

*На правах рукописи*



**Красильников Игорь Викторович**

**МАССОПЕРЕНОС В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ БЕТОНОВ ПРИ  
ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ ПАРАМЕТРАХ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЫ  
ЭКСПЛУАТАЦИИ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Иваново – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет»

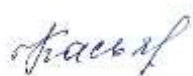
<b>Научный консультант:</b>	<b>Федосов Сергей Викторович</b> , доктор технических наук, профессор, академик РААСН
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Селяев Владимир Павлович</b> , доктор технических наук, профессор, академик РААСН, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва», заведующий кафедрой «Строительные конструкции»  <b>Несветаев Григорий Васильевич</b> , доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», профессор кафедры «Технология строительного производства»  <b>Артамонова Ольга Владимировна</b> , доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов»
<b>Ведущая организация:</b>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет»

Защита состоится «1» марта 2024 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.300.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет» по адресу: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 21, ауд. У-109.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета ([www.ivgpu.ru](http://www.ivgpu.ru)).

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Касьяненко Наталья Сергеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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, обусловленную 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. Алексева,

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 численного 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 значениях 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 агрессивных 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 массосодержаний 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 физико-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 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 физическо-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 ресурс- 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.

*Автор выражает глубокую благодарность и признательность за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы члену-корреспонденту РААСН, доктору технических наук, профессору Варваре Евгеньевне Румянцевой.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и описана степень разработанности избранной темы исследования, определены объект и предмет исследования, сформулированы научная гипотеза, цель и задачи исследования, научная новизна, описаны методология и методы исследования, дана общая характеристика работы, а также научные положения, которые выносятся на защиту, аргументирована теоретическая и практическая значимости результатов исследования.

**В первой главе** описаны современные научные представления о физико-химических процессах деструкции цементных бетонов. Приводится обзор работ отечественных и зарубежных авторов, посвященные современным представлениям о коррозии бетона. В зависимости от физико-химических процессов взаимодействия структурных веществ цементного камня с агрессивной окружающей средой и образующимися продуктами данного взаимодействия, сформулирована классификация 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. При эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций редко встречается коррозия того или иного вида обособленно от остальных; часто наблюдается преобладание коррозии какого-либо одного вида, но всегда можно выявить и учесть роль второстепенных для данных видов коррозии. Показано, что за последние пятьдесят лет интенсивно развиваются исследования, имеющие целью создание расчетных методов определения долговечности конструкций. Задачей исследования коррозионных процессов бетона и железобетона является, в конечном счете, разработка методов расчета (прогноза) долговечности конструкций, т.е. срока их безотказной эксплуатации. Такие расчеты возможны на основании функциональной зависимости глубины поражения бетона от времени воздействия среды и комплексных параметров, учитывающих как свойства исходного материала, так и параметры агрессивной среды.

Обобщая приведенный в первой главе обзор, можно заключить, что в связи с рядом преимуществ методов, основанных на феноменологических уравнениях, по сравнению со статистическими, целью наших исследований явилась разработка метода прогноза долговечности железобетонных конструкций на основе математических моделей массообменных процессов коррозии бетонов с учетом изменений условий эксплуатации конструкций, базирующаяся на физико-химической сущности процессов коррозии. При этом математическое моделирование целесообразно осуществить на основе общих принципов массопередачи в капиллярно-пористых телах. Предложена структурно-методологическая схема исследований, базирующаяся на последовательной идентификации и выявлении наиболее принципиальных отличий условий эксплуатации, влияющих на процессы массопереноса при эксплуатации конструкции (рис.1).

**Во второй главе** произведена систематизация факторов, определяющих физико-химические явления массопереноса в структуре бетона при воздействии на него агрессивной окружающей среды. Основные факторы объединены в 5 групп (рис.2): времени, среды эксплуатации конструкции и материала (химический состав воздуха, воды, температуру, гидро- или аэродинамику среды и т.д.); объемно-планировочного расположения, конструктивного решения и назначения; влияния структурной системы материала и его свойств; самозалечивания бетона. Показано, что 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 позволит управлять долговечностью строительных конструкций.

При непостоянном значении коэффициента массопроводности по толщине конструкции, согласно положений теории тепломассопереноса академика АН СССР А.В. Лыкова перенос вещества в капиллярно-пористой структуре бетона, осложненный наличием объемного источника массы, определяется феноменологическим дифференциальным уравнением нестационарной массопроводности параболического типа с источником членом:

$$\frac{\partial C(x,y,z,\tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x,y,z,\tau) \cdot \text{grad}C(x,y,z,\tau)] + \frac{q_v(x,y,z,\tau)}{\rho_{\text{бет}}} \quad (1)$$

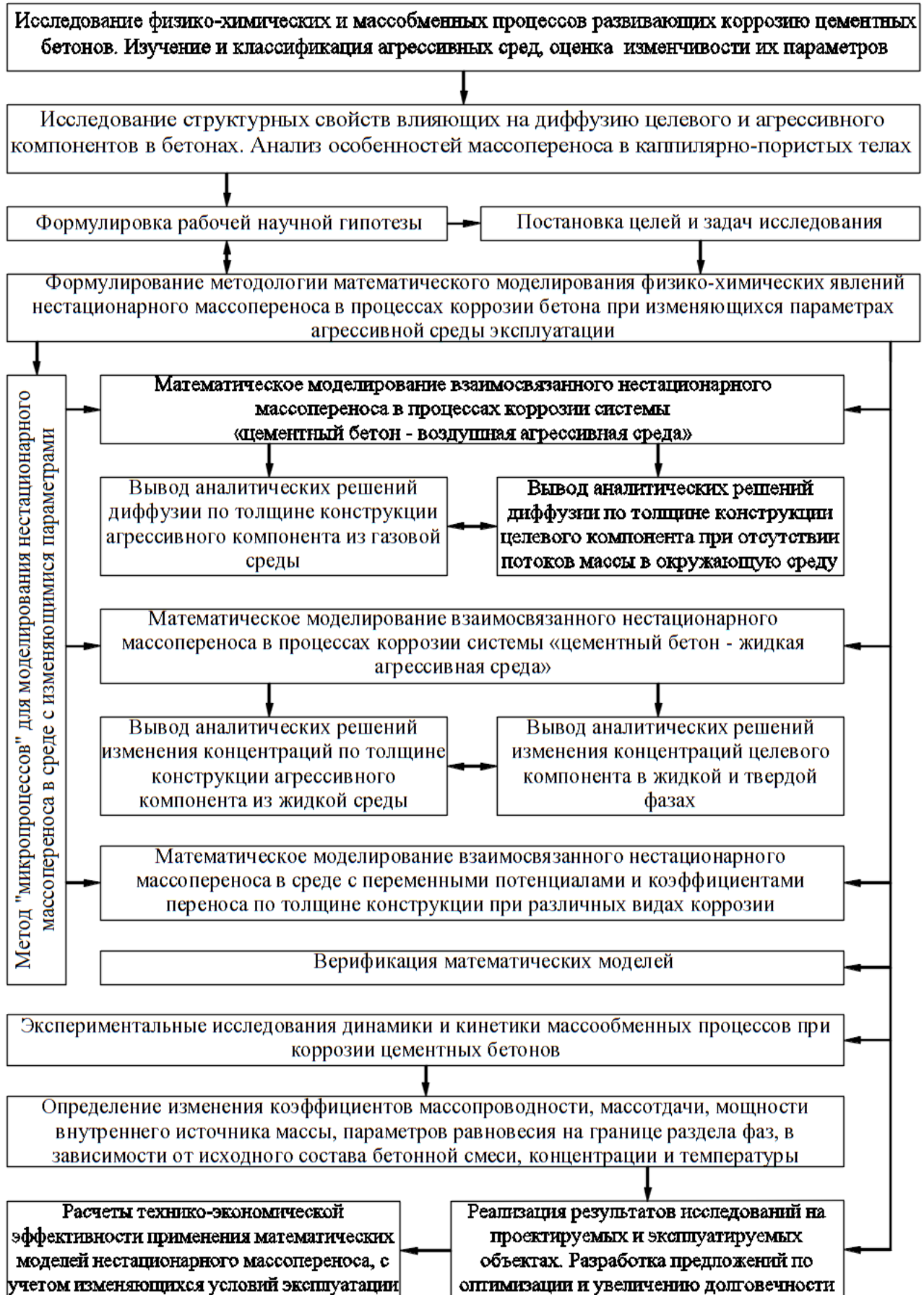


Рис. 1. Структурно-методологическая схема исследований

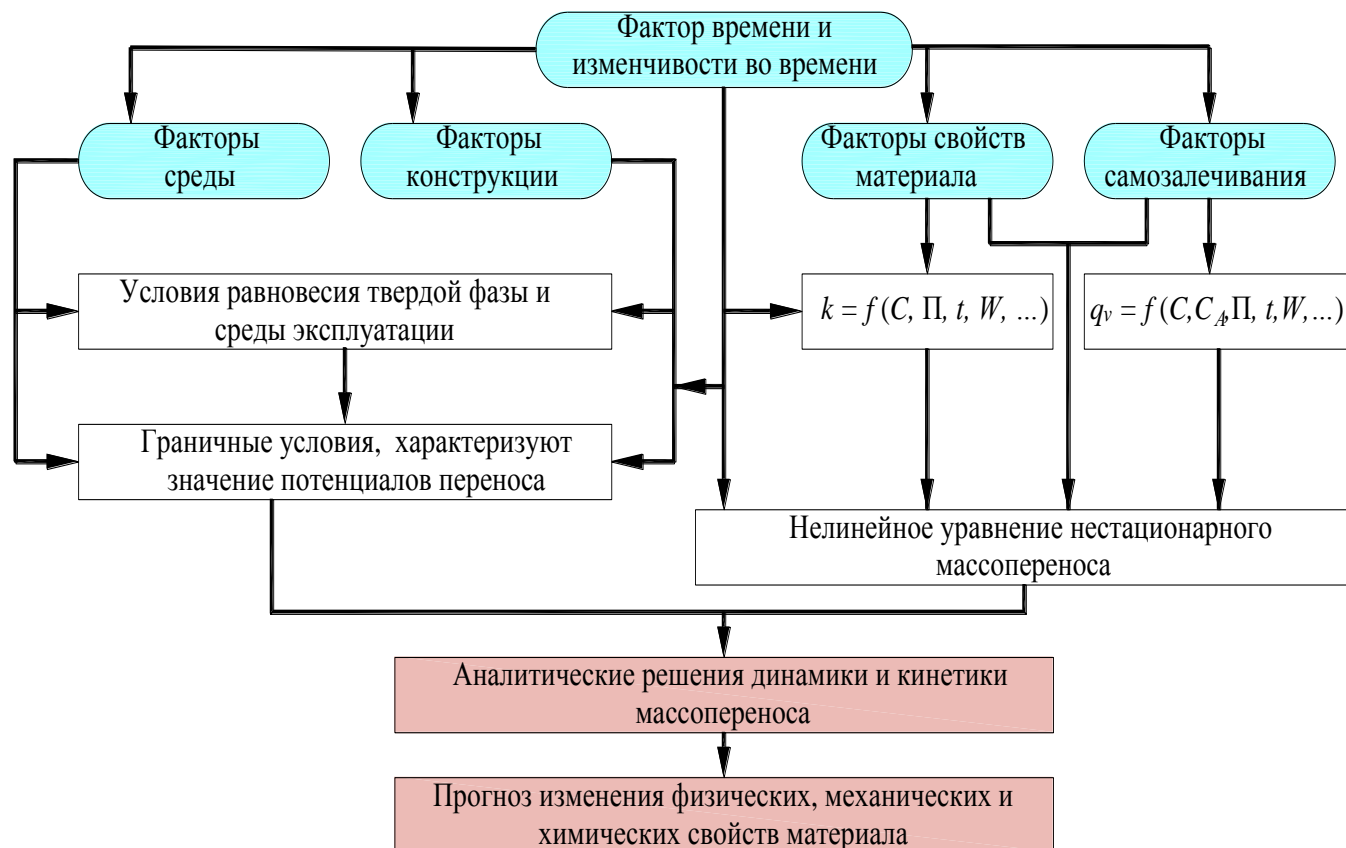


Рис. 2. Схема методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона

Дифференциальное уравнение нестационарного массопереноса (1) напрямую учитывает фактор времени  $\tau$ , а коэффициент массопроводности  $k(x, y, z, \tau)$ , изменяющийся по координате позволяет учитывать факторы влияния структурной системы материала и его свойств. Кроме этого последнее слагаемое – мощность внутреннего объемного источника массы  $q_v(x, y, z, \tau)$ , позволяет в совокупности учитывать 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 ( $q_v < 0$ ). Решение уравнения (1) при корректно заданных начальных и граничных условиях является математической моделью реальных процессов протекающих в теле конструкции при ее контакте с агрессивной окружающей средой. Отметим, что получить аналитическое решение нелинейного дифференциального уравнения крайне затруднительно. Для решения задач массопереноса подобного рода академиком РААСН С.В. Федосовым предложен численно-аналитический метод микропроцессов. Он предполагает разделить весь жизненный цикл взаимодействия конструкции с агрессивной окружающей средой последовательной непрерывной цепью коротких временных интервалов (микропроцессов):

$$\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i. \quad (2)$$

Начальным условием каждого микропроцесса, начиная со второго, является конечное распределение массосодержаний полученное по результатам расчета предыдущего этапа, полученное аналитическим способом. Такой подход позволяет проводить расчеты, полагая коэффициенты переноса и физико-химические характеристики системы постоянными для рассматриваемого микропроцесса, но скачкообразно изменяющимися при переходе от одного этапа к последующему.

Для оценочных расчетов прогнозирования изменения прочности бетона и по толщине конструкции при коррозии бетона, нами выполнено приближение эмпирическими зависимостями коэффициента стойкости от МССГК двумя функциями (параболой и экспонентой):

$$K_c(Z) = \frac{R_c}{R_0} = 1,5733 Z^2 - 2,6354 Z + 1 \quad (0 \leq Z \leq 0,5), \quad (3)$$

$$K_c(Z) = -0,032 + 1,032 \exp(-3,474 Z) \quad (0 \leq Z < 1), \quad (4)$$

где  $Z = (C_0 - C) / C_0$ . Полученные уравнения (3) и (4) можно использовать в реальных практических расчетах при прогнозировании трансформации прочности бетона подверженного коррозии, вследствие снижения МССГК в порах бетона.

**В третьей главе** разработаны математические модели нестационарного массопереноса в процессах коррозии для гетерогенной системы «цементный бетон – воздушная агрессивная среда» с изменяющимися параметрами среды, необходимые для оценки долговечности конструкций, эксплуатируемых в газовых средах. Отдельно рассмотрены модели диффузии агрессивного компонента (АК) и гидроксида кальция по толщине конструкции при их химическом взаимодействии. Взаимодействие газовых агрессивных сред со структурными составляющими цементного камня представляет собой многоступенчатый сложный гетерогенный физико-химический процесс, который сопровождается следующими подпроцессами: диффузия в объеме окружающей газовой среды АК к поверхности бетона; переход АК из газовой среды в капиллярно-пористую структуру бетона; массоперенос АК по капиллярно-пористой структуре бетона; растворение агрессивного газа в жидкости пор 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.

Взаимодействие конструкции с агрессивными веществами воздуха может протекать по трем принципиальным (расчетным) схемам (рис.3): одностороннее, двухстороннее симметричное ( $C_{A,p1} = C_{A,p2}$ ) и двухстороннее асимметричное ( $C_{A,p1} \neq C_{A,p2}$ ). 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 с гидроксидом кальция. Диффузия агрессивного компонента в пористой структуре бетона описывается нелинейным дифференциальным уравнением нестационарного массопереноса параболического типа с источником членом (1).

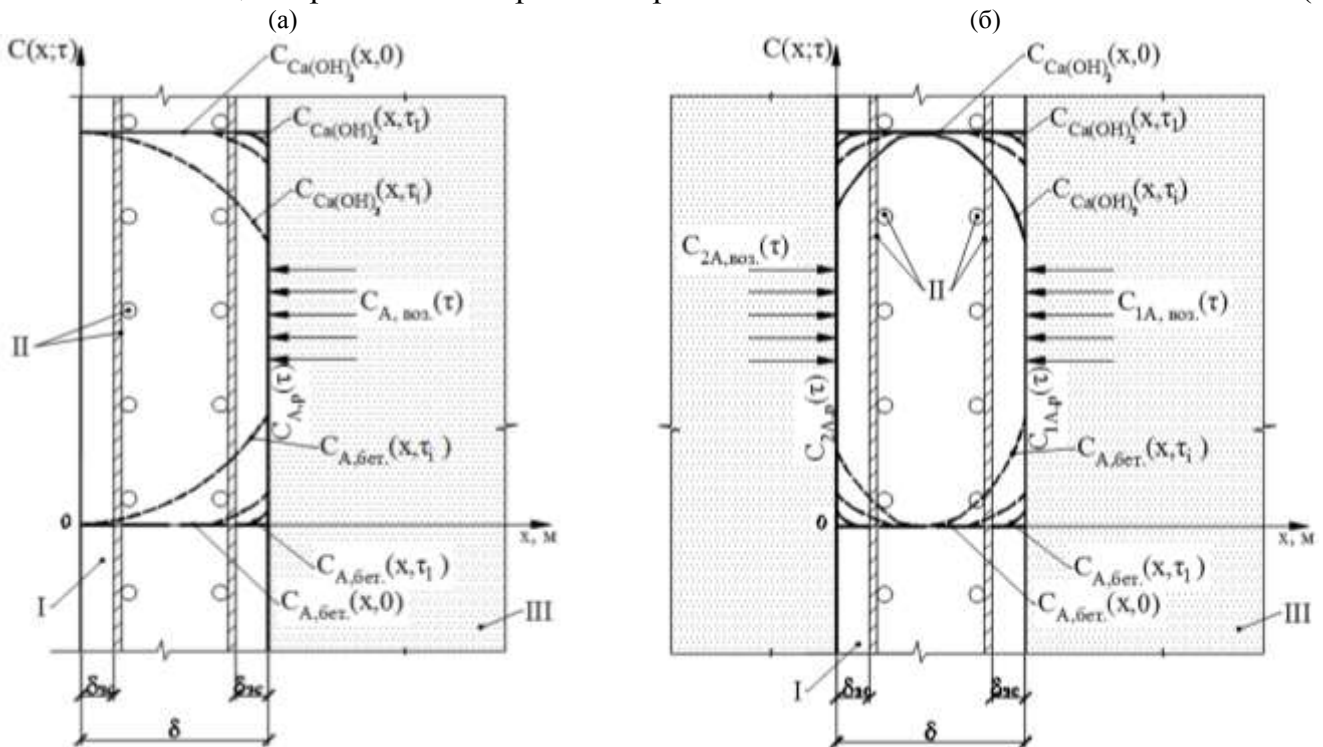


Рис. 3. Расчетные схемы нестационарного массопереноса в системе «бетон – воздушная агрессивная среда» а) односторонняя диффузия агрессивного компонента; б) двухсторонняя диффузия агрессивного компонента; I – бетон; II – арматура; III – воздушная агрессивная среда

На жизненном цикле конструкции концентрация АК в воздухе изменяется по схеме рис. 4. Поэтому, в рамках общей разработанной методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона с изменяющимися параметрами среды эксплуатации расчет проводим методом микропроцессов, разбивая весь период эксплуатации на небольшие временные интервалы  $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$ . В рамках каждого микропроцесса считаем параметры среды и коэффициент массопроводности постоянными, а мощность объемного поглощения АК вследствие химических превращений - описываемая математической функцией  $q_{v,A}(x)$ .

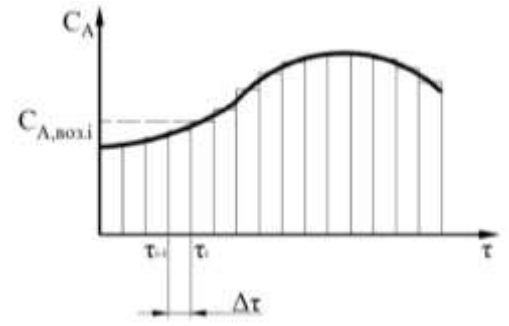


Рис. 4. Схематичное распределение кривой концентрации агрессивного газа в воздухе и ее гистограмма

В конструкции, расчетная схема которой - неограниченная пластина, задача нестационарного массопереноса АК в системе «цементный бетон - воздушная агрессивная среда», запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial \tau} = k_A \frac{\partial^2 C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{бет.}}, \quad \tau > 0, \quad 0 \leq x \leq \delta, \quad (5)$$

начальное условие:  $C_{A,бет.}(x,0) = C_{A0,бет.}(x), \quad (6)$

одностороннее воздействие среды:  $\frac{\partial C_{A,бет.}(x,\tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0,$  двухстороннее воздействие среды:

граничные условия:  $C_{A,бет.}(0,\tau) = C_{A,p2} \quad (7)$

$C_{A,бет.}(\delta,\tau) = C_{A,p1} \quad (8)$

Краевая задача диффузии агрессивного компонента (5)-(8) в критериях подобия и безразмерных координатах запишется в виде:

$$\frac{\partial E(\bar{x},Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 E(\bar{x},Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_{mA}^*(\bar{x}), \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (9)$$

одностороннее воздействие среды:

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

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

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

двухстороннее воздействие среды:

$$E(\bar{x},0) = \frac{C_{A,бет.}(x) - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = E_0(\bar{x}), \quad (10)$$

$$E(0,Fo_m) = \frac{C_{A,p2} - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = \frac{C_{A,p2}}{C_{A,p1}} - 1 = E_{p0}, \quad (11)$$

$$E(1,Fo_m) = \frac{C_{A,p1} - C_{A,p1}}{C_{A,p1}} = 0. \quad (12)$$

Решение задачи (9)-(12) выполнено методом интегрального преобразования Лапласа. Проведя ряд сложных тригонометрических преобразований получены окончательные решения искомой краевой задачи (9)-(12) в безразмерных переменных, позволяющее рассчитывать динамику полей массосодержаний АК с массопереносом осложненным поглощением вещества, вследствие химических реакций с составляющими цементного камня. Распределение безразмерных массосодержаний АК при одностороннем воздействии, большие значения массообменного числа Фурье:

$$E(\bar{x},Fo_m) = \frac{C_{A,бет.}(x,\tau)}{C_{A,p}} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right)}{2m-1} \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) +$$

$$+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) \int_0^1 E_0(\xi) \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\xi\right) d\xi + 2 \int_0^1 E_0(\xi)(1-\xi) d\xi -$$

$$- \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right)}{(2m-1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2m-1)^2 Fo_m}{4}\right) \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \cos\left(\frac{\pi}{2}(2m-1)\xi\right) d\xi + \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi)(1-\xi) d\xi, \quad (13)$$

малые значения массообменного числа Фурье:



$$E(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{A, \text{бер.}}(x, \tau)}{C_{A, p}} = \operatorname{erfc}\left(\frac{1 \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) + \frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 E_0(\xi) \left[ \exp\left(-\frac{(\bar{x} \pm \xi)^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(2 \pm \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right) \right] d\xi +$$

$$+ 2\sqrt{Fo_m} \left\{ \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{\bar{x} \pm \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi + \int_{\bar{x}}^1 Po_{mA}^*(\xi) \cdot \operatorname{ierfc}\left(\frac{\xi \pm \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi - \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{2 \pm \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi \right\}. \quad (14)$$

Распределение безразмерных массосодержаний АК при двухстороннем воздействии, большие значения массообменного числа Фурье:

$$E(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{A, \text{бер.}}(x, \tau)}{C_{A, p1}} - 1 = E_{p0} \left[ (1 - \bar{x}) - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi m \bar{x})}{m} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \right] - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \times$$

$$\times \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \sin(\pi m \xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sin(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 E_0(\xi) \sin(\pi m \xi) d\xi + \bar{x} \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) (1 - \xi) d\xi, \quad (15)$$

малые значения массообменного числа Фурье:

$$E(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_{A, \text{бер.}}(x, \tau)}{C_{A, p1}} - 1 = E_{p0} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{2 - \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) \right] + 2\sqrt{Fo_m} \int_0^{\bar{x}} Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{\bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi +$$

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 E_0(\xi) \left[ \exp\left(-\frac{(\xi - \bar{x})^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(2 - \bar{x} - \xi)^2}{4Fo_m}\right) - \exp\left(-\frac{(\xi + \bar{x})^2}{4Fo_m}\right) \right] d\xi +$$

$$+ 2\sqrt{Fo_m} \int_{\bar{x}}^1 Po_{mA}^*(\xi) \operatorname{ierfc}\left(\frac{\xi - \bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}}\right) d\xi - 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_{mA}^*(\xi) \left[ \operatorname{ierfc}\left(\frac{2 - \bar{x} - \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) + \operatorname{ierfc}\left(\frac{\bar{x} + \xi}{2\sqrt{Fo_m}}\right) \right] d\xi. \quad (16)$$

Численным экспериментом проведено исследование динамики распределений массосодержаний АК по толщине конструкции на различных временных этапах. Результаты расчёта в безразмерных координатах с нулевым начальным распределением, в случае отсутствия химического взаимодействия АК с составляющими бетона ( $Po_{mA}^* = 0$ ), при значениях массообменного критерия Фурье 0,001; 0,01; 0,1; 0,2; 0,5 и 1 приведены на рис. 5. На рис. 6 показано распределение скорости поглощения АК по толщине конструкции по зависимости  $Po_{mA}^* = -5\xi^n + \xi/n$  со степенями  $n=2; 3; 4; 6; 10$  и 100. По кривым рис.6 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 около 5 % толщины конструкции и резко увеличивается к границе раздела фаз. Таким образом, при моделировании взаимодействия в системе «бетон – воздушная агрессивная среда» со скоростью поглощения агрессивного компонента по толщине конструкции по математическим функциям вида  $Po_{mA}^* = -5\xi^n + \xi/n$ , показатель степени  $n$  следует назначать равным 100 и более на начальных этапах расчета, а затем, при переходе от одного микропроцесса к другому постепенно уменьшать. На этом же рисунке показано, как влияет распределение по толщине конструкции скорости поглощения АК за один и тот же временной интервал ( $Fo_m = 0,1$ ).

Распространенным частным случаем будет симметричная диффузия АК по толщине конструкции, данный процесс смоделирован на рис.7а. Отметим особенность введённых безразмерных переменных, при которых в случае отсутствия в начале расчёта на микропроцессе начального распределения  $C_{A0, \text{бер.}}(x) = 0$ :  $E_0(\bar{x}) = -1$ ,  $E_{p0} = 0$ . Рис. 7 показывает, как с течением времени АК продвигается в центр конструкции, так же установлено, что при  $Fo_m > 0,2$  в отсутствие источников поглощения АК в результате химического взаимодействия с компонентами бетона, поле массосодержаний приближается к выровненному состоянию. Аналогичные вычисления представлены на рис.7б при двухсторонней асимметричной диффузии  $C_{A, p2}/C_{A, p1} = 2$ , т.е.  $E_{p0} = 1$ . Отметим, что во введённых безразмерных переменных, отрицательные и положительные значения концентраций получаются относительно сравнения с равновесной концентрацией на правой границе, а АК отсутствует только в зонах с  $E_0(\bar{x}, Fo_m) = -1$ .

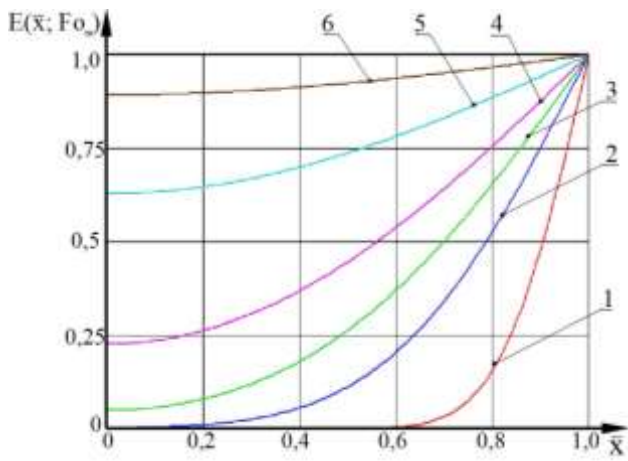


Рис. 5. Номограмма полей безразмерных массосодержаний АК по толщине конструкции при одностороннем воздействии среды:  $Fo_m = 1 - 0,01; 2 - 0,05; 3 - 0,1; 4 - 0,2; 5 - 0,5; 6 - 1;$   $Po_m^* = 0; E_0(\xi) = 0$

(a)

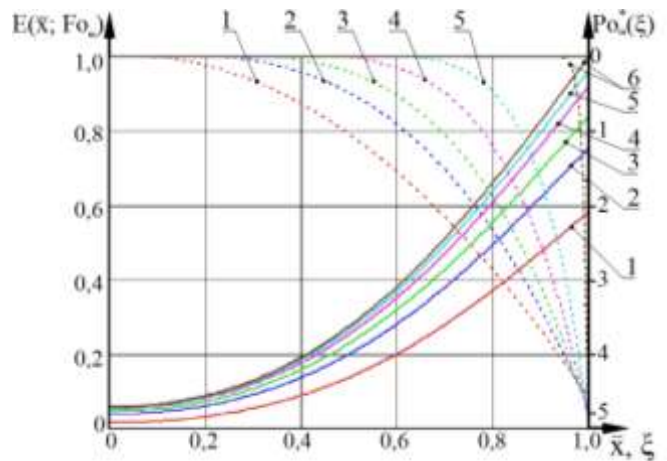


Рис.6. Номограмма безразмерных массосодержаний АК по толщине конструкции при  $Fo_m = 0,1; E_0(\xi) = \xi^{13}; Po_{mA}^* = -5\xi^n + \xi/n;$   $n = 1 - 2; 2 - 3; 3 - 4; 4 - 6; 5 - 10; 6 - 100$  сплошные линии -  $E(\bar{x}, Fo_m);$  пунктирные -  $Po_{mA}^*(\xi)$

(б)

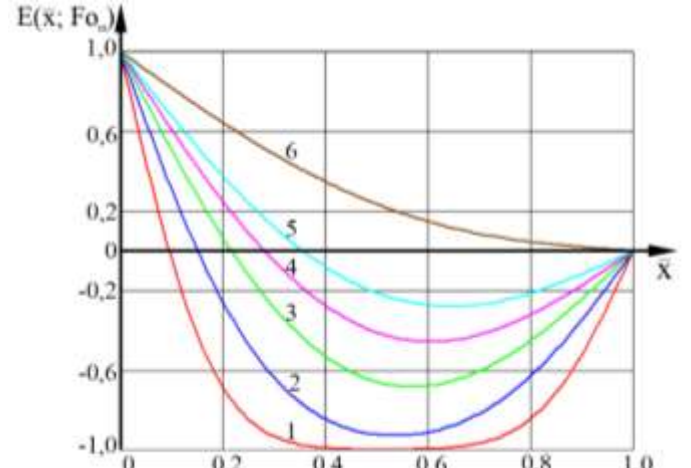
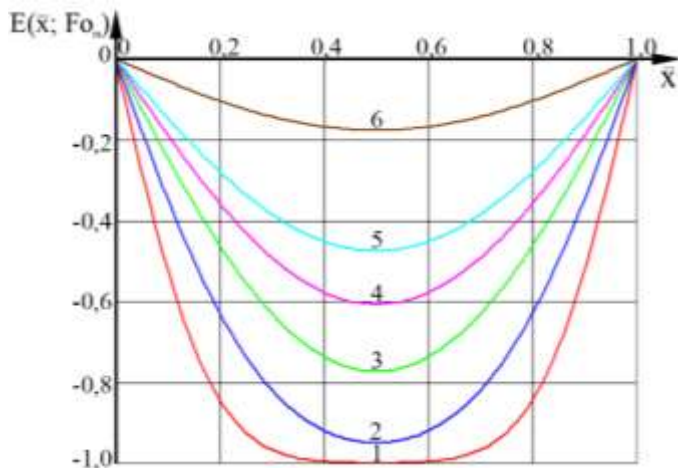


Рис. 7. Профили безразмерных массосодержаний АК по толщине конструкции при двухстороннем воздействии среды и отсутствии источника (выделения) массы с а) симметричными и б) асимметричными ( $2C_{A,p1} = C_{A,p2}$ ) равновесными концентрациями;  $Fo_m = 1 - 0,01; 2 - 0,025; 3 - 0,05; 4 - 0,075; 5 - 0,1; 6 - 0,2;$

Описанные выше процессы диффузии АК обязательно сопровождаются химическим взаимодействием этого АК с составляющими бетона, в первую очередь с растворенным в жидкости пор бетона свободным гидроксидом кальция. Такое взаимодействие, помимо снижения МССГК в зоне химических реакций, вызывает его диффузию вследствие образования градиента массосодержаний. Задача массопереноса свободного гидроксида кальция в капиллярно-пористой структуре конструкции на  $i$ -м микропроцессе, при отсутствии потоков массы в окружающую среду, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x,\tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_{бет}}, \quad \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta, \quad (17)$$

начальное условие:

$$C(x,0) = C_0(x), \quad (18)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial C(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial C(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=1} = 0. \quad (19)$$

Математические модели нестационарного массопереноса наибольшую практическую ценность и универсальность приобретают в безразмерных переменных, с критериальными характеристиками процесса удобными для его качественного анализа. Значения МССГК в системе уравнений (17)-(19) переведены в безразмерный вид, а к параметрам процесса применены критерии подобия:



$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (20)$$

начальное условие:

$$Z(\bar{x}, 0) = \frac{C(x, 0)}{C_0} = Z_0(\bar{x}), \quad (21)$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad \left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} = \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (22)$$

Решение системы уравнений (20)-(22), аналитически описывающее распределения полей МССГК по толщине конструкции на i-м микропроцессе, при больших значениях критерия Фурье:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \left( Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi, \quad (23)$$

при значениях критерия Фурье:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{1}{\sqrt{\pi Fo_m}} \int_0^1 \theta_0(\xi) \exp\left[-\frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)^2}{4 Fo_m}\right] d\xi + 2\sqrt{Fo_m} \int_0^1 Po_m(\xi) \operatorname{ierfc}\left[\frac{(1 \pm \bar{x} + \xi)^2}{2\sqrt{Fo_m}}\right] d\xi. \quad (24)$$

По полученным решениям (23) и (24) проведены численные эксперименты. Исследовано выравнивание МССГК при неравномерном начальном распределении. Для сравнения рассмотрен массоперенос при симметричном и асимметричном начальном распределении (рис.8). По рисункам прослеживаем постепенное выравнивание полей МССГК по толщине конструкции.

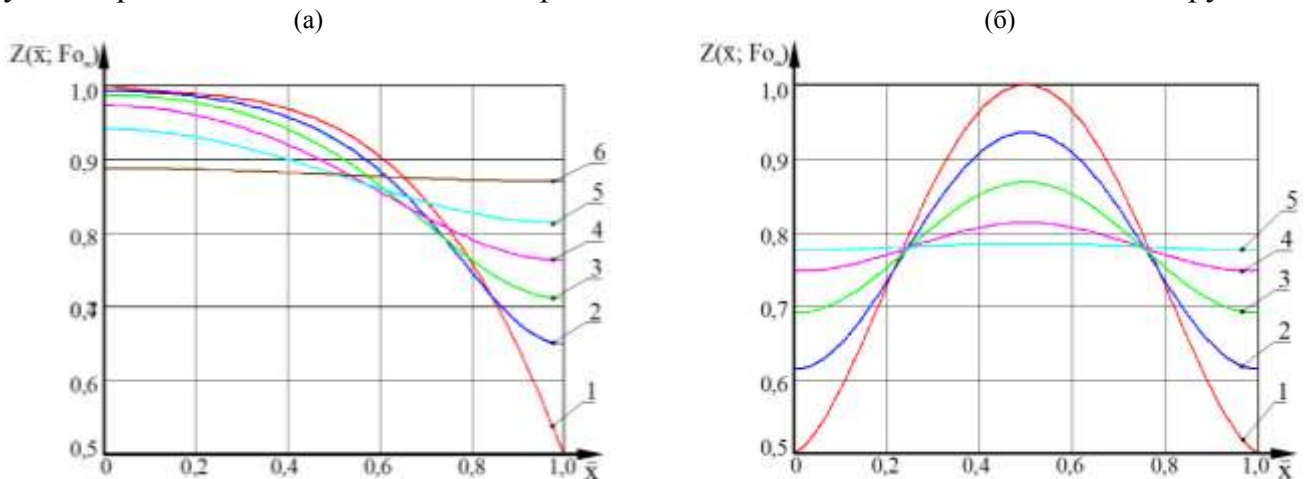


Рис.8. Изменений полей МССГК в безразмерных переменных при

$Fo_m = 1-0; 2-0,01; 3-0,025; 4-0,05; 5-0,1; 6-0,3; Po_m^*(\xi) = 0$

а) асимметричное начальное распределение; б) симметричное начальное распределение

По рис. 8а определяем, что при симметричном начальном распределении, поле МССГК выравнивается при значениях массообменного числа Фурье  $Fo_m \approx 0,1$ . При асимметричном начальном распределении, с экстремумом в начале абсцисс, как это показано на рис. 8б, поле МССГК выравнивается при значениях массообменного числа Фурье  $Fo_m \approx 0,3$ . При расчетах по оценке изменения прочностных характеристик бетона важным является оценка изменения его свойств во времени, т.е. оценки кинетики процесса. Результаты расчетов в виде кинетических кривых, при различных комбинациях начального распределения и объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция приведены на рис. 9.

Выполнена верификация математических моделей коррозии бетона эксплуатируемого в газовой среде на основании экспериментальных данных о распределении ионов хлора в бетонных образцах после выдержки их в течение 1,4 года в воздухе с содержанием хлороводорода  $20 \text{ мг/м}^3$ . При расчете весь рассчитываемый период был разбит на 22 микропроцесса, на каждом микропроцессе изменялось начальное распределение массосодержаний й и распределение по

координате мощности поглощения массы, в зависимости от распределения массосодержаний на предыдущем микропроцессе. Расчеты выполнены с применением программного комплекса MathCad. После построения окончательных профилей массосодержаний АК по толщине образцов (рис. 10), полученные значения сравнивались экспериментальными данными. Оценка адекватности модели проведена на основе обработки экспериментальных данных с использованием критерия Пирсона. Полученные результаты показывают, что значения критерия Пирсона, рассчитанного при сравнении расчетных и экспериментальных значений, находятся в допустимом доверительном интервале, следовательно, математическая модель взаимосвязанного расчета массосодержаний АК и гидроксида кальция адекватна.

(а)

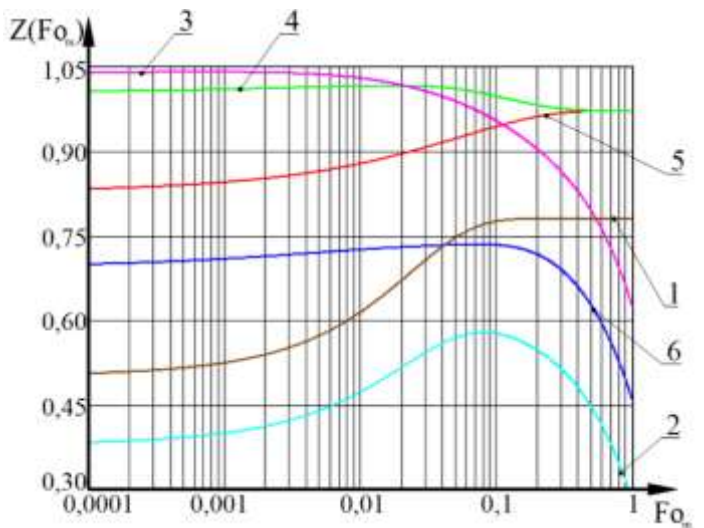
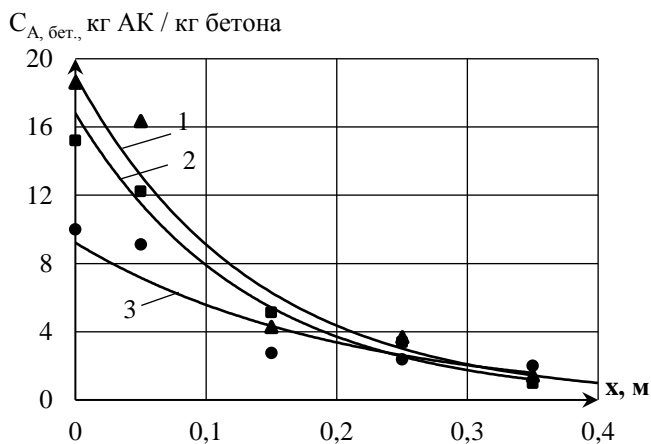


Рис. 9. Кинетика изменения безразмерного МСГК на поверхности конструкции  
 1,2 – симметричное начальное распределение;  
 1-  $Po_m^*(\xi) = 0$ ; 2-  $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$ ;  
 3,4,5,6 - асимметричное начальное распределение;  
 3,4 -  $Z(0, Fo_m)$ ; 5,6 -  $Z(1, Fo_m)$   
 3,5 -  $Po_m^*(\xi) = 0$ ; 4,6 -  $Po_m^*(\xi) = -16\xi^2 + 16\xi - 3$

(б)

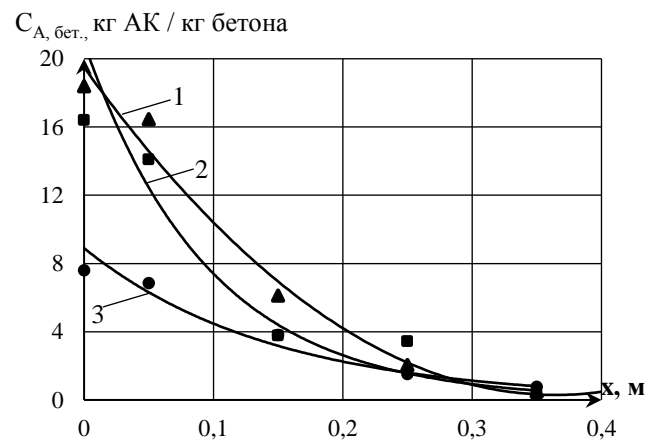


Рис. 10. Изменение количества ионов хлора в образцах твердевших в стандартных условиях (а) и с изотермической выдержкой в течении 6 часов при  $t=60^\circ\text{C}$  (б)

1,  $\blacktriangle$  – керамзитобетон, 2,  $\blacksquare$  - мелкозернистый бетон, 3,  $\bullet$  - тяжелый бетон  
 точки – экспериментальные данные; кривые - расчетные

**В четвертой главе** представлены математические модели массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда -цементный бетон» с изменяющимися параметрами среды эксплуатации. Коррозионные процессы в системе «жидкая агрессивная среда -цементный бетон» развиваются с большой скоростью и представляют значительную опасность для бетонных и железобетонных конструкций. С точки зрения теории тепломассопереноса коррозия цементного бетона по механизму первого вида протекает в три этапа: массопроводность (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 механизмам второго и третьего видов дополнительно осложняется следующими процессами, происходящими параллельно с переносом гидроксида кальция: диффузия АК (солей и(или) кислот) из объема жидкой окружающей среды к поверхности бетона; массоперенос АК через границу раздела фаз; диффузия АК от границы раздела «конструкция – жидкая агрессивная среда» вглубь бетона по жидкости его порового пространства; химическое взаимодействие АК с составляющими цементного камня, преимущественно с

гидроксидом кальция с последующим образованием продуктов реакции; массопроводность (диффузия) свободного гидроксида кальция в зону химических реакций.

Коррозия бетона второго от третьего вида в таком случае отличается только продуктом реакции: при коррозии второго вида – это аморфный осадок, незначительного объема, а при коррозии третьего вида продукт реакции кристаллизуется и накапливается в порах бетона, происходит накопление малорастворимых солей, что вызывает возникновение значительных усилий в стенках структуры цементного камня. Особенно интенсивно массоперенос происходит в зоне контакта бетона с жидкостью, разрушая, в первую очередь защитный слой арматуры, тем самым провоцируя электрохимические реакции на поверхности стальной арматуры. Общая схема моделируемого процесса показана на рис.11. Описанные выше процессы осложнены продолжающейся гидратацией минералов цементного клинкера, которая не завершается после изготовления конструкции. Оставшиеся ядра клинкера в цементном камне сохраняются длительное время, а раствор жидкости пор бетона будет перенасыщенным, тем самым являясь источником дополнительного гидроксида кальция.

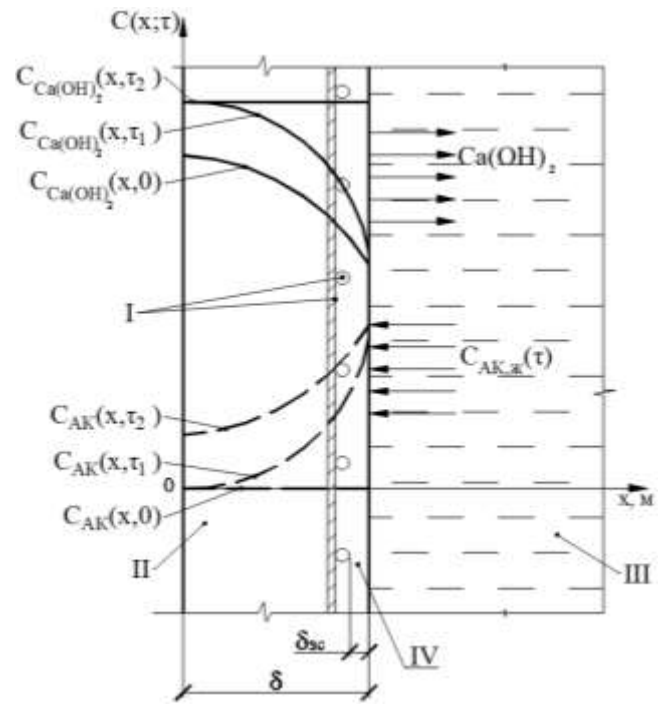


Рис.11. Общая схема процесса «жидкая агрессивная среда -железобетон»  
I – арматура; II – бетон; III – жидкая среда;  
IV – защитный слой

Взаимосвязанный массоперенос свободного гидроксида кальция и АК на *i*-м микропроцессе, описывается линейными дифференциальными уравнениями в частных производных:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (25)$$

$$C(x, 0) = C_0(x), \quad (26)$$

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (27)$$

$$k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta^* [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)], \quad (28)$$

$$\frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial \tau} = k_A \frac{\partial^2 C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (29)$$

$$C_{A, \text{бет.}}(x, 0) = C_{A0, \text{бет.}}(x), \quad (30)$$

$$\left. \frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (31)$$

$$k_A \frac{\partial C_{A, \text{бет.}}(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_A^* [C_{A,p}(\tau) - C_{A, \text{бет.}}(\delta, \tau)]. \quad (32)$$

Источники выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция  $q_v(x)$  и АК  $q_{v,A}(x)$  связаны между собой уравнениями химической кинетики. Отмечаем математическую схожесть систем (25)-(28) и (29)-(32), поэтому их решения также будут отличаться только принятыми обозначениями, поэтому дальнейшие результаты приводим только для массопереноса гидроксида кальция, т.е. для системы (25)-(28). С учетом обозначений, в безразмерных переменных система уравнений (25)-(28) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (33)$$

начальное условие:  $Z(\bar{x}, 0) = \frac{C(x, 0) - C_p}{C_0} = Z_0(\bar{x}), \quad (34)$

граничные условия:  $\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=0} = \frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = -Bi_m Z(1, Fo_m). \quad (35)$

Получено решение искомой краевой задачи (33)-(35) в безразмерных переменных, позволяющее рассчитывать динамику полей МССГК по толщине конструкции с массопереносом лимитируемым внутренней диффузией и внешней массоотдачей:

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_0} = 2 \frac{Bi_m + 1}{Bi_m + 2} \int_0^1 Z_0(\xi) d\xi + \frac{Bi_m + 1}{Bi_m} \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi - \\
& - 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m^2 + \mu_m^2}{\mu_m^2 [Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2]} \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \cdot \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi.
\end{aligned} \quad (36)$$

Корни характеристического уравнения  $\mu_m$  определяются из уравнения:  $\text{ctg} \mu_m = \mu_m / Bi_m$ . Для полученного решения продемонстрируем результаты проведенного численного эксперимента (рис.12), при котором начальное распределение принималось по степенной зависимости, а также изменялось численное значение массообменного критерия Био.

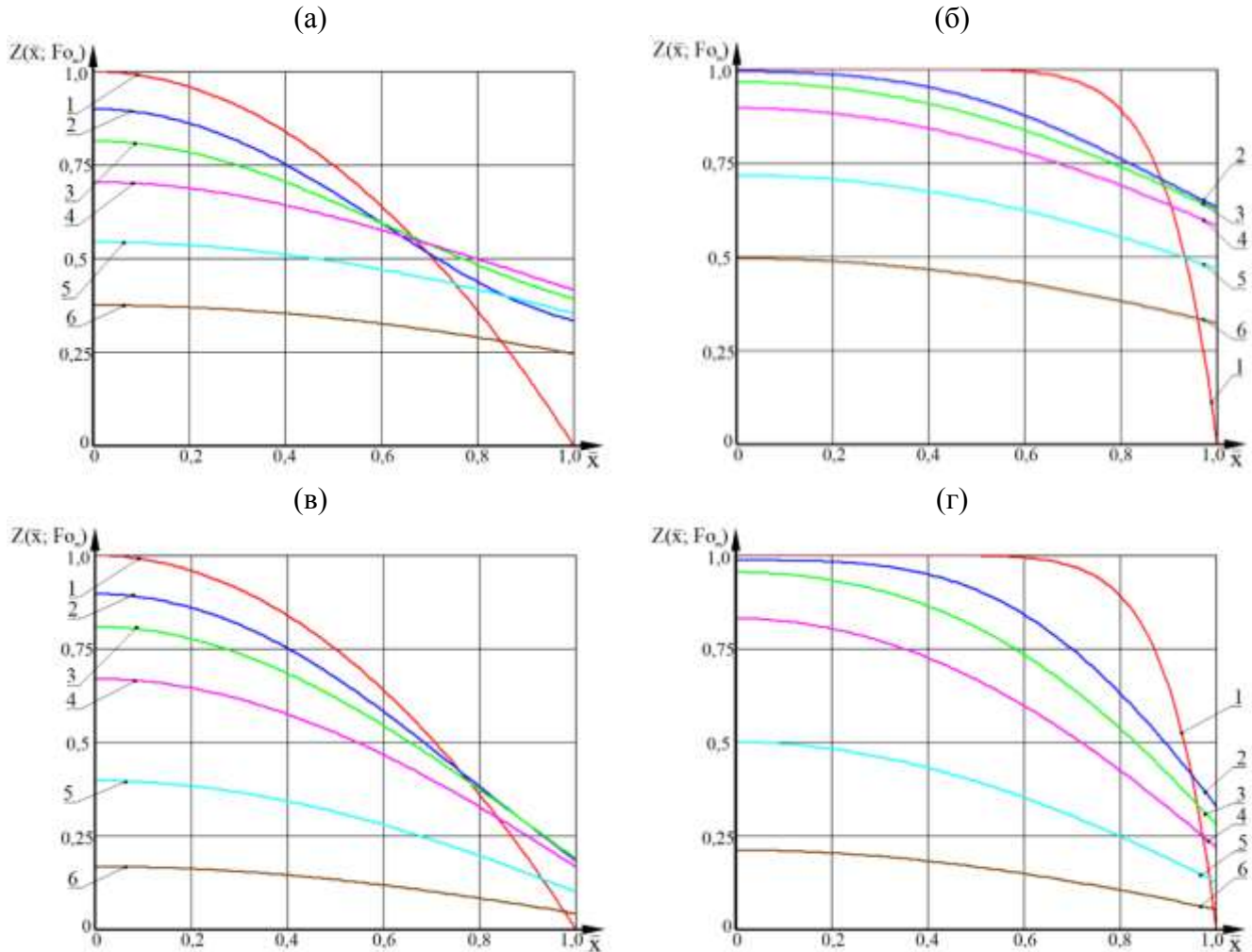


Рис. 12. Профили безразмерных МССГК по толщине конструкции при  $Fo_m=1-0; 2-0,05; 3-0,1; 4-0,2; 5-0,5; 6-1$ ; а,в)  $Z_0(\xi) = \xi^2$ ; б,г)  $Z_0(\xi) = \xi^{10}$ ; а,б)  $Bi_m = 1$ ; в,г)  $Bi_m = 5$

В ходе изучения литературных источников нами была проанализирована возможность моделирования коррозионного массопереноса при равновесии в замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда». Математически, массоперенос такой системы схож с (26)-(29), но наличие ограниченного объема жидкости необходимо учитывать уравнением баланса массы переносимого компонента между твердой и жидкой фазами:

$$-S \cdot \rho_{\text{бет}} \cdot k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = V_{\text{ж}} \cdot \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{\partial C_{\text{ж}}(\tau)}{\partial \tau}. \quad (37)$$

Полагаем, что равновесие в системе подчиняется линейному закону Генри:

$$C_p(\tau) = m C_{\text{ж}}(\tau). \quad (38)$$



Уравнения (37) и (38) дополняют сформулированную ранее задачу массопереноса при жидкостной коррозии бетона (25)-(27) и позволяют выполнять расчеты для замкнутой системе типа «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда». В совокупности, в безразмерном виде выражения (37) и (38) преобразуются:

$$-\frac{\partial Z_{\text{ж}}(Fo_m)}{\partial Fo_m} = K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \quad (39)$$

Решение системы (25)-(27), (37) и (38), выполненное в безразмерных переменных методом интегрального преобразования Лапласа:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0} = \frac{Z_p(0)}{K_m + 1} - 2Bi_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m), \quad (40)$$

$$Z_{\text{ж}}(Fo_m) = \frac{C_0 - m \cdot C_{\text{ж}}(\tau)}{C_0} = Z_{\text{ж}}(0) + 2Bi_m K_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] - 2Po_m^* \cdot K_m \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1], \quad (41)$$

где:  $\varphi(Bi_m, K_m, \mu_m) = (\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \sin \mu_m - \mu_m \cdot Bi_m \cdot (\cos \mu_m - 1), \quad (42)$

$$\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m) = [\mu_m^2 (3 + Bi_m) - Bi_m \cdot K_m] \cdot \sin \mu_m + \mu_m [\mu_m^2 - Bi_m (K_m + 2)] \cdot \cos \mu_m, \quad (43)$$

$$\text{tg} \mu_m = \frac{\mu_m \cdot Bi_m}{\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m} \quad \text{- характеристическое уравнение.} \quad (44)$$

Выражения (40) и (41) позволяют в совокупности производить расчеты динамики массопереноса целевого компонента из внутренних слоев конструкции к границе раздела фаз; а также определить кинетику перехода этого компонента через границу раздела фаз и переход от границы раздела в объем жидкости в резервуаре. Для большей наглядности динамики и кинетики процесса на рис. 13 и 14 профили концентраций показаны в зависимости от двух переменных.

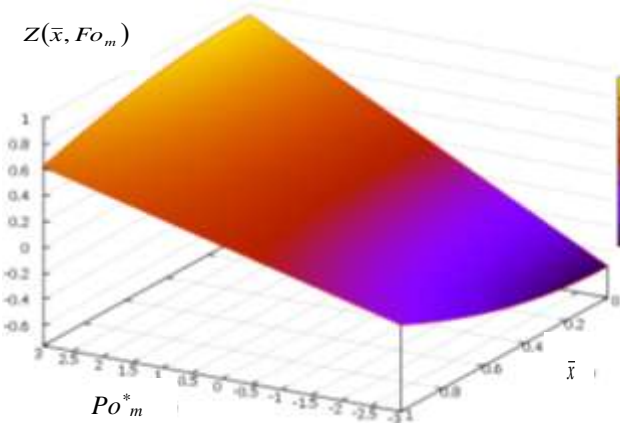


Рис. 13. Номограмма безразмерных МССГК по толщине стенки емкостного сооружения с различными значениями  $Po_m^*$  при  $Fo_m = 1$ ;  $Bi_m = 1$ ;  $K_m = 0,5$ ;  $Z_p(0) = 0,5$

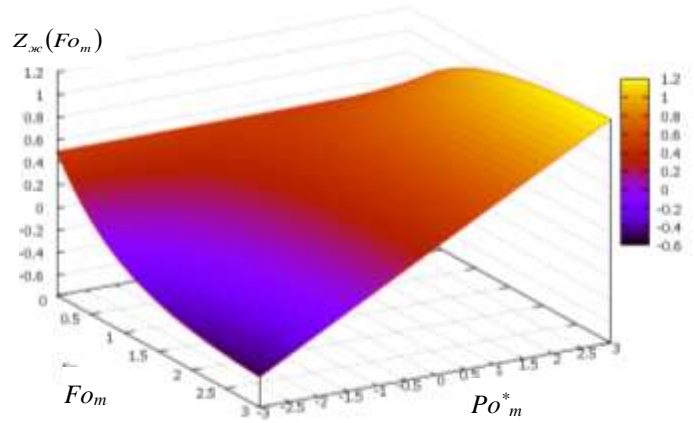


Рис. 14. Номограмма безразмерной концентрации гидроксида кальция в жидкости емкостного сооружения с различными значениями  $Po_m^*$  при  $Fo_m = 1$ ;  $Bi_m = 1$ ;  $K_m = 0,5$ ;  $Z_p(0) = 0,5$

Изменение динамики описываемого процесса при разных значениях критерия Померанцева  $Po_m^*$  (т.е. при различной мощности внутреннего источника массы) при числе Фурье  $Fo_m = 1$  наглядно отражает рис.13. Для демонстрации возможностей разработанной математической модели рассматриваются значения  $Po_m^*$  как положительные, так и отрицательные (означающие соответственно выделение и поглощение свободного гидроксида кальция). Рис.14. иллюстрирует изменение безразмерной концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе от чисел Фурье и Померанцева. Выполнена верификация разработанной математической модели путем сравнения реальных экспериментальных данных с расчетными по полученным формулам (40) и (41).

Рассчитав поля МССГК по толщине образца, средние значения МССГК, значения на границе раздела фаз, а также концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе проведена оценка адекватности модели с использованием критерия Пирсона, значения которого были в интервале 0,91...0,98, что дает возможность применять разработанную математическую модель, для расчетов процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов.

**В пятой главе** представлена физико-математическая модель нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции для систем «жидкая агрессивная среда – цементный бетон», «воздушная агрессивная среда – цементный бетон», «жидкая агрессивная среда – нарастающая биопленка – цементный бетон». В общем виде принципиальная схема воздействия агрессивной среды аналогична рис. 3 и 11, но при биокоррозии появляется дополнительный слой – биопленка (рис.15), влияющая на массоперенос и целевого, и агрессивного компонентов. Решение задачи по прогнозированию кинетики и динамики нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса предложено выполнить комбинацией методов микропроцессов, зонального и интегрального преобразования Лапласа.

По толщине конструкции, ввиду изменения температуры (рис. 16а) и МССГК будет изменяться и коэффициент массопроводности. В свою очередь изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые поля МССГК. В свою очередь изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые распределения МССГК по толщине конструкции, т.е. имеется взаимное влияние между потенциалами и коэффициентами переноса. Взаимное влияние между потенциалами и коэффициентами переноса при решении дифференциального уравнения можно учесть, выполнив на любом *i*-м микропроцессе разделение конструкции по толщине на участки с постоянным значением коэффициента массопроводности, по аналогии зонального метода. Для *i*-го микропроцесса в пределах участка значение коэффициента массопроводности будет считаться постоянным (рис.16б). В результате такого разделения на участки на *i*-м микропроцессе прогнозирование распределения МССГК разложится на несколько упрощенных задач (рис.16в).

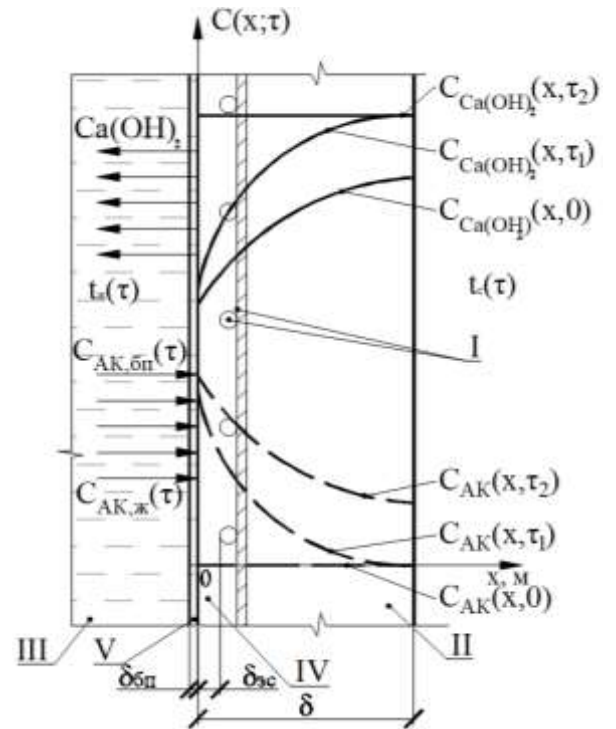


Рис. 15. Общая схема массопереноса при биологической коррозии железобетона I –арматура; II – бетон; III – жидкая среда; IV – защитный слой; V – биопленка

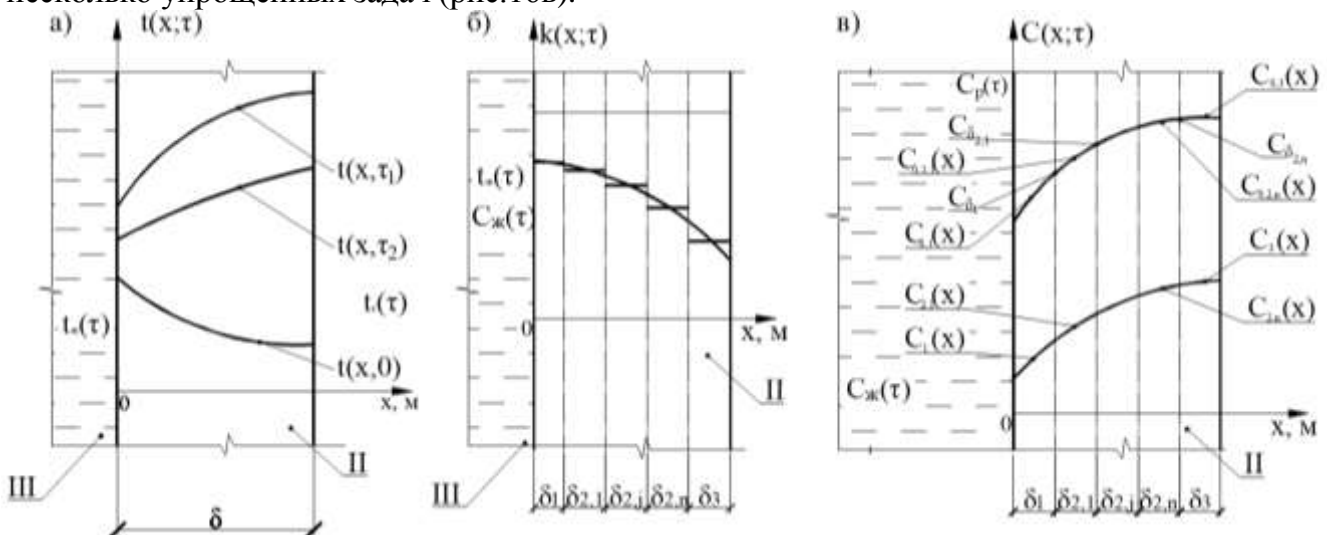


Рис. 16. Схемы к разделению на участки постоянного коэффициента массопроводности

Первый участок – условно выделенный слой бетона, взаимодействующий с агрессивной средой. Его расчетная схема – плоская пластина, у которой на левой границе осуществляется конвективная массоотдача вещества во внешнюю жидкую среду (граничные условия 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 участок. Промежуточные участки – переходные внутренние расчетные выделенные слои бетона, количество которых следует устанавливать в зависимости от интенсивности изменения коэффициента массопроводности по толщине конструкции. Его расчетная схема – плоская пластина, с действующим на левой плоскости потоком массы, установившимся от предшествующего участка (граничные условия второго рода), а на противоположной плоскости, с учетом принятых ранее допущений принимаем граничные условия первого рода. Крайний участок – 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 участка, а на противоположной плоскости, ввиду полного отсутствия потока массы на границе конструкции, применяется условие непроницаемости. В расчетах предварительно необходимо, с использованием алгебраических уравнений, выполнить переход от температурно-концентрационных зависимостей  $(C, t)$  коэффициентов массопроводности и массоотдачи к пространственно-временным  $(x, \tau)$ .

Выполненное разделение участка позволяет заменить аналитическое решение сложной нелинейной задачи нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции на 3 типа более линейных задач. Количество промежуточных участков, в которых значения коэффициента массопроводности приняты постоянными, в первую очередь диктуется допустимой погрешностью и подбирается итерационным способом.

Для  $i$ -го микропроцесса в пределах первого участка, задача массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей имеет вид:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_1, \quad (45)$$

начальное условие:  $C_1(x, \tau)|_{\tau=0} = C_1(x, \tau) = C_{0,1}(x), \quad (46)$

граничные условия:  $C_1(\delta_1, \tau) = C_{\delta_1}; \beta^* [C_p(\tau) - C_1(0, \tau)] = k \frac{\partial C_1(0, \tau)}{\partial x} \quad (47)$

Краевая задача массопроводности первого участка (45)-(47) в критериях подобия и безразмерных координатах запишется в виде:

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} + Po_m^*(\bar{x}), Fo_m > 0, 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (48)$$

начальное условие:  $Z_1(\bar{x}, 0) = Z_{0,1}(\bar{x}), \quad (49)$

граничные условия:  $Z_1(1, Fo_m) = Z_{\delta_1}, \frac{\partial Z_1(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Bi_m Z_1(0, Fo_m). \quad (50)$

Решение задачи (48)-(50), полученное методом интегрального преобразования Лапласа:

$$\begin{aligned} Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_{\delta_1}} = Z_{\delta_1} \frac{(Bi_m \bar{x} + 1)}{Bi_m + 1} + \frac{Bi_m \bar{x} + 1}{Bi_m + 1} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1 - \xi) d\xi + \\ + 2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{(Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \left[ \frac{Z_{\delta_1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m (1 - \xi)] d\xi \right] - \\ - 2Bi_m \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m^2 (Bi_m^2 + Bi_m + \mu_m^2) \cos \mu_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \sin[\mu_m (1 - \xi)] d\xi. \end{aligned} \quad (51)$$

Корни характеристического уравнения  $\mu_m$  определяются из уравнения:  $\text{tg} \mu_m = -\mu_m / Bi_m$ . Численным экспериментом проведено исследование динамики полей МССГК на различных временных этапах. Заметим, что в критериях подобия время отражается в массообменном критерии

Фурье, следовательно, и рассмотрим, как изменяются поля МССГК при разных его значениях. Кроме этого, следует учитывать специфику первого участка – массоперенос лимитируется и внутренней диффузией, и внешней массоотдачей, а мерой интенсивности массоотдачи через границу раздела фаз является массообменный критерий Био. На рис. 17 демонстрируются расчетные профили безразмерных МССГК  $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине первого участка, на левой границе которого происходит массоотдача гидроксида кальция в жидкую фазу. Интересно отметить, что в анализируемых условиях (равномерное начальное распределение МССГК), при  $Fo_m < 0,1$  рассчитанный профиль показывает отсутствие градиента МССГК, для расчета последующих участков. В безразмерных величинах для первого участка 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 участку МССГК; кинетика изменения градиента МССГК на границе первого и второго участков. Результаты расчетов средних безразмерных концентраций первого участка и градиента безразмерных МССГК на условной границе разделения первого и второго участков при различных значениях массообменного критерия Био приведены на рис. 18.

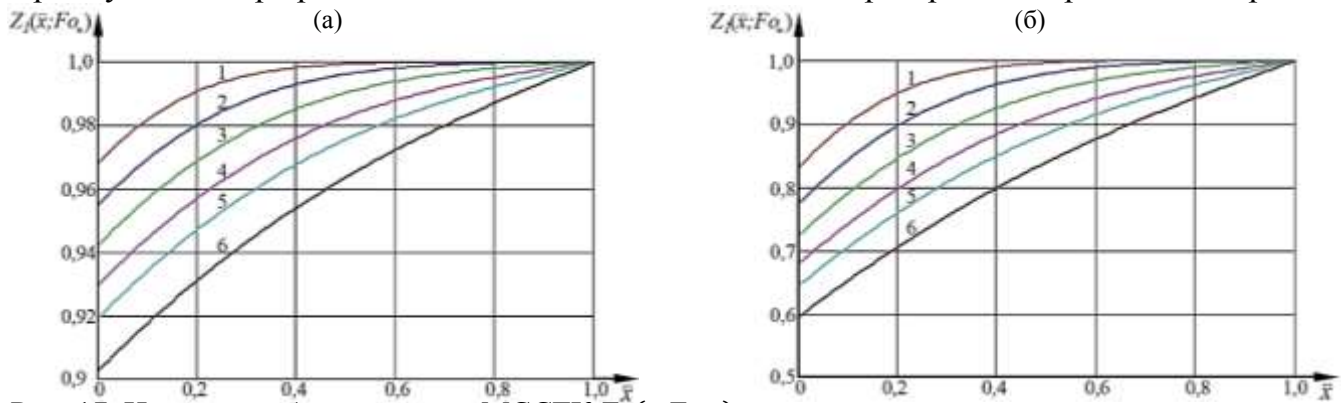


Рис. 17. Изменение безразмерных МССГК  $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине первого участка, находящегося в контакте с жидкостью при:  $Fo_m=1-0,03$ ; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 – 3; а)  $Bi_m = 0,1$ ; б)  $Bi_m = 1$

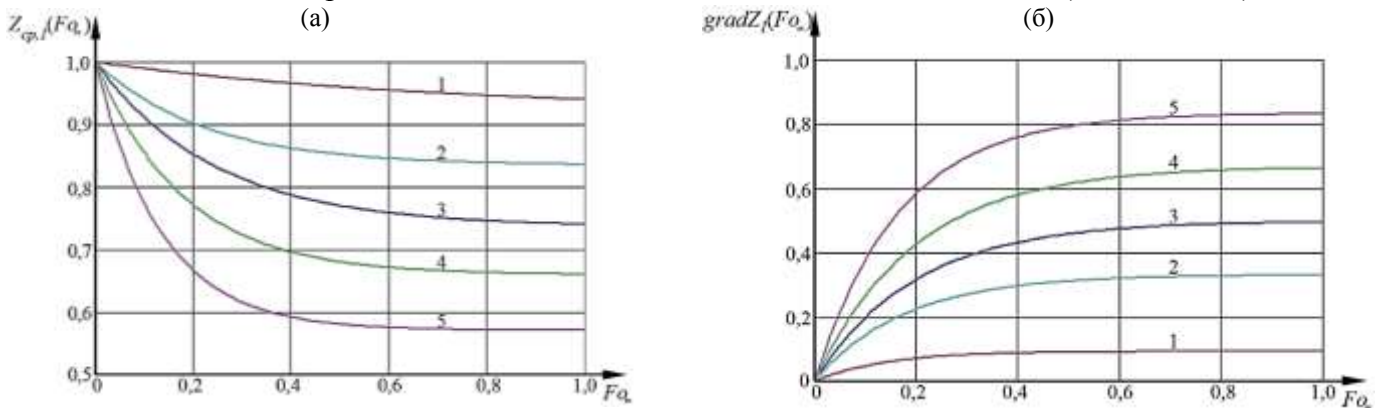


Рис. 18. Кинетический профиль средних безразмерных МССГК первого участка(а) и изменение градиента безразмерных МССГК на границе разделения первого и второго участков(б) при  $Bi_m=1 - 0,1$ ; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 2; 5 - 5

Поток массы переносимого вещества на границе выделяемых промежуточных участков определяется градиентом МССГК предшествующего участка:

$$k_1 \left. \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1} = k_1 \text{grad} C_1(\delta_1, \tau) = k_2 \left. \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=\delta_1}. \quad (52)$$

Математически задача массопереноса в неограниченной пластине, при наличии с левой стороны пластины потока массы будет аналогична предыдущей, но с отличием в граничных условиях, которые в безразмерных переменных будут иметь вид:

$$Z_2(1, Fo_m) = Z_{\delta_2}; \quad - \frac{\partial Z_2(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = K_{i_{m1}}^*. \quad (53)$$

Аналитическое решение задачи промежуточного участка для  $i$ -го микропроцесса следующее:



$$\begin{aligned}
Z_2(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{C_2(x, \tau) - C_{\delta 2}}{C_{\delta 2}} = Ki_{m1}^* (\bar{x} - 1) + \frac{8}{\pi^2} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right] \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] + \\
& + 2 \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) d\xi + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi - \\
& - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \bar{x} \right]}{(2m-1)^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2m-1)^2 Fo_m \right] \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2m-1) \xi \right] d\xi + 2 \int_0^1 Po_m^*(\xi) (\xi) d\xi.
\end{aligned} \quad (54)$$

Выражение (54) позволяет рассчитать динамику полей МССГК любого промежуточного участка. Рассмотрим динамику полей массосодержаний на различных временных этапах, рассчитанную по выражению (54) (рис.19). На левой границе действует поток массы вещества, сформировавшийся от градиента МССГК предшествующего участка, продвигающийся, с течением времени, к правой границе рассматриваемого участка. Результаты кинетических расчетов градиента безразмерных МССГК на границе разделения второго и последующего участков с различными значениями критерия Кирпичева приведены на рис. 20.

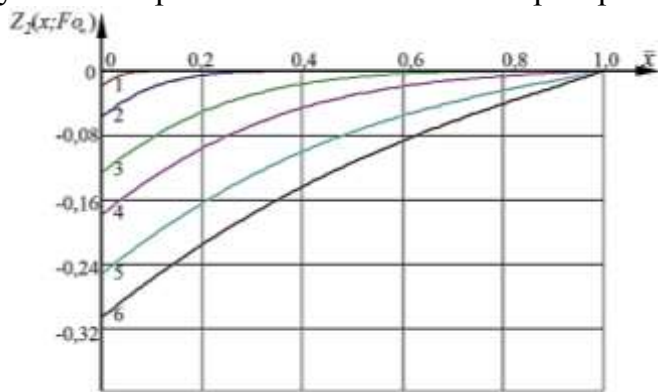


Рис. 19. Профиль безразмерных МССГК  $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$  по толщине промежуточного участка при:  $Ki_{m1}^* = 0,5$ ;  $Fo_m = 1 - 0,001$ ; 2 - 0,01; 3 - 0,05; 4 - 0,1; 5 - 0,2; 6 - 0,3

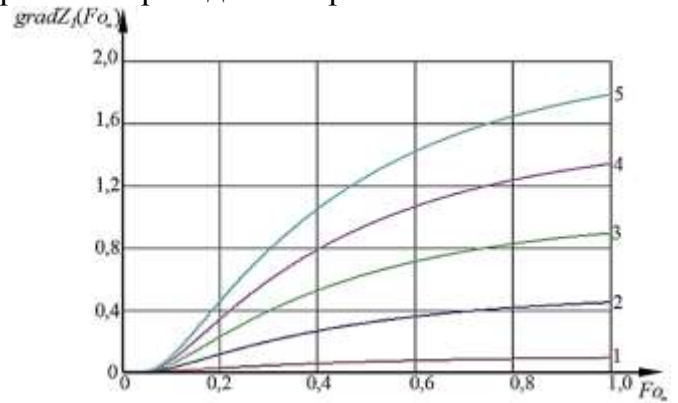


Рис. 20. Изменение градиента безразмерных МССГК на границе разделения второго и последующего участков при:  $Ki_{m1}^* = 1 - 0,1$ ; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

Для крайнего участка задача массопереноса, при наличии на левой границе потока массы и отсутствия массопотока на правой границе, граничные условия выглядят:

$$\frac{\partial Z_3(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0; \quad -\frac{\partial Z_3(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m2}^*. \quad (55)$$

Решение дифференциального уравнения третьего участка следующее:

$$\begin{aligned}
Z_3(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{C_3(x, \tau) - C_{\delta 3}}{C_{\delta 3}} = -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[ (1-\bar{x})^2 - \frac{1}{3} + Fo_m \right] + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + \frac{1}{2} \int_0^1 Po_m^*(\xi) (1-\xi)^2 d\xi + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \frac{2}{\pi^2} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi n \bar{x})}{n^2} \exp(-\pi^2 n^2 Fo_m) - \\
& - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Po_m^*(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi + \left( Fo_m + \frac{3\bar{x}^2 - 1}{6} \right) \int_0^1 Po_m^*(\xi) d\xi.
\end{aligned} \quad (56)$$

По мере течения процесса меняется и градиент концентраций на границах участков, что в разработанной нами модели учитывается массообменным модифицированным критерием Кирпичева, влияние которого на динамику и кинетику массопереноса крайнего участка показано на рис. 21 и 22. В безразмерных величинах в границах крайнего участка при различных величинах потока массы на левой плоскости исследованы: динамика изменений МССГК; кинетика изменения среднего по крайнему участку 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.

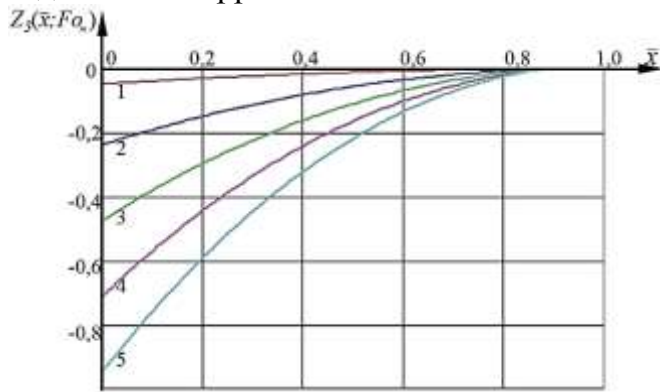


Рис. 21. Профиль безразмерных МССГК  $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$  крайнего участка, при:  $Fo_m=0,3$ ;  $Ki_m^*2=1$  - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

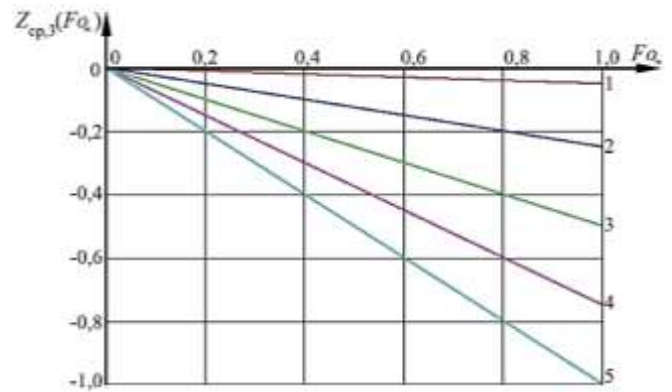


Рис. 22. Кинетический профиль средних безразмерных МССГК крайнего участка, при:  $Ki_m^*2=1$  - 0,1; 2 - 0,5; 3 - 1; 4 - 1,5; 5 - 2

Выполнена верификация разработанной методологией расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, на базе экспериментальных данных динамики нестационарного массопереноса гидроксида кальция при биокоррозии. При расчетах первым участком принята биопленка, которая постепенно увеличивала свою толщину по линейному закону, так что на конец испытаний (180 суток) ее толщина составила 3 мм. Результаты экспериментальных и расчетных данных приведены на рис. 23, показывают адекватность и соответствие реальному физическому процессу предложенной методологии расчета нестационарных массообменных процессов, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса.

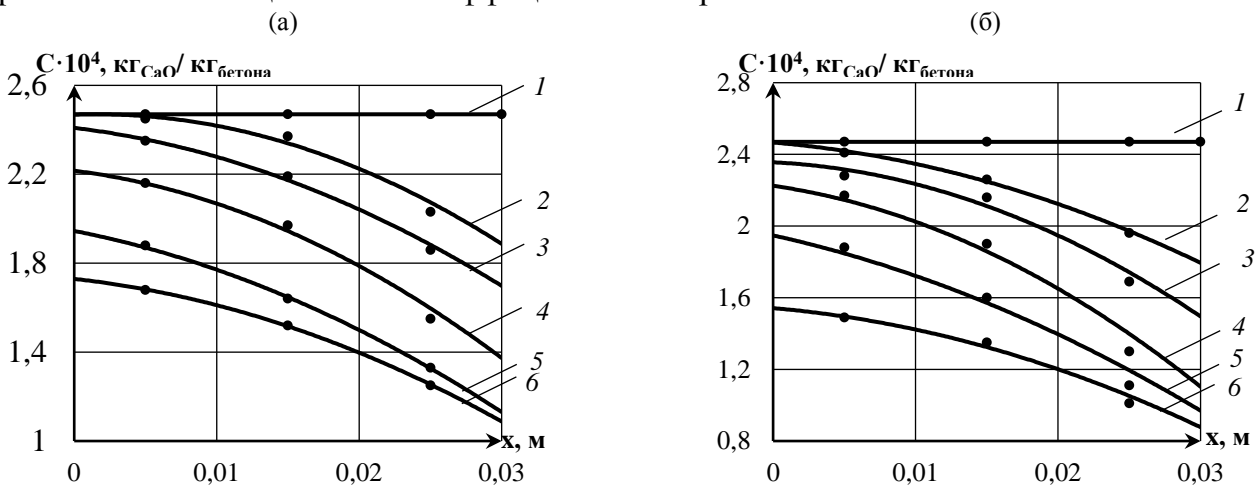


Рис. 23. Профили МССГК по толщине образца при бактериальной(а) и грибковой(б) коррозии цементного камня на различных временных этапах  
1-начало испытаний; 2 - на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут.

**В шестой главе** излагаются результаты физико-химических исследований твердой и жидких фаз, позволяющие судить об изменениях, произошедших в структуре цементного камня под воздействием реакционной среды. Исследования проводились на образцах-кубах, изготовленный из портландцемента марки М500, с В/Ц=0,35. Опытный образец состоит из трех плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см, в результате получается образец – куб с гранью 3 см. Изготовленные пластины, выдержанные не менее 28 суток после формования, соединялись в образцы-кубы. Пять граней куба, покрывались битумно-полимерной мастикой холодного отверждения. Таким образом, с жидкостью взаимодействует только одна грань куба. Каждый образец из серии погружался в жидкую агрессивную среду объемом 1000 см<sup>3</sup>. Далее с периодичностью 14 суток отбиралась проба для изучения состава образцов цементного камня и титрования жидкости. В качестве жидкой реакционной среды при изучении массообменных

процессов при коррозии первого вида используется дистиллированная вода. Влияние температуры на динамику и кинетику процесса проводились путем установления стационарной температуры водной среды в термостате +4 °С и +25 °С. Результаты исследований методами дифференциально-термического анализа позволили построить профили МССГК по толщине образца на моменты времени отбора проб (рис. 24).

Предложен метод определения коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы, основанный на уравнении массопроводности. Их значения следует рассчитывать в каждый момент времени для каждой пластины отдельно. Для промежутка времени от  $\tau_i$  до  $\tau_{i+1}$  получены решения, позволяющие рассчитать коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы:

$$k(x_j, \tau_i, i+1) = \frac{2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})}{2\Delta\tau(a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}, \quad (57)$$

$$q_v(x_j, \tau_i, i+1) = \rho_{бет} \cdot \frac{a_{\tau_i} [C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)] + a_{\tau_{i+1}} [C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_i)]}{\Delta\tau(a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}. \quad (58)$$

Определены численные значения коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы по толщине образца представлены на различных временных интервалах, а затем выполнен переход к концентрационной зависимости (рис. 25) при двух температурах испытаний.

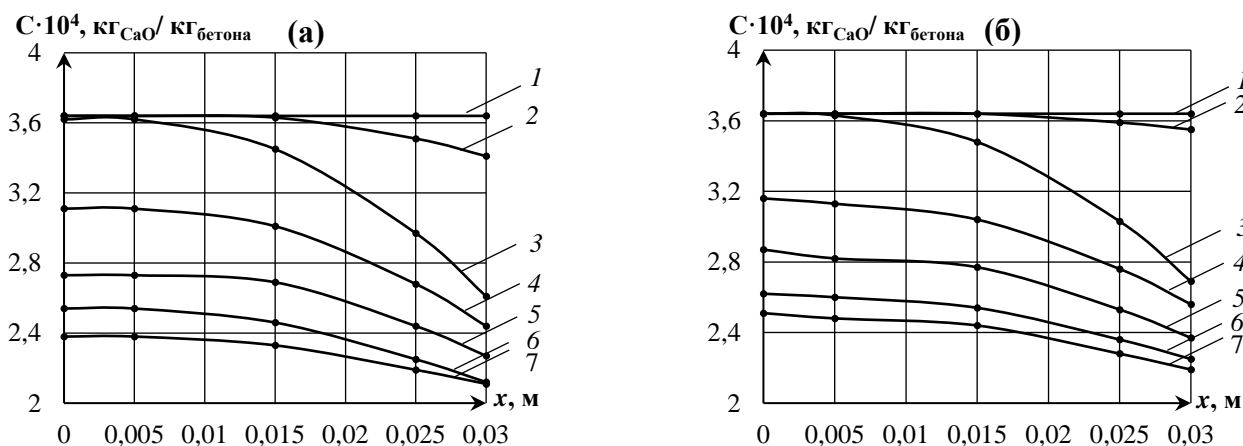


Рис.24. Профили МССГК по толщине образца при продолжительности испытаний  $\tau$ : 1 - 0 сут.; 2 - 1 сут.; 3 - 14 сут.; 4 - 28 сут.; 5 - 42 сут. 6 - 56 сут. 7 - 70 сут. а) 4 °С; б) 25 °С

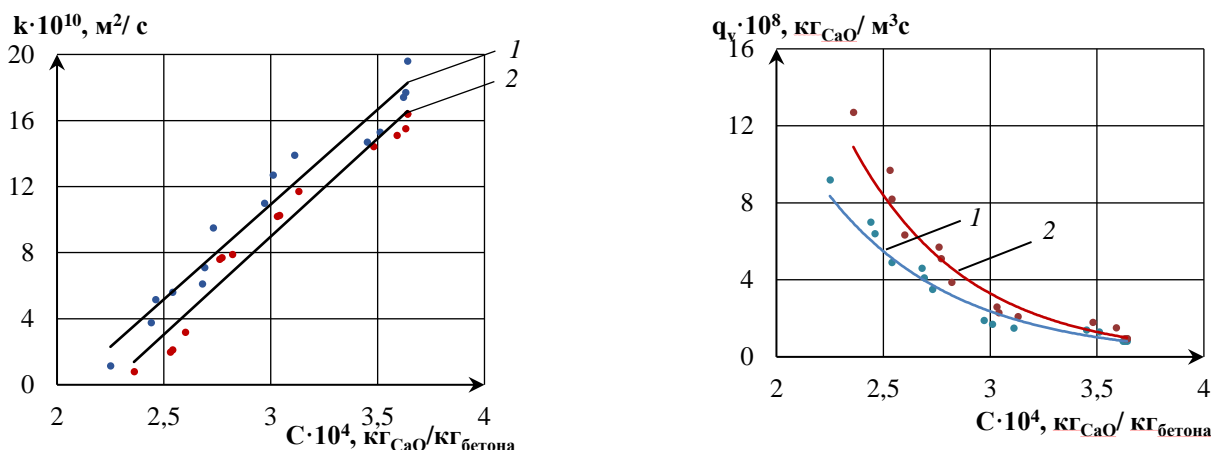


Рис.25. Изменение коэффициента массопроводности (а) и мощности внутреннего источника массы (б) от МССГК при температуре водной среды 1- +4 °С(277К); 2 - +25 °С(298К)

Выполнив аппроксимацию коэффициента массопроводности  $k$  от МССГК уравнением прямой, получено эмпирическое уравнение, в виде температурно-концентрационной зависимости коэффициента массопроводности:

$$\frac{k(C,T)}{10^{10}} = \frac{11,68C}{10^4} - \frac{T}{11,5}. \quad (59)$$

Распределение мощности внутреннего источника массы аппроксимировалось показательной функцией с основанием экспонентой, получено эмпирическое уравнение:

$$\frac{q_v(C,T)}{10^8} = a T \exp\left(-\frac{bC}{T}\right), \quad (60)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, равные 1,325 и  $46,6 \cdot 10^{-3}$  при  $4^\circ\text{C}$  (277K); 3,023 и  $55,7 \cdot 10^{-3}$  при  $25^\circ\text{C}$  (298K).

Кинетика выщелачивания исследовалась методом объемного титрования. Данным методом проводился контроль содержания катионов кальция в воде, результаты которого представлены на рис. 26. Модифицированный коэффициент массоотдачи  $\beta^*$ , определен нами в зависимости от интенсивности потока массы  $i$  и изменения МССГК на границе раздела фаз  $C(\delta, \tau_i)$ . Результаты расчетов, после статической обработки данных представлены графическими зависимостями рис.27. В реальных практических расчетах, на основании численно-аналитического метода расчета нестационарного массопереноса, возможно изменение параметров процесса перед началом расчета любого микропроцесса, в соответствии с этим, точность расчета будет выше, при наличии концентрационно-температурной зависимости модифицированного коэффициента массоотдачи. Графически она представлена на рис. 27. Выполнив аппроксимацию модифицированного коэффициента массоотдачи  $\beta$  от концентрации катионов кальция уравнением экспоненты, получено эмпирическое уравнение, в виде температурно-концентрационной зависимости модифицированного коэффициента массоотдачи:

$$\frac{\beta(C,T)}{10^8} = \frac{T}{h} \exp(-0,064C), \quad (71)$$

где  $h$  – коэффициент, равный 30,1 при  $4^\circ\text{C}$  (277 K) 25,4 при  $25^\circ\text{C}$  (298 K).

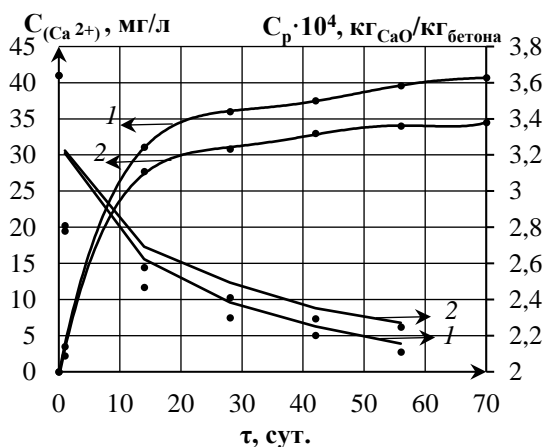


Рис.26. Изменение концентраций катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и равновесной концентрации при температуре водной среды 1-  $4^\circ\text{C}$ ; 2 -  $25^\circ\text{C}$

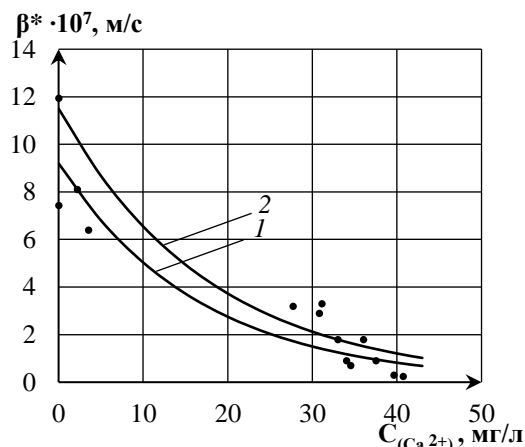


Рис.27. Изменение модифицированного коэффициента массоотдачи  $\beta^*$  от концентрации гидроксида кальция при температуре водной среды

Экспериментально исследована система «цементный камень – водный раствор соляной кислоты (pH=5)». Для рассматриваемой системы определены характеристики твердой и жидкой фаз: коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне ( $2,335 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе ( $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ).

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  $(3,5 \dots 6,06) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , а модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе в интервале  $(1,74 \dots 7,15) \cdot 10^{-7} \text{ м/с}$ .

**В седьмой главе** приведены некоторые результаты внедрения и практического применения разработанных математических моделей. Математическая модель для системы «емкостное железобетонное сооружение – жидкая агрессивная среда» применялась при определении изменения полей МССГК в железобетонной стенке промышленного резервуара для пожаротушения объемом 200 м<sup>3</sup>. Был произведен расчет полей МССГК по толщине стенки через 2, 4, 6, 8 и 10 лет эксплуатации. Кроме этого рассчитано изменение во времени МССГК у границы раздела фаз и на границе защитного слоя, а также изменение среднего МССГК. По результатам проведенных расчетов 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. Согласно СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» для такого типа резервуаров капитальный ремонт следует производить не реже чем один раз в 10 лет. Срок службы бетона стенки резервуара может быть увеличен за счет регулирования концентрации гидроксида кальция в воде. Нами был проведен расчет по разработанной математической модели с начальным значением концентрации гидроксида кальция в жидкости 0,016 кг СаО/м<sup>3</sup> воды, что соответствует безразмерному равновесному МССГК на поверхности конструкции  $Z_p(0) = 0,8$ . Результаты расчетов приведены на рис.28.

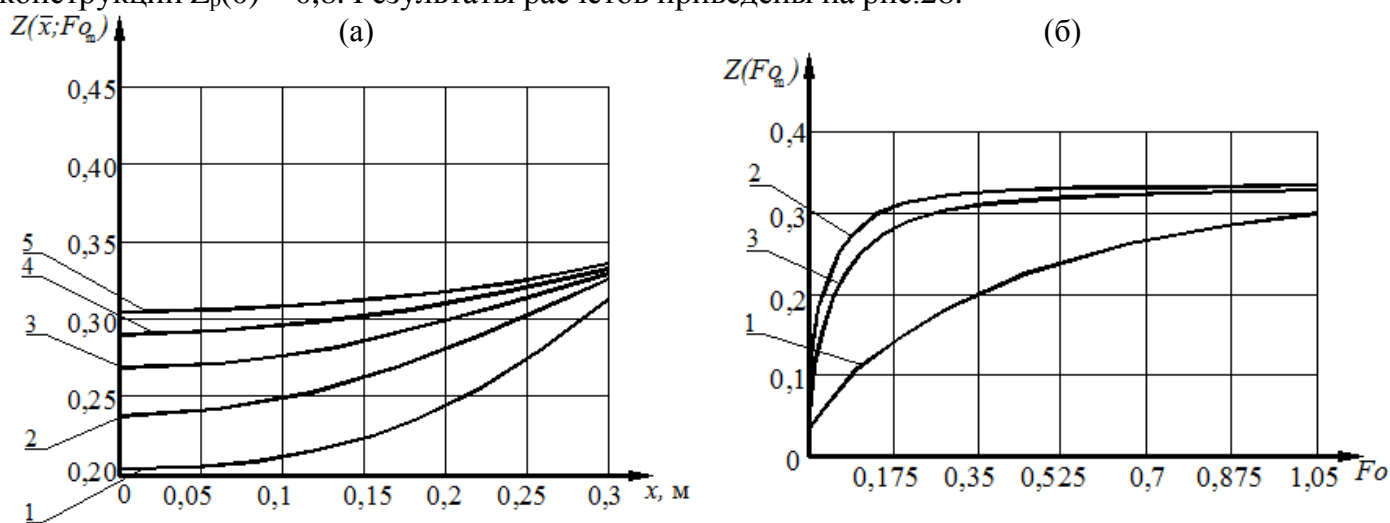


Рис.28. а) Поля МССГК (безразмерных) по толщине стенки резервуара при  $Z_p(0) = 0,8$  и  $F_{0m}$ : 1-0,175; 2-0,35; 3- 0,525; 4-0,7; 5-0,875; что соответствует 2, 4, 6, 8 и 10 годам;

б) Кинетика изменения безразмерного МССГК: 1 – среднего; 2 – на границе защитного слоя; 3 – у границы раздела фаз при  $Z_p(0) = 0,8$

Математическая модель нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции применена при расчете неизотермического массопереноса свободного гидроксида кальция в процессах коррозии бетона железобетонных конструкций градирни, эксплуатируемой с циклически меняющимися (в течении года) температурными условиями внешней среды. Для установления срока службы железобетонных стенок и днища бассейна градирни были выполнены расчеты по разработанной математической модели нестационарного массопереноса, с учетом орошения конструкций внутренней плоскости стенки градирни оборотной водой температурой 30°C и циклически меняющимися (в течении года) температурными условиями внешней среды эксплуатации. Расчет производился в соответствии с предлагаемой методикой с разбивкой стенки по толщине на 5 условных участков. Расчет выполнялся методом микропроцессов при чередующихся температурах наружной среды летнего и зимнего времени года, с уточнением коэффициентов массопереноса на каждом микропроцессе. Результаты расчетов полей МССГК по толщине стенки через 5, 10, 15, 25 и 30 лет эксплуатации показаны на рис. 28а. Еще одна положительная особенность разработанной модели – возможность изменять материал по толщине конструкции. Поэтому нами было предложено использовать бетон повышенной водонепроницаемости (W10) только для защитного слоя, а в остальной части применять бетон с более низкой маркой по водонепроницаемости (W4).

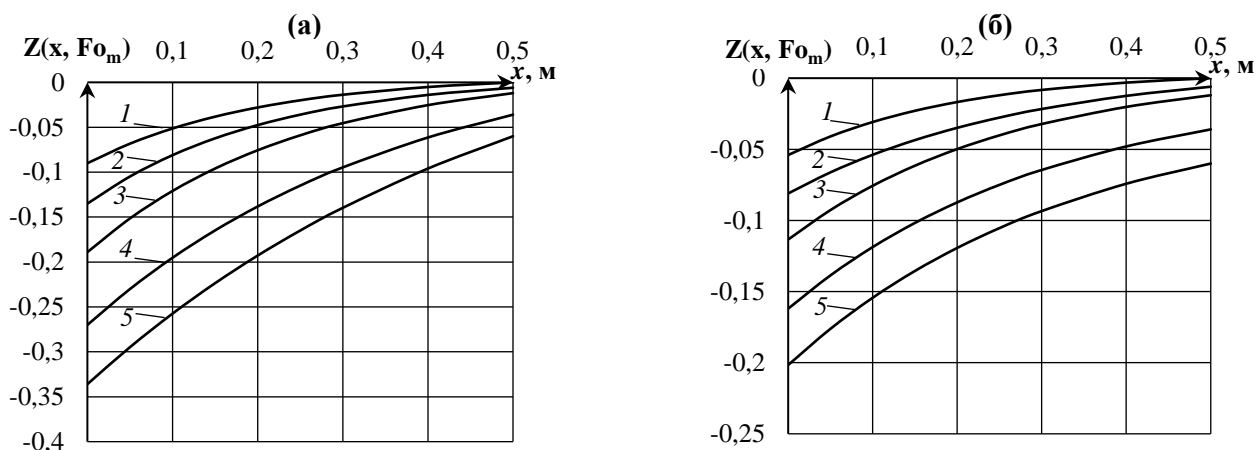


Рис. 29. Изменение безразмерных МССГК при расчете по неизоотермической модели в стенке водосборного бассейна градирни однородного состава бетона (а) и с бетоном защитного слоя повышенной водонепроницаемости (б) после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

Выполнен расчет неизоотермического массопереноса, с учетом значительно изменяющегося по толщине стенки коэффициента массопроводности (рис. 29б). Анализ расчета полей концентраций показывает достаточную эффективность применения бетона с маркой по водонепроницаемости W10 только в защитном слое бетона.

**В заключении** приведены итоги выполненного исследования:

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 бетоны. Исследования по оценки 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 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. 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 нестационарных 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 решены 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 массопроводности разработан метод определения массообменных характеристик цементных бетонов, с учетом перенасыщенности раствора пор гидроксидом кальция, с помощью которого определены значения коэффициента массопроводности и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида. Для жидкостной коррозии первого вида при температурах  $+4$  и  $+25^{\circ}\text{C}$  установлено, что коэффициент массопроводности 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 массопроводности 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 массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне ( $2,335 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе ( $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ ).

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 гидрофо-

бизированного цементного камня: коэффициент массопроводности свободного гидроксида кальция в цементном камне находится в интервале  $(3,5...6,06) \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, а модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе в интервале  $(1,74...7,15) \cdot 10^{-7}$  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).

**Перспективы дальнейшей разработки тематики:** разработанные 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, могут быть использованы в цифровых имитационных моделях жизненного цикла конструкции на этапе эксплуатации. Дальнейшее развитие тематики заключается в углублении исследований массообмена на границе раздела фаз «конструкция-агрессивная среда», параметров массопереноса различных видов бетонов (высокопрочных,



многофункциональных, легких и низкой диффузионной проницаемости) и возможностей самовосстановления бетонов, в том числе модифицированием специальными бактериями.

### Принятые обозначения:

МССГК – массосодержание свободного гидроксида кальция; АК – агрессивный компонент;  $C_0(x)$  – начальное распределение МССГК по толщине конструкции, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C(x, \tau)$  – распределение МССГК по толщине конструкции, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $C_{\text{А, бет.}}(x, \tau)$  – распределение массосодержаний АК по толщине конструкции, кг АК / кг бетона;  $C_{\text{А, воз.}}$  – концентрация агрессивного газа в воздухе, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{А0, бет.}}(x)$  – начальное распределение массосодержаний АК по толщине конструкции, кг АК / кг бетона;  $C_{\text{А, р}}$  – равновесное массосодержание АК на поверхности бетона, кг АК / кг бетона;  $C_{\text{ж}}(\tau)$  – концентрация гидроксида кальция в жидкости в момент времени  $\tau$ , кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  жидкости;  $C_{\text{р}}(\tau)$  – равновесное МССГК на поверхности конструкции, кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$  бетона;  $Z(\bar{x}, F_{0m})$  – безразмерное распределение МССГК по толщине конструкции;  $E(\bar{x}, F_{0m})$  – безразмерное распределение массосодержаний АК по толщине конструкции;  $E_{\text{р0}}$  – равновесное безразмерное массосодержание АК в начале координат;  $k(x, \tau)$ ,  $k_{\text{А}}(x, \tau)$  – коэффициент массопроводности (диффузии) гидроксида кальция и АК в бетоне, м<sup>2</sup>/с;  $q_m$  – плотность потока массы переносимого вещества, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $q_v(x, \tau)$ ,  $q_{v, \text{А}}(x, \tau)$  – мощность объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция и АК вследствие фазовых и химических превращений, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$  или кгАК/(м<sup>3</sup>·с);  $\beta^*$ ,  $\beta_{\text{А}}^*$  – модифицированный коэффициент массоотдачи гидроксида кальция и АК в жидкой среде, м/с;  $\delta$  – толщина конструкции, м;  $\delta_{\text{зс}}$  – толщина защитного слоя арматуры, м;  $\delta_{\text{бп}}$  – толщина биопленки, м;  $x$  – координата, м;  $\bar{x} = x/\delta$  – безразмерная координата;  $\rho_{\text{бет}}$ ,  $\rho_{\text{ж}}$  – плотности бетона и жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  $m$  – константа равновесия Генри, кг жидкости/кг бетона;  $Bi_m = \beta^* \delta / k$  – массообменный критерий подобия Био;  $F_{0m} = k \tau / \delta^2$  – массообменный критерий подобия Фурье;  $Ki_m^* = q_m \delta / C_{0\text{крбет}}$  – модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева;  $Ro_m^* = q_v \delta^2 / C_{0\text{крбет}}$  – модифицированный массообменный критерий подобия Померанцева;  $S$  – площадь поверхности сооружения, контактирующая с жидкостью, м<sup>2</sup>;  $V_{\text{ж}}$  – объем жидкости в емкостном сооружении, м<sup>3</sup>;  $t$  – температура, °С;  $T$  – абсолютная температура, К;  $R_0$  – начальный предел прочности бетона (до воздействия агрессивной среды), МПа;  $R_c$  – предел прочности бетона после воздействия агрессивной среды, МПа;  $K_c = R_0 / R_c$  – коэффициент стойкости бетона;  $G_{\text{бет}}$ ,  $G_{\text{ж}}$  – масса бетона и масса жидкости, кг;  $K_m = m G_{\text{бет}} / G_{\text{ж}}$  – коэффициент, учитывающий характеристики фаз.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ*

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.

6. 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.
7. 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.
8. 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. Т. 13. № 2. С. 45-49.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Федосов, С.В. Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон-жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей / Федосов С.В., Румянцева В.Е., **Красильников И.В.**, Красильникова И.А. // Строительные материалы. 2022. № 1-2. С. 134-140.
13. **Красильников, И.В.** Управление долговечностью сооружений из бетона и железобетона (на примере железобетонной башенной градирни)/ Красильников И.В., Новикова У.А., Строкин К.Б., Красильникова И.А. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2022. № 3 (47). С. 66-81.
14. 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.
15. Румянцева, В.Е. Определение влияния вязкости насыщающей жидкости на физико-механические характеристики цементного камня различной пористости/ Румянцева В.Е., **Красильников И.В.**, Красильникова И.А., Строкин К.Б., Новикова У.А. // Современные проблемы гражданской защиты. №2. 2022. С. 143-152.
16. Румянцева, В.Е. Прогнозирование долговечности железобетонной башенной градирни, с учетом циклически изменяющихся параметров среды эксплуатации / Румянцева В.Е., **Красильников И.В.**, Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 3 (44). С. 89-98.
17. Федосов, С.В. Гетерогенные физико-химические процессы массопереноса агрессивных веществ в структуре бетона железобетонных конструкций, эксплуатируемых 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.
18. **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.
19. Румянцева, В.Е. Самовосстановление бетонов модифицированием специальными бактериями / Румянцева В.Е., **Красильников И.В.**, Таничев М.В., Красильникова И.А., Шакиров Ф.Т. // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 2 (47). С. 160-167.
20. Румянцева, В.Е. Трансформация прочности бетона при эксплуатации конструкции в агрессивной воздушной среде с изменяющимися параметрами / Румянцева В.Е., Красильников И.В.,

Новикова У.А., Красильникова И.А., Строкин К.Б. // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 3 (48). С. 158-168.

***Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международные реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ***

21. Fedosov, S.V. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., **Krasilnikov I.V.**, Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // Magazine of Civil Engineering. 2018. № 7 (83). С. 198-207. DOI: 10.18720/MCE.83.18

22. 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.

23. 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., **Krasilnikov I.V.** // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. Т. 92. № 11. С. 1570-1580.

24. Fedosov, S.V., Research of physical and chemical processes in the system "cement concrete - liquid aggressive environment" / Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., **Krasilnikov I.V.**, Krasilnikova I.A. // ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 7. P. 61-70

25. Федосов, С.В. Прогноз долговечности береговых сооружений из железобетона / Федосов С.В., Булгаков Б.И., **Красильников И.В.**, Нго Суан Хунг, Танг Ван Лам. // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 1. С. 55-63.

26. Румянцева, В.Е. Изменение несущей способности строительных конструкций предприятий текстильной и легкой промышленности / Румянцева В.Е., **Красильников И.В.**, Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. №2(404). С.218-227.

***В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus***

27. Fedosov, S.V. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion / Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., **Krasilnikov I.V.**, Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. electronic edition. Vladivostok, 2018. С. 042048.

28. 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., Rummyantseva V.E., **Krasilnikov I.V.**, Konovalova V.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk, 2018. С. 012039.

29. Fedosov, S. Research of the engagement of liquid aggressive environment and concrete / Fedosov S., Rummyantseva V., **Krasilnikov I.**, Krasilnikova I. // Lecture Notes in Networks and Systems. 2022. Т. 403 P.1362-1370.

***Монография***

30. 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.