние интенсивности потока массы на распределения МССГК. Для этого выполним расчеты профилей МССГК при различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева (рисунок 5.10).

В рамках проводимого численного эксперимента направленного на изучение нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда», с учетом принятого разделения на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности для промежуточных микроучастков целесообразно исследовать кинетику изменения следующих параметров: среднего по микроучастку безразмерного МССГК и безразмерного градиента МССГК на правой границе микроучастка.

Определим среднее безразмерное МССГК в зависимости от массообменного критерия Фурье для промежуточного микроучастка проинтегрировав его основное решение (5.4.11):

$$\begin{aligned}
 Z_{cp,2}(Fo_m) = & \int_0^1 Z_2(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = Ki_{m1}^* \left(\frac{\bar{x}^2}{2} - \bar{x} \right) \Big|_0^1 + 2\bar{x} \int_0^1 (Z_{0,2}(\xi) + \xi Po_m^*(\xi)) d\xi \Big|_0^1 + \\
 & + \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi \Big|_0^1 + \\
 & + \frac{16}{\pi^3} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)^3} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \Big|_0^1 - \\
 & - \frac{16}{\pi^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)^3} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi \Big|_0^1, \quad (5.4.12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{cp,2}(Fo_m) = & -\frac{Ki_{m1}^*}{2} + 2 \int_0^1 (Z_{0,2}(\xi) + \xi Po_m^*(\xi)) d\xi + \\
 & + \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi - \\
 & - \frac{16}{\pi^3} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)^3} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi + \\
 & + \frac{16}{\pi^3} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)^3} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right]. \quad (5.4.13)
 \end{aligned}$$

Результаты расчетов изменения среднего по промежуточному микроучастку безразмерного МССГК для наиболее распространённого интервала значений модифицированного массообменного критерия Кирпичева при жидкостной коррозии бетона в графической форме приведены на рисунке 5.11.

Кинетика изменения безразмерного градиента МССГК на правой границе любого промежуточного микроучастка, необходимый для расчета последующего, рассчитывается дифференцированием (5.4.11) по координате \bar{x} , при $\bar{x}=1$:

$$\begin{aligned}
 grad Z_2(1, Fo_m) = & \frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=1} = Ki_{m1}^* - \frac{4}{\pi} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] - \\
 & - \pi \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} (2m-1) \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi + \\
 & + \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m-1}}{(2m-1)} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos \left[\frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi. \quad (5.4.14)
 \end{aligned}$$

Изменение безразмерного градиента МССГК на правой границе любого промежуточного микроучастка, для наиболее распространённого интервала значений модифицированного массообменного критерия Кирпичева при жидкостной коррозии бетона в графической форме приведены на рисунке 5.12. Отмечаем, что на отрезке $0 \leq Fo_m \leq 0,1$ градиент МССГК крайне мал, в масштабе рисунка 5.12а не отличается от нулевых значений, поэтому рассмотрим данный отрезок в увеличенном масштабе. Результаты численного эксперимента по расчету безразмерного градиента МССГК при малых значениях массообменного критерия Фурье показывает, что в любом значении массообменного модифицированного критерия Кирпичева $Ki_{m1}^* \leq 2$ до значений критерия Фурье $Fo_m < 0,02$ градиент МССГК отсутствует.

Полученные в рамках принятой расчетной схемы решения (5.4.11), (5.4.13) и (5.4.14), с учетом принятого деления на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности, позволяют прогнозировать кинетику и динамику нестационарного массопереноса как свободного гидроксида кальция, так и агрессивных компонентов на любом промежуточном микроучастке. Результат проведенного численного эксперимента - модельные прогнозные МССГК в границах промежуточного микроучастка для некоторых распространённых соотношений параметров гетерогенной системы «железобетонная конструкция – агрессивная среда». В безразмерных величинах в границах промежуточного микроучастка при различных величинах потока массы на левой плоскости исследованы: динамика изменений МССГК; кинетика изменения среднего по промежуточному микроучастку МССГК; кинетика изменения градиента МССГК на правой граничной плоскости микроучастка условно постоянного коэффициента массопроводности. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о коррозионном массопереносе при биологической и жидкостной коррозии бетонов первого и второго вида [11,164,319,337].

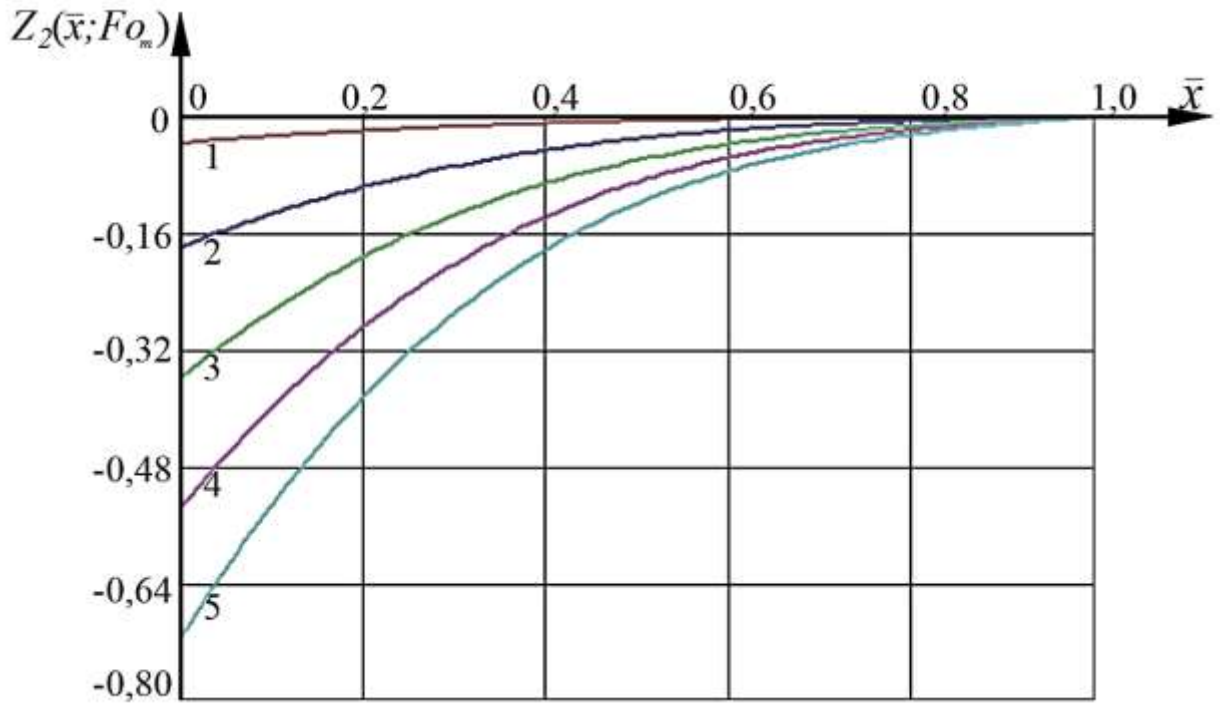


Рисунок 5.10. Номограмма безразмерных МСГК по толщине промежуточного микроучастка $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ при значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m=0,1$; и модифицированных массообменных критериях Кирпичева $Ki_m^*=1 - 0,1$; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

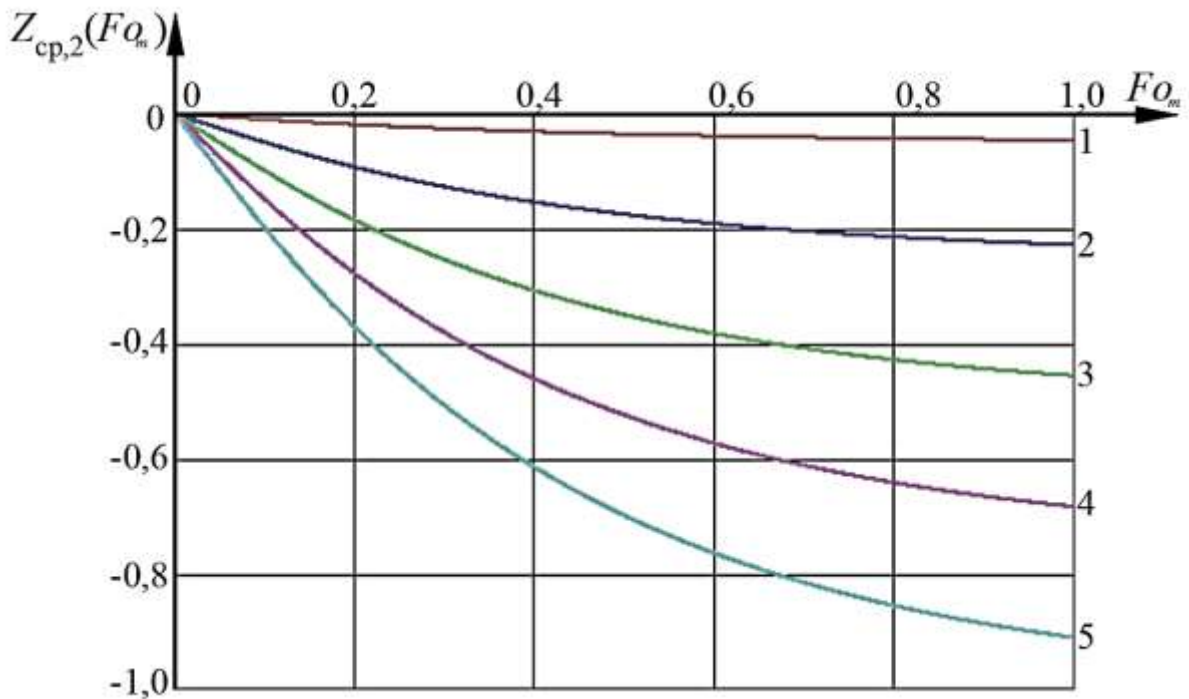
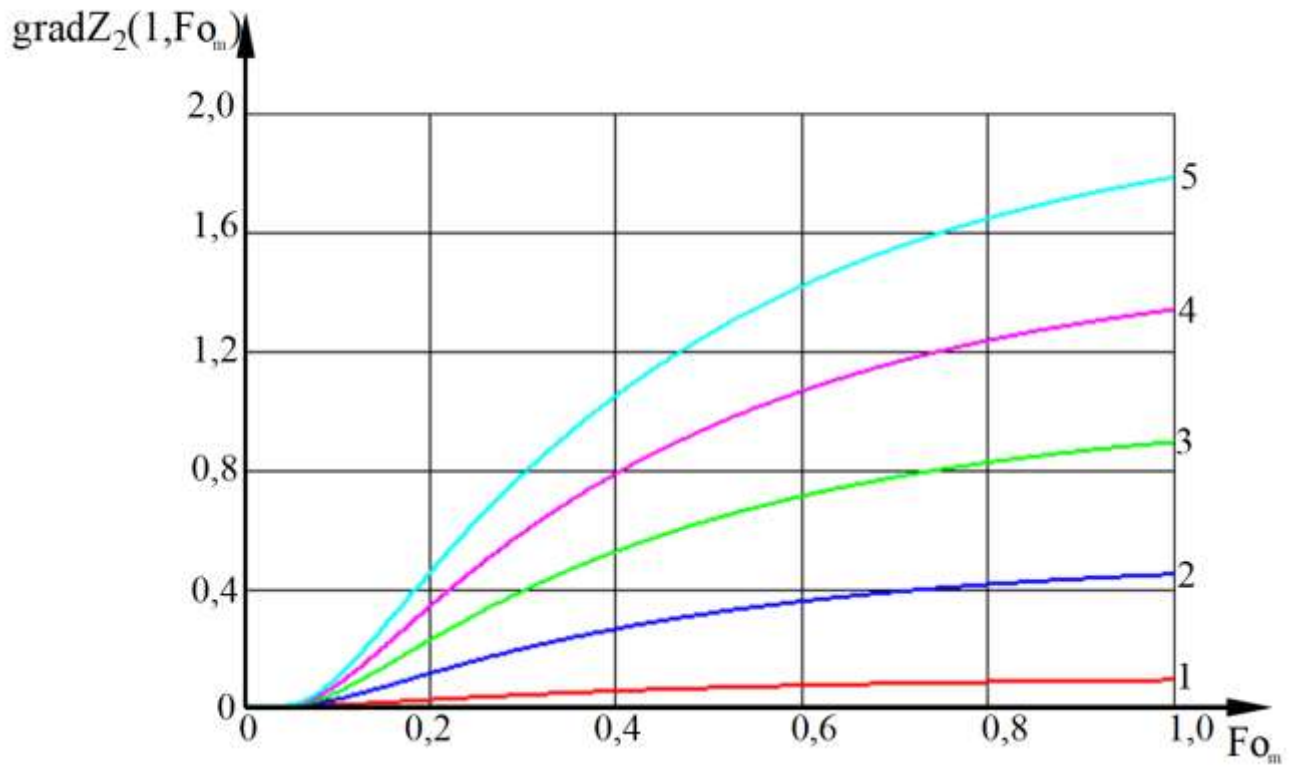


Рисунок 5.11. Кинетика изменения среднего по промежуточному микроучастку безразмерного МСГК $Z_{cp,2}(Fo_m)$ при значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева:

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

a)



б)

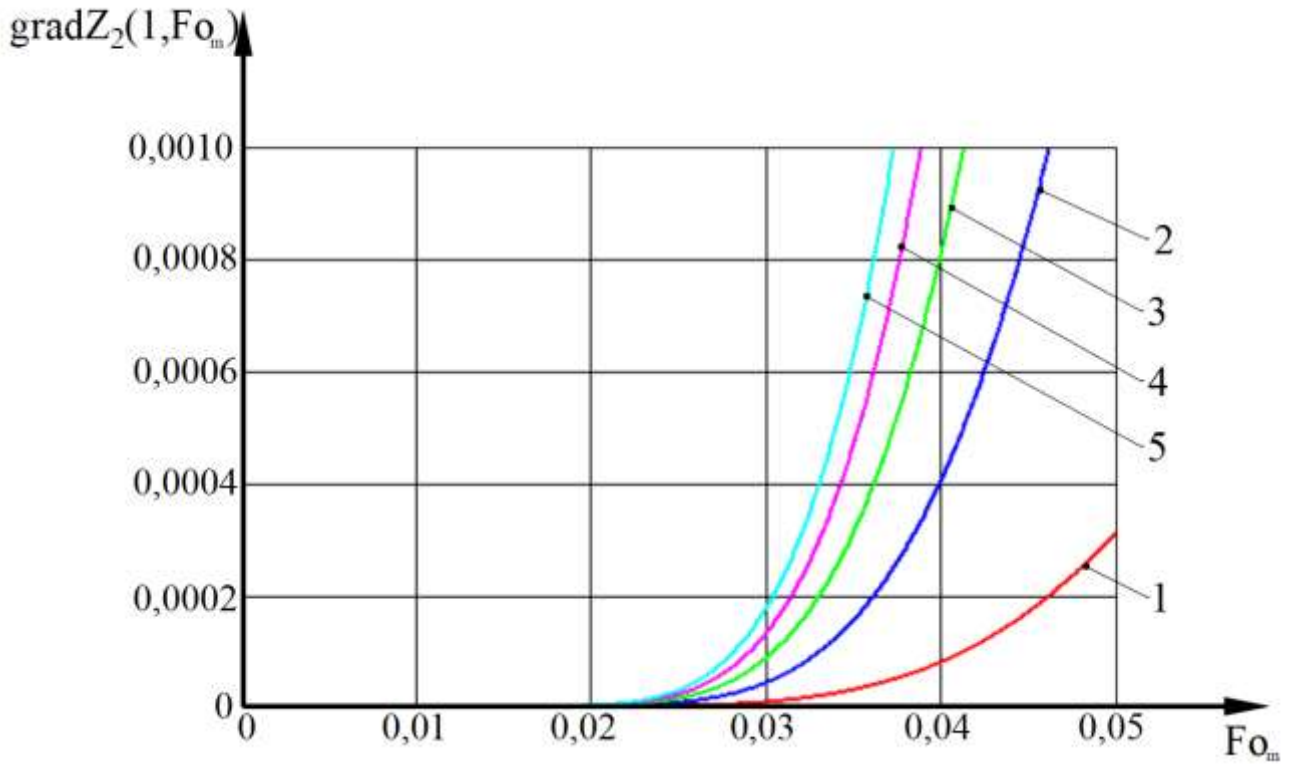


Рисунок 5.12. Кинетика изменения безразмерного градиента МССГК на правой границе микроучастка $\text{grad}Z_2(1, Fo_m)$ при значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева: $Ki_m^*=1$ - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

5.5. Моделирование нестационарного массопереноса крайнего односторонне изолированного микроучастка

5.5.1. Математическая формулировка задачи

Правая граничная плоскость крайнего микроучастка, по принятой нами методологии расчета нестационарных массообменных процессов, при жидкостной и биологической коррозии, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, не взаимодействует с агрессивной средой (например, среда неагрессивна, либо на него нанесен слой изоляции). Его расчетная схема – плоская пластина, с действующим на левой плоскости потоком массы, установившимся от предшествующего слева промежуточного микроучастка, в то же время на левой граничной плоскости поток массы переносимого компонента отсутствует.

Поток МССГК на i -м микропроцессе вдоль граничной плоскости разделения крайнего микроучастка с предшествующем промежуточным микроучастком условно постоянного коэффициента массопроводности определяется градиентом МССГК предшествующего микроучастка:

$$k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta-\delta_3} = k_2 \text{grad} C_2(\delta_2, \tau) = k_3 \left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta}. \quad (5.5.1)$$

Математически физические явления нестационарного массопереноса крайнего микроучастка, при наличии на левой плоскости пластины потока массы и распределённого по толщине микроучастка источника выделения(поглощения) свободного гидроксида кальция, вследствие физико-химических превращений, описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial \tau} = k_3 \frac{\partial^2 C_3(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad \tau > 0, \quad \delta - \delta_3 \leq x \leq \delta, \quad (5.5.2)$$

$$C_3(x, \tau)|_{\tau=0} = C_3(x, \tau) = C_{0,3}(x), \quad (5.5.3)$$

$$\left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta} = 0, \quad (5.5.4)$$

$$\rho_{\text{бет}} k_3 \left. \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta-\delta_3} = -q_{m3}. \quad (5.5.5)$$

Распределение (5.5.3) – начальное условие, описывающее математической функцией распределение МССГК по толщине крайнего микроучастка в начале i -го микропроцесса. Частными случаями такого распределения могут быть: нулевое, либо равномерное. При необходимости, численные значения распределений МССГК могут быть аппроксимированы [143] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Аналогично, можно выполнить переход от сложной математической записи решений на предшествующем $(i-1)$ -м микропроцессе, получаемых методом интегрального преобразования Лапласа в форме сумм рядов, к более простым функциям, например полиномами [139].

В соответствии с расчетной схемой, движение вещества спровоцировано на левой граничной плоскости крайнего микроучастка потоком массы от предшествующего промежуточного микроучастка, т.е. при решении линейного дифференциального уравнения (5.5.2) применяем граничное условие второго рода (5.5.5), а поток вещества определяется по градиенту МССГК предшествующего слева микроучастка.

Граничное условие на правой плоскости любого крайнего микроучастка (5.5.5) – условие проляции (частный случай граничного условия второго рода), математически отражающее отсутствие потока свободного гидроксида кальция.

5.5.2. Решение задачи нестационарного массопереноса для крайнего микроучастка

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа [351]. Значения МССГК в системе уравнений (5.5.2) - (5.5.5) приведем в безразмерный вид, а к параметрам процесса применим критерии подобия:

$$Z_3(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_3(x, \tau) - C_\delta}{C_\delta}, \bar{x} = \frac{x}{\delta_3}, Fo_m = \frac{k_3 \tau}{\delta_3^2}, Ki_{m3}^* = \frac{q_{m2} \delta_3}{k_3 C_\delta \rho_{\text{бет}}}, Po_m^*(\bar{x}) = \frac{q_v(x) \cdot \delta_3^2}{k_3 \rho_{\text{бет}} \cdot C_\delta} \quad (5.5.6)$$

Краевая задача массопроводности крайнего микроучастка в безразмерных величинах запишется так:

$$\frac{\partial Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (5.5.7)$$

$$\text{Начальное условие: } Z_3(\bar{x}, 0) = Z_{0,3}(\bar{x}). \quad (5.5.8)$$

Граничные условия:

$$\frac{\partial Z_3(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0 \quad (5.5.9)$$

$$-\frac{\partial Z_3(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m2}^*. \quad (5.5.10)$$

Аналитическое решение краевой задачи диффузии МССГК на i -м микропроцессе крайнего микроучастка (5.5.7) - (5.5.10) в системе «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», позволит прогнозировать распределение МССГК на рассматриваемом микроучастке.

Поиск в литературных источниках показал, что профессорами С.П. Рудоба-штой и Э.М. Карташовым [127] решено дифференциальное уравнение нестационарной массопроводности в неограниченной пластине, при наличии распределенного источника массы по толщине пластины, неравномерным начальным распределением вещества и граничными условиями второго рода на каждой поверхности пластины. Полученное ими решение легко распространить на задачу диффузии МССГК для i -го микропроцесса крайнего микроучастка (5.5.7) - (5.5.10). Для этого на место массообменного критерия Кирпичева на правой границе подставляем нулевые значения, а кроме этого при переходе в безразмерный вид необходимо заменить массообменный критерий Кирпичева на модифицированный, так как в принятых обозначениях (5.5.6) принята не разница между массосодержаниями, а фиксированное значение МССГК на правой границе микроучастка. После выполнения необходимых замен и преобразований, решение системы уравнений нестационарной массопроводности МССГК на i -м микропроцессе крайнего микроучастка (5.5.7) - (5.5.10) следующее:

$$Z_3(\bar{x}, Fo_m) = -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[(1-\bar{x})^2 - \frac{1}{3} + Fo_m \right] + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi +$$

$$\begin{aligned}
& +2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \\
& \quad + \frac{2}{\pi^2} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi n \bar{x})}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) - \\
& \quad - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \\
& \quad + \left(Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi. \quad (5.5.11)
\end{aligned}$$

Полученное выражение (5.5.11) является решением линейного дифференциального уравнения нестационарного массопереноса крайнего микроучастка на i -м микропроцессе (5.5.7) с неравномерным начальным распределением МССГК (5.5.8), наличии распределённого источника МССГК и граничными условиями (5.5.9) и (5.5.10). Оно дает возможность прогнозировать распределение МССГК как по координате, так и во времени на i -м микропроцессе крайнего микроучастка, при нестационарном массопереносе свободного гидроксида кальция в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции.

5.5.3. Численные эксперименты кинетики и динамики нестационарного массопереноса для крайнего микроучастка

Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК i -го микропроцесса крайнего микроучастка, при различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева, которое характеризует интенсивность потока массы на левой граничной плоскости рассматриваемого микроучастка. Отметим удобство использования решения (5.5.11), так как характеристическое уравнение решено, а его корни уже внесены в переменные [343]. Рассмотрим изменение рас-

пределения МССГК на различных временных этапах. В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменном критерии Фурье.

Рассмотрим продвижение фронта потока массы в глубь крайнего микроучастка по времени на рисунке 5.13. Распределение МССГК изменяется слева направо по градиенту предшествующего микроучастка. Так, например, следует отметить близость градиентов при массообменных критериях Фурье промежуточного $Fo_{m2} = 0,2$ и крайнего $Fo_{m3} = 0,1$ микроучастков (рисунки 5.9 и 5.13). Следует заметить, что в рамках принятого разделения на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности при одном и том же рассматриваемом временном интервале, критерии Фурье соседних микроучастков никогда не будут равны, в силу неравенства в них коэффициентов массопроводности.

При нестационарном массопереносе свободного гидроксида кальция в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» градиент распределений МССГК, который в безразмерных переменных отображается модифицированным массообменным критерием Кирпичева, на границах микроучастков изменяется. Рассмотрим его влияние на распределение МССГК крайнего микроучастка (см. рисунок 5.14).

В рамках проводимого численного эксперимента направленного на изучение нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда», с учетом принятого разделения на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности для крайнего микроучастка целесообразно исследовать кинетику изменения следующих параметров: среднего по микроучастку безразмерного МССГК и изменение МССГК на правой границе микроучастка, т.е. на изолированной поверхности конструкции.

Определим изменение во времени безразмерного МССГК на изолированной поверхности конструкции, подставив в решение (5.5.11) координату $\bar{x}=1$:

$$Z_3(1, Fo_m) = \frac{K_{i_{m2}}^* (1 - 3Fo_m)}{6} + \frac{2}{\pi^2} K_{i_{m2}}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) +$$

$$\begin{aligned}
& + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi - \\
& - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \\
& + \left(Fo_m + \frac{1}{3}\right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi. \quad (5.5.12)
\end{aligned}$$

Проведенные по выражению (5.5.12) расчеты кинетики безразмерного МССГК на изолированной поверхности конструкции с различными значениями потока массы на левой границе крайнего микроучастка различных приведены на рисунке 5.15. В критериальном подходе поток массы характеризует модифицированный массообменный критерий Кирпичева. Из рисунка 5.15 отчетливо видно, что при значения массообменного критерия Фурье $Fo_m < 0,3$ на изолированной поверхности отсутствует изменения в массосодержании целевого компонента при любом значении массообменного модифицированного критерия Кирпичева $Ki_{m1}^* \leq 2$.

Определим безразмерное МССГК в зависимости от массообменного критерия Фурье для крайнего микроучастка, проинтегрировав его основное решение (5.4.11):

$$\begin{aligned}
Z_{cp,3}(Fo_m) = & \int_0^1 Z_3(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[\bar{x} - \bar{x}^2 + \frac{\bar{x}^3}{3} - \frac{\bar{x}}{3} + \bar{x} Fo_m \right] \Big|_0^1 + \frac{\bar{x}}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi \Big|_0^1 + \\
& + \bar{x} \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi \Big|_0^1 + \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi \Big|_0^1 + \\
& + \frac{2}{\pi^3} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi n \bar{x})}{n^3} \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) \Big|_0^1 + \left(\bar{x} Fo_m + \frac{\bar{x}^3}{6} - \frac{1}{6} \bar{x} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi \Big|_0^1 - \\
& - \frac{2}{\pi^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi m \bar{x})}{m^3} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi \Big|_0^1, \quad (5.5.13)
\end{aligned}$$

$$Z_{cp,3}(Fo_m) = -\frac{Ki_{m2}^* Fo_m}{2} + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi + Fo_m \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi. \quad (5.5.14)$$

Результаты расчетов кинетики изменения среднего по крайнему микроучастку безразмерного МССГК для наиболее распространённого интервала значений модифицированного массообменного критерия Кирпичева при жидкостной коррозии бетона в графической форме приведены на рисунке 5.11.

Полученные в рамках принятой расчетной схемы решения (5.5.11), (5.5.12) и (5.5.14) с учетом принятого деления на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности, позволяют прогнозировать кинетику и динамику нестационарного массопереноса как свободного гидроксида кальция, так и агрессивных компонентов на крайнем односторонне изолированном микроучастке.

Результат проведенного численного эксперимента - модельные прогнозные МССГК в границах крайнего микроучастка для некоторых распространённых соотношений параметров гетерогенной системы «железобетонная конструкция – агрессивная среда». В безразмерных величинах в границах крайнего микроучастка при различных величинах потока массы на левой плоскости исследованы: динамика изменений МССГК; кинетика изменения среднего по крайнему микроучастку МССГК; кинетика изменения безразмерного МССГК на изолированной поверхности конструкции. Полученные результаты хорошо коррелируют с известными экспериментальными данными и согласуются с реальными физическими представлениями о коррозионном массопереносе при газовой, биологической и жидкостной коррозии бетонов [11,164,319,337,436].

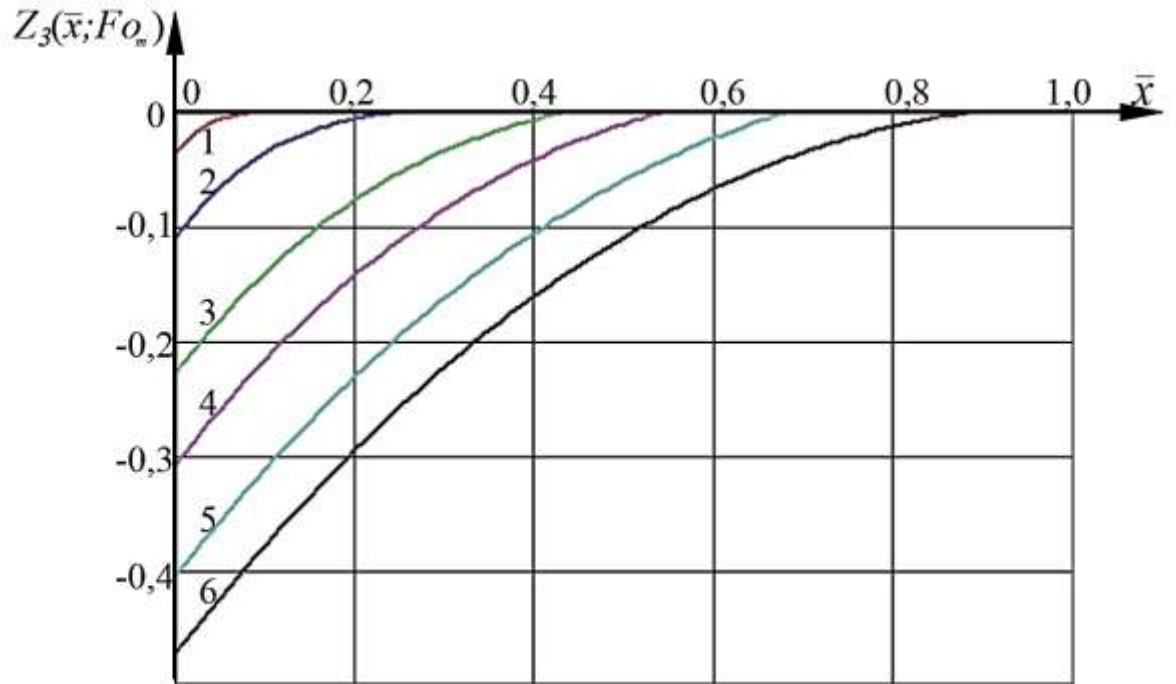


Рисунок 5.13. Номограмма безразмерных МСГК по толщине крайнего микроучастка $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$ при значениях массообменных критерия Фурье:

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

и модифицированного массообменного критерия Кирпичева $Ki^*_{m2}=1;$

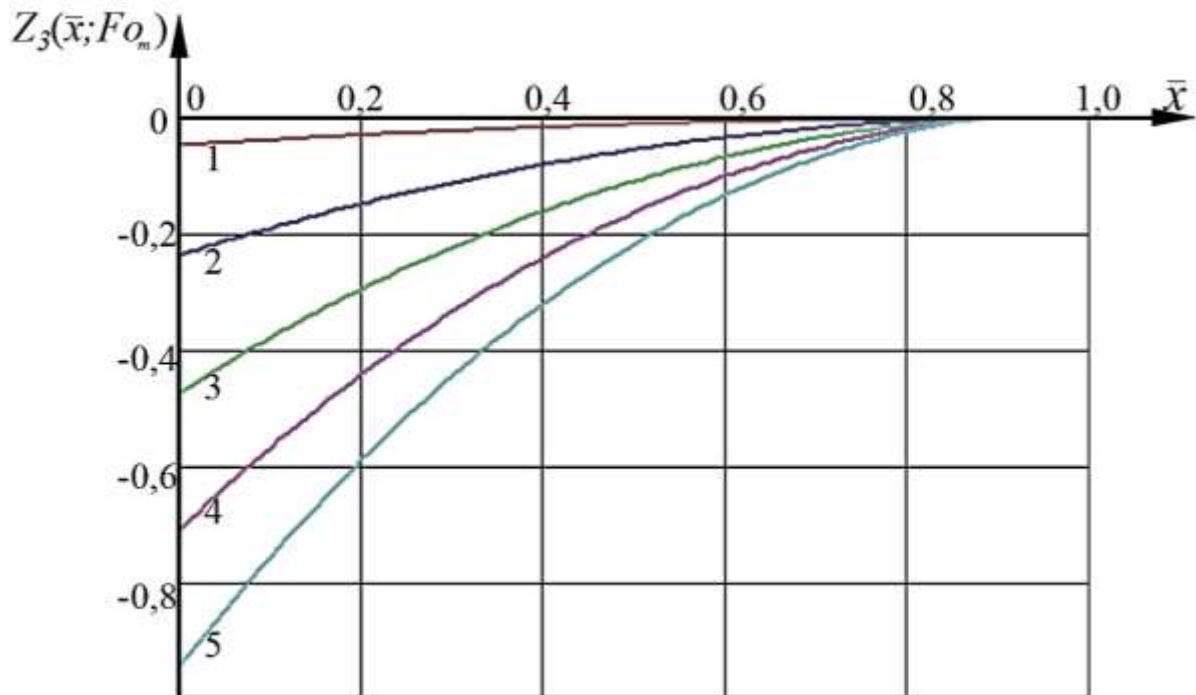


Рисунок 5.14. Номограмма безразмерных МСГК по толщине крайнего микроучастка $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ при значениях массообменного критерия Фурье: $Fo_m=0,3$ и модифицированных массообменных критериях Кирпичева $Ki^*_{m2}=1 - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$

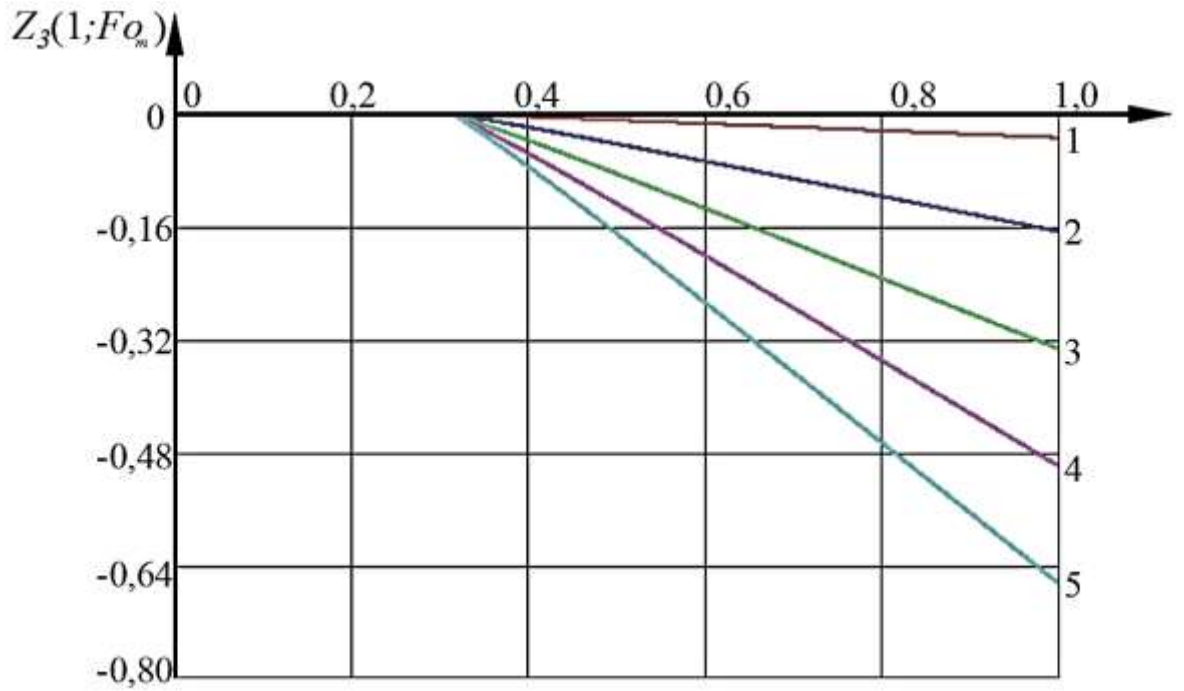


Рисунок 5.15. Кинетика изменения безразмерного МСГК на изолированной поверхности конструкции $Z_3(1, Fo_m)$ при значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева:

$$Ki^*_{m2=1} - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$$

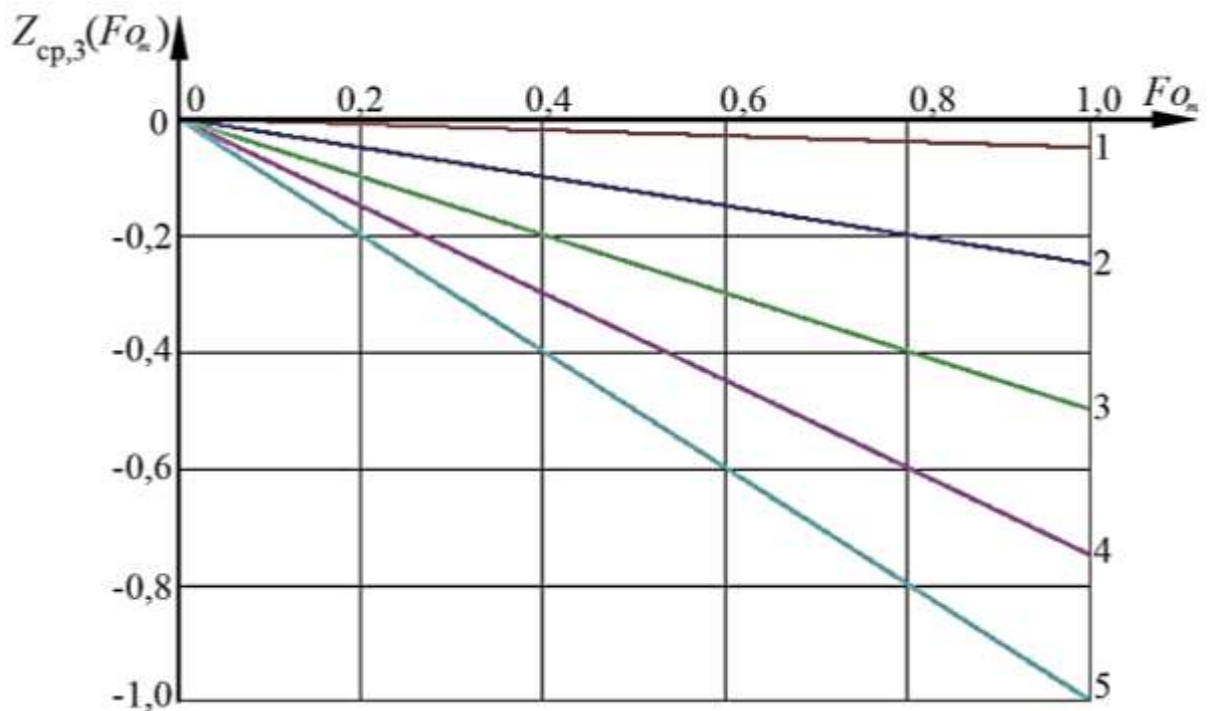


Рисунок 5.16. Кинетика изменения среднего по крайнему микроучастку безразмерного МСГК $Z_{cp,3}(Fo_m)$ при значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева:

$$Ki^*_{m2=1} - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2$$

5.6 Алгоритм расчета динамики и кинетики МССГК нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса

По толщине конструкции, в момент начала эксплуатации по толщине конструкции имеются равномерно распределённое МССГК и равномерное или неравномерное, ввиду возможного изменения температуры между параллельными плоскостями конструкции, температурное поле (рис. 5.2аб). Затем, по мере взаимодействия в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» распределение МССГК становится неравномерным. Исследуемая система находится в постоянно изменяющихся внешних температурных условиях, а, следовательно, температурных полей по толщине конструкции.

Ввиду изменчивости по толщине конструкции температуры и массосодержаний вытекает и изменение коэффициента массопроводности, и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция, и константы равновесия Генри, и коэффициента массоотдачи. В свою очередь изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые распределения МССГК по толщине конструкции.

Взаимное влияние между потенциалами и коэффициентами переноса при решении дифференциального уравнения предложено учитывать комбинированным методом, разбивая весь жизненный цикл на микропроцессы, а в рамках каждого микропроцесса выполняя расчетное разделение конструкции по толщине на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности. Для i -го микропроцесса в пределах микроучастка значение коэффициента массопроводности считается постоянным (рис.5.2б).

Интенсивность теплопереноса значительно выше чем при коррозионном массопереносе [321]. Установлено, что при одном и том же временном интервале, критерий Лыкова, фактически равный отношению коэффициентов массопроводности и температуропроводности крайне мал: $Lu = Fo_m / Fo = k / a \approx 0,01$.

Расчет распределения температурных полей в данной работе не рассматривается, так как все необходимые модели нестационарного теплопереноса

изложены в работах [318,320,351], либо, при длительном отсутствии температурных колебаний, температурное поле можно считать стационарным, прямолинейным.

Моделирование распределения МССГК по толщине бетонной или железобетонной конструкции, по предлагаемому комбинированному методу, разбивая весь жизненный цикл на микропроцессы, а в рамках каждого микропроцесса выполняя расчетное разделение конструкции по толщине на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности необходимо выполнять при помощи полученных методом интегрального преобразования Лапласа аналитических решений (5.3.67), (5.3.70), (5.4.11), (5.4.14) и (5.5.11). Полученные решения по микроучасткам необходимо соединять в единое распределение МССГК на каждом микропроцессе следующим образом.

Выполнив разделение на микропроцессы и микроучастки, проводим расчет по микроучасткам начиная с левого. Вначале по выражению (5.3.67) необходимо рассчитать распределение МССГК на первом микроучастке конструкции, граничащим с агрессивной средой при небольшом временном интервале. После этого по выражению (5.3.70) требуется рассчитать величину градиента МССГК на правой границе первого микроучастка. В том случае, если правой границе градиент МССГК отсутствует ($grad Z_1(1, Fo_m) = 0$), то по выражению (5.3.67) необходимо рассчитать распределение МССГК на первом микроучастке при меньшем значении времени.

Если за рассматриваемый временной интервал поток массы достиг правой границы первого микроучастка $grad Z_1(1, Fo_m) > 0$, то, по граничному условию четвертого рода величина рассчитанного градиента переходит в последующий промежуточный микроучасток. При таком подходе поток МССГК (q_m) и модифицированный массообменный критерий Кирпичева (Ki_m^*) определяются перемножением коэффициента массопроводности первого микроучастка (k_1) и градиента МССГК на его правой границе $grad Z_1(1, Fo_m)$.

Рассчитав поток МССГК на правой границе первого микроучастка, по формуле (5.4.11) рассчитывают распределение МССГК второго микроучастка. Полу-

ченное новое значение МССГК на левой границе второго микроучастка принимается в граничного условия первого рода правой границы первого микроучастка $C_2(0,\tau)=C_{\delta_1}$.

Полученное новое значение МССГК C_{δ_1} на правой границе первого микроучастка следует использовать при расчете распределения массосодержания следующего временного интервала рассматриваемого микроучастка, итерационно определяя на втором микроучастке момент достижения потока массы граница между вторым и третьим микроучастками, т.е. градиент рассчитываемый выражением (5.4.11) должен стать отличным от нуля $grad Z_2(1, Fo_m) > 0$.

Достижение условия $grad Z_2(1, Fo_m) > 0$ означает, что поток массы достиг границы между вторым и третьим микроучастками, значит следует включать в расчет следующий микроучасток, рассчитав для его левой плоскости граничное условие второго рода: величину потока массы q_m и модифицированный массообменный критерий Кирпичева Ki_m^* .

Далее необходимо рассчитать распределение МССГК на третьем микроучастке. Полученное новое значение МССГК на левой границе третьего микроучастка принимается в качестве граничного условия первого рода правой границы второго микроучастка. Полученное новое значение МССГК C_{δ_2} на правой границе второго микроучастка следует использовать при расчете распределения массосодержания следующего временного интервала рассматриваемого микроучастка.

Описанный выше алгоритм комбинированного метода моделирования нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция – агрессивная среда» в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса позволяет с высокой точностью рассчитывать изменения в распределении МССГК на протяжении всего жизненного цикла строительной конструкции, что необходимо для прогнозирования структурных и химических изменений бетона конструкции.

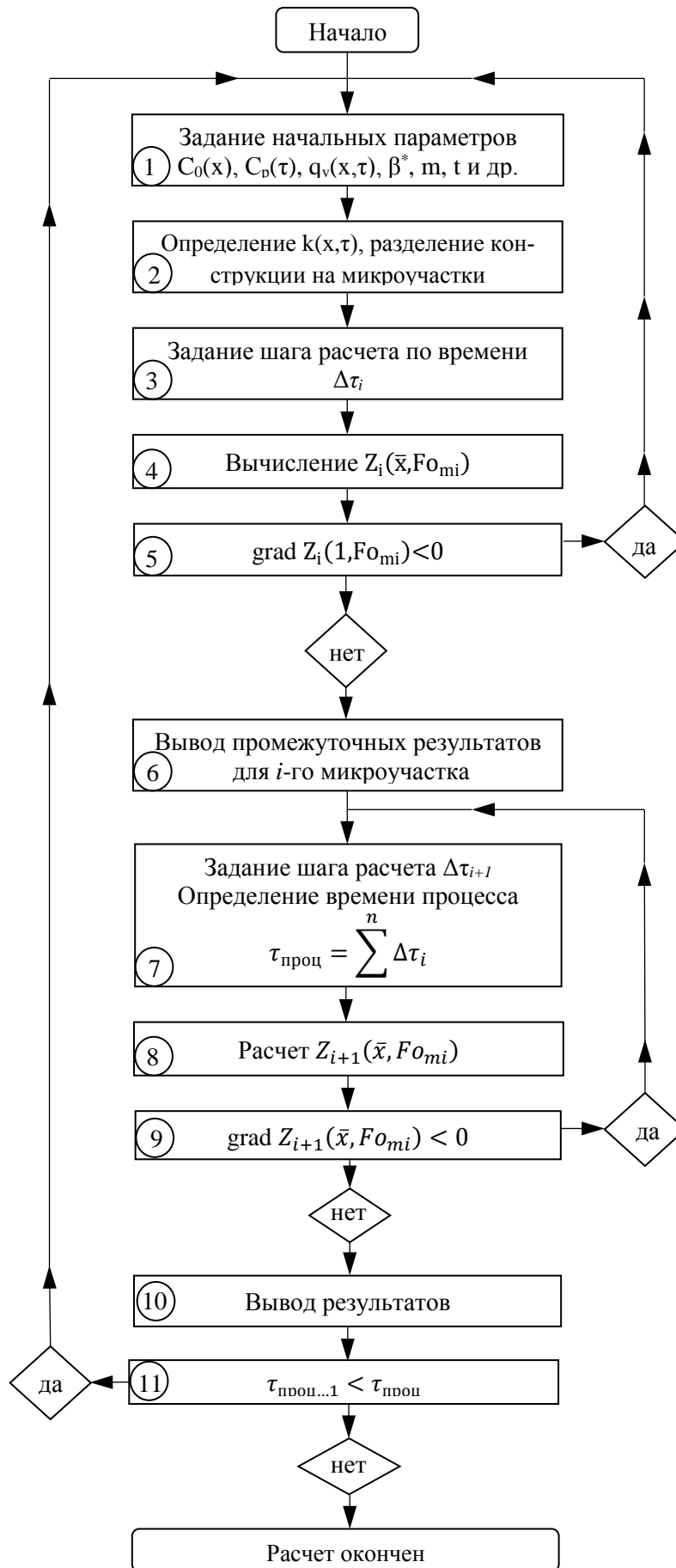


Рисунок 5.17. Алгоритм расчета распределения по толщине конструкции в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса

Предложенный комбинированный численно-аналитический метод позволяет учитывать все возможные изменения в условиях эксплуатации конструкции на протяжении жизненного цикла, которые в расчетной схеме будут отражены следующими параметрами: значении равновесного массосодержания на поверхности конструкции, константе Генри, коэффициенте массоотдачи; температуре окружающей среды; концентрации агрессивных компонентов в окружающей среде; функций распределения коэффициента массопроводности, массосодержаний агрессивных компонентов, интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений.

5.7. Проверка адекватности разработанной методологии расчета на основе экспериментальных данных о нестационарном массопереносе при биологической коррозии цементных бетонов

Внедрение математических моделей в инженерные методы расчеты строительных конструкций невозможно без проверки адекватности принятых допущений, расчетных схем, требуемых исходных данных и полученных решений реальным физико-химическим процессам, т.е. необходима проверка соответствия полученных решений измеренным на реальном опытном или натурном образце.

Верификацию разработанной методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции выполним на основании экспериментальных результатов физико-химических исследований цементного камня и жидкой реакционной среды, полученных Логиновой С.А. [164]. В своих исследованиях Логинова С.А. применяла «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов», разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова [216]. Испытания проведены на образцах кубической формы, с гранью – 30 мм, изготовленные из портландцемента марки ПЦ 500-ДО при водоцементном отношении В/Ц = 0,3 аналогичные тем, что описаны ранее в п.4.4.

На поверхность образцов цементного камня наносились суспензии микроорганизмов: на часть образцов плесень *Aspergillus niger* van Tieghem, а на часть бактерии *Bacillus subtilis*, с последующей выдержкой в благоприятных условиях размножения и развития в течении месяца. После чего проводились испытания в гетерогенной системе «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда»: зараженные образцы помещались в прибор [216], а в емкость наполнялась водой в объеме 1 литр.

В исследуемой системе каждые 14 суток методом комплексометрического объемного анализа проводился контроль количества катионов кальция в реакционной среде. Графически результаты исследования жидкой фазы показаны рис. 5.18.

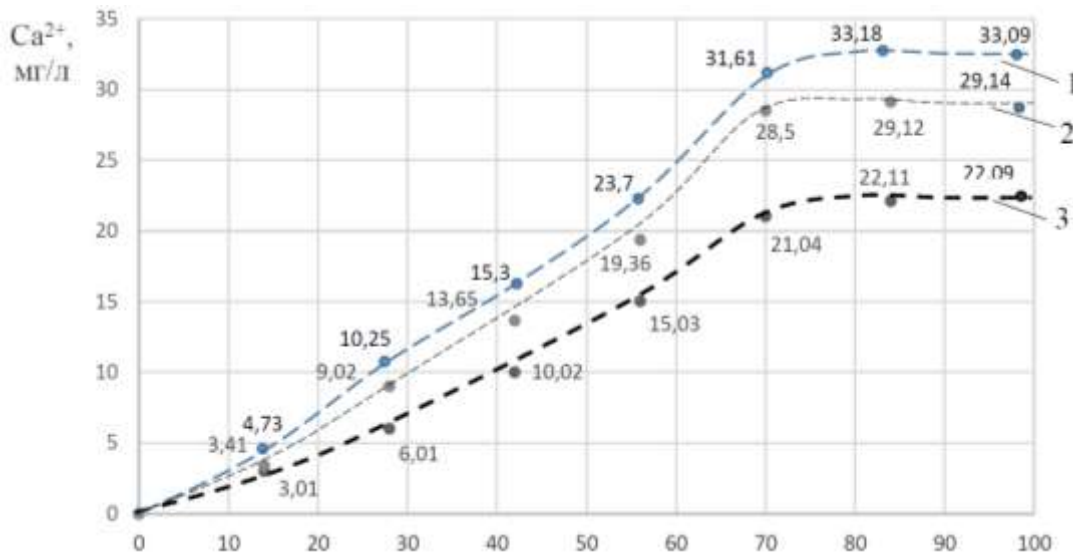


Рисунок 5.18. Кинетика изменения катионов Ca^{2+} в жидкой фазе при воздействии на цементный камень: 1 - водной среды и грибов рода *Aspergillus niger*; 2 - водной среды и бактерий рода *Bacillus subtilis*; 3 – дистиллированной воды [164]

Микроскопическое изучение поверхности образцов цементного камня, подверженных действию микроорганизмов, показали развитие новообразований – продуктов ферментативной деятельности плесневелых грибов и бактерий (кристаллизация оксалатов кальция и цитратов кальция, под влиянием органических кислот). Водные растворы кальциевых солей является питательной средой для грибов рода *Aspergillus niger*, продуктами метаболизма которых являются щавелевая и лимонная кислоты

Результаты определения по экспериментальным данным параметров массопереноса в системе «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. - Параметры массопереноса системы «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» [164]

№ п/п	Параметр процесса	τ , сут				
		14	28	42	56	70
Образцы с плесневелыми грибами <i>Aspergillus niger</i> van Tieghem						
1	Плотность потока МССГК на границе раздела фаз, кг/(м ² ·с)	$7,24 \cdot 10^{-7}$	$4,07 \cdot 10^{-7}$	$7,95 \cdot 10^{-8}$	$7,81 \cdot 10^{-8}$	$9,67 \cdot 10^{-9}$
2	Коэффициент массопроводности, м ² /с	$4,01 \cdot 10^{-9}$	$3,71 \cdot 10^{-9}$	$5,54 \cdot 10^{-10}$	$5,41 \cdot 10^{-10}$	$6,38 \cdot 10^{-11}$
3	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	$1,64 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$
Образцы с бактериями <i>Bacillus subtilis</i>						
4	Плотность потока МССГК на границе раздела фаз, кг/(м ² ·с)	$5,52 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-8}$	$6,21 \cdot 10^{-8}$	$8,72 \cdot 10^{-9}$
5	Коэффициент массопроводности, м ² /с	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$4,83 \cdot 10^{-10}$	$4,53 \cdot 10^{-10}$	$5,01 \cdot 10^{-11}$
6	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,61 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,59 \cdot 10^{-8}$

Выполним верификацию разработанной математической модели, рассчитав распределение МССГК по толщине образца, в соответствии с методологией расчета нестационарного массопереноса, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции. На первом микропроцессе считаем, что биопленка еще не образовалась и первый микроучасток – внешняя пластина, толщиной 10 мм.

Таблица 5.3 - Исходные данные для расчета распределений МССГК при нестационарном массопереносе в системе «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда»

№ п/п	Наименование показателя	Исходное значение или зависимость
1	Толщина конструкции, м	0,03
2	Толщина биопленки, м	$\tau \cdot 2 \cdot 10^{-10}$
3	Плотность бетона, кг/м ³	2390
4	Плотность биомассы образованной бактериями <i>Bacillus subtilis</i> , кг/м ³	3
5	Плотность биомассы образованной грибковой плесенью <i>Aspergillus niger van Tieghem</i> , кг/м ³	5
6	Начальное распределение МССГК в образце цементного камня, кг СаО/кг бетона	$2,47 \cdot 10^{-4}$
7	Коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне, $\cdot 10^{10}$ м ² /с	$12 \cdot 10^4 \cdot C_{O_i}(x) - 26$
8	Интенсивность объемного поглощения свободного гидроксида кальция (только в зоне контакта биопленки с бетоном), кг СаО/(м ³ ·с)	$- 5 \cdot 10^{-8}$
9	Интенсивность объемного выделения свободного гидроксида кальция (по всей толщине образца ввиду пресыщенности раствора в порах бетона), $\cdot 10^8$ кг СаО/(м ³ ·с)	$75 \exp(-0,2C_{O_i}(x))$
10	Модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с	$1,64 \cdot 10^{-8}$
11	Константа равновесия Генри при наличии бактерий, кг воды / кг бет.	3,577
12	Константа равновесия Генри при наличии грибов, кг воды / кг бет.	3,951

На втором микропроцессе, первым микроучастком становится биопленка, которая будет увеличивать свою толщину по линейному закону, с расчетом того, что на конец испытаний (180 суток) ее толщина составила 3 мм. Исходные данные для расчета распределений МССГК при биологической коррозии приведены в таблице

5.3. Расчеты выполнены с применением программного комплекса MathCad. Результаты расчетов приведены на рисунках 5.19 и 5.20.

Смоделированная динамика распределения МССГК по толщине образцов для каждого этапа физико-химического анализа, сравнивалась с имеющимися экспериментальными данными. Оценка адекватности математической модели и принятых в ней расчетных допущений проведена с использованием критерия Пирсона. Результаты верификации моделей приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Результаты оценки адекватности математической модели при бактериальной коррозии

Вид сравниваемой концентрации	Критерий Пирсона, χ^2	Уровень значимости	Вывод
С(x,τ) при на 14 сут.	0,9868	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 28 сут.	0,9973	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 42 сут.	0,9932	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 56 сут.	0,9841	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 70 сут.	0,9856	0,1	адекватно

Таблица 5.5 - Результаты оценки адекватности математической модели при грибковой коррозии

Вид сравниваемой концентрации	Критерий Пирсона, χ^2	Уровень значимости	Вывод
С(x,τ) при на 14 сут.	0,99	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 28 сут.	0,9874	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 42 сут.	0,9934	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 56 сут.	0,9825	0,1	адекватно
С(x,τ) при на 70 сут.	0,9773	0,1	адекватно

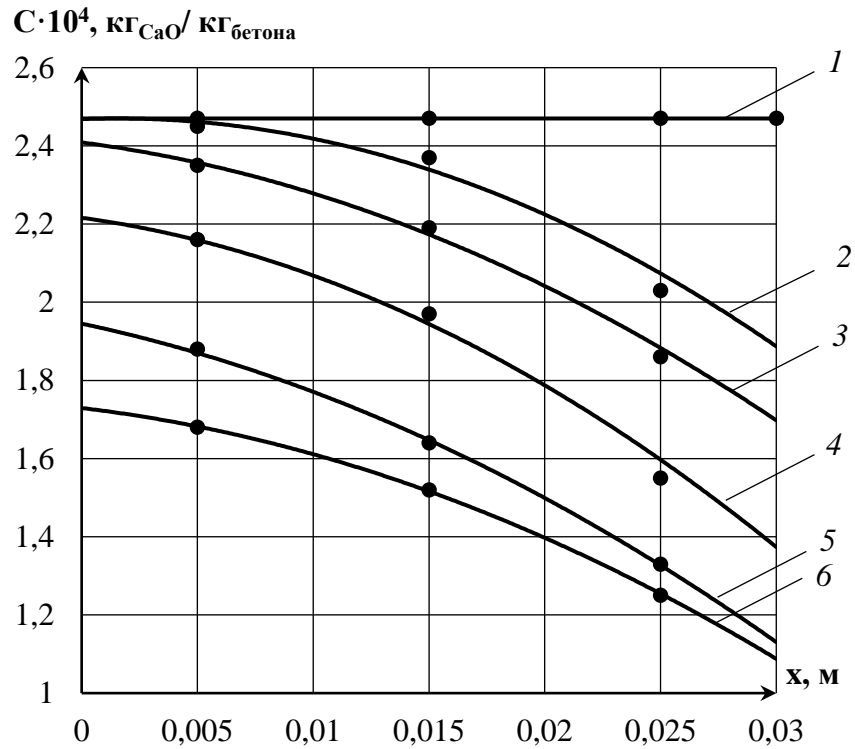


Рисунок 5.19. Распределение МССГК по толщине образцов цементного камня, зараженного бактериями *Bacillus subtilis* на различных временных этапах: 1-начало испытаний; 2 - на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут. (линии – расчетные значения, точки – экспериментальные значения)

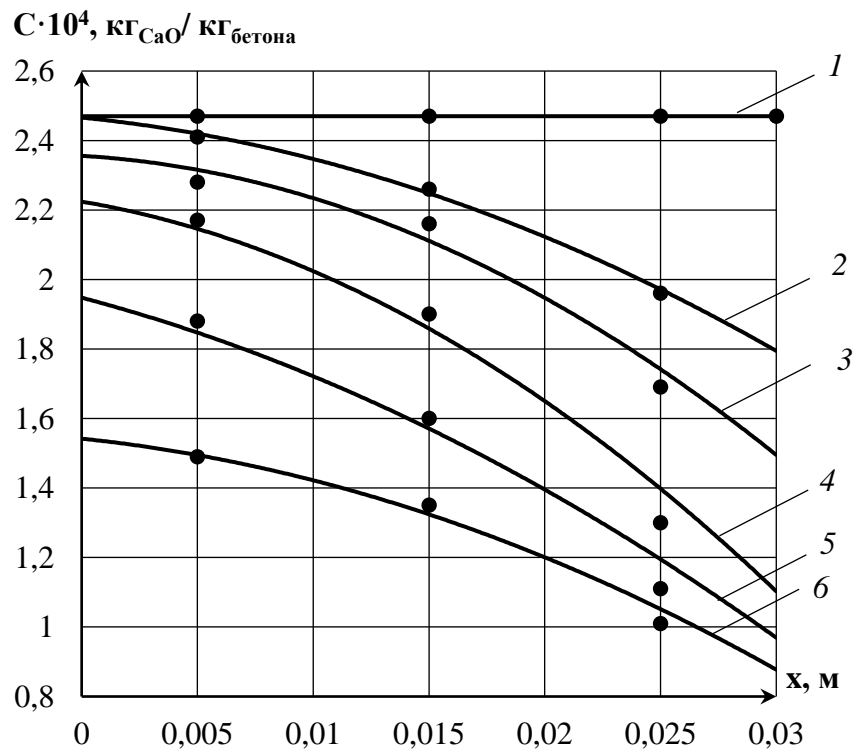


Рисунок 5.20. Распределение МССГК по толщине образцов цементного камня, зараженного грибковой плесенью *Aspergillus niger van Tieghem* на различных временных этапах: 1-начало испытаний; 2 - на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут. (линии – расчетные значения, точки – экспериментальные значения)

Совместный анализ данных, полученных из эксперимента [164] с рассчитанными по предлагаемой методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции показывает высокую сходимость результатов, что дает возможность применять разработанную методологию, для расчетов процессов массопереноса в системе «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда».

5.8. Особенности применения методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции при газовой коррозии бетона

Описанную в п. 5.2. методологию расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции можно применить и при газовой коррозии бетона с соблюдением физических представлений о механизме процессов коррозии для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда».

Расчет должен включать в себя совокупность аналитических решений распределений массосодержаний свободного гидроксида кальция $C(x, \tau)$ и агрессивных компонентов (кислот, образовавшейся после растворения газа в жидкой фазе пор бетона) $C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)$.

В результате химического взаимодействия свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов происходит уменьшение их массосодержания, что в математической модели учитывается интенсивностью выделения (поглощения вещества) $q_v(x, \tau)$ и $q_{v, A}(x, \tau)$. Численно интенсивность поглощения рассчитывается исходя из химической кинетики и пропорциональна концентрациям реагирующих веществ.

Отличительной особенностью газовой коррозии бетона от жидкостной является отсутствие потока массы свободного гидроксида кальция в окружающую среду.

При расчете массопереноса гидроксида кальция в системе «бетон – воздушная агрессивная среда» в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции разделением на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности, первый микроучасток – слой бетона, находящийся рядом с границей раздела фаз. В таком случае поток массы на границе раздела фаз отсутствует, а, как и в п.5.3. на противоположной границе задействуются граничные условия первого рода.

Для первого микроучастка, массоперенос свободного гидроксида кальция в системе «бетон – воздушная агрессивная среда», осложненный наличием внутреннего источника массы, описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_1, \quad (5.8.1)$$

$$\text{начальное условие: } C_1(x, \tau)|_{\tau=0} = C_1(x, \tau) = C_{0,1}(x), \quad (5.8.2)$$

$$\text{граничные условия: } C_1(\delta_1, \tau) = C_{\delta_1}, \quad (5.8.3)$$

$$\left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (5.8.4)$$

Данная задача аналогична системе (3.2.1) – (3.2.4), ее решение – выражение (3.2.50), с некоторыми отличиями в обозначениях.

Массоперенос агрессивного компонента в системе «бетон – воздушная агрессивная среда» при расчете по микроучасткам условно постоянного коэффициента массопроводности, также отличается только первым микроучастком. В таком случае должны применяться граничные условия первого рода на каждой граничной плоскости микроучастка, т.е. в таком случае, будут применимы все решения, полученные в п.3.3.

Расчеты по промежуточным и крайнему микроучасткам систем взаимодействия при газовой «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» и других видах коррозии принципиальных отличий не имеют. Для получения наиболее адекватных результатов расчета при жидкостной коррозии второго и третьего вида, а также газовой коррозии бетона следует проводить параллельно расчеты полей

массосодержаний целевого и агрессивного компонентов, уточняя на каждом микропроцессе интенсивность объемного выделения (поглощения) целевого и агрессивных компонентов.

5.9. Выводы по пятой главе

1. Разработана методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса гетерогенных систем взаимодействия при газовой «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда» и других видах коррозии. В среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса, весь жизненный цикл конструкции разделяется на микропроцессы, а в рамках каждого микропроцесса выполняется расчетное разделение конструкции по толщине на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности, что позволяет свести решение нелинейной краевой задачи к системе последовательных линейных краевых задач с неравномерным начальным условием.

2. Получены аналитические решены задач нестационарного массопереноса по каждому типу выделяемых микроучастков с неравномерным начальным распределением и наличием объемного выделения (поглощения) вещества, позволяющие рассчитывать распределение массосодержаний по толщине конструкции, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов железобетонных конструкций.

3. Для каждого микроучастка проведены численные эксперименты, которые в безразмерных переменных, при различных соотношениях параметров процесса, отраженных в критериях подобия (Фурье, Био, Кирпичева) показывают динамику и кинетику изменения массосодержаний на различных микроучастках конструкции.

4. Аналитически и графически установлены кинетические зависимости массосодержаний на границах взаимодействия с агрессивной средой и изолированной поверхности конструкции, которые позволяют оценивать изменения прочности бетонов и прогнозировать долговечность.

5. На основе результатов экспериментальных исследований выполнена верификация методологии расчета численно-аналитическим способом, расчетных схем, уравнений, характеристик процесса для системы «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда», доказавшая их соответствие реальному физическо-химическому процессу нестационарного массопереноса, что дает возможность достоверно прогнозировать как в кинетике, так и в динамике взаимосвязанные массосодержания свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента, необходимые для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры. Разработанные математические модели нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в жидких, биологически активны и газовых агрессивных средах с переменными потенциалами и коэффициентами переноса могут быть интегрированы в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

6. Опираясь на разработанную методологию можно проектировать конструкции с переменными по толщине коэффициентами переноса, что позволит оптимизировать структуру железобетонных конструкций, используя бетоны низкой проницаемости только в требуемой толщине, не снижая долговечности конструкции в целом.

ГЛАВА 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И ДИНАМИКИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ - ЖИДКАЯ РЕАКЦИОННАЯ СРЕДА»

Успешная реализация разработанных математических моделей для системы «агрессивная среда – цементный бетон» требует сведений о параметрах исследуемого процесса в различных условиях эксплуатации конструкций.

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния на кинетику и динамику массообменных процессов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень - жидкая реакционная среда». Как было показано ранее, воздействие на конструкцию агрессивной среды порождает массообменные процессы. В структуре бетона, прежде всего происходит изменение массосодержания свободного гидроксида кальция у поверхности контакта с агрессивной средой, с последующим развитием диффузии свободного гидроксида кальция по градиенту МССГК. Данные явления в железобетонных конструкциях протекают преимущественно в структуре цементном камне.

Экспериментальные исследования принципиально разделены на два направления: анализ влияния температурных условий и оценка концентрации агрессивных веществ в среде эксплуатации. Лабораторные испытания на коррозионную стойкость образцов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень - жидкая реакционная среда» проводятся путем сравнения структуры и химического состава компонентов системы (цементного камня и жидкой агрессивной среды) до и после их взаимодействия.

6.1. Методы и материалы экспериментальных исследований кинетики и динамики массопереноса при взаимодействии цементного камня и жидкой реакционной среды

Для экспериментальных исследований кинетики и динамики массообменных процессов при взаимодействии жидкой агрессивной среды и цементного камня изготавливались образцы цементного камня из портландцемента ПЦ 500-Д0 не содержащего минеральных добавок ОАО «Осколцемент» (Белгородская обл., г. Старый Оскол). Химический и минералогический состав клинкера портландцемента ПЦ 500-Д0 приведены в таблицах 6.1. и 6.2.

Таблица 6.1 - Химический состав портландцемента ПЦ 500-Д0, %

Оксиды						Хлор-ион
Кремния	Алюминия	Железа(III)	Кальция	Магния	Серы(VI)	
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Cl ⁻
20,55...22,55	4,60...5,50	4,66...5,05	64,2...65,7	1,65...2,50	2,50...3,00	0,02

Таблица 6.2 – Минералогический состав клинкера портландцемента ПЦ 500-Д0, %

Наименование химического соединения	Химическая формула	Содержание в клинкере
Трёхкальциевый силикат (алит)	$3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ (C ₃ S)	60...65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (C ₂ S)	13,2...16,5
Трёхкальциевый алюминат	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (C ₃ A)	6,4...7,1
Четырёхкальциевый гидроферрит (целит)	$4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$ (C ₄ AF)	10,8 ... 15,7
Оксид магния	MgO	1,6 ... 2,77

Результаты испытаний физических и механических свойств исходного портландцемента, выполненные заводом-изготовителем, приведены в таблицах 6.3 и 6.4. Применяемый для изготовления образцов цементного камня портландцемент марки ПЦ 500-Д0 удовлетворяет требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» (приложение 1). Сведения о количестве содержащихся

в используемой для приготовления образцов цементного камня воде примесей приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.3 - Физические свойства портландцемента марки ПЦ 500-Д-0

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

Таблица 6.4 - Пределы прочности портландцемента марки ПЦ 500-Д-0, МПа

При изгибе в возрасте, сут.				При сжатии в возрасте, сут.			
1*	3	7	28	1*	3	7	28
5,0...5,8	5,7...6,1	6,6...7,2	8,1...8,4	33,5...37,5	32,8...35,8	39,8...45,2	51,0...54,5

*испытания проводились на пропаренных образцах

Таблица 6.5 - Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Содержание примесей, мг/л, не более			
Растворимых солей	Анионов SO ₄ ²⁻	Анионов Cl ⁻	Взвешенных частиц
5000	2700	1200	200

Лабораторные исследования кинетики и динамики массообменных процессов при взаимодействии цементного камня и жидкой агрессивной среды проведены по методу соответствующему ГОСТ 27677 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1).

Основа метода испытаний коррозионной стойкости бетонов - сравнение значений показателей структуры и химического состава компонентов исследуемой системы (цементного камня и жидкой агрессивной среды) до и после их взаимодействия. Для проведения лабораторных испытаний использован «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов», разработанный в рамках научной школы академика РААСН Федосова С.В. [216]. Исследования на данном приборе необходимо проводить следующим образом (рисунок 6.1).

Поддержание требуемой температуры испытаний при определении кинетических и динамических параметров массообменных процессов, вызванных взаимодействием жидкой агрессивной среды и цементного камня, обеспечивалось применением термостата «АРГБ.421413.000 РЭ. Термостат воздушный лабораторный ТВЛ-К». В основу работы термостата положен общий принцип пропорционально-

интегрального регулирования температуры. В рабочей камере постоянно поддерживается заданная температура, ее малейшие отклонения запускают автоматическое включение либо хладагрегата, либо нагревателя. Корпус термостата «АРГБ.421413.000 РЭ. Термостат воздушный лабораторный ТВЛ-К» разделён на три секции (рис. 6.2): верхняя- секция испарителя хладагрегата, нижняя - секция нагревателя, а средняя - рабочий объёмом.

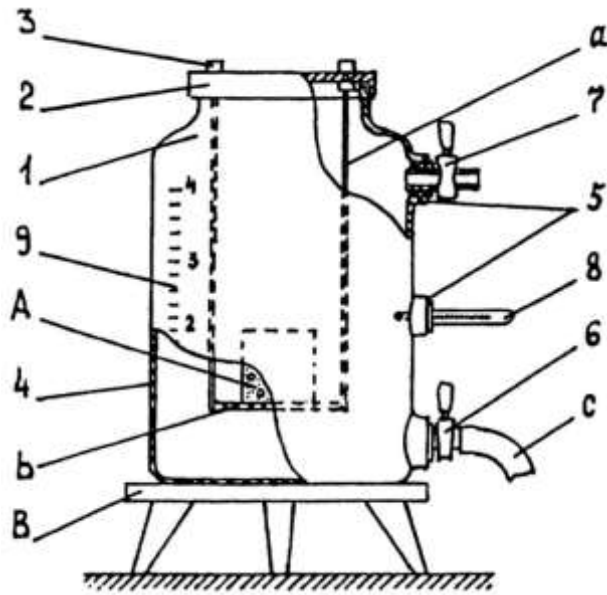


Рисунок 6.1.: Испытательный прибор коррозионной стойкости строительных материалов [151]: 1 - емкость; 2 - лючок; 3 - элемент крепления; 4 - стенка емкости; 5 - отверстия; 6 и 7 - запорные устройства; 8 - термометр; 9 - мерная шкала; А - образец для испытаний; В - подставка; а - стержни; б – решетчатая подвесная платформа; с – гибкая трубка



Рисунок 6.2.: Термостат ТВЛ-К(120)
1 - корпус; 2 - блок управления и индикации; 3 - секция хладагрегата;
4 - секция нагревателя; 5 - сетевой выключатель

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) исследовались образцы цементного камня до и в различные моменты времени после взаимодействия с жидкой агрессивной средой.

Спектральный анализ проводился по стандартной методике на ИК-Фурье спектрометре AVATAR 360 FT-IR E.S.P. [62,117].

Измерение содержания катионов кальция в воде выполнялось методом комплексонометрического объемного анализа в соответствии с ГОСТ 23268.5 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния» (Приложение 1).

Определение водородного показателя pH производилось с помощью прибора ЭВ-74, работа которого основана на компенсационном принципе.

6.2. Экспериментальные исследования влияния температуры на кинетику и динамику нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии

6.2.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента

Исследования влияния температуры на кинетику и динамику нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии проводились на образцах форме куба с гранью 30 мм. Куб, изготавливался из пластин размером 10x30x30 мм. Все образцы были отформованы из портландцемента ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,35. Лабораторные испытания на коррозионную стойкость образцов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень - жидкая реакционная среда» проводились не ранее чем через 28 суток момента формования образцов.

С целью модельного приближения проводимого эксперимента к принятой расчетной схеме в математических моделях, представленных в 4 и 5 главах, на пять граней куба, в соответствии с рисунком 6.3, наносили битумно-полимерную мастику холодного отверждения, что обеспечивало односторонний контакт образца с жидкостью.

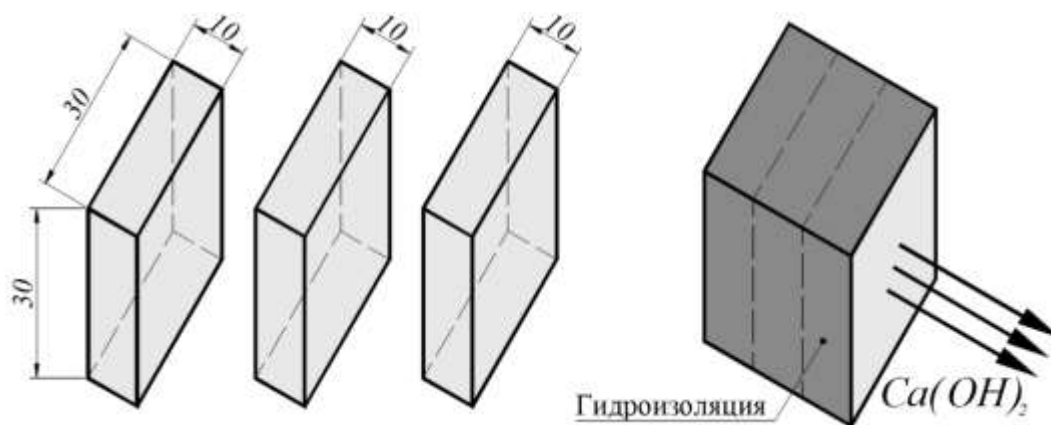


Рисунок 6.3. Схема образца из цементного камня для проведения лабораторных испытаний

Подготовленные образцы цементного камня, помещались в испытательный прибор коррозионной стойкости строительных материалов, затем в него заливалась реакционная среда – дистиллированная вода, объемом 1 дм³. Особенности принятого метода для исследования структуры цементного камня дифференциально-термическим анализом (ДТА) подвергают разрушению образцы цементного камня в различные моменты времени, данный образец дальнейшему исследованию не подлежит, следовательно, количество одновременно извлеченных образцов определяется числом моментов времени отбора проб, а кроме этого обеспечением точности одного и того же измерения. Последнее условие выполнялось трехразовым дублированием исследований и анализов каждого этапа испытаний.

Пробы для изучения состава образцов цементного камня и титрования жидкости отбирались с периодичностью 14 суток.

Данный эксперимент проведен при двух температурах среды устанавливаемой в термостате: +4 °С и +25 °С. Сравнение полученных результатов при данных температурах позволяет оценить ее влияние на кинетику и динамику нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии, а также на характеристики твердой и жидкой фаз (коэффициенты массопроводности и массоотдачи, интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция, константу равновесия Генри).

Интенсивность развития процессов коррозии зависит от скорости диффузии свободного гидроксида кальция и агрессивных компонентов в цементном камне. В большей степени она определяется его структурными особенностями.

Определение кинетики и динамики изменения МССГК проводилось на основании результатов химических и структурных анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия.

6.2.2. Результаты экспериментальных исследований

По методике, описанной п. 6.1.8 настоящей главы, установлены плотность ρ_w , истинная плотность ρ , водопоглощение по массе W_m и полный объем пор Π_n цементного камня изготовленного портландцемента ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,35. Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 - Физические свойства образцов цементного камня

Наименование свойства	Числовое значение свойства	Ед. измерения
Масса образца	58,9	г
Масса водонасыщенного образца	69,3	г
Объем образца	27	см ³
Плотность цементного камня	2181,5	кг/м ³
Плотность воды [146]	999,8 при 4 °С 997,1 при 25 °С	кг/м ³
Истинная плотность цементного камня	2631,5	кг/м ³
Водопоглощение цементного камня по массе	17,7	%
Полный объем пор цементного камня	17,1	%

В соответствии с принятым методом испытаний, основанном на сравнении значений показателей структуры и химического состава компонентов системы (цементного камня и воды) до и после их взаимодействия, исследовались контрольный образец цементного камня, не контактирующий с водной средой, и образцы, находившиеся в водной среде в течении 1,14,28,42,56 и 70 суток при температурах +4°С и +25 °С.

Изучение состава образцов цементного камня до и после проведения испытаний в дистиллированной воде 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 6.4. и 6.5. На кривых дифференциально-термического анализа прослеживается четыре эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (см. таблицу 6.7). По данным дифференциально-термического анализа во всех пробах зафиксировано уменьшение содержания гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430-480 °С (таблица 6.7).

Таблица 6.7. -Изменение массы и энергии образцов цементного камня при испытании на дериватографе

t ДТА, °С	Характер эффекта	Процесс, вызывающий эффект	Изменение массы после воздействия среды, % при температуре испытаний:	
			+4 °С	+25 °С
100...130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	3,46	3,86
300...400	Экзотермический	Выгорание органических примесей	0,72	0,78
430...480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	0,76	0,95
550...650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	3,04	3,11
750...815	Эндотермический	Переход одной формы двухкальциевого 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

Цементный камень также исследовался методом инфракрасной Фурье-спектрометрии, с помощью которого получены инфракрасные спектры образцов (рисунки 6.6. и 6.7).

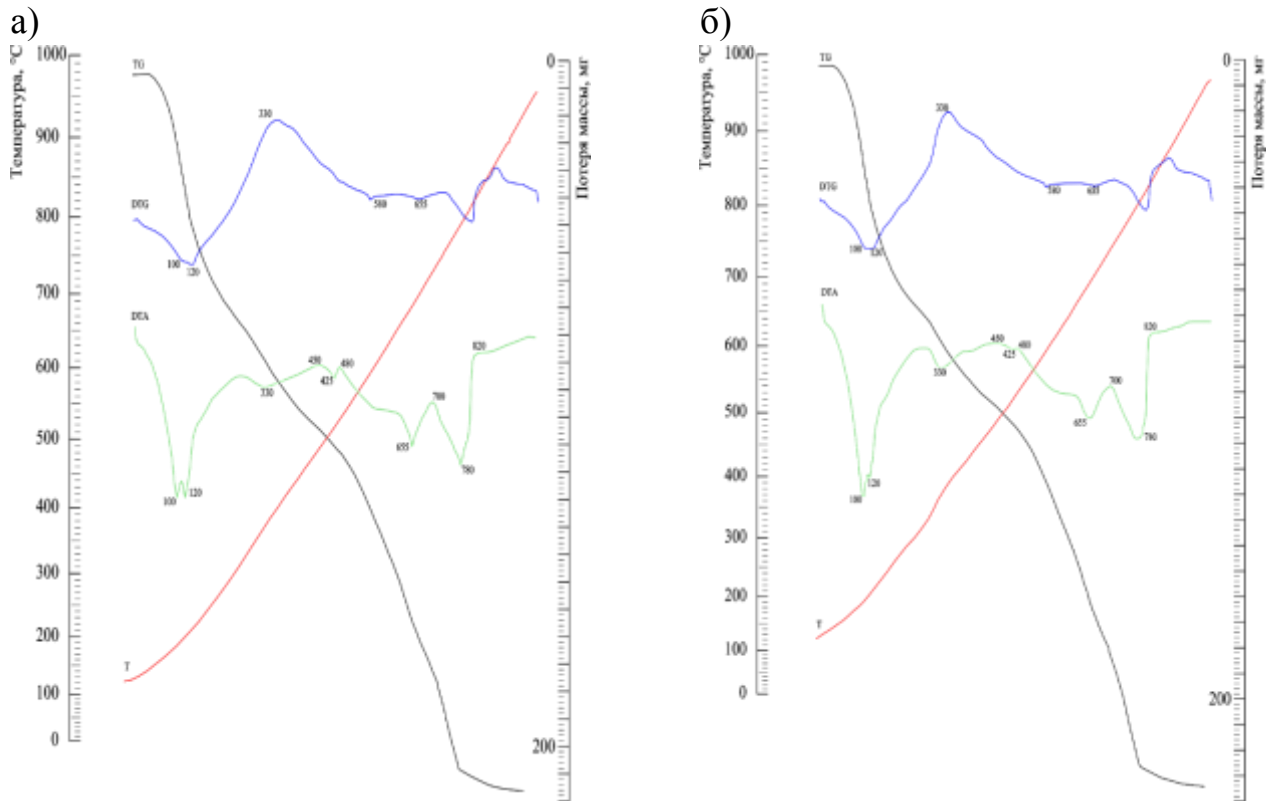


Рисунок 6.4. Дериватограмма фракции цементного камня из внутренней пластины образца, испытываемого при температуре +4 °С а) до испытаний; б) на 70 сут испытаний

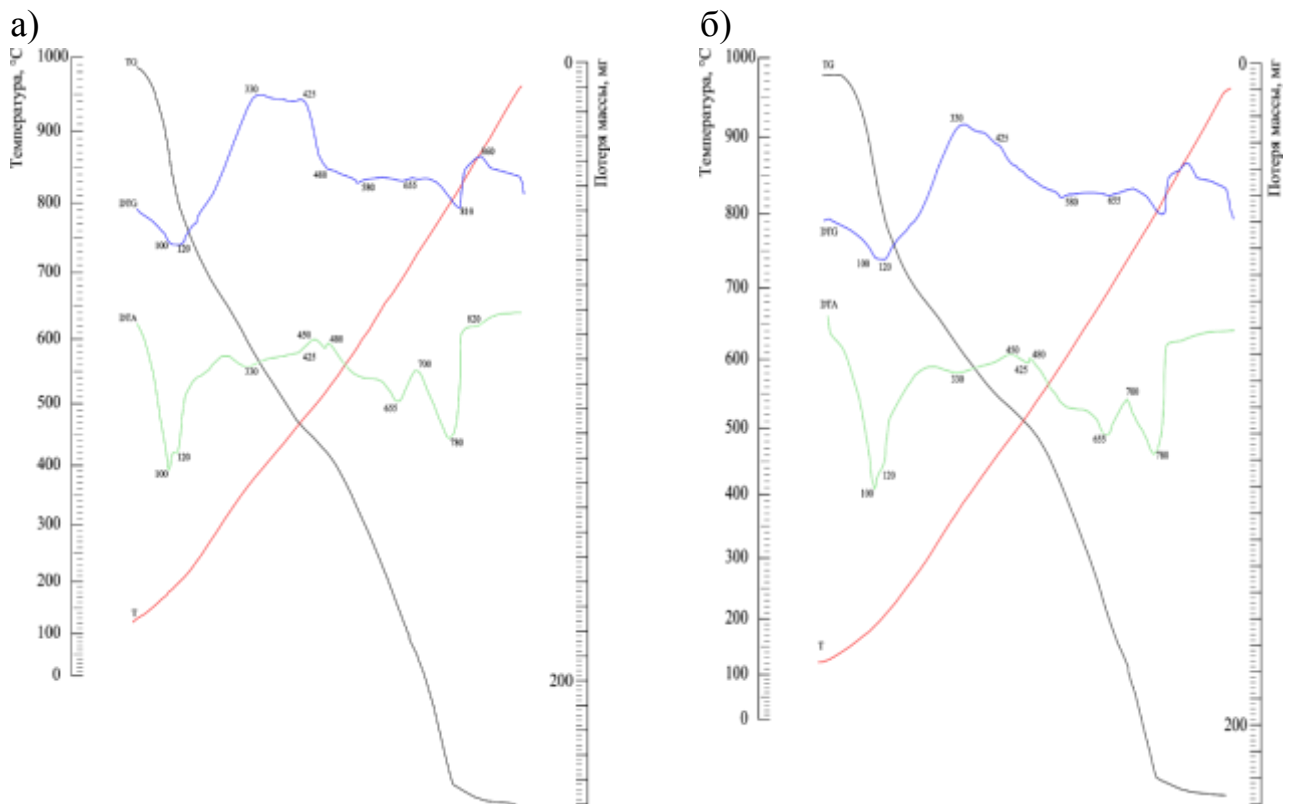


Рисунок 6.5. Дериватограмма фракции цементного камня из внутренней пластины образца, испытываемого при температуре +25 °С а) до испытаний; б) на 70 сут испытаний

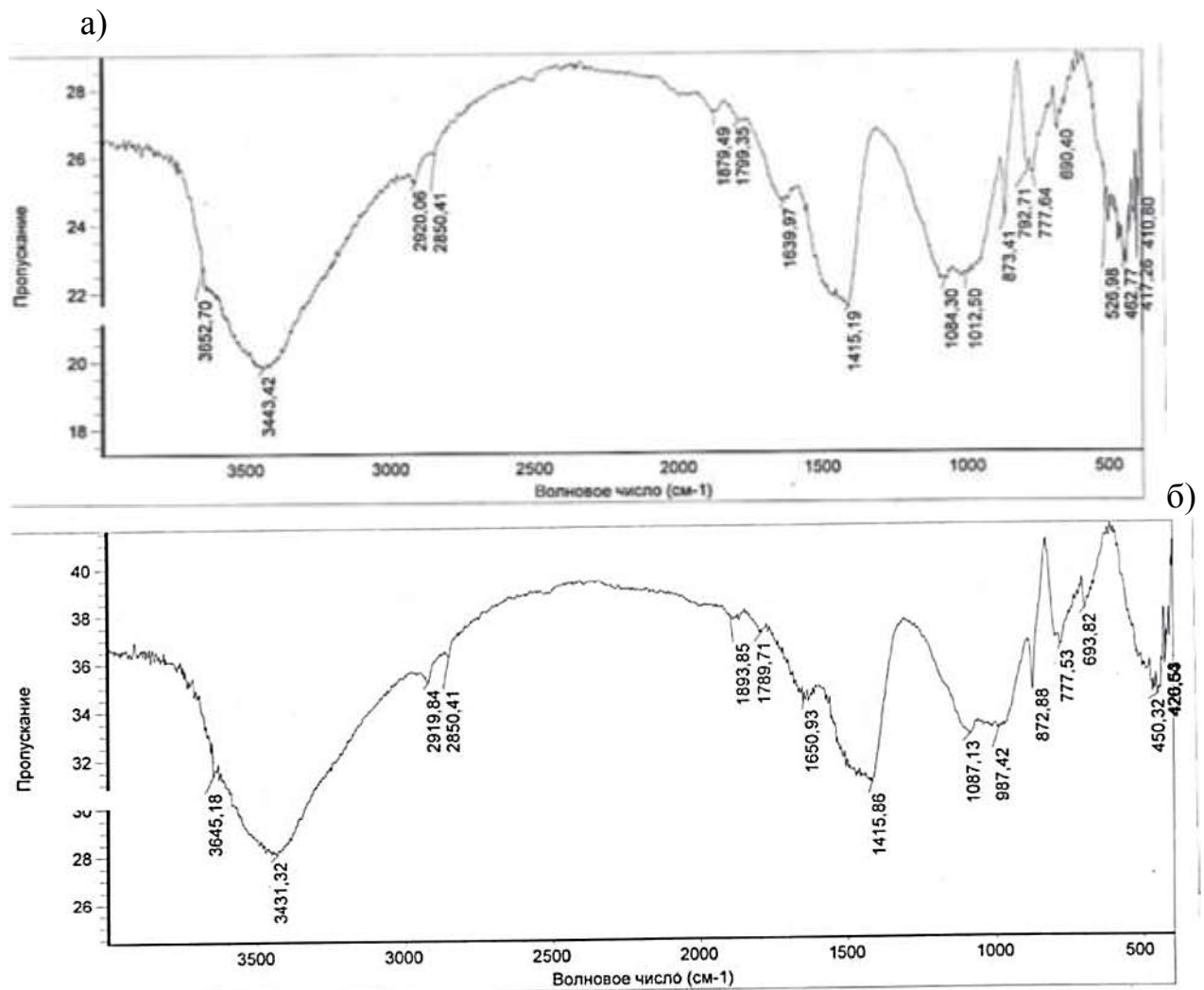


Рисунок 6.6. ИК- спектр внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 4 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

Таблица 6.8 – Динамика изменения относительного МССГК в цементном камне во время испытаний при температуре испытаний +4 °С

Момент испытаний	МССГК (в пересчете на СаО), % в пластинах		
	изолированной	средней	контактирующей с жидкостью
контр.	2,02		
1 сут	2,02	2,02	1,95
14 сут.	2,01	1,92	1,65
28сут.	1,73	1,67	1,49
42сут.	1,52	1,49	1,36
56сут.	1,41	1,37	1,25
70сут.	1,32	1,29	1,22

Результаты исследований методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии позволили установить распределение МССГК по толщине образца цементного камня на моменты времени отбора проб

(рис. 6.8). Общие очертания построенных кривых МССГК близки к виду косинусоид, что согласуется с приведенными решениями в главе 4.

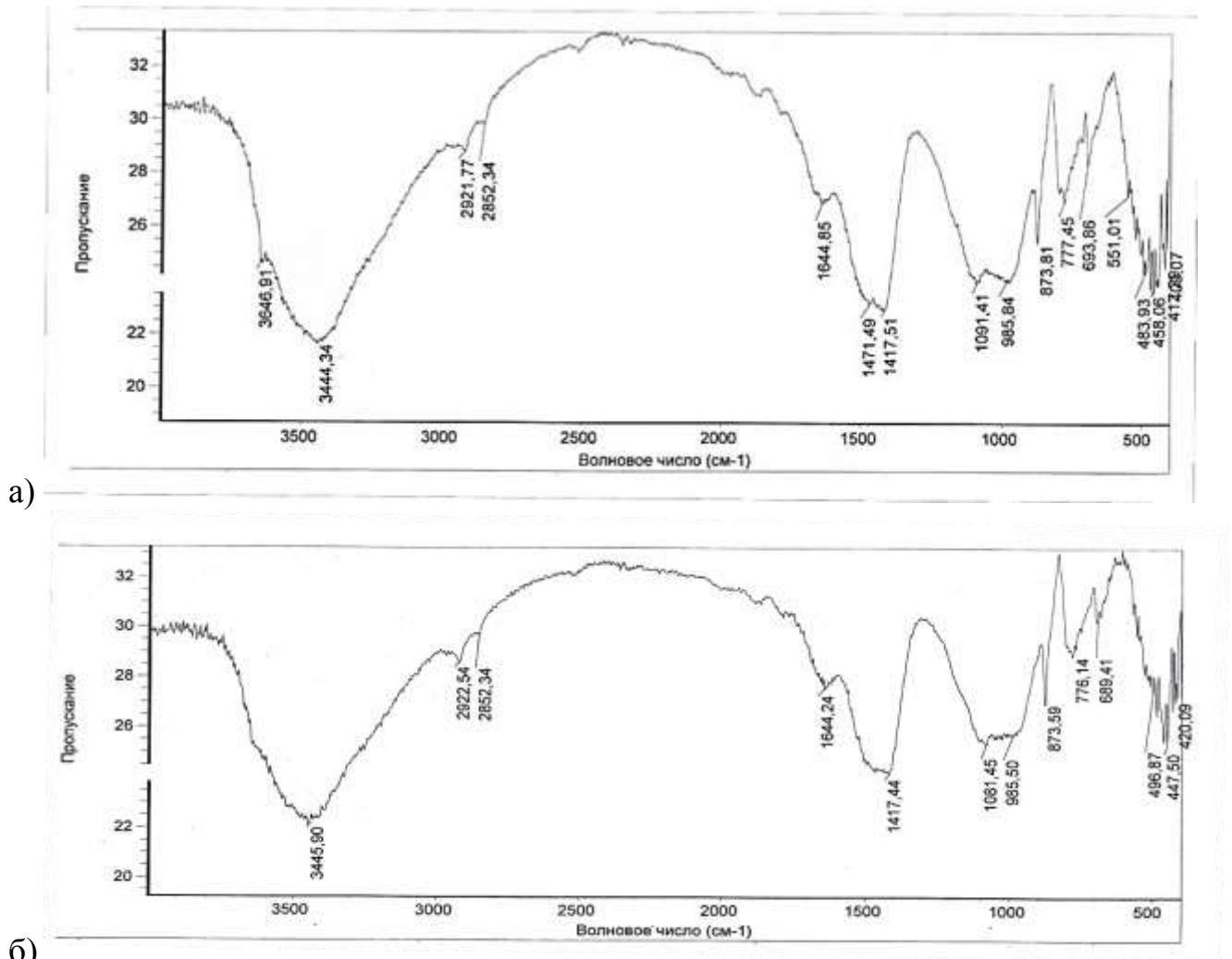


Рисунок 6.7. ИК- спектр внутренней пластины образца из цементного камня, испытываемого при температуре 25 °С а) до испытаний; б) после проведения испытаний в течении 70 суток

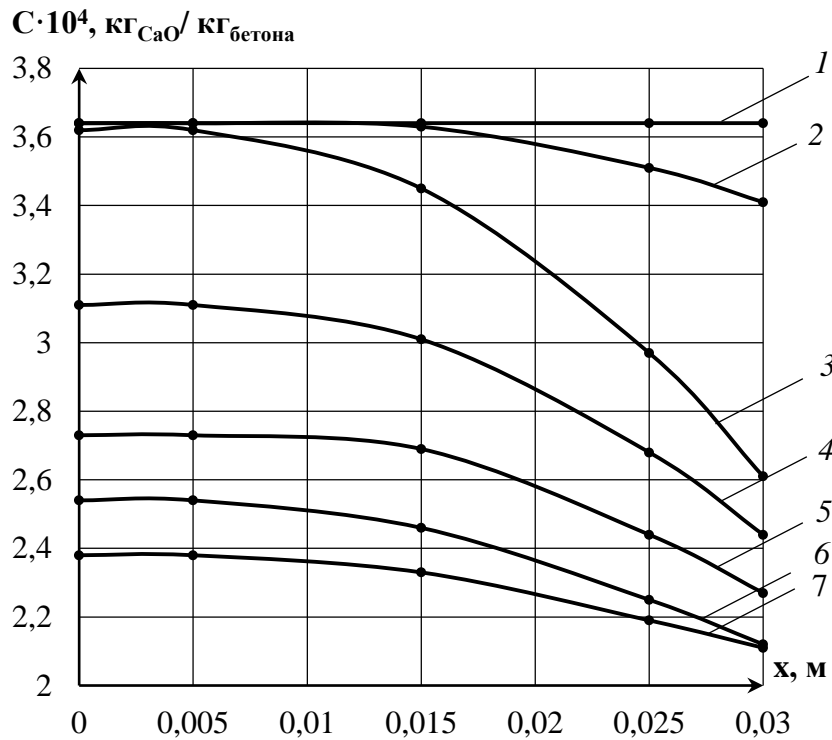
Таблица 6.9 – Динамика изменения относительного МССГК в цементном камне во время испытаний при температуре испытаний +25 °С

Момент испытаний	МССГК (в пересчете на СаО), % в пластинах		
	изолированной	средней	контактирующей с жидкостью
контр.	2,02		
1 сут	2,02	2,02	1,99
14 сут.	2,02	1,93	1,68
28сут.	1,74	1,69	1,53
42сут.	1,57	1,54	1,41
56сут.	1,44	1,41	1,31
70сут.	1,38	1,36	1,27

С началом взаимодействия водной среды и цементного камня происходит изменение массосодержания свободного гидроксида кальция у границы раздела фаз, с последующим развитием диффузии свободного гидроксида кальция по градиенту

МССГК из внутренних слоев к внешнему т.е. с течением времени фронт потока массы продвигается в глубь и наблюдается снижение градиента.

а)



б)

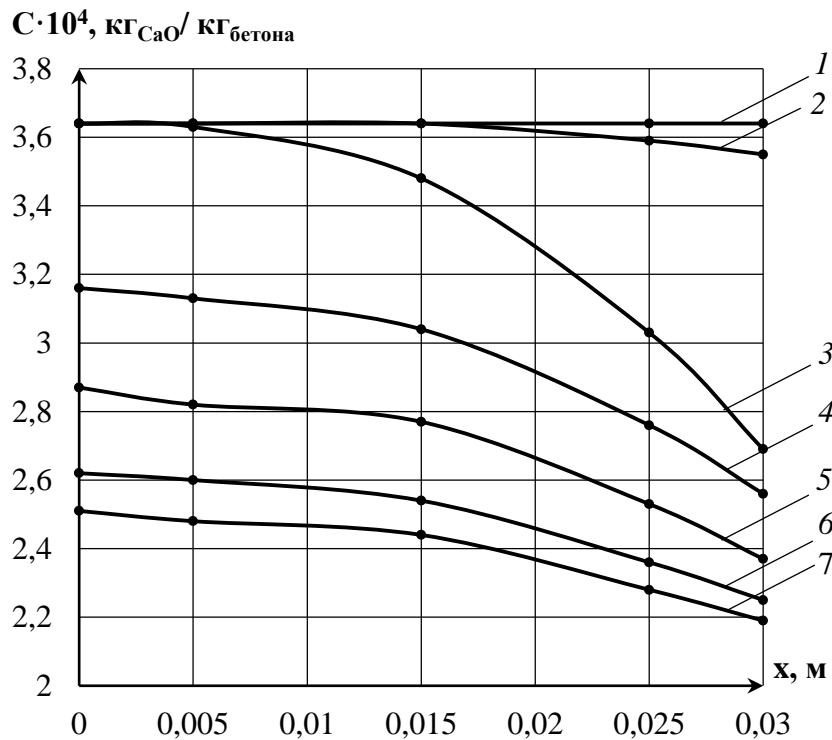


Рисунок 6.8. Распределение МССГК вдоль образца цементного камня (в пересчете на СаО) на момент времени испытаний
 τ : 1 - 0 сут.; 2 - 1 сут.; 3 - 14 сут.; 4 - 28 сут.; 5 - 42 сут. 6 - 56 сут. 7 - 70 сут.
 а) +4 °С; б) +25 °С

Контроль содержания катионов кальция в жидкой фазе проводился методом объемного титрования, что позволило установить фактические кинетические кривые, которые представлены на рисунке 6.9.

Полученные данные реального лабораторного эксперимента нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии в виде кинетических кривых катионов кальция в жидкости и распределений в различные моменты времени МССГК, позволит определить характеристики твердой и жидкой фаз (коэффициенты массопроводности, массоотдачи, интенсивности внутреннего источника массы, константу Генри) при проведенных температурах испытаний $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$

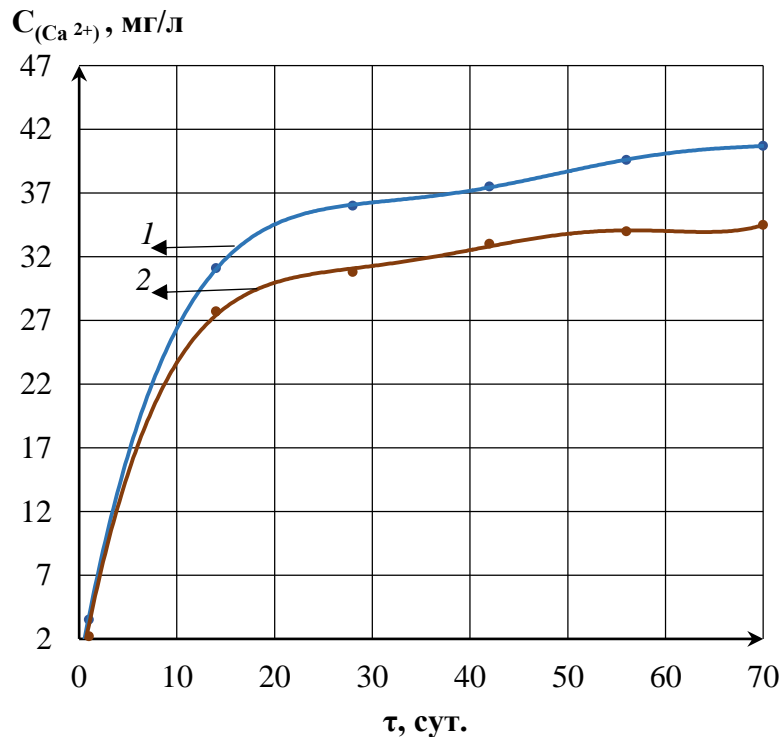


Рисунок 6.9. Кинетические кривые катионов Ca^{2+} в водной среде при ее температуре испытаний 1- ($+4\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

6.2.3. Определение массообменных характеристик цементного камня

Интенсивность развития массопереноса определяют параметры как жидкой, так и твердой фаз. Внутреннюю диффузию свободного гидроксида кальция в первую очередь следует лимитируют [321] коэффициент массопроводности $k(x,\tau)$ и интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x,\tau)$. При нестационарном развитии массопереноса данные параметры

удобно определить опираясь на основное дифференциальное уравнение массопроводности, представленное в нелинейном виде:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, \tau) \cdot \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}. \quad (6.2.1)$$

Численные значение коэффициента массопроводности $k(x, \tau)$ и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x, \tau)$ будем находить в каждый момент времени для каждой пластины отдельно, что позволит установить распределение данных параметров по толщине образцов и их изменение во времени. Учитывая, что слагаемое в левой части уравнения массопроводности представляет собой производную первого порядка концентрации переносимого компонента по времени, то приближенно ее можно заменить:

$$\frac{\partial C(x_j, \tau_i)}{\partial \tau} \approx \frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau}, \quad (6.2.2)$$

где $j = 1, 2, 3$ (первая, вторая или третья пластина); а $i = 1, 2, 3, 4, 5$.

Замену слагаемого правой части исходного уравнения (6.2.1), содержащее производную второго порядка, производим также приближенно, но, предварительно приняв в момент времени τ_i аппроксимационное распределение МССГК по координате в виде параболы, что позволит представить его фиксированным значением для i -го микропроцесса:

$$\frac{\partial^2 C(x_j, \tau_i)}{\partial x^2} = 2a_{\tau_i}. \quad (6.2.3)$$

Тогда, уравнение (6.2.1) с учетом выражений (6.2.2) и (6.2.3) для моментов времени τ_i и τ_{i+1} , т.е. на одном микропроцессе одной исследуемой пластины, в которой значения $k(x, \tau)$ и $q_v(x, \tau)$ будут постоянны, запишется в таком виде:

$$\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau} = 2k(x_j, \tau_{i, i+1}) \cdot a_{\tau_i} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i, i+1})}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (6.2.4)$$

$$\frac{C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)}{\Delta \tau} = 2k(x_j, \tau_{i, i+1}) \cdot a_{\tau_{i+1}} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i, i+1})}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (6.2.5)$$

где: $k(x_j, \tau_{i, i+1})$ и $q_v(x_j, \tau_{i, i+1})$ - коэффициент массопроводности и интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция соответственно, в промежуток времени от τ_i до τ_{i+1} .

Решив систему (6.2.4) и (6.2.5) относительно $k(x_j, \tau_{i, i+1})$ и $q_v(x_j, \tau_{i, i+1})$, получаем следующие выражения для определения коэффициента массопроводности $k(x_j, \tau_{i, i+1})$ и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x_j, \tau_{i, i+1})$ в промежуток времени τ_i и τ_{i+1} :

$$k(x_j, \tau_{i, i+1}) = \frac{2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})}{2\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}, \quad (6.2.6)$$

$$q_v(x_j, \tau_{i, i+1}) = \rho_{\text{бет}} \cdot \frac{a_{\tau_i} [C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)] + a_{\tau_{i+1}} [C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_i)]}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}. \quad (6.2.7)$$

В итоге мы получили независимые друг от друга выражения (6.2.6) и (6.2.7), позволяющие определять по полученным экспериментальным путем и аппроксимированным уравнением параболы значениям концентраций, коэффициент массопроводности и интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция.

Использовать выражения (6.2.6) и (6.2.7) можно только при наличии математического описания зависимости распределений МССГК $C(x, \tau_i)$ от координаты в виде параболы (многочлена второй степени):

$$C(x, \tau_i) = a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i}. \quad (6.2.8)$$

Значение коэффициента a_{τ_i} из зависимости распределений МССГК $C(x, \tau_i)$ и координаты x определены исходя из значений распределение МССГК в точках x_1, x_2, x_3 , в момент времени τ_i представлены в работах [136, 139], для показанного на рис. 6.3. образца вычисляется по формуле:

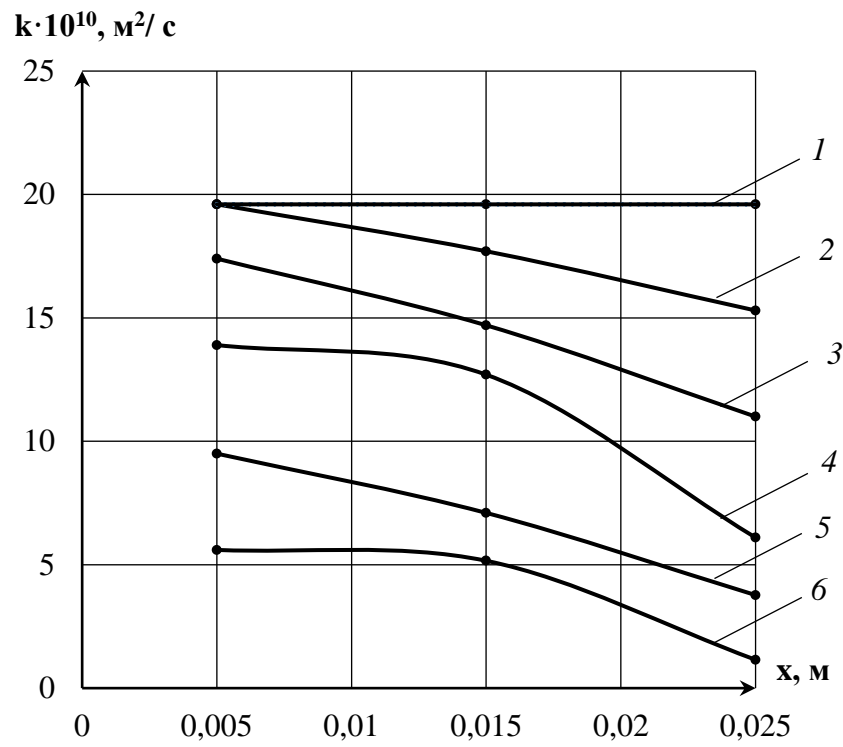
$$a_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot (x_3 - x_2) + C(x_2, \tau_i) \cdot (x_1 - x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot (x_2 - x_1)}{(x_3 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_2)}. \quad (6.2.9)$$

По полученным формулам, при следующих значениях геометрических и физических свойств образцов цементного камня: $\rho = 2631 \text{ кг/м}^3$; $\delta = 0,03 \text{ м}$; $S = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$; $V = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ рассчитаны коэффициента массопроводности $k(x_j, \tau_{i, i+1})$ и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x_j, \tau_{i, i+1})$. Результаты расчетов по толщине образца цементного камня в разные моменты времени представлены на рисунках 6.10 и 6.11.

Анализ графиков, показывает уменьшение значений коэффициента массопереноса, k , и увеличение интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция, q_v , что полностью согласуется с физическими представлениями о процессах, протекающих при коррозионном массопереносе развивающемся по механизму первого вида в ограниченном объеме жидкой фазы. Полученные результаты, отображенные на рисунках 6.10 и 6.11 – пространственно-временное распределение коэффициента массопереноса и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция при нестационарном массопереносе. Хотя данные параметры изменяются в пространстве и во времени, но не они оказывают влияние на численное значение коэффициента массопереноса и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция при нестационарном массопереносе.

Как было показано в главе 5, на характеристики твердой фазы нестационарного массопереноса, влияют многие факторы, в том числе концентрация переносимого компонента и, как следует из настоящего эксперимента, температура. Следовательно, для переноса полученных экспериментальных данных на реальные физические объекты необходимо описать значения коэффициента массопереноса и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция в зависимости от МССГК и температуры. Графически, полученные соотношения приведены на рисунках 6.12 и 6.13.

а)



б)

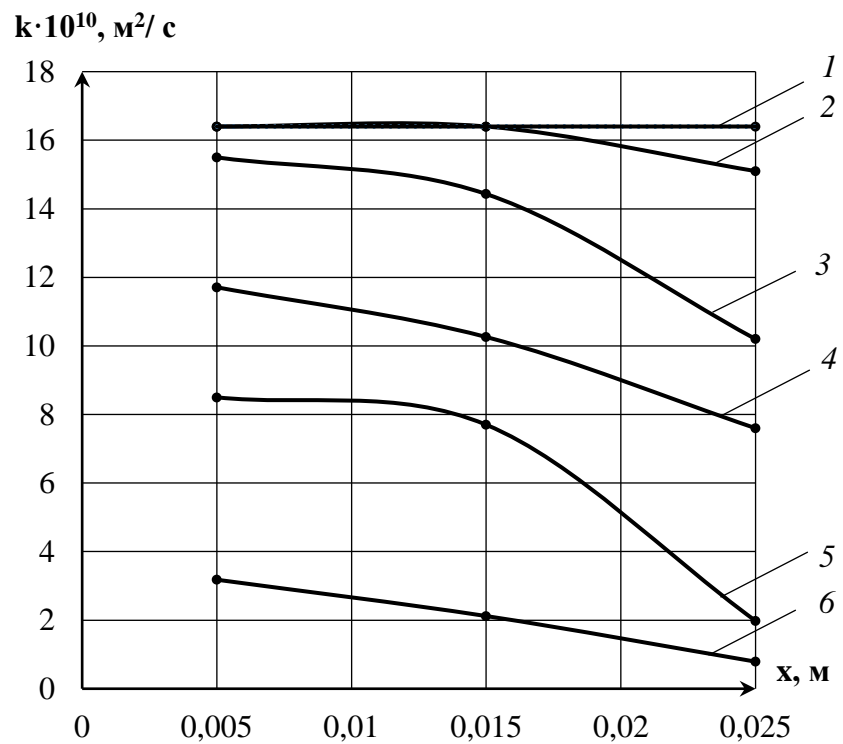
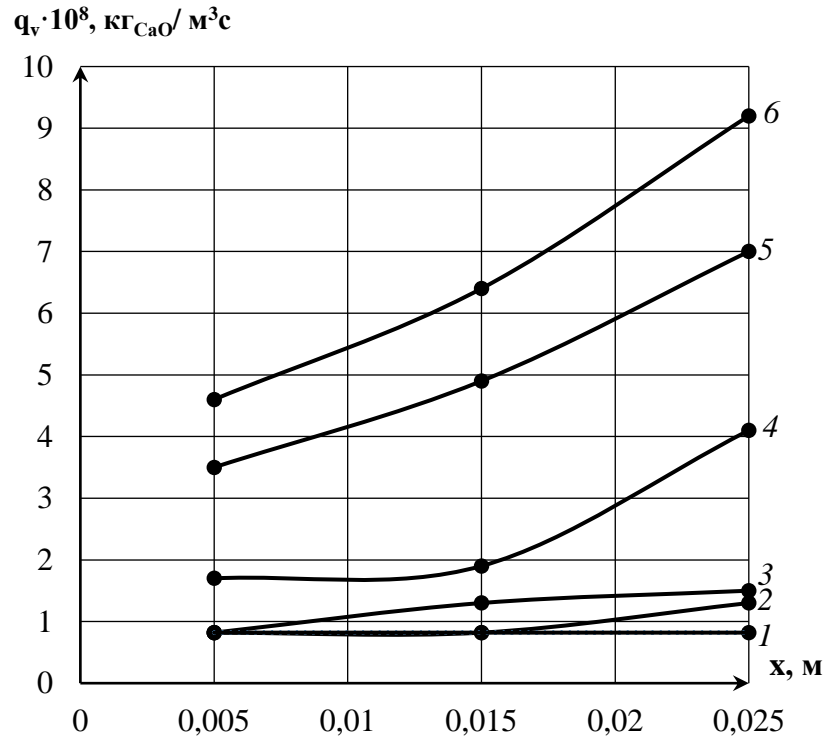


Рисунок 6.10. Изменение коэффициента массопроводности свободного гидроксида кальция по образцу цементного камня на момент времени испытаний τ , сутки:

1 - 1; 2 - 14; 3 - 28.; 4 - 42; 5 - 56; 6 - 70

а) +4 °C; б) +25 °C

а)



б)

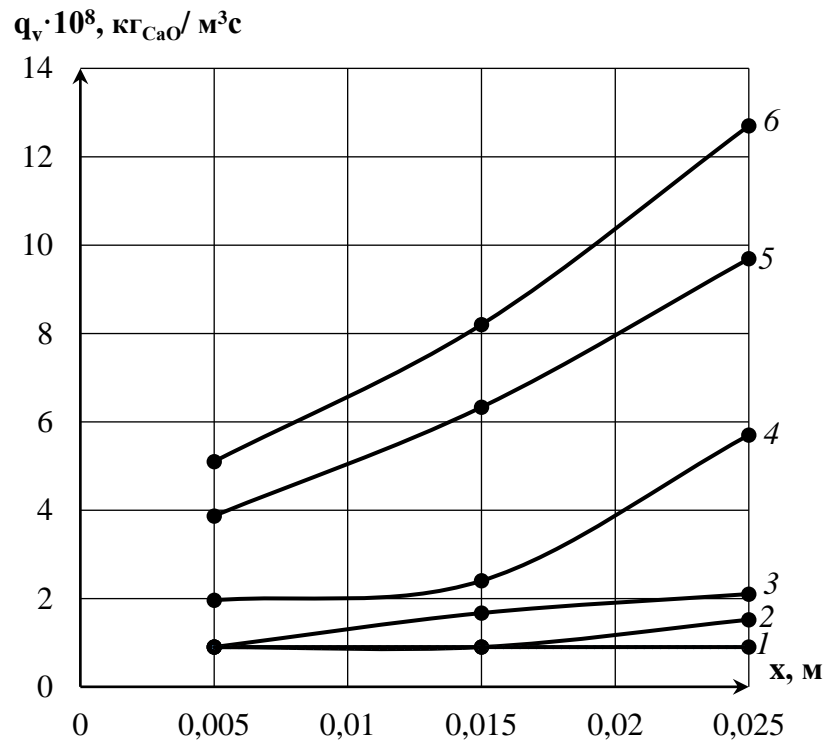


Рисунок 6.11. Изменение интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция по образцу цементного камня на момент времени испытаний τ , сутки:

1 - 1; 2 - 14; 3 - 28.; 4 - 42; 5 - 56; 6 - 70

а) +4 °C; б) +25 °C

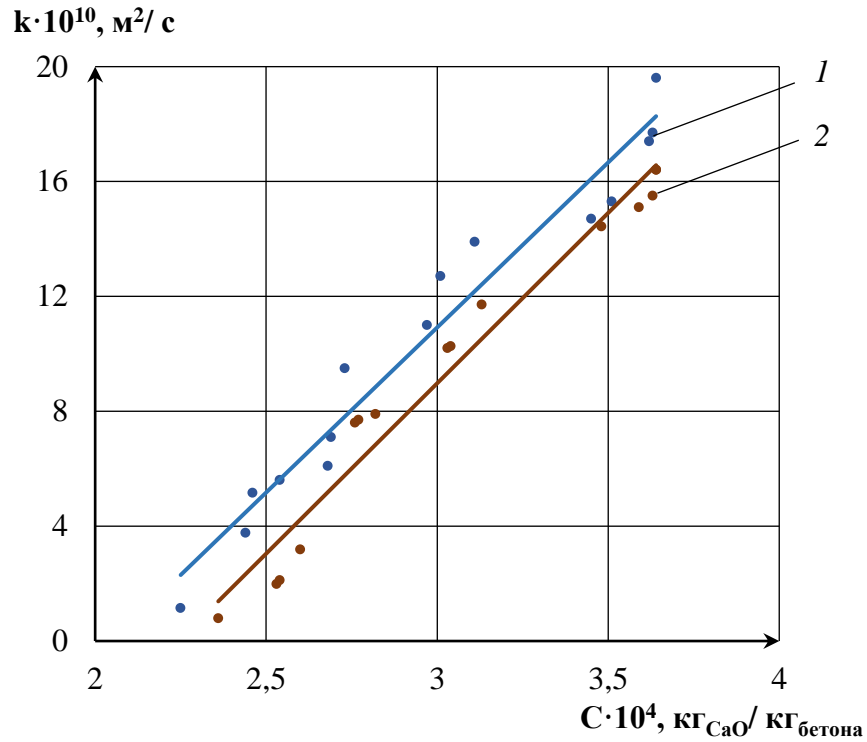


Рисунок 6.12. Зависимость коэффициента массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне от МССГК при температуре испытаний 1- ($+4^\circ\text{C}$); 2 – ($+25^\circ\text{C}$)

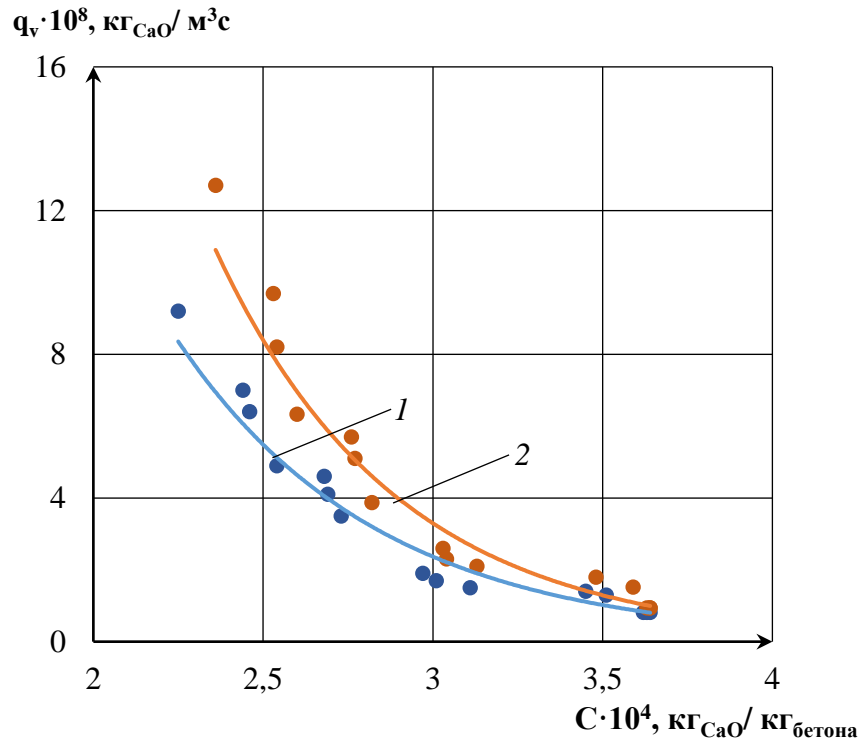


Рисунок 6.13. Зависимость интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция от МССГК при температуре испытаний 1- ($+4^\circ\text{C}$); 2 – ($+25^\circ\text{C}$)

Линии на рисунке 6.12. – аппроксимация коэффициента массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне от МССГК и абсолютной температуры уравнением прямой:

$$\frac{k(C,T)}{10^{10}} = \frac{11,68C}{10^4} - \frac{T}{11,5} \quad (6.2.10)$$

Кривые на рисунке 6.13. – аппроксимация интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция от МССГК и абсолютной температуры уравнением экспоненты:

$$\frac{q_v(C,T)}{10^8} = a T \exp\left(-\frac{b C}{T}\right) \quad (6.2.11)$$

где a и b – коэффициенты, равные 1,325 и $46,6 \cdot 10^{-3}$ при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ (277 К); 3,023 и $55,7 \cdot 10^{-3}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 К).

Полученные температурно-концентрационные эмпирические зависимости коэффициента массопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция могут быть применены при расчёте массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса.

6.2.4. Определение характеристик жидкой фазы массопереноса

Модифицированный коэффициент массоотдачи, равновесное МССГК в жидкой фазе на поверхности цементного камня и константа равновесия Генри при жидкостной коррозии бетона, характеризуют свойства жидкой фазы в процессе нестационарного массопереноса. Отметим, что в настоящем эксперименте цементный камень и жидкая агрессивная среда находятся в замкнутой системе по типу «жидкость – резервуар», следовательно, для жидкой фазы можно использовать следующие зависимости:

$$i = \rho_{\text{бет.}} \beta^* [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)], \quad (6.2.12)$$

$$C_p(\tau) = m C_{\text{ж}}(\tau), \quad (6.2.13)$$

$$i = \frac{\Delta C_{\text{ж}}}{\Delta \tau \cdot S}. \quad (6.2.14)$$

Анализ (6.2.12) - (6.2.13) показывает, что для определения параметров жидкой фазы необходимы данные по изменению МССГК на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ в различные моменты времени и катионов кальция в жидкой фазе $C_{ж}(\tau)$, а также значения площади поверхности взаимодействия S , плотности бетона $\rho_{бет.}$. Для удобства анализа физической картины представим графически (рис. 6.14) изменение по времени МССГК на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ и плотности потока массы в жидкую фазу i (рис. 6.15)

Анализ рисунка 6.14 показывает, что в рассматриваемой системе на 56 сутки устанавливается состояние близкое к равновесному, следовательно, изменение потока массы свободного гидроксида кальция будет незначительным. Тогда, условно приняв равными потоки массы на 56-е и 70-е сутки, основываясь на выражениях (6.2.12) - (6.2.13), получим выражение, позволяющее численно определить константу равновесия Генри:

$$mC_{ж}(\tau_4) - C(\delta, \tau_4) = mC_{ж}(\tau_5) - C(\delta, \tau_5), \quad (6.2.15)$$

$$m = \frac{C(\delta, \tau_4) - C(\delta, \tau_5)}{C_{ж}(\tau_4) - C_{ж}(\tau_5)} = \frac{\Delta C(\delta, \tau)}{\Delta C_{ж}(\tau)}. \quad (6.2.16)$$

Применив численные значения МССГК в твердой и жидкой фазах на 56 и 70 сутки эксперимента, нами получены значения константы равновесия Генри :

- $m = 6,15$ (кг жидкости / кг бетона) при температуре $+4$ °С;
- 14 (кг жидкости / кг бетона) при температуре $+25$ °С .

По константе равновесия, основываясь на законе Генри (6.2.16), определяем значения равновесного МССГК в жидкой фазе на поверхности цементного камня. Формулу для определения значений модифицированного коэффициента массоотдачи выразим из уравнения (6.2.12):

$$\beta^* = \frac{i}{\rho_{бет.} [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]}. \quad (6.2.13)$$

Результаты расчетов, после статической обработки данных представлены графическими зависимостями рисунках 6.16.

В реальных практических расчетах, на основании численно-аналитического метода расчета нестационарного массопереноса, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса, возможно изменение параметров процесса перед началом расчета любого микропроцесса.

Фактически, полученные результаты – кинетика изменения модифицированного коэффициента массоотдачи. Хотя модифицированный коэффициент массоотдачи изменяется во времени, но не время оказывает влияние на его численное значение при нестационарном массопереносе.

На значения модифицированного коэффициента массоотдачи влияют многие факторы [321], в настоящем эксперименте его можно связать с концентрацией переносимого компонента и температурой, что показано на рисунке 6.17.

Кривые на рисунке 6.17. – аппроксимация модифицированного коэффициента массоотдачи от концентрации катионов кальция в жидкой фазе и абсолютной температуры уравнением экспоненты:

$$\frac{\beta^*(C,T)}{10^8} = \frac{T}{h} \exp(-0,064C) \quad (6.2.14)$$

где h – коэффициент, равный 30,1 при 4 °С (277 К) и 25,4 при 25 °С (298 К).

Полученные температурно-концентрационные эмпирические зависимости для значений коэффициента массопроводности, модифицированного коэффициента массоотдачи, интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция полностью согласуются с физическими представлениями нестационарного массопереноса при гетерогенном взаимодействии системы «цементный камень - жидкая реакционная среда» и соответствуют данным литературных источников [192,197,203,375], следовательно могут быть использованы в реальных математических моделях при прогнозировании изменений МССГК в капиллярно-пористой структуре бетона железобетонных конструкций.

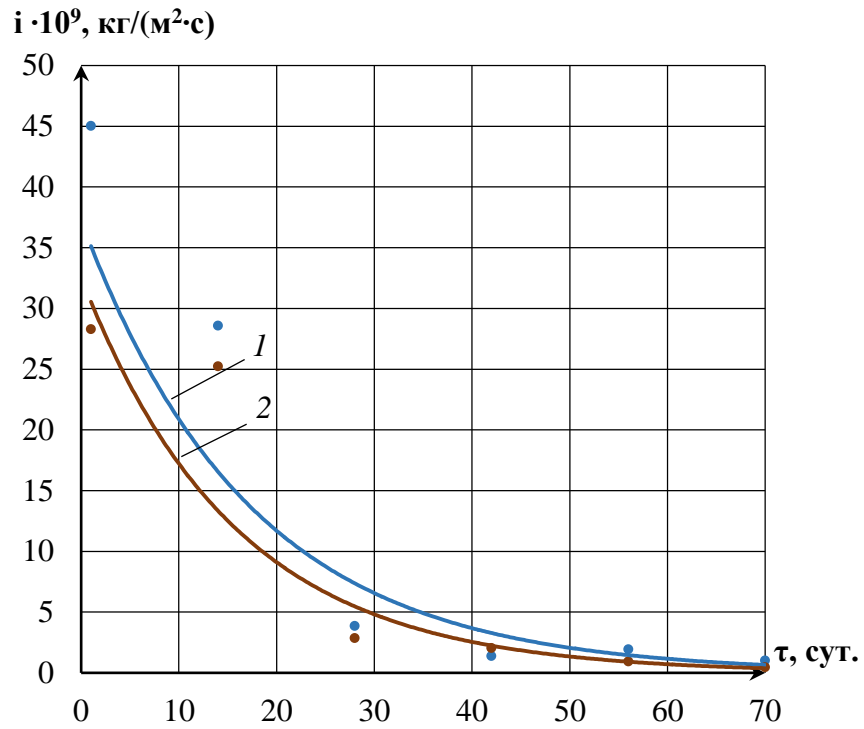


Рисунок 6.14. Кинетика изменения плотности потока массы по времени процесса при температуре испытаний 1- (+4 °C); 2 – (+25 °C)

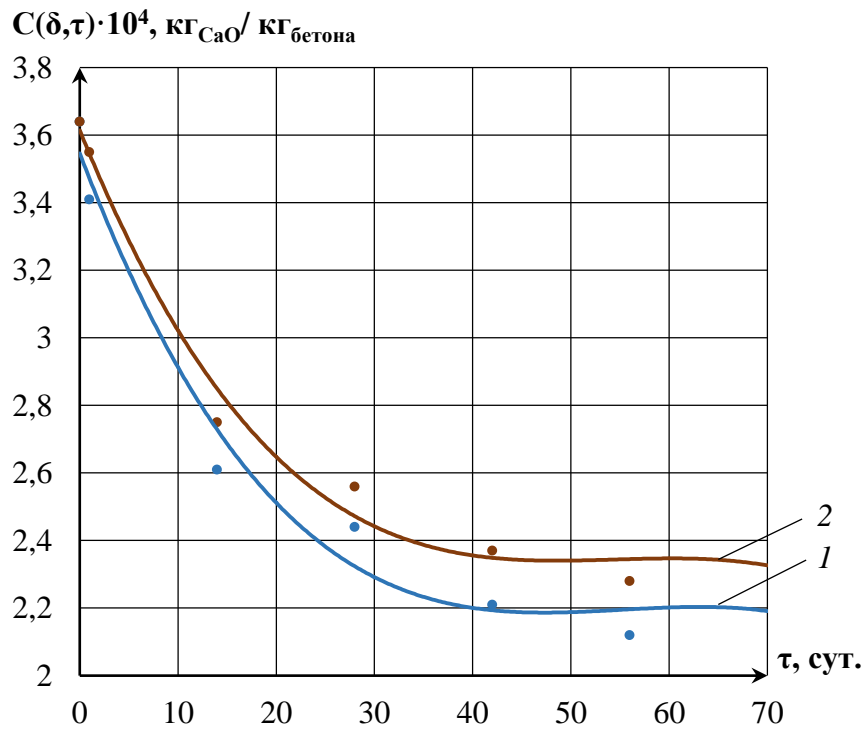


Рисунок 6.15. Кинетика изменения МССГК на границе раздела фаз при температуре испытаний 1- (+4 °C); 2 – (+25 °C)

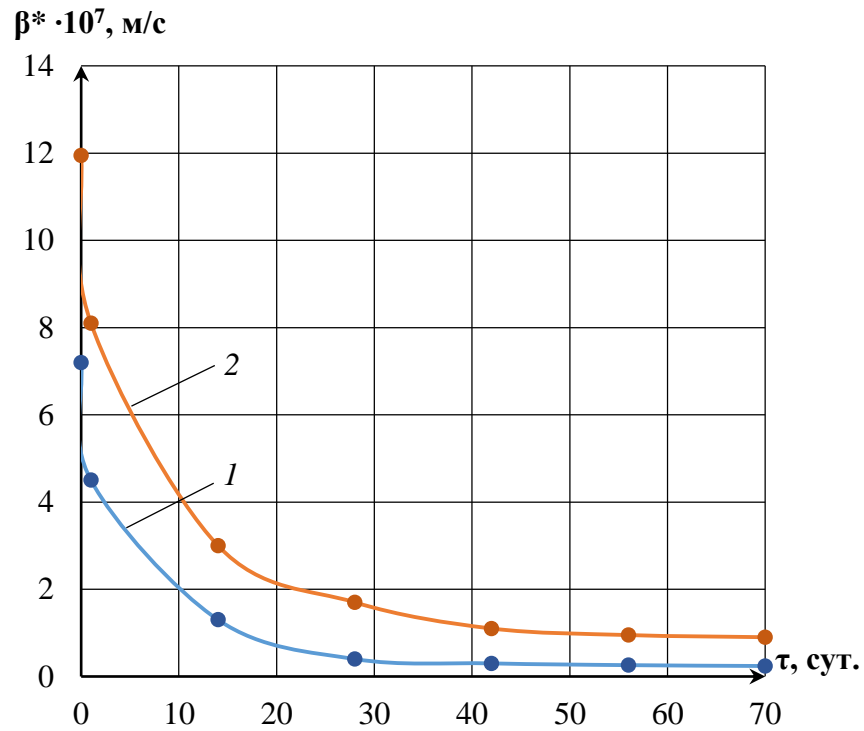


Рисунок 6.16. Кинетика изменения модифицированного коэффициента массоотдачи при температуре испытаний 1- ($+4^\circ\text{C}$); 2 – ($+25^\circ\text{C}$)

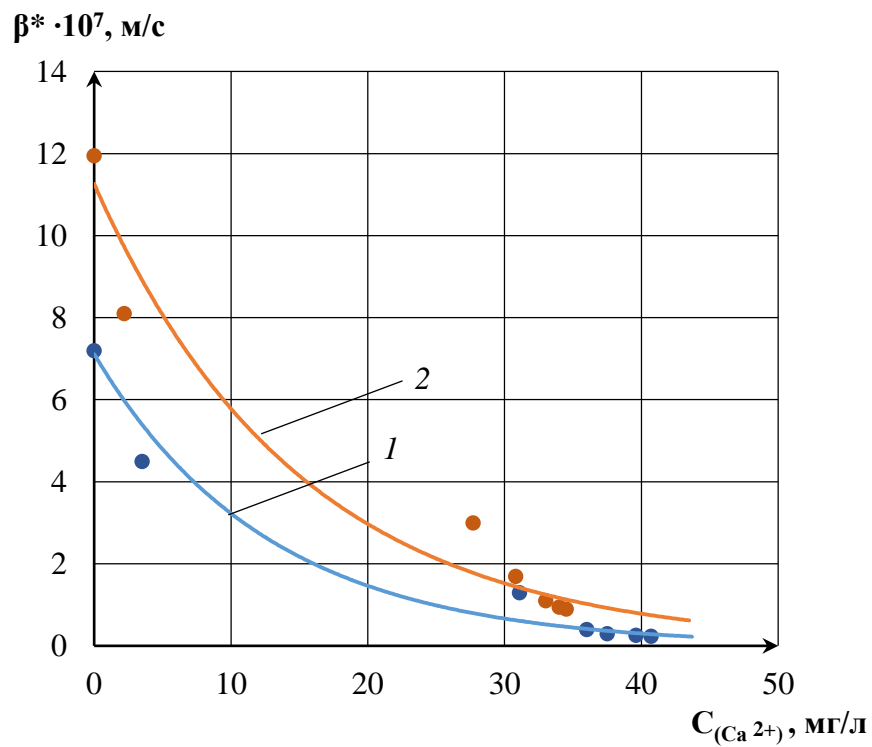


Рисунок 6.17. Зависимость модифицированного коэффициента массоотдачи от концентрации катионов кальция в жидкости при ее температуре 1- ($+4^\circ\text{C}$); 2 – ($+25^\circ\text{C}$)

6.3. Экспериментальные исследования особенностей массопереноса при кислотной коррозии цементного камня

6.3.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента

Лабораторные испытания на коррозионную стойкость образцов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень – водный раствор соляной кислоты» проводились на образцах форме куба с гранью 30 мм (изготавливался из пластин размером 10х30х30 мм). Все образцы были отформованы из портланд-цемента ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,35. С целью модельного приближения проводимого эксперимента к принятой расчетной схеме в математических моделях, представленных в 4 и 5 главах, на пять граней куба, в соответствии с рисунком 6.3, наносили битумно-полимерную мастику холодного отверждения, что обеспечивало односторонний контакт образца с раствором.

Подготовленные образцы цементного камня, помещались в испытательный прибор коррозионной стойкости строительных материалов, затем в него заливалась реакционная среда – водный раствор соляной кислоты ($\text{pH}=5$), объемом 1 дм^3 .

Особенности принятого метода для исследования структуры цементного камня дифференциально-термическим анализом (ДТА) подвергают разрушению образцы цементного камня в различные моменты времени, данный образец дальнейшему исследованию не подлежит, следовательно, количество одновременно извлеченных образцов определяется числом моментов времени отбора проб, а кроме этого обеспечением точности одного и того же измерения. Последнее условие выполнялось трехразовым дублированием исследований и анализов каждого этапа испытаний. Пробы для дифференциально-термического и комплексонометрического анализов отбирались ежедневно.

6.3.2. Результаты экспериментальных исследований

Изучение структурных изменений компонентов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень – водный раствор соляной кислоты» проведено методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии, комплексонометрии.

Результаты дифференциально-термическим анализом (ДТА) контрольного образца и внешней пластины куба, которая непосредственно контактировала с водным раствором соляной кислоты ($pH=5$) на протяжении 14 суток представлены на рисунках 6.18 и 6.19.

При исследовании на дериватографе масса фракционных навесок составляла 3...3,5 г. Нагреве проб на кривых ДТА отмечалось четыре эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (см. таблицу 6.10). При нагревании всех проб зафиксировано резкое уменьшение массосодержание гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430...480 °С.

Результат анализа структурных изменений компонентов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «цементный камень – водный раствор соляной кислоты» проведенное методами дифференциально-термического анализа и комплексонометрии - динамика изменения относительного массосодержания свободного гидроксида кальция в цементном камне.

По данным динамики изменения относительного МССГК, вдоль образцов подверженных воздействию раствора соляной кислоты построены профили МССГК (рисунок 6.20).

Кроме этого, комплексонометрическим методом объемного анализа проводился контроль содержания катионов кальция в агрессивной среде, результаты которого представлены на рисунке 6.21. Параллельно с этим регистрировалось значение водородного показателя pH с помощью прибора ЭВ-74. Результаты наблюдений представлены в таблице 6.12.

Для определения возможных продуктов реакции (1.10) были проведены исследования кислотно-основных свойств методом потенциометрического титрования – рК спектроскопии, результаты которого (рисунок 6.22) служат для

определения констант диссоциации и поверхностной плотности соответствующих функциональных групп, и как следствие для определения вероятности нахождения тех или иных соединений в объеме раствора.

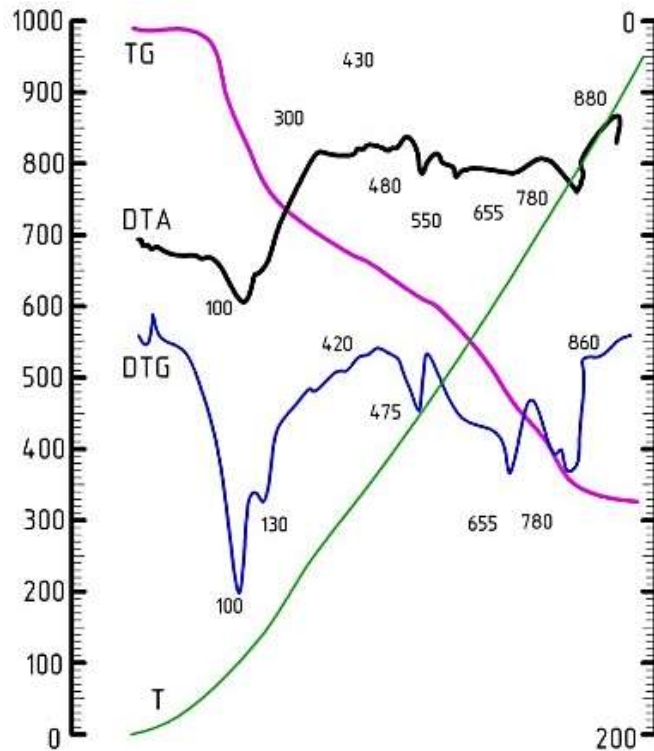


Рисунок 6.18. Дериватограмма контрольного образца цементного камня (не взаимодействующего с агрессивной средой)

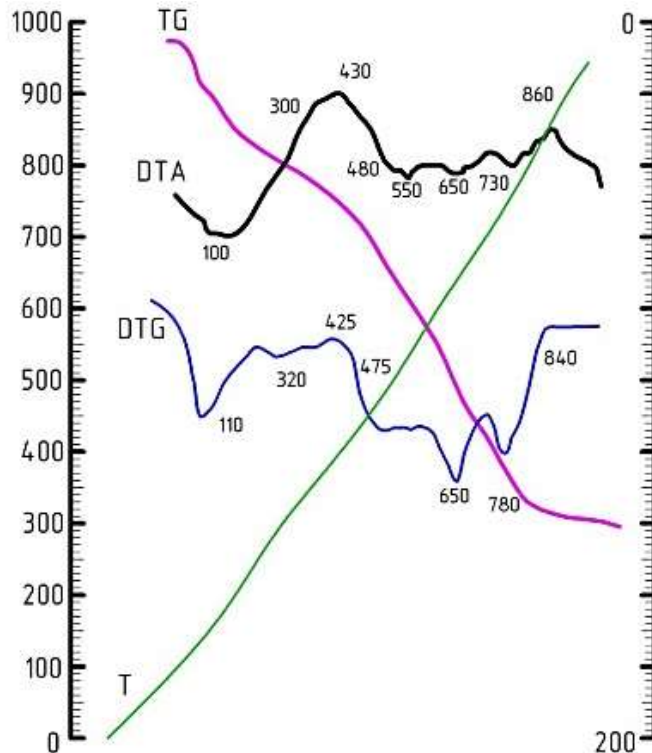


Рисунок 6.19. Дериватограмма образца цементного камня после взаимодействия с водным раствором соляной кислоты в течении 14 суток

Таблица 6.10 - Изменение массы образцов при испытании на дериватографе

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

Таблица 6.11 – Динамика изменения относительного МССГК в цементном камне во время испытаний

МССГК (в пересчете на CaO), %								
В пластине	после воздействия водного раствора HCl (pH=5)							
	контр	1 сут.	2 сут.	3 сут.	4 сут.	5 сут.	6 сут.	7 сут.
контактирующей с жидкостью	1,98	1,106	1,106	1,106	1,106	1,106	1,116	1,116
средней		1,779	1,779	1,779	1,779	1,779	1,779	1,789
изолированной		1,889	1,889	1,889	1,899	1,899	1,91	1,91
		8 сут.	9 сут.	10 сут.	11 сут.	12 сут.	13 сут.	14 сут.
контактирующей с жидкостью	1,98	1,126	1,126	1,136	1,136	1,146	1,156	1,166
средней		1,789	1,789	1,799	1,799	1,799	1,809	1,809
изолированной		1,92	1,92	1,93	1,93	1,94	1,95	1,96

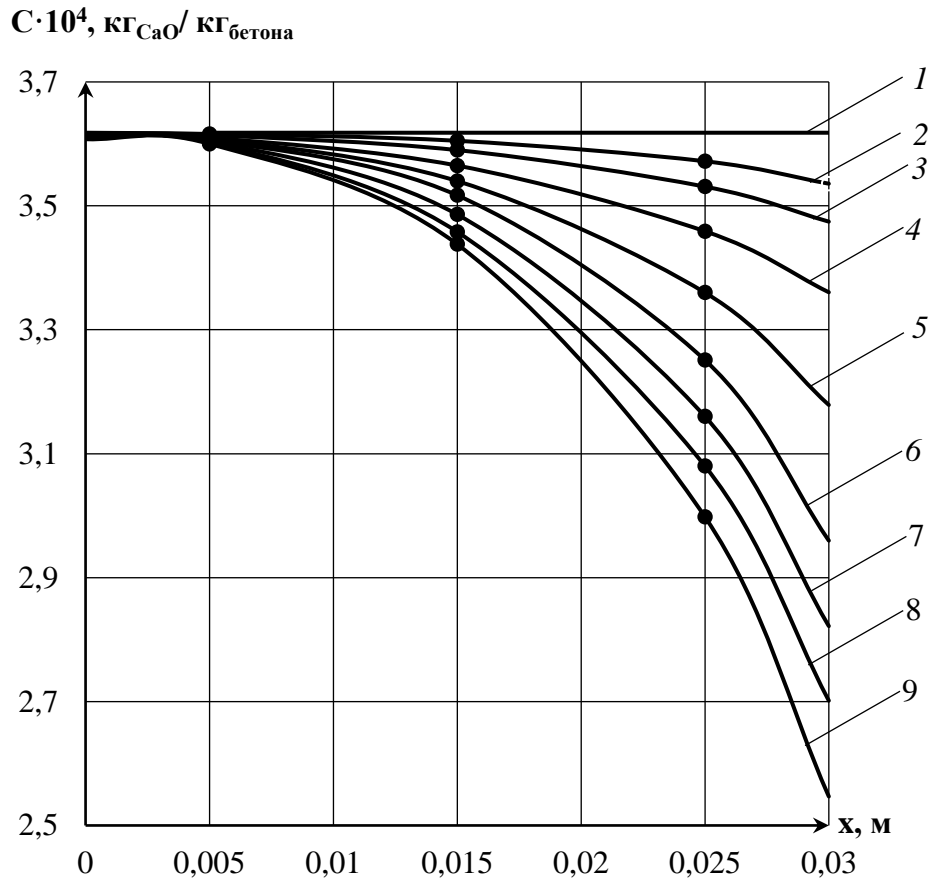
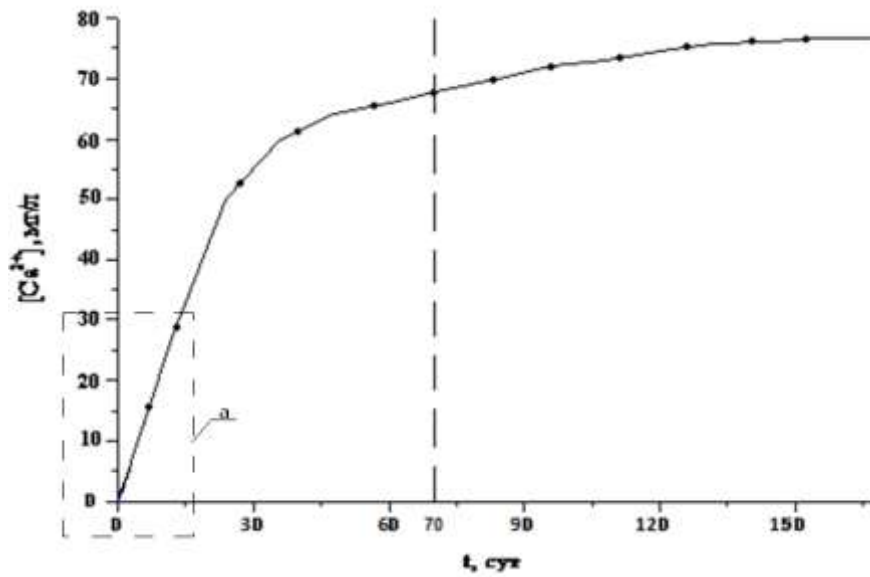


Рисунок 6.20. Экспериментальные профили МССГК по толщине образца, подверженного воздействию водного раствора соляной кислоты ($\text{pH}=5$), на момент времени испытаний τ , сутки: 1 - 0; 2 - 1; 3 - 2.; 4 - 4; 5 - 6; 6 - 8; 7 - 10; 8 - 12; 9 - 14

Таблица 6.12 - Изменение pH раствора в системе «цементный камень – водный раствор соляной кислоты»

pH	τ , сут							
	исход.	1	2	3	4	5	6	7
	5,0	5,08	5,09	5,1	5,15	5,17	5,18	5,21
pH	τ , сут							
	исход.	8	9	10	11	12	13	14
	5,0	5,24	5,26	5,28	5,30	5,31	5,33	5,33



а)

Рисунок 6.21.: Изменение содержания катионов Ca²⁺ в водном растворе HCl (pH=5)

При сравнении полученных экспериментальных данных со справочными [165], для реакции (1.7) можно сделать вывод о высокой вероятности нахождения в растворе карбонатов кальция CaCO₃ и гидроксокатионов кальция CaOH⁺.

Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований подтверждают принятые ранее модельные представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «цементный бетон – жидкая агрессивная среда», что позволяет рассчитать по разработанным математическим моделям параметры массопереноса свободного гидроксида кальция при коррозии бетона второго вида, в результате воздействия агрессивной среды - водного раствора HCl (pH=5).

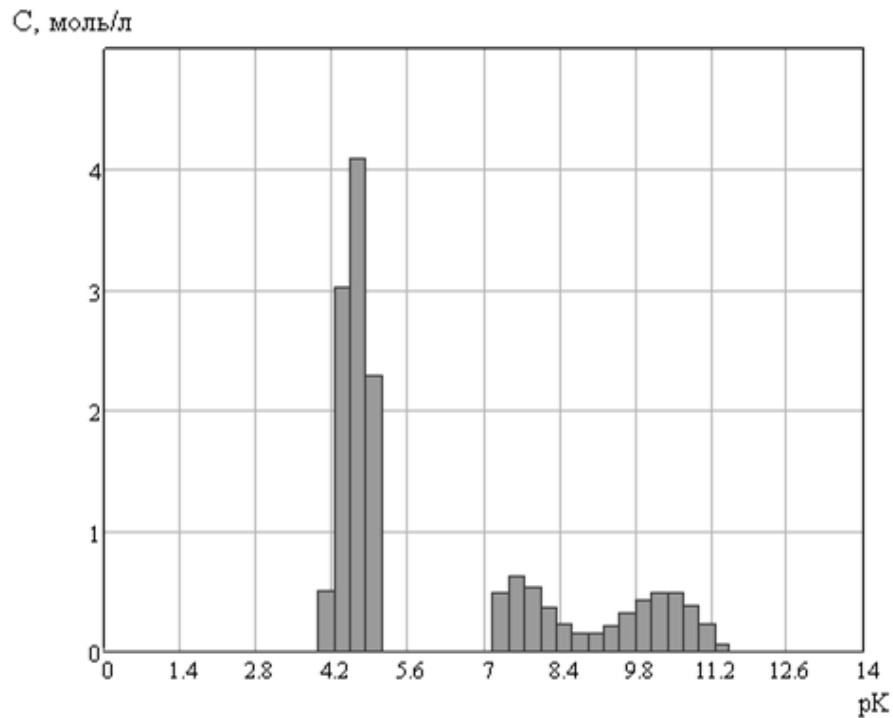


Рисунок 6.22. рК – спектр вытяжки из водного раствора HCl с рН=5 после воздействия

6.3.3. Определение характеристик твердой и жидкой фаз массопереноса

В ходе экспериментальных исследований кинетики химической реакции (1.10) получена графическая зависимость изменения массосодержания агрессивных компонентов в водном растворе соляной кислоты во времени (рис. 6.21). Константа скорости исследуемой химической реакции (1.10) – K (с^{-1}) была найдена как тангенс угла наклона прямой (рис. 6.23), построенной в координатах обратной величины концентрации от времени, методом анаморфоза [389].

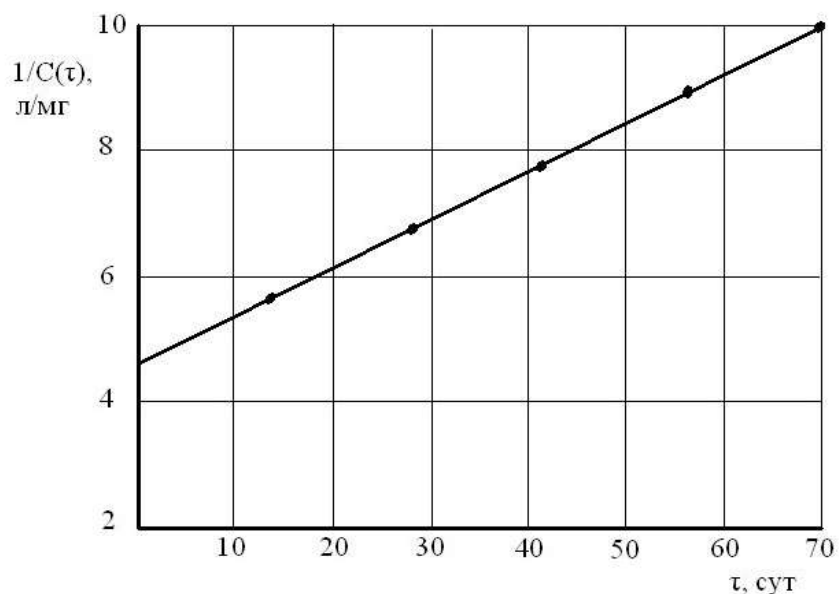


Рисунок 6.23. Кинетическая прямая реакции (1.10)

В соответствии с положениями химической кинетики [389] порядок реакции можно определить решением системы уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_1 = \frac{dC}{d\tau} = KC_1(\tau)^x \\ W_2 = \frac{dC}{d\tau} = KC_2(\tau)^x \\ W_3 = \frac{dC}{d\tau} = KC_3(\tau)^x \\ \dots\dots\dots \\ W_n = \frac{dC}{d\tau} = KC_n(\tau)^x, \end{array} \right. \quad (6.3.1)$$

где: x –порядок реакции; W_1, W_2, \dots, W_n – скорость реакции, в разные моменты времени, м/с.

Решение системы уравнений показало, что реакция (1.10) второго порядка. К такому же выводу можно прийти проанализировав ее молекулярность. Также подтверждением 2-го порядка реакции может быть и сопоставление полученной графической зависимости (рис. 6.24) в соответствующих координатах, с графическими зависимостями, приведенными в литературных источниках [179,180]. На рис. 6.24 видно, что в начальные моменты времени кинетическая кривая относительной концентрации $C(\tau)/C_0(\tau)$ исходных веществ в реакциях второго порядка будет быстро уменьшаться.

Используя полученные экспериментальные профили МССГК по толщине образца (рисунок 6.25), подверженного воздействию вводного раствора соляной кислоты определены градиенты МССГК на границе взаимодействия компонентов. На основании экспериментальных данных о кинетики и динамике массопереноса в системе «цементный камень – водный раствор соляной кислоты» рассчитаны параметры твердой и жидкой фаз. Результаты расчетов приведены в таблице 6.13.

Экспериментальные рассчитанные значения характеристик массопереноса соответствуют данным литературных источников [249,392]. Расчеты показывают, что в начальный период времени поток массы свободного гидроксида кальция максимален, но со временем снижается. Резкое изменение всех

характеристик массопереноса сменяется вялотекущими процессом, выходящим на постоянные значения. Проведем расчеты модельные расчеты по выражению (4.2.62), с учетом установленных параметров твердой и жидкой фаз. Результаты расчетов приведены на рисунках 6.25 и 6.26.

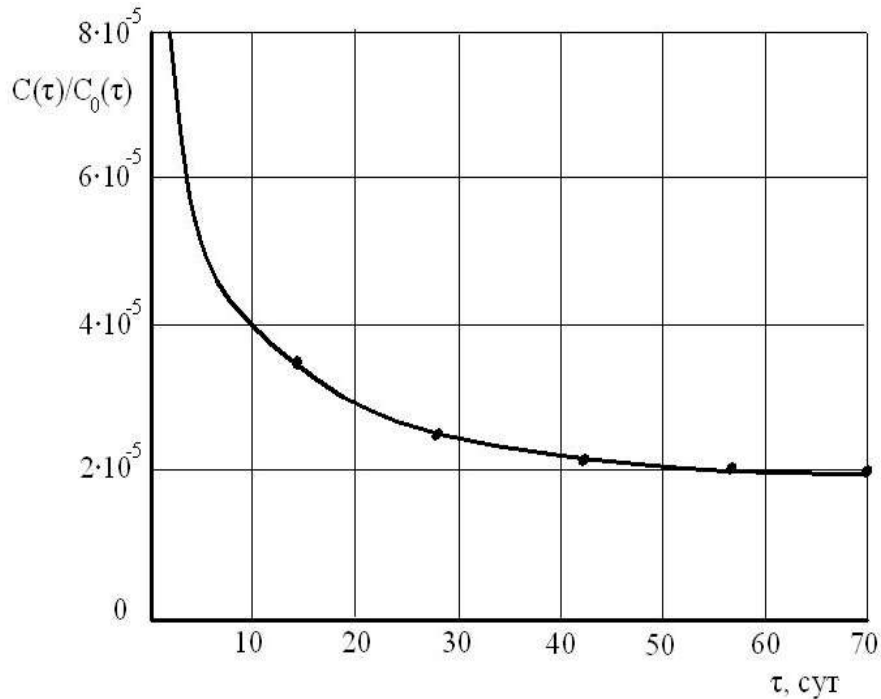


Рисунок 6.24. Кинетическая кривая реакции (1.10)

Таблица 6.13 - Характеристики массопереноса для системы «цементный камень – водный раствор соляной кислоты (pH=5)»

№ п/п	Наименование показателя	τ, сут
		14
1	Плотность потока свободного гидроксида кальция в цементном камне, кг/(м ² ·с)	1,337·10 ⁻⁷
2	Плотность потока соляной кислоты в жидкости, кг/(м ² ·с)	8,671·10 ⁻¹¹
3	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	1,601·10 ⁻⁸
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	2,335·10 ⁻⁹
5	Модифицированный массообменный критерий Кирпичева	2,03
6	Константа скорости химической реакции, с ⁻¹	0,504

На рисунках 6.25 и 6.26 видно, что при постоянных значениях коэффициента массопроводности и модифицированного коэффициента массоотдачи МССГК на границе раздела фаз уменьшается на 18% на кривой 6 (1006 сутки или 2,756 года),

что соответствует началу разложения основного минерала цементного камня - алита.

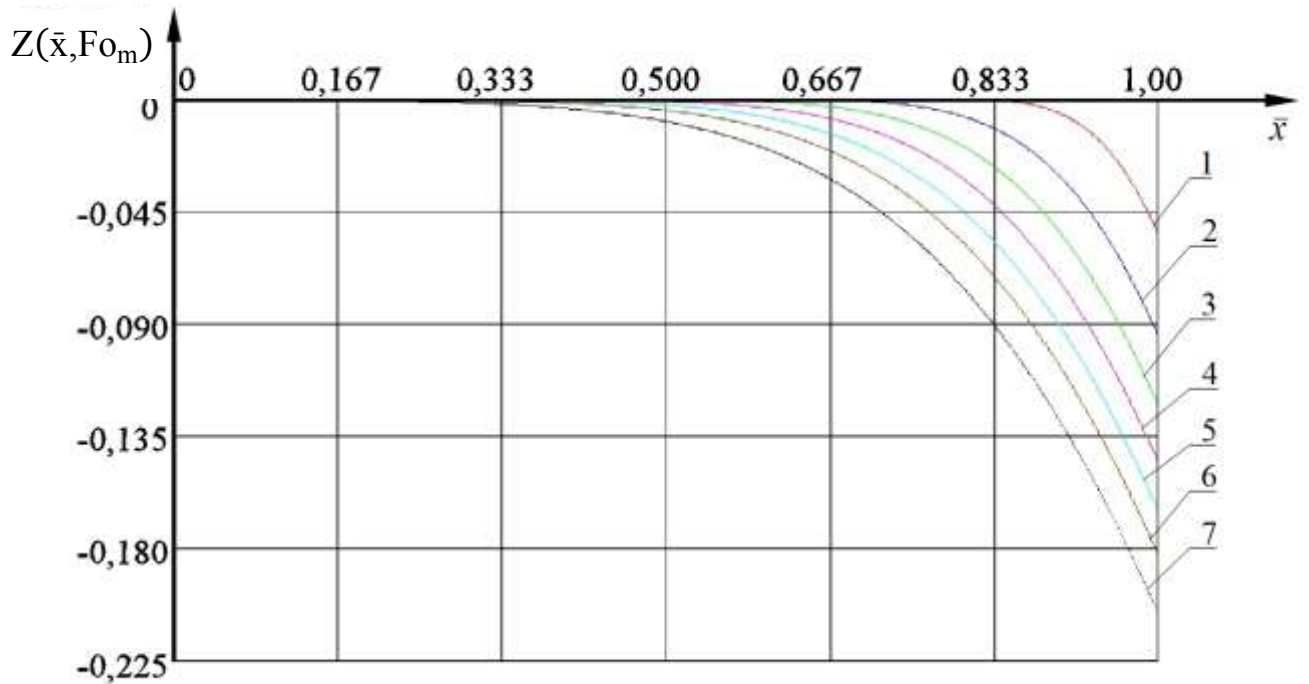


Рисунок 6.25. Расчетные профили безразмерных МССГК, при постоянном среднем значении коэффициента массопроводности $2,335 \cdot 10^{-9}$ ($\text{м}^2/\text{с}$)

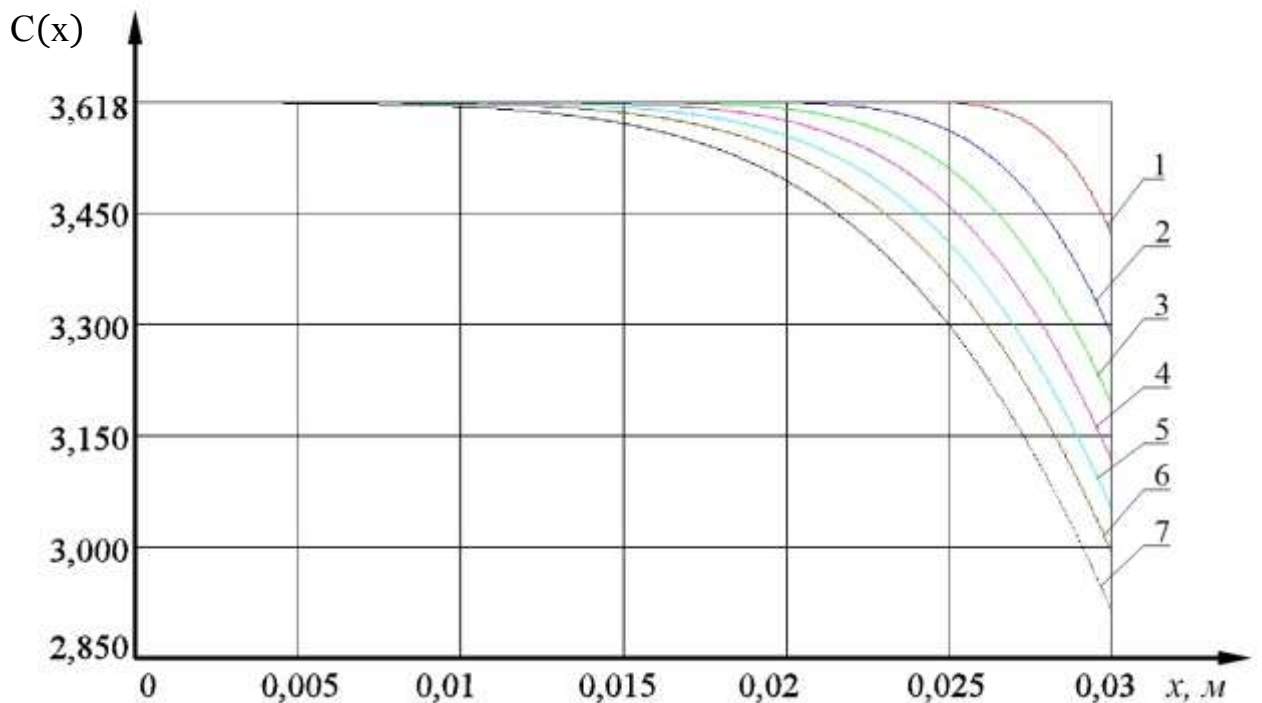


Рисунок 6.26. Расчетные профили МССГК $\cdot 10^4$, при постоянном среднем значении коэффициента массопроводности $2,335 \cdot 10^{-9}$ ($\text{м}^2/\text{с}$)

6.4. Экспериментальные исследования массопереноса при коррозии цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками

Немодифицированные цементные бетоны хорошо сорбируют большинство жидкостей, в особенности воду и водные растворы. Гидрофильность бетона порождает многообразные диффузионные процессы в его капиллярно-пористой структуре и является первоосновой деструкции. Следовательно, уменьшая гидрофильность можно ингибировать процессы коррозии, тем самым продлевать жизненный цикл конструкции.

По классификации Н. А. Мощанского [198], в зависимости от происхождения поры и другие неплотности в цементном камне и бетоне можно разделить: на поры геля: размер их колеблется от 25 до 1000 Å (0,0025–0,1 мкм), поры эти, в основном, замкнутые; капиллярные поры, образующиеся в результате испарения и миграции влаги: размер их колеблется в довольно широких пределах – от 0,1 мкм и менее (микрокапилляры) до 10-50 мкм (макрокапилляры), эти поры, в основном, открытые и сообщающиеся между собой; открытые трещины и микротрещины температурно-усадочного происхождения, толщина их может достигать нескольких мм; воздушные поры, образовавшиеся в результате преднамеренного вовлечения воздуха в бетонную смесь при приготовлении ячеистых бетонов, применения воздухововлекающих добавок при приготовлении и укладке бетонной смеси.

При выдерживании в воде гелевые поры заполняются полностью, а капиллярные – почти полностью, так как в них вовлекается некоторое количество воздуха. Воздушные же поры остаются полностью заполненными воздухом. Степень водопоглощения бетона оценивается количеством воды, %, удерживаемым бетонным образцом и отнесённым к объёму или весу образца. При насыщении бетона водой существенно изменяются его физико-механические и структурные свойства: происходит набухание и структурные изменения в материале, изменяются плотность, прочность, упругость, теплопроводность.

Ингибировать водопоглощение возможно модифицировав бетонную смесь гидрофобизирующими добавками, которые придают стенкам пор и капилляров в бетоне гидрофобные свойства.

Широкую популярность приобрели химические добавки из солей жирных кислот (стеараты и олеаты щелочных и щелочноземельных металлов). При использовании таких добавок в результате реакции мыла со свободным гидроксидом кальция образуется нерастворимый стеарат кальция, обволакивающий поверхность пор, данный эффект значительно снижает скорость внутридиффузионных процессов, уменьшается количество поступающей внутрь структуры бетона агрессивных компонентов, замедляя деструкцию бетона.

6.4.1. Подготовка образцов, реакционной среды и ход проведения эксперимента

Нестационарный массоперенос, вызванный гетерогенным взаимодействием системы «гидрофобизированный цементный камень - жидкая реакционная среда», характеризующий коррозионную стойкость цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками требует дополнительных исследований закономерностей. Они проводились в рамках нашей научной школы совместно с Федосовым С.В., Румянцевой В.Е., Коноваловой В.С., Караваевым И.В. [340,345].

Лабораторные испытания на коррозионную стойкость образцов гетерогенного замкнутого взаимодействия системы «гидрофобизированный цементный камень - жидкая реакционная среда» проводились на образцах плоскоцилиндрической формы диаметром 50 мм и толщиной 5 мм (рис. 6.27, табл. 6.14). Все образцы были отформованы из портландцемента ПЦ 500-Д0 с водоцементным отношением 0,3, в состав смеси добавлялась модифицирующая добавка – стеарат кальция [340]. При этом установлено, что достижение класса по водонепроницаемости W4, W6 и W8 обеспечивает концентрация стеарата кальция в количестве по массе цемента 0,3 %, 0,5 % и 0,7 % соответственно.

Исследования коррозионной стойкости цементного камня проводились [216] на испытательном приборе коррозионной стойкости и массообмена (пат. РФ № 71164). Образцы погружали в реакционную среду - водные растворы хлорида магния различных концентраций (табл. 6.15). Объем реакционной среды - 3дм³. Для исследования кинетики массообмена, с периодичностью 7 сут отбирались пробы объемом 0,01 дм³.

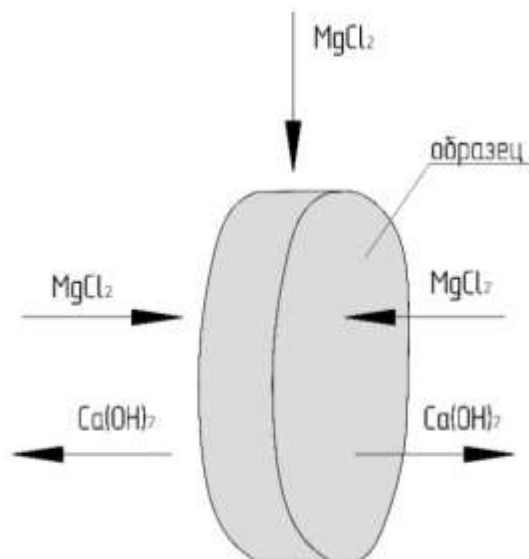


Рисунок 6.27. Схема цилиндрического образца для испытаний на коррозионную стойкость

Таблица 6.14- Характеристики цементного камня

Класс по водонепроницаемости	Начальное МССГК C_0 , $\text{кг}_{\text{CaO}}/\text{кг}_{\text{бет.}}$	Плотность ρ_w , $\text{кг}/\text{м}^3$	Истинная плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	Водопоглощение W_m , %	Полный объем пор P_p , %
W4	$3,62 \cdot 10^{-4}$	2220,1	2631,6	5,0	15,6
W6		2260,7	2637,2	4,5	14,3
W8		2332,1	2644,4	4,2	11,8

Таблица 6.15 - Основные характеристики растворов MgCl_2

Концентрация растворённого вещества, г/л	pH	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
6	6	1002,2
7,5	5,9	1004,5
9	5,8	1006,2
11,5	5,7	1008,1
14	5,5	1009,8
16,5	5,4	1011,3
18	5,3	1012,7
19,5	5,1	1013,1
21	5	1014,4

Концентрация реакционной среды контролировалась и корректировалась во время испытаний. Значения концентраций водного раствора хлорида магния установлены в соответствии с ГОСТ 27677 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний»: допускаемые по разной степени агрессивности жидкой неорганической среды (слабоагрессивная, среднеагрессивная, сильноагрессивная) (табл. 6.16).

Таблица 6.16 - Агрессивность среды хлорида магния к цементному камню

Марка бетона по водонепроницаемости	Содержание $MgCl_2$, г/л		
	Слабоагрессивная среда	Среднеагрессивная среда	Сильноагрессивная среда
W4	6	9	>14
W6	9	14	>18
W8	14	18	>21

6.4.2. Результаты экспериментальных исследований

Проводимые в ходе лабораторных испытаний измерения методом объемного титрования позволили установить кинетику изменения концентраций катионов кальция Ca^{2+} в жидкой фазе системы «гидрофобизированный цементный камень – водный раствор $MgCl_2$ » (рис. 6.28–6.30). Анализ кривых рис. 6.28–6.30 показывает, что уже к 20 суткам испытаний исследуемая система приближается к равновесному состоянию, в тоже время аналогичные исследования на немодифицированном цементном камне показывают достижение состояния близкого к равновесию не ранее чем на 50 сутки испытания [321]. После достижения равновесия в растворе изменения концентрации не происходит вследствие затруднённости диффузии агрессивных компонентов вглубь бетона [345].

Результаты исследований системы «гидрофобизированный цементный камень W4 – водный раствор хлорида магния» (рис. 6.28), показывают, что концентрация реакционного раствора 7,5 г/л по кинетики массообмена соответствует слабоагрессивной среде эксплуатации ($C(MgCl_2) = 6$ г/л). В тоже время концентрация реакционного раствора 11,5 г/л по кинетики массообмена соответствует среднеагрессивной среде эксплуатации ($C(MgCl_2) = 9$ г/л).

Результаты исследований системы «гидрофобизированный цементный камень W6 – водный раствор хлорида магния» (рис. 6.29), показывают, что концентрация реакционного раствора 11,5 г/л по кинетики массообмена соответствует слабоагрессивной среде эксплуатации ($C(MgCl_2) = 9$ г/л). В тоже время концентрация реакционного раствора 16,5 г/л по кинетики массообмена соответствует среднеагрессивной среде эксплуатации ($C(MgCl_2) = 14$ г/л).

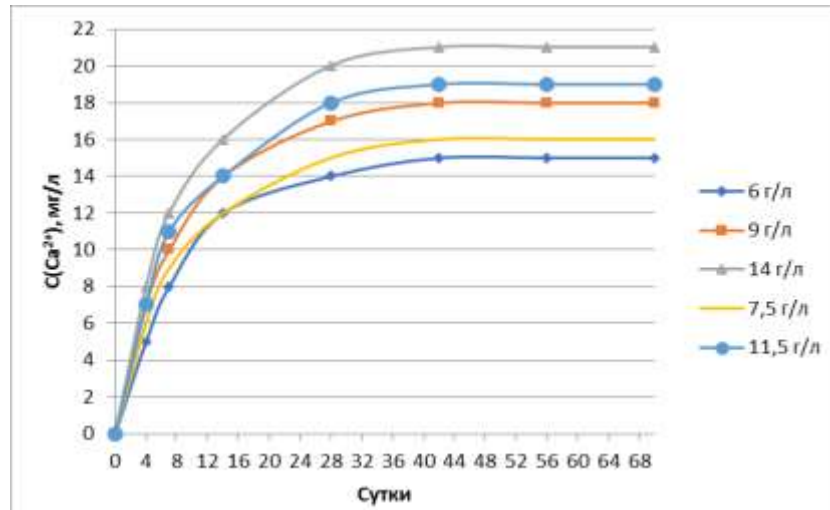


Рисунок 6.28. Изменение концентраций катионов кальция Ca^{2+} в жидкой фазе системы «гидрофобизированный цементный камень W4 – водный раствор MgCl_2 »

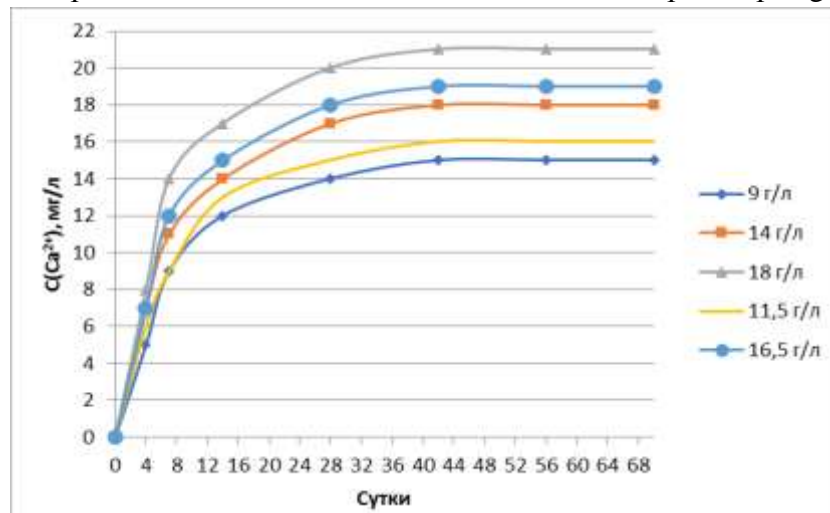


Рисунок 6.29. Изменение концентраций катионов кальция Ca^{2+} в жидкой фазе системы «гидрофобизированный цементный камень W6 – водный раствор MgCl_2 »

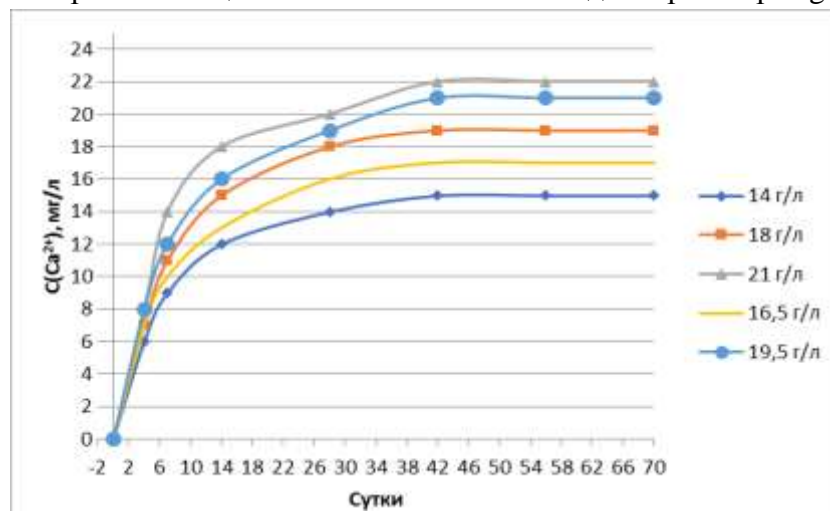


Рисунок 6.30. Изменение концентраций катионов кальция Ca^{2+} в жидкой фазе системы «гидрофобизированный цементный камень W8 – водный раствор MgCl_2 »

Результаты исследований системы «гидрофобизированный цементный камень W8 – водный раствор хлорида магния» (рис. 6.30), показывают, что концентрация реакционного раствора 16,5 г/л по кинетики массообмена соответствует слабоагрессивной среде эксплуатации ($C(\text{MgCl}_2) = 14$ г/л). В тоже время концентрация реакционного раствора 19,5 г/л по кинетики массообмена соответствует среднеагрессивной среде эксплуатации ($C(\text{MgCl}_2) = 18$ г/л).

По рис. 6.28–6.30 видно, что равновесные значения концентрации катионов кальция в водном растворе хлорида магния для бетонов различных классов примерно одинаково для одного типа агрессивности среды. Таким образом, исходя из заданных значений концентрации агрессивных компонентов в жидкости можно рассчитать оптимальное количество гидрофобизирующей добавки.

Установлено, что в исследуемой системе достижение необходимого класса по водонепроницаемости W4, W6 и W8 обеспечивает концентрация стеарата кальция в количестве по массе цемента 0,3 %, 0,5 % и 0,7 % соответственно. Классы по водонепроницаемости W4, W6 и W8 оптимально соответствует концентрация водного раствора хлорида магния менее 9 г/л; 9...16,5 г/л и выше 16,5 г/л соответственно.

6.4.3. Определение характеристик твердой и жидкой фаз массопереноса

Модельные представления о характере процесса массопереноса в исследуемой системе «цементный бетон – жидкая агрессивная среда» (см. гл. 4–5) подтверждаются результатами проведённых комплексных физико-химических исследований. Это позволяет произвести расчёт разработанной модели параметров нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция при жидкостной коррозии бетона по механизму второго вида, возникшей в результате воздействия выбранной агрессивной среды (2 %-го водного раствора хлорида магния).

По выражению (4.2.62) выполнен расчёт распределений МССГК по толщине плоско-цилиндрического образца из цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками до классов по водонепроницаемости W6 (рис. 6.31) и W8 (рис. 6.32). Анализ полученных распределений МССГК по толщине плоско-

цилиндрического образца из цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками в водной солевой среде позволяет определить градиенты МССГК на границе раздела фаз и рассчитать значения коэффициента массопроводности k для разных сред, в соответствии с методикой, изложенной в п. 6.2.3. Проведённые исследования коррозионной стойкости цементного камня, модифицированного гидрофобизирующими добавками, совместно с математической моделью системы «жидкая агрессивная среда – цементный бетон» позволили определить параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности и массоотдачи) [345].

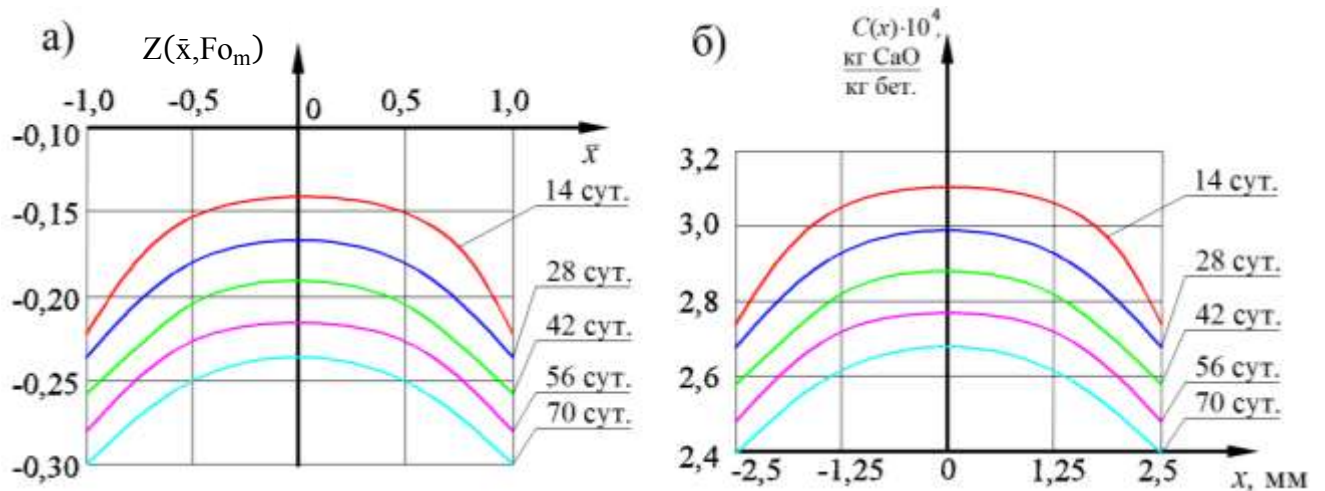


Рисунок 6.31. Профили МССГК толщине плоскоцилиндрического образца из цементного камня класса по водонепроницаемости W6

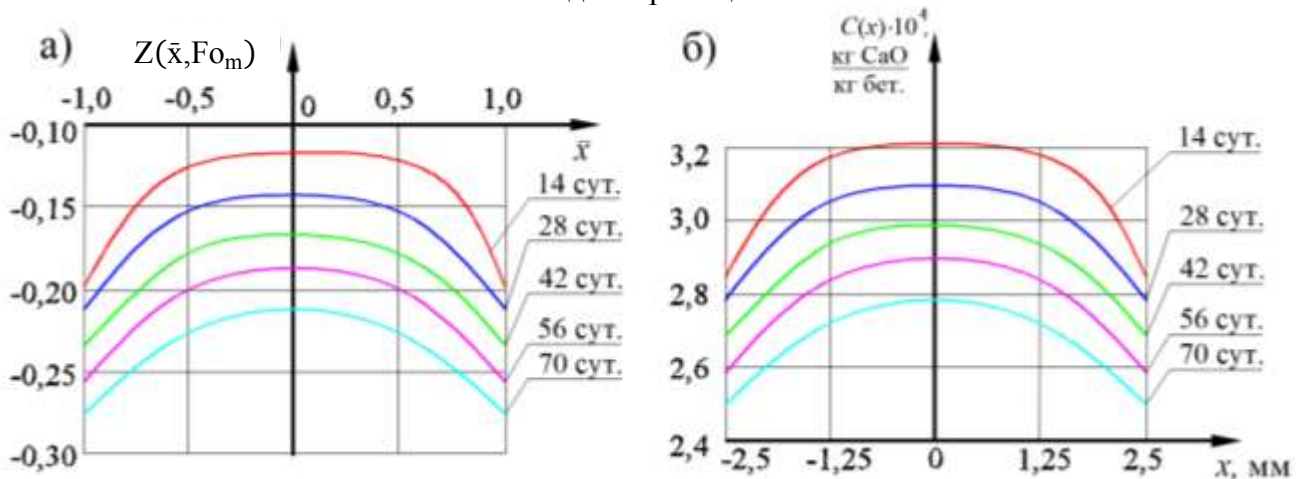


Рисунок 6.32. Профили МССГК толщине плоскоцилиндрического образца из цементного камня класса по водонепроницаемости W8

а – в безразмерных величинах; б – в координатах с реальными физическими размерами

Таблица 6.17 - Характеристики массопереноса в системе «гидрофобизированный цементный камень W6 - водный раствор хлорида магния»

№ п/п	Характеристики массопереноса	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока МССГК в образце, кг/(м ² ·с)	5,66·10 ⁻⁸	3,15·10 ⁻⁸	2,31·10 ⁻⁸	1,74·10 ⁻⁸	1,39·10 ⁻⁸
2	Плотность потока катионов Mg ²⁺ в жидкости, кг/(м ² ·с)	7,26·10 ⁻⁸	4,04·10 ⁻⁸	2,96·10 ⁻⁸	2,28·10 ⁻⁸	1,78·10 ⁻⁸
3	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	7,16·10 ⁻⁷	3,99·10 ⁻⁷	2,92·10 ⁻⁷	2,19·10 ⁻⁷	1,76·10 ⁻⁷
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	6,07·10 ⁻⁹	4,50·10 ⁻⁹	3,96·10 ⁻⁹	3,83·10 ⁻⁹	3,56·10 ⁻⁹

Таблица 6.18 - Характеристики массопереноса в системе «гидрофобизированный цементный камень W8 - водный раствор хлорида магния»

№ п/п	Характеристики массопереноса	τ, сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока МССГК в образце, кг/(м ² ·с)	5,35·10 ⁻⁸	3,15·10 ⁻⁸	2,21·10 ⁻⁸	1,66·10 ⁻⁸	1,33·10 ⁻⁸
2	Плотность потока катионов Mg ²⁺ в жидкости, кг/(м ² ·с)	6,87·10 ⁻⁸	4,04·10 ⁻⁸	2,83·10 ⁻⁸	2,13·10 ⁻⁸	1,69·10 ⁻⁸
3	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	7,04·10 ⁻⁷	4,14·10 ⁻⁷	2,89·10 ⁻⁷	2,18·10 ⁻⁷	1,75·10 ⁻⁷
4	Коэффициент массопроводности, м ² /с	5,91·10 ⁻⁹	4,64·10 ⁻⁹	3,89·10 ⁻⁹	3,64·10 ⁻⁹	3,51·10 ⁻⁹

6.5. Выводы по шестой главе

1. На базе длительного лабораторного эксперимента, исследовано влияние температуры на кинетику и динамику нестационарного массопереноса в замкнутой системе «цементный камень – жидкость» механизму коррозии первого вида.

2. Установлено фактическое распределение МССГК в порах цементного камня и кинетика накопления катионов кальция в водной среде в различные моменты вре-

мени. На начальных этапах исследуемой системы диффузия свободного гидроксида кальция происходит интенсивнее при температуре $+4^{\circ}\text{C}$ чем при $+25^{\circ}\text{C}$, но с течением времени, влияние температуры на градиенты МССГК снижается.

3. Предложен численный метод решения нелинейного дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности для определения массообменных характеристик цементных бетонов, с учетом перенасыщенности раствора пор гидроксидом кальция, с помощью которого определены значения коэффициента теплопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида.

4. Для жидкостной коррозии первого вида при температурах $+4$ и $+25^{\circ}\text{C}$ установлено, что коэффициент теплопроводности в начале испытаний равен $19,4 \cdot 10^{-10}$ и $16,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а при достижении равновесного состояния системы равен $1,15 \cdot 10^{-10}$ и $0,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; интенсивность объемного выделения свободного гидроксида кальция в цементном камне в начале процесса составляет $0,82 \cdot 10^{-8}$ и $0,94 \cdot 10^{-8} \text{ кгCa(OH)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, а при достижении равновесного состояния системы $9,2 \cdot 10^{-8}$ и $12,7 \cdot 10^{-8} \text{ кгCa(OH)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; модифицированный коэффициент теплоотдачи в начале испытаний равен соответственно $7,8 \cdot 10^{-7}$ и $12 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$, а при достижении равновесного состояния системы достигает значений $0,24 \cdot 10^{-7}$ и $0,9 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$.

5. На основании полученных графических зависимостей методами математической статистики на отрезке температур $+4 \dots +25^{\circ}\text{C}$ определены аппроксимирующие эмпирические выражения для коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи (модифицированного), интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция от МССГК и температуры.

6. Экспериментально исследована система «цементный камень – водный раствор соляной кислоты ($\text{pH}=5$)». Для рассматриваемой системы определены характеристики твердой и жидкой фаз: коэффициент теплопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне ($2,335 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) и модифицированный коэффициент теплоотдачи в жидкой фазе ($1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$).

7. Показаны особенности массопереноса системы «гидрофобизированный цементный камень - водный раствор хлорида магния» при разных концентрациях раствора агрессивной среды. Установлено, что в исследуемой системе достижение необходимого класса по водонепроницаемости W4, W6 и W8 обеспечивает концентрация стеарата кальция в количестве по массе цемента 0,3 %, 0,5 % и 0,7 % соответственно.

8. Определены характеристики массопереноса для гидрофобизированного цементного камня: коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне находится в интервале $(3,5 \dots 6,06) \cdot 10^{-9}$ м²/с, а модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе в интервале $(1,74 \dots 7,15) \cdot 10^{-7}$ м/с.

ГЛАВА 7. ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ИНЖЕНЕРНЫХ РАСЧЕТАХ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОВЫШЕНИЮ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

7.1. Реализация математической модели нестационарного массопереноса при ограниченном объеме жидкости на промышленном резервуаре из монолитного железобетона

Разработанная физико-математическая модель нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда», с учетом наличия объемных источников выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция при жидкостной коррозии цементных бетонов, (см. гл. 4) внедрена для расчета долговечности и монолитного железобетонного резервуара для пожаротушения объемом 200 м^3 , запроектированного ЗАО «Творческая мастерская “Ивремстрой”» (акт о внедрении от 28.11.2015, г. Иваново).

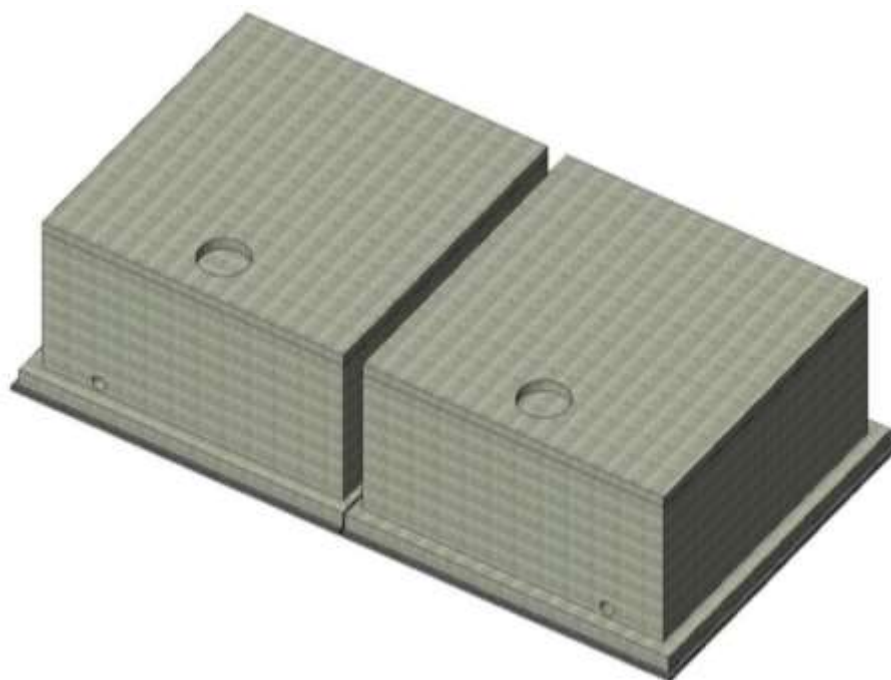


Рисунок 7.1. Общая вид резервуара

Запроектированный резервуар состоит из двух квадратных блоков размером $6,5 \times 6,5 \text{ м}$, объемом емкости по 100 м^3 каждый (рис. 7.1). Общая высота резервуара – $3,8 \text{ м}$, высота внутренней части – $3,2 \text{ м}$, толщина стенки резервуара – $0,3 \text{ м}$.

Стенки, днище и покрытие резервуара из монолитного бетона кл. В25, армируемые горячекатаной арматурой класса А500С (подробно конструктивное решение резервуара см. в Приложении 9).

Для оценки долговечности бетона резервуара по разработанной математической модели (см. п.4.4.3), проведён расчёт полей МССГК по толщине стенки через 2, 4, 6, 8 и 10 лет эксплуатации, рассчитано изменение во времени МССГК у границы раздела фаз и на границе защитного слоя, а также изменение средней концентрации. Таким образом, нестационарный массоперенос при коррозии железобетонных конструкций резервуара смоделирован как в кинетике, так и в динамике, выполнены необходимые для определения времени достижения в характерных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры. Результаты расчётов приведены на рис. 7.2.

По результатам расчётов МССГК на поверхности стенки достигнет значения, соответствующего началу разложения высокоосновных составляющих бетона, через 2,4 года, а на границе защитного слоя – через 6,1 года. Разрушение бетонного защитного слоя арматуры повлечёт за собой необратимые коррозионные процессы не только в бетоне, но и в арматуре, а, следовательно, приведёт к полному разрушению резервуара. При этом напомним, что, согласно СП 28.13330.2017 (СНиП 2.03.11-85) «Защита строительных конструкций от коррозии», для такого типа резервуаров капитальный ремонт следует проводить не реже одного раза в 10 лет. Срок службы бетона стенки резервуара может быть увеличен регулированием концентрации гидроксида кальция в воде.

Проведён расчёт (рис. 7.2) по разработанной математической модели с начальным значением концентрации гидроксида кальция в жидкости $0,016 \text{ кг CaO/m}^3$ воды, что соответствует безразмерному равновесному МССГК на поверхности бетона $Z_p(0) = 0,8$.

С учетом результатов расчета полей МССГК в стенке проектируемого резервуара, нами были разработаны рекомендации по эксплуатации конструкций резервуара, обеспечивающие его длительный срок службы.

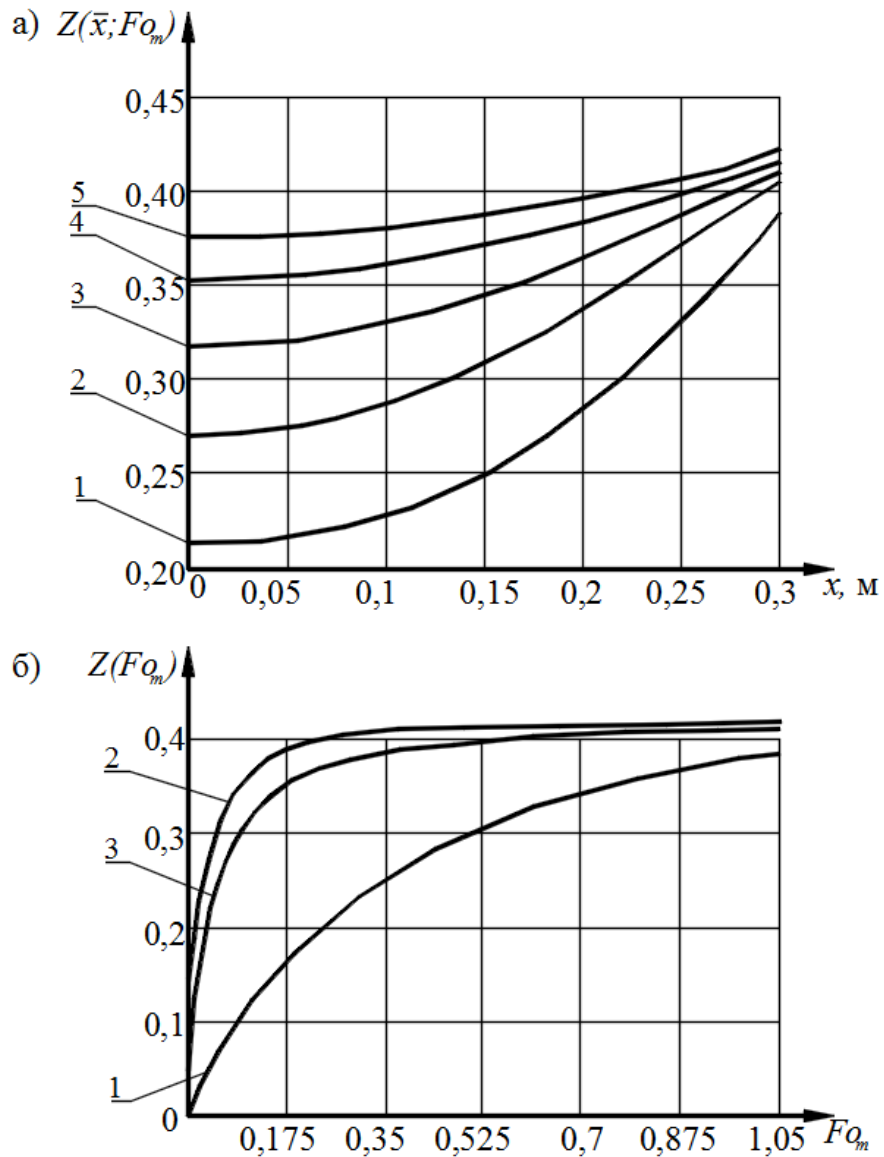


Рисунок 7.2. Распределение МССГК в бетонной стенке проектируемого резервуара:
a – профили безразмерных МССГК по толщине образца при массообменном критерии Фурье:
 1 – 0,175; 2 – 0,35; 3 – 0,525; 4 – 0,7; 5 – 0,875 (соответствуют 2, 4, 6, 8 и 10 годам);
b – изменение от массообменного критерия Фурье безразмерного МССГК:
 1 – среднего; 2 – на границе защитного слоя; 3 – у границы раздела фаз

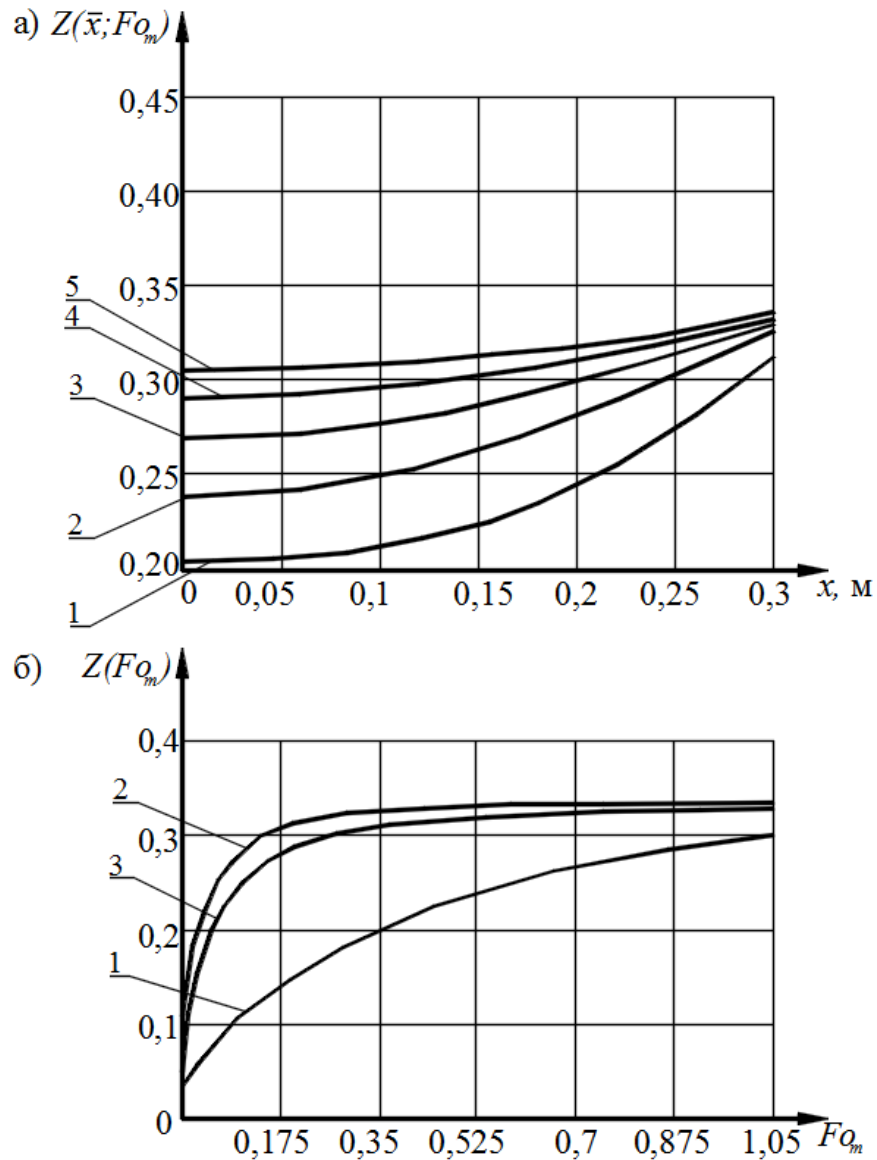


Рисунок 7.3. Распределение МССГК в бетонной стенке проектируемого резервуара при безразмерном равновесном МССГК на поверхности бетона $Z_p(0) = 0,8$:
a – профили безразмерных МССГК по толщине образца при массообменном критерии Фурье: 1 – 0,175; 2 – 0,35; 3 – 0,525; 4 – 0,7; 5 – 0,875 (соответствуют 2, 4, 6, 8 и 10 годам);
б – изменение от массообменного критерия Фурье безразмерного МССГК: 1 – среднего; 2 – на границе защитного слоя; 3 – у границы раздела фаз

Соблюдение рекомендаций по эксплуатации конструкций резервуара позволяет увеличить период времени между капитальными ремонтами резервуара с 10 до 14 лет. Сметная стоимость строительно-монтажных работ при проведении капитального ремонта резервуара в ценах 2 квартала 2015 года составляет 138240 рублей. Таким образом, экономический эффект от внедрения результатов исследований только на рассматриваемом резервуаре составляет 55,3 тыс. руб.

7.2. Управление долговечностью железобетонной башенной градирни путем моделирования нестационарного массопереноса, с учетом циклически изменяющихся параметров среды эксплуатации и диффузионных характеристик бетона

Технологические решения современных промышленных предприятий и объектов энергетики, для охлаждения воды, зачастую применяют башенные градирни. Такое решение позволяет охлаждать воду атмосферным воздухом [155]. Систематизация проектно-технологических решений градирен показывает, что в большинстве случаев температура поступающей воды составляет 40-45°C, а выходящей 25-28°C [11]. Принципиальная схема охлаждения воды в вытяжной башенной градирне представлена на рис. 7.4.

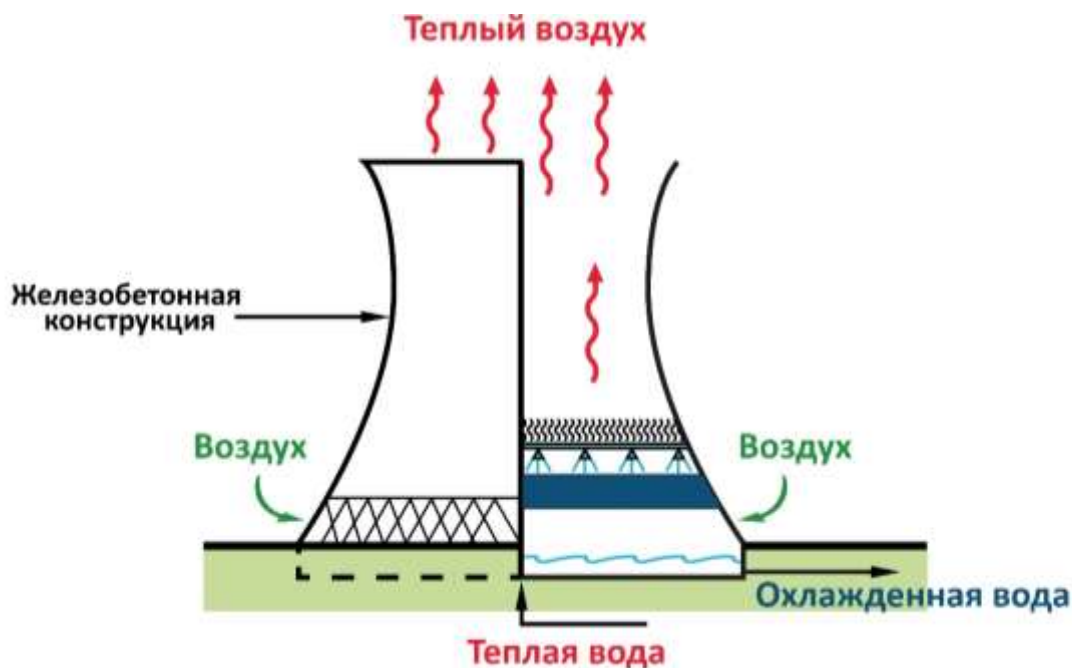


Рисунок 7.4. Принципиальная схема работы вытяжной башенной градирни

В значительной степени, затраты на охлаждение воды в общем технологическом процессе, при воздействии атмосферного воздуха в вытяжной башенной градирне определяются стоимостью строительных работ непосредственного ее возведения, а кроме этого, стоимостей эксплуатации, ремонта и утилизации. В таком случае уменьшение затрат на охлаждение воды в общем технологическом процессе может быть достигнуто за счет увеличения проектного и фактического срока службы градирни в целом и отдельных ее конструктивных элементов.

Монолитные и сборные железобетонные конструктивные элементы испарительных вытяжных башенных градирен на территории РФ следует проектировать на основании СП 340.1325800.2017 «Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования». Данный свод правил требует учитывать при проектировании бетонных и железобетонных конструкций градирен специфичность их эксплуатации. Следует принимать во внимание то, что поверхности конструкций и технологического оборудования внутри градирни орошаются оборотной водой при температуре 10...70°C или конденсатом, так как воздух насыщен влагой. Последующее замораживание водонасыщенного бетона провоцирует появление дополнительных нормальных и касательных напряжений. На протяжении всего периода эксплуатации конструкции подвержены циклическим колебаниям «увлажнение – высушивание», «замораживание – оттаивание».

К бетону, применяемому при устройстве сборных и монолитных железобетонных конструкций градирен, предъявляются повышенные требования. СП 340.1325800.2017 устанавливает минимальные марки по морозостойкости от F200, по водонепроницаемости W8, по прочности B30. При этом нормативный срок службы таких сооружений составляет 30 лет.

В аспекте прогнозирования долговечности конструкции железобетонных башенных градирен, по нашему мнению, можно разделить на условные группы:

- надземные конструкции градирни, подвергающиеся постоянному воздействию пресной воды, с низким содержанием в ней других веществ (стенка и плита водосборного бассейна, каркас водоохладительного устройства, фундаменты технологического оборудования);

- конструкции, расположенные в грунте (фундаменты, подпорные стены, конструкции дренажной системы) подвергаются воздействию грунтов и подземных вод;

- железобетонные конструкции вытяжной башни градирни подвержены воздействию конденсационной влаги и водонасыщенной газовой среды, содержащей аэрозоли серной кислоты или хлора, а кроме этого, снаружи здания периодическому действию осадков;

- второстепенные конструктивные элементы, предназначение которых - защита от воздействия воды основных конструкций (отмостка).

Опыт эксплуатации градирен показывает, что первые дефекты в градирне появляются в стенках и плите водосборного бассейна [155]. Данное обстоятельство связано с тем, что в водосборном бассейне постоянно присутствует вода, провоцирующая жидкостную коррозию бетона по механизму первого вида. Катализатором процесса жидкостной коррозии бетона водосборного бассейна градирен является движущаяся поток оборотной воды.

Диффузионные процессы, провоцируемые жидкостной коррозией бетона по механизму первого вида хорошо изучены нашей научной школой. Представленные в главе 6 результаты экспериментальных исследований, позволяют установить и обобщить закономерности статики, кинетики и динамики массообменных процессов, провоцирующих развитие коррозии бетона. По результатам лабораторных экспериментов определены массообменные характеристики различных видов бетонов, характеризующих их коррозионную стойкость [134,266,275,348,352,353].

Полученные экспериментальные данные легли в основу математической модели долговечности бетонных и железобетонных конструкций водосборного бассейна башенной градирни на основе расчета нестационарного массопереноса при изменяющихся параметрах среды эксплуатации. Многолетние исследования показывают, что сохранение прочной структуры бетона и его механических характеристик обеспечивается наличием насыщенного раствора гидроксида кальция в порах бетона. Все высокоосновные минералы цементного камня существуют в растворах с определенным МССГК.

Интенсивность массообменных процессов в структуре бетона конструкций водосборного бассейна градирни, а, следовательно, и долговечность, определяется следующими факторами:

- постоянным контактом внутренней плоскости стенок и днища бассейна с оборотной водой;
- интенсивным течением оборотной воды в водосборном бассейне;
- внутренней диффузией целевого компонента;

- внешней массоотдачей целевого компонента в оборотную воду;
- неизотермичностью внешней плоскости стенок (температурные изменения в течении года).

Разработанные математические модели массообменных процессов, протекающих в капиллярно-пористой структуре бетона при жидкостной коррозии, применены нами при определении долговечности стенки и плиты водосборного бассейна вытяжной башенной градирни площадью орошения 1600м.кв. (см. рис.7.5 и 7.6).

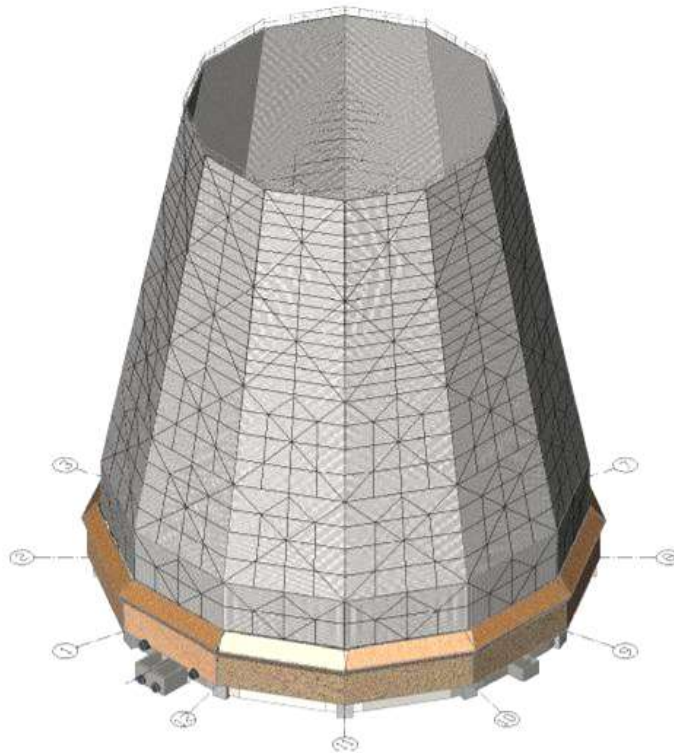


Рисунок 7.5 Двенадцатигранная башенная градирня

Стенка и днище водосборного бассейна градирни изготовлены из монолитного железобетона. В соответствии с проектом и требованиями СП 340.1325800.2017 для изготовления принят бетон класса по прочности В25, по водонепроницаемости W8, армированный стальной арматурой класса А500С. Толщина стенки и днища водосборного бассейна градирни – 500 мм.

С учетом того, что градирни запроектированы по прочности с низким коэффициентом использования, нами было принято, что критичным для бетона конструкций будет являться снижение концентрации гидроксида кальция в порах бетона на 30%, что приведет к снижению прочности при сжатии на 65%, а, кроме этого спро-

воцирует начало разложения основного минерала цементного камня – трёхкальциевого силиката. Прогнозный расчет изменения содержания гидроксида кальция в порах бетона проводился как для модели нестационарного неизотермического массопереноса с циклически изменяющейся температурой наружного воздуха.

Для расчета долговечности градирни применена методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса гетерогенной системы взаимодействия «цементный бетон - жидкая агрессивная среда» при коррозии бетона. В среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса, весь жизненный цикл градирни разделен на микропроцессы, а в рамках каждого микропроцесса выполнялось расчетное разделение конструкции по толщине на микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности.

Расчет массопереноса в стенке водосборного бассейна выполнен по двум моделям. В первом случае выполнены расчеты полей концентраций по модели (4.2.62). При этом, коэффициент массопроводности был постоянным по всей толщине стенки, но его значение изменялось на каждом микропроцессе, в зависимости от массосодержания по данным о коэффициентах переноса при температуре $+10^{\circ}\text{C}$. Временной шаг расчета составлял – 1 месяц.

Результаты расчетов полей концентраций гидроксида кальция при нестационарном массопереносе по толщине стенки через 5, 10, 15, 25 и 30 лет эксплуатации показан на рис. 7.7.

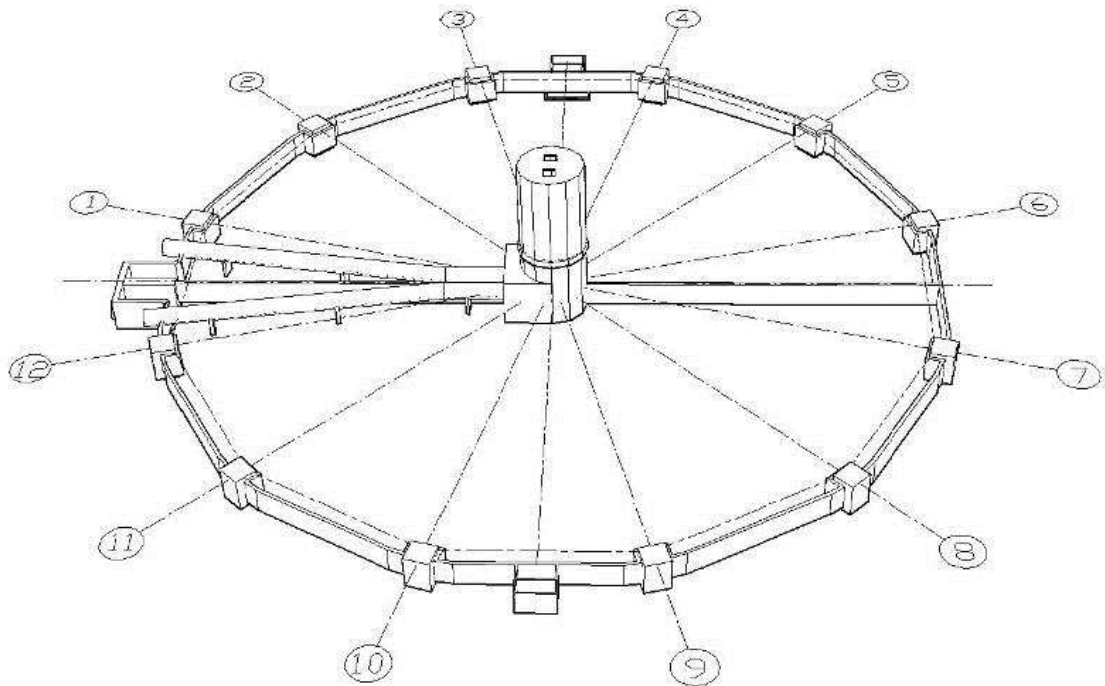
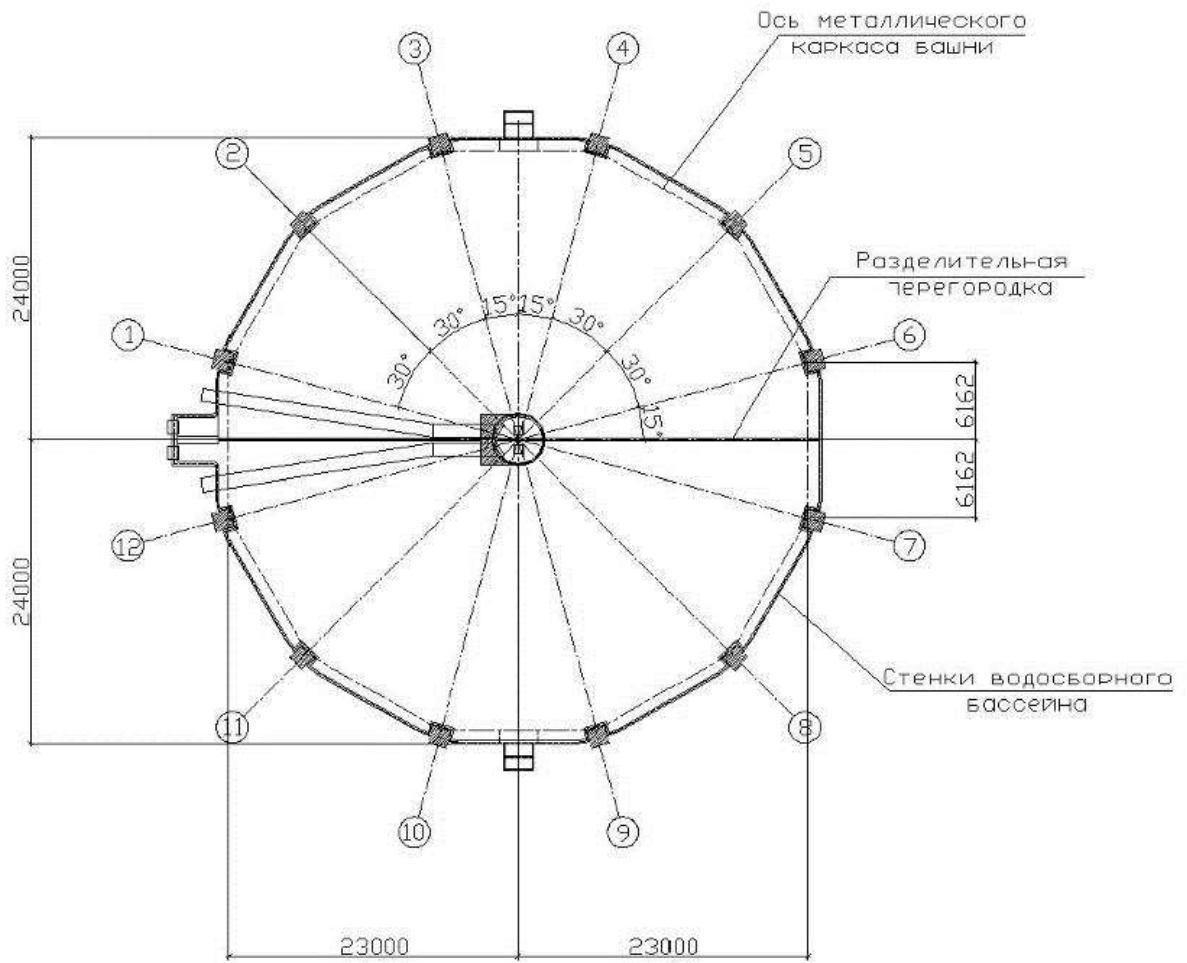


Рисунок 7.6. План водосборного бассейна двенадцатигранной башенной градирни

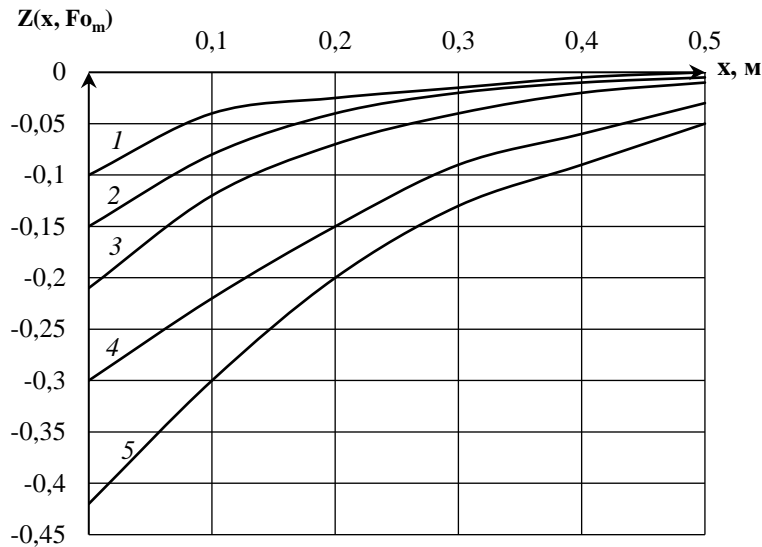


Рисунок 7.7. Изменение безразмерных МССГК $Z(x)$ по толщине стенки водосборного бассейна градирни через 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации (коэффициент массопереноса постоянный по толщине, но ежемесячно корректируется)

При моделировании массопереноса гидроксида кальция в бетоне стенок и дна водосборного бассейна градирни, вызванного контактом с оборотной водой температурой 30°C , с учетом неізотермичности, так как параметры процесса массопереноса существенно изменяются при различных температурах [194], весь процесс разделялся на микропроцессы. На каждом микропроцессе, в соответствии с данными о среднемесячной температуре корректировались входные параметры расчета среды эксплуатации. При расчете стенку условно разделялась по толщине на 5 микроучастков условного постоянного коэффициента массопроводности: толщиной 25, 50, 75, 150 и 200 мм, в пределах которых свойства бетона были постоянными, но различными между слоями. Расчет выполнялся методом микропроцессов для изменяющихся среднемесячных температур наружной среды, а, следовательно, изменяющегося температурного поля по толщине конструкции с уточнением коэффициентов массопереноса на каждом микропроцессе.

Полученное нами экспериментальное эмпирическое выражение коэффициента массопроводности в зависимости от концентрации гидроксида кальция и температуры, показывает, что с увеличением температуры значения коэффициента

массопроводности уменьшаются, а значит внутренняя диффузия гидроксида кальция в бетоне будет интенсивнее при температуре близкой к 0°C [194], по сравнению с температурой в 60°C .

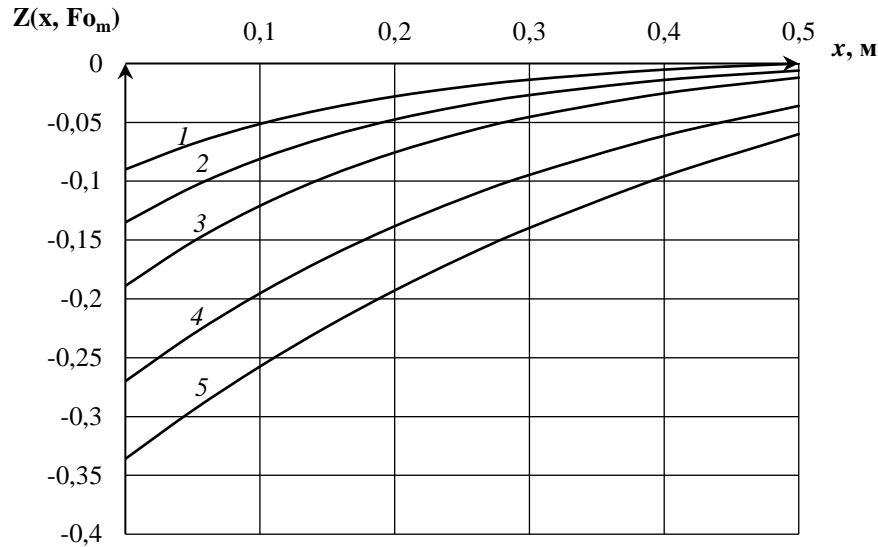


Рисунок 7.8. Изменение безразмерных МССГК $Z(x)$ по толщине стенки водосборного бассейна градирни через 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации (расчет с разделением по толщине микроучастки условно постоянного коэффициента массопроводности и изменяется ежемесячно)

Выполненные расчеты полей безразмерных МССГК по толщине стенки и дна водосборного бассейна градирни показывают, что при расчете изотермического массопереноса, при равномерной постоянной температуре $+10^{\circ}\text{C}$, уменьшение концентрации целевого компонента (гидроксида кальция) происходит интенсивнее, чем при расчете в неизотермических условиях эксплуатации, с ежемесячно изменяющимся температурным полем по толщине конструкции. При этом можно заметить, что в каждом расчете, через нормативный срок эксплуатации в 30 лет, МССГК по толщине стенки водосборного бассейна на расстоянии 100 мм (при изотермическом расчете) и 40 мм (при неизотермическом расчете) от поверхности контакта с оборотной водой снизилась больше чем на 30%, что приведет значительному снижению механических свойств бетона [249].

Стоимость технологического охлаждения оборотной воды, по описанной схеме в значительной степени определяется стоимостью строительных и ремонт-

ных работ, включающих в себя, помимо заработной платы рабочих, стоимость материалов, конструкций, оборудования и эксплуатации машин и механизмов. СП 340.1325800.2017 требует применять для градирен бетон повышенной водонепроницаемости (W8 и более), что значительно удорожает строительство градирни.

Разработанная в главе 5 методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции позволяет назначать разные характеристики бетона по микроучасткам условно постоянного коэффициента массопроводности. Данный факт позволяет запроектировать и рассчитать долговечность конструкции стенки и дна водосборного бассейна с неоднородными свойствами бетона по толщине.

В целях достижения экономического эффекта, было предложено изготавливать основную часть стенки и дна из бетона с маркой по водонепроницаемости (W4), а защитный слой, контактирующий с оборотной водой, из бетона W10. При предложенном соотношении марок по водонепроницаемости выполнен расчет неизоэтермического массопереноса (рисунок 7.9).

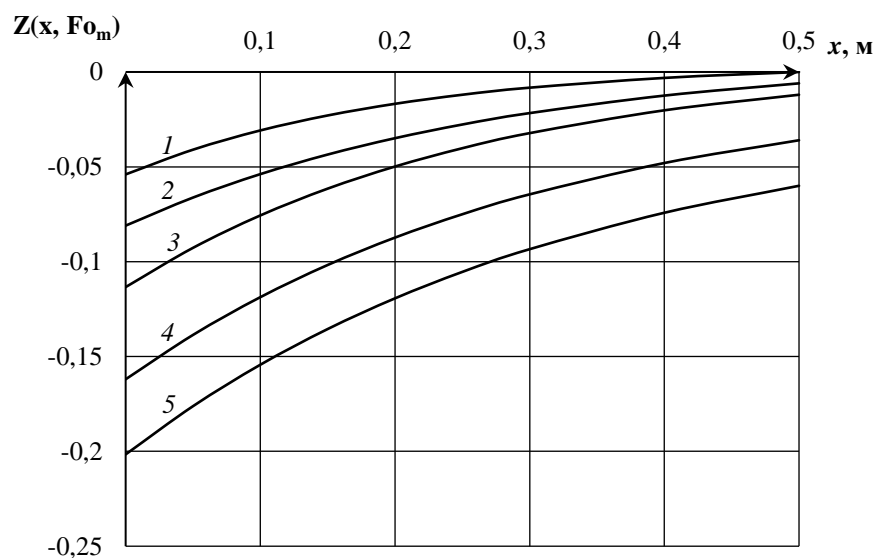


Рисунок 7.9. Изменение безразмерных МССГК $Z(x)$ по толщине стенки водосборного бассейна градирни через 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации с бетоном защитного слоя повышенной водонепроницаемости (неизоэтермический массоперенос, с ежемесячно изменяющимся температурным полем)

Анализ показывает эффективность применения бетона с маркой по водонепроницаемости W10 только в защитном слое бетона. Экономический эффект оценен

по рассчитанной сметной стоимости строительно-монтажных работ на строительство двенадцатигранной вытяжной башенной градирни площадью орошения 1600 м.кв. в ценах 4 квартала 2021 года на 468 000 рублей ниже, чем без внедрения предложенных выше рекомендаций.

7.3. Определение эффективности ремонтно-восстановительных работ конструкций, эксплуатируемых в газовых агрессивных средах

Наиболее актуальными научными исследованиями являются те, которые направлены на повышение эффективности и капиталоотдачи всех инвестиционных проектов на всех этапах жизненного цикла, в том числе в сфере строительства и реконструкции объектов недвижимости [1].

Суммарные издержки оборота недвижимого имущества любого гражданского, либо промышленного здания или сооружения есть результирующая непосредственных затрат, связанных с их проектированием, возведением, эксплуатацией, текущими и капитальными ремонтами, утилизацией. Начиная уже с момента завершения монтажа конструкции, в ее структуре могут начинаться деструктивные процессы, приводящие в различной степени к изменению свойств материала, ввиду этого требуется разработка новых методов точного расчета долговечности конструкций, проводимого на этапе проектирования.

Следует отметить, что проектирование долговечности железобетонных конструкций основано на обеспечении их коррозионной стойкости на базе установившихся требований к характеристикам исходных материалов по прочности, морозостойкости, водонепроницаемости, диффузионной проницаемости и др. Кроме этого предъявляются требования к качеству составляющих композита, к условиям окружающей среды эксплуатации. Следует признать взаимосвязь между качеством применяемых материалов при строительстве объекта с его долговечностью [2,3].

Продолжительность безопасной эксплуатации объектов строительства, определяется периодом в течении которого обеспечены проектное напряженно-дефор-

мируемое состояние и безотказность работы строительных конструкций, отражающиеся наборе механических, физических и химических свойств не ниже (выше) определенного порогового значения.

Результаты технической диагностики зданий и сооружений из бетона и железобетона, после длительной эксплуатации показывают, что среда эксплуатации рассматриваемых конструкций в 80% случаев является агрессивной, в особенности на промышленных предприятиях [371]. В условиях эксплуатации в воздушной среде наибольшую опасность представляют хлоридсодержащие газы высокой влажности (таблица 7.1), так как растворимость, образующихся солей на два порядка превышает растворимость свободного гидроксида кальция, а после диффузии хлоридов по толщине защитного слоя они запускают электрохимические реакции на поверхности стальной арматуры, тем самым провоцируют и ее коррозию.

В таблице 7.1 приведены характеристики воздушной среды цехов отделочного производства предприятий текстильной промышленности (представлена лишь часть наименования агрессивных газов, необходимая для определения степени агрессивности среды). Согласно Приложениям Б, Р и Х СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии» газовые среды помещений с влажным режимом эксплуатации и с концентрациями газов, представленными в таблице 7.1, являются средне- и сильноагрессивными для железобетонных конструкций.

В рамках разработки проекта по реконструкции, проводимого ООО «Геопроект» (акт о внедрении от 18.12.2021, г. Иваново) ОАО ХБК «Шуйские ситцы» нами выполнен прогноз изменения коэффициента стойкости бетона при эксплуатации конструкций перекрытия отбельного цеха отделочного производства тканей. Результаты обследования показали, что в помещениях отбельного цеха воздух содержит хлор концентрации 10 мг/м^3 при относительной влажности воздуха 80%.

Таблица 7.1 - Характеристики воздушной среды цехов отделочного производства предприятий текстильной промышленности

Температура, °С		Относительная влажность, %		Агрессивные газы, пары, аэрозоли, пыль	
В рабочей зоне	Под потолком	В рабочей зоне	Под потолком	Наименование	Концентрация, мг/м ³
16-26	18-30	50-75	55-80	Углекислый газ	до 20,0
				Аммиак (NH ₃)	0,5-50,0
				Сернистый ангидрид (SO ₂)	0,5-10,0
				Сероводород (H ₂ S)	2,0-5,0
				Окислы азота (NO, NO ₂)	0,3-18,0
				Хлор (Cl ₂)	0,1-20,0
				Хлористый водород (HCl)	до 5,0
				Пыль красителей	следы

На первом временном интервале рассчитывались поля массосодержаний агрессивного компонента (в данном случае раствора соляной кислоты) при заданном значении равновесного массосодержания на поверхности конструкции. Далее, на каждом временном этапе расчета, по уравнениям химической кинетики, в зависимости от константы реакции и концентраций реагирующих веществ (гидроксида кальция и соляной кислоты), определялась интенсивность поглощения взаимодействующих компонентов. Результаты расчетов безразмерных МССГК для системы «цементный бетон-воздушная агрессивная среда» представлены графически в безразмерном виде на рис. 7.10. Полученное ранее выражения (2.29) и (2.30) позволяют проследить относительное изменение и во времени, и по толщине конструкции прочности бетона. Результаты расчетов приведены на рис. 7.11.

На основе смоделированных полей массосодержаний различных временных этапов и полученным эмпирическим уравнениям (2.30), (2.29) проведен прогноз трансформации прочности бетона на протяжении жизненного цикла конструкции в виде распределения коэффициента стойкости бетона по толщине конструкции, показанный на рис. 7.11. Результаты фиксируют значительное снижение коэффициента стойкости бетона в близи плоскости взаимодействия с агрессивной окружающей средой.

Интересно отметить, что последовательный расчет по полученным выражениям (2.30), (2.29), (3.2.50) и (3.4.49) позволяет смоделировать исследуемые параметры на определенной координате [25], тем самым отслеживать физико-химические изменения кинетически. В качестве примера продемонстрируем кинетику изменения безразмерного МССГК и коэффициента стойкости бетона на поверхности конструкции, взаимодействующей с агрессивной средой, а также на границе защитного слоя арматуры (7.12.)

Смоделированная кинетика изменения МССГК и коэффициента стойкости бетона на протяжении 60 лет эксплуатации показывает, что уже через 10 лет эксплуатации, прочность бетона на поверхности конструкции и на границе защитного слоя арматуры будет составлять 42% и 57% соответственно от проектной, а через 60 лет эксплуатации в остатке составит 10...18% от проектной.

С целью оптимизации ремонтно-восстановительных работ нами были предложены составы ремонтных бетонных смесей из торкрет бетона низкой диффузионной проницаемости. Не смотря на то, что стоимость торкрет бетона была выше, но срок службы значительно дольше. Проведенные расчеты показали, что долговечность таких смесей значительно выше. Экономический эффект рассчитан исходя из увеличения срока службы ремонтного покрытия, с учетом дисконтирования доходов и составил 3,9 млн. рублей.

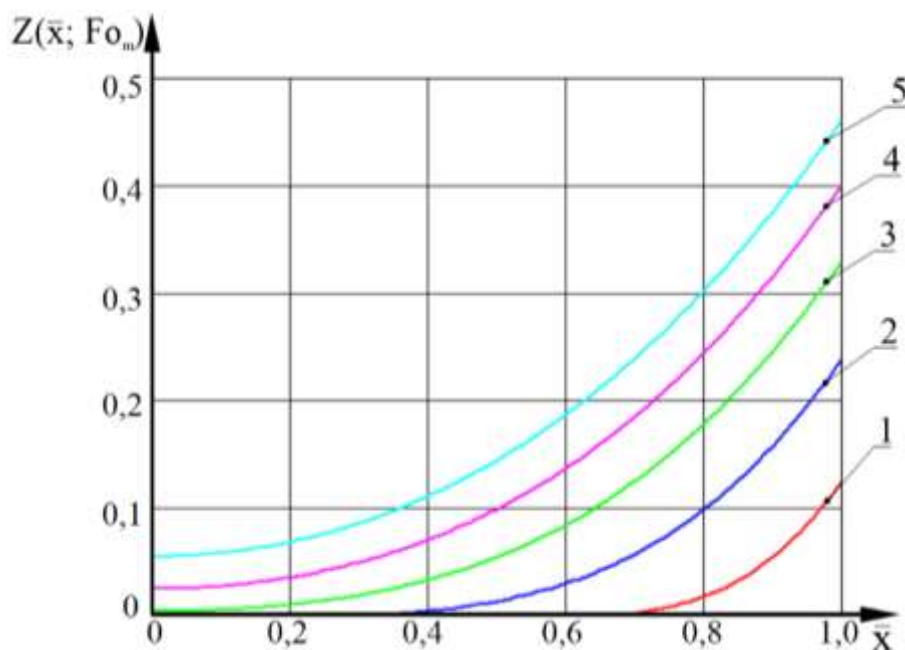


Рисунок 7.10. Изменения распределений безразмерного МССГК через 1 - 2 года, 2 - 10 лет, 3 - 20 лет; 4 - 30 лет; 5 - 40 лет эксплуатации

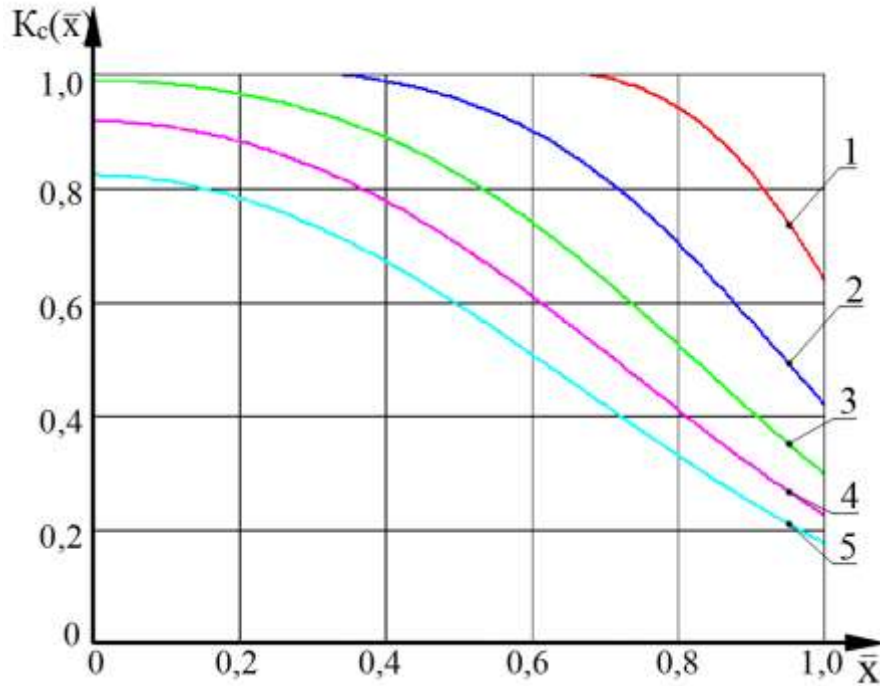


Рисунок 7.11. Номограмма коэффициента стойкости бетона по толщине конструкции через 1 - 2 года, 2 - 10 лет, 3 - 20 лет; 4 - 30 лет; 5 - 40 лет эксплуатации

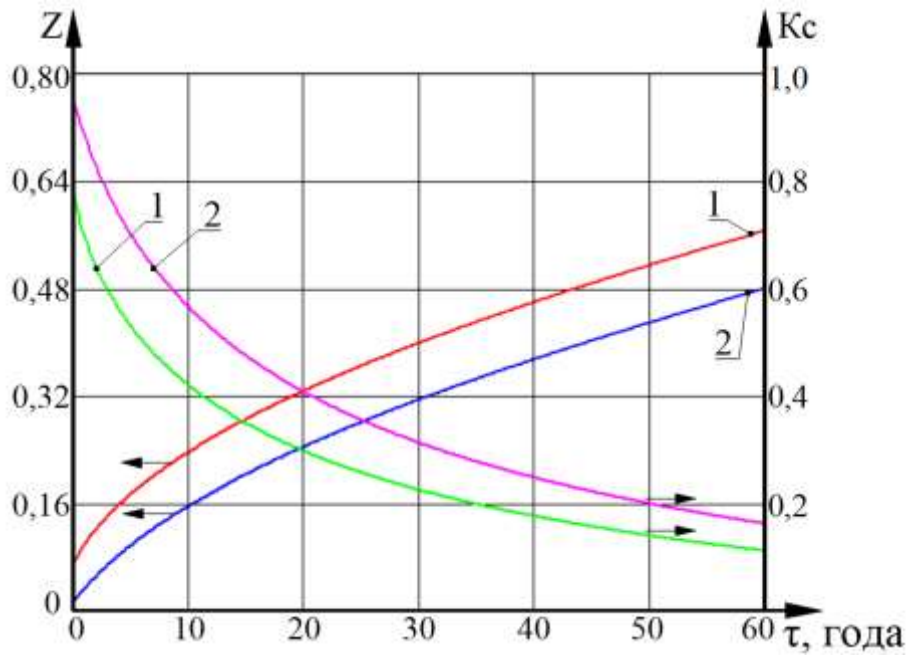


Рисунок 7.12. Кинетические кривые изменения МССГК и коэффициента стойкости бетона 1 - на границе раздела фаз; 2 - на границе защитного слоя

7.4. Выводы по седьмой главе

1. Показана реализация математической модели нестационарного массопереноса при коррозии бетона в системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда». Дана рекомендации по обеспечению долговечности конструкций железобетонных резервуаров для длительного хранения воды путем регулирования химического состава жидкости.

2. При проектировании железобетонных днища и стенок башенной градирни реализована методология решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса для системы «жидкая агрессивная среда –цементный бетон» в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса. Проведенные расчеты доказывают, что учет циклически изменяющихся условий эксплуатации и температурных колебаний позволяет более точно устанавливать время достижения критического МССГК в стенке водосборного бассейна градирни, а значит и прогнозировать ее долговечность.

3. Предложено экономически эффективное исполнение стенки градирни с бетонами различных марок по водонепроницаемости: защитный слой из W10, а остальная часть стенки – W4. Предлагаемое соотношение бетонов двух марок увеличивает долговечность градирни, а общие затраты на строительство и эксплуатацию градирни уменьшает.

4. Математическая модель взаимосвязанного нестационарного массопереноса агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, реализована при расчете долговечности конструкций перекрытия отбельного цеха отделочного производства тканей, эксплуатируемого при концентрации хлора в воздухе 10 мг/м^3 при относительной влажности 80%. Показана кинетика изменения концентраций гидроксида кальция и коэффициента стойкости бетона на протяжении 60 лет эксплуатации на поверхности конструкции и на границе защитного слоя арматуры. С целью оптимизации ремонтно-восстановительных работ предложено наносить на поврежденные поверхности конструкций торкрет бетон низкой диффузионной проницаемости.

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. Имеются обширные экспериментальные данные на основании которых можно проводить математическое моделирование массопереноса при коррозии бетона. Исследования по оценке долговечности конструкций, эксплуатируемых в жидких и газообразных агрессивных средах с изменяющимися параметрами, не проводились.

2. Систематизированы факторы, определяющие развитие физико-химических явлений нестационарного массопереноса в структуре бетона при его взаимодействии с агрессивной окружающей средой.

3. Представлена методологическая схема математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона, при изменяемых условиях эксплуатации, основанная на нелинейном дифференциальном уравнении нестационарного массопереноса параболического типа с источником членом, дополненная условиями равновесия при взаимодействии бетона с окружающей средой, начальным и граничными условиями. Все описываемые взаимосвязи моделируемых коррозионных процессов нестационарные, что позволяет учитывать изменчивость характеристик твердой фазы во времени и пространстве, и вносить корректировки в соответствии с изменяемыми условиями эксплуатации.

4. Разработана методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса на базе численно-аналитического метода микропроцессов, позволившая свести решение нелинейной краевой задачи с неравномерным начальным условием к системе последовательных линейных краевых задач. При помощи которой значительно повышается точность расчетов динамики и кинетики нестационарного

нарных массообменных процессов для систем «жидкая агрессивная среда – цементный бетон», «воздушная агрессивная среда – цементный бетон», «жидкая агрессивная среда – нарастающая биопленка – цементный бетон».

5. Получены аналитические решения задачи нестационарного массопереноса агрессивного компонента и свободного гидроксида кальция в процессах коррозии для системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, необходимые для оценки долговечности бетонов, эксплуатируемых в газовых средах.

6. Сформулирована и решена краевая задача массопереноса для системы «цементный бетон – жидкая агрессивная среда» с изменяющимися параметрами агрессивной среды эксплуатации, что позволяет рассчитывать МССГК в бетоне при жидкостной коррозии первого, второго и третьего видов, тем самым прогнозировать долговечность бетонов.

7. Сформулирована физико-математическая модель нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция в замкнутой системе «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда», с учетом наличия объемных источников выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция. Получены аналитические решения задачи нестационарного массопереноса в условиях ограниченного объема жидкости, позволяющие рассчитывать распределение массосодержаний свободного гидроксида кальция по толщине бетонной стенки емкостного сооружения и концентрацию растворенного гидроксида кальция в жидкости, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов железобетонных конструкций при жидкостной коррозии.

8. . Проведены разнообразные численные эксперименты, которые в безразмерных переменных, при различных соотношениях параметров процесса, отраженных в массообменных критериях подобия (Фурье, Био, Кирпичева, Померанцева) для наиболее распространенного интервала их значений показывают динамику и кинетику изменений массосодержаний при коррозии цементных бетонов.

9. На базе длительного лабораторного эксперимента, исследовано влияние температуры на кинетику и динамику нестационарного массопереноса в замкнутой системы «цементный камень – жидкость» механизму коррозии первого вида. Установлены фактическое распределение МССГК в порах цементного камня и кинетика накопления катионов кальция в водной среде в различные моменты времени. На начальных этапах исследуемой системы диффузия свободного гидроксида кальция происходит интенсивнее при температуре $+4^{\circ}\text{C}$ чем при $+25^{\circ}\text{C}$, но с течением времени, влияние температуры на градиенты МССГК снижается.

10. На основании численного решения нелинейного дифференциального уравнения нестационарной теплопроводности разработан метод определения массообменных характеристик цементных бетонов, с учетом перенасыщенности раствора пор гидроксидом кальция, с помощью которого определены значения коэффициента теплопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида. Для жидкостной коррозии первого вида при температурах $+4$ и $+25^{\circ}\text{C}$ установлено, что коэффициент теплопроводности в начале испытаний равен $19,4 \cdot 10^{-10}$ и $16,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а при достижении равновесного состояния системы равен $1,15 \cdot 10^{-10}$ и $0,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$; интенсивность объемного выделения свободного гидроксида кальция в цементном камне в начале процесса составляет $0,82 \cdot 10^{-8}$ и $0,94 \cdot 10^{-8} \text{ кгCa(OH)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$, а при достижении равновесного состояния системы $9,2 \cdot 10^{-8}$ и $12,7 \cdot 10^{-8} \text{ кгCa(OH)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; модифицированный коэффициент массоотдачи в начале испытаний равен соответственно $7,8 \cdot 10^{-7}$ и $12 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$, а при достижении равновесного состояния системы достигает значений $0,24 \cdot 10^{-7}$ и $0,9 \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$.

11. На основании полученных графических зависимостей методами математической статистики на отрезке температур $+4 \dots +25^{\circ}\text{C}$ определены аппроксимирующие эмпирические выражения для коэффициентов теплопроводности и массоотдачи (модифицированного), интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция в зависимости от МССГК и температуры.

12. Экспериментально исследована система «цементный камень – водный раствор соляной кислоты ($\text{pH}=5$)». Для рассматриваемой системы определены характеристики твердой и жидкой фаз: коэффициент теплопроводности свободного

гидроксида кальция в цементном камне ($2,335 \cdot 10^{-9}$ м²/с) и модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе ($1,6 \cdot 10^{-8}$ м/с).

13. Показаны особенности массопереноса системы «гидрофобизированный цементный камень - водный раствор хлорида магния» при разных концентрациях раствора агрессивной среды. Установлено, что в исследуемой системе достижение необходимого класса по водонепроницаемости W4, W6 и W8 обеспечивает концентрация стеарата кальция в количестве по массе цемента 0,3 %, 0,5 % и 0,7 % соответственно. Определены характеристики массопереноса для гидрофобизированного цементного камня: коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне находится в интервале $(3,5 \dots 6,06) \cdot 10^{-9}$ м²/с, а модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе в интервале $(1,74 \dots 7,15) \cdot 10^{-7}$ м/с.

14. На основе собственных и полученных из литературных источников результатов экспериментальных исследований выполнена верификация методологии расчета численно-аналитическим способом, расчетных схем, уравнений, характеристик процесса для систем «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», жидкостной «цементный бетон - жидкая агрессивная среда», биологической «цементный бетон - нарастающая биопленка - жидкая агрессивная среда», доказавшая их соответствие реальному физическо-химическому процессу нестационарного массопереноса, что дает возможность достоверно прогнозировать как в кинетике, так и в динамике взаимосвязанные массосодержания свободного гидроксида кальция и агрессивного компонента, необходимые для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических массосодержаний, соответствующие началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры. Разработанные математические модели нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов в жидких, биологически активны и газовых агрессивных средах с переменными потенциалами и коэффициентами переноса могут быть интегрированы в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

15. Практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений на производственных объектах ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», (акты о внедрении от 12.09.2012, г. Москва и от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково). Основные результаты исследований применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений, проводимых ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой» (акт о внедрении от 28.11.2015, г. Иваново).

16. Практические результаты исследований были использованы при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкции зданий и сооружений компанией ООО «ИСО-Инжиниринг». Результаты исследований применены при прогнозировании и сопоставлении изменения прочности и содержания агрессивных веществ по толщине железобетонных конструкций, позволили оптимизировать мероприятия по обеспечению долговечности железобетонных конструкций (акт о внедрении от 05.12.2021, г. Москва).

17. Разработанные математические модели позволили при проектировании железобетонных гидротехнических сооружений выполнить расчеты долговечности конструкций из цементных бетонов, с учетом проектных изменяющихся условий эксплуатации, обосновать и внедрить применение бетона различных марок по водонепроницаемости по толщине конструктивных элементов, что подтверждается актом внедрения на ООО «Геопроект» (акт о внедрении от 18.12.2021, г. Иваново).

18. Рекомендации, основанные на основных результатах исследования, применены для повышения коррозионной стойкости выпускаемых железобетонных изделий и конструкций АО «Железобетон» (г. Иваново) и позволили разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности и защите бетонных и железобетонных конструкций от коррозии; оптимизировать структуру железобетонных конструкций, не снижая их долговечности уменьшить себестоимость (акт о внедрении от 25.10.2022, г. Иваново).

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

C_0	– начальное равномерно распределённое значение массосодержания свободного гидроксида кальция (МССГК) в поровой структуре бетона по толщине конструкции, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$C_0(x)$	– начальное распределение МССГК в поровой структуре бетона по толщине конструкции, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$C_{0,1}(x); C_{0,2}(x); C_{0,3}(x)$	– распределение МССГК в поровой структуре бетона в начале i -го микропроцесса по толщине первого, промежуточного и крайнего микроучастков соответственно, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$C(x, \tau)$	- МССГК в поровой структуре бетона в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$C_1(x), C_2(x), C_3(x)$	- распределение МССГК в поровой структуре бетона по толщине первого, промежуточного и крайнего микроучастков, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)$	- массосодержание агрессивного компонента в поровой структуре бетона, кг АК / кг бетона;
$C_{A, \text{воз.}}$	- концентрация агрессивного газа в воздухе, кг/ м ³ ;
$C_{A, \text{р}}$	-равновесное массосодержание агрессивного компонента (АК) на поверхности бетона, кг АК / кг бетона;
$C_{A0, \text{бет.}}(x),$	- начальное распределение массосодержаний агрессивного компонента в поровой структуре бетона, кг АК / кг бетона;
$C_{\text{ж}}(\tau)$	- концентрация гидроксида кальция в жидкости (в ядре потока) в момент времени τ , кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ жидкости;
$C_{\text{пж}}(\tau)$	- концентрация гидроксида кальция в жидкости у поверхности раздела фаз, в момент времени τ , кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ жидкости;

$C_p(\tau)$	- равновесное МССГК на поверхности конструкции из цементного бетона, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона;
$Z(\bar{x}, F_{0m})$	- распределение безразмерных МССГК в поровой структуре бетона;
$Z_0(\bar{x})$	- начальное распределение МССГК в поровой структуре бетона;
$Z_1(\bar{x}, F_{0m}); Z_2(\bar{x}, F_{0m}); Z_3(\bar{x}, F_{0m});$	- безразмерное МССГК в поровой структуре бетона по толщине первого, промежуточного и крайнего микроучастков соответственно;
$E(\bar{x}, F_{0m})$	- безразмерное распределение массосодержаний агрессивного компонента по толщине бетона;
$E_0(\bar{x})$	- начальное распределение массосодержаний агрессивного компонента в поровой структуре бетона в безразмерных переменных;
$E_{p0} = \frac{C_{A,p2}}{C_{A,p1}} - 1$	- равновесное безразмерное массосодержание агрессивного компонента в начале координат;
$k(x, \tau)$	- коэффициент массопроводности (диффузии) гидроксида кальция в бетоне, $\text{м}^2/\text{с}$;
$k_A(x, \tau)$	- коэффициент массопроводности (диффузии) агрессивного компонента в бетоне, $\text{м}^2/\text{с}$;
k_1, k_2, k_3	- коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине первого, промежуточного и крайнего микроучастков соответственно, $\text{м}^2/\text{с}$;
q_m	- плотность потока массы свободного гидроксида кальция, $\text{кгCa}(\text{OH})_2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;
q_{mA}	- плотность потока массы агрессивного компонента, $\text{кгAK}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;
$q_v(x, \tau)$	- мощность объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений, $\text{кгCa}(\text{OH})_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;

$q_{v,A}(x,\tau)$	- мощность объемного выделения (поглощения) агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений, кг АК/(м ³ ·с);
β^*	- модифицированный коэффициент массоотдачи гидроксида кальция в жидкой среде, м/с;
β_c	- коэффициент массоотдачи гидроксида кальция в жидкой среде, м/с;
β_A^*	- модифицированный коэффициент массоотдачи агрессивного компонента в жидкой среде, м/с;
δ	- толщина конструкции, м;
$\delta_{зс}$	- толщина защитного слоя арматуры, м;
$\delta_{бп}$	- толщина биопленки, м;
x	- координата, м;
$\bar{x}=x/\delta$	- безразмерная координата;
τ	- время, с;
$\delta_1, \delta_2, \delta_3$	- толщина первого, промежуточного и крайнего микроучастков соответственно, м;
$\rho_{бет}, \rho_ж$	- плотности бетона, жидкости, кг/м ³ ;
m	- константа равновесия Генри для гидроксида кальция на границе раздела фаз «бетон-жидкость», кг жидкости/кг бетона;
$m_{АК}$	- константа равновесия Генри для агрессивного компонента на границе раздела фаз «бетон-газ», м ³ /кг бетона;
$Bi_m = \beta^* \delta / k$	- массообменный критерий подобия Био;
$Bi_{mA} = \beta_A^* \delta / k_A$	- массообменный критерий подобия Био, отнесенный к агрессивному компоненту;
$Fo_m = k \tau / \delta^2$	- массообменный критерий подобия Фурье;

$Fo_{mA} = k \tau / \delta^2$	- массообменный критерий подобия Фурье, отнесенный к агрессивному компоненту;
$Ki_m^* = q_m \delta / C_0 k \rho_{бет}$	- модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева;
$Ki_{mA}^* = q_{mA} \delta / C_{A,p} k_A \rho_{бет}$	- модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева, отнесенный к агрессивному компоненту;;
$Po_m^* = q_v \delta^2 / C_0 k \rho_{бет}$	- модифицированный массообменный критерий подобия Померанцева;
$Po_{mA}^* = q_{vA} \delta^2 / C_{A,p} k_A \rho_{бет}$	- модифицированный массообменный критерий подобия Померанцева, примененный к мощности внутреннего выделения (поглощения) агрессивного компонента вследствие фазовых и химических превращений;
S	– площадь поверхности емкостного сооружения, контактирующая с жидкостью, м ² ;
$V_{ж}$	– объем жидкости в емкостном сооружении, м ³ ;
t	– температура, °С;
T	– абсолютная температура, К;
R_0 –	- начальный предел прочности бетона (перед началом воздействия агрессивной среды), МПа;
R_c –	- предел прочности бетона после воздействия агрессивной среды, МПа;
$K_c = R_0 / R_c$	- коэффициент стойкости бетона;
K	- константа химической реакции, 1/с (для реакции первого порядка) или л/(моль·с) (для реакции второго порядка);
$G_{ц}$	- расход цемента, кг/м ³ ;
K_{m-}	- коэффициент, учитывающий соотношение параметров твердой и жидкой фаз;
$G_{бет}, G_{ж}$	- масса бетона емкостного сооружения и масса жидкости в нем, кг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело-жидкость). М.: Химия. 1974. 256 с.
- 2 Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия. 1977. 272 с.
- 3 Александровский, С.В. Долговечность наружных ограждающих конструкций // М.: НИИСФ РААСН. 2004. 333 с.
- 4 Александровский, С.В. Расчет бетонных и железобетонных конструкций на изменение температуры и влажности с учетом ползучести. М.: НИИЖБ. 2004. 712с.
- 5 Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры и др. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
- 6 Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. – М.: Стройиздат, 1976. 205 с.
- 7 Алексеев, С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Стройиздат; НИИЖБ Госстроя СССР, 1968. 231 с.
- 8 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.
- 9 Алкснис, Ф.Ф. Твердение и деструкция гипсоцементных композиционных материалов. – Л.: Стройиздат, 1988. 103 с.
- 10 Алоян Р.М., Федосов С.В., Мизонов В.И. Теоретические основы математического моделирования механических и тепловых процессов в производстве строительных материалов. – Иваново: ИГАСУ; ИГЭУ им. В. И. Ленина, 2011. 256 с.
- 11 Андреюк Е.Н., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. Киев; Наукова думка. 1977. 164с.
- 12 Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Наномодифицированные структуры неорганических систем твердения строительных композитов. Воронеж. 2022. 248 с.

- 13 Артамонова О.В., Шведова М.А. Влияния наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении // Техника и технология силикатов. 2021. Т. 28. № 4. С. 159-164.
- 14 Бабков, В.В. Аспекты долговечности цементного камня / Бабков В.В., Полак А.Ф., Комохов П.Г. // Цемент. 1988. № 3. С. 14-16.
- 15 Бабушкин, А.А. 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.
- 16 Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. М.: Стройиздат, 1968. 187 с.
- 17 Бабушкин, В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.; Стройиздат. 1972. 351с.
- 18 Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 6–14.
- 19 Баженов Ю.М. Технология бетона. –М.: АСВ, 2002. 500 с.
- 20 Баженов Ю.М., Комар А.Г. Технология бетонных и железобетонных изделий. – М.: Высш. шк., 1984. 672 с.
- 21 Баженов, Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. 472 с.
- 22 Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. М.: Высш. шк., 1984. 672 с.
- 23 Базанов С.М. Исследование влияния системы этtringит – таумасит на свойства и коррозионную стойкость бетонов: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 – строительные материалы и изделия. Иваново: ИГАСА, 2002. 127 с.
- 24 Байков А.А. Схватывание и твердение цементов // Строит. пром-сть. 1925. № 9. С. 617–619.
- 25 Байков, А. А. Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. – М.: Изд-во АН СССР, 1948. 235 с.
- 26 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.

- 27 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.
- 28 Байкова, А.И. Твердые растворы цементных минералов. Л.: Наука, 1974. 100 с.
- 29 Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / М.: Стройиздат, 1990.-394с.
- 30 Бесков, В.С. Общая химическая технология / М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 452 с.
- 31 Блиничев, В.Н. Интенсификация процесса разрушения поликомпонентных материалов. Блиничев В.Н., Постникова И.В., Воробьев С.В., Колобов М.Ю., Зуева Г.А. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 1. С. 109-115.
- 32 Блиничев, В.Н. Повышение эффективности массообменных процессов за счет механоактивации гомогенных и гетерогенных сред // В сборнике: Повышение эффективности процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности. сборник научных трудов Международной научно-технической конференции, посвящённой 105-летию со дня рождения А. Н. Плановского. 2016. С. 36-44.
- 33 Блиничев, В.Н. Тепло- и массообмен в аппарате с пакетной вихревой насадкой / В.Н. Блиничев, М.Ю. Колобов, О.В. Чагин // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2021. № 1 (65). С. 58-65.
- 34 Большаков В.И., Дворкин Л.И. Строительное материаловедение. – Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-VAL», 2004. 677 с.
- 35 Бондаренко, В.М. Диссипативная теория силового сопротивления железобетона / Бондаренко В.М., Римшин В.И. М.: ООО «ТИД «Студент», 2015. 111 с.
- 36 Бондаренко, В.М. Конструктивная безопасность железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивной среде / Бондаренко В.М., Мигаль Р.Е., Ягупов Б.А. // Строительство и реконструкция. 2016. № 2 (64). С. 3-11.
- 37 Бондаренко, В.М. Физические основы прочности бетона / Бондаренко В.М., Селяев В.П., Селяев П.В. // Бетон и железобетон. 2014. № 4. С. 2-5.
- 38 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.

- 39 Бородин, О.А. Расчет скорости потока жидкости, набегающей на бетонную стенку. //Труды НИИпромстроя «Повышение долговечности строительных конструкций и материалов». Уфа. 1987. С.66-72.
- 40 Брызгало, В.А. Устьевые экосистемы крупных рек России: антропогенная нагрузка и экологическое состояние / Брызгало В.А., Никаноров А.М., Косменко Л.С., Решетняк О.С. - Ростов н/Д: Издательство Южного федерального университета, 2015. 164 с.
- 41 Бугров Я. С., Никольский С. М. Высшая математика. Дифференциальные уравнения. Кратные интегралы. Ряды. Функции комплексного переменного. Москва: Наука, 1985. С. 464.
- 42 Будников П.П. Неорганические материалы. М.: Наука. 1968. 420 с.
- 43 Бутт Ю.М. Технология цемента и других вяжущих материалов. М.: Стройиздат, 1976. 407 с.
- 44 Бутт Ю.М., Рашкович Л.Н. Твердение вяжущих при повышенных температурах. М.: Стройиздат, 1965. 223 с.
- 45 Валевич, Д.М. К вопросу подтверждения физико-механических свойств бетона в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов / Валевич Д.М., Гаврилова Н.Г., Римшин В.И. // Университетская наука. 2018. № 1 (5). С. 41-43.
- 46 Вербецкий, Г. П. Прочность и долговечность бетона в водной среде.-М.: Стройиздат, 1976. 128 с.
- 47 Вернигорова, В.Н. Коррозия строительных материалов : Монография / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова. - М. Издательство «Палеотип», 2007. 176 с.
- 48 Волженский А.В. Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества: технология и свойства. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
- 49 Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
- 50 Волконский, Б.В. Справочник по химии цемента. Л.: Стройиздат, 1969. 389 с.

- 51 Воронова, А.С. Механизмы коррозии арматуры железобетонных конструкций и методы их исследования / Воронова А.С., Красильников И.В. // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2018. № 1. С. 295-297.
- 52 Воронова, А.С. Способ определения коэффициентов массопереноса из основного уравнения массопроводности / Воронова А.С., Красильников И.В. // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2018. № 1. С. 297-299.
- 53 Выродов, И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов // ЖПХ. 1960. Т. 33. № 11. С. 2399–2404.
- 54 Выродов, И.П., Бергман А.Г. К вопросу о твердении магнезиальных цементов // ЖПХ. 1959. Т. 32. № 4. С. 716–723.
- 55 Гаркави М.С., Сычев М.М. Кинетические и термодинамические закономерности образования диссипативной структуры при твердении вяжущих // Цемент. 1990. № 8. С. 2–3.
- 56 Гаркави, М.С. Энтропийный анализ процесса твердения цемента / Гидратация и твердение вяжущих: сб. науч. тр. – Уфа: УГТУ, 1978. С. 225–229.
- 57 Гегузин, Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1979. 342с.
- 58 Гладков, Д.И. Физико-химические основы прочности бетона. М.: АСВ, 1998. 136 с.
- 59 Глекель, Ф.Л. Линейные деформации при сульфатной коррозии пуццолановых портландцементов / Коррозия цементов и меры борьбы с ней. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1961. Вып. 1. С. 138.
- 60 Головачева Т.С., Яковлев В.В. Влияние концентрации серной кислоты на скорость коррозионного поражения бетона. //Труды НИИпромстроя/ Уфа. 1982. С.71-78.
- 61 Гордон С.С. Прогноз долговечности железобетонных конструкций //Бетон и железобетон. 1992, №6. С. 92-96.
- 62 Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.

- 63 Грановский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. – Киев: Наукова думка, 1984. 299 с.
- 64 Гузеев, Е.А, Механика разрушения в оценке долговечности бетона. «Бетон и железобетон». 1997. №5. С.36-37.
- 65 Гусев Б. В., Файвусович А.С. Основы математической теории процессов коррозии бетона . – М.: Науч. мир, 2006. 40 с.
- 66 Гусев, Б. В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б. В. Гусев, А. С. Файвусович // Строит. материалы. 2008. № 3. С. 38–41.
- 67 Гусев, Б.В. Математические модели процессов коррозии бетона / Гусев Б.В., Файвусович А.С., Степанова В.Ф., Розенталь Н.К. Москва, 1996. 104 с.
- 68 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.
- 69 Гуцин, А.В. Влага в наружных ограждающих конструкциях / А.В. Гуцин, И.В. Красильников, С.С. Лавринович // Сборник материалов XVI междунар. науч.-техн. конф. “Информационная среда вуза”, ИГАСУ, Иваново, 2009. С. 98-100.
- 70 Гуцин, А.В. Особенности тепловлажностной обработки для сборного железобетонного домостроения / А.В. Гуцин, С.С. Лавринович, И.В. Красильников // Сборник материалов XVI междунар. науч.-техн. конф. “Информационная среда вуза”, ИГАСУ, Иваново. 2009. С. 96-98.
- 71 Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. – М.: Физматгиз, 1966. 228 с.
- 72 Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций Пер.с фр. .М.: Мир 1972. 556с.
- 73 Дементьев, Г.К. Условия устойчивости бетона в минерализованных водах. «Нефтяное хозяйство». 1929. №9. С.356-361.
- 74 Детч, Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М.: Наука, 1971. 288 с.
- 75 Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. – М.: Высш. шк., 1965. 468 с.

- 76 Диткин, В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. Серия: Справочная Математическая Библиотека. М., Физматгиз 1961г. 524 с.
- 77 Дороненков, И.М. Защита промышленных зданий и сооружений от коррозии в химических производствах. М.: Химия, 1969. 260 с.
- 78 Дорш, К. Твердение и коррозия цементов. Пер. с нем. Харьков. Гос-техиздат УССР. 1936. 139с.
- 79 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.
- 80 Ерофеев, В.Т. 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.
- 81 Журавлев, В.Ф. Химия вяжущих веществ. М.; Л.: Госхимиздат, 1951. 277 с.
- 82 Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование физико-технологических процессов. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 83 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.
- 84 Звездов, А.И. Бетон и железобетон – основа совершенствования строительства в XXI веке // Строительство: новые технологии, новое оборудование. 2006. № 1. С. 18–19.
- 85 Значко-Яворский И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 500 с.
- 86 Зоткин, А.Г. Бетоны с эффективными добавками. – М.: Инфра-Инженерия, 2014. 160 с.

- 87 Иванов Ф.М., Леднева Н.П., Хадиков К.Д. Бетон после длительной эксплуатации в надводной зоне морских гидротехнических сооружений / Структуры образования бетона и физико-химические методы его исследования: сб. науч. тр. НИИЖБ. М.: Стройиздат, 1980. С. 88–91.
- 88 Иванов Ф.М., Любарская Г.В. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации / Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. – Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1985. С. 34–41.
- 89 Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Чехний Г.В. Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах / Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах: сб. тр. НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1984. С. 32–40.
- 90 Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Чехний Г.В. Коррозионная стойкость бетона в водах с сульфатами и бикарбонатами // Бетон и железобетон. 1986. № 7. С. 5–6.
- 91 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.
- 92 Иванов, Ф.М. Защита строительных конструкций промышленных зданий от коррозии / Под ред. Ф.М. Иванова, Ю.А. Савиной. – М.: Стройиздат, 1973. 174 с.
- 93 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.
- 94 Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона // Бетон и железобетон. 1982. № 7. С. 45–46.
- 95 Иванов, Ф.М. Структура и свойства цементных растворов. //Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». Изд-во «Наука». 1966. С. 339-346.
- 96 Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии. М.: Транспорт, 1968. 175 с.
- 97 Инчик В.В. Строительная химия. СПб.: СПбГАСУ; АСВ СПб., 1995. 128 с.
- 98 Калашников, В.И. Коррозионная стойкость цементно-песчаных растворов в агрессивной среде / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова // Строит. материалы. №11. 2010. С. 12-13.

- 99 Калоузек, Г.Л. Процессы гидратации на ранних стадиях твердения цемента / VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. – М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 2. С. 63.
- 100 Каприелов, С.С. О самозалечивании высокопрочного бетона, подвергнутого деформации при циклическом замораживании / Каприелов С.С., Гольденберг А.Л., Тамразян А.Г. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 5 (371). С. 56-61.
- 101 Каприелов, С.С. Свойства высокопрочного бетона при циклическом воздействии отрицательных температур / Каприелов С.С., Гольденберг А.Л., Тамразян А.Г. // Дороги и мосты. 2018. № 2 (40). С. 265-275.
- 102 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.
- 103 Карпенко, Н.И.. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н.И.Карпенко, С.Н.Карпенко, В.Н.Ярмаковский, В.Т.Ерофеев // Academia. Архитектура и строительство. 2015. № 1. С. 93-102.
- 104 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.
- 105 Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств / Кафаров В.В., Глебов М.Б.-М.: Высш. шк. 1991. 400 с.
- 106 Кафаров, В.В. Основы массопередачи. М.: Химия, 1972. 494 с.
- 107 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
- 108 Кинд В.А., Огороков С.Д. Строительные материалы, их получение, свойства и применение. М.; Л.: Госстройиздат, 1934. 116 с.
- 109 Кинд В.А. Специальные цементы. М.; Л.: Госнаучтехиздат, 1932. 95 с.
- 110 Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. М-Л.; Госэнергоиздат. 1955. 320с.
- 111 Киселев Е. В. Разработка пенобетонов низкой плотности на бел-ковом пенообразователе : дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Киселев. Пенза, 2000. 185 с.

- 112 Кинер, Р.А. Свойства веществ: Справочник //Хабаровск, 2009. 387 с.
- 113 Киреева, Ю.И. Строительные материалы. Минск: Новые знания, 2005. 267 с.
- 114 Коган, Л.С. Ускоренный метод сравнительной оценки химической стойкости различных цементов. // Труды конференции по коррозии бетона. М.: 1937. С.125-131.
- 115 Коздоба, Л.А. Методы решения нелинейных задач теплопроводности. М.: "Наука". 1975. 227 с.
- 116 Козлова В.К., Карпова Ю.В., Маноха Л.М. Состав алюминатно-алюмоферритных фаз и их продукты гидратации в различных цементах и смешанных вяжущих. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2008. Ч. 1. 302 с.
- 117 Кокурина, Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов. Иваново: Ивановский инженерно-строительный институт, 1988. 46 с.
- 118 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.
- 119 Комохов П.Г., Попов В.П. Энергетические и кинетические аспекты механики разрушения бетона. Самара: РИА, 1999. 111 с.
- 120 Комохов, П. Г. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина / под ред. П. Г. Комохова, В. Т. Ерофеева, Г. Е. Афиногенова. СПб. : Наука, 2009. 192 с.
- 121 Кондо Р., Даймон М. Исследование механизма гидратации клинкерных минералов / VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. – М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 2. С. 104–121.
- 122 Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1970. 720 с.
- 123 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.

- 124 Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–79.
- 125 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.
- 126 Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физикохимия собственных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, 1980. 256 с.
- 127 Красильников, И.В. 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.
- 128 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, 2016. 162 с.
- 129 Красильников, И.В. Математическая корреляция динамики диффузионных процессов в капиллярно- пористом теле на примере коррозионного массопереноса цементных бетонов // Молодые ученые - развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК). 2017. № 2. С. 488-490.
- 130 Красильников, И.В. 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.
- 131 Красильников, И.В. 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.
- 132 Красильников, И.В. О влиянии температурных криогенных колебаний на деформацию 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.
- 133 Красильников, И.В. Определение зависимости прочности бетона от интенсивности массообменных процессов / Красильников И.В., Брик Е.Р., Морозов В.А. / В сборнике: актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 144-146.
- 134 Красильников, И.В. Определение параметров процесса неизотермического массопереноса при жидкостной коррозии бетонов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2022. № 1 (45). С. 99-109.
- 135 Красильников, И.В. Определение параметров, характеризующих влияние жидкой фазы на процесс массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида // Молодые ученые - развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК). 2016. № 1. С. 511-513.
- 136 Красильников, И.В. Определение характеристик твердой фазы для массообменных процессов при коррозии бетонных и железобетонных конструкций / Красильников И.В., Воронова А.С. // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов инженерно-строительного института ИВГПУ. Иваново, 2018. С. 13-21.
- 137 Красильников, И.В. 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.

- 138 Красильников, И.В. Принципиальные схемы воздействия среды эксплуатации на железобетонные конструкции / Красильников И.В., Брик Е.Р., Морозов В.А. // В сборнике: актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 141-143.
- 139 Красильников, И.В. 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.
- 140 Красильников, И.В. Теоретическое исследование процесса коррозии первого вида цементных бетонов путем математического моделирования // Строительство — формирование среды жизнедеятельности: сборник докладов Шестнадцатой международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (24-26 апреля 2013 г., Москва); М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва: МГСУ. 2013 С. 1079-1085.
- 141 Красильников, И.В. 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.
- 142 Красильников, И.В. 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.
- 143 Красильников, И.В., Построение приближенного профиля концентраций переносимого компонента по толщине образца в процессах коррозионного массопереноса на основе экспериментальных данных // Разработка машин и агрегатов,

- исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. научных трудов по материалам круглого стола, посвященного научной школе Асемика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова. Иваново: ПресСто. 2013. С. 114-117.
- 144 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.
- 145 Красильникова, И.А. 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.
- 146 Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией Мищенко К.П. и Равделя А.А., Л.: Химия, 1974 г. 200 с.
- 147 Кувыкин, Б.А. Коррозия бетона под влиянием агрессивной воды-среды и воды затворения // Докл. АН СССР. Отд. техн. наук. М.; - 1937. -С.61-111.
- 148 Кудинов, И.В. Теоретические основы теплотехники. Часть II. Математическое моделирование процессов теплопроводности в многослойных ограждающих конструкциях/ И.В. Кудинов. Е.В. Стефанюк. - Самара: СГАСУ. 2013. 422 с.
- 149 Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высш. шк., 1989. 382 с.
- 150 Кузнецова, Е.И. Таумасит из скарновых месторождений Центрального Казахстана / Тр. ин-та геол. наук АН КазССР. – Алма-Ата, 1963. Т. 7. С. 273–288.
- 151 Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. М.: Высш. шк., 1989. 382 с.
- 152 Курочка, П.Н. Экспериментально-теоретические предпосылки повышения прочности цементного камня тонкодисперсными минеральными добавками и добавкой, содержащей фуллерены / Курочка П.Н., Гаврилов А.В. // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2013. № 1 (49). С. 97-102.

- 153 Курочка, П.Н. Физико-химические основы процессов коррозии бетона при воздействии органических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во Северо-Кавказского науч. центра высш. шк., 2001. 160 с.
- 154 Лакинская Н.М., Жудина В.И., Бачманов В.А. Коррозия железобетона под воздействием хлоридов // Строит. материалы и конструкции. 1986. № 2. С. 21.
- 155 Лаптев А.Г., Ведьгаева И.А. Устройство и расчет промышленных градирен: Монография. Казань: КГЭУ, 2004. 180 с.
- 156 Ларионова, З.М, Никитина Л.В., Гарашин В.Р. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1974. 348 с.
- 157 Ларионова, З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона. – М.: Стройиздат, 1971. 107 с.
- 158 Ларионова, З.М. Устойчивость этtringита в цементных системах VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 168.
- 159 Латыпов, В.М. 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.
- 160 Латыпов, В.М. 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.
- 161 Латыпов, В.М. 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.
- 162 Лесовик В.С., Федюк Р.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем: монография. Белгород: БГТУ, 2016. 164 с.
- 163 Лесовик В.С., Чулкова И.Л. Управление структурообразованием строительных композитов: монография. Омск: СибАДИ, 2011. 459 с.
- 164 Логинова С.А. Исследования процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / С.А. Логинова; науч. рук. работы В.Е. Румянцева. Иваново: ИВГПУ, 2020. 153с.

- 165 Лурье, Ю.Ю. Справочник аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. Справ. изд. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
- 166 Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. 536 с.
- 167 Лыков, А.В. Тепломассообмен. М.: Энергия, 1978. 480 с.
- 168 Лыков, А.В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967. 600 с.
- 169 Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики / А.В. Лыков. Минск: изд-во АН БССР, 1961. 520 с.
- 170 Лыков, А.В. Тепломассообмен: справ. М.: Энергия, 1971. 560 с.
- 171 Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
- 172 Любарская, Г.В. Коррозия бетона в кислых агрессивных средах / Тр. НИИЖБ. 1974. Вып. 17. С. 29.
- 173 Маринин, А.Н. Оценка напряжённо-деформированного состояния железобетонных мостовых конструкций при совместном воздействии хлоридной коррозии и карбонизации // Изв. ОрелГТУ. Сер. Строительство. Транспорт. 2007. № 3/15 (537). С. 29–35.
- 174 Мигунов, В.Н. 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.
- 175 Милованов, А.Ф. Железобетонные температуростойкие конструкции. // М.: Издательство: НИИЖБ, 2005, 234 с.
- 176 Минас, А.И. Границы безопасной скорости коррозии бетона железобетонных конструкций. «Известия СКНЦ ВШ. Технические науки». 1974. №4. С.72-84.
- 177 Миронов, Е.В. Исследование гидродинамики и массообмена в трехфазном псевдосжиженном слое / Миронов Е.В., Миронов В.П., Блиничев В.Н. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 4. С. 384-395.
- 178 Митропов В.В., Цветков О.Б. Основы теории массообмена- СПб: Университет ИТМО, 2019. - 126 с.

- 179 Михайлов, Ю.А. Влияние критериев подобия на тепло- и массообмен при конвективной сушке. Изв. АН Латв.ССР. 1957. N 6. 121 с.
- 180 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.
- 181 Москвин В. М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. О прогнозировании долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. – Ростов н/Д, 1985. С. 69.
- 182 Москвин В.М., Михальчук П.А., Толеков А. Прочность, деформативность и коррозионная стойкость бетонов, пропитанных нефтеполимерными смолами. В. кн.: Изучение стойкости железобетона в агрессивных средах. М.:Стройиздат, 1980, с.44-53.
- 183 Москвин В.М., Рояк Г.С. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителей.- М.; Стройиздат. 1962. 164 с.
- 184 Москвин В.М., Рубецкая Т.В., Бубнова Л.С. Влияние едкого натрия на коррозию бетона в сульфатных средах / Защита от коррозии строительных конструкций и повышение их долговечности. – М.: Стройиздат, 1969. С. 57–62.
- 185 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.
- 186 Москвин В.М., Любарская Г.В. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона // Бетон и железобетон. 1982. № 9. С. 16–18.
- 187 Москвин, В.М. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона и железобетона / Под ред. В.М. Москвина, В.М. Медведева. М.: Стройиздат, 1965. 176 с.
- 188 Москвин, В.М. Бетон для морских гидротехнических сооружений. М.: Машстройиздат, 1949. 127 с.
- 189 Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфатоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. 1953. № 6. С.3–8.
- 190 Москвин, В.М. Кислотоупорный бетон.- М.- Л; ОНТИ. Гл. ред. строит. лит-ры. 1935. 98с.

- 191 Москвин, В.М. Коррозия бетона в агрессивных средах / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1971. 219 с.
- 192 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.
- 193 Москвин, В.М. Коррозия бетона. М.: Госстройиздат, 1952. 342 с.
- 194 Москвин, В.М. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1975. 240 с.
- 195 Москвин, В.М. Условия образования и существования сульфоалюмината кальция / Тр. конф. по коррозии бетона. М.: Изд-во АН СССР, 1937. С. 31–58.
- 196 Москвин, В.М. Долговечность бетона и теория коррозии // Гидротехническое строительство. 1985. - №8. С.1-4.
- 197 Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов. М.: Госстройиздат, 1951. 174с.
- 198 Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред. М.: Госстройиздат, 1962. 89 с.
- 199 Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкин В.И. Термодинамика и термохимия цемента / VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. – М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 2. С. 6–16.
- 200 Мчедлов-Петросян О.П., Бабушкин В.И., Матвеев Г.М. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 350 с.
- 201 Мчедлов-Петросян О.П., Салоп Г.А., Сидорович Я.Й. Контроль твердения цементов и бетонов. М.: Стройиздат, 1969. 104 с.
- 202 Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. 303 с.
- 203 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.
- 204 Невиль, А.М. Свойства бетона / Пер. с англ. В.Д. Парфенова, Т.Ю. Якуб. М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1972. 344 с.

- 205 Несветаев, Г.В. О концепции проектирования и производства железобетонных конструкций с нормируемой долговечностью // В сборнике: Строительство и архитектура – 2020. Факультет промышленного и гражданского строительства. Материалы Международной научно-практической конференции. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Донской государственный технический университет. 2020. С. 372-373.
- 206 Несветаев Г.В., Корянова Ю.И., Иванчук Е.В. Проектирование состава бетона на соответствие нескольким показателям качества // Электронный сетевой политематический журнал "Научные труды КубГТУ". 2021. № 6. С. 1-10.
- 207 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.
- 208 Никитина, Л.М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. – М.: Энергия, 1968. 490 с.
- 209 Новикова, У.А. Изучение кинетики массопереноса при жидкостной коррозии бетона первого вида и определение параметров жидкой фазы Новикова У.А., Красильников И.В., Строкин К.Б. // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 357-359.
- 210 Оберхольстер Р.Е. Поровая структура, диффузия в твердеющем цементном тесте и бетоне. Состояние вопроса и перспективы / VIII Междунар. конгр. по химии цемента: материалы конгр. – М.: Стройиздат, 1989. Т. 4. С. 3–30.
- 211 Овчинников И.Г., Матора А. В., Наумова Г.А. Напряженно-деформированное состояние армированных элементов конструкций при воздействии радиационных полей. Саратов: Изд-во Саратовского гос. техн. ун-та, 2004. 204 с.
- 212 Овчинников, И.Г. Проблема антикоррозийной защиты железобетонных мостовых конструкций / Овчинников И.Г., Дудкин Е.В., Овчинникова Т.С. // Путевой навигатор. 2017. № 31 (57). С. 38-45.
- 213 Окорочков, С.Д. //Труды ГУ Всесоюзной конференции по бетону и железобетонным конструкциям. -М. Стройиздат. Ч.1.1948. С. 121-128.
- 214 Орлов, И.Е. Агрессивность естественных вод. М.; 1932. 104с.

- 215 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.
- 216 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.
- 217 Пат. № 2187804 Российская Федерация, МПК G01N33/38. Способ определения водонепроницаемости цементных материалов / А.И. Марков; заявитель и патентообладатель Государственное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»; заявл. 05.03.2001; опубл. 20.08.2002.
- 218 Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища шк., 1985. 440 с.
- 219 Петров, В.В. Математическое моделирование долговечности тонкостенных пространственных конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой / Петров В.В., Мищенко Р.В., Пименов Д.А., Горбачева О.А. // Эксперт: теория и практика. 2020. № 6 (9). С. 14-30.
- 220 Подвальный, А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды / А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. 1982. №9. С.9.
- 221 Подвальный, А.М. Коррозия бетона при действии физических факторов внешней среды // Коррозия и стойкость железобетона в агрессивных средах. М. НИИЖБ. 1980. С.21-30.
- 222 Полак А.Ф. Ратинов В.Б., Гельфман Г.Н. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности. М.: Стройиздат, 1971. 176 с.
- 223 Полак А.Ф., Фазуллин И.Ш., Кравцов В.М., Шарыгин Л.Н., Бородин О.А. Коррозия бетона в кислой агрессивной газовой среде. Тезисы докладов и сообщений конференции "Научные исследования института НИИпромстрой" Уфа, 1972, с. 54-60.

- 224 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.
- 225 Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т. 12. М.: ВИНТИ, 1986. С. 35.
- 226 Полак, А.Ф. О применении теории моделирования к вопросам коррозии бетона в агрессивной среде // Тр. НИИпромстроя, вып. 12. М.: Стройиздат, 1974, с.260-265
- 227 Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций. — Уфа: Изд. Уфимск. нефт. ин-та, 1983. 116с.
- 228 Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ (вопросы теории) / Под ред. В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1966. 208 с.
- 229 Попов Л.Н., Попов Н.Л. Строительные материалы и изделия. М.: ГУП ЦПП, 2000. 384 с.
- 230 Портнов А.М., Солнцев В.П. Таумасит из района Кольского полуострова // Тр. минерального музея Ферсмана АН СССР. 1971. Т. 20. С. 217.
- 231 Пухаренко Ю.В., Летенко Д.Г., Тихонов Ю.М., Палкин Е.А., Демичева О.В., Костюков В.И. Получение наномодификатора цементных композиций на основе углеродных нанотрубок “Деалтом” // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2017. № 4–5(48). С. 56–63.
- 232 Пухаренко, Ю.В. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства // Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. // Транспорт Российской Федерации. 2014. № 5 (54). С. 26-30.
- 233 Пухаренко, Ю.В. Наноструктурирование воды затворения как способ повышения эффективности пластификаторов бетонных смесей / Пухаренко Ю.В., Никитин В.А., Летенко Д.Г. // Строительные материалы. 2006. № 9. С. 86-88.
- 234 Пухаренко, Ю.В. Стойкость фибробетона к высокотемпературному воздействию / Пухаренко Ю.В., Кострикин М.П. // Строительство и реконструкция. 2020. № 2 (88). С. 96-106.

- 235 Пухонто, Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен. М.: АСВ, 2004. 424 с.
- 236 Рабальд, Э. Строительные материалы, физические свойства и коррозия / Э. Рабальд. Харьков.: Государственное научно-техническое изд-во Украины, 1935. 215 с.
- 237 Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Бодуэн Дж.Д. Наука о бетоне: физико-химическое бетоноведение. М.: Стройиздат, 1986. 278 с.
- 238 Рамачандран В.С., Фельдман Р.Ф., Коллепарди М. Добавки в бетон / под ред. В.С. Рамачандрана; пер. с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырева; под ред. А.С. Болдырева, В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
- 239 Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1989. 187 с.
- 240 Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1981. 213 с.
- 241 Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. М.: Стройиздат, 1977. 220 с.
- 242 Рахимбаев Ш.М., Авершина Н.М. Прогнозирование долговечности строительных материалов по единичному сроку испытаний //Строительные материалы. 1994, №4. С. 17-18.
- 243 Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах // Коллоидная химия. 1978. Т. 1. 368 с.
- 244 Рекомендации по обеспечению надежности и долговечности железобетонных конструкций промышленных зданий и сооружений при их реконструкции и восстановлении /Харьк. ПромстройНИИпроект. М.: Стройиздат, 1990. 176с.
- 245 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.
- 246 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.

- 247 Розенталь, Н.К. Проблемы хлоридной коррозии стальной арматуры / Розенталь Н.К., Чехний Г.В. // Вестник НИЦ Строительство. 2022. № 4 (35). С. 174-185.
- 248 Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии // Столичное качество строительства. 2008. № 2. С. 56–59.
- 249 Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
- 250 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.
- 251 Розенталь, Н.К. Проблемы коррозионного повреждения бетона /Розенталь Н.К. // Бетон и железобетон. 2007. № 6. С. 29-31.
- 252 Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1974. 336 с.
- 253 Рояк Г.С., Грановская И.В., Трактирникова Т.Л. К вопросу защиты бетона в кислой среде // Транспортное стр-во. 1980. № 5. С. 77–79.
- 254 Рояк Г.С., Грановская И.В., Трактирникова Т.Л. К вопросу стойкости цемента в кислой среде // Цемент. 1980. № 11. С. 20–23.
- 255 Рояк Г.С., Грановская И.В., Трактирникова Т.Л. Предотвращение щелочной коррозии бетона активными минеральными добавками // Бетон и железобетон. – 1986. № 7. С. 16–17.
- 256 Рояк С.М. Рояк Г.С. Специальные цементы. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
- 257 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.
- 258 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.
- 259 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.
- 260 Рудобашта С.П., Плановский А.Н., Очнев Э.Н. Зональный метод расчета непрерывно действующих массообменных аппаратов для систем с твердой фазой. // ТОХТ.1974.Т.8. N 1. С. 22-29.
- 261 Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Диффузия в химико-технологических процессах. Часть 1. М: Юрайт. 2018. 283 с.
- 262 Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Химическая технология: диффузионные процессы. Часть 2. М: Юрайт. 2018. 296 с.
- 263 Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. - 248 с.
- 264 Румянцева, В.Е. 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.
- 265 Румянцева, В.Е. Исследование влияния температуры на интенсивность массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов / Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Касьяненко Н.С. // Современные проблемы гражданской защиты. №1. 2022. С. 24-31.
- 266 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Строкин К.Б., Новикова У.А. Определение влияния вязкости насыщающей жидкости на физико-механические характеристики цементного камня различной пористости // Современные проблемы гражданской защиты. №2. 2022. С. 143-152.
- 267 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Прогнозирование долговечности железобетонной башенной градирни,

- с учетом циклически изменяющихся параметров среды эксплуатации // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 3 (44). С. 89-98.
- 268 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Таничев М.В., Красильникова И.А., Шакиров Ф.Т. Самовосстановление бетонов модифицированием специальными бактериями // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 2 (47). С. 160-167.
- 269 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Новикова У.А., Красильникова И.А., Строкин К.Б. Трансформация прочности бетона при эксплуатации конструкции в агрессивной воздушной среде с изменяющимися параметрами // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 3 (48). С. 158-168.
- 270 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Изменение несущей способности строительных конструкций предприятий текстильной и легкой промышленности // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. №2(404). С.218-227.
- 271 Румянцева, В.Е. Массо- и теплоперенос в процессах коррозии бетонов / Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора В.П. Селяева. 2019. С. 291-298.
- 272 Румянцева, В.Е. Математическое моделирование коррозионного массопереноса при наличии внутреннего источника массы / В.Е.Румянцева, И.В. Красильников // Сборник материалов XXI междунар. науч.-техн. конф. “Информационная среда вуза”, ИВГПУ, Иваново. 2014, С. 775-779.
- 273 Румянцева, В.Е. Методы прогнозирования долговечности бетонных и железобетонных конструкций / Румянцева В.Е., Красильников И.В., Воронова А.С. // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2017. № 1 (24). С. 76-82.
- 274 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.

- 275 Румянцева, В.Е. Сравнительный анализ уравнений распределения температур по толщине железобетонной панели в процессах тепловлажностной обработки / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, С.С. Лавринович, Н.М. Виталова // Приволжский научный журнал. 2015. № 3 (35). С. 70-76.
- 276 Селяев, В.П. Основы теории деградации и прогнозирования долговечности железобетонных конструкций с учетом фрактального строения структуры материала / Селяев В.П., Селяев П.В., Хамза Е.Е. // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1(16). С. 23-36. doi:10.51608/26867818_2022_1_23.
- 277 Селяев, В.П. Вероятностная оценка долговечности железобетонных конструкций методом статистической линеаризации деградационных функций /Селяев В.П., Безрукова Е.С., Грязнов С.Ю., Бабушкина Д.Р. // Региональная архитектура и строительство. 2021. № 2 (47). С. 58-66.
- 278 Селяев, В.П. Основы теории деградации и прогнозирования долговечности железобетонных конструкций с учетом фрактального строения структуры материала /Селяев В.П., Селяев П.В., Хамза Е.Е. // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1 (16). С. 23-36.
- 279 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.
- 280 Селяев, В.П. 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.
- 281 Селяев, В.П. Расчет долговечности железобетонных конструкций / Селяев В.П. // Вестник Мордовского университета. 2008. № 4. С. 140-149.
- 282 Скрамтаев, Б.Г. Крупнопористый бетон и его применение в строительстве / Б.Г. Скрамтаев. М.: Госстройиздат. 1955. 134 с.

- 283 Солдатенко, Л.В. Введение в математическое моделирование строительнотехнологических задач. - Оренбург: ГОУ ОГУ. 2009. 161 с.
- 284 Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат. 1987. 259 с.
- 285 Степанова, В. Ф. Важнейшие условия долговечного сохранения основных фондов // Строит. газ. 2007. № 6. 9 фев. С. 48.
- 286 Степанова, В.Ф. Защита от коррозии в условиях дефицита финансирования науки / В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь // Строительная газета. - 2013. - №19(10238). С.1,3.
- 287 Степанова, В.Ф. Защита от коррозии строительных конструкций – основа обеспечения долговечности зданий и сооружений // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI века. 2005. № 3. С. 16–19.
- 288 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.
- 289 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.
- 290 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.
- 291 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.
- 292 Степанова, В.Ф. Проблема долговечности зданий и сооружений (от конференции до конференции) // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы междунар. конф. СПб.: Роза мира, 2007. С. 12–15.

- 293 Степанова, В.Ф. Проблемы долговечности бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве / Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы I Всерос. конф. по проблемам бетона и железобетона. – М.: НИИЖБ. 2001. С. 1403–1407.
- 294 Стольников, В.В., Фурман М.И. О роли структуры бетона в диффузионном процессе выщелачивания извести. . Докл. АН СССР. XXX. -1951. №5. С. 464-467.
- 295 Стрекалов П.В., До Тхань Бинь. Математическое моделирование атмосферной коррозии углеродистой стали во влажных тропиках по результатам трехмесячных и годовых испытаний // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 302–313.
- 296 Строкин, К.Б. Об определении коэффициента теплоотдачи в процессах тепловлажностной обработки железобетонных конструкций на основе теории подобия / Строкин К.Б., Красильников И.В., Новикова У.А. // Молодые ученые - развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С.392-393.
- 297 Сычѳв, М.М. Закономерности проявления вяжущих свойств / VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. – М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 2. С. 42–57.
- 298 Сычѳв, М.М. Образование межзерновых контактов при твердении вяжущих систем / Химия и технология вяжущих веществ: сб. тр. – Л.: Стройиздат, 1975. С. 3.
- 299 Сычѳв, М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. – М.: ВНИИЭСМ, 1984. 50 с.
- 300 Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. 80 с.
- 301 Тейлор, Х. Химия цементов. – М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1969. 674 с.
- 302 Тейлор, Х. Кристаллизация продуктов гидратации портландцемента / VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. – М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 35.
- 303 Тимашев, В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов: избр. тр. – М.: Наука, 1986. 424 с.
- 304 Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математическй физики. Гостехиздат, - 1953. 680 с.
- 305 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.

- 306 Травуш В.И., Колчунов В.И., Ключева Н.В. Некоторые направления развития теории живучести конструктивных систем зданий и сооружений // Промышленное и гражд. стр-во. 2015. № 3. С. 4–11.
- 307 Травуш, В.И. Демпфирующие свойства цементных композитов /Травуш В.И., Ерофеев В.Т., Черкасов В.Д., Емельянов Д.В., Ерофеева И.В. // Промышленное и гражданское строительство. 2018. № 5. С. 34-39.
- 308 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.
- 309 Травуш, В.И. Цифровые технологии в строительстве/ Травуш В.И. // Academia. Архитектура и строительство. 2018. № 3. С. 107-117.
- 310 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.
- 311 Ушеров-Маршак А.В., Першина Л.А., Кривенко П.В. Оценка вклада экзотермии в энергетический баланс твердения вяжущих и бетона // Бетон и железобетон. 1997. № 3. С. 12–14.
- 312 Ушеров-Маршак, А.В. Калориметрия цемента и бетона. – Харьков: Факт, 2002. 183 с.
- 313 Фаликман, В.Р. Бетоны нового поколения: резервы обеспечения долговечности // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии: материалы междунар. конф. – М.: НИИЖБ, 2002. С. 12–20.
- 314 Фаталиев С.А., Иманов А.М. О влиянии сернокислых солей на микроструктуру и фазовый состав бетона // Бетон и железобетон. 1969. № 4. С. 26–27.
- 315 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.
- 316 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.

- 317 Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. – М.: АСВ, 2003. 192 с.
- 318 Федосов С.В., Кисельников В.Н., Шертаев Т.У. Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки. – Алма-Ата: Гылым, 1992. 167 с.
- 319 Федосов С.В., Булгаков Б.И., Красильников И.В., Нго Суан Хунг, Танг Ван Лам. Прогноз долговечности береговых сооружений из железобетона // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 1. С. 55-63.
- 320 Федосов С.В., Анисимова Н. К. Тепломассобмен. Иваново: ИГАСА, 2004. 104с.
- 321 Федосов, С. В. 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.
- 322 Федосов, С.В. Исследование влияния процессов массопереноса на надежность и долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Логинова С.А. // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 52-57.
- 323 Федосов, С.В. Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.Л. Федосова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 99-104.
- 324 Федосов, С.В. Исследования жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов модифицированных гидрофобизирующими добавками / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2020 году. Сборник научных трудов РААСН: в 2 томах. Российская академия архитектуры и строительных наук (РААСН). Москва, 2021. С. 289-298.
- 325 Федосов, С.В. Кольматация пор цементных бетонов при гидрофобизации / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Евсяков А.С. // В сборнике: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской

- Федерации в 2018 году. Российская академия архитектуры и строительных наук. Москва, 2019. С. 563-572.
- 326 Федосов, С.В. Массоперенос в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2019 году. Сборник научных трудов РААСН. Российская академия архитектуры и строительных наук. Москва, 2020. С. 461-471.
- 327 Федосов, С.В. Математическая модель промерзания конструкций / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Современная наука: теория, методология, практика. Материалы 2-ой Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. 2020. С. 45-50.
- 328 Федосов, С.В. Математическое моделирование кинетики и динамики массообменных процессов в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Инновации в строительстве - 2017. материалы международной научно-практической конференции. 2017. С. 143-150.
- 329 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.
- 330 Федосов, С.В. 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.
- 331 Федосов, С.В. Гетерогенные физико-химические процессы массопереноса агрессивных веществ в структуре бетона железобетонных конструкций, эксплу-

- атируемых в газовой среде с изменяющимися параметрами/ Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Касьяненко Н.С. //Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 4 (45). С. 142-152.
- 332 Федосов, С.В. Метод определения параметров массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Воронова А.С. // В сборнике: Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 211-219.
- 333 Федосов, С.В. Методологические принципы моделирования жизненных циклов строительных конструкций на основе теории тепломассопереноса / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Грузинцева Н.А. // В сборнике: Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума, Международного научно-технического Форума. 2017. С. 22-28.
- 334 Федосов, С.В. Моделирование коррозионных массообменных процессов в стенке промышленного резервуара / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора Соломатова Василия Ильича. 2016. С. 187-194.
- 335 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.
- 336 Федосов, С.В. Научные основы математического моделирования коррозионного массопереноса цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник докладов III международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих

- веществ, бетонов и сухих смесей: сборник докладов. СПб: Издательство "Али-тИнформ". 2012. С. 93-97.
- 337 Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. малые значения чисел Фурье, с внутренним источником массы / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, И.В. Красильников // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 97-99.
- 338 Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона // Строит. материалы, оборудование, технологии XXI века. 2005. № 5. С. 20–21.
- 339 Федосов, С.В. Определение периода межремонтной эксплуатации железобетонных конструкций при жидкостной коррозии бетона первого вида на примере стенки промышленного резервуара / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // В сборнике: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2016 году. Сборник научных трудов РААСН. Сер. "Научные труды РААСН" Российская академия архитектуры и строительных наук. Москва, 2017. С. 426-432.
- 340 Федосов, С.В. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Караваев И.В. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 6 (372). С. 268-276.
- 341 Федосов, С.В. Оценка влияния параметров массопереноса на кинетику и динамику процессов, протекающих при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 14-22.
- 342 Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы эттрингит – таумасит // Строит. материалы. Наука. 2003. № 1. С. 13.

- 343 Федосов, С.В. Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов / С.В. Федосов, Р.М. Алоян, А.М. Ибрагимов и др. М.: АСВ. 2005. 277 с.
- 344 Федосов, С.В. 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.
- 345 Федосов, С.В. Расчёт долговечности стенки промышленного резервуара на основе математической модели, описывающей массообменный процесс жидкостной коррозии первого вида / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2016. № 1 (23). С. 376-379.
- 346 Федосов, С.В. Исследования физико-химических процессов в системе «цементный бетон – жидкая агрессивная среда» / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 61–70
- 347 Федосов, С.В. Современные направления математического моделирования массопереноса в процессах коррозии бетона и железобетона / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. В сборнике: Современная наука: теория, методология, практика. Материалы III-ей Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. Тамбов, 2021. С. 22-26.
- 348 Федосов, С.В. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. 2013. №6. с. 44-47.
- 349 Федосов, С.В. Теоретические исследования влияния мощности внутреннего источника массы на процесс массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Academia. Архитектура и строительство. 2014. № 1. С. 102-105.
- 350 Федосов, С.В. Теоретические исследования влияния особенностей динамики и кинетики массопереноса на процессы жидкостной коррозии 1 вида цементных

- бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений/ РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, ЗАО «Университетская книга», Курск. 2015. С. 275-277.
- 351 Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. – Иваново: ПресСто, 2010. 364 с.
- 352 Федосов, С.В. Экспериментальное определение характеристик массопереноса диффузионных процессов при коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.С. Касьяненко // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов. Материалы международной научно-практической конференции. Йошкар-Ола. 2013. С. 340-345.
- 353 Федосов, С.В. Экспериментальные исследования динамики диффузионных процессов массопереноса при коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ. 2015. С. 264-270.
- 354 Федосов, С.В., Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон-жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, И.А. Красильникова // Строительные материалы. 2022. № 1-2. С. 134-140.
- 355 Федосова, Н.Л. Классификации процессов коррозии в бетоне / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза», ИГАСУ, Иваново. 2012. С. 852-856.
- 356 Федосова, Н.Л. Прогнозирование долговечности строительных материалов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза», ИГАСУ, Иваново. 2012, С. 779-788.

- 357 Федосова, Н.Л. Частные случаи решения краевой задачи массопроводности в процессах коррозии цементных бетонов II вида / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина, М.Е. Шестеркин, И.В. Красильников // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. “Информационная среда вуза”, ИГАСУ, Иваново. 2012. С. 775-779.
- 358 Федюк, Р.С. Особенности структурообразования композиционных материалов на основе цемента, известняка и кислых зол / А. В. Мочалов, А. В. Битуев, М. Е. Заяханов // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1141-1148. DOI 10.1134/S0002337X1910004X.
- 359 Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. М.: АСВ, 2006. 336 с.
- 360 Хозин В.Г., Низамов Р.К. Полимерные нанокомпозиты строительного назначения // Строительные материалы. 2009. № 9. С. 32–35.
- 361 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.
- 362 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.
- 363 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.
- 364 Чеботин, В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. - М.: Наука. 1989. 208 с.
- 365 Чернов, В.Н. Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. – Ростов на/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1985. 104 с.
- 366 Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании// Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журн. 2016. Т. 8. № 6. С. 87–101.

- 367 Чернявский, В.Л. Адаптация абиотических систем: бетон и железобетон / Монография // Днепропетровск, 2008.
- 368 Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Минск: Высш. шк., 1986. 200 с.
- 369 Шалый, Е.Е. 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.
- 370 Шалый, Е.Е. 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.
- 371 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.
- 372 Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.
- 373 Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня. – М.: Стройиздат, 1974. 192 с.
- 374 Шейнфельд, А.В. Бетоны повышенной прочности и непроницаемости на портландцементе с добавками микрокремнезёма различных ферросплавных производств: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1991. 18 с.
- 375 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.
- 376 Шестопёров С.В., Иванов Ф.М. Повышение сульфатостойкости портландцемента // Цемент. 1956. № 5. С. 20–22.
- 377 Шестопёров С.В., Иванов Ф.М. Сульфатостойкость и содержание алюминатов в цементах// Бетон и железобетон. 1963. № 8. С. 16.

- 378 Шестопёров, С.В. Долговечность бетона. – М.: Автотрансиздат, 1955. 480 с.
- 379 Шमितько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. – Воронеж: ВГАСУ, 2005. 164 с.
- 380 Шнейдерова В.В., Мигаева Г.С., Нересян М.Г. Повышение долговечности строительных конструкций путём защиты их лакокрасочными покрытиями / Защита от коррозии строительных конструкций и повышение их долговечности: сб. науч. тр. НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1969. С. 170–178.
- 381 Штарк Й. Вяжущие – тенденции при изготовлении и влияние на долговечность бетона / Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: тр. междунар. науч.-практ. конф. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. Т. 1. С. 26–40.
- 382 Штарк Й., Бальмонн К., Зайфарт К. Является ли этtringит причиной разрушения бетона? // Цемент и его применение. 1998. № 2. С. 13.
- 383 Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт. / Пер. с немецкого П.В. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 294 с.
- 384 Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов / Й. Штарк. Киев: Наукова думка, 2010. 196 с.
- 385 Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов. – Киев: Наукова думка, 2010. 196 с.
- 386 Эфрос А.М., Данилевский А.М. Операционные исчисления и контурный интеграл. 1937. 384 с.
- 387 Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. М.: Госстройиздат. 1951. 548с.
- 388 Юсупов, Р.К. О зависимости прочности бетона от водоцементного отношения бетонной смеси // Бетон и железобетон. 2000. № 5. С. 8.
- 389 Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 64с.
- 390 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.
- 391 Яковлев В.В., Латыпов В.М., Шустов В.Н. Некоторые аспекты механизма сульфатной коррозии бетона / Повышение долговечности строительных конструкций и материалов. – Уфа: НИИпромстрой, 1987. С. 38.

- 392 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.
- 393 Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона и железобетона в агрессивных жидких и газовых средах: автореф. дис. ... док. техн. наук. Самара. 2000. 40 с.
- 394 Ярцев, В.П. Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации / В.П. Яриев. О.А. Киселёва. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2009. 124 с.
- 395 Aardt, van J.H.P., Nemeth T.M., Visser S. High alumina cement concrete. – Pretoria: National building research institute, 1982. 573 p.
- 396 Aardt, van J.H.P., Visser S. Thaumasite formation: a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates // Cement and concrete resistance. 1975. № 3. P. 225–232.
- 397 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.
- 398 Barbosa W., Ramalho R.D., Portella K.F. Influence of Gypsum Fineness in the First Hours of Cement Paste: Hydration Kinetics and Rheological Behavior // Construct. Building Mater. 2018. V. 184. P. 304–310.
- 399 Beaudoin J.J., Feldman R.F. Collapse of structure in sepiolite and other layered silicate systems // Cem. Concr. 1978. P. 223.
- 400 Bensted J., Barnes P. Structure and performance of cements. – Spon Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2002. 584 p.
- 401 Bensted, J. The standardization of sulphate-resisting cements / J. Bensted // World cement. - 1995. - № 8. P.47.
- 402 Biehl, K. Zerstorung von Beton durch aggressive Kohlensaure. Beton und Eisen.- 1928. № 19. P. 70-76.
- 403 Biernacki J.J., Bullard J.W., Sant G., Brown K., Glasser F., Jones S., Ley T., Livingston R., Nicoleau L., Olek J., Sanchez F., Shahsavari R., Stutzman P.E., Sobolev K.,

- Prater T. Cements in the 21st Century: Challenges, perspectives, and opportunities // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 7. P. 2746–2773.
- 404 Dove P.M., Han N., De Yoreo J.J. Mechanisms of Classical Crystal Growth Theory Explain Quartz and Silicate Dissolution Behavior // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2005. V. 102. № 25. P. 15357–15362.
- 405 Englert G., Englert G., Wittmann F. Beitrag zum Studium der Wasserverteilung in hydratisiertem tricalciumsilikat als funktion des Feuchtigkeitsgehaltes // *Mater. Sci. Eng.* 1971. P. 7–125.
- 406 Fedosov, S. Research of the engagement of liquid aggressive environment and concrete / Fedosov S., Roumyantseva V., Krasilnikov I., Krasilnikova I. // *Lecture Notes in Networks and Systems.* 2022. T. 403 LNNS. C. 1362-1370.
- 407 Fedosov, S.V. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // *Magazine of Civil Engineering.* 2018. № 7 (83). C. 198-207.
- 408 Fedosov, S.V. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. electronic edition. Vladivostok, 2018. C. 042048.
- 409 Fedosov, S.V. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk, 2018. C. 012039.
- 410 Fedosov, S.V. Formulation of mathematical problem describing physical and chemical processes at concrete corrosion / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Narmania B.E. // *International Journal for Computational Civil and Structural Engineering.* 2017. T. 13. № 2. C. 45-49.
- 411 Feldman R.F., Ramachandran V.S. Modified Thermal Analysis Equipment and Technique for Study Under Controlled Humidity Conditions - *Thermochim. Acta* 2. 1971. P. 393.

- 412 Fu J., Kamali-Bernard S., Bernard F., Cornen M. Comparison of Mechanical Properties of C–S–H and Portlandite between Nano-Indentation Experiments and a Modeling Approach Using Various Simulation Techniques // *Composites, Part B: Eng.* 2018. V. 151. P. 127–138.
- 413 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.
- 414 Grun, R. Chemische Widerstandsfähigkeit von Beton. Berlin, «Zement u. Beton» (Tohind-Ztg.). 1928. 59p.p.
- 415 Halstead P.E.; Moore A.E. The Thermal Dissociation Of Calcium Hydroxide // *Journal of the Chemical Society* . — Chemical Society, 1957. Vol. 769. TP. 3873.
- 416 Hodnotenic agresivnosti prostrodiiia a odolnosti betonu /J.Jambor., V.Zivica., H.Vargova., L.Bagel. — *Stavebn.cas.*, 1983,31, №6-7, s.601-610.
- 417 Joseph S., Bishnoi S., Van Balen K., Cizer Ö. Modeling the Effect of Fineness and Filler in Early-Age Hydration of Tricalcium Silicate // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 3. P. 1178–1194.
- 418 Kuhl, H. Der Baustoff- Zement. Berlin; VEB Vlg. f. Bauwesen. 1963. 676 p.
- 419 Kulh, H. «Zement». 1934. 23. №7. - P. 84-89.
- 420 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.
- 421 Leonovich, S.N. 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.
- 422 Ley-Hernandez A.M., Lapeyre J., Cook R., Kumar A., Feys D. Elucidating the Effect of Water-To-Cement Ratio on the Hydration Mechanisms of Cement // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 5. P. 5092–5105.
- 423 Matalkah F., Soroushian P. Carbon Dioxide Integration into Alkali Aluminosilicate Cement Particles for Achievement of Improved Properties // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 196. P. 1478–1485.

- 424 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.
- 425 Prudil, S. Presnejsi hodnoceni odolnosti betonu proti utocnemu prostredi. — Stavivo, 1980, 58, №1, P.8-12.
- 426 Rakhimbaev, S.M. Improving the cement systems corrosion resistance based on clogging theory / Rakhimbaev S.M., Tolypina N.M., Khakhaleva E.N., Tolypin D.A. // Materials Science Forum. 2019. T. 974. P. 26-30.
- 427 Smirnova, N.N. An effect of the nature of immobilized components on the adsorption and mass transfer properties of ultrafiltration membranes based on sulfonate-containing copolyamide / Smirnova N.N., Krasil'nikov I.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. T. 92. № 11. C. 1570-1580.
- 428 Solacolu C., Facaoaru I., Solacolu T. Modele mathematique pour la corrosion sulfatique des mortiers //Mater, et Constr., 1976,9, №49, p.65-72.
- 429 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.
- 430 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.
- 431 Suleymanova L.A., Lesovik V.S., Lukuttsova N.P., Kondrashev K.R., Suleymanov K.A. Energy Efficient Technologies of Production and Use Non-Autoclaved Aerated Concrete // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. № 5. P. 12399–12406.
- 432 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 // Cement and concrete. 1985. № 460. P. 20–27.
- 433 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.
- 434 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.

- 435 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.
- 436 Wang X.-Y., Luan Y. Modeling of Hydration, Strength Development, and Optimum Combinations of Cement-Slag-Limestone Ternary Concrete // *Int. J. Concrete Struct. Mater.* 2018. V. 12. № 2. P. 12.
- 437 Wang W., Lu D., Li X. and Liang L. Risk Assessment and Material Suitability Evaluation on Static Equipment of Hydrofluoric Acid Alkylation Unit. *Processes*. 2021. vol. 9. issue 8. p. 1464. <https://doi.org/10.3390/pr9081464>
- 438 Wasim M., Shoaib S., Mubarak N. M., Inamuddin and Asiri A. M. Factors influencing corrosion metal pipes in soils. *Environmental Chemistry Letters*. 2018. vol. 16. pp. 861-879. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0731-x>
- 439 Yang J.-M., Shi C.-J., Chang Y., Yang N. Hydration and Hardening Characteristics of Magnesium Potassium Phosphate Cement Paste Containing Composite Retarders // *J. Build. Mater.* 2013. V. 16. № 1. P. 43–49.
- 440 Zhu Q.-H., Zhang L.-Z., Min X.-M., Yu Y.-X., Zhao X.-F., Li J.-H. Comb-Typed Polycarboxylate Superplasticizer Equipped with Hyperbranched Polyamide Teeth // *Colloids Surf., A*. 2018. V. 553. P. 272–277.
- 441 Zhao Wang, Koichi Maekawa, Hiroki Takeda, Fuyuan Gong. Numerical simulation and experiment on the coupled effects of macro-cell corrosion and multi-ion equilibrium with pseudo structural concrete // *Cement and Concrete Composites*. 2021 Vol. 123. P.104181. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104181>.

СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 10178-85 Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия.
2. ГОСТ 31108-2020. Межгосударственный стандарт. Цементы общестроительные. Технические условия.
3. ГОСТ 12730.0-78*. Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости.
4. ГОСТ 12730.0-2020. Межгосударственный стандарт. Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости.
5. ГОСТ 12730.1-78*. Бетоны. Методы определения плотности.
6. ГОСТ 12730.1-2020. Межгосударственный стандарт. Бетоны. Методы определения плотности
7. ГОСТ 12730.3-78*. Бетоны. Методы определения водопоглощения.
8. ГОСТ 12730.3-2020. Межгосударственный стандарт. Бетоны. Метод определения водопоглощения
9. ГОСТ 12730.4-78*. Бетоны. Методы определения показателей пористости.
10. ГОСТ 12730.4-2020. Межгосударственный стандарт. Бетоны. Методы определения параметров пористости
11. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия.
12. ГОСТ 31108-2003. Цементы общестроительные. Технические условия.
13. ГОСТ 310.1-76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения.
14. ГОСТ Р 54194-2010. Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности.
15. ГОСТ 310.2-76. Цементы. Методы определения тонкости помола.
16. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Изменения объема.

- 17.ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.
- 18.ГОСТ 5382-91. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.
- 19.ГОСТ 112-78. Термометры метеорологические стеклянные.
- 20.ГОСТ 23732-2011 Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия.
- 21.ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.
- 22.ГОСТ 23268.5-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния.
- 23.ГОСТ 27677-88. Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний.
- 24.ГОСТ 28574-2014. Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий
- 25.ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний
- 26.СП 28.13330.2017 СНиП 2.03.11-85 Защита строительных конструкций от коррозии (Приказ Минстроя России от 27 февраля 2017 г. № 127/пр).
- 27.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).
- 28.СП 340.1325800.2017 Конструкции железобетонные и бетонные градирен. Правила проектирования.
- 29.СП 229.1325800.2014 Железобетонные конструкции подземных сооружений и коммуникаций. Защита от коррозии.
- 30.ГОСТ 31384-2008. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования.
- 31.СТ СЭВ 4419-83 Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Термины и определения.
- 32.СТ СЭВ 4420-83 Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Общие положения.

- 33.СТ СЭВ 4421-83 Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний.
- 34.Стандарт EN 206-1 Бетон - Общие технические требования, производство и контроль качества разработан техническим комитетом ТС 104, утвержден 12 мая 2000 г.
- 35.РД 52.24.496-2018. Методика измерений температуры, прозрачности и определение запаха воды.
- 36.АРГБ.421413.000 РЭ. Термостат воздушный лабораторный ТВЛ-К. Руководство по эксплуатации.

ООО «НИУИФ-ИНЖИНИРИНГ»

Ltd «NIUIF-ENGINIRING»

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 55/1, стр.1.
Тел. (495) 956-61-24, (495) 748-49-35, факс (495) 956-19-02

№ от « 24 » сентября 2012
На № _____ от « ____ » _____ 2012

В диссертационный совет

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму II вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

Использование результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов происходила на ОАО Череповецкий «Аммофос», что позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Экономический эффект достигается за счет снижения периодичности ремонтных работ и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов; д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Халеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Генеральный директор
ООО «НИУИФ-Инжиниринг»



В.Г.Сорокин

АКТ
о внедрении результатов научно-исследовательской работы

19 ноября 2012 года

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности зданий, сооружений и технических устройств опасных производственных объектов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму I вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

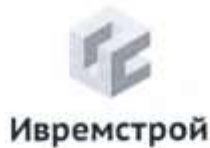
Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» происходила на ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов, д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Хадеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Директор БФ ЗАО «ФосАгро-АТ»
генеральный директор
ООО «Балаковские минеральные
удобрения»



А.Б.Грибков



ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой»
 Свидетельство о допуске в области подготовки проектной документации №8703 от 19
 декабря 2012 года (№СРО-П-145-04032010)
 Свидетельство о допуске в области строительства №0647.02-2010-3702045350-С-038
 от 30 июля 2010 года (№СРО-С-038-15092009)

153000, г. Иваново, ул. Бубнова, д.52, тел/факс: /4932/ 35-59-66; тел.: тел.: /4932/ 49-78-42
 эл. почта: zao.tm.irs@gmail.com; сайт: www.ivremstroy.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор ЗАО «ТМ ИРС»



А.Ю. Егоров

«28» ноября 2015 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим актом подтверждается, что результаты исследований на тему «Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы» применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений.

Внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины снижения прочности несущих бетонных и железобетонных конструкций; смоделировать работу конструкций под воздействием на них воды; приближенно, опираясь на значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в порах бетона, определять фактическую прочность бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности и защите бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

Разработчики: академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.; советник РААСН, д.т.н., доцент Румянцева В.Е.; инженер Красильников И.В.

Главный инженер ЗАО «ТМ ИРС»  А.Н. Войтиков



**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ГЕОПРОЕКТ»**

153002, г.Иваново, ул.9 Января,д.4 Тел./факс. /4932/ 53-76-14
Email: geoproekt37@yandex.ru; web: 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 доктора технических наук И.В. Красильникова 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.

Выполнена оптимизация ремонтно-восстановительных работ, предложены составы ремонтных бетонных смесей из торкрет бетона низкой диффузионной проницаемости. Проведенные расчеты показали, что долговечность таких смесей значительно выше. Экономический эффект рассчитан исходя из увеличения срока службы ремонтного покрытия, с учетом дисконтирования доходов и составил 3,9 млн. рублей.

Разработчики: академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.; к.т.н. Красильников И.В.

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 доктора технических наук Красильникова И.В. 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.; к.т.н. Красильников И.В.

Генеральный директор _____ **А.В. Богомазов**



РОССИЯ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ЖЕЛЕЗОБЕТОН


« 25 » октября 2022 г.

153015, г. Иваново, ул. 13 – я Березниковская, д. 1.
ИНН 3731011645, тел./факс (0932) 23-57-40
тел: (0932) 23-46-41, секр., (0932) 23-57-40 снабж.,
тел: 23-58-86 б\ухр. E-mail: trn@ivbeton.ru

№ _____

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

 В.В. Коршунов

М.П.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим актом удостоверяется, что для повышения коррозионной стойкости выпускаемых железобетонных изделий и конструкций используются результаты исследований и практические рекомендации по теме: «Массоперенос в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации».

Внедрение результатов исследований и разработок позволило:

- определить причины преждевременного снижения прочности железобетонных конструкций;
- спрогнозировать изменение физических и механических характеристик бетонных и железобетонных конструкций при эксплуатации в жидкой среде и колебании температур.
- разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности и защите бетонных и железобетонных конструкций от коррозии;
- оптимизировать структуру железобетонных конструкций, что позволило, не снижая их долговечности уменьшить себестоимость.

Ожидаемый потенциальный экономический эффект от оптимизации превышает 12 млн. руб.

Разработчики: академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.; член-корреспондент РААСН, д.т.н., профессор Румянцева В.Е.; к.т.н., доцент Красильников И.В., инженер Красильникова И.А.

Главный технолог  А.В. Степанов

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Ивановский государственный политехнический университет»



Матрохин А.Ю.

20.02 г.

АКТ

О внедрении результатов диссертационного исследования Красильникова Игоря Викторовича на тему «Массоперенос в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации» в учебный процесс

Комиссия ФГБОУ ВО Ивановского государственного политехнического университета в составе:

- начальник учебно-методического управления, к.т.н., доцент Дрягина Л.В.;
- директор института архитектуры, строительства и транспорта, к.т.н., доцент Кормашова Е.Р.;
- заведующий кафедрой архитектуры и строительных материалов, д.т.н., профессор, советник РААСН Акулова М.В.;
- заведующий кафедрой строительства и инженерных систем, к.т.н., доцент Крупнов Е.И.,

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Красильникова Игоря Викторовича на тему «Массоперенос в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации» внедрены в учебный процесс кафедр «Архитектура и строительные материалы» и «Строительство и инженерные системы» при проведении лекционных и лабораторных занятий бакалавров направления 08.03.01 «Строительство» и магистров направления 08.04.01 «Строительство» для обучения по дисциплинам «Строительные материалы», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Применение ЭВМ в технологии бетона и железобетона», «Железобетонные и каменные конструкции», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Управление жизненным циклом объектов капитального строительства», «Организация ремонтно-восстановительных работ на строительных объектах с помощью BIM-технологий».

Начальник УМУ
к.т.н., доцент

 Л.В. Дрягина

Директор ИАСТ
к.т.н., доцент

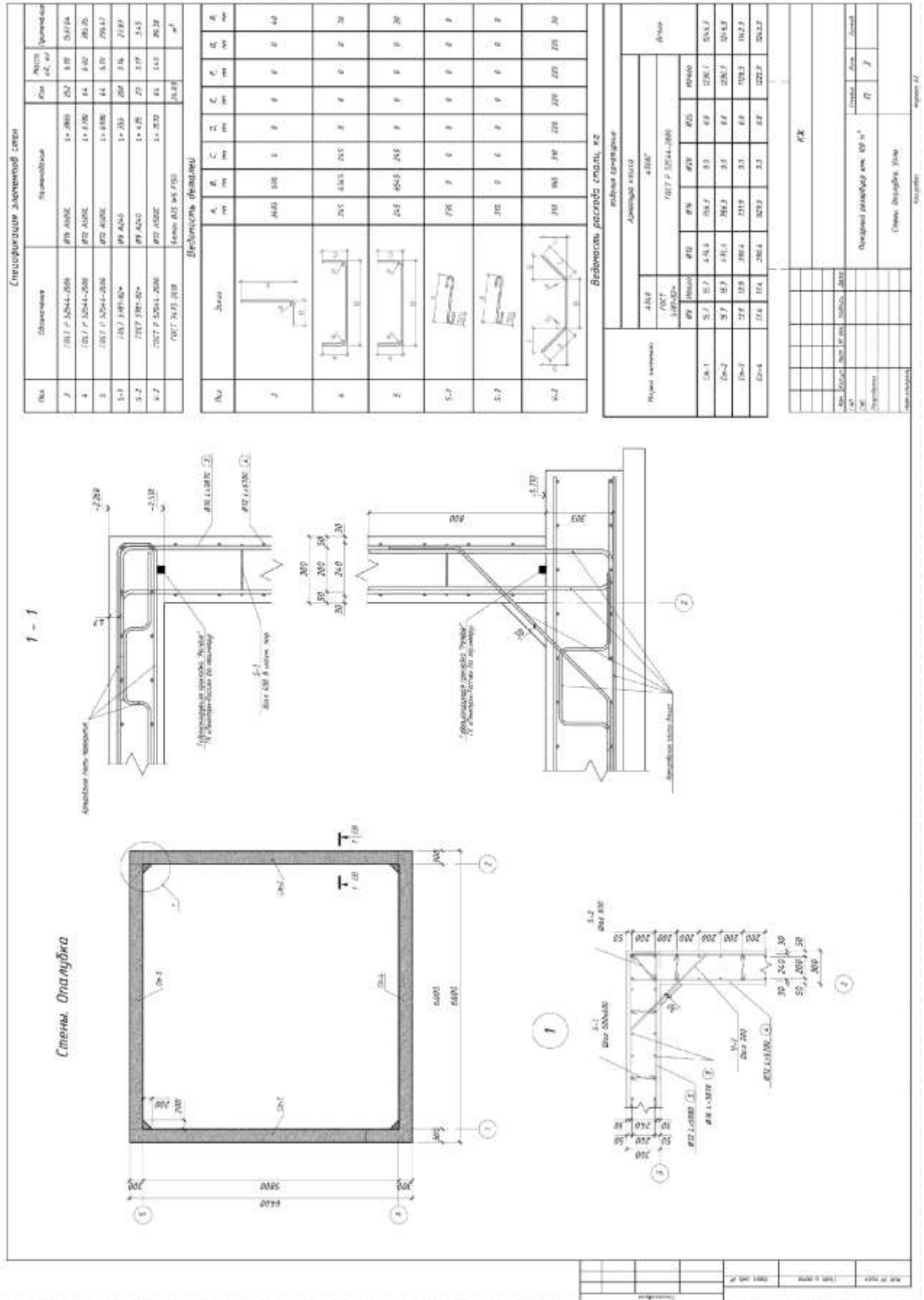
 Е.Р. Кормашова

Зав. кафедрой АиСМ
д.т.н., профессор, советник РААСН

 М.В. Акулова

Зав. кафедрой СиИС
к.т.н., доцент

 Е.И. Крупнов



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«СТАРОЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД»
624800, Свердловская область, г. Сухой Лог, ул. Пушкинская, д. 5Б
тел./факс (34373) 3 – 49 – 90

ДОКУМЕНТ О КАЧЕСТВЕ

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ БЕЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК МАРКИ 500 ПЦ 500 – Д – 0 ГОСТ 10178 – 85.

СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ № РОСС RU.СМ25.Н00406 от 12.09.2012 по 12.09.2014
ОРГАН ПО СЕРТИФИКАЦИИ № РОСС RU.0001.00СМ25 от 22.06.2011

Характеристики	Нормированные значения по ГОСТ 10178 – 85 ГОСТ 30515 – 97	Фактические значения
1. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЦЕМЕНТА		
Содержание минеральных добавок:	не допускается	отсутствует
Потери при прокаливании	не более 5,0 %	0,20 – 0,75
Оксид кремния SiO ₂	не нормировано	20,55 – 22,25
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	- // -	4,60 – 5,50
Оксид железа Fe ₂ O ₃	- // -	4,66 – 5,05
Оксид кальция СаО	- // -	64,20 – 65,70
Оксид магния MgO	- // -	1,65 – 2,50
Оксид серы SO ₂	от 1,5 до 3,5 %	2,50 – 3,00
Содержание гипса		
Хлор – ион Cl	не более 0,10 %	0,02
Оксид кальция свободный	не более 1,0 %	0,25 – 0,75
2. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ по ГОСТ 310		
Тонкость помола (остаток на сетке № 008)	не более 15 %	5,0 – 8,0
Удельная поверхность, м ² /кг	не нормировано	300 – 325
Сроки схватывания: начало	не ранее 45 минут	1 ⁵⁵ – 2 ¹⁵
конец	не позднее 10 ч	2 ¹⁰ – 2 ⁴⁰
Равномерность изменения объема	должен выдержать	выдерживает
Нормальная плотность	не нормировано	24,00 – 26,00
3. ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ, МПа		
При изгибе в возрасте 3 суток	не нормировано	5,7 – 6,1
7 суток	- // -	6,6 – 7,2
28 суток	не менее 5,9 МПа	8,1 – 8,4
после пропаривания в возрасте 1 суток	не нормировано	5,0 – 5,8
При сжатии в возрасте 3 суток	не нормировано	32,8 – 35,8
7 суток	- // -	39,8 – 45,2
28 суток	не менее 49,0 МПа	51,0 – 54,5
после пропаривания в возрасте 1 суток	не менее 32 МПа	33,5 – 37,0
Группа по эффективности пропаривания		I
4. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА		
Трехкальциевый силикат C ₃ S	не нормировано	60,0 – 65,0
Двухкальциевый силикат C ₂ S	- // -	13,2 – 16,5
Четырехкальциевый алюмоферрит C ₄ AF	- // -	10,8 – 15,7
Трехкальциевый алюминат C ₃ A	- // -	6,4 – 7,1
Оксид магния MgO	не более 5 %	1,60 – 2,77
5. ХАРАКТЕРИСТИКА БЕЗОПАСНОСТИ		
Содержание естественных радионуклидов (удельная эффективная активность)	не более 370 БК / кг	не более 370 БК/кг

и.о. Начальника ЦЗЛ:  Киселева Т.Е.

