Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САХАЛИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Новикова Ульяна Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТОРКРЕТ-БЕТОННЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Советник РААСН, доктор экономических наук, доцент Строкин Константин Борисович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ5
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОРКРЕТ-
БЕТОНА В КАЧЕСТВЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ 15
1.1. Повышение долговечности строительных конструкций нанесением торкрет-
бетонных покрытий
1.2. Технологические особенности нанесения покрытий из торкрет-бетона 19
1.3. Модифицирующие добавки бетонных смесей для торкретирования 24
1.4. Физико-химические особенности коррозии бетона в условиях воздействия
жидких агрессивных сред
1.5. Коррозия стальной арматуры
1.6. Постановка задач исследования
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЕСТРУКЦИИ
ОБРАЗЦОВ ИЗ ТОРКРЕТ-БЕТОНА
2.1. Материалы и технология изготовления образцов
2.1.1. Основной вяжущий компонент
2.1.2. Заполнители
2.1.3. Вода для приготовления бетонной смеси
2.1.4. Водоредуцирующая добавка и ускоритель твердения
2.1.5. Дополнительные вяжущие вещества
2.1.6. Технология изготовления образцов торкрет-бетона для исследования на
коррозионную стойкость
2.2. Реакционные среды
2.3. Методы исследования коррозионной стойкости и диффузионной
проницаемости торкрет-бетонов
2.3.1. Дифференциально-термический анализ
2.3.2. Количественный анализ по методу комплексонометрии
2.3.3. Измерение водородного показателя
2.3.4. Определение объема пор, распределение объема пор по размерам 64

2.4. Определение влияния вязкости жидкости пор цементного камня на физико-
механические характеристики
ГЛАВАЗ. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ
СВОЙСТВ ТОРКРЕТ-БЕТОНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЖИДКИХ
АГРЕССИВНЫХ СРЕД (СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ)77
3.1. Механизм изменения физико-механических изменений свойств торкрет-
бетонов при воздействии жидких агрессивных сред
3.2. Определение водонепроницаемости образцов
3.3. Результаты исследований изменения капиллярно-пористой структуры
образцов при воздействии растворов хлорида и сульфата натрия 85
3.3. Результаты исследований изменения массы торкрет-бетона
3.4. Результаты исследований изменения прочности торкрет-бетона
3.5. Основные выводы по результатам исследования физико-механических
изменений свойств торкрет-бетонов при воздействии сульфатов и хлоридов 96
ГЛАВА4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТОРКРЕТ-БЕТОНОВ В РАСТВОРАМИ
АГРЕССИВНЫХ СОЛЕЙ
4.1. Механизм массопереноса при воздействии жидких агрессивных сред на
торкрет-бетоны
4.2. Анализ изменений концентраций веществ в агрессивных солевых растворах
(исследование кинетики массопереноса)
4.3. Анализ изменения концентраций гидроксида кальция в торкрет-бетонном
образце (исследование динамики массопереноса)
4.4. Определение параметров массопереноса
ГЛАВА 5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТОРКРЕТ-БЕТОННОГО
ПОКРЫТИЯ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ РАСТВОРОВ
СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
НЕСТАЦИОНАРНОГО ВЗАИМОСВЯЗАННОГО МАССОПЕРЕНОСА 110
5.1. Механизм нестационарного взаимосвязанного массопереноса в торкрет-
бетонном покрытии при воздействии жидких агрессивных сред

5.2. Моделирование массопереноса агрессивных растворов солей в торкрет-
бетонном покрытии
5.3. Моделирование массопереноса гидроксида кальция в торкрет-бетонном
покрытии в условиях воздействия растворов солей
5.4. Реализация моделирования массопереноса гидроксида кальция в торкрет-
бетонном покрытии при расчете полей концентраций
5.5. Проверка адекватности математической модели массопереноса гидроксида
кальция в торкрет-бетонном покрытии
ЗАКЛЮЧЕНИЕ134
Список литературы
Приложение 1
Приложение 2
Приложение 3
Приложение 4
Приложение 5

ВВЕДЕНИЕ

современным Актуальность темы исследования. К строительным материалам, конструкциям и технологиям, одновременно со сложившимися нормативами к свойствам направленными на обеспечение качества, безопасности и долговечности, выдвигаются требования к ускоренным и экономным технологиям возведения объектов строительства. Торкретирование - один из прогрессивных способов выполнения безопалубочных бетонных работ целесообразно строительстве, которое при бетонировании строительных конструкций сложной конфигурации и незначительной толщины, при возведении которых возникают трудности, связанные с уплотнением бетонных смесей вибраторами и требуются значительные затраты на изготовление опалубки. Применение этого метода упрощает транспортирование бетонной смеси от завода к возводимому или ремонтируемому объекту. Особенно эффективно применение торкрет-бетона при сооружении пространственных конструкций покрытий зданий (куполов, оболочек), резервуаров различного типа и назначения, плавательных бассейнов, элементов наружных трехслойных конструкций жилых И производственных зданий с эффективным утеплителем, в качестве облицовки небольших водопропускных сооружений, поверхностей тоннелей, креплении горных выработок и т. п.

Торкретирование получило широкое распространение в нашей стране и за рубежом во второй половине XX века Изготавливаемые торкрет-бетоны и покрытия из них обладают низкой диффузионной проницаемостью, высокой прочностью, водонепроницаемостью и морозостойкостью, а, следовательно, хорошей коррозионной стойкостью.

В тоже время, с каждым годом растет число повреждений железобетонных конструкций от коррозии, вызванных различными причинами — агрессивным воздействием жидких и газовых сред, ошибками при проектировании и строительстве, аварии и пр. Применение торкретирования для ремонта и усиления поврежденных конструкций является наиболее эффективным, а, нередко, единственно возможным способом.

Современная наука и техника непрерывно и стремительно развиваются, и торкретирования бетонных смесей не является исключением. исследования Актуальными являются как направленные улучшение на технологических и эксплуатационно-технических свойств торкрет-бетона, в том числе долговечности, особенно в условиях воздействия жидких агрессивных сред, так и оптимизации технологии изготовления торкрет-бетонных покрытий. Параметры коррозионного массопереноса, опираясь которые ОНЖОМ моделировать процессы переноса агрессивных растворов солей и целевых компонентов цементного камня в покрытии из торкрет-бетона, прогнозировать его долговечность в строительном материаловедении ранее не исследованы.

Целесообразен поиск решения проблемы прогнозирования долговечности бетонных и железобетонных конструкций в агрессивных жидких средах, поскольку своевременная их защита позволит значительно сократить экономический ущерб от последствий коррозионных разрушений, повысить надежность конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных жидкостей, снизить вероятность возникновения аварийных ситуаций. Необходимо фокусировать исследования на расширении комплекса прочностных и антикоррозионных свойств железобетона в соответствии со множеством вариантов его применения. В связи со всем вышеизложенным, представленная работа является актуальной.

Степень разработанности темы исследования. Большая заслуга в развитии и внедрении этого прогрессивного способа бетонирования в отечественное подземное строительство принадлежит В.М. Мосткову, труды и исследования которого явились тем фундаментом, на котором успешно развиваются дальнейшие научные изыскательские работы по технологии, конструированию и расчету торкретбетонных покрытий.

Значительный вклад в разработку материалов и технологий устройства торкретбетонных покрытий в практику строительства внесли работы отечественных ученых Н.А. Агрызкова, С.А. Атманских, С.М. Баева, А.С. Брыкова, И.Л. Воллера, Б.Г. Грязнова, Д.М. Голицинского, М.В. Тушинского, М.Г. Дюженко, М.И. Карамышева, М.Н. Марчукова, А.Р. Машина, В.Я. Мищенко. Необходимо отметить и работы зарубежных специалистов: Л. Рабцевича, Э. Роттера, Р. Линдера, Ф. Пахера, Л. Мюллера, И. Вебера, Т. Райани, А. Манфреда, П. Бамонте, П. Чой, Дж. Танзаде, К. Палья, П.Б. Трухильо, М. Джолин, Б. Массикотт, Дж. Ванг, Д. Уильям, Г.Д. Пегги, 3. Чжан и др.

Фундаментальные исследования коррозионных процессов, протекающих в бетоне и железобетоне ранее проводились научными школами профессора В.М. Москвина, академика РААСН Е.М. Чернышова. В настоящее время продолжаются в Научно-исследовательском институте бетона и железобетона им. А.А. Гвоздева академиком МИА В.Ф. Степановой, академиком РААСН С.С. Каприеловым, Н.К. Розенталем; Московском В государственном строительном университете академиком РААСН В.Т. Ерофеевым; научной школой академика РААСН С.В. Федосова в Иванове; в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете имени PAACH В.П. Селяевым, Н.П. Огарева академиком советником PAACH Т.А. Низиной; в Российском университете транспорта членом-корреспондентом РАН, президентом Российской инженерной академии Б.В. Гусевым; Саратовском государственном техническом университете им. Гагарина Ю.А. академиком РААСН В.В. Петровым; в Донском государственном техническом университете академиком РААСН Л.Р. Маиляном; в Белорусском национальном техническом университете иностранным академиком РААСН С.Н. Леоновичем. Изучением деградационных воздействий в строительстве и ЖКХ, обследованием, проектированием и расчетом энергоэффективных зданий и сооружений занимаются академик РААСН Н.И. Карпенко и чл.-корр. РААСН В.И. Римшин в Научно-исследовательском институте строительной физики РААСН.

Модифицированию структуры бетонов из неорганических вяжущий, ускорению процесса твердения бетонов, улучшению физических, механических и химических свойств композитов на основе цементных бетонов посвящены исследования Ю.М. Баженова, Н.О. Копаницы, М.А. Гончаровой, Д.Н. Коротких, В.С. Лесовика, Н.В. Любомирского, А.С. Брыкова, В.И. Калашникова, С.С. Каприелова, Е.В. Королева, Ю.В. Пухаренко, О.В. Артамоновой, В.В.

Строковой, В.И. Логаниной, П.Н. Курочка, Г.В. Несветаева, Р.С. Федюка, И.В. Ерофеевой и др.

Были изучены многие аспекты коррозии бетона, вызванной жидкими и газовыми агрессивными средами, природа поровой жидкости в затвердевшем бетоне, электрохимия стали при наличии агрессивных ионов и т.д. Изучению этих вопросов посвящены работы Ю.М. Баженова, В.И. Бабушкина, О.П. Мчедлова-Петросяна. Г.С. Рояка, Ф.М. Иванова, С.Н. Алексеева, Е.А. Гузеева, Б.В. Гусева, В.М. Латыпова, И.Г. Овчинникова.

Современные методы исследований позволяют получить достоверные данные о физико-химических и структурных изменениях, происходящих в торкрет-бетоне при воздействии различных агрессивных сред, спроектировать необходимый комплекс мер как первичной, так и вторичной защиты строительных материалов, изделий и конструкций от коррозии. Тем не менее, массоперенос определяющий коррозионную стойкость и долговечность торкрет-бетонов, не исследован.

Данная работа является продолжением исследований по проблеме долговечности строительных объектов на основе изучения реальных условий работы бетона в конструкциях морских сооружений на побережье о. Сахалин. Коррозионные процессы с трудом моделируются во времени и требуют длительных испытаний, поэтому проверка достоверности предлагаемых методов прогноза долговечности в натурных условиях является важной составляющей для разработки модели динамики и кинетики процесса коррозии.

Научная гипотеза диссертационного исследования заключается в том, что долговечность торкрет-бетонных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия растворов солей, определяется как внешними факторами (вид и концентрация раствора, продолжительность его действия), так и внутренними. Торкрет-бетонные покрытия, изготовленные формованием под давлением и уплотнением за счёт энергии удара рационально подобранной бетонной смеси, физическими, обладают улучшенными механическими И химическими свойствами, по сравнению изделиями, произведенными по технологии опалубочного формования. Капиллярно-пористая структура торкрет-бетона,

ввиду особенности технологии его изготовления, обладают низкой диффузионной проницаемостью, что ингибирует процессы переноса агрессивных растворов солей и целевых компонентов цементного камня в покрытии из торкрет-бетона, а, следовательно, повышает их коррозионную стойкость.

Цель диссертационного исследования установить закономерности деструкции торкрет-бетонных покрытий в условиях воздействия агрессивных растворов солей, формализация параметров исследуемого процесса коррозии для разработки математической модели его реальной работы в конструкции при расчете срока службы и оптимизации технологий обеспечения долговечности бетона.

Для достижения цели были определены задачи:

- Изучить уровень развития науки о физико-химических процессах в капиллярно-пористой структуре торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред, оценить современные технологии нанесения торкрет-бетонных покрытий, провести мониторинг применяемых модифицирующих ускоряющих и гидрофобизирующих добавок.
- Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики коррозии торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред; установить численные параметры, определяющие долговечность торкрет-бетонов в условиях воздействия растворов солей.
- На основе полученных экспериментальных данных определить числовые значения параметров, лимитирующих массоперенос при коррозии торкретбетонов: коэффициенты диффузии гидроксида кальция и солей, коэффициенты массоотдачи.
- Разработать физико-математическую модель нестационарного массопереноса целевого компонента (гидроксида кальция) в жидкость и параллельно протекающего процесса диффузии агрессивных солей из жидкости в торкрет-бетонное покрытие для расчета его долговечности.
- Провести численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику коррозии железобетонного изделия при наличии на нем торкрет-бетонного покрытия в условиях воздействия растворов солей.

- Разработать и обосновать рекомендации рационального проектирования и ремонта железобетонных конструкций нанесением торкрет-бетонного покрытия, подверженного при дальнейшей эксплуатации воздействию водной солевой среды.

Научная новизна наиболее существенных результатов:

- установлено влияние физико-химических процессов коррозионного разрушения в растворах сульфата и хлорида натрия некоторых составов торкретбетона, наносимых по различным технологиям, определены коэффициенты диффузии катионов кальция, хлорид и сульфат анионов, что в совокупности позволит прогнозировать долговечность торкрет-бетонных покрытий;
- определены концепции долговечности торкрет-бетонных покрытий и прогнозирования срока службы исследуемых материалов в условиях воздействия растворов солей;
- разработана методика прогнозирования временных интервалов, в границах которых обеспечивается защита арматуры бетона, заключающаяся в построении профилей концентраций по толщине образца в условиях активации механизмов проникновения агрессивных солей через защитный слой из торкретбетона к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в жидкую агрессивную среду;
- разработана массообменных математическая модель процессов железобетонной модельной торкрет-бетонным пластине c покрытием, учитывающая физико-химические особенности коррозионного разрушения в условиях воздействия агрессивных растворов солей, позволяющая проводить построение полей концентраций агрессивный солей и гидроксида кальция, анализировать влияние основных параметров системы на массоперенос, исследовать скорость коррозии.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Получены представления о закономерностях протекающих физико-химических превращений в системе «солевой раствор – торкрет-бетонное покрытие», которые могут быть использованы для управления процессами деструкции бетона и

арматуры, с целью обеспечения требуемой долговечности и для прогнозирования срока службы изделий.

Результаты исследований коррозии торкрет-бетона в условиях воздействия растворов сульфата и хлорида натрия, в виде коэффициентов массопереноса и массоотдачи, интенсивности поглощения массы дают возможность определять количественное распределение содержания сульфатов и хлоридов, гидроксида кальция по толщине торкрет-бетонного покрытия, прогнозировать срок службы торкрет-бетонных изделий. Установленное распределение пор по размерам некоторых составов торкрет-бетона, наносимых по различным технологиям, а также относительное изменение прочности и массы торкрет-бетонных изделий при длительном воздействии растворов хлорида и сульфата натрия дает представление о степени диффузионной проницаемости и коррозионной стойкости торкрет-бетонов с различным соотношением вида вяжущих, заполнителей, добавок и воды.

Предложенная математическая модель нестационарного массопереноса агрессивных растворов солей и гидроксида кальция в торкрет-бетоном покрытии, учитывающая химические превращения переносимых веществ, позволяет определять теоретическое время достижения агрессивными растворами солей границы покрытия, начала разложения высокоосновных соединений цементного камня и времени достижения агрессивными ионами поверхности арматуры.

Сформулированы рекомендации, которые позволяют оптимизировать технологические решения для обеспечения долговечности торкрет-бетона, что дополняет область проектирования оптимальных технологических решений для обеспечения коррозионной стойкости. Предложенные рекомендации могут быть полезны в практической деятельности, где требуется рациональный подход к выбору технологических решений для создания долговечных конструкций в конкретных условиях эксплуатации.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе обобщены, систематизированы и проанализированы имеющиеся в отечественной и зарубежной научно-технической литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулированы задачи, предложены пути их выполнения и

проведена проверка достоверности полученных результатов. Для этого использованы методы теоретического и эмпирического уровня исследований.

Полученные результаты и выводы основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, исследований: высокоинформативных методов ртутной интрузионной порометрии; дифференциально-термического анализа; титриметрического метода определения катионов кальция; электрометрического метода; комплексонометрического метода определения содержания сульфатов, титрования хлорид анионов азотнокислой ртутью, а также подтверждены высокой сходимостью результатов расчетов и экспериментальных данных и корреляцией с известными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследований влияния физико-химических процессов коррозионного разрушения в растворах сульфата и хлорида натрия некоторых бетонных смесей для нанесения торкрет-бетона;
- методика прогнозирования времени достижения агрессивными растворами солей границы покрытия и поверхности арматуры;
- математическая модель массообменных процессов в железобетонной модельной пластине с торкрет-бетонным покрытием, учитывающая физико-химические особенности коррозионного разрушения в условиях воздействия агрессивных растворов солей.

Достоверность и обоснованность полученных результатов. Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Достоверность обоснованность полученных результатов обусловлены поставленным применяемых методов задачам, использованием соответствующих ГОСТ, согласованностью теоретически рассчитанных и экспериментальных данных в пределах допустимой погрешности, а также соответствием полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о реальной картине процесса деструкции изделий с покрытием из торкрет-бетонов и результатам исследований, полученных другими авторами. Экспериментальное значение исследуемых величин определялось при получения результатов пяти измерений, с доверительной вероятностью 0,92.

диссертационного Апробация работы: результаты исследования представлены рассмотрены Международной научно-практической на конференции «Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства» 2021 г. Курск, Международной межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые - развитию национальной технологической инициативы (ПОИСК)» г. Иваново, 2021-2024 гг.; 11-й Международной научно-практической конференции «Современные материалы, техника и технология» г. Курск, 2021 г.; IV Всероссийской (национальной) научно-практической конференции «Современные проблемы материаловедения», г. Липецк, 2023 г., IX межрегиональном семинаре «Экологические аспекты современных городов», г. Иваново, 2023 г.; Международной научно-практической «Качество конференции архитектура, строительство, жизни: транспорт, образование», г. Иваново, 2023, 2024 гг.

Внедрение результатов исследований. Рекомендации по повышению долговечности железобетонных конструкций с применением торкрет-бетонных покрытий внедрены компанией АО «Сахалин-Инжиниринг» при выполнении ремонтно-строительных работ. Рациональное проектирование защиты железобетонных конструкций сокращает расходы на ремонтновосстановительные работы на 17% (акт о внедрении от 25.12.2023, г. Южно-Сахалинск).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры строительства ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет» 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, изделия и конструкции», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Железобетонные и каменные

конструкции», «Обследование, реконструкция зданий испытание сооружений», «Управление жизненным циклом объектов капитального строительства», «Организация ремонтно-восстановительных работ на строительных объектах».

Личный вклад автора. Автор сформулировал цели и задачи, разработал программу и методологию исследований, разработал теоретическую концепцию; организовал и лично участвовал в проведении натурных обследований и экспериментальных изысканиях в лабораториях и на строительных площадках; обработал и проанализировал полученные результаты. Автор лично участвовал в обсуждении результатов исследований с научным руководителем.

Область исследований соответствует паспорту специальности **2.1.5.** Строительные материалы и изделия в части направления исследований: п.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; п.11. Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации; п.13. Разработка материалов и технологий для строительства, реконструкции и санации зданий и сооружений в различных климатических условиях с учетом сопротивляемости температурно-влажностным и другим факторам.

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 20 научных публикациях, в том числе: 9 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, из которых 2 статьи в научных журналах, индексируемых в международных реферативных базах данных Scopus, 1 статья в журнале, входящем в Russian Science Citation Index.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 49 таблиц, список литературы из 278 наименования и 5 приложений.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОРКРЕТБЕТОНА В КАЧЕСТВЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

1.1.Повышение долговечности строительных конструкций нанесением торкрет-бетонных покрытий

Бетонные и железобетонные конструкции, работающие в особо тяжелых условиях эксплуатации, требуют высокого качества исходных материалов для приготовления из них удобоукладываемых смесей и подбора соответствующих методов их получения. Под тяжелыми условиями эксплуатации в соответствии с нормативно-технической базой в строительстве, отраженной в сводах правил и государственных стандартах (см. приложение 1) принято считать, в первую очередь, воздействие агрессивных технологических сред при производстве различных жидких, твердых и газообразных продуктов, сопровождаемого температурными перепадами и цикличностью воздействия, а, кроме этого воздействие растворов агрессивных солей.

Конструкции, изготовленные из торкрет-бетона, при исследовании на стойкость обычно коррозионную упускаются ИЗ рассмотрения особенностей безопалубочной технологии высокоскоростного их изготовления в струе сжатого воздуха [1,48]. Большая кинетическая энергия, развиваемая частицами бетонной смеси, нанесенных на поверхности придает покрытию из торкрет-бетона повышенные характеристики ПО прочности, водонепроницаемости, морозостойкости, сцеплению с поверхностями нанесения [3,7,33,85,100-103].

Эксплуатация изделия с торкрет-бетонным покрытием, как и многих строительных материалов и конструкций, происходит в агрессивной окружающей среде. Для торкрет-бетонов опасными будут в первую очередь жидкие агрессивные среды: морская вода, содержащая значительное количество сульфат и хлорид анионов [230], а также грунтовые воды, в особенности на территориях, загрязненных промышленностью. Особенную опасность представляют изделия, подверженные воздействию воды океанов и открытых морей, которой, в частности, омываются побережье острова Сахалин. Значительное количество

сульфат анионов содержится в канализационных стоках и очистных сооружениях [79,84]. Как и для классических изделий опалубочного формования, скорость коррозии торкрет-бетона увеличивается при наличии циклических воздействий: нагревание-охлаждение, увлажнение-высыхание [148,154,200].

При эксплуатации строительных объектов возникают дефекты, которые проявляются в следующем: недостаточная плотность бетона, наличие пор, обнажение крупного заполнителя и арматуры, расслоение бетонной смеси, трещины в бетоне; нарушение защитного слоя бетона у арматуры; плохая связь старого и нового бетона в зоне рабочих швов; отклонения конструкций от проектных размеров (в плане и по высоте, наклон по вертикали и горизонтали); перегрузка конструкций в процессе строительства; повреждение конструкций и как следствие – появление трещин и прогибов, сколов.

Чаще всего, большинство дефектов устраняют удалением пораженного материала, с последующим восстановлением конструкций до необходимых размеров ремонтными бетонными составами.

Наиболее распространенными агрессивными к бетону жидкими средами являются вода и растворенные в ней кислоты, щелочи, соли (электролиты). Бетонные и железобетонные конструкции нередко разрушаются не только от воздействия растворов кислот, щелочей и солей высоких концентраций, но и от жидких агрессивных сред невысокой концентрации, например, грунтовых вод. Известны случаи разрушения бетона и пресными водами, имеющими в своем составе незначительное количество солей (дождевая, мягкая озерная и речная вода). Вместе с тем имеются многочисленные примеры полной сохранности бетонных железобетонных гидротехнических сооружений, подвергались действию морской воды. Таким образом, недостаточная стойкость бетона к агрессивным растворам не есть свойство, фатально присущее ему как материалу, а зависит от целого ряда факторов, и, в первую очередь от капиллярнопористой структуры цементного камня и самого бетона.

Капиллярно-пористая структура бетона определяет его диффузионную проницаемость и является главным фактором его стабильности. Первопричиной

разрушения реальных строительных конструкций из бетона и железобетона чаще всего является низкое качество строительных работ: наличие в бетоне раковин, открытой или недостаточно защищенной слоем бетона арматуры, а также технологические перерывы в бетонировании, вызывающие появление граничных поверхностей раздела между уложенными слоями бетона в конструкции.

Применение бетона минимальным водоцементным отношением, приготовленного на наиболее стойких видах цемента с соответствующими добавками и заполнителями, отвечающая требованиям стандартов его укладка и уплотнение, позволяют В значительной мере повысить долговечность конструкций и, в отдельных случаях, обеспечить их стойкость к воздействию солевых растворов высоких концентраций, даже при наличии течений при различных скоростях.

Увеличение плотности бетонной смеси, и, как следствие, снижение диффузионной проницаемости материала, наряду с исходными материалами, обеспечивается различными способами формования, укладки и уплотнения, в том числе вибрационными (на виброплощадках, внутренними и наружными вибраторами, поверхностными вибраторами) и невибрационными способами (центробежный, прессование, уплотнение и торкретирование). Перечисленным способам укладки бетона предшествует этап его приготовления транспортирования к месту укладки и только в способе торкретирования все эти совмещены. Кроме того, в случаях реконструкции, ремонта, восстановления бетонных и железобетонных конструкций, когда требуется не столько выполнение большого объема бетонных работ, сколько обеспечение габаритов элементов, конструктивных подверженных тем или иным коррозионным разрушениям наиболее приемлемым следует считать способ торкретирования [2,4, 6, 53, 63, 80, 81, 93, 99, 100, 102, 103].

В технической литературе существует два понятия: торкрет-бетон и набрызг-бетон. Торкрет-бетон отличается более высоким содержанием цемента и на практике используется для создания жестких гидроизоляционных покрытий, декоративных элементов и изготовления тонкостенных конструкций. Процесс

набрызг-бетона дальнейшим нанесения является развитием способа торкретирования, который с технологической точки зрения подразделяется на «сухое» и «мокрое» торкретирование. Различие между этими способами заключается в состоянии исходной смеси и в применяемых машинах и оборудовании. При «сухом» способе неувлажненная (естественной влажности до 8%) исходная смесь вводится в машину и посредством сжатого воздуха транспортируется по материальному шлангу к распылительному соплу, куда под давлением подводится вода для затворения. Таким образом, сухая бетонная смесь смачивается водой только непосредственно перед ее вылетом из сопла и в виде пластичного бетона наносится на рабочую поверхность. При «мокром» способе вода для затворения вводится заранее в исходную смесь перед загрузкой ее в транспортируется по машину. Готовая бетонная смесь трубопроводам посредством сжатого воздуха или насосов (механическим способом). В последнем случае к соплу подводится дополнительно сжатый воздух, который обеспечивает интенсивное набрызгивание бетонной смеси.

Торкретирование бетонной смеси, успешно реализованное и описанное в научной литературе в первый раз в США в 1910г. А в Германии в 1913 году создается фирма «Торкрет» по выпуску машин для торкретирования. И с этого времени метод торкретирования получает распространение в странах Европы, где его используют для ремонта и укрепления поврежденных бетонных и каменных конструкций, устройства покрытий в гидротехнических сооружениях и крепи в горных выработках.

В России первые опыты по торкретированию с применением специальных машин цемент-пушек проводились в 1916 г. военно-инженерным ведомством. Но, несмотря на удачные опыты и благоприятные отзывы о работе аппаратов, метод торкретирования должного распространения в России не получил. В СССР первые сведения об использовании торкрет-бетона появились в 30-х годах, когда инженеры П.И. Глужге и С. И. Дружинин подробно описали прочностные характеристики торкрет-бетона и опыт его применения в строительстве [3]. Позднее торкрет-бетон использовался при строительстве метрополитена. В эти же

годы торкрет-бетон начинает находить применение при сооружении водонапорных резервуаров, для защиты металла и дерева от коррозии и гниения, укрепления горных выработок, для облицовки тоннелей, плотин, стволов шахт, для нанесения огнеупорных обмазок на поверхности барабанов и камер паровых котлов, при ремонте железобетонных конструкций и т.д. [175,229].

1.2. Технологические особенности нанесения покрытий из торкрет-бетона

Торкретирование – это высокотехнологичный способ бетонирования, с помощью которого сегодня решаются различные задачи строительной индустрии, горнодобывающей промышленности, сельского хозяйства. Изобретенный в началеХХ века в США, этот механизированный способ укладки бетона очень быстро получил распространение во всем мире [123]. Торкретирование позволяет выполнять специальные, особо сложные работы, такие как проходка тоннелей, крепление береговых склонов, устройство шахтной крепи и многие другие. При этом более 90 % от общего объема применения торкретбетона приходится на крепление горных выработок [2]. Использование данной технологии в России в современном виде получило активное развитие в последние годы, что связанно со строительством олимпийских объектов в Сочи, транспортных сетей на Северном Кавказе, развитием метрополитена. Для создания инфраструктуры в условиях горной необходимость местности возникла В строительстве протяженных транспортных туннелей.

Нанесение бетонной смеси торкретированием - технологический процесс одновременного безопалупочного формования конструкции, материала или изделия и уплотнения бетонной смеси в струе сжатого воздуха. Благодаря большой кинетической энергии, развиваемой частицами смеси, нанесенный на поверхности раствор (бетон) приобретает повышенные характеристики по прочности, водонепроницаемости, морозостойкости, сцеплению с поверхностями нанесения [1-5].

Торкрет-бетон успешно применяется в ремонтных работах по защите подземных сооружений - туннелей, шахт; восстановлению и усилению

поврежденных конструкций, в том числе защитного слоя бетона; защите стальных конструкций; выполнению облицовки с целью защиты конструкций от воздействия огня; устранению дефектов строительства; ремонту мостов и гидротехнических сооружений и др.

В зарубежной и отечественной литературе в основном описана технология торкрет-бетона с указанием областей его применения, требования к материалам для изготовления торкрет-бетона, указаны основные свойства: прочность, водонепроницаемость. Сведения о коррозионных характеристиках торкрет-бетона практически отсутствуют.

В тоже время торкрет-бетонные покрытия имеют ряд преимуществ:

- высокая степень уплотнения наносимой бетонной смеси обеспеченная высокой скоростью подачи компонентов из сопла (до 30 м/с);
- вяжущие вещества вступают во взаимодействие с водой происходит только на выходе из сопла, что обеспечивает технологию сухого торкретирования;
- большая дальность и высота подачи до 300 м и до 100 м соответственно, возможно использовать в труднодоступных местах;
- небольшие размеры оборудования для перемешивания и нанесения бетонной смеси;
- улучшение механических и физических свойств покрытий достигается даже при использовании вяжущих и заполнителей низких марок.

При торкретировании бетонная смесь с помощью специального устройства (торкрет-машины) подается на обрабатываемую поверхность под давлением и уплотняется за счёт энергии удара [3]. Слои торкретбетона, в некоторых случаях достигающие толщины более 25 см, должны быстро и прочно закрепляться на неровных вертикальных поверхностях, на сводах тоннелей, шахт, на труднодоступных участках и узлах оборудования. Кроме этого, при торкретировании должен обеспечиваться минимальный отскок бетонной смеси.

Торкретирование может осуществляться «сухим» или «мокрым» способами [4–5]. При «сухом» торкретировании в сопло торкрет-аппарата

сжатым воздухом подается сухая смесь компонентов (заполнитель, цемент, порошкообразные добавки), где она смешивается с водой или водным раствором добавок и затем выбрасывается на обрабатываемую поверхность. При «мокром» торкретировании в сопло торкрет-аппарата подается готовая бетонная смесь, сжатый воздух и раствор добавок. Благодаря своим преимуществам, мокрый способ торкретирования к настоящему времени получил наибольшее распространение, особенно при выполнении крупных работ. Некоторые страны уже практически полностью отказались от сухого способа торкретирования [2]. Лидирующее местов развитии метода мокрого торкретирования среди европейских стран занимают Норвегия, Швейцария, Италия; проведение масштабных горнопроходческих работ и строительство тоннелей обусловлено особенностями географического протяженных положения этих стран.

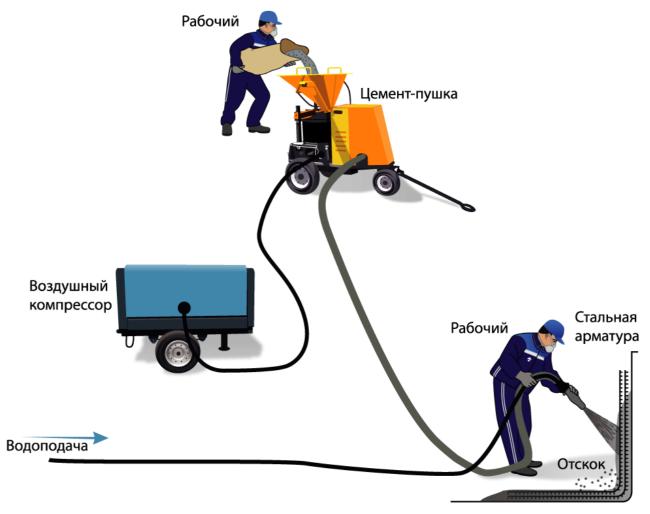


Рис.1.1. Технологическая схема торкретирования по сухому способу производства

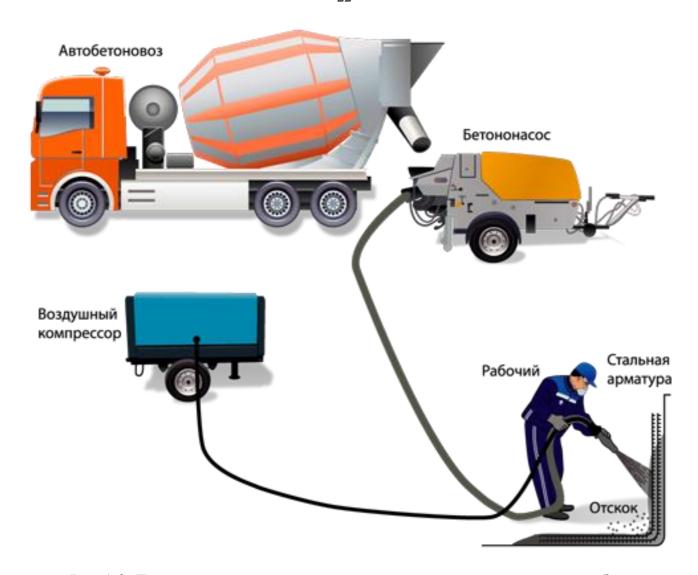


Рис.1.2. Технологическая схема торкретирования по сухому способу производства

В состав смеси для сухого торкретирования входят мелкофракционные заполнители, портландцемент и модифицирующие добавки. Она загружается в торкрет-установку, откуда подается в сопло за счет давления сжатого воздуха. В сопле сухой состав смешивается с водой, обеспечивающей гидратацию цемента, и подается на основание. Во время соударения смеси с ремонтируемой поверхностью происходит уплотнение состава. Поскольку при сухом торкретировании не требуется предварительного затворения смеси водой, обеспечивается высокая производительность работы и появляется возможность наносить толстый слой ремонтного состава за один проход.

При мокром способе в сопло под давлением сжатого воздуха поступает предварительно затворенная водой и тщательно перемешанная смесь. По отдельному шлангу к соплу подается сжатый воздух, смесь переводится во взвешенное состояние и под давлением наносится на бетонируемые поверхности («пневмобетонирование»). Мокрое торкретирование сплошным потоком обеспечивает равномерный состав ремонтной смеси, пониженное пылеобразование и минимальный отскок (потери) состава при соударении с поверхностями.

Сухой способ применяют для нанесения торкрета, а мокрый - для торкрета и набрызг-бетона. Каждый из способов характеризуется своими техническими средствами и особенностями выполнения операций. У каждого из двух методов есть свои преимущества и недостатки. Выбор между сухим и мокрым торкретированием осуществляется, исходя из специфики работы на объекте, особенностей конструкции и других факторов. Для каждой технологии выпускаются свои торкрет-смеси, состав которых оптимизирован под определенный технологический процесс.

Описанным методом можно восстанавливать все виды бетонных сооружений, в т.ч. взлетно-посадочные полосы, плотины, резервуары, туннельную обделку, гидротехнические сооружения, мосты и др.

Торкрет-бетон хорошо пригоден для усиления стальных конструкций, таких как балки или опоры из профильной стали. Торкрет-бетонное заполнение сечения не только повышает их несущую способность, но одновременно является эффективной противопожарной защитой.

производства технологии строительного выполнено несколько исследований для повышения качества работ по нанесению покрытий из торкретбетона: осуществлено моделирование параметров технологического процесса сухого торкретирования поверхностей строительных конструкций [1,269]; с технико-экономической точки зрения оптимизирован выбор оборудования для [48]; производства торкрет-бетона разработана технология возведения малоэтажных зданий методом мокрого торкретирования [97]; исследовано

торкретирование в электрическом поле, создаваемом постоянным высоким напряжением [100,101]; изыскана возможность применения мелкозернистого торкрет-бетона для строительства туннелей метро [175,229].

Основной отличительной особенностью бетонной смеси ДЛЯ торкретирования является необходимость введения в ее состав, непосредственно в процессе укладки (в процессе торкретирования), эффективного ускорителя В значительных количествах (5-10% от массы схватывания обеспечивающих завершение схватывания в течение нескольких минут. В технологии торкретирования применение бесщелочных ускорителей схватывания на основе сульфата алюминия, помимо вышеперечисленных преимуществ, обеспечивает лучшую адгезию к основанию и сокращение «отскока» торкретируемого материала [5].

1.3. Модифицирующие добавки бетонных смесей для торкретирования

В обеспечении качественного торкретирования важнейшую роль выполняютускорители схватывания и твердения, входящие в состав торкрет-бетонных смесей. В отличие от обычного бетона, в торкрет-бетонах добавкиускорители являются практически неотъемлемой составляющей. Расход ускорителя в торкрет-бетонах выше, чем при обычном бетонировании, и составляет 6–8 %, иногда и более, от массы цемента. В связи с этим, основная доля производимых и потребляемых ускоряющих добавок относится к ускорителям для торкрет-бетонов. К примеру, в Норвегии в 2006 г. потребление ускорителей для торкретирования в 10 раз превысило потребление обычных ускоряющих добавок [13].

В отличие от ускорителей для обычных бетонов, ускоряющие добавки, применяемые при торкретировании, должны обеспечивать, причем одновременно, более быстрое схватывание бетонной смеси и более интенсивное развитие ранней прочности (1–8 МПа уже через 6 часов после нанесения). Следует отметить, что в РФ до сих пор отсутствует единая нормативная документация, регламентирующая характеристики ускорителей для торкрет-

бетонов. Согласно европейскому стандарту [25], ускорители, используемые в торкретировании, должны обеспечивать схватывание бетонной смеси в течение 3—12 мин; в суточном возрасте прочность бетона на сжатие должна быть выше прочности бездобавочного камня не менее, чем на 20 %. При этом снижение прочности на 28 сутки не должно превышать 25 %, по сравнению с контрольным образцом.

На сегодняшний день почти 100 % добавок-ускорителей производится в виде водных растворов, и лишь в небольшом ассортименте добавки выпускаются в виде порошков, иногда применяемых при CVXOM торкретировании. В случае сухого торкретирования твердый ускоритель может быть предварительно перемешан с цементом и другими добавками. Между тем, применение ускорителей в виде водных растворов, в том числе при сухом способе, имеет ряд важных преимуществ. Оно обеспечивает более экономичное и точное дозирование добавки, равномерное распределение добавки в бетоне и отсутствие пылеобразования; меньший расход добавки и ее лучшее распределение в бетоне, по сравнению с сухими ускорителями, положительно сказывается на его свойствах.

Крупнейшими производителями добавок-ускорителей являются фирмы БАСФ (BASF), Зика (Sika), Мапей (Мареі), МС Ваисhетіе (Эм Си Баухеми), проявляющие также высокую активность в совершенствовании этих добавок и создании новых решений. В настоящее время у ведущих компаний, производящих химические добавки в бетоны и растворы, существуют целые линейки добавок ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона: МЕҮСО SA, Delvo Crete (BASF); Sigunit (Sika); Мареquick (Мареі); Centrament Rapid (МС-Ваиchemie) [23]. В РФ производство добавок-ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона осуществляется компаниями Полипласт (Реламикс Торкрет) и Эм-Си Баухеми (Центрамент Рапид 640 R и 650 R, см. рисунок 1.3.).

Механизмы, лежащие в основе действия добавок-ускорителей, довольно сложны и разнообразны, и поэтому изучены еще не в полной мере [14]. Как

известно, схватывание обычного цементного теста в отсутствие добавок, влияющих на кинетику гидратации, наступает в результате завершения индукционного периода, т.е. через \sim 2 ч после приготовления цементного теста. Продолжительность индукционного периода определяется временем достижения в жидкой фазе цементного теста значительного пересыщения ионами ${\rm Ca^{2+}}$ по отношению к продуктам гидратации (${\rm Ca(OH)_2}$ и C-S-H) и образования центров нуклеации, способных к дальнейшему росту [8,11]. При образовании геля C-S-H вколичестве, достаточном для формирования контактов между цементными зернами, наступает схватывание теста. Таким образом, начало схватывания приходится на завершение индукционного периода и начало интенсивного образования гидратных фаз.



Рис. 1.3. Предварительные испытания ускорителя Центрамент Рапид 640 R перед применением в Рокском тоннеле

В некоторых случаях может иметь место мгновенное схватывание цементного теста при затворении цемента водой. В рядовой практике этот процесс относится к разряду нежелательных. Обычно проблема мгновенного схватывания возникает, если количество гипса, вводимое при помоле клинкера, является недостаточным для обеспечения протекания гидратации алюминатной

фазы с умеренной скоростью [10–13]. Быстрое схватывание может также наступить, если в составе гипса преобладают малорастворимые его формы (ангидрит), не обеспечивающие создание в поровой жидкости высокой концентрации сульфат-анионов и катионов кальция, необходимых для образования эттрингита. В условиях дефицита продуктов растворения гипса алюминатная фаза активно взаимодействует с водой с образованием фаз пластинчатой морфологии (AF_m) — гидроалюминатов кальция, а также (при участии сульфат-ионов) гидрата моносульфоалюмината кальция $C_3A\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$ [10–12].

По сравнению с фазой C_3A , алюмоферритная фаза обладает меньшей гидратационной активностью и ее роль в этих процессах на ранних стадиях гидратации менее значима [12].

Исходя из этого, в качестве добавок, обеспечивающих быстрое схватывание и набор ранней прочности, используются или могут быть использованы: 1) вещества, принимающие участие в быстром образовании геля C-S-H в цементной композиции и/или стимулирующие гидратацию силикатных фаз цемента; 2) вещества, принимающие участие в быстром образовании фаз AFm и AFt и/или стимулирующие гидратацию фазы C₃A.

От состава добавок во многом зависят физико-механические свойства бетона как в раннем, так и в позднем возрасте, а также устойчивость бетона к некоторым видам коррозионного воздействия. Определяющее значение при этом имеют вводимые с добавками щелочные соединения. Ускорители схватывания и твердения для торкретбетона в зависимости от содержания щелочей разделяют на щелочные и бесщелочные. К щелочным добавкам относят такие, которые содержат соединения щелочных металлов в количестве более 1 % масс. в пересчете на Na₂O.

Интенсивное образование фаз AFm и AFt лежит в основе действия алюминатов натрия и калия, широко применяемых в качестве ускорителей при торкретировании [14]. При общей дозировке 2,5–5,5 % добавки, содержащие алюминат калия являются более эффективными, но при этом и более

дорогостоящими. Ускоряющая активность алюминатов зависит от типа, минералогии и удельной поверхности цемента, средняя потеря прочности в поздние сроки составляет 20–25 % по сравнению с контрольным составом [105].

Взаимодействие алюмосодержащих добавок с гипсом [19] создает дефицит последнего в цементном тесте и таким образом способствует более активному протеканию гидратационных процессов с участием фазы С₃А [25] с образованием продуктов, которые по сравнению с эттрингитом обеднены сульфатами (фаз типа AFm). При этом высокая щелочность цементных паст с добавками алюминатов оказывает стимулирующий эффект и на гидратацию силикатных фаз клинкера [17].

В качестве ускорителей не менее эффективно действуют растворы силикатов натрия или калия. Принцип их действия основан на быстром образовании цементирующей фазы кальциево-силикатного гидрогеля, образуемого взаимодействием силикат-ионов из добавки и ионов Ca²⁺, переходящих в раствор из силикатных фаз клинкера. По-существу, имеет место обменная реакция, в результате которой в жидкой фазе цементной пасты появляется дополнительные ионы ОН- в количестве, эквивалентном количеству щелочных катионов, например:

$$Ca(OH)_2 + H_2SiO_4^{2-} \rightarrow CaH_2SiO_4 + 2OH^{-}$$
 (1.1)

В условиях высоких значений рН жидкая фаза цементного теста становится пересыщенной по Ca(OH)₂, в результате чего практически сразу инициируется кристаллизация портландита и фазы C-S-H; таким образом, при гидратация силикатных фаз в присутствии щелочных силикатов индукционный период не наступает или является предельно коротким, вследствие чего происходит быстроесхватывание цементного теста [24].

Алюминаты и силикаты натрия и калия являются щелочными ускорителями, действующими очень эффективно, вызывающими быстрое схватывание бетонных смесей и в некоторых случаях возрастание начальной прочности. Этому способствуют высокие значения рН, стимулирующие гидратацию силикатных фаз портландцемента; в случае силикатов натрия

увеличение ранней прочности обусловлено также быстрым образованием C-S-Н при участии силикатных ионов добавки. Однако присутствие щелочных соединений в высоких дозировках приводит к существенному снижению поздней прочности [21,22].

Среди других ускорителей щелочного типа, используемых в торкретных работах, следует отметить карбонат калия, при умеренных и высоких дозировках (>0,1 %) вызывающего мгновенное схватывание. Эффективность карбоната калия обусловлена протеканием обменных реакций с его участием с образованием малорастворимых фаз и влиянием на рН жидкой фазы цементного теста. Предполагается также, что карбонат калия взаимодействует с гипсом, образуя сингенит (K_2SO_4 · $CaSO_4$ · H_2O). Это приводит к тому, что гипс становится неэффективным в регулировании гидратации C_3A , вследствие чего происходит мгновенное схватывание [21].

Применение щелочных ускорителей может привести к появлению высолообразований [24,25], и более того — к развитию щелочной коррозии бетона, в том случае, если в составе заполнителей присутствуют включения, реакционно- способные по отношению к щелочам.

Разработка и внедрение эффективных бесщелочных ускорителей, осуществляемые в последние десятилетия, обусловлены необходимостью повышения эксплуатационных характеристик бетона, прежде всего его устойчивости к щелочной коррозии и сохранения высоких прочностных показателей в позднем возрасте. Все больше современный торкрет-бетон находит применение не только в качестве временного укрепления, но и как долговременный отделочный материал для постоянного защитного покрытия, к которому должны быть применимысоответствующие критерии долговечности и прочности. Исторически первыми бесщелочными ускорителями схватывания были сухие добавки, что обусловлено доминирующим на тот момент способом торкретирования.

В качестве твердых ускорителей для торкретирования применяются сульфоалюминаты кальция [23]. Добавки на базе сульфоалюминатов кальция

чащевсего представлены соединениями Кляйна типа $C_4A_3\overline{S}$, который является основой большинства сульфоалюминатных цементов. Данная фаза образуется в результате спекания при 950–1350°C эквимолярных количеств оксидов кальция, алюминия и серы, содержащихся как в синтетических, так и в природных материалах. Быстрое схватывание в случае применения добавок на этой основе обуславливается образованием эттрингита; отмечается отсутствие влияния добавок на гидратацию алита и формирование C-S-H геля. При равномерном образовании эттрингита в цементной массе помимо ускоренного схватывания происходит увеличение трещиностойкости и прочностных характеристик. Однако, добавки сульфоалюмината кальция при передозировках, в результате локальных скоплений зон роста высокосульфатных гидроалюминатов кальция, способны оказывать негативный обратный эффект. Преимущественной причиной данного явления является неравномерное распределение добавки в сухой смеси, которая в силу своего ускоряющего механизма действия оказывает расширяющий эффект [39]. Помимо этого к недостаткам можно отнести затянутое время схватывания и высокие эффективные дозировки >10 %.

В конце XX века для торкретирования стали применять бесщелочные ускорители схватывания на основе алюминатов кальция [23]. Обычно 6-12 % эффективными дозировками являются ПО массе цемента. Предполагается, что основой ускоряющего действия добавок этого типа является взаимодействие их с водой без прямого содействия гидратирующихся компонентов цемента. При дозировках менее 7 % труднодостижимы высокие значения ранней прочности и нанесение толстых слоев торкретбетона на горизантальные поверхности (своды). Снижение конечной прочности значительно ниже по сравнению с щелочными ускорителями. Главным недостатком является высокая гигроскопичность данных добавок, в результате чего возникает необходимость установки сушильных устройств в комплексе применяемойтехнологической цепи.

Наиболее известные добавки этого типа выпускаются на основе аморфных алюминатов кальция типа $C_{12}A_7$ [23]. Эти добавки являются смесью алюминатов

кальция с сульфатсодержащим компонентом, чаще всего с безводной формой гипса — ангидритом. Действие этих комплексов основывается на образовании эттрингита, в результате которого, как и в случае сульфоалюминатов кальция, сокращаются сроки схватывания и происходит возрастание начальной прочности.

В таблице 1.1 представлен состав ускорителей известных производителей [13,14,21-25]. Содержание Al_2O_3 в виде гидроксосульфатов алюминия в добавках-ускорителях составляет 8-15 % масс., при этом $Al(OH)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ обеспечивают примерно одинаковый вклад по Al_2O_3 . Пересчет данных, представленных в таблице 1, показывает, что молярное соотношение Al/S в синтезируемых растворах находится в пределах значений $0,9\div2,6$ (в формуле $n=0,7\div5,8$). Общее содержание растворенных компонентов в этих добавках составляет 40-50 %. По своей природе, стабилизированные смеси подобных соединений алюминия представляют собой концентрированную донорную систему для сверхбыстрого образования эттрингита в средегидратирующегося цемента.

Принципиальное отличие механизма действия водных растворов гидроксосульфатов алюминия от сульфоалюминатов кальция или смешанных систем алюминатов кальция заключается в том, что жидкая добавка не содержит кальция и полностью ориентирована на гидроксид кальция, образуемый в процессе гидратации цемента. Очевидно, что добавки этого типа являются следующим эволюционным шагом сухих бесщелочных добавок, сохраняя общую идею роста прочности и ускорения схватывания, они приспособлены к применению в доминирующем методе нанесения торкрет-бетона, при этом лишены недостатков хранения, дозирования, распределения в смеси.

Дополнительным отличием служит возможность химической модификации растворов гидроксосульфатов алюминия для повышения технологичности, введением дополнительных органических веществ, а не только подбором материального баланса участвующих во взаимодействии оксидов со стороны цемента и добавки.

Таблица 1.1 - Состав бесщелочных ускорителей для торкрет-бетонов, по

данным патентной литературы

данным патентнои литературы									
Патентообладатель	Состав								
патентоооладатель	Основные компоненты		Вспомогательные компоненты						
DV Civilini Chami	Неорганичес	A1.(CO.)	Органические карбоновые кислоты (муравьиная, молочная, щавелевая)						
BK Giulini Chemie	кие	$Al_2(SO_4)$							
GmbH (DE)	основные	3							
	соли								
	алюминия								
	50–65 %	30–40 %		5–10 %					
Construction	Al(OH) ₃	Al ₂ (SO ₄)	H ₃ PO ₄ ,	ДЭА					
Research &		3	НСООН	,					
Technology GmbH	16–20 %	40–50 %	6–10 %	0,5–1,5 %					
	Al(OH) ₃	Al ₂ (SO ₄)	HOCH ₂ COO	ДЭА/ТЭА	, ,	Вода			
Angelskaar	(-);	3	Н						
	18 %	4 2%	4 %	1,00 % 35 9		35 %			
	Al(OH) ₃	$Al_2(SO_4)$	НСООН	ДЭА	Bo				
	-(2/3	3		r1 -		,			
MBT Holding AG	18 %	42 %	8 %	6 %	6 % 26 %				
(BASF Construction	Гидроксосу				Вод				
Chemicals)	алюмин	_	HNO ₃ 65 %	Латекс	ТЭА+ДЭ	, ,			
					A	a			
	(Gecedra								
	17,9 %		7,7 %	6,15%	7+1,5%	55%			
	Al(OH) ₃	$Al_2(SO_4)$	H_3PO_4	ДЭА					
		3							
Патентообладатель			Соста						
Патентоооладатель	Основные ком	1		ные компоненты					
MBT Holding AG	15–25 %	40–48 %	0–1,5 %		4–7 %				
(BASF Construction	Гидроксосульфат алюминия(Gecedral L)		Карбоновые	ДЭА/ТЭА Вода		Родо			
Chemicals)			кислоты			Бода			
Chemicals)	10.25	2,1	(C1–C6).	0,5–2 % 50–60		7 0 6 0 0/			
	10–35		1–2 %			50–60 %			
	Al(OH) ₃	Al ₂ (SO ₄)	H ₃ BO ₃ ,	Кремнезол	ДЭ	A			
	5. 20 o/	3	H ₃ PO ₄	Ь	0.5	0/			
	5–20 %	30–50 %	0,5–8 %	0–10 %	0-5	1			
SIKA TECHNOLOGYAG	Al(OH) ₃	$Al_2(SO_4)$	НСООН	$Mg(OH)_2$	ДЭА	Глицери			
	0.50/	3	1 160/	0.1.10.0/	0.10.0/	Н			
	0–5 %	40–60 %	1–16 %	0,1–10 %	0–10 %	0–8 %			
	Al(OH) ₃	$Al_2(SO_4)$	НСООН	$Mg(OH)_2$	ДЭА	Вода			
	10 15 0/	3	15 25 27	1 7 0/	2.5.2.07	15 20 0/			
	10–15 %	35–40 %	15–25 %	1–5 %	2,5–3 %	15–30 %			
	Al(OH) ₃	$Al_2(SO_4)$	HF (40%)	ЭДІА	ЭДТА ДЭА				
	10%	20–40%	15–20%	0,50%	0–7,	5%			
	Al(OH) ₃		$_{2}(SO_{4})_{3}$			Вода			
Weibel	0–7 %	0–50 %		0,70 %	0–8 %	30 %			
	1	0 30 70		- , , -		/ -			

ДЭА – диэтаноламин; ТЭА – триэтаноламин; ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

Введение в растворы незначительных количеств органических модификаторов позволяет повышать рост прочности в более поздние сроки, регулировать начальную кинетику твердения и увеличивать адгезию слоев за счетфизически связанной воды.

Пластифицирующие добавки используются при мокром способе торкретирования для понижения водоцементного соотношения и повышения прочности, плотности и долговечности получаемого бетона. Для создания высококачественных торкрет-бетонов прочностью порядка 50 МПа применяемые на практике значения в/ц должны быть менее 0,45.

Диэтаноламин на гидратацию цемента оказывает действие, аналогичное ТЭА, однако по сравнению с ТЭА не снижает прочность цементного камня в позднем возрасте и поэтому считается более эффективной добавкой [8].

Дальнейшее перспективы развития ускорителей для торкретбетона связаны с поиском путей, удешевляющих их синтез и повышающих их эффективность, а также с определением последствий их применения в долгосрочном периоде.

1.4. Физико-химические особенности коррозии бетона в условиях воздействия жидких агрессивных сред

Коррозия представляет процесс разрушения конструкции или материала в результате воздействия химических или физических факторов[110]. Сохранение требуемых свойств строительных материалов, изделий и конструкций для обеспечения технической безопасности объектов строительства на всем жизненном цикле стало серьезной проблемой в строительной инженерии за последние несколько десятилетий, как для вновь возводимых объектов, так и для существующих зданий и сооружений. Элементы, изготовленные с применением вяжущих веществ, в особенности портландцемента, не являются исключением. Известно, долговечность материалов и конструкций обеспечивается средствами первичной и вторичной защиты [140,186], а механизм и интенсивность коррозии является совокупностью внешних и внутренних факторов.

Внешние факторы связаны с окружающей средой эксплуатации конструкции. СП 28.13330.2017 (Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85) «Защита строительных конструкций от коррозии» выделяет следующие агрессивные окружающие среды для строительных конструкций: газообразная (прежде всего воздух, содержащий в разной концентрации агрессивные вещества в виде газа, пара, аэрозоли); твердая (пыль или мелкие частицы загрязняющих веществ, осаждаемые на поверхности конструкции); жидкая (речные, морские, грунтовые воды; жидкие промышленные и бытовые отходы); биологически активная (бактерии, грибы, лишайники) [83].

Деструкцию материалов, наряду с внешними факторами, вызывают и внутренние: высокая диффузионная проницаемость (например, легких бетонов); взаимодействие элементов заполнителей с составляющими цементным камнем (кремнезема с щелочными растворами); различное температурное расширение цементного камня, мелкого и крупного заполнителей и др. Внутренние факторы прежде всего связаны с особенностями исходных компонентов, технологии изготовления бетонной смеси и конструкции. Все эти факторы можно ограничить уже на стадии возведения объекта строительства.

По классификации, предложенной профессором В. М. Москвиным [110], коррозию, при воздействии на бетон жидкостей, следует разделит на три вида, по которым принципиально отличается причина деструкции материала:

- при коррозии бетона I вида, он находится во взаимодействии с водой низкой жесткости, имеющиеся в ней количество солей настолько мало, что их возможным химическим взаимодействием с составляющими бетона можно пренебречь, деструкцию вызывают процессы: массоперенос свободного гидроксида кальция и последующий гидролиз клинкерных минералов цементного камня. После начала разложения высокоосновных соединений цементного камня изменяются механические характеристики бетона, в первую очередь прочность.
- при коррозии бетона II вида, он находится во взаимодействии с водными растворами солей и кислот, которые диффундируют в его капиллярно-пористую структуру и вступают в химическое взаимодействие со свободным гидроксидом

кальция, параллельно происходит массоперенос свободного гидроксида кальция в жидкость. Продукты реакций - легко растворимы водой, либо аморфные малорастворимые, не обладающих вяжущей способностью. Деструкция развивается так же ввиду начавшегося разложения высокоосновных соединений цементного камня.

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

Взаимодействие цементного камня (бетона) с окружающей жидкой агрессивной средой, приводит к растворению и гидролизу входящих в его состав компонентов (гидроксида кальция, кальциево- силикатного гидрогеля С-S-H); следствием этого является разупрочнение и постепенное разрушение цементного камня и бетона. В научной литературе данный процесс часто называют выщелачиванием[44,110,140,186]. Движущей силой выщелачивания чаще всего могут быть: 1) градиент концентрации ионов, существующий между поровой средой цементного камня и водной средой, окружающей бетон, или 2) гидростатическое давление, под действием которого происходит направленное перемещение (фильтрация) водной среды через тело бетона по его капиллярной структуре. При образовании градиента концентрации или давления ионы, насыщающие поровую жидкость цементного камня (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ и OH^-), непрерывно диффундируют или вымываются из поровой структуры бетона в окружающую среду, стимулируя этим растворение и гидролиз все новых порций твердой фазы. В результате выщелачивания увеличивается пористость и проницаемость цементного камня (бетона), снижается его прочность; в конечном итоге может произойти разрушение.

Среди продуктов гидратации портландцемента портландит, или Са(ОН)₂, обладает наибольшей растворимостью; однако и она при обычной температуре сравнительно невысока (1.2 г/л, или 22 ммоль/л). При контакте цементного камня или бетона с ограниченным количеством воды последняя через некоторое время насыщается ионами кальция и ОН по Са(ОН)2. В отношении остальных фаз (геля C-S-H, алюминатных и алюмоферитных фаз), имеющих намного меньшую растворимость по сравнению с Са(ОН)2, установившиеся в жидкой фазе концентрации Са²⁺ и ОН- соответствуют пересыщенному состоянию. В этих условиях процесс растворения компонентов цементного камня становится невозможным. Таким образом, присутствие в поровой жидкости (и в окружающей водной кальция гидроксид-ионов среде ионов И В концентрациях, соответствующих насыщенному равновесному состоянию по Са(ОН)2 при данной температуре, оказывает стабилизирующий эффект на фазы кальциевосиликатного гидрогеля.

В условиях, не позволяющих достичь состояния насыщения, процесс выщелачивания растворимых компонентов из твердой фазы в водную среду происходит непрерывно. Выщелачивание вследствии диффузии ионов из структуры бетона происходит при воздействии на бетон проточной (речной, грунтовой, сточной) воды, при контакте бетонного сооружения с морской водой. В гидротехнических действие бетонных испытывающих сооружениях, гидростатического напора (дамбы, плотины, резервуары-хранилища), вымывание растворимых компонентов из тела бетона происходит из-за фильтрации воды через поры бетона. Выщелачивание может усугубляться растворами кислот, особенно тех из них, которые с кальцием образуют хорошо растворимые соли, а концентраций также наличием воде высоких растворенного способствующего удалению кальция из кальцийсодержащих фаз цементного камня в виде хорошо растворимого гидрокарбоната кальция.

Выщелачивание ионов кальция и снижение pH сопровождается постепенным растворением и распадом всех кальцийсодержащих фаз цементного камня. Когда концентрация ионов кальция в поровом растворе становится менее

22 моль/л (pH<12.5), начинается растворение Ca(OH)₂. Алюминатные и алюмоферритные фазы распадаются при достижении pH 10.6.

Гель C-S-H сохраняет стабильность до тех пор, пока концентрация ионов Ca^{2+} в поровой жидкости находится в диапазоне от 22 до ~2 ммоль/л. При этом снижение концентрации ионов кальция в жидкой фазе сопровождается уменьшением соотношения Ca/Si в геле C-S-H. При концентрации Ca^{2+} менее 2 ммоль/л (рH порядка 8.8) твердая фаза представляет собой кремнегель, содержащий некоторое количество кальция и алюминия.

Щелочные соединения в составе цементного камня оказывают существенное влияние на ионный состав и рН поровой жидкости бетона, однако в условиях выщелачивания они в первую очередь вымываются из структуры камня вследствие высокой растворимости и их влиянием на стабилизацию других фаз можно пренебречь.

В процессе выщелачивания в наружных слоях бетона формируются характерные зоны, различающиеся по степени выщелачивания и деградации фаз, составляющих цементный камень. В приповерхностной зоне бетонной конструкции кальций в составе твердой фазы практически полностью отсутствует. В процессе выщелачивания границы между зонами постепенно смещаются вглубь бетона. Вместе с ними смещается фронт выщелачивания - граница, разделяющая еще не затронутый выщелачиванием бетон и слой бетона с признаками выщелачивания. В некоторых ситуациях внешние зоны выщелачивания из-за происходящих в них процессов осаждения и переосаждения продуктов растворения и гидролиза могут уплотняться и представлять собой защитный барьер, затрудняющий выщелачивание из более глубоких слоев. В этом случае диффузии контролируется толщиной защитного слоя его диффузионным сопротивлением.

Скорость выщелачивания зависит как от внешних факторов, так и от характеристик бетона. Для обеспечения долговечности сооружений, эксплуатируемых в условиях, способствующих выщелачиванию, должен использоваться высококачественный бетон, обладающий низкой капиллярной

пористостью и низкой проницаемостью. Известны случаи, когда причиной серьезных повреждений гидротехнических сооружений (например, бетонных дамб в Швеции и Норвегии) явилось сочетание неблагоприятных внешних факторов (фильтрация воды с высоким содержанием растворенного углекислого газа через тело бетона) и низкого качества бетона (низкий расход цемента - 150-200 кг/м³, высокие значения в/ц - 0.8-1.0).

Признаки выщелачивания в гидротехнических сооружениях, работающих под гидростатическим напором, обнаруживаются в виде отложений из продуктов выщелачивания на сухой стороне бетонной конструкции (рис. 1.4) [24].

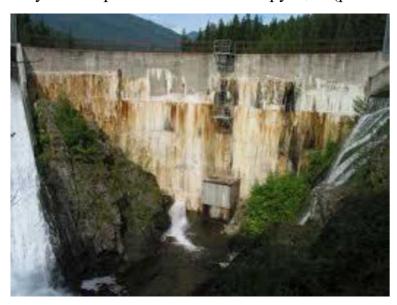


Рис. 1.4. Продукты выщелачивания на стене дамбы

Образование этих .продуктов обусловлено тем, что вода в процессе перемещения (фильтрации) по системе капиллярных пор бетона насыщается ионами $\mathrm{Ca^{2+}}$, $\mathrm{OH^{-}}$ и катионами щелочных металлов, а при выходе на поверхность сухой стороны бетонного сооружения испаряется. В результате на поверхности бетона остается закристаллизованный материал, состоящий преимущественно из $\mathrm{Ca}(\mathrm{OH})_2$ и подверженный постепенной карбонизации.

Все фазы цементного камня взаимодействуют с кислотами, растворяясь в них либо конгруэнтно ($Ca(OH)_2$), либо инконгруэнтно (C-S-H); наружный слой цементного камня, образовавшийся после полного выщелачивания компонентов цементного камня, представляет собой в той или иной степени видоизмененный

нерастворившийся остаток. Степень и глубина деструктивного воздействия кислот на цементный камень в значительной степени зависят от растворимости солей кальция, образуемых этими кислотами. Выщелачивание и разрушение цементного камня протекают очень активно при воздействии кислот, кальциевые соли которых хорошо растворимы в воде. В этом случае на поверхности камня или бетона формируется сильно поризованный слой, не обладающий высоким диффузионным сопротивлением.

Хорошо растворяются в воде кальциевые соли азотной и соляной кислот, а также соли низкомолекулярных одноосновных карбоновых кислот (муравьиная, уксусная, молочная, масляная). Хотя коррозионное действие кислот определяется в большей степени растворимостью образуемых с ними солей кальция, а не их силой (степенью диссоциации), тем не менее, сильные кислоты оказывают более агрессивное воздействие по сравнению с кислотами слабыми, при условии, что и те, и другие образуют хорошо растворимые соли с кальцием.

Как правило, скорость коррозии возрастает с увеличением концентрации кислоты[184]. Исключения возможны в некоторых случаях, сопровождаемых образованием малорастворимых солей, например, в случае воздействия серной кислоты. Кстати сказать, деструктивное действие серной кислоты в первую очередь обусловлено тем, что образуемые при ее участии продукты вызывают значительные внутренние растягивающие напряжения.

Конечными продуктами взаимодействия компонентов цементного камня с кислотами являются соответствующая кальциевая соль, и гидрогели SiO₂, Al(OH)₃, Fe (OH)₃. Кремнегель в кислотах практически не растворим, но стабильность Al(OH)₃ и Fe(OH)₃ зависит от рН среды. Гидроксид алюминия растворяется при рН менее 3-4, гидроксид железа - при рН менее 1.5-2. Таким образом, конечный состав продуктов деструкции алюмо- и железосодержащих фаз зависит от силы и концентрации кислоты.

Процесс активного выщелачивания кальция при участии азотной кислоты сопровождается усадочными деформациями и образованием трещин. Трещины способствуют увеличению проницаемости структуры цементного камня и

ускорению деструктивных процессов.

Выщелачивающее действие соляной кислоты может сопровождаться образованием гидрохлоралюминатов кальция (соли Фриделя) и других хлоридсодержащих гидратов, вызывающих расширение и также приводящих к образованию трещин вследствие этого.

Действие кислот, образующих с кальцием малорастворимые соли, таких как серная кислота или многоосновные органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная, янтарная, малоновая кислоты) зависит от морфологии и физикохимических свойств образуемых солей, поскольку это определяет, в какой степени соли способствуют кольматации поровой структуры цементного камня. В некоторых случаях поровая структура верхних слоев бетона кольматируется образующимися труднорастворимыми солями (например, гипса в случае действия серной кислоты), и коррозионный процесс вследствие этого протекает сравнительно медленно. Образование в порах оксалата кальция при действии на цементный камень щавелевой кислоты препятствует протеканию коррозионного процесса; напротив, кристаллы цитрата кальция, образуемые при действии лимонной кислоты, не способствуют кольматации поровой структуры и не являются препятствием для развития коррозии. Эта трехосновная кислота обладает сильным разрушающим действием на цементный камень. По степени усиления коррозионного воздействия на портландцементный камень и бетон органические одно- и многоосновные кислоты можно расположить в следующий ряд: щавелевая < винная < малоновая < уксусная < янтарная < лимонная.

Сульфат анионы, например, образовавшие в результате диссоциации сульфата натрия, при взаимодействии с гидроксидом кальция могут приводить к образованию сульфата кальция (гипса):

$$Ca(OH)_2 + Na_2 SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2 Na OH;$$
 (1.2)

$$Ca(OH)_2 + Na_2 SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2 Na OH.$$
 (1.3)

Появившийся в ходе реакций (1.2) или (1.3) гипс, совместно с гидратацией алюминатов и алюмосиликатов кальция приводит к образованию эттрингита (гидросульфоалюмината кальция) [91,207]:

 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3CaSO_4 + 25H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O,$ (1.4)

и таумасита (гидрокарбосульфосиликата кальция, 3CaO·SiO₂·SO₃·CO₂·14,5H₂O), который образуется в бетоне результате реакции между силикатами кальция цемента, карбоната кальция и сульфатов преимущественно в мелкокристаллической форме [44-46,176,218]. Осевшие в крупных капиллярах молекулы солей кристаллизуются, оказывая давление на стенки капилляров и пор, что вызывает появление внутренних растягивающих напряжений.

Концентрация ионов $SO4^{2-}$ в водной среде, в которой находится портландцементный бетон, во многом определяет, какой продукт будет кристаллизоваться в первую очередь. Так, в растворах Na_2SO_4 при концентрациях сульфат-ионов <1 г/л преимущественно кристаллизуется эттрингит, в то время как при высоких концентрациях SO_4^{2-} (>8 г/л) - гипс. В промежуточном интервале можно обнаружить оба продукта. В случае растворов сульфата магния образование эттрингита наблюдается при концентрации SO_4^{2-} 4 г/л, смесь гипса с эттрингитом - при 4-7,5 г/л $SO4^{2-}$; собственно магнезиальная коррозия имеет место при >7,5 г/л SO_4^{2-} .

При взаимодействии гидроксида кальция с хлоридом натрия образуется хлорид кальция и гидроксид натрия (каустическая сода), которая может кристаллизоваться:

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl \leftrightarrow CaCl_2 + 2NaOH,$$
 (1.5)

$$2NaCl + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow 2NaOH \cdot 6H_2O + CaCl_2. \tag{1.6}$$

Достижение анионов хлора поверхности стальной арматуры вызывает электрохимические реакции на ее поверхности, приводящие в итоге к уменьшению ее сечения [28,90,99,108,142].

1.5. Коррозия стальной арматуры

Коррозия арматурной стали является одной из основных причин преждевременного разрушения железобетонных конструкций (рис. 1.5). При нормальной эксплуатации стальная арматура в бетоне находится в пассивированном состоянии, которое обеспечивается наличием на ее поверхности

сплошной непроницаемой оксидной пленки. Коррозия арматуры развивается в том случае, когда нарушается сплошность оксидного слоя на ее поверхности, появляются незащищенные участки металла и становятся возможными электрохимические реакции окисления-восстановления [41,142].



Рис.1.5. Разрушение железобетонного элемента мостовой конструкции, вызванное коррозией арматуры (причина коррозии – карбонизация защитного слоя бетона, проникновение хлоридов) [23]

К факторам, способствующим развитию электрохимической коррозии арматуры, относятся: снижение рН поровой жидкости бетона, защищающего арматуру, ниже 11.5 (это становится возможным в результате карбонизации бетона или прямого выщелачивания из его структуры Ca(OH)₂ и щелочных соединений); свободный доступ кислорода и влаги к арматуре (через поры, трещины или повреждения в защитном слое бетона); доступ к арматуре хлоридионов. Таким образом, наличие малопроницаемого, плотного слоя бетона достаточной толщины, окружающего арматуру, служит ей надежной защитой.

К сожалению, публикации, посвященные влиянию бесщелочных ускорителей (сульфатов алюминия и железа) на устойчивость арматурной стали в составе торкрет-бетона к электрохимической коррозии, отсутствуют. Отсутствуют также специальные статьи, посвященные изучению влияния этих веществ на

карбонизацию самого бетона, хотя в общем известно, ЧТО распространения фронта карбонизации в бетоне тем выше, чем меньше в нем содержание свободного Са(ОН)₂. Наличие последнего в достаточном количестве сдерживает проникновение СО₂ вглубь бетона за счет его химического связывания в СаСО₃. По этой причине, например, бетон на основе цемента с минеральными добавками в большей степени подвержен карбонизации, чем бетон на бездобавочном цементе при прочих равных условиях. Можно предположить, что влияние сульфатов алюминия и железа, химически связывающих Са(ОН)2 в карбонизации подобным лействию эттрингит, В отношении окажется минеральных добавок.

Таким образом, вопрос о влиянии сульфатов железа и алюминия на карбонизацию бетона и коррозию арматуры, и о том, насколько сильно это влияние зависит от дозировки этих добавок, вводимых в состав бетона, требует специального изучения.

1.6.Постановка задач исследования

Проведенный анализ научной литературы о физико-химических процессах в капиллярно-пористой структуре торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред показал, что к настоящему моменту хорошо исследованы особенности технологий торкретирования сухим и мокрым способами, установлены оптимальные соотношения исходных материалов, определено влияние модифицирующих ускоряющих и гидрофобизирующих добавок. Все исследования затрагивают только физические и механические свойства торкретбетона в процессе твердения и после его окончания, но изменения этих свойств при эксплуатации в агрессивных растворах солей не рассмотрены, а, следовательно, не выяснена долговечность торкрет-бетонных покрытий.

Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций, изготовленных с применением вяжущих веществ, в особенности портландцемента, стала серьезной проблемой в строительной инженерии за последние несколько десятилетий, как для вновь возводимых объектов, так и для

существующих зданий и сооружений.

Для обеспечения долговечности торкрет-бетонных покрытий исследованы: поведение конструкционного и декоративного торкрет-бетона при высоких температурах [222]; механизмы разрушения торкрет-бетона нанесенного по сухой технологии торкретирования при совместном воздействии сульфатов и циклов сушки-увлажнения [250]; механические свойства, проницаемость и долговечность набрызг-бетона с добавками для ускоренного твердения [263]; повышение прочности и долговечности торкрет-бетона в течение длительного времени благодаря высокопрочному ускорителю на минеральной основе гептаалюмината додекакальция (12СаО·7А1₂О₃) [270].

К сожалению, информации о сульфатостойкости торкретбетонных материалов и влиянии хлорид анионов недостаточно, соответствующих эксплуатационных исследований практически не проводилось [167].

Торкрет-бетонные материалы часто непосредственно контактируют с грунтовыми водами или скальным массивом. Отдельные механизмы деструкции бетонов на цементной основе этими анионами были хорошо исследованы за последние несколько десятилетий [9,19,24,26,32,40,55,65,73,110,126,155,177,186].

При выполнении теоретических и экспериментальных исследований была выдвинута и сформулирована научная гипотеза, которая заключается в том, что долговечность торкрет-бетонных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия растворов солей, определяется как внешними факторами (вид и концентрация раствора, продолжительность его действия), так и внутренними. Торкрет-бетонные покрытия, изготовленные формованием под давлением и уплотнением за счёт энергии удара рационально подобранной бетонной смеси, обладают улучшенными физическими, механическими химическими свойствами, сравнению изделиями, ПО произведенными ПО технологии опалубочного формования. Капиллярно-пористая структура торкрет-бетона, ввиду особенности технологии его изготовления, обладают низкой диффузионной проницаемостью, что ингибирует процессы переноса агрессивных растворов

солей и целевых компонентов цементного камня в покрытии из торкрет-бетона, а, следовательно, повышает их коррозионную стойкость.

Основная цель диссертационного исследования: установить закономерности деструкции торкрет-бетонных покрытий в условиях воздействия агрессивных растворов солей, формализация параметров исследуемого процесса коррозии для разработки математической модели его реальной работы в конструкции при расчете срока службы и оптимизации технологий обеспечения долговечности бетона. Для достижения цели были определены задачи:

- Изучить уровень развития науки о физико-химических процессах в капиллярно-пористой структуре торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред, оценить современные технологии нанесения торкрет-бетонных покрытий, провести мониторинг применяемых модифицирующих ускоряющих и гидрофобизирующих добавок.
- Выполнить экспериментальные исследования динамики и кинетики коррозии торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред; установить численные параметры, определяющие долговечность торкрет-бетонов в условиях воздействия растворов солей.
- На основе полученных экспериментальных данных определить числовые значения параметров, лимитирующих массоперенос при коррозии торкрет-бетонов: коэффициенты диффузии гидроксида кальция и солей, коэффициенты массоотдачи.
- Разработать физико-математическую модель нестационарного массопереноса целевого компонента (гидроксида кальция) в жидкость и параллельно протекающего процесса диффузии агрессивных солей из жидкости в торкрет-бетонное покрытие для расчета его долговечности.
- Провести численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику коррозии железобетонного изделия при наличии на нем торкрет-бетонного покрытия в условиях воздействия растворов солей.
- Разработать и обосновать рекомендации рационального проектирования и ремонта железобетонных конструкций нанесением торкрет-бетонного

покрытия, подверженного при дальнейшей эксплуатации воздействию водной солевой среды.

В соответствии с поставленными задачами, во второй главе представлены сведения о материалах, которые используются при приготовлении смесей для нанесения торкрет-бетонных покрытий, которые применялись в экспериментальных исследованиях по коррозионной стойкости. Приведены методики получения экспериментальных данных, подготовки образцов к исследованию и последующей обработки результатов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований физико-механических изменений свойств торкрет-бетонов при воздействии жидких агрессивных сред (сульфатов и хлоридов). По изменениям концентраций катионов кальция, сульфат и хлорид анионов, относительному изменению массы и прочности образцов при сжатии установлена диффузионная проницаемость торкрет-бетонных покрытий для сульфатных и хлоридных сред. Определены процентное изменение массы и прочности при сжатии образцов, подверженных действию растворов хлорида и сульфата натрия.

В четвертой главе приведены итоги экспериментальных исследований массопереноса при коррозии образцов из торкрет-бетона в растворах сульфата и хлорида натрия. Исследована кинетика и динамика массопереноса свободного гидроксида кальция в торкрет-бетонных образцах различного состава. Определены коэффициенты массопроводности и массоотдачи. Рассчитаны коэффициенты диффузии водонасыщенных образцов торкрет-бетона в растворах хлорида и сульфата натрия.

В пятой главе диссертации на основании математической модели масообменных процессов в железобетонного изделия с торкрет-бетонным покрытием, проведен расчет полей концентраций свободного гидроксида кальция по его толщине.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ДЕСТРУКЦИИ ОБРАЗЦОВ ИЗ ТОРКРЕТ-БЕТОНА

2.1. Материалы и технология изготовления образцов

Технология нанесения торкрет-бетонных покрытий ограничивает возможность изготовления стандартных образцов для испытания и использования общепринятых стандартных методов исследования, применяемые для других видов бетона.

Образцы торкрет-бетона изготавливались из предварительно заготовленной бетонной смеси, нанесенной на горизонтальную поверхность мокрым способом. Добавление добавок-ускорителей происходило непосредственно при нанесении торкрета. Бетонная смесь состояла из следующих ингредиентов: вяжущий материал, крупный и мелкий заполнители, вода, а кроме этого, применена частичная замена основного вяжущего дополнительными (золой-уноса и микрокремнеземом) [8,197].

2.1.1. Основной вяжущий компонент

При изготовлении бетонной смеси в качестве основного вяжущего компонента применен портландцемент ЦЕМ I 42,5H не содержащий минеральных добавок, полностью соответствующий требованиям ГОСТ 31108-2020 Филиале (приложение 1) изготовленный AO «Спасскцемент» В Теплоозерскцемент (Еврейская автономная область, пос. Теплоозёрск). Химический состав портландцемента, установленный паспортом качества, представлен в таблице 2.1. Минералогический состав портландцемента приведен в таблице 2.2.

Физико-химические и механические свойства исходного портландцемента установлены по методикам ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» (приложение 1). Результаты испытаний, выполненных заводомизготовителем, приведены в таблицах 2.3 и 2.4. Применяемый для изготовления

образцов торкрет-бетона портландцемент марки ЦЕМ І 42,5Н удовлетворяет требованиям ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия и ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия» (приложение 1).

Таблица 2.1 - Химический состав клинкера, %

Оксиды						Хлор-ионы
Кремния	Алюминия	Железа(III)	Кальция	Магния	Серы(VI)	Tistop Hollis
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	Cl ⁻
21,0-21,4	5,50-6,00	3,80-4,20	66,0-	1,50-	0,15-	0,017-0,023
21,0-21,4	3,50-0,00	3,00-4,20	67,0	2,00	0,30	0,017-0,023

Таблица 2.2 – Минералогический состав клинкера, %

Наименование химического соединения	Химическая формула	Содержание в клинкере	
Трёхкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO ₂ · (C ₃ S)	62-67	
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)	10-12	
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	7,5-9,5	
Четырехкальциевый гидроферрит (целит)	4CaO·Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	11,5-12,8	

Таблица 2.3 - Физические свойства портландцемента

		Сроки			Равномерность
Тонкость помола, %	Удельная	схватывания, мин.		Нормальная	изменения
	поверхность,			густота, %	объема
	$M^2/\kappa\Gamma$	$M^2/\kappa\Gamma$ начало	конец	1 ye101a, 70	(расширение),
					MM
	255-285		180 -		
93,1-96,9	(аппарат	150-185	270	24,25-26,25	0,0-1,0
	Блейна)		270		

Расход портландцемента ЦЕМ І 42,5H на изготовление 1 м 3 торкрет-бетона составил 450 кг, а в случае частичной замены вяжущего золой-уноса и микрокремнеземом — 410 кг.

 Таблица 2.4 - Пределы прочности портландцемента в нормальных условиях

 твердения, МПа

При изгибе в возрасте, сут.		При сжатии в возрасте, сут.		
2	28	2	28	
16,0-19,0	47,0-49,0	10,20 – 20,00	46,20 -49,7	

2.1.2. Заполнители

При изготовлении бетонной смеси в качестве крупного заполнителя применен щебень фракции 5-10 мм, соответствующий требованиям ГОСТ 8267, а в качестве мелкого заполнителя песок средней крупности, соответствующий требованиям ГОСТ 8736-2014 (приложение 1). Результаты испытания щебня на соответствие требованиям ГОСТ приведены в таблицах 2.5. и 2.6. Расход щебня на изготовление 1 м³ торкрет-бетона составил 910 кг.

Таблица 2.5 - Полные остатки на контрольных ситах при рассеве щебня, %

Диаметр отверстий контрольных сит, мм	d	0.5 (d+D)	D	1,25D
Требования ГОСТ 8267-93	90 - 100	30 - 60	До 10	До 0,5
Измеренные	94	56	8	0,15

Таблица 2.6 – Технические характеристики щебня

Марка по прочности	M1000
Содержание зёрен пластинчатой и игловатой формы, %	21
Насыпная плотность, кг/м ³	1380
Марка щебня по истираемости	И1
Марка по морозостойкости	F300
Содержание глины в комках, %	0
Содержание пылевидных глинистых частиц по массе ПГЛ,%	0,3
Удельная эффективная активность естественных	288
радионуклидов Аэфф, бк/кг	

Результаты испытания песка на соответствие требованиям ГОСТ приведены в таблице 2.7. Расход песка средней крупности для изготовления 1 м³ торкретбетона составил 900 кг.

Таблица 2.7 – Технические характеристики песка

Наименование показателя	Ед. изм.	Требования ГОСТ	Результат измерения
Модуль крупности		2-2,5	2,3
Полный остаток песка на сите с сеткой № 063	% по массе	30-45	40,4
Содержание зерен крупностью			
- св. 10 мм	% по массе	0,5	0,00
- св. 5 мм	70 HO Macce	5,0	2,17
- менее 0,15 мм		5,0	2,8
Содержание пылевидных и глинистых			0,5
частиц	% по массе	Не более 2	
Содержание глины в комках	% по массе	025	нет
Коэффициент фильтрации	м/сут	3-30	10,6
Насыпная плотность	$K\Gamma/M^3$	-	1740

2.1.3. Вода для приготовления бетонной смеси

Вода, использованная для приготовления торкрет-бетона, соответствовала требованиям ГОСТ 23732 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» (приложение 1), в ней не содержится пленок от нефтепродуктов, жиров или масел. Водородный показатель – рН = 5,5. Перед приготовлением бетонной смеси вода была исследована на содержание примесей. Сведения о количестве содержащихся в воде, используемой для приготовления образцов торкрет-бетона, примесей приведены в таблице 2.8. В используемой для приготовления образцов воде не содержится примесей в количествах, которые

нарушали бы сроки схватывания и твердения цементного камня, снижали бы его прочность и морозостойкость.

В исследовании приготовлены бетонные смеси с различными вариациями водоцементного отношения, расход воды на изготовление 1 $\rm m^3$ торкрет-бетона составлял 157,5 – 247,5 литров.

Таблица 2.8. - Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Наименование примеси	Максимальное содержание, мг/дм ³	Метод испытания	
Caxap	100	ГОСТ 23732	
Анионов SO_4^{2-}	2700	ГОСТ 4389	
Анионов Cl ⁻	1200	ГОСТ 4245	
Фосфаты в расчете на P ₂ O ₅	100	ГОСТ 18309	
Нитраты (в расчете на NO ₃ -)	500	ГОСТ 18826	
Сульфиды (в расчете на S ²⁻)	100	ГОСТ 23732	
Свинец (в расчете на Pb ²⁺)	100	ГОСТ 18293	
Цинк (в расчете на Zn ²⁺)	100	ГОСТ 18293	
Общее содержание растворимых солей	5000	ГОСТ 18164	
Взвешенных частиц	200	ГОСТ 23732	

2.1.4. Водоредуцирующая добавка и ускоритель твердения

Водоредуцирующая добавка бетонной смеси, ДЛЯ наносимая торкретированием мокрым методом, необходима для уменьшения количества воды, используемой для смешивания, при условии, что подвижность смеси остается практически неизменной. Цели ее применения: улучшение текучести бетонной облегчение смеси; ee перемешивания; повышение удобоукладываемости при укладке бетона; снижение расхода воды. Их применение обеспечивает раннее увлажнение обычного портландцемента для торкретирования [271].

При изготовлении бетонной смеси использован суперпластификатор из поликарбоновой кислоты (таблица 2.9). Дозировка поликарбоновой кислоты составляла 0,75% от массы вяжущего, ее расход на изготовление 1 м³ торкретбетона составил 3,38 кг, а, в случае частичной замены портландцемента золой уноса или микрокремнезёмом, - 3,42 кг.

При непосредственном торкретировании добавлялся низкий щелочной ускоритель, состоящий из алюмината (NaAlO₂) и двухкальциевый силикат (2CaO·SiO₂) в дозировке 2,36% от массы вяжущего. Расход на изготовление 1 м³ торкрет-бетона составил 10,6 кг, а, в случае частичной замены портландцемента золой уноса или микрокремнезёмом, - 10,74 кг.

Водоредуцирующая и ускоряющая твердение добавки для бетонной смеси соответствуют требованиям ГОСТ 24211-2008, ГОСТ Р 56592-2015 и ГОСТ 25192-2012 (приложение 1).

 Таблица 2.9. – Технические характеристики суперпластификатора из поликарбоновой кислоты

Наименование показателя, ед. изм.	Значение
Твердое содержимое, %	40
Внешний вид, цвет	Коричневый жидкий
Плотность, $\kappa \Gamma/M^3$	1.05
Содержание хлоридов, %	<0.02
Значение водородного показателя, рН	6,5-7,5
Текучесть цементного теста, мм	> 230
Снижение уровня воды, %	>25-36
Содержание воздуха, %	<3,0

2.1.5. Дополнительные вяжущие вещества

В исследовании коррозионной стойкости торкрет-бетонных покрытий рассмотрено влияние альтернативных портландцементу вяжущих веществ: конденсированного микрокремнезема и золы уноса. Для повышения эксплуатационных характеристик торкрет-бетонных материалов в различных условиях возможно использование зола уноса тепловых электрических станций и конденсированного кремнезема [36,50,208,276].

Для одной из серий образцов применена каменноугольная кислая зола, категории по потере при прокаливании Б, остаток на сите с размером ячеек 45 мкм менее 15%:ЗУ КУК-Б-1 ГОСТ 25818-2017 (таблица 2.10).

Таблица 2.10. – Технические характеристики золы уноса ЗУ КУК-Б-1

Характеристика	Значение
Потери при прокаливании, % массовой доли	< 7,0
Колебания дисперсности (нижнее и верхнее предельные значения), %	+/- 15
Хлорид (верхнее предельное значение), % массовой доли	< 0,10
Триоксид серы (верхнее предельное значение), % массовой доли	0,2
Сумма оксидов кремния, алюминия и железа, % массовой доли	76
Оксид магния (верхнее предельное значение), % массовой доли	0,7
Общее содержание щелочей, % массовой доли	< 5,5
Растворимые фосфаты (верхнее предельное значение), мг/кг	< 110
Постоянство объема (верхнее предельное значение), мм	10,0
Индекс активности в возрасте 28 сут, %	> 70
Индекс активности в возрасте 90 сут, %	> 80
Насыпная плотность, кг/м ³	850-1075
Начало схватывания, мин	320
Водопотребность (верхнее предельное значение), %	97

Другая серия образцов изготовлена с применением микрокремнезема

конденсированного марки МК-85 ГОСТ Р 58894-2020. Конденсированный добавка микрокремнезем ЭТО активная минеральная техногенного происхождения, обладающая высокой пуццоланической активностью, состоящая из сферических частиц размером менее 1 мкм (10^{-6} м) с удельной поверхностью не менее 12000 м²/кг, содержащая аморфный оксид кремния, образующийся в процессе физической конденсации газов в системах газоочистки печей, выплавляющих кремнийсодержащие сплавы, например кристаллический кремний, ферросилиций, ферросиликохром Конденсированный И др. микрокремнезем использован в виде ультрадисперсного материала с насыпной плотностью $150 - 399 \text{ кг/м}^3$.

 Таблица 2.10. – Технические характеристики микрокремнезема

 конденсированного МК-85

Характеристика	Значение
Внешний вид	Ультрадисперсный порошкообразный материал серого цвета
Массовая доля влаги, %, не более	3
Массовая доля оксида кремния (SiO ₂), %	94
Массовая доля потерь при прокаливании (п.п.п.), %	2,6
Массовая доля свободных щелочей (в пересчете на Na ₂ O), %	0,2
Массовая доля оксида кальция (СаО), %	0,4
Массовая доля оксида серы (SO ₃), %	1,3
Массовая доля хлорид-иона (Cl ⁻), %	0,1
Удельная поверхность конденсированного микрокремнезема, м ² /кг, не менее	12000
Индекс эффективности K_{MK} , %, не менее	105
Степень пуццоланической активности, мг/г МК, не менее	95
Насыпная плотность, кг/м ³	150 - 399

2.1.6. Технология изготовления образцов торкрет-бетона для исследования на коррозионную стойкость

Изготовление бетонов с проектным сочетанием физико-механических и химических свойств является основной целью современных научных исследований в области строительного материаловедения. Достижение такой цели осуществляется в результате всестороннего исследования сингулярности формирования макро- и микроструктуры бетонного композита. Управление сочетанием физико-механических и химических параметров бетона должно базироваться на выявленных законах формирования капиллярно-пористой структуры бетонного композита коррелирующими с его свойствами.

Исследования проводились на образцах, изготовленных из портландцемента с нормированным составом запонителей и добавок, с различным водоцементным отношением и применением дополнительных вяжущих материалов. В настоящем исследовании разработано пять серий торкрет-бетонной смеси (см. табл. 2.11).

Торкретирование выполнялось способом послойно. Слои мокрым наносились горизонтальными полосами шириной около 1 м, сразу по всей ширине, покрываемой поверхности опалубки с перекрытием соседних. В течение 7 суток полученные торкрет-бетонные после изготовления плиты периодически увлажняли. После 10 суток укладки бетонной смеси, выбуривали керны диметром d и высотой h, в зависимости от ограничений при исследовании того или иного параметра. Исследования изменения массы и прочности проведены на образцах высотой d=70 мм и h=80 мм, а исследование интенсивности массопереноса в агрессивных растворах на образцах высотой d=70 мм и h=20 мм.

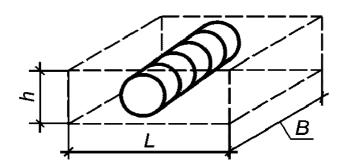


Рис. 2.1.. Схемы выпиливания образцов

Таблица 2.11. Расчет соотношения приготовления смеси для нанесения торкрет-бетонного покрытия на 1 м³

TA	Расход для изготовления торкрет-бетонной					
Исходные материалы	смеси по образцам различных серий, кг					
	A	Б	В	Γ	Д	
Портландцемент ЦЕМ I 42,5H	450	450	450	410	410	
Зола уноса ЗУ КУК-Б-1	0	0	0	45	0	
Микрокремнезем						
конденсированный марки МК-	0	0	0	0	45	
85						
Крупный заполнитель –	910	910	910	910	910	
щебень фракции 5-10 мм	910	910	910	910	910	
Мелкий заполнитель – песок	900	900	900	900	900	
средней крупности	700	700	700	700	700	
Ускоритель твердения	10,6	10,6	10,6	10,74	10,74	
(NaAlO ₂ +2CaO·SiO ₂)	10,0	10,0	10,0	10,74	10,74	
Водоредуцирующая добавка						
(суперпластификатор на	2 20	2 29	3,38	2.42	2.42	
основе поликарбоновой	3,38	3,38	3,30	3,42	3,42	
кислоты)						
Вода	157,5	202,5	247,5	184,5	184,5	
В/Ц	0,35	0,45	0,55	0,45	0,45	

2.2. Реакционные среды

После 28 дней первоначального отверждения образцы торкрет-бетона погружали в агрессивные солевые водные растворы сульфата или хлорида натрия, концентрация растворов по массе -5%. Схема воздействия приведена на рис. 2.3.

Раствор хлорида натрия приготовлен из химически чистого представляющего собой бесцветные кристаллы или кристаллический порошка, который легко растворим в воде. Относительная молекулярная масса (по международным

атомным массам 1987 г.) - 58,44. Раствор приготовлен в соответствии с ГОСТ 4233 (приложение 1).

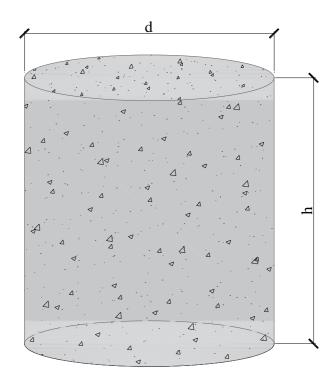


Рис. 2.2. Схемы образца для испытания на коррозионную стойкость

Раствор сульфата натрия приготовлен из химически чистого представляющего собой кристаллический порошок, который легко растворим в воде. Относительная молекулярная масса (по международным атомным массам 1987 г.) – 142,04. Раствор приготовлен в соответствии с ГОСТ 4166 (приложение 1). Химические свойства реакционных растворов представлены в таблице 2.12.

 Таблица 2.12. Химические свойства 5% растворов хлорида и сульфата натрия

Наименование свойства	Хлорид натрия	Сульфат натрия		
Химическая формула	NaCl	Na ₂ SO ₄		
Концентрация, г/л	51,77	52,3		
Плотность, г/мл	1,034	1,044		
Растворимость при	357	192		
температуре +20°С, г/л				
Молярная масса	58	142		

2.3. Методы исследования коррозионной стойкости и диффузионной проницаемости торкрет-бетонов

Для изучения свойств, структуры и состава исследуемых в работе торкретбетонов и реакционных сред, до и после их взаимодействия, проведены экспериментальные исследования с применением методов физико-механического и химического анализа: методики определения плотности, водопоглощения, пористости, водонепроницаемости и прочности (при сжатии) бетона; анализ распределения пор по размеру; дифференциально-термический анализ; титриметрический метод определения катионов кальция; электрометрический метод для измерения водородного показателя рН среды; комплексонометрический метод определения содержания сульфатов; прямое титрование.

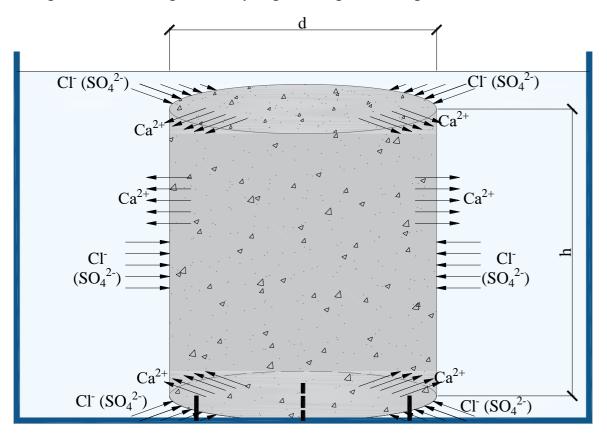


Рис. 2.3. Схема исследуемого образца в агрессивной среде

Лабораторные исследования кинетики и динамики массообменных процессов при взаимодействии торкрет-бетона и жидкой агрессивной среды проведены по методу соответствующему ГОСТ 27677 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1).

Основа метода испытаний коррозионной стойкости бетонов - сравнение значений показателей структуры и химического состава компонентов исследуемой системы (цементного камня и жидкой агрессивной среды) до и после их взаимодействия.

Таблица 2.13. Перечень измеряемых параметров при исследовании коррозионной стойкости торкрет-бетонов

No	Наименование измеряемых	Ссылка на	Размеры			
п/п	величин	описание методики	образцов, мм			
		измерения	диметр	высота		
			d	h		
1	Определение прочности	ГОСТ 10180;	70	80		
	образцов отобранных из	ГОСТ 28570;				
	конструкции	EN 12390				
2	Исследование коррозионной	ГОСТ 31383	70	80; 20		
	стойкости	ГОСТ 31384				
3	Измерение изменения массы	ГОСТ 12730.1;	70	80		
	образцов	ГОСТ Р 53228;				
		ГОСТ 31383				
4	Определения плотности	ГОСТ 12730.1;	70	70		
5	определения влажности	ГОСТ 12730.2	70	70		
6	Определения	ГОСТ 12730.3	70	70		
	водопоглощения					
7	Определение открытой	ГОСТ 12730.4	70	70		
	капиллярной пористости и					
	полного объема пор образца					
8	Исследование распределения	П.2.3.4. Диссертации	70	80		
	пор по размеру					

№	Наименование измеряемых	Ссылка на	Размеры		
п/п	величин	описание методики	образі	цов, мм	
		измерения	диметр	высота	
			d	h	
9	Определение	ГОСТ 12730.5	150	40	
	водонепроницаемости по				
	мокрому пятну				
10	Измерение предела	ГОСТ 28840;	70	80	
	прочности при сжатии	ГОСТ 10180;			
		ΓΟCT 28570;			
11	OT# 0 TO	EN 12390 FOCT 4245	70	20	
11	Определение содержания	1001 4243	70	20	
	анионов Cl ⁻ в воде				
	титрованием азотнокислой				
	ртутью в присутствии				
	индикатора				
	дифенилкарбазона				
12	Комплексонометрический	ГОСТ 4389	70	20	
	метод определения				
	содержания сульфатов при				
	осаждении анионов SO ₄ ² -				
	хлоридом бария				
13	Титриметрический метод	ГОСТ 23268.5	70	20	
	определения ионов кальция				
14	Определения диффузионной	ГОСТ 31383	70	210	
	проницаемости торкрет-				
	бетона для хлоридов				
15	Дифференциально-	П.2.3.1. Диссертации	70	20	
	термический анализ				

Для проведения лабораторных испытаний использован «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов», разработанный в рамках научной школы академика РААСН Федосова С.В. [125].

2.3.1. Дифференциально-термический анализ

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) исследовались образцы торкрет-бетона до начала испытаний и в различные моменты времени после взаимодействия с жидкой агрессивной средой.

Для проведения испытания использован дериватограф Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey», который нагревает образец и одновременно с этим фиксирует следующие параметры [56,268]: температуру испытуемой пробы T); (простую температурную кривую изменение массы (простую $T\Gamma$); термогравиметрическую кривую скорость изменения массы (дифференциальную кривую потери массы ДТГ); изменение энтальпии (дифференциальную температурную кривую ДТА). Блок-схема дериватографа Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey» представлена на рисунке 2.4.

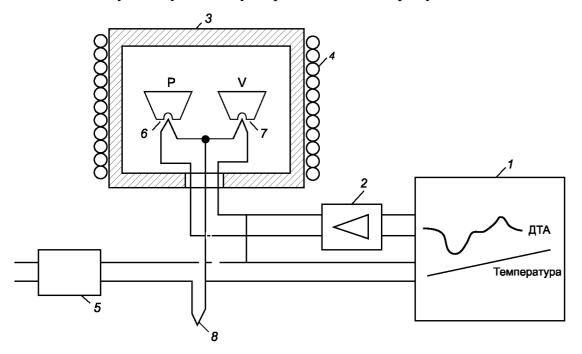


Рис. 2.4. Блок-схема дериватографа Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey»

1 - двухканальное регистрирующее устройство; 2 — усилитель; постоянного тока; 3 - печь; 4 - обмотка нагревателя; 5 - регулятор температуры; 6 - термопара с тиглем Р для исследуемого вещества; 7 - термопара с тиглем V для стандартного вещества; 8 - холодный спай термопары

Образцы торкрет-бетона перед исследованием на дериватографе подготавливались по следующей методике [61,154]: затвердевший бетон дробился в фарфоровой ступке до кусков размером до 5 мм, при этом для исследования на дериватографе выпиливался кубический кусок цементного камня по центру цилиндрической пластины, с размером грани примерно 10 мм.

Раздробленный образец помещался в этиловый спирт и выдерживался в нем 10 часов. После выдерживания, при помощи бумажных фильтров, спирт отделялся от цементного камня. Обезвоженный образец измельчался в ступке до порошка, из которого отбиралась навеска массой 2...4 г, которая помещалась в тигль дериватографа.

Исследования проводились на диапазоне температур 20...1000 °C со скоростью нагрева 5°C/мин. Анализ полученных дериватограмм выполнен по данным [77]. Результаты расшифровки дериватограмм для подтверждения правильности проведенного анализа сопоставляют с данными, полученными с использованием других методов физико-химического анализа: ИКспектральными исследованиями, комплексонометрическим методом.

2.3.2. Количественный анализ по методу комплексонометрии

Измерение содержания катионов кальция воде выполнялось титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 23268.5 «Воды минеральные лечебные, лечебно-столовые и питьевые природные столовые. Методы кальция И магния» (Приложение 1). Метод определения ионов комплексонометрического объемного анализа основан на способности растворов катионов металлов образовывать устойчивые комплексные соединения при их титровании стандартными растворами комплексообразователей [82,158].

В качестве комплексообразователя применялась двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), так как она образует прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими катионами металлов в соотношении 1:1.

Индикатором являлся мурексид - металлоиндикатор, представляющий собой органический краситель, которые образует комплексные соединения с катионами металлов. При соединении с катионами металлов, мурексид образует растворимые комплексы сиренево-фиолетового цвета.

Лабораторные исследования методом комплексонометрического анализа проводились в следующей последовательности: в две конические колбы для титрования отбиралось по 100 мл анализируемого раствора, затем в каждую добавлось по 5 мл 1н раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя идикатора мурексида. Окрасившийся в розовый цвет раствор, титровался 0,1н раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски, при этом проводилось сравнение окраски анализируемой пробы с эталонной пробой, что позволяло определить момент завершения титрования.

Концентрация катионов кальция в жидкости $C_{\rm ж}$ (мг/л) рассчитывалась следующим образом:

$$C_{\mathcal{K}} = \frac{C \cdot V_{Tp} \cdot \Im_{Ca} \cdot 1000}{V}, \tag{2.1}$$

где: С - концентрация раствора трилона Б, г-экв/л; $V_{тp}$ - объем 0,1н раствора трилона Б, прошедшего титрование, см³; V - объем пробы воды, взятый для титрования, см³; Θ_{Ca} - эквивалентная масса кальция, г/г-экв; 1000 - учитывает переход от граммов к миллиграммам.

2.3.3. Измерение водородного показателя

Водородным показателем pH называют величину, характеризующую концентрацию водородных ионов и численно равную отрицательному десятичному логарифму этой концентрации pH = -lg [H $^+$]. Концентрацию ионов H $^+$ выражают в грамм-ионах на литр (г-ион/л). При 25 0 C в случае нейтральности воды $C_{\rm H}^+ = C_{\rm OH}^- = 1,004 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л; pH = $C_{\rm H}^+ = -$ lg $1,004 \cdot 10^{-7} = 7$.

Определение рН производилось с помощью прибора ЭВ-74, работа которого основана на компенсационном принципе. На электродах, погруженных в анализируемую жидкость, в зависимости от концентрации в ней ионов водорода возникает

различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины рН на приборе - от 0 до 14. Определение рН воды не требует специальной подготовки пробы. Для определения отбираем пробу воды 10-50 мл в химическом стакане емкостью 50-100 мл. Определение активной реакции воды выполняем согласно прилагаемой к прибору инструкции по эксплуатации.

2.3.4. Определение объема пор, распределение объема пор по размерам

Исследование распределения пор по размеру выполнено ртутнопорометрическим методом на автоматизированном ртутном порозиметре
AutoPore 9620 фирмы Micromeritics (США), управляемым персональным
компьютером (рис. 2.5). Метод измерения основана на свойстве жидкой ртути не
смачивать поверхность подавляющего числа твердых материалов и проникать в
объем пористого пространства таких материалов только при действии внешнего
гидростатического давления P [122,162]. Радиус доступных для ртути пор R в
объеме образца связан с гидростатическим давлением P уравнением ЛапласаУошборна:

$$R = \frac{2\sigma Cos\theta}{P},\tag{2.2}$$

где: R — эффективный радиус пор, σ и θ - поверхностное натяжение и угол смачивания ртути, P - гидростатическое давление в ртути.

Согласно этому уравнению, основанному на классической теории капиллярности, каждому значению давления Pi соответствует величина характерного радиуса пор Ri, при которой все связанные с ртутью поры размера R > Ri заполняются ртутью, а все поры размера R < Ri остаются незаполненными. В результате при повышении давления, от некоторого давления P1 до давления P2, заполняются поры в диапазоне размеров от R1 до R2 (где R2 < R1), т.е. по мере повышения давления ртути последовательно заполняются поры все меньших размеров. Измерения объема ртути вне образца позволяют определить объем таких пор.



Рис. 2.5. Ртутный порозиметр AutoPore 9620 фирмы Micromeritics

Соответственно, результаты измерений объема вдавленной ртути при разных давлениях характеризуют распределение объема пор по размерам в исследуемом образце. Допущение о цилиндрической форме пор позволяет оценивать их поверхность S. На каждом шаге повышения давления, при заполнении объема пор ΔV со средним радиусом $Ri_{,cp}$ =0,5($Ri+\Delta Ri$), приращение средней удельной поверхности равно $\Delta Si=2\Delta Vi/Ri$. Суммирование значений $\Box Si$ в исследованном диапазоне эффективных радиусов пор позволяет оценивать поверхность пор, заполненных ртутью.

Рекомендуемые значения величины поверхностного натяжения жидкой ртути при комнатной температуре $\sigma = 485 \ \text{эрг/см}^2 \ (0,485 \ \text{Дж/м}^2)$ и угла смачивания $\theta = 140^\circ$. Подстановка этих значений σ и θ в уравнение Лапласа-Уошборна дает:

$$R = \frac{743}{\Delta P} \,, \tag{2.3}$$

где радиус пор R выражен в нм, а гидростатическое давление в ртути ΔP – в $M\Pi a$ (один мегапаскаль равен 9.87~amm). При необходимости может быть проведен пересчет полученных результатов с использованием любых других значений σ и θ , которые устанавливаются оператором. Доверительная вероятность измерений по данной методике P=0,98. Ртутный поромер AutoPore 9620 рассчитан на

измерения в диапазоне давлений в ртути от близкого атмосферному (0,1 MPa до 414 MPa (4000 атм), максимальный диапазон измерения диаметров пор от 0.003 до 500 мкм.

2.4. Определение влияния вязкости жидкости пор цементного камня на физико-механические характеристики

Воздействие жидких веществ и растворов, которые заполняют поры и капилляры цементного камня, на физико-механические и химические свойства бетонного композита было предметом анализа российских и зарубежный исследователей[151,179]. Выдвинуты различные гипотезы о механизме его влияния, получены диаметрально противоположные результаты лабораторных экспериментов. Например, имеются результаты исследований, доказывающих усиление ползучести бетона в результате его насыщения водой, но существуют и противоположные сведения об ее снижении. Имеются и супротивные мнения о влиянии насыщения капиллярно-пористой структуры бетона водой на прочность бетона при сжатии, растяжении и изгибе, а также на диаграмму деформирования бетона.

Исследователи констатируют, что наличие в порах и капиллярах жидкости делает напряженное состояние в структуре композита более равномерным, отсюда и следует механическое упрочнение бетона. Это связано с тем, что жидкость в порах и капиллярах принимает на себя часть нормальных и касательных напряжений, поскольку она заполняет макро- и микропоры и обеспечивает вязкое сопротивление выдавливанию при деформировании стенок пор и капилляров. Это, по мнению ряда ученых, позволяет управлять кривой деформирования бетона и напряженно-деформируемым состоянием конструкции.

Цель исследования: на основании лабораторных экспериментов, моделирующих воздействие вязкости жидкости, установить влияние жидких веществ и растворов, насыщающих капиллярно-пористую структуру бетонного композита в результате заполнения, имеющихся в нем пор и капилляров, на физико-механические и химические свойства. Нами проведены лабораторные

эксперименты на образцах из цементного камня модифицированных порообразователем. В ходе эксперимента поровую структуру образцов насыщали жидкостями различной вязкости с последующими механическими испытаниями, которые позволили установить влияние динамической вязкости на изменение прочности при сжатии. Данные исследования позволяют проанализировать изменение физико-механических свойств и установить влияние на механизмы ползучести бетона жидких веществ и растворов, насыщающих капиллярно-пористую структуру бетонного композита[155].

экспериментальных исследований При проведении изучению воздействия выжимания жидкости из пор и капилляров при нагружении бетонного влияния композита механическим воздействием И вязкости насыщающей поры и капилляры на напряженно-деформируемое состояние модифицированного порообразователем цементного камня, применялись технический глицерин и вазелиновое масло. Данные жидкости значительно изменяют кинематическую и динамическую вязкости на относительно небольшом температурном отрезке.

Вязкость глицерина согласно методике работы с вискозиметром типа ВПЖ-2 определяется по ГОСТ 10028 «Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия». Вискозиметр ВПЖ-2 может быть использован при различных температурах. Кинематическая и динамическая вязкость жидкости определялась на отрезке температур 0...+60°С, с шагом 5°С. Расчет кинематической вязкости жидкости проводился по формуле:

$$v = 0.9292 \frac{g}{9.807} \tau, \tag{2.4}$$

где υ -кинематическая вязкость жидкости, м²/c; τ -время истечения жидкости, сек.; g -ускорение свободного падения, м/c²; 0,9292 -постоянная данного вискозиметра.

Плотность исследуемых жидкостей при различных значениях температур определялась денсиметром, после чего рассчитывалась динамическую вязкость:

$$\eta = \rho v, \tag{2.5}$$

 η -динамическая вязкость жидкости, H·c/м²; ρ -плотность жидкости, кг/м³.

С учетом поставленной цели исследования воздействия на напряженнодеформируемое состояние бетонных композитов их пористой структуры, ее
необходимо модифицировать порообразователем. Модификация
порообразователем структуры бетонного композита позволяет изменять
пористость материала в довольно широких диапазонах. Управлять капиллярнопористой структурой бетонного композита позволяет изменение водоцементного
отношения и введение порообразователя, в качестве которого применялась
алюминиевой пудра.

Исследования проводились из модифицированного порообразователем цементного камня на заранее изготовленных образцах следующих форм и размеров:

- цилиндрической формы, диаметром основания 10 мм и высотой 50 мм;
- кубики с размером ребра 20 мм.

Цементное тесто для образцов изготавливалось из шлакопорландцемента марки ЦЕМ III 42,5Н при водоцементном отношении 0,3 и 0,4. В качестве порообразователя применялась алюминиевая пудра, которая добавлялась к воде. Применяемая при изготовлении цементного теста вода соответствовала ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия». Перемешивание цементного теста производили вручную в течение 5 мин., с последующим вибрированием и штыкованием стержнями при формовании. Образцы в формах выдерживались в течение суток в помещении с постоянной температурой +22°С и относительной влажностью воздуха 80...85 %. Для уменьшения эффекта высыхания и усадки и во избежание появления трещин на поверхности образцов, формы перекрывались влажной тканью.

Отформованные образцы помещались в термостат на 60 суток и выдерживались при постоянной температурой +18°С и относительной влажности воздуха 95 %. Через 60 суток с момента формования, образцы высушивались при температуре +105°С. Высушенные образцы помещались в герметично закрытый эксикатор над испытуемой жидкостью (вазелиновое масло или глицерин). После чего из них откачивался воздух форвакуумным насосом. Затем образцы

погружались в жидкость, а вакуумирование продолжалось до полного удаления воздуха. Далее образцы с насыщающей жидкостью помещали в камеру и под давлением 10 атм. насыщались жидкостью.

Насыщение образцов жидкостью контролировалась периодическим взвешиванием. После достижения образцами постоянной массы, начинались их испытания на сжатие.

Механические испытания производили при равномерном увеличении нагрузки на образцы, со скоростью 250 кН/м²·с до полного разрушения на машине для испытаний на сжатие ИП-1А-500 (500кН) по шкале 0-20 кН и четырех значениях динамической вязкости насыщающей пористую структуру модифицированного порообразователем цементного камня жидкости. В таблице 2.14 приведены динамические вязкости указанных жидкостей, соответствующие определенным температурам.

Жидкость Динамическая вязкость жидкости, H·c/м²при температуре $0^{\circ}C$ 20°C 40°C 60°C 1,413 0,213 0,065 0,025 Глицерин 0,735 0,164 0,024 0,051 Вазелиновое масло

Таблица 2.14. - Динамическая вязкость исследуемых жидкостей

Обеспечение точности исследований обеспечивалось воспроизводимостью результатов измерений на восьми образцах. Обработка результатов испытаний и проверка достоверности этих показателей проводились известными методами математической статистики по обработке экспериментальных данных.

До разрушения образцов испытанием на сжатие определяли физические характеристики модифицированного цементного камня, которые представлены в таблице 2.15.

При насыщении поровой структуры образцов из модифицированного порообразователем цементного камня и определении коэффициента насыщенности пор указанными жидкостями, кроме динамической вязкости,

учитывался и размер молекул (см. табл. 2.16). Несмотря на то, что размер молекул жидкостей много меньше размеров пор и капилляров не весь объем пор был полностью заполнен жидкостью.

Таблица 2.15. - Показатели физических характеристик цементного камня

Номер образца	В/Ц отношения	Содержание порообразователя, % от массы цемента	Плотность, $K\Gamma/M^3$	Истинная плотность, кг/м ³	Общая пористость, %
1		-	1,872	2,496	24,98
1.1	0,3	0,1	1,4295	2,995	52,27
1.2	0,5	0,25	1,274	2,787	54,30
1.3		0,5	1,185	2,776	57,33
2		-	1,722	2,627	34,45
2.1	0,4	0,1	1,393	2,777	49,83
2.2	0,1	0,25	1,274	2,994	57,44
2.3		0,5	1,138	2,896	60,72

Таблица 2.16. - Характеристики насыщающих жидкостей

Наименование жидкости	Динамическая вязкость при температуре $+20^{\circ}$ C, $H \cdot c/m^2$	Радиус молекул, Á		
Вода	0,001	1,38		
Вазелиновое масло	0,164	21,56		
Глицерин	0,213	3,08		

Основные физико-механические характеристики цементного камня, пропитанного водой, глицерином и вазелиновым маслом представлены в таблицах

2.17, 2.18 и 2.19. Очевидно, динамическая вязкость обуславливает значения коэффициента насыщенности пор жидкостью. Насыщение образцов водой меньше, чем насыщение глицерином и вазелиновым маслом. Так как динамическая вязкость воды при комнатной температуре значительно меньше вязкости глицерина и вазелинового масла, происходит легкое истечение их из пор. Следовательно, в процессе взвешивания образцов происходит истечение значительного объема этих жидкостей из крупных пор, вследствие чего и наблюдается меньшее насыщение ими модифицированного порообразователем цементного камня. Зависимость коэффициента насыщенности пор жидкостью от общей пористости модифицированного порообразователем цементного камня одинакова: при увеличении общей пористости коэффициент насыщенности пор жидкостью возрастает.

Таблица 2.17. - Основные физические и механические характеристики модифицированного цементного камня, пористая структура которого насыщена водой

Номер образца	Масса сухого образца,	Масса после насыще-		Объем	образцов,	Общая порист ость %	По	₆ По	насыще пор жид По	По	Предел прочности при сжатии, R
	1	ния, г	$g_1 - g_2$					объему образца		объему образца	МПа
1	10,501	10,803	0,302	0,302	8,240	24,98	2,9	3,7	0,116	0,149	16,8
1.1	11,614	14,216	2,602	2,602	8,327	52,27	22,4	31,6	0,429	0,604	14,7
1.2	11,954	14,782	2,828	2,828	8,322	54,3	23,6	34,3	0,435	0,632	13,7
1.3	12,391	15,927	3,536	3,536	8,165	57,33	28,6	43,74	0,498	0,763	11,3
2	10,752	11,475	0,723	0,723	8,118	34,45	6,7	9,0	0,195	0,261	14,5
2.1	11,756	14,063	2,307	2,307	8,118	49,83	19,6	28,7	0,394	0,576	13,8
2.2	12,065	15,583	3,518	3,518	8,119	57,44	29,2	43,8	0,508	0,762	10,8
2.3	12,551	16,527	3,976	3,976	8,205	60,72	31,7	48,9	0,522	0,806	9,7

Анализ полученных данных показывает значительные увеличение прочности образцов пропитанных глицерином и вазелиновым маслом. Коэффициент насыщенности пор, независимо от динамической вязкости

жидкости насыщающей поры и капилляры оказывает влияние на прочность при сжатии модифицированного порообразователем цементного камня, а именно с увеличением коэффициента насыщенности пор жидкостью снижается прочность образцов при сжатии. Выявленный результат коррелирует с общей пористостью образцов, так как с увеличением её значения повышается и их коэффициент насыщенности пор жидкостью. Таким образом, на напряженно-деформируемое состояние образцов из модифицированного порообразователем цементного камня оказывают влияние: значение общей пористости, коэффициент насыщенности пор жидкостью и вязкость насыщающей жидкости.

Таблица 2.18. - Основные физические и механические характеристики модифицированного цементного камня, пористая структура которого насыщена глицерином

			Прира-				_		Коэфф	ициент	Предел
Номер	Macca	Macca		Объем	Объем Обща	Насыщенность %		насыщенности пор		•	
образц	сухого	после	массы,	глице-		порист			жидк	сти при	
1	образц	насыщ	Γ	рина	_	_	По	По	П		сжатии,
a	а, г	е-ния, г	Δ	cm ³	ов, см	ость %	массе	объему		По объему	R
			g ₁ - g ₂				образца	образца	образца	образца	МПа
1	11,673	12,494	0,821	0,673	8,211	24,98	7,10	8,20	0,282	0,328	34,3
1.1	11,286	15,533	4,247	3,483	8,207	52,27	37,60	42,40	0,7202	0,812	22,4
1.2	10,237	14,937	4,7	3,854	8,244	54,30	45,90	46,80	0,846	0,861	21,0
1.3	10,544	15,934	5,39	4,419	8,537	57,33	51,10	51,80	0,892	0,903	18,1
2	12,814	15,444	2,63	1,345	8,257	34,45	12,80	16,30	0,373	0,473	30,7
2.1	12,128	16,335	4,207	3,231	8,366	49,83	31,70	38,60	0,638	0,775	27,7
2.2	10,652	15,562	4,91	4,025	8,167	57,44	46,10	49,30	0,802	0,858	15,8
2.3	10,286	15,991	5,705	4,678	8,213	60,72	55,50	57,00	0,914	0,938	13,5

Исследовано также влияние вязкости одной и той же жидкости насыщающей поры бетонного композита, в частности, глицерина и вазелинового масла, на его механические свойства, в частности предел прочности при сжатии. В таблице 2.20 представлены средние значения результатов испытания на сжатие модифицированного порообразователем цементного камня, пропитанного глицерином и вазелиновым маслом при различных температурах, а,

следовательно, и вязкостей жидкостей. Как видно из таблицы 2.20, прочность цементного камня значительно менялась в зависимости от изменения динамической вязкости (для глицерина от 0,025 до 1,413 H с/м² и вазелинового масла от 0,024 до 0,735 H с/м²), прочность при сжатии отдельных образцов возрастала на 30...50%. И в целом для всех случаев наблюдается общая тенденция увеличения прочности при сжатии модифицированного порообразователем цементного камня с увеличением вязкости жидкости, насыщающей поровую структуру бетонного композита.

Таблица 2.19. - Основные физические и механические характеристики модифицированного цементного камня, пористая структура которого насыщена вазелиновым маслом

			Прира-						Коэфф	рициент	Предел
	Macca	Macca	щение	Объем	Объем Общая		Насыщенность %		насыщен	прочно	
Номер	сухого	после	массы,	глице-		порист			жидк	состью	сти при
образца	образца	насыще	Γ	рина	ов, см ³	ость %	По	По	По моссе	По объему	сжатии,
	, Γ	-ния, г	Δ	cm^3	ов, см	ОСТБ /0	массе	объему	образца		R
			g ₁ - g ₂				образца	образца	ооразца	образца	МПа
1	12,045	12,356	0,310	0,354	8,151	24,98	2,58	4,35	0,103	0,174	36,6
1.1	12,427	15,238	2,811	3,209	8,197	52,27	22,60	39,20	0,433	0,749	25,1
1.2	11,413	14,721	3,307	3,776	8,200	54,30	29,00	46,10	0,534	0,848	23,2
1.3	12,711	16,680	3,949	4,508	8,520	57,33	31,10	52,90	0,542	0,923	20,7
2	12,730	13,437	0,707	0,807	8,253	34,45	5,60	9,80	0,161	0,284	32,3
2.1	12,500	15,116	2,615	2,985	8,310	49,83	20,90	35,90	0,42	0,721	24,1
2.2	10,923	14,467	3,544	4,045	8,180	57,44	32,40	49,50	0,565	0,861	21,0
2.3	11,374	15,387	4,013	4,581	8,240	60,72	35,30	55,60	0,581	0,916	16,5

Полученные результаты лабораторных экспериментов показывают, что насыщение поровой структуры модифицированного порообразователем цементного камня вязкой жидкостью вызывает повышение предела прочности при пропорционально жидкостей. Отсюда сжатии вязкостям следует, что пропиточный материал воспринимает на себя большие нормальные и касательные напряжения при большей динамической вязкости пропиточного материала.

Насыщение образцов водой вызывает снижение прочности при сжатии, поскольку, как видно из опытов, адсорбционный эффект понижения прочности для неё оказался существеннее её вязкого сопротивления выжиманию из пор и капилляров.

 Таблица 2.20. - Прочность цементного камня, насыщенного жидкостями

 различной вязкости

Насыщающая	Номер	Прочность образцов, пропитанных насыщающими жидкостями, при их вязкостях,							
жидкость	образца	соответствующих температурам							
		0°C	20°C	40°C	60°C				
	1	36,1	34,0	32,8	31,0				
	1.1	24,5	22,4	22,4	20,8				
	1.2	21,8	21,0	19,6	17,5				
Гинторин	1.3	18,2	18,1	16,2	15,8				
Глицерин	2	32,1	30,,7	29,2	28,0				
	2.1	30,3	27,7	26,0	23,2				
	2.2	17,1	15,8	15,4	15,4				
	2.3	16,1	13,5	13,1	13,1				
	1	37,1	36,6	35,8	35,1				
	1.1	27,3	25,1	24,8	24,1				
	1.2	25,0	23,2	22,1	21,8				
Вазелиновое	1.3	22,0	20,7	20,0	19,6				
масло	2	33,5	32,3	31,6	30,0				
	2.1	26,6	24,1	23,0	21,5				
	2.2	23,5	21,0	20,1	19,3				
	2.3	17,9	16,5	15,3	14,7				

Вязкость насыщающих жидкостей регулировалась изменением температуры. Температура могла оказывать влияние на предел прочности при

сжатии модифицированного порообразователем цементного камня. Для большей достоверной оценки изучаемого вопроса были испытаны ненасыщенные жидкостями образцы при тех же температурах, которыми регулировали их вязкость. Результаты проведённых испытаний в таблице 2.21.

Как видно из таблиц, в случае повышения температуры испытаний наблюдается существенное повышение предела прочности при сжатии модифицированного порообразователем цементного камня. Несмотря на значительное увеличение предела прочности при сжатии модифицированного порообразователем цементного камня при повышении температуры, этот фактор не способен перекрыть прочность материала и этот эффект будет значительнее при исключении воздействия температурного фактора.

Таблица 2.21. - Значения предела прочности при сжатии модифицированного порообразователем цементного камня при различных температурах

Номер образца	Прочность цементного камня, испытанного при разной температуре, МПа								
ооразца	0°C	20°C	40°C	60°C					
1	22,3	23,7	24,1	25,2					
1.1	20,6	23,2	23,7	24,7					
1.2	15,6	21,6	21,7	21,9					
1.3	14,1	17,4	18,6	19,8					
2	23,8	25,0	25,7	26,4					
2.1	28,0	29,2	34,6	36,0					
2.2	17,7	20,4	20,9	21,4					
2.3	14,4	14,3	18,4	19,2					

Установленные факторы насыщения жидкостями с различными динамическими вязкостями и температурами модифицированного порообразователем цементного камня, которые имеют непосредственное влияние,

как один из физических факторов, в процессе коррозии цементного камня и бетона, должны найти свое применение в математических моделях самого процесса коррозии цементных бетонов[74,76,205-210].

Исследование влияния коэффициента насыщенности пор жидкостью и динамической вязкости жидкости, насыщающей поры и капилляры, на прочность модифицированного порообразователем цементного камня показало общую тенденцию увеличения предела прочности при сжатии пропорционально динамической вязкости жидкости. Таким образом, жидкость в порах бетонного композита перераспределяет нормальные и касательные напряжения; чем выше вязкость пропиточной жидкости, тем больше предел прочности при сжатии образцов. Насыщение порового пространства образцов из модифицированного порообразователем цементного камня водой, несмотря на провоцируемое ею сопротивление выжимания пор И вязкое ИЗ капилляров, вследствие преобладающего влияния адсорбционного эффекта, уменьшает значения предела прочности при сжатии таких образцов.

ГЛАВАЗ. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ТОРКРЕТ-БЕТОНОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЖИДКИХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД (СУЛЬФАТОВ И ХЛОРИДОВ)

3.1. Механизм изменения физико-механических изменений свойств торкретбетонов при воздействии жидких агрессивных сред

Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций, изготовленных с применением вяжущих веществ, в особенности портландцемента, стала серьезной проблемой в строительной инженерии за последние несколько десятилетий, как для вновь возводимых объектов, так и для существующих зданий и сооружений.

Конструкции, изготовленные из торкрет-бетона, при исследовании на коррозионную стойкость обычно упускаются из рассмотрения ввиду технологии высокоскоростного его нанесения в струе сжатого воздуха[1,48]. Большая кинетическая энергия, развиваемая частицами бетонной смеси, нанесенных на поверхности придает покрытию из торкрет-бетона повышенные характеристики по прочности, водонепроницаемости, морозостойкости, сцеплению с поверхностями нанесения [3,7,33,85,100-103].

В научной литературе достаточно широко описаны особенности торкретбетонов как строительного материала: сцепление торкрет-бетона существующими конструкциями из каменных материалов [3,4]; капиллярнопористая структура с воздушными пустотами, прочность и проницаемость мокрого торкрет-бетона, достигаемые модифицированием кремнеземом и воздухововлекающим реагентом, как в процессе изготовления изделия, так и после торкретирования[228]; физико-механические характеристики торкретбетона, изготовленного с использованием наноматериалов и волокнистого армирования [229]; эффективность добавок-ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона [14], влияние полимерного связующего на силу выдергивания фибры в торкрет-бетоне [20], ускорители схватывания и твердения торкретбетонов [13,21,39,105], сейсмостойкости повышение каменных конструкций односторонними торкрет-бетона[47]; аппликациями ИЗ

механические характеристики образцов торкретбетона при испытаниях на прямой механические свойства торкрет-бетона с регенерированным заполнителем из строительных отходов [89]; торкрет-бетоны и инъекционные растворы для комплексного ремонта подземных сооружений [92,93]; рецептуры мелкозернистых бетонов, укладываемые методом «мокрого» торкретирования [96]; составы торкрет-бетонов для эксплуатации в условиях движущегося потока жидкости [104]; методы и материалы для усиления конструкций подземных сооружений торкрет-бетоном [122]; магнезиальный низкоцементный торкретбетон для ремонта футеровки печи огневого рафинирования меди магнезиальный низкоцементный торкрет-бетон ДЛЯ ремонта футеровки печи рафинирования анортитовый гексаалюминаткальциевый меди И теплоизоляционные бетоны на микропористых заполнителях [131]; влияние безщелочных и щелочных ускорителей набрызг-бетона в цементных системах на характеристика процесса схватывания и твердения [251]; прочность сцепления арматурных стержней, покрытых торкрет-бетоном [253]; торкрет-бетон и строительные растворы для 3d-принтеров с использованием китайских промышленных отходов [272].

В технологии строительного производства выполнено несколько исследований для повышения качества работ по нанесению покрытий из торкретбетона: осуществлено моделирование параметров технологического процесса сухого торкретирования поверхностей строительных конструкций [1,269]; с технико-экономической точки зрения оптимизирован выбор оборудования для производства торкрет-бетона [48]; разработана технология возведения малоэтажных зданий методом мокрого торкретирования [97]; исследовано торкретирование в электрическом поле, создаваемом постоянным высоким напряжением [100,101]; изыскана возможность применения мелкозернистого торкрет-бетона для строительства туннелей метро [175,229].

Эксплуатация изделия с торкрет-бетонным покрытием, как и многих строительных материалов и конструкций, происходит в агрессивной окружающей среде. Для торкрет-бетонов опасными будут в первую очередь жидкие

агрессивные среды: морская вода, содержащая значительное количество сульфат и хлорид анионов (таблица 3.1) [230], а также грунтовые воды, в особенности на территориях, загрязненных промышленностью. Особенную опасность представляют изделия, подверженные воздействию воды океанов и открытых морей, которой, в частности, омываются побережье острова Сахалин. Значительное количество сульфат анионов содержится в канализационных стоках и очистных сооружениях [79,84].

 Таблица 3.1. - Содержание растворимых солей и ионов в воде морей и океанов

	Содержание, г/л						
Наименование моря	растворимых	анионов SO ₄ ²⁻	анионов Cl ⁻				
	солей						
Заливы Балтийского моря	1 - 7,2	-	-				
Азовское море	9 - 12	-	-				
Аральское море	10700	3,35	3,8				
Каспийское море	10 - 14	2,38 – 3,33	4,18 – 5,86				
Черное море	18 - 22	1,35 – 1,65	9,9 – 12,1				
Белое море	19 - 33	1,5 – 2,6	10,5 – 18,2				
Океаны и открытые моря	33 – 37,4	2,54 – 2,88	18,3 – 20,7				

При взаимодействии торкрет-бетонного покрытия с слабыми растворами солей (электролитами), происходят следующие физико-химические массообменные процессы: адсорбция агрессивных анионов (хлоридов, сульфатов) из объема жидкости поверхностью изделия, диффузия агрессивных анионов по порам и капиллярам вглубь конструкции (по ее толщине); массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу; гетерогенные химические реакции растворов агрессивных веществ с целевым компонентом структуры торкрет-бетона; последующая диффузия продуктов реакции. Общая модельная схема взаимодействия показана на рис.2.3.

При взаимодействии гидроксида кальция с хлоридом натрия образуется хлорид кальция и гидроксид натрия (каустическая сода), которая может кристаллизоваться:

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl \leftrightarrow CaCl_2 + 2NaOH,$$
 (3.1)

$$2NaCl + Ca(OH)_2 + 12H_2O \rightarrow 2NaOH \cdot 6H_2O + CaCl_2. \tag{3.2}$$

Достижение анионов хлора поверхности стальной арматуры вызывает электрохимические реакции на ее поверхности, приводящие в итоге к уменьшению ее сечения [28,90,99,108,142].

Сульфат анионы, например, образовавшие в результате диссоциации сульфата натрия, при взаимодействии с гидроксидом кальция могут приводить к образованию сульфата кальция (гипса):

$$Ca(OH)_2 + Na_2 SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2 Na OH;$$
 (3.3)

$$Ca(OH)_2 + Na_2 SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2 Na OH.$$
 (3.4)

Появившийся в ходе реакций (3.3) или (3.4) гипс, совместно с гидратацией алюминатов и алюмосиликатов кальция приводит к образованию эттрингита (гидросульфоалюмината кальция) [91,207]:

$$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaSO}_4 + 25\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O},$$
 (3.5)

и таумасита (гидрокарбосульфосиликата кальция, $3CaO \cdot SiO_2 \cdot SO_3 \cdot CO_2 \cdot 14,5H_2O$), который образуется в бетоне результате реакции между силикатами кальция цемента, карбоната кальция и сульфатов преимущественно в мелкокристаллической форме [44-46,176,218]. Осевшие в крупных капиллярах молекулы солей кристаллизуются, оказывая давление на стенки капилляров и пор, что вызывает растягивающих напряжений. Начальный появление внутренних период капиллярно-пористой структуре массопереноса ПО продуктов реакций сопровождаются кольматацией пор бетона, с кратковременным увеличением прочности. С момента возникновения растягивающих напряжений прочность бетона начинает уменьшаться, появляются видимые трещины. Кинетика изменения прочности в данном случае зависит от диффузионной проницаемости бетона по отношению к агрессивному компоненту жидкости.

Независимо от химического состава жидкости, при эксплуатации любых бетонов, в том числе изготовленных торкретированием, происходит массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу [60-63,147,155,158,199].

Интенсивность растворения, фильтрации, капиллярного переноса, диффузии, химического взаимодействия с агрессивными компонентами гидроксида кальция из образцов цементного раствора и бетона, по данным различных авторов [76-92], характеризует развитие коррозии бетона.

Прочность бетона изменяется в процессе воздействия жидкой агрессивной среды, которая, взаимодействуя с бетоном, в первую очередь снижает содержание гидроксида кальция. Для удобства расчетов по прогнозированию изменения прочности бетона и времени, и по толщине конструкции можно применить графические (рис.3.1) и математические зависимости относительной прочности бетона от изменения концентрации гидроксида кальция [83,149].

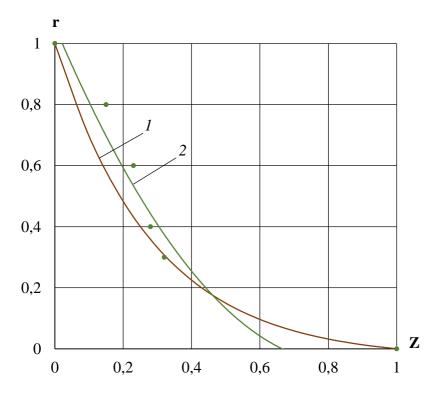


Рис. 3.1. Изменение прочности бетона от концентрации гидроксида кальция (в относительных величинах) [83,149]
1- аппроксимация экспонентой; 2-аппроксимация параболой

Описанные неблагоприятные воздействия могут вызвать ухудшение качества, несущей способности или даже разрушение торкрет-бетонных покрытий в течение срока службы. Поскольку несъемные торкрет-бетонные покрытия все чаще применяются при строительстве дорожных откосов и подземных туннелей, долговечность торкретбетона в этих агрессивных средах становится решающей на этапе проектирования и строительства, реконструкции, капитального и текущего ремонтов.

Для обеспечения долговечности торкрет-бетонных покрытий исследованы: поведение конструкционного и декоративного торкрет-бетона при высоких температурах [222]; механизмы разрушения торкрет-бетона нанесенного по сухой технологии торкретирования при совместном воздействии сульфатов и циклов сушки-увлажнения [250]; механические свойства, проницаемость и долговечность набрызг-бетона с добавками для ускоренного твердения [263]; повышение прочности и долговечности торкрет-бетона в течение длительного времени благодаря высокопрочному ускорителю на минеральной основе гептаалюмината додекакальция (12СаО·7Al₂O₃) [270].

К сожалению, информации о сульфатостойкости торкретбетонных материалов и влиянии хлорид анионов недостаточно, соответствующих эксплуатационных исследований практически не проводилось [167].

Торкрет-бетонные материалы часто непосредственно контактируют с грунтовыми водами или скальным массивом. Отдельные механизмы деструкции бетонов на цементной основе этими анионами были хорошо исследованы за последние несколько десятилетий [9,19,24,26,32,40,55,65,73,110,126,155,177,186].

Сульфатная коррозия бетона вызывает микротрещины ввиду образования таких соединений как эттрингит (E), гипс (G) и таумасит (T), и кристаллизация сульфатной соли (в основном сульфата натрия). Что касается повреждений, вызванных хлоридами, обычно считается, что они могут соединяться с фазой трехкальциевым алюминатом ($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 6H_2O$) с образованием соли Фриделя ($3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2\cdot 10H_2O$). Более того, во время приготовления торкрет-

бетонных материалов могут часто возникать конструктивные дефекты, такие как полости, что в значительной степени снижает надежность испытаний.

Для повышения эксплуатационных характеристик торкрет-бетонных материалов в различных условиях возможно использование золы уноса тепловых электрических станций и конденсированного кремнезема [36,50,208,276].

Ожидается, что зола уноса тепловых электрических станций и конденсированный кремнезем увеличат долговечность торкрет-бетона в условиях воздействия жидких агрессивных сред. Однако, долговечность торкрет-бетона с золой уноса и конденсированным микрокремнезёмом в условиях, сульфатной и хлоридной коррозии необходимо исследовать.

Исследования выполнены на образцах возраста не менее от 28 дней первоначального отверждения. Методом мокрого пятна определяли водонепроницаемость. Физико-механические изменения исследовали на образцах торкрет-бетона погруженных в агрессивные солевые водные растворы сульфата или хлорида натрия, концентрация растворов по массе — 5%. Схема воздействия приведена на рис. 2.3.

Таблица 3.2. Химический состав торкрет-бетона по вяжущим веществам, %

	H		ľ Ř	3Я	По образцам		
	мент 42,5	, a	незем инны -85	/юща	разлі	ичных серий	
Основные оксиды вяжущих	Портландцемент марки ЦЕМ I 42,5H	Зола уноса ЗУ КУК-Б-	Микрокремнезем конденсированный марки МК-85	Водоредуцирующая добавка	А,Б,В	Γ	Д
Оксид кремния (SiO ₂)	21,2	37,6	94	14,63	21,15	22,76	28,3
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	5,8	26,6	0,1	18,79	5,9	7,94	5,34
Оксид железа (Fe ₂ O ₃)	4	11,8	0,1	4,14	4	4,77	3,62
Оксид кальция (СаО)	66,5	3,8	0,4	32,73	66,25	60,09	59,76
Оксид магния (MgO)	1,8	0,7	0,4	0,65	1,79	1,68	1,65
Триоксид серы (SO ₃)	0,2	0,2	1,3	0,27	0,2	0,2	0,31

3.2. Определение водонепроницаемости образцов

Водонепроницаемость образцов торкрет-бетона определена по мокрому пятну по ГОСТ 12730.5 (приложение 1) на образцах диаметром 150 мм, толщиной 40 мм. Перед испытанием отформованные образцы выдерживали при комнатной температуре в помещении лаборатории в течение 3 сут. При определении марки бетона по водонепроницаемости давление воды повышали ступенями по 0,2 МПа в течение 5 мин и выдерживали на каждой ступени в течение 6 часов. Испытания проводили до тех пор, пока на верхней торцевой поверхности образца не появятся признаки фильтрации воды В виде капель ИЛИ мокрого пятна. Водонепроницаемость каждого образца оценивали по максимальному давлению воды, при котором еще не наблюдалась ее фильтрация через образец.

Таблица 3.3. Результаты испытаний по водонепроницаемости

Серия образцов	Максимальное давление воды без признаков фильтрации, МПа	Марка бетона по водонепроницаемости
A	1,4	W14
Б	1,2	W12
В	1,0	W10
Γ	1,4	W14
Д	1,2	W12

Результаты исследования по водонепроницаемости показывают, что для рассматриваемых составов марка находится в интервале W10—W14, что позволило оценить материал как бетон особо низкой проницаемости и является предпосылкой для повышенной и высокой коррозионной стойкости торкретбетона [140,146].

3.3. Результаты исследований изменения капиллярно-пористой структуры образцов при воздействии растворов хлорида и сульфата натрия

После 10 месяцев непрерывного полного погружения в растворы сульфата и хлорида натрия, с концентрацией по массе 5%, все образцы торкрет-бетона остались визуально неповрежденными, кроме образцов серии «Д», содержащих кремнезем. Образцы, модифицированные золой уноса продемонстрировали лучшую устойчивость к повреждению поверхности, по сравнению с другими образцами. Это может быть связано с расходованием гидроксида кальция в пуццолановых реакциях, в то время как он является наиболее уязвимым компонентом при попадании сульфат-ионов. Между тем, этот процесс может повысить компактность торкретбетона, тем самым повышая непроницаемость и уменьшая пористость. Полученный результат явился прогнозируемым, потому что образование таумасита, наряду с эттрингитом и гипсом, серьезно ухудшило коррозионную стойкость.

Однако разрушение образцов с микрокремнеземом МК-85 было наиболее интенсивным, что свидетельствует о наихудшей стойкости к сульфатному воздействию по сравнению образцами других серий. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что содержание оксида кремния в образцах серии «Д», было больше на 6 %, по сравнению с другими образцами, что благоприятствовало образованию таумасита (3CaO·SiO₂·SO₃·CO₂·14,5H₂O).

Образование таумасита может быть результатом реакции между гидратировавшими силикатами кальция, сульфатными и карбонатными ионами при низких температурах (0-5 °C) и избыточной влажности окружающей среды [176]. Между тем, низкое содержание Al_2O_3 в образцах с микрокремнеземом МК-85 приводило к высокому мольному соотношению SO_3/Al_2O_3 в системе, что было предпосылкой для таумаситового воздействия. Поскольку гидратированные силиката кальция (C-S-H) необходимы для образования таумасита, это воздействие постепенно разрушает структуру цементного камня, приводя к распаду C-S-H.

У образцов с микрокремнеземом МК-85 отслоение по краям началось примерно через 8 месяцев после погружения в раствор сульфата натрия (рис. 3.2.). Как можно видеть, по краям образцов наблюдалась потеря сцепления цементного камня с заполнителями. Как следствие, края и углы образца были сглажены. Более того, визуально, степень разрушения поверхности образца с микрокремнеземом МК-85 в растворе сульфатном растворе была выше чем в хлоридном. Хорошо установлено, что способность к проникновению свободных хлорид анионов выше, чем у сульфат анионов, хлорид может сначала соединяться с трёхпальцевым алюминатом (3CaO·Al₂O₃·Gh₂O) и гидроксидом кальция, с образованием соли Фриделя (3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O):

$$Ca (OH)_2 + 2NaCl \rightarrow CaCl_2 + 2Na^+ + 2OH^-,$$
 (3.6)

$$CaC1_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 4H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \cdot CaC1_2 \cdot 10H_2O.$$
 (3.7)

Данные соединения могут блокировать микропоры и трещины в системе, задерживая или смягчая сульфатное воздействие на торкрет-бетон.

Способность связывания хлорид-ионов может быть значительно улучшена благодаря большему содержанию гелей С-S-H (гидратированный силикат кальция) в связующих для летучей золы. Свободные хлорид-ионы могут связываться С-S-H или С-A-H (гидратированный алюминат кальция) с образованием соли Фриделя, блокируя таким образом микропоры. В результате сульфатное воздействие на торкретбетон может быть уменьшено в присутствии хлорида.

В целом, торкрет-бетонные смеси, изготовленные на бинарных связующих, содержащих 10% кремнезема в качестве частичной замены портландцемента, могут способствовать сульфатному воздействию на торкрет-бетон, независимо от присутствия хлорида.

Добавление золы-уноса в качестве частичной замены портландцемента, оказалось действенной контрмерой для снижения степени износа поверхности. Кроме того, одновременное применение хлоридов в сульфатных растворах может смягчить вызванное сульфатами разрушение торкрет-бетона из-за эффекта блокирования, вызванного предыдущей формой соли Фриделя.

После 28 дней стандартного отверждения из отобранных образцов были извлечены мелкие кусочки для оценки распределения пор по размерам с помощью интрузионной порометрии. Собранные фрагменты погружали в растворитель изопропанол, чтобы остановить химические реакции гидратации цемента. Впоследствии эти образцы высушивали в эксикаторе до достижения постоянной массы. Поверхностное натяжение предполагалось равным 480 мH/м, а угол контакта предполагался равным 130°. Распределение пор по размерам торкрет-бетонных смесей различных серий (таблица 2.11), измеренное ртутно-порометрическим методом на автоматизированном ртутном порозиметре AutoPore 9620 фирмы Micromeritics (США) до воздействия агрессивной среды, показано на рисунке 3.3. Изменившееся распределение пор, после воздействия растворов хлорида и сульфата натрия, приведены на рисунках 3.4. и 3.5. Сравнение изменений в распределнии пор для образцов различных серий приведено на рисунках 3.6-3.10

Анализ показа, что смешанные бинарные вяжущие с добавлением золы уноса ЗУ КУК-Б-1 или микрокремнезема конденсированного марки МК-85 имеют более мелкую структуру пор по сравнению с обычными вяжущими, изготовленными только из портландцемента.

Общий объем пор образцов различного состава распределен следующим образом: В>Б>А>Г>Д. Для образцов из только из портландцемента более низкое соотношение водоцементное отношение приводит к меньшему объему внедренных пор. Смеси, изготовленные с соотношением В/Ц 0,35, обладают наименьшим объемом внедренных пор, а смеси, содержащие 10% кремнезема, имеют большой объем мелких пор (диаметром менее 0,05 мкм).

Анализ рисунков 3.6-3.10 показывает, что воздействие растворов хлорида и сульфата натрия увеличивает объем пор меньшего диаметра, но уменьшает общий объем сквозных пор, т.е. увеличивается количество замкнутых пор, через которые не происходит диффузия веществ, растворенных в жидкости порового пространства. Данный факт полностью согласуется с описанными выше изменениями структуре бетона, связанными с образованием соли Фриделя,

эттрингита и таумасита, которые оставаясь в порах и кристаллизуясь, уменьшают свободный объем пор.



Рис. 3.2. Общий вид образца серии «Д» (с микрокремнеземом МК-85), через 300 суток погружения в раствор сульфата натрия в

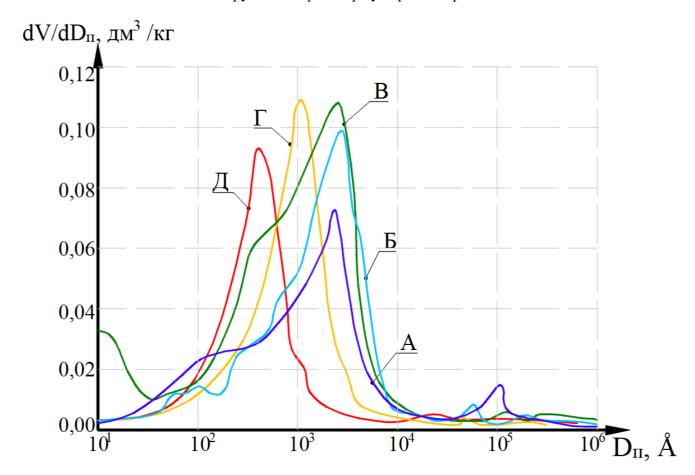


Рис. 3.3. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей различного состава (таблица 2.11) до воздействия агрессивной жидкости

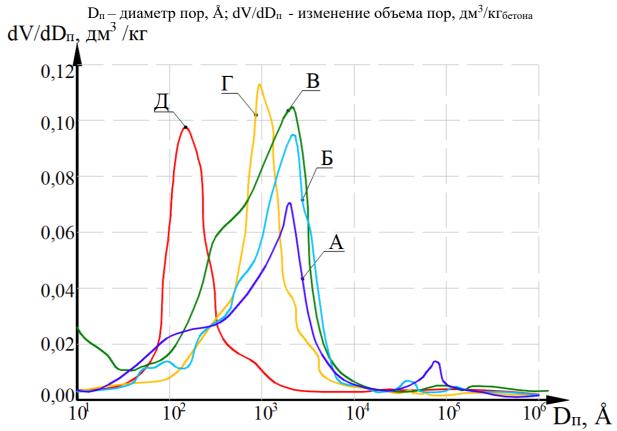


Рис. 3.4. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей различного состава (таблица 2.11) после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток

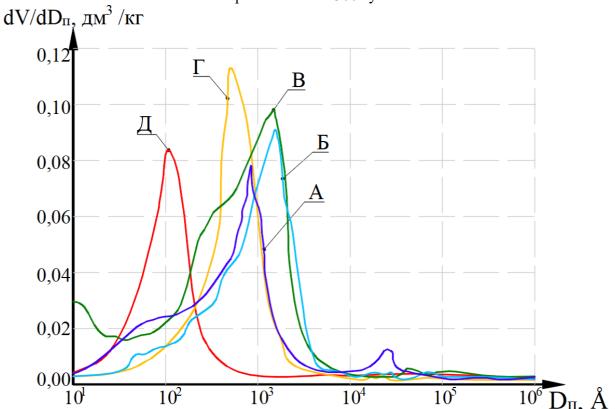


Рис. 3.5. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей различного состава (таблица 2.11) после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

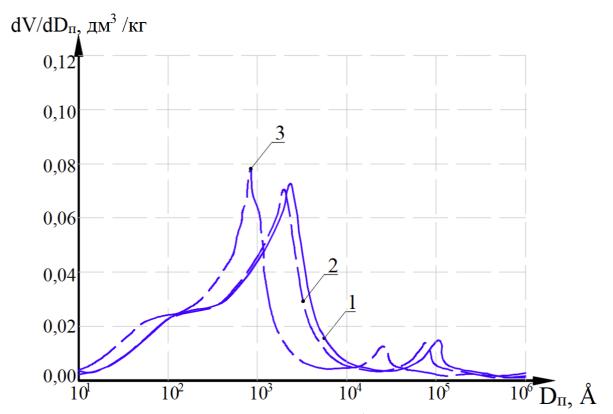


Рис. 3.6. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей серии «А» (в/ц=0,35, вяжущее Портландцемент ЦЕМ I 42,5H) 1 — на 28 сутки твердения; 2 - после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток; 2 - после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

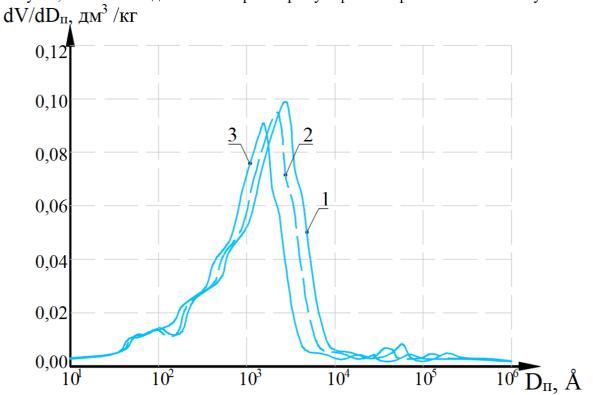


Рис. 3.7. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей серии «Б» (в/ц=0,45, вяжущее Портландцемент ЦЕМ I 42,5H) 1 — на 28 сутки твердения; 2 - после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток; 2 - после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

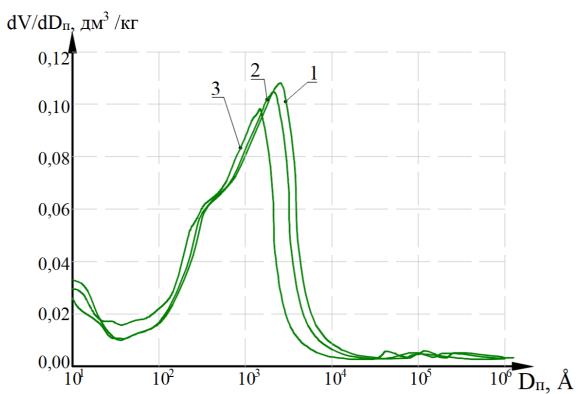


Рис. 3.8. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей серии «В» (в/ц=0,55, вяжущее Портландцемент ЦЕМ I 42,5H)
1 — на 28 сутки твердения; 2 - после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток; 2 - после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

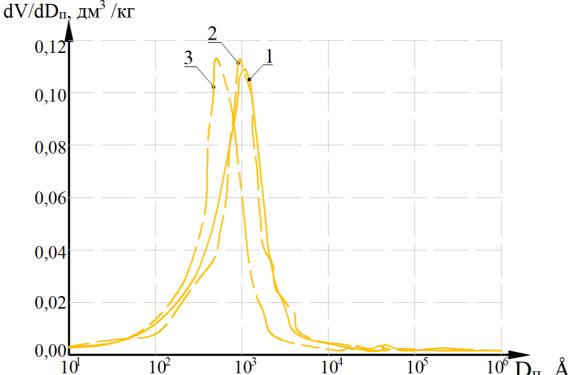


Рис. 3.9. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей серии «Г» (в/ц=0,45, вяжущее Портландцемент ЦЕМ І 42,5Н и Зола уноса) 1- на 28 сутки твердения; 2- после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток; 2- после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

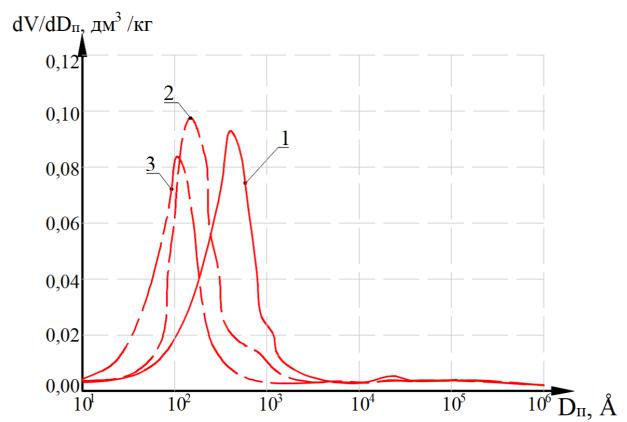


Рис. 3.10. Распределение по размерам пор в торкрет-бетонных покрытиях изготовленных из смесей серии «Д» (в/ц=0,45, вяжущее Портландцемент ЦЕМ I 42,5H и Микрокремнезем конденсированный марки МК-85)

1 — на 28 сутки твердения; 2 - после воздействия 5% раствора хлорида натрия в течении 300 суток; 2 - после воздействия 5% раствора сульфата натрия в течении 300 суток

3.3. Результаты исследований изменения массы торкрет-бетона

Перед испытанием испытанные распылительные кубы подвергались воздушной сушке в лаборатории при температуре 23°С и относительной влажности 70% до достижения постоянной массы.

Затем, подготовленные цилиндрические образцы торкрет-бетона помещали в реакционные растворы на 300 суток. После извлечения из раствора измеряли изменившуюся массу с помощью лабораторных весов. Далее рассчитывали изменение массы в соответствии с формулой:

$$\Delta_{\rm m} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%,\tag{3.8}$$

где m_0 - начальная масса образцов (до воздействия жидкой среды); m - масса цилиндрического образца торкрет-бетона после воздействия жидкой агрессивной среды в течении 300 суток. После 300 суток непрерывного полного погружения в

растворы хлорида и сульфата натрия, все образцы торкрет-бетона претерпели изменение массы.

Изменения массы образцов торкрет-бетона, изготовленных по различным рецептурам (таблица 2.11), после 300 суток непрерывного полного погружения в растворы хлорида и сульфата натрия, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Изменение массы различных образцов торкрет-бетона при воздействии 5% растворов хлорида и сульфата натрия

Серия образцов	Начальная масса образцов, г	Масса обра после возде 5%-го рас	ействия створа	Изменение массы, % в 5%-м растворе		
		Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	
A	711,47	718,95	716,73	1,052	0,739	
Б	714,94	726,23	723,7	1,579	1,225	
В	718,4	733,89	731,34	2,156	1,801	
Γ	716,65	721,07	719,7	0,617	0,425	
Д	713,5	708,37	715,09	-0,719	0,223	

В целом, все образцы имели прирост массы, кроме образцов с микрокремнеземом конденсированным марки МК-85 в растворе сульфата натрия. Максимальный прирост массы наблюдался у образцов с водоцементным отношением 0,55, который составил 2,156% в растворах Na₂SO₄ и 1,801% в растворах NaCl соответственно. Потеря массы образцов с микрокремнеземом конденсированным марки МК-85 в растворе сульфата натрия составила 0,719%.

Очевидно, что увеличение массы обусловлено водопоглощением, дальнейшей гидратацией связующих и продуктов, содержащих сульфаты. Потеря массы образцов с микрокремнеземом конденсированным марки МК-85 в растворе сульфата натрия объясняется отслоением поверхности и образованием таумасита, о чем говорилось ранее. Между тем, более высокое водоцементное отношение привело к большему увеличению массы образцов с вяжущем только на портландцементе ЦЕМ І 42,5Н. Очевидно, что образцы, содержащие 10% золы уноса ЗУ КУК-Б-1, демонстрировали наилучшую коррозионную стойкость к

воздействию растворов хлорида и сульфата натрия, за ними следовали образцы с вяжущем только на портландцементе ЦЕМ І 42,5Н с низким водоцементным отношением. Образцы с микрокремнеземом конденсированным марки МК-85 показали наихудшую коррозионную стойкость при воздействии сульфатов.

3.4. Результаты исследований изменения прочности торкрет-бетона

Все испытания по исследованию прочности проводились на трех идентичных образцах, и использовалось среднее значение из трех. После извлечения образцов и достижения ими возраста 28 суток с момента изготовления, определялся их предел прочности при сжатии.

Затем цилиндрические образцы торкрет-бетона помещали в реакционные 5% растворы хлорида и сульфата натрия на 300 суток. После извлечения их из раствора определяли предел прочности при сжатии. Далее рассчитывали изменение прочности при сжатии по формуле:

$$\Delta_{R} = \frac{R_0 - R}{R_0} \cdot 100\%, \tag{3.9}$$

где R_0 - предел прочности при сжатии цилиндрических образцов торкрет-бетона до воздействия жидкой агрессивной среды; R - предел прочности при сжатии образцов торкрет-бетона цилиндрических образцов торкрет-бетона после воздействия жидкой агрессивной среды в течении 300 суток.

Изменения прочности при сжатии для образцов торкрет-бетона различной рецептуры (таблица 2.11), содержащих различные вяжущие вещества, после 10 месяцев непрерывного полного погружения в 5% растворы хлорида и сульфата натрия, приведены в таблице 3.5. В целом, все образцы торкрет-бетона, погруженные в растворы хлорида и сульфата натрия, снизили предел прочности при сжатии, что указывало на износ и повреждения внутренней структуры торкрет-бетонов. Потеря прочности различных образцов торкретбетона следующая: $\mathcal{A} > \mathcal{B} > \mathcal{A} > \Gamma$. Максимальная потеря прочности наблюдалась у образцов с микрокремнеземом конденсированным марки МК-85, что явилось следствием образование таумасита, наряду с эттрингитом и гипсом.

Очевидно, что FA10 продемонстрировал превосходную производительность при сульфатном или сульфатно-хлоридном воздействии по сравнению с другими смесями. Однако образцы торкретбетона, содержащие 10% кремнезема, демонстрировали наименьшую стойкость к сульфатному или хлоридному воздействию в режиме полного погружения.

Таким образом, использование диоксида кремния в качестве частичной замены портландцемента не подходит для торкретбетона в средах, содержащих сульфаты. Кроме того, образцы в растворах сульфата натрия показали меньшую потерю прочности, чем образцы в растворах хлорида натрия.

Таблица 3.5. Изменение предела прочности при сжатии различных образцов торкрет-бетона при воздействии 5% растворов хлорида и сульфата натрия

Серия образцов	Начальный предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочн сжатии, Г после возде 5%-го рас	МПа ействия	Изменение предела прочности при сжатии, % в 5%-м растворе		
	<i></i>	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl	
A	28,2	26,63	27,39	-5,576	-2,864	
Б	29,6	27,47	28,31	-7,205	-4,362	
В	30,7	27,65	28,49	-9,928	-7,205	
Γ	31,3	30,72	31,07	-1,852	-0,719	
Д	32,4	27,4	28,92	-15,443	-10,727	

3.5. Основные выводы по результатам исследования физико-механических изменений свойств торкрет-бетонов при воздействии сульфатов и хлоридов

Проведенные испытания показали, что образцы, модифицированные золой уноса, продемонстрировали лучшую устойчивость к повреждению поверхности по сравнению с другими образцами. Повышение содержания оксида алюминия на 2,5-3% в образцах с золой уноса не способствовало образованию эттрингита. В условиях сульфатной коррозии торкрет-бетона, наихудшая коррозионная стойкость отмечается у образцов, модифицированных кремнеземом, так как содержание оксида кремния в образцах данной серии больше на 6 %, по сравнению с другими образцами, что благоприятствовало образованию таумасита

На всех образцах торкрет-бетона, погруженных в растворы хлорида и сульфата натрия, зафиксировано снижение прочности, что указывало на износ и повреждения. Максимальная потеря прочности наблюдалась у образцов содержащих 10% кремнезема. Выявлено, что, использование диоксида кремния в качестве частичной замены портландцемента не эффективно для торкрет-бетона в средах, содержащих сульфаты.

Результаты исследования по водонепроницаемости показывают, что для рассматриваемых составов марка находится в интервале W10-W14, что в совокупности с другими результатами коррозионных испытаний позволяют оценивать торкрет-бетон материалом особо низкой проницаемости и применять для эффективной защиты бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

ГЛАВА4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТОРКРЕТ-БЕТОНОВ В РАСТВОРАМИ АГРЕССИВНЫХ СОЛЕЙ

4.1. Механизм массопереноса при воздействии жидких агрессивных сред на торкрет-бетоны

Во время эксплуатации железобетонного изделия с нанесенным торкрет-бетонным покрытием в жидкой агрессивной среде, происходят следующие физико-химические массообменные процессы: адсорбция агрессивных ионов из объема жидкости поверхностью изделия, диффузия агрессивных ионов вглубь конструкции (по ее толщине); массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу; гетерогенные химические реакции растворов агрессивных веществ с целевым компонентом структуры торкрет-бетона; диффузия продуктов реакции.

Как показывают результаты исследования по водонепроницаемости, для рассматриваемых составов марка находится в интервале W10—W14, что позволило оценить материал как бетон особо низкой проницаемости и является. Параметры массопереноса для торкрет-бетонов данных марок ранее не исследованы.

Исследования кинетики и динамику нестационарного массопереноса при воздействии жидких агрессивных сред на торкрет-бетоны проводились на образцах форме плоского цилиндра, изготовленного из торкрет-бетонной смеси мокрого формования различного соотношения исходных ингредиентов (см. таблицу 2.11). Торкретирование выполнялось мокрым способом, послойно. Слои наносились горизонтальными полосами шириной около 1 м, сразу по всей ширине, покрываемой поверхности опалубки с перекрытием соседних. В течение 7 суток после изготовления полученные торкрет-бетонные плиты периодически увлажняли. После 10 суток укладки бетонной смеси, выбуривали керны диметром d=70 мм и высотой h=20 мм. Схема образца, при исследовании массопереноса приведена на рис. 4.1.

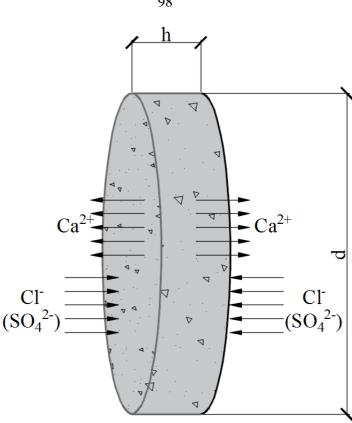


Рис. 4.1. Схемы образца для исследования динамики и кинетики массопереноса

Для изучения изменения свойств и концентраций исследуемых веществ (гидроксида кальция, сульфат и хлорид анионов), до и после их взаимодействия, проведены экспериментальные исследования с применением методов физикомеханического и химического анализа: дифференциально-термический анализ; титриметрический метод определения катионов кальция; электрометрический метод для измерения водородного показателя рН среды; комплексонометрический метод определения содержания сульфатов; прямое титрование.

4.2. Анализ изменений концентраций веществ в агрессивных солевых растворах (исследование кинетики массопереноса)

После погружения образца торкрет-бетона в жидкую агрессивную среду, начинается массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу. Контроль содержания катионов кальция в жидкой фазе титриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 23268.5 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния», что позволило установить изменение кинетические кривые, которые представлены на рисунках 4.2. и 4.3.

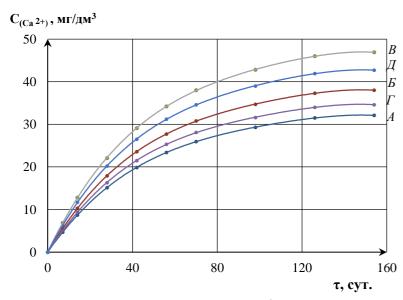


Рис. 4.2. Изменение концентраций катионов Ca^{2+} при погружении образцов в 5% раствор хлорида натрия для различных образцов торкрет-бетона

Одновременно с катионами кальция отслеживалось изменение концентраций хлоридов, сульфатов в реакционной среде (таблицы 4.1. и 4.2). Полученные данные реального лабораторного эксперимента нестационарного массопереноса при жидкостной коррозии в виде кинетических кривых катионов кальция в жидкости и распределений в различные моменты времени МССГК, позволит определить характеристики твердой и жидкой фаз (коэффициенты массопроводности, массоотдачи, интенсивности внутреннего источника массы, константу Генри).

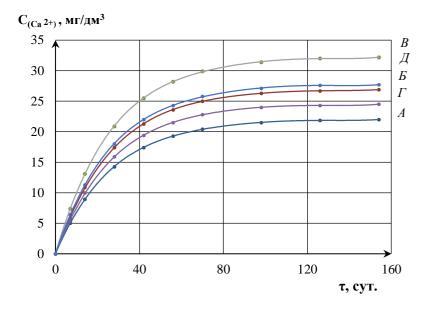


Рис. 4.3. Изменение концентраций катионов Ca^{2+} при погружении образцов в 5% раствор сульфата натрия для различных образцов торкрет-бетона

Таблица 4.1. - Изменение концентрации хлорид анионов в растворе для системы «NaCl – торкрет-бетон», г/дм³

Серия		Продолжительность взаимодействия, сутки								
образцов	0	7	14	28	42	56	70	98	126	154
A	31,4	28,7	27,2	25,6	24,2	23,5	23	22,5	22,2	22
Б	31,4	24,4	23,4	22,3	21,3	20,7	20,3	19,8	19,6	19,4
В	31,4	21,9	21	20	19,2	18,8	18,4	18	17,8	17,6
Γ	31,4	23,2	22,3	21,2	20,3	19,7	19,3	18,9	18,7	18,5
Д	31,4	20,2	18,9	18	17,3	17	16,6	16,2	16,1	16

Серия		Продолжительность взаимодействия, сутки								
образцов	0	7	14	28	42	56	70	98	126	154
A	31,4	28,7	27,2	25,6	24,2	23,5	23	22,5	22,2	22
Б	31,4	24,4	23,4	22,3	21,3	20,7	20,3	19,8	19,6	19,4
В	31,4	21,9	21	20	19,2	18,8	18,4	18	17,8	17,6
Γ	31,4	23,2	22,3	21,2	20,3	19,7	19,3	18,9	18,7	18,5
Д	31,4	20,2	18,9	18	17,3	17	16,6	16,2	16,1	16

4.3. Анализ изменения концентраций гидроксида кальция в торкретбетонном образце (исследование динамики массопереноса)

Результаты исследований методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии позволили установить распределение концентраций гидроксида кальция по толщине образца торкретбетона на моменты времени отбора проб (рис. 4.3-4.13). Общие очертания построенных кривых концентраций близки к виду косинусоид, что согласуется с физическими представлениями о процессе.

На рис. 4.3-4.13 кривая 1 соответствует распределению концентраций на 7 сутки, кривая 2 на 14 сутки, кривая 3 на 28 сутки, кривая 4 на 56 сутки, кривая 5 на 95 сутки, кривая 6 на 154 сутки исследования динамики массопереноса.

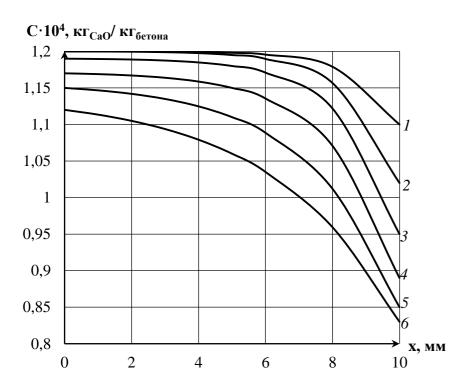


Рис. 4.4. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «А» к границе взаимодействия с 5% раствором хлорида натрия

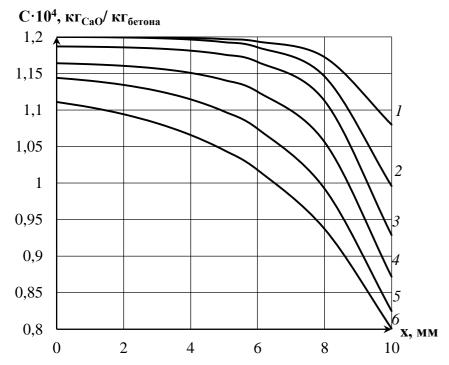


Рис. 4.5. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «Б» к границе взаимодействия с 5% раствором хлорида натрия

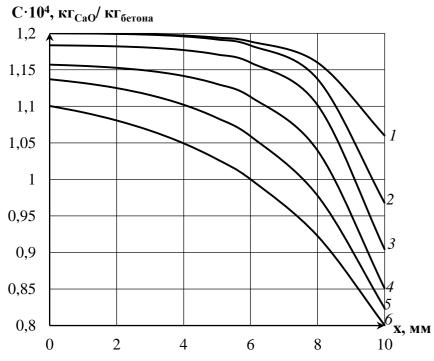


Рис. 4.6. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «В» к границе взаимодействия с 5% раствором хлорида натрия

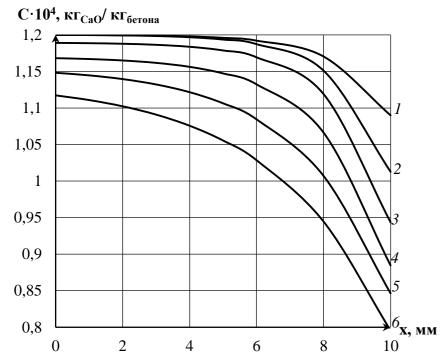


Рис. 4.7. Распределение концентраций гидроксида кальция (С) от середины образца серии «Г» к границе взаимодействия с 5% раствором хлорида натрия

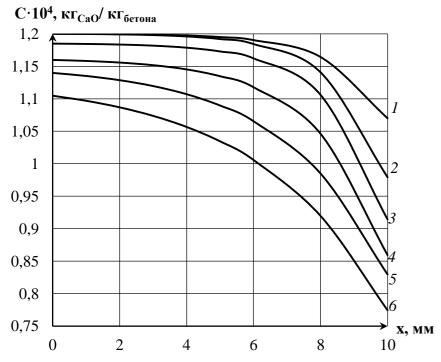


Рис. 4.8. Распределение концентраций гидроксида кальция (С) от середины образца серии «Д» к границе взаимодействия с 5% раствором хлорида натрия

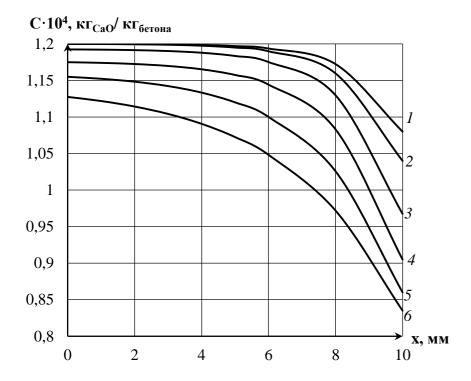


Рис. 4.9. Распределение концентраций гидроксида кальция (С) от середины образца серии «А» к границе взаимодействия с 5% раствором сульфата натрия

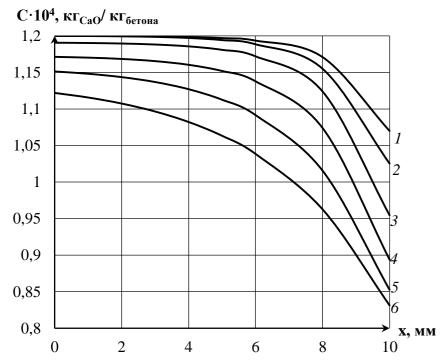


Рис. 4.10. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «Б» к границе взаимодействия с 5% раствором сульфата натрия

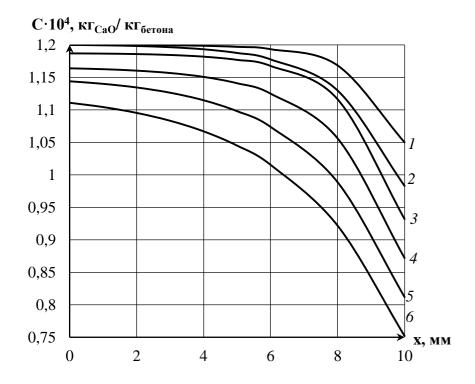


Рис. 4.11. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «В» к границе взаимодействия с 5% раствором сульфата натрия

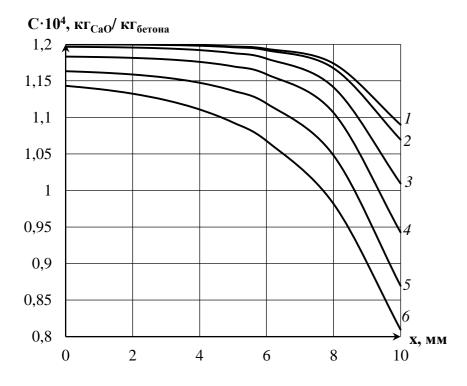


Рис. 4.12. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «Г» к границе взаимодействия с 5% раствором сульфата натрия

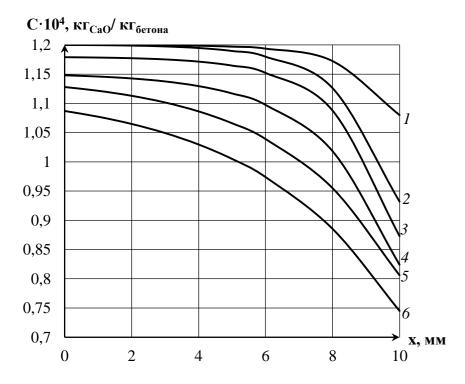


Рис. 4.13. Распределение концентраций гидроксида кальция (C) от середины образца серии «Д» к границе взаимодействия с 5% раствором сульфата натрия

4.4. Определение параметров массопереноса

Интенсивность развития массопереноса определяют параметры как жидкой, так и твердой фаз. Внутреннюю диффузию свободного гидроксида кальция в первую очередь следует лимитируют [110] коэффициент массопроводности $k(x,\tau)$ и интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x,\tau)$. При нестационарном развитии массопереноса данные параметры удобно определить опираясь на основное дифференциальное уравнение массопроводности, представленное в нелинейном виде:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x,\tau) \cdot \frac{\partial C(x,\tau)}{\partial x} \right] + \frac{q_v(x,\tau)}{\rho_{\text{fer}}}.$$
 (4.1)

Численные значение коэффициента массопроводности $k(x,\tau)$ и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x,\tau)$ будем находить в каждый момент времени по характерным точкам профилей концентраций, по формулам, предложенным С.Ф. Федосовым, В.Е. Румянцевой и И.В. Красильниковым [186]:

$$k(x_{j},\tau_{i, i+1}) = \frac{2C(x_{j},\tau_{i})-C(x_{j},\tau_{i-1})-C(x_{j},\tau_{i+1})}{2\Delta\tau(a_{\tau_{i}}-a_{\tau_{i}+1})},$$
(4.2)

$$q_{v}(x_{j},\tau_{i, i+1}) = \rho_{\delta er} \cdot \frac{a_{\tau_{i}}[C(x_{j},\tau_{i+1})-C(x_{j},\tau_{i})] + a_{\tau_{i}+1}[C(x_{j},\tau_{i-1})-C(x_{j},\tau_{i})]}{\Delta \tau(a_{\tau_{i}}-a_{\tau_{i}+1})}.$$
(4.3)

Выражения (4.26) и (4.3), позволяют определять по полученным экспериментальным путем и аппроксимированным уравнением параболы значениям концентраций, коэффициент массопроводности и интенсивность объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция.

Использовать выражения (4.2) и (4.3) можно только при наличии математического описания зависимости распределений концентраций гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии $C(x,\tau_i)$ от координаты в виде параболы (многочлена второй степени):

$$C(x,\tau_i) = a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i}.$$
 (4.4)

Значение коэффициента a_{τ_i} из зависимости распределений концентраций гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии $C(x,\tau_i)$ и координаты х определены исходя из значений распределение МССГК в точках x_1 , x_2 , x_3 , в момент времени τ_i представлены в работах [204], для показанного на рис. 4.1. образца вычисляется по формуле:

$$a_{\tau_{i}} = \frac{C(x_{1}, \tau_{i}) \cdot (x_{3} - x_{2}) + C(x_{2}, \tau_{i}) \cdot (x_{1} - x_{3}) + C(x_{3}, \tau_{i}) \cdot (x_{2} - x_{1})}{(x_{3} - x_{2})(x_{1} - x_{3})(x_{1} - x_{2})}.$$
(4.5)

Результаты расчетов по толщине торкрет-бетонного образца коэффициента массопроводности $k(x,\tau)$ и интенсивности объемного выделения (поглощения) свободного гидроксида кальция $q_v(x,\tau)$ в разные моменты времени представлены таблице 4.3.

Параметрами жидкой фазы, характеризующими процесс массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов, являются: модифицированный коэффициент массоотдачи, равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела и константа равновесия Генри. Они связаны между собой следующими выражениями[86]:

$$i = \rho_{T} \beta_{T} \left[C_{p}(\tau) - C(\delta, \tau) \right],$$
 (4.6)

$$C_{p}(\tau) = mC_{x}(\tau), \tag{4.7}$$

$$i = \frac{\Delta C_{x}}{\Delta \tau \cdot S}. \tag{4.8}$$

где: i — мощность потока массы гидроксида кальция на границе раздела торкретбетонного покрытия и жидкости, кг $_{CaO}$ /(м 2 ·с); $C(\delta,\tau)$ — концентрация гидроксида кальция на границе раздела торкрет-бетонного покрытия и жидкости фаз в момент времени τ , в пересчете на CaO, кг $_{CaO}$ /кг $_{бетона}$; $C_{\rm ж}(\tau)$ - концентрация гидроксида кальция в жидкости в ядре потока, в момент времени τ , в пересчете на CaO, кгCaO/кг $_{\rm жидкости}$; $C_{\rm p}(\tau)$ - равновесная концентрация гидроксида кальция на границе раздела торкрет-бетонного покрытия и жидкости на поверхности, кг $_{CaO}$ /кг $_{бетона}$; $\beta \tau$ - коэффициент массоотдачи гидроксида кальция с торкрет-бетонного покрытия в жидкую среду, м/с; m — константа равновесия Γ енри, кг $_{\rm жидкости}$ /кг $_{бетона}$; S — площадь поверхности покрытия, м 2 ; τ — время, с; ρ_{τ} — плотность торкрет-бетона, кг/м 3 .

Кроме этого, учитывалось, что скорость коррозии образцов определяется диффузией сульфатов И хлоридов. Метод определения диффузионной проницаемости торкрет-бетона для хлоридов основан на аналогии между диффузионным потоком вещества и электрическим током в теле бетона. Результаты определения диффузионной проницаемости ДЛЯ хлоридов водонасыщенных образцов торкрет-бетона приведены таблице 4.4. Диффузионная проницаемость торкрет-бетона для хлоридов и сульфатов со временем по мере гидратации цемента и уплотнения бетона снижается. Полученные результаты коррозионных испытаний позволяют рассматривать торкрет-бетон в качестве эффективной защиты бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

Полученные экспериментальные данные легли в основу математических моделей долговечности бетонных и железобетонных конструкций, основанных на прогнозировании изменения концентраций агрессивный солей и гидроксида кальция в результате нестационарного массопереноса. Результаты теоретических изысканий массообменных процессов, протекающих в капиллярно-пористой структуре бетона при воздействии жидких агрессивных сред представлены в

 Таблица 4.3. Экспериментально рассчитанные характеристики

 массопереноса гидроксида кальция из торкрет-бетона

Наименование параметра	Значения в образцах серий						
массопереноса	A	Б	В	Γ	Д		
	На 30 с	сутки					
Коэффициент массоотдачи, м/с	7,03·10 ⁻⁸	4,13·10 ⁻⁸	2,89·10 ⁻⁸	2,17·10 ⁻⁸	1,74·10 ⁻⁸		
Коэффициент массопроводности, м ² /с	3,5·10 ⁻¹¹	4,63·10 ⁻¹¹	5,89·10 ⁻¹¹	3,65·10 ⁻¹¹	5,3·10-11		
Интенсивность объемного поглощения свободного							
гидроксида кальция,		_	_	_			
кг CaO/(м ³ ·c)	7,93·10 ⁻⁹	6,57·10 ⁻⁹	6,59·10 ⁻⁹	4,37·10 ⁻⁹	5,28·10 ⁻⁹		
	Ha 160	сутки					
Коэффициент массоотдачи, м/с	7,15·10 ⁻⁸	3,98·10 ⁻⁸	2,91·10 ⁻⁸	2,19·10 ⁻⁸	1,75·10 ⁻⁸		
Коэффициент массопроводности, м ² /с	3,06·10 ⁻¹¹	4,1·10-11	4,95·10 ⁻¹¹	3,82·10 ⁻¹¹	4,7·10 ⁻¹¹		
Интенсивность объемного поглощения свободного гидроксида кальция	11,4·10 ⁻⁹	9,09·10-9	8,84·10-9	6,76·10-9	7,26·10 ⁻⁹		

Таблица 4.4. Коэффициенты диффузии (м²/c) сульфат и хлорид анионов

Серия образцов	S	O_4^{2-}	Cl ⁻			
	На 30 сут	На160 сут.	На 30 сут	На160 сут.		
A	3,3·10 ⁻¹²	2,7·10 ⁻¹²	4,5·10 ⁻¹²	3,8·10 ⁻¹²		
Б	4,2·10 ⁻¹²	3,5·10 ⁻¹²	7,1·10 ⁻¹²	5,7·10 ⁻¹²		
В	5,8·10 ⁻¹²	4,6·10 ⁻¹²	11,6·10 ⁻¹²	8,9·10 ⁻¹²		
Γ	1,2·10 ⁻¹²	1,1·10 ⁻¹²	1,3·10 ⁻¹²	1,2·10-12		
Д	10,5·10 ⁻¹²	7,8·10 ⁻¹²	18,7·10 ⁻¹²	13,4·10 ⁻¹²		

ГЛАВА 5. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТОРКРЕТ-БЕТОННОГО ПОКРЫТИЯ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НЕСТАЦИОНАРНОГО ВЗАИМОСВЯЗАННОГО МАССОПЕРЕНОСА

5.1. Механизм нестационарного взаимосвязанного массопереноса в торкретбетонном покрытии при воздействии жидких агрессивных сред

При взаимодействии бетона с агрессивной окружающей средой, особенно жидкой, между ними происходит массообменные процессы, порождающие коррозию бетона [64,78,82,115,148,153,178,180,189-191]. Доказано, что при воздействии жидких агрессивных сред, коррозия бетона в первую очередь лимитируется внутренней диффузией и внешней массоотдачей [186,202].

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

Как показано в работе [118], в системе «цементный камень – жидкость» в результате массообменных процессов при эксплуатации проявляется неравномерность распределения свободного гидроксида кальция по толщине изделия. К аналогичному выводу приходят многие исследователи в области коррозии бетона [106,145,159,181,198,219,227,232].

Интенсивность растворения, фильтрации, капиллярного переноса, диффузии, химического взаимодействия гидроксида кальция с растворами агрессивных солей из образцов цементного раствора и бетона, по данным различных авторов [35,43,54,66,109,116,150,163,182-184], характеризует развитие коррозии бетона, а полученные количественные оценки взаимосвязи концентрации гидроксида

кальция с прочностью торкрет-бетона могут быть использованы для ориентировочного прогнозного подсчета В основном, исследователи, картину изменения прочности бетона при воздействии на него агрессивных сред отражают в виде кинетических кривых, т.е. получают данные изменения прочности образцов во времени, варьируя при этом составом бетонных смесей, видами и концентрациями агрессивных веществ. При этом никак не рассматривая структурные изменения в бетоне, и чаще всего даже не коррелируют с размерами образцов[83]. Интересными, являются результаты экспериментов Ф.М. Иванова, который, исследуя мелкозернистый бетон, получил данные связывающие концентрации гидроксида кальция с прочностью бетона (таблица 5.1.). Полученные Ф.М. Ивановым данные хорошо согласуются с сведениями, приведенными В.М. Москвиным [109,110].

Таблица 5.1. – Зависимость относительной прочности бетона от концентрации гидроксида кальция

Уменьшение содержания Са(ОН)2 в порах бетона, %	0	15	23	28	32
Прочность бетона, %	100	80	60	40	30

Высокоосновные соединения бетона на портландцементном вяжущем составляют его «скелет», образуя тем самым капиллярно-пористое тело. Все минералы цементного камня очень неустойчивы и способны существовать только в растворах гидроксида кальция определённой концентрации.

Цементный камень является крайне сложным конгломератом, который не является однородным телом ни по структуре, ни по своим физико-химическим свойствам. В нем наряду с продуктами гидратации присутствуют и негидратированные зерна клинкера, которые многие годы эксплуатации конструкций из бетонов продолжают подвергаться гидролизу. Эта сложная система находится в состоянии неустойчивого равновесия, и в ней происходят непрерывные изменения.

Взаимодействие бетона с окружающей средой порождает коррозию бетона. Например, соответствии с классическим определением профессора В.М. Москвина под коррозией бетона первого вида включает в себя процессы,

которые возникают в бетоне при действии мягких вод, когда составные части цементного камня растворяются и уносятся протекающей водой [110]. Эта речная, дождевая, грунтовая, болотная, водопроводная вода, конденсат. Современная трактовка звучит следующим образом: коррозия первого вида (выщелачивания) — это коррозия бетона в результате растворения и вымывания (выщелачивания) из него растворимых составных частей цементного камня [80,88,120]. В результате процесса происходит нарушение химического равновесия порового пространства, увеличение проницаемости бетона и снижение прочности. Коррозионный процесс такого вида часто называется процессом «выщелачивания» извести.

Процесс «выщелачивания» можно разделить на два принципиальных периода. Первый, когда при наличии условий для постепенного «выщелачивания» гидроксида кальция из цементного камня в раствор переходит свободный $Ca(OH)_2$. Второй — после удаления значительной части гидроксида кальция из порового пространства начинается гидролиз высокоосновных соединений кальция с выделением гидроксида кальция.

По снижения концентрации гидроксида кальция растворе, соприкасающемся с цементным камнем, происходит разрушение (гидролиз) гидросиликатов, стабильное существование которых возможно только в растворах гидроксида кальция определенной концентрации [76,77,110]. Вначале гидролизу и разрушению подвергаются высокоосновные соединения, получаемые на основе трехкальциевого и двухкальциевого силикатов, а затем и низкоосновные составляющие (таблица 5.2.). Анализ систематизированных данных в таблице 5.2., позволяет сделать вывод, что для бетонов на цементных вяжущих, к которым в числе относятся и торкрет-бетоны, опасным будет относительное (безразмерное) значение концентрации гидроксида кальция 0,853, т.е. ее снижение содержания гидроксида кальция примерно на 15%, так как на этом уровне начнется гидролиз трехкальциевого силиката, занимающего основной объем цементного камня.

На скорость и последовательность разрушения цементного камня в условиях развития коррозии бетона при воздействии жидких агрессивных сред

оказывает влияние не только общее количество гидроксида кальция в цементном камне, но и минеральный состав цементного клинкера, вещественный состав цемента, а также микроструктура цементного клинкера, определяемая условиями производства цемента.

Капиллярно-пористая структура торкрет-бетона низкой диффузионной проницаемости, сформированная в результате рационального подбора и соотношения вида вяжущих, заполнителей, добавок и воды, значительно влияет на параметры коррозионного массопереноса, опираясь на которые необходимо определять долговечность торкрет-бетонного покрытия [10,12,17,38,67,119,138,185].

Таблица 5.2. – Основные минералы цементного камня

Минералы цементного камня (высокоосновные	Химическая формула минерала	Содержание в бетоне, %	Концентрация которой воз стабильное су	зможно его
соединения)			Абсолютное значение, г/л (в пересчете на СаО)	Относительное
Двухкальциевый силикат (белит)	2CaO·SiO ₂	15 37	1,29	1
Трёхкальциевый силикат (алит)	3CaO·SiO₂·	37 60	1,10	0,853
Четырехкальциевый алюминат	4CaO·Al ₂ O ₃	0,1 4	1,08	0,837
Четырехкальциевый гидроферрит	4CaO·Fe ₂ O ₃	18	1,06	0,822
Гидроферриты	CaO·Fe ₂ O ₃	0,5 6	0,64	0,496
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃	7 15	0,56	0,434
Двухкальциевый алюминат	2CaO·Al ₂ O ₃	0,1 4	0,36	0,279

Однокальциевый	CaO·2SiO ₂	2 5	0,05	
силикат				0,039

Интенсивность массообменных процессов в структуре торкрет-бетонного изделия, а, следовательно, и его долговечность, определяется следующими факторами: продолжительностью воздействия жидкой агрессивной среды; скоростью течение жидкости; внутренней диффузией целевого компонента; внешней массоотдачей целевого компонента в жидкую агрессивную среду; температурными условиями эксплуатации изделия [52,58,70,150,152]; вид и концентрация раствора; параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности. массоотдачи, интенсивности объемного поглощения (выделения) веществ, законов и констант равновесия на границе раздела «торкрет-бетон — жидкость») др. [29,41,49,69,94,143,144,186-188]. Расчетная схема моделируемого процесса показана на рис. 5.1.

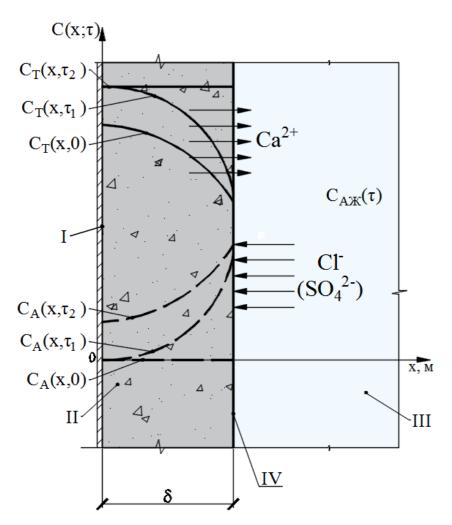


Рис.5.1. Общая схема процесса «жидкая агрессивная среда → торкрет-бетонное покрытие» І –арматура; ІІ – торкрет-бетон; ІІІ – жидкая среда; ІV – граница раздела фаз

Для обеспечения долговечности торкрет-бетонных покрытий исследованы: поведение конструкционного и декоративного торкрет-бетона при высоких температурах [222]; механизмы разрушения торкрет-бетона нанесенного по сухой технологии торкретирования при совместном воздействии сульфатов и циклов сушки-увлажнения [250]; механические свойства, проницаемость и долговечность набрызг-бетона с добавками для ускоренного твердения [263]; повышение прочности и долговечности торкрет-бетона в течение длительного времени благодаря высокопрочному ускорителю на минеральной основе гептаалюмината додекакальция (12СаО·7Аl₂О₃) [270].

Коррозионные процессы в гетерогенной системе «жидкая агрессивная среда — торкрет-бетон» протекают менее интенсивно, чем железобетонных конструкциях с немодифицированными бетонами классического формования. Но спрогнозировать долговечность конструкции при наличии покрытия торкретбетона возможно только при наличии модели, учитывающей все особенности процесса.

На этапе эксплуатации жизненного цикла железобетонного изделия с нанесенным торкрет-бетонным покрытием с постоянным или периодическим воздействием агрессивных растворов солей, протекают следующие физико-химические массообменные процессы: адсорбция агрессивных ионов из объема жидкости поверхностью изделия, диффузия агрессивных ионов вглубь конструкции (по ее толщине); массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу; гетерогенные химические реакции растворов агрессивных веществ с целевым компонентом структуры торкрет-бетона; последующая диффузия продуктов реакции по толщине конструкции, с возможным переходом во внешнюю жидкую среду.

В капиллярно-пористых материалах, в системе «твердое тело – жидкость» особенно интенсивно массоперенос происходит в на границе раздела фаз.

Диффузия сульфатов в капиллярно-пористой структуре бетона вызывает микротрещины ввиду образования таких соединений как эттрингит (E), гипс (G) и

таумасит (Т), и кристаллизация сульфатной соли (в основном сульфата натрия). Что касается повреждений, вызванных хлоридами, обычно считается, что они могут соединяться с фазой трехкальциевым алюминатом ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$) с образованием соли Фриделя ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$). Более того, во время приготовления торкрет-бетонных материалов могут часто возникать конструктивные дефекты, такие как полости, что в значительной степени снижает надежность испытаний.

Разработка математической модели массообменных процессов В железобетонной модельной пластине торкрет-бетонным c покрытием, учитывающая физико-химические особенности коррозионного разрушения в условиях воздействия агрессивных растворов солей, позволяющей проводить построение полей концентраций агрессивный солей и гидроксида кальция, анализировать влияние основных параметров системы на массоперенос, исследовать скорость коррозии может быть произведена на основании ранее выполненных изысканий научной школой академика РААСН С.В. Федосова. Учениками его школы: чл.-корр. РААСН В.Е. Румянцевой, И.В. Красильниковым, Н.С. Касьяненко и др. разработано множество математических моделей массопереноса при коррозии бетона, как в жидких, так и газообразных средах [54,55,61-84, 144-157,176-207].

Отметим, что диффузия целевого и агрессивного компонентов в моделях рассматривается исходя из теории массопереноса сформулированной А.В. Лыковым. Согласно которой, массопернос веществ в пористой структуре материала описывается нелинейным дифференциальным уравнением массопроводности параболического типа с источниковым членом [94,95]:

$$\frac{\partial C(x,\tau)}{\partial \tau} = \operatorname{div}[k(x,\tau)\operatorname{grad}C(x,\tau)] + q_{v}(x,\tau), \tag{5.1}$$

где $C(x,\tau)$ – концентрация переносимого вещества в капиллярно-пористом теле в момент времени τ в произвольной точке с координатой x; $k(x,\tau)$ - коэффициент массопроводности (диффузии), m^2/c ; $q_v(x,\tau)$ - интенсивность объемного выделения (поглощения) вещества вследствие фазовых и химических превращений, кг/($m^3 \cdot c$).

По аналогии с разработанными моделями [61-84, 144-157,176-207], интенсивность объемного выделения (поглощения) вещества вследствие фазовых и химических превращений позволит учитывать химическое взаимодействие гидроксида кальция с растворами агрессивных солей в структуре бетона. Численные значения интенсивности объемного выделения (поглощения) вещества, как и скорости химической реакции, в значительной степени будут зависеть от концентраций реагирующих веществ. На химические реакции в капиллярно-пористой структуре бетона будут оказывать влияние температура, влажность, размеры пор в которых происходят реакции и другие факторы [112,114,132,273].

5.2. Моделирование массопереноса агрессивных растворов солей в торкретбетонном покрытии

По аналогии с разработанной академиком РААСН С.В. Федосовым методологии математического моделирования нестационарного массопереноса при коррозии бетона расчет проводим методом «микропроцессов», разбивая весь период эксплуатации на небольшие временные интервалы $\Delta \tau = \tau_i - \tau_{i-1}$.

В каждом микропроцессе считаем параметры среды и коэффициент массопроводности постоянными, а мощность объемного поглощения вещества, вследствие химических превращений описываемым по определенной математической функцией.

Массоперенос растворов агрессивных солей для расчетной схемы рис. 5.1. на i-м микропроцессе в системе «жидкая агрессивная среда → торкрет-бетонное покрытие» с внутренним источником массы описывается линейным дифференциальным уравнением второго порядка в частных производных:

$$\frac{\partial C_{A}(x,\tau)}{\partial \tau} = k_{A} \frac{\partial^{2} C_{A}(x,\tau)}{\partial x^{2}} + \frac{q_{v,A}(x)}{\rho_{x}}, \tau > 0, \ 0 \le x \le \delta, \tag{5.2}$$

 $C_A(x,\tau)$ — распределение концентраций анионов агрессивных солей в торкретбетоне для момента времени τ кг аниона/кг бетона; k_A — коэффициент массопроводности агрессивных солей в торкрет-бетоне, M^2/C ; $q_v(x,\tau)$ — интенсивность (мощность) объемного источника поглощения анионов агрессивных слоей вследствие химических превращений, кг анионов/(м³·с); x – координата, м; τ – время, с; ρ_m - плотность торкрет-бетона, кг/м³; δ – толщина торкрет-бетонного покрытия.

Для получения корректного решения уравнения (5.2) его требуется дополнить начальным и граничными условиями.

Начальное распределение концентрации анионов агрессивных солей в торкрет-бетоне $C_{0A}(x)$ на в общем виде на i-м микропроцессе принимаем неравномерным, полученное из результатов расчета (i-1)-го микропроцесса, описываемое какой-либо математической функцией:

$$C_A(x,0) = C_{0A}(x),$$
 (5.3)

Учитывая то, что на левой границе торкрет-бетонного покрытия градиент концентраций отсутствует, запишем граничное условие в начале отсчета x=0:

$$\frac{\partial C(0,\tau)}{\partial x} = 0. \tag{5.4}$$

Для описания закономерности процесса взаимодействия торкрет-бетона и жидкости на поверхности раздела фаз, т.е. на правой границе покрытия, будем считать, что количество вещества, подводимого из внутренних слоев торкрет-бетонного покрытия к его поверхности за счет массопроводности, равно количеству вещества, отводимого от поверхности тела во внешнюю фазу посредством конвективной диффузии. Т.е. применим граничные условия третьего рода:

$$k_{A} \frac{\partial C_{A}(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_{A} \left[C_{pA}(\tau) - C_{A}(\delta, \tau) \right]. \tag{5.5}$$

Где C_{pA} — равновесная концентрация анионов агрессивных солей на поверхности торкрет-бетона, кг аниона /кг бетона; β_A - коэффициент массоотдачи агрессивных анионов в жидкой среде, м/с.

Таким образом, решение системы уравнений (5.2)-(5.5), позволит получить аналитическое решение распределения концентраций агрессивных анионов солей в бетоне i-м микропроцессе в системе «жидкая агрессивная среда \rightarrow торкретбетонное покрытие».

Для получения аналитических решений, справедливых для целой группы подобных явлений, представим систему уравнений (5.2)-(5.5) в виде функциональных зависимостей между определяемыми и определяющими критериями подобия и безразмерными величинами, удобными для анализа динамики и кинетики процессов коррозии [206]:

$$\Omega(\overline{x}, Fo_{mA}) = \frac{C_{A}(x, \tau) - C_{A,p}}{C_{A,p}}, Fo_{mA} = \frac{k_{A}\tau}{\delta^{2}}, Bi_{mA} = \frac{\beta_{A}\tau}{k}, Po_{mA}(\overline{x}) = \frac{q_{v,A}(x) \cdot \delta^{2}}{k_{A}\rho_{T}C_{A,p}}.$$
 (5.6)

В зависимостях (5.6) обозначено: $\Omega(\overline{x}, Fo_{mA})$ — безразмерная концентрация агрессивных анионов солей в торкрет-бетоне; Fo_{mA} - массообменный критерий Фурье при диффузии агрессивной соли; $Po_{mA}(\overline{x})$ - модифицированный массообменный критерий Померанцева при диффузии агрессивной соли; Bi_{mA} - массообменный критерий Био при диффузии агрессивной соли.

С учетом обозначений (5.6), в безразмерных переменных система уравнений (5.2)-(5.5) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial \Omega(\overline{x}, Fo_{mA})}{\partial Fo_{mA}} = \frac{\partial^2 \Omega(\overline{x}, Fo_{mA})}{\partial^2 \overline{x}} + Po_{mA}^*(\overline{x}), Fo_{mA} > 0, 0 \le \overline{x} \le 1,$$
(5.7)

начальное условие:

$$\Omega(\overline{\mathbf{x}},0) = \frac{C_{0A}(\mathbf{x}) - C_{A,p}}{C_{A,p}} = \Omega_0(\overline{\mathbf{x}}), \tag{5.8}$$

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial \Omega(\overline{x}, Fo_{mA})}{\partial \overline{x}} \right|_{\overline{x}=0} = \frac{\partial \Omega(\overline{x}, Fo_{mA})}{\partial \overline{x}} = 0, \tag{5.9}$$

$$\frac{\partial \Omega(1, \text{Fo}_{\text{mA}})}{\partial \overline{x}} = -\text{Bi}_{\text{mA}} \Omega(1, \text{Fo}_{\text{mA}}). \tag{5.10}$$

Решение системы уравнений (5.7)-(5.10), позволит установить аналитическую зависимость распределения полей концентраций анионов агрессивной соли в безразмерных переменных по толщине торкрет-бетонного покрытия в конце і-го микропроцесса. Взаимное влияние на распределение свободного гидроксида кальция и агрессивной соли отражается в источниках массы выделения(поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных

отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_{m}^{*} и Po_{mA}^{*} . Решения аналогичной системы известны [83], адаптация их, для расчета распределений концентраций анионов агрессивной соли будет следующая:

$$\begin{split} &\Omega(\overline{x}, Fo_{mA}) = 2\frac{Bi_{mA} + 1}{Bi_{mA} + 2} \int_{0}^{1} \Omega_{0A}(\xi) d\xi + 2\frac{Bi_{mA} + 1}{Bi_{mA} + 2} \int_{0}^{1} Po_{mA}^{*}(\xi) d\xi + \\ &+ 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{mA}^{2} + \mu_{m}^{2}}{Bi_{mA}^{2} + Bi_{mA} + \mu_{m}^{2}} \cos(\mu_{m}\bar{x}) \cdot \exp(-\mu_{m}^{2}Fo_{mA}) \cdot \int_{0}^{1} \Omega_{0A}(\xi) \cos(\mu_{m}\xi) d\xi - \\ &- 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{mA}^{2} + \mu_{m}^{2}}{\mu_{m}^{2} \left[Bi_{mA}^{2} + Bi_{mA} + \mu_{m}^{2}\right]} \cos(\mu_{m}\bar{x}) \cdot \exp(-\mu_{m}^{2}Fo_{mA}) \cdot \int_{0}^{1} Po_{mA}^{*}(\xi) \cos(\mu_{m}\xi) d\xi. \end{split}$$
 (5.11)

Выражение (5.11) позволяет моделировать распределение любой агрессивной соли на i-м микропроцессе по толщине торкрет-бетонного покрытия при жидкостной коррозии, тем самым корректировать интенсивность источников массы выделения(поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_{m}^{*} и Po_{mA}^{*} ; отслеживать динамику продвижения агрессивной соли на i-м микропроцессе по толщине торкрет-бетонного покрытия, в том числе определять временные интервалы, в границах которых обеспечивается защита арматуры бетона.

Рассмотри реализацию выражения (5.11) при расчете полей концентраций хлорид анионов по толщине торкрет-бетонного покрытия. Рассмотрим торкрет-бетонную смесь серии «В» (таблица 2.11). Рассчитаем для диффузии хлорид анионов массообменные критерии подобия Фурье и Био (таблица 5.3 и 5.4). Отметим, что решение (5.11) при известных шести членах ряда дает точное распределение концентраций только при значениях критерия Фурье больших 0,04. Точность расчета на начальных этапах коррозии (первые пол года) будет невелика, следовательно рекомендуемый шаг при делении на микропроцессы составляет не менее 1 года.

По решению (5.11) построены профили концентраций по толщине покрытия в условиях активации механизмов проникновения агрессивных солей через защитный слой из торкретбетона к поверхности арматуры (рис. 5.2) – динамика массопереноса. Кроме этого, графически рассмотрим кинетику массопереноса по

торкрет-бетонному покрытию, рассчитав изменение во времени по различным координатам торкрет-бетонного покрытия распределение безразмерных концентраций хлорид анионов (рис. 5.3.)

Таблица 5.3. - Массообменный критерий Фурье , Fo_{mA} при диффузии хлорид анионов по толщине торкрет-бетонного покрытия из смеси серии «В»

Время,		N	Лассоо	бменни	ый крит	герий 🤇	 Бурье ,	Fo _{mA}		
года	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0,1	0,224	0,056	0,025	0,014	0,009	0,006	0,005	0,003	0,003	0,002
0,5	1,12	0,28	0,124	0,07	0,045	0,031	0,023	0,017	0,014	0,011
1	2,239	0,56	0,249	0,14	0,09	0,062	0,046	0,035	0,028	0,022
2	4,478	1,12	0,498	0,28	0,179	0,124	0,091	0,07	0,055	0,045
3	6,717	1,679	0,746	0,42	0,269	0,187	0,137	0,105	0,083	0,067
4	8,956	2,239	0,995	0,56	0,358	0,249	0,183	0,14	0,111	0,09
5	11,195	2,799	1,244	0,7	0,448	0,311	0,228	0,175	0,138	0,112
6	13,434	3,359	1,493	0,84	0,537	0,373	0,274	0,21	0,166	0,134
7	15,673	3,918	1,741	0,98	0,627	0,435	0,32	0,245	0,193	0,157
8	17,912	4,478	1,99	1,12	0,716	0,498	0,366	0,28	0,221	0,179
9	20,152	5,038	2,239	1,259	0,806	0,56	0,411	0,315	0,249	0,202
10	22,391	5,598	2,488	1,399	0,896	0,622	0,457	0,35	0,276	0,224
20	44,781	11,195	4,976	2,799	1,791	1,244	0,914	0,7	0,553	0,448
30	67,172	16,793	7,464	4,198	2,687	1,866	1,371	1,05	0,829	0,672

Таблица 5.4. - Массообменный критерий Био Ві_{мА} при диффузии хлорид анионов по толщине торкрет-бетонного покрытия из смесей различных серий

	Массообмен	ный критерий	и́ Био Ві _{мА} , дл	ія бетонных с	месей серии
Толщина, мм	A	Б	В	Γ	Д
10	156,22	58,17	24,91	166,92	9,30
20	312,44	116,34	49,83	333,85	18,61
30	468,67	174,51	74,74	500,77	27,91
40	624,89	232,68	99,66	667,69	37,22
50	781,11	290,85	124,57	834,62	46,52
60	937,33	349,01	149,48	1001,54	55,83
70	1093,56	407,18	174,40	1168,46	65,13
80	1249,78	465,35	199,31	1335,38	74,44
90	1406,00	523,52	224,22	1502,31	83,74
100	1562,22	581,69	249,14	1669,23	93,05

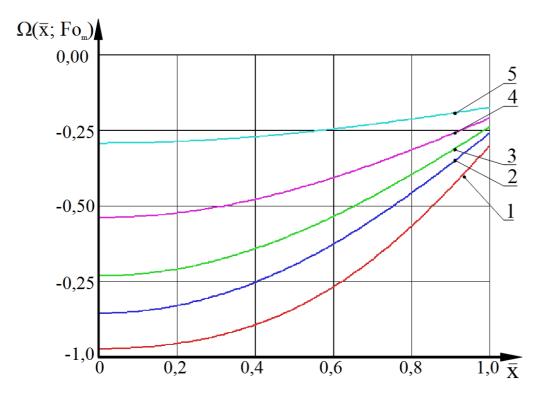


Рис. 5.2. Профили концентраций (безразмерных) агрессивных анионов по толщине торкрет-бетонного покрытия при $\mathrm{Bi}_{\mathrm{mA}}=10$

и значениях массообменного критерия Фурье Fo_m = 1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,5; 5 - 1

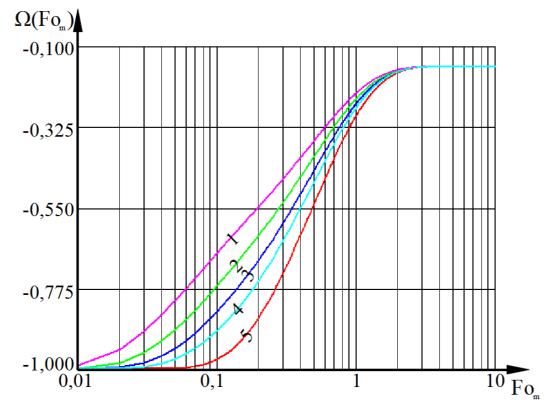


Рис. 5.3. Кинетические профили концентраций агрессивных анионов по безразмерной координате $\bar{x}=1-1;\,2-0.8;\,3$ -0.6; $4-0.5;\,5-0\,$ при $Bi_{mA}=10\,$

5.3. Моделирование массопереноса гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии в условиях воздействия растворов солей

Во время эксплуатации торкрет-бетонного изделия с нанесенным торкрет-бетонным покрытием в жидкой агрессивной среде, наряду с адсорбцией поверхностью изделия агрессивных ионов из объема жидкости и их диффузией вглубь покрытия, протекают такие физико-химические массообменные процессы, как массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу и гетерогенные химические реакции растворов агрессивных веществ с целевым компонентом структуры торкрет-бетона.

Установлено, что в системе «жидкая агрессивная среда → торкрет-бетонное покрытие», опасным будет относительное (безразмерное) значение концентрации гидроксида кальция 0,853 [83], т.е. ее снижение содержания гидроксида кальция примерно на 15%, так как на этом уровне начнется гидролиз трехкальциевого силиката, занимающего основной объем цементного камня. Аналогично массопереносу анионов агрессивных солей выводится система уравнений для массопереноса свободного гидроксида кальция в теле в системе «жидкая агрессивная среда → торкрет-бетонное покрытие» на і-м микропроцессе в системе:

$$\frac{\partial C_{T}(x,\tau)}{\partial \tau} = k_{T} \frac{\partial^{2} C_{T}(x,\tau)}{\partial x^{2}} + \frac{q_{v,T}(x)}{\rho_{x}}, \ \tau > 0, \ 0 \le x \le \delta, \tag{5.12}$$

начальное условие:
$$C_T(x,0) = C_{T0}(x)$$
, (5.13)

граничные условия:

$$\left. \frac{\partial C_{T}(x,\tau)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \tag{5.14}$$

$$k_{T} \frac{\partial C_{T}(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_{T} \left[C_{p,T}(\tau) - C_{T}(\delta, \tau) \right]. \tag{5.15}$$

 $C_T(x,\tau)$ — распределение концентраций гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии для момента времени τ , (в пересчете на CaO), кг CaO /кг бетона; k_T — коэффициент массопроводности гидроксида кальция в торкрет-бетонном

покрытии, M^2/c ; $q_v(x,\tau)$ — интенсивность (мощность) объемного источника массы гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии, вследствие химических превращений, кг CaO/(м³·с); C_{pA} — равновесная концентрация гидроксида кальция на поверхности торкрет-бетона, кг СаО /кг бетона; β_T - коэффициент массоотдачи гидроксида кальция в жидкой среде, м/с; ρ_m - плотность торкретбетона, кг/м³; δ — толщина торкрет-бетонного покрытия.

Для системы уравнений (5.12)-(5.14), по аналогии с массопереносом агрессивных солей, введем безразмерные переменные и критерии удобные для качественного обобщенного анализа динамики и кинетики процессов коррозии [127]:

$$\Theta(\overline{x}, Fo_{m}) = \frac{C_{T}(x, \tau) - C_{p, T}}{C_{0T}}, \ \overline{x} = \frac{x}{\delta}, Fo_{m} = \frac{k_{T}\tau}{\delta^{2}}, \ Bi_{m} = \frac{\beta_{T}\tau}{k_{T}}, \ Po_{m}^{*}(\overline{x}) = \frac{q_{T, V}(x) \cdot \delta^{2}}{k_{T}\rho_{T}C_{0T}},$$
 (5.16)

В зависимостях (5.16) обозначено: $\Theta(\overline{x}, Fo_{mA})$ — безразмерная концентрация гидроксида кальция в торкрет-бетоне; Fo_{mA} - массообменный критерий Фурье при диффузии гидроксида кальция; $Po_{mA}(\overline{x})$ - модифицированный массообменный критерий Померанцева при диффузии и химических превращениях гидроксида кальция; $\mathrm{Bi}_{\mathrm{mA}}$ - массообменный критерий Био при диффузии гидроксида кальция.

С учетом обозначений (5.16), в безразмерных переменных система уравнений (5.12)-(5.14), запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial \Theta(\overline{x}, Fo_{m})}{\partial Fo_{m}} = \frac{\partial^{2} \Theta(\overline{x}, Fo_{m})}{\partial^{2} \overline{x}} + Po_{m}^{*}(\overline{x}), Fo_{m} > 0, 0 \leq \overline{x} \leq 1,$$
(5.17)

начальное условие:

$$\Theta(\overline{\mathbf{x}},0) = \frac{\mathbf{C}(\mathbf{x},0) - \mathbf{C}_{\mathbf{p}}}{\mathbf{C}_{\mathbf{0}}} = \Theta_{\mathbf{0}}(\overline{\mathbf{x}}), \tag{5.18}$$

граничные условия:

$$\frac{\partial \Theta(\overline{x}, Fo_{m})}{\partial \overline{x}} \bigg|_{\overline{x}=0} = \frac{\partial \Theta(0, Fo_{m})}{\partial \overline{x}} = 0,$$

$$\frac{\partial \Theta(1, Fo_{m})}{\partial \overline{x}} = -\operatorname{Bi}_{m} \Theta(1, Fo_{m}).$$
(5.19)

$$\frac{\partial \Theta(1, Fo_{\rm m})}{\partial \overline{x}} = -\operatorname{Bi}_{\rm m} \Theta(1, Fo_{\rm m}). \tag{5.20}$$

системы уравнений (5.17)-(5.20), Решение позволит установить аналитическую зависимость распределения полей концентраций свободного гидроксида кальция в безразмерных переменных по толщине торкрет-бетоного покрытия в конце i-го «микропроцесса». Взаимное влияние на распределение

свободного гидроксида кальция и агрессивной соли отражается в источниках массы выделения (поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_{m}^{*} и Po_{mA}^{*} . Решения аналогичной системы известны [83], адаптация их, для расчета распределений концентраций агрессивной соли будет следующая:

$$\begin{split} \Theta(\overline{x}, Fo_{m}) &= 2\frac{Bi_{m}+1}{Bi_{m}+2} \int_{0}^{1} \Theta_{0}(\xi) d\xi + 2\frac{Bi_{m}+1}{Bi_{m}+2} \int_{0}^{1} Po_{m}^{*}(\xi) d\xi + \\ &+ 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{m}^{2} + \mu_{m}^{2}}{Bi_{m}^{2} + Bi_{m} + \mu_{m}^{2}} \cos(\mu_{m} \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_{m}^{2} Fo_{m}) \cdot \int_{0}^{1} \Theta_{0}(\xi) \cos(\mu_{m} \xi) d\xi - \\ &- 2\sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_{m}^{2} + \mu_{m}^{2}}{\mu_{m}^{2} [Bi_{m}^{2} + Bi_{m} + \mu_{m}^{2}]} \cos(\mu_{m} \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_{m}^{2} Fo_{m}) \cdot \int_{0}^{1} Po_{m}^{*}(\xi) \cos(\mu_{m} \xi) d\xi. \end{split}$$
 (5.21)

Выражение (5.21) позволяет моделировать распределение концентраций гидроксида кальция на і-м микропроцессе по толщине торкрет-бетонного покрытия при жидкостной коррозии, тем самым корректировать интенсивность источников массы выделения(поглощения) вещества, которые в безразмерных переменных отражены в модифицированных массообменных критериях Померанцева - Po_{m}^{*} и Po_{mA}^{*} ; отслеживать динамику концентраций целевого компонента по толщине торкрет-бетонного покрытия, в том числе определять временные интервалы, в границах которых обеспечивается устойчивость высокоосновных соединений цементного камня.

5.4. Реализация моделирования массопереноса гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии при расчете полей концентраций

Рассмотри реализацию выражения (5.21) при расчете полей концентраций свободного гидроксида кальция по толщине торкрет-бетонного покрытия. Рассмотрим торкрет-бетонные покрытия, изготовленные из смесей различного состава (таблица 2.11). Рассчитаем для диффузии гидроксида кальция массообменные критерии подобия Фурье и Био (таблицы 5.5, 5.6 и 5.7).

Таблица 5.5. - Массообменный критерий Био Bi_m по толщине торкретбетонного покрытия из смесей различных серий

	Массообмен	ный критерий	й Био Ві _т , для	я бетонных см	иесей серии
Толщина, мм	A	Б	В	Γ	Д
10	20,09	8,92	4,91	5,95	3,28
20	40,17	17,84	9,81	11,89	6,57
30	60,26	26,76	14,72	17,84	9,85
40	80,34	35,68	19,63	23,78	13,13
50	100,43	44,60	24,53	29,73	16,42
60	120,51	53,52	29,44	35,67	19,70
70	140,60	62,44	34,35	41,62	22,98
80	160,69	71,36	39,25	47,56	26,26
90	180,77	80,28	44,16	53,51	29,55
100	200,86	89,20	49,07	59,45	32,83

Таблица 5.6. - Массообменный критерий Фурье , Fo_m для массопереноса гидроксида кальция по толщине торкрет-бетонного покрытия из смеси серии «А»

Время,		Массообменный критерий Фурье , Fo _m									
года	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
0,1	1,104	0,276	0,123	0,069	0,044	0,031	0,023	0,017	0,014	0,011	
0,5	5,519	1,38	0,613	0,345	0,221	0,153	0,113	0,086	0,068	0,055	
1	11,038	2,759	1,226	0,69	0,442	0,307	0,225	0,172	0,136	0,11	
2	22,075	5,519	2,453	1,38	0,883	0,613	0,451	0,345	0,273	0,221	
3	33,113	8,278	3,679	2,07	1,325	0,92	0,676	0,517	0,409	0,331	
4	44,15	11,038	4,906	2,759	1,766	1,226	0,901	0,69	0,545	0,442	
5	55,188	13,797	6,132	3,449	2,208	1,533	1,126	0,862	0,681	0,552	
6	66,226	16,556	7,358	4,139	2,649	1,84	1,352	1,035	0,818	0,662	
7	77,263	19,316	8,585	4,829	3,091	2,146	1,577	1,207	0,954	0,773	
8	88,301	22,075	9,811	5,519	3,532	2,453	1,802	1,38	1,09	0,883	
9	99,338	24,835	11,038	6,209	3,974	2,759	2,027	1,552	1,226	0,993	
10	110,376	27,594	12,264	6,899	4,415	3,066	2,253	1,725	1,363	1,104	
20	220,752	55,188	24,528	13,797	8,83	6,132	4,505	3,449	2,725	2,208	
30	331,128	82,782	36,792	20,696	13,245	9,198	6,758	5,174	4,088	3,311	

Таблица 5.7. - Массообменный критерий Фурье , Fo_m для массопереноса гидроксида кальция по толщине торкрет-бетонного покрытия из смеси серии «В»

Время,			Macco	ообменн	ый крит	герий Фу	рье , Го	n		
года	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0,1	1,857	0,464	0,206	0,116	0,074	0,052	0,038	0,029	0,023	0,019
0,5	9,287	2,322	1,032	0,58	0,371	0,258	0,19	0,145	0,115	0,093
1	18,575	4,644	2,064	1,161	0,743	0,516	0,379	0,29	0,229	0,186
2	37,149	9,287	4,128	2,322	1,486	1,032	0,758	0,58	0,459	0,371
3	55,724	13,931	6,192	3,483	2,229	1,548	1,137	0,871	0,688	0,557
4	74,299	18,575	8,255	4,644	2,972	2,064	1,516	1,161	0,917	0,743
5	92,874	23,218	10,319	5,805	3,715	2,58	1,895	1,451	1,147	0,929
6	111,448	27,862	12,383	6,966	4,458	3,096	2,274	1,741	1,376	1,114
7	130,023	32,506	14,447	8,126	5,201	3,612	2,654	2,032	1,605	1,3
8	148,598	37,149	16,511	9,287	5,944	4,128	3,033	2,322	1,835	1,486
9	167,172	41,793	18,575	10,448	6,687	4,644	3,412	2,612	2,064	1,672
10	185,747	46,437	20,639	11,609	7,43	5,16	3,791	2,902	2,293	1,857
20	371,494	92,874	41,277	23,218	14,86	10,319	7,582	5,805	4,586	3,715
30	557,241	139,31	61,916	34,828	22,29	15,479	11,372	8,707	6,88	5,572

Применение формул (5.11) и (5.21) в реальных расчетах имеет некоторые затруднения, вызванные необходимостью определения корней трансцендентного характеристического уравнения:

$$tg(\mu_m) = \frac{Bi_m}{\mu_m}$$
 или $ctg(\mu_m) = \frac{\mu_m}{Bi_m}$. (5.22)

Аналитически получить решение трансцендентного характеристического уравнения (5.44) невозможно, в работах академика А.В. Лыкова предложено отыскивать корни уравнений такого вида графически [110].

Отметим, что решение (5.21) при известных шести членах ряда дает точное распределение концентраций только при значениях критерия Фурье больших 0,04. Точность расчета на начальных этапах коррозии (первые пол года) будет невелика, следовательно рекомендуемый шаг при делении на микропроцессы составляет не менее 1 года. При расчете по методу микропроцессов, с учетом анализа таблиц 5.5, 5.6 и 5.7 и рисунка 5.2 точность расчета будет на хорошем уровне в интервале значений массообменного критерия Фурье 0,04-1. Результаты расчета безразмерных концентраций при расчете торкрет-бетонного покрытия портового

сооружения о. Сахалин, с концентрациями агрессивных солей, приведенными в таблице 3.1., изготовленного из смесей серий «А» и «Д» показаны на рис. 5.4. и 5.5.

Снижение содержания гидроксида кальция примерно на 15%, так как на этом уровне начнется гидролиз трехкальциевого силиката, занимающего основной объем цементного камня для образцов серии «А» начинается после 30 лет эксплуатации, а для образцов серии «Д» через 25 лет. Полученные результаты расчета концентраций свободного гидроксида кальция показывают низкую интенсивность массопереноса, по сравнению с другими видами бетонов, что позволяет рассматривать торкрет-бетон в качестве эффективной защиты бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

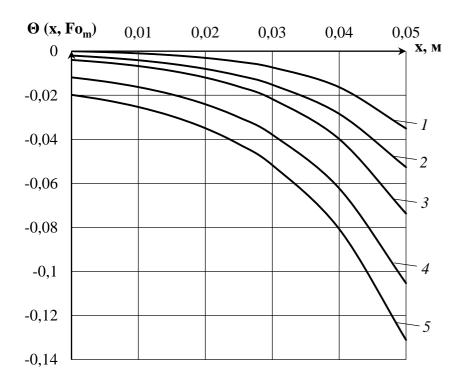


Рис. 5.4. Изменение безразмерных концентраций при расчете торкретбетонного покрытия портового сооружения, изготовленного из смеси серий «А» после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

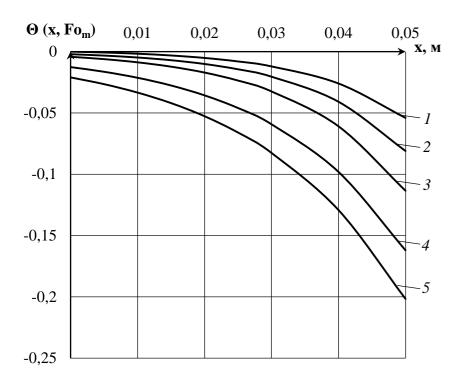


Рис. 5.5. Изменение безразмерных концентраций при расчете торкретбетонного покрытия портового сооружения, изготовленного из смеси серий «Д» после 1-5, 2-10, 3-15, 4-25 и 5-30 лет эксплуатации

5.5. Проверка адекватности математической модели массопереноса гидроксида кальция в торкрет-бетонном покрытии

Проверку адекватности математической модели нестационарного массопереноса «жидкая агрессивная среда — торкрет-бетонное покрытие», описывающих динамику и кинетику процесса массопереноса при воздействии на бетон растворов агрессивных солей хлорида и сульфата натрия выполним на основании данных полученных из эксперимента, описанного в главе 4. Задаваясь аналогичными временными интервалами И полученными параметрами массопереноса. Результаты расчетов концентраций по центру образцов м на границе раздела, с оценкой погрешности вычислений, сведены в таблицы 5.8.- 5.18

Таблица 5.8. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «А» при

воздействии с 5% раствора хлорида натрия

Экспериментальные,					-	_			
Время, ·10 4кг СаО/кг бето		бетона		счетные,		Погрешность,			
сутки	(в ко	ординат	e x)	·10 ⁴ кг (СаО/кг б	етона	%		
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм
7	1,2	1,198	1,1	1,2	1,198	1,083	0	0	1,55
14	1,2	1,195	1,02	1,2	1,194	0,992	0	0,08	2,75
28	1,19	1,18	0,95	1,19	1,179	0,918	0	0,08	3,37
56	1,17	1,15	0,89	1,17	1,148	0,86	0	0,17	3,37
95	1,15	1,11	0,85	1,149	1,106	0,826	0,09	0,36	2,82
154	1,12	1,06	0,83	1,119	1,056	0,783	0,09	0,38	5,66

Таблица 5.9. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Б» при воздействии с 5% раствора хлорида натрия

Время,	Экспериментальные, ·10 ⁴ кг СаО/кг бетона				счетные,		Погрешность,			
сутки			e x	·10 ⁴ кг (СаО/кг б	етона		%		
J	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 mm	10 мм	0	5 мм	10 мм	
7	1,2	1,197	1,08	1,2	1,196	1,059	0	0,08	1,94	
14	1,2	1,1928	0,996	1,2	1,191	0,964	0	0,15	3,21	
28	1,187	1,1758	0,929	1,187	1,173	0,891	0	0,24	4,09	
56	1,164	1,141	0,872	1,164	1,136	0,838	0	0,44	3,9	
95	1,144	1,098	0,825	1,143	1,09	0,778	0,09	0,73	5,7	
154	1,111	1,045	0,801	1,108	1,035	0,751	0,27	0,96	6,24	

Таблица 5.10. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «В» при возлействии с 5% раствора хлорила натрия

возденствии с 3 /0 раствора хлорида натриж											
Время, сутки	Экспериментальные, ·10 ⁴ кг СаО/кг бетона (в координате х)				счетные. СаО/кг б		Погрешность, %				
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм		
7	1,2	1,194	1,06	1,2	1,192	1,039	0	0,17	1,98		
14	1,2	1,1914	0,968	1,2	1,189	0,932	0	0,2	3,72		
28	1,1835	1,1709	0,9045	1,183	1,167	0,864	0,04	0,33	4,48		
56	1,157	1,1305	0,851	1,156	1,124	0,817	0,09	0,57	4		
95	1,137	1,084	0,824	1,135	1,075	0,8	0,18	0,83	2,91		
154	1,1005	1,0275	0,8005	1,097	1,017	0,773	0,32	1,02	3,44		

Таблица 5.11. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Г» при

воздействии с 5% раствора хлорида натрия

	Экспериментальные,									
Время,	·10 ⁴к	сг СаО/кг б	етона	Расчетные,			Погрешность,			
сутки	(B)	координате	e x)	·10 ⁴ кг СаО/кг бетона			%			
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм	
7	1,2	1,196	1,09	1,2	1,195	1,073	0	0,08	1,56	
14	1,2	1,19364	1,0128	1,2	1,192	0,983	0	0,14	2,94	
28	1,1891	1,17874	0,9437	1,189	1,176	0,907	0,01	0,23	3,89	
56	1,1682	1,1473	0,8846	1,168	1,142	0,851	0,02	0,46	3,8	
95	1,1482	1,1064	0,8464	1,147	1,099	0,82	0,1	0,67	3,12	
154	1,1173	1,0555	0,7955	1,115	1,046	0,743	0,21	0,9	6,6	

Таблица 5.12. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Д» при

воздействии с 5% раствора хлорида натрия

	Эксп	ерименталі	ьные.	•	•		•			
Время, сутки	·10 ⁴ кг СаО/кг бетона (в координате х)			Расчетные, ·10 ⁴ кг СаО/кг бетона			Погрешность, %			
	0 мм	5 MM	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм	
7	1,2	1,195	1,07	1,2	1,193	1,05	0	0,17	1,87	
14	1,2	1,19196	0,9792	1,2	1,189	0,945	0	0,25	3,49	
28	1,1849	1,17286	0,9143	1,185	1,169	0,875	-0,01	0,33	4,3	
56	1,1598	1,1347	0,8594	1,159	1,129	0,826	0,07	0,5	3,89	
95	1,1398	1,0896	0,8296	1,138	1,081	0,805	0,16	0,79	2,97	
154	1,1047	1,0345	0,7745	1,102	1,024	0,728	0,24	1,01	6	

Таблица 5.13. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «А» при возлействии с 5% раствора сульфата натрия

возденствии с 370 раствора сульфата патрия											
Время, сутки	Экспериментальные, ·10 ⁴ кг СаО/кг бетона (в координате х)				счетные СаО/кг б		Погрешность, %				
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 mm	10 мм		
7	1,2	1,197	1,08	1,2	1,196	1,059	0	0,08	1,94		
14	1,2	1,195	1,04	1,2	1,193	1,014	0	0,17	2,5		
28	1,1925	1,1835	0,9675	1,192	1,181	0,934	0,04	0,21	3,46		
56	1,175	1,1575	0,905	1,175	1,153	0,871	0	0,39	3,76		
95	1,155	1,12	0,86	1,154	1,113	0,832	0,09	0,62	3,26		
154	1,1275	1,0725	0,835	1,125	1,064	0,794	0,22	0,79	4,91		

Таблица 5.14. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Б» при

воздействии с 5% раствора сульфата натрия

	Эксі	перименталь	ные,								
Время,	·10 ⁴ :	кг СаО/кг бе	тона	P	асчетны	ie,	Погрешность,				
сутки	(в	координате	x)	·10 ⁴ кі	СаО/кг	бетона		%			
	0 мм	5 mm	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм		
7	1,200	1,197	1,070	1,200	1,196	1,047	0,000	0,080	2,150		
14	1,200	1,194	1,025	1,200	1,192	0,997	0,000	0,190	2,760		
28	1,191	1,181	0,955	1,191	1,178	0,920	-0,030	0,250	3,630		
56	1,171	1,152	0,894	1,171	1,147	0,860	0,030	0,430	3,800		
95	1,151	1,113	0,853	1,150	1,105	0,826	0,120	0,690	3,130		
154	1,122	1,063	0,831	1,120	1,034	0,789	0,180	2,760	5,090		

Таблица 5.15. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «В» при

воздействии с 5% раствора сульфата натрия

	Экспериментальные,									
Время,	·10 ⁴ кг	СаО/кг б	етона		Расчетные	,	Погрешность,			
сутки	(в к	оординат	e x)	·10 ⁴ H	кг СаО/кг б	етона		%		
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 mm	10 мм	0	5 mm	10 мм	
7	1,2	1,197	1,05	1,2	1,196	1,022	0	0,08	2,67	
14	1,2	1,1876	0,983	1,2	1,184	0,954	0	0,3	2,95	
28	1,187	1,177	0,932	1,187	1,174	0,893	0	0,25	4,18	
56	1,164	1,141	0,872	1,164	1,136	0,838	0	0,44	3,9	
95	1,144	1,098	0,812	1,143	1,079	0,768	0,09	1,73	5,42	
154	1,111	1,045	0,752	1,109	1,014	0,703	0,18	2,97	6,52	

Таблица 5.17. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Г» при воздействии с 5% раствора сульфата натрия

2004ciici 2011 c c /v puci 20pu cyii 24u ii u i pii 2											
	Эксп	ерименталі	ьные,								
Время,	·10 ⁴к	·10 ⁴ кг СаО/кг бетона			Расчетные,			Погрешность,			
сутки	(B 1	координате	(x x)	·10 ⁴ кг	СаО/кг б	етона		%			
	0 мм	5 мм	10 мм	0 мм	5 мм	10 мм	0	5 мм	10 мм		
7	1,2	1,197	1,09	1,2	1,196	1,071	0	0,08	1,74		
14	1,2	1,19596	1,0696	1,2	1,195	1,048	0	0,08	2,02		
28	1,1966	1,18792	1,0096	1,196	1,185	0,983	0,05	0,25	2,63		
56	1,1832	1,1698	0,9428	1,183	1,166	0,911	0,02	0,32	3,37		
95	1,1632	1,1364	0,8696	1,163	1,12	0,823	0,02	1,44	5,36		
154	1,1432	1,093	0,8096	1,142	1,064	0,759	0,1	2,65	6,25		

Таблица 5.18. - Экспериментальные и расчетные распределения концентраций гидроксида кальция от середины образца серии «Д» при воздействии с 5% раствора сульфата натрия

Экспериментальные, ·10 ⁴кг СаО/кг бетона Расчетные, Погрешность, Время, (в координате х) ·10 ⁴кг СаО/кг бетона % сутки 10 мм 0 0 MM5 mm 0 MM5 mm 10 мм 5 mm 10 мм 7 1.2 1.197 1.196 0 1.94 1.08 1.2 1.059 0.08 14 0 1.2 1,1896 0,932 1.2 1,186 0,891 0.3 4.4 28 0,873 1,179 4,93 1,179 1,1646 1.16 0,83 0 0,39 1.148 56 1,117 0,824 1,147 1.11 0,79 0,09 4,13 0,63 1,128 4,59 95 1,066 0,806 1,126 1,046 0,769 0.18 1.88 5,77 154 1,087 1,005 0,745 1,083 0,973 0,702 0.37 3.18

Совместный анализ данных, полученных из эксперимента с рассчитанными по математической модели нестационарного массопереноса «жидкая агрессивная торкрет-бетонное покрытие» показывает высокую сходимость Таким образом, разработана нами математическая массообменных процессов в железобетонной модельной пластине с торкретбетонным физико-химические особенности покрытием, учитывающая коррозионного разрушения в условиях воздействия агрессивных растворов солей, позволяющая проводить построение полей концентраций агрессивный солей и гидроксида кальция, анализировать влияние основных параметров системы на массоперенос, исследовать скорость коррозии.

Результаты исследований коррозии торкрет-бетона в условиях воздействия растворов сульфата и хлорида натрия, в виде коэффициентов массопереноса и массоотдачи, интенсивности поглощения массы дают возможность определять количественное распределение содержания сульфатов и хлоридов, гидроксида кальция по толщине торкрет-бетонного покрытия, прогнозировать срок службы торкрет-бетонных изделий. Предложенная математическая модель нестационарного массопереноса агрессивных растворов солей и гидроксида кальция в торкрет-бетоном покрытии, учитывающая химические превращения переносимых веществ, позволяет определять теоретическое время достижения агрессивными растворами солей границы покрытия и начала разложения высокоосновных соединений цементного камня.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по результатам проведенных теоретических и экспериментальных исследований:

- 1. Проведенный анализ научной литературы о физико-химических процессах в капиллярно-пористой структуре торкрет-бетона при воздействии жидких агрессивных сред показал, что к настоящему моменту хорошо исследованы особенности технологий торкретирования сухим и мокрым способами, установлены оптимальные соотношения исходных материалов, определено влияние модифицирующих ускоряющих и гидрофобизирующих добавок. Все исследования затрагивают только физические и механические свойства торкрет-бетона в процессе твердения и после его окончания, но изменения этих свойств при эксплуатации в агрессивных растворах солей не рассмотрены, а, следовательно, не выяснена долговечность торкрет-бетонных покрытий.
- 2. По изменениям концентраций катионов кальция, сульфат и хлорид анионов, относительному изменению массы и прочности образцов при сжатии установлена диффузионная проницаемость торкрет-бетонных покрытий для сульфатных и хлоридных сред. На всех образцах торкрет-бетона, погруженных в растворы хлорида и сульфата натрия, зафиксировано снижение прочности, что указывало на износ и повреждения. Определены процентное изменение массы и прочности при сжатии образцов, подверженных действию растворов хлорида и сульфата натрия. Наибольшие изменения зафиксированы в растворе сульфата натрия: относительное увеличение массы образцов (2,2%) у торкрет-бетонов с В/Ц= 0,55, а изменение предела прочности при сжатии (на 15%) у образцов с микрокремнеземом МК-85.
- 3. Установлено, что образцы, модифицированные золой уноса, продемонстрировали лучшую устойчивость к повреждению поверхности по сравнению с другими образцами. Повышение содержания оксида алюминия на 2,5-3% в образцах с золой уноса не способствовало образованию эттрингита. В условиях сульфатной коррозии торкрет-бетона, наихудшая коррозионная

стойкость отмечается у образцов, модифицированных кремнеземом, так как содержание оксида кремния в образцах данной серии больше на 6 %, по сравнению с другими образцами, что благоприятствовало образованию таумасита. Выявлено, что, использование диоксида кремния в качестве частичной замены портландцемента не эффективно для торкрет-бетона в средах, содержащих сульфаты.

4. Результаты исследования по водонепроницаемости показывают, что для рассматриваемых составов марка находится в интервале W10-W14, что в совокупности с другими результатами коррозионных испытаний позволяют оценивать торкрет-бетон материалом особо низкой проницаемости и применять для эффективной защиты бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

Исследована кинетика и динамика массопереноса свободного гидроксида кальция в торкрет-бетонных образцах различного состава. Определены коэффициенты массопроводности и массоотдачи, интенсивность объемного поглощения гидроксида кальция, вследствие химических реакций.

- 5. Коэффициент массопроводности гидроксида кальция в торкрет-бетонах находится в интервале от $3\cdot10^{-11}$ до $6\cdot10^{-11}\text{m}^2/\text{c}$; интенсивность объемного поглощения свободного гидроксида кальция в торкрет-бетонах в начале процесса находится в интервале от $4,4\cdot10^{-9}$ до $8\cdot10^{-9}$ кг CaOH/($\text{m}^3\cdot\text{c}$), а при достижении равновесного состояния системы от $6,8\cdot10^{-9}$ до $11,4\cdot10^{-9}$ кг CaOH/($\text{m}^3\cdot\text{c}$); коэффициент массоотдачи гидроксида кальция на торкрет-бетонных покрытиях находится в интервале от $1,75\cdot10^{-8}$ до $7,15\cdot10^{-8}$ м/с. Рассчитаны коэффициенты диффузии водонасыщенных образцов торкрет-бетона в растворах хлорида и сульфата натрия.
- 6. Сформулирована краевая задача массопереноса свободного гидроксида кальция и агрессивных солей по толщине торкрет-бетонного покрытия, решение которой позволило разработать методику прогнозирования временных интервалов, в границах которых обеспечивается защита арматуры бетона, заключающуюся в построении профилей концентраций по толщине образца в условиях активации механизмов проникновения агрессивных солей

через защитный слой из торкретбетона к поверхности арматуры и гидроксида кальция из бетона в жидкую агрессивную среду.

7. Проверена адекватность разработанной математической модели массообменных процессов в железобетонной модельной пластине торкретбетонного покрытия, учитывающей физико-химические особенности коррозионного разрушения в условиях воздействия агрессивных растворов солей. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показало, что относительная погрешность предложенной математической модели не превышает 7%, следовательно, по ней можно проводить построение полей концентраций агрессивный солей и гидроксида кальция, анализировать влияние основных параметров системы на массоперенос, исследовать скорость коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абраменко А.А., Мищенко В.Я., Семенов А.Л., Горбанева Е.П. Моделирование параметров технологического процесса сухого торкретирования поверхностей строительных конструкций // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2020. № 7 (739). С. 36-46.
- 2 Агрызков Н.А. Торкретные работы на строительстве гидроэлектростанции. Гидроэнергоиздат, М-Л. 1953. 119 с.
- 3 Агрызков Н.А., Артюхов Н.Н. Сцепление торкрета с каменными материалами //Сборник трудов Института инженеров ж/д транспорта. Вып.8. Ташкент. 1957. С.171-181.
- 4 Агрызков Н.А., Шипилов А.П. Свойства торкрета на материалах Орто-Токайского гидроузла //Труды Среднеазиатского НИИ ирригации. Вып.90. Ташкент. 1957. С.35-47.
- 5 Азимов Ф.И., Азимов Ю.И. Торкретирование и торкретные работы: Учебное пособие.- Казань: Издательство КФЭИ. 1999. 64с.
- 6 Алексеев, С.Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры и др. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
- 7 Антонов В.И. Торкретирование резервуаров установкой Н.С. Моргунова //Шахтное строительство. 1987. №6. С.26
- 8 Артамонова О.В., Чернышов Е.М. Наномодифицированные структуры неорганических систем твердения строительных композитов. Воронеж. 2022. 248 с.
- 9 Артамонова О.В., Шведова М.А. Влияния наноразмерных добавок на формирование структуры и прочностные характеристики цементного камня при длительном твердении // Техника и технология силикатов. 2021. Т. 28. № 4. С. 159-164.
- 10 Бабушкин, В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.; Стройиздат. 1972. 351с.

- 11 Баженов Ю.М., Чернышов Е.М., Коротких Д.Н. Конструирование структур современных бетонов: определяющие принципы и технологические платформы // Строительные материалы. 2014. № 3. С. 6–14.
- 12 Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: АСВ, 2002. 500 с.
- 13 Барабанщиков Ю.Г., Соколов В.А., Васильев А.С., Шевелев М.В. Регулирование сроков схватывания цемента химическими добавками // Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2012. Т. 25, Вып. 3. С. 32–41.
- 14 Барабанщиков, Ю.Г. Эффективность добавок-ускорителей схватывания и твердения для торкрет-бетона / Ю.Г. Барабанщиков, А.С. Васильев // Инженерно–строительный журнал. 2012. Вып. 8. С. 72–78.
- Батраков В.Г., Булгаков М.Г., Фаликман В.Р., Вовк А.И.
 Суперпластификатор разжижитель СМФ//Бетон и железобетон. 1985. №5.
 С. 18-20.
- 16 Батраков, В.Г. Модифицированные бетоны / М.: Стройиздат, 1990.-394с.
- 17 Бондаренко В.М., Селяев В.П., Селяев П.В. Физические основы прочности бетона // Бетон и железобетон. 2014. № 4. С. 2-5.
- 18 Бондаренко, В.М. Диссипативная теория силового сопротивления железобетона / Бондаренко В.М., Римшин В.И. М.: ООО «ТИД «Студент», 2015. 111 с.
- Бондаренко, В.М. Конструктивная безопасность железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивной среде / Бондаренко В.М., Мигаль Р.Е., Ягупов Б.А. // Строительство и реконструкция. 2016. № 2 (64). С. 3-11.
- 20 Бонин К., Ноймайер К. Влияние полимерного связующего на силу выдергивания фибры в торкрет-бетоне // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2022. № 1 (66). С. 50-57.
- 21 Брыков А.С., Васильев А.С. Ускорители схватывания и твердения для торкретбетонов // Цемент и его применение. 2012. Вып. 3. С. 112-117.

- 22 Брыков А. С., Васильев А.С., Мокеев М.В. Гидратация портландцемента в присутствии алюмосодержащих ускорителей схватывания // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, Вып. 6. С. 849- 857.
- 23 Брыков А.С., Анисимова А.В. Пуццолановая активность гидроксидов алюминия и их эффективность в качестве ингибиторов щелоче-силикатных реакций // Цемент и его применение. 2013. № 4. С.76–80.
- 24 Брыков, А. С. Процессы химической коррозии в портландцементных бетонах; Учебное пособие / А. С. Брыков. СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2016. 165 с.
- 25 Васильев, А.С. Влияние алюмосодержащих ускорителей на гидратацию и твердение портландцемента: дисс. к-та техн. наук (05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов) / А.С. Васильев; науч. рук. работы А.С. Брыков. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). 2014. 118 с.
- 26 Вербецкий, Г. П. Прочность и долговечность бетона в водной среде.-М.: Стройиздат, 1976. 128 с.
- 27 Вернигорова, В.Н. Коррозия строительных материалов : Монография / В.Н. Вернигорова, Е.В. Королев, А.И. Еремкин, Ю.А. Соколова. М. Издательство «Палеотип», 2007. 176 с.
- 28 Воронова А.С., Красильников И.В. Механизмы коррозии арматуры железобетонных конструкций и методы их исследования // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2018. № 1. С. 295-297.
- 29 Воронова А.С., Красильников И.В. Способ определения коэффициентов массопереноса из основного уравнения массопроводности // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2018. № 1. С. 297-299.
- 30 Гладких В.А., Домарова Е.В., Попов Д.С., Шакалова И.С. Усиление торкретбетоном несущих стен из каменной кладки // Строительство и реконструкция. 2023. № 6 (110). С. 15-24.

- 31 Гладков, Д.И. Физико-химические основы прочности бетона. М.: ACB, 1998. 136 с.
- 32 Головачева Т.С., Яковлев В.В. Влияние концентрации серной кислоты на скорость коррозионного поражения бетона. //Труды НИИпромстроя/ Уфа. 1982. С.71-78.
- 33 Гомкцян Г.К. Торкрет-бетон в современном строительстве // Актуальные научные исследования в современном мире. 2021. № 2-2 (70). С. 75-77.
- 34 Грузинцева Н.А., Гусев Б.Н., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Совершенствование нормативного обеспечения качества технического текстиля в дорожно-транспортном комплексе // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2017. № 1. С. 380-387.
- 35 Гусев, Б.В. Расчетные зависимости для прогнозирования технического состояния железобетонных конструкций / Гусев Б.В., Файвусович А.С. // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 6. С. 4-12.
- Данилович И.Ю., Сканави Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: Учеб.пособие. М.: Высш. шк. 1988.
 72 с.
- 37 Данюшевский В.С., Джабаров К.А. Три вида пор в цементном камне //Неорганические материалы. 1974. Т.10. №2. С.354-357.
- 38 Емельянова Т.А., Денисова А.П. Новый "старый" торкрет-бетон // Промышленное и гражданское строительство. 2009. № 10. С. 55-57.
- 39 Енджиевская И.Г., Василовская Н.Г., Гофман О.В., Козьмин А.Д., Григорьева В.А. Мелкозернистые торкрет-бетоны с комплексными модификаторами // Системы. Методы. Технологии. 2018. № 2 (38). С. 164-169.
- 40 Ерофеев, В.Т. Исследование свойств бетона железобетонных конструкций при их выдерживании в условиях морского побережья / Ерофеев В.Т., Смирнов И.В., Меркулов Д.А., Болдина И.В., Старцев О.В., Ерасов В.С., Подживотов Н.Ю. // В сборнике: Эффективные строительные конструкции:

- теория и практика. сборник статей XVI Международной научнотехнической конференции. 2016. С. 188-194.
- 41 Жарина Д.П., Красильников И.В., Кудряшов Е.П. Антикоррозионная защита сварных швов оцинкованных стальных конструкций // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2023. № 1. С. 349-350.
- 42 Зоткин, А.Г. Бетоны с эффективными добавками. М.: Инфра-Инженерия, 2014. 160 с.
- 43 Иванов Ф.М., Леднева Н.П., Хадиков К.Д. Бетон после длительной эксплуатации в надводной зоне морских гидротехнических сооружений / Структуры образования бетона и физико-химические методы его исследования: сб. науч. тр. НИИЖБ. М.: Стройиздат, 1980. С. 88–91.
- 44 Иванов Ф.М., Любарская Г.В. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации / Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1985. С. 34–41.
- 45 Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Чехний Г.В. Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах / Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах: сб. тр. НИИЖБ. М.: Стройиздат, 1984. С. 32–40.
- 46 Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Чехний Г.В. Коррозионная стойкость бетона в водах с сульфатами и бикарбонатами // Бетон и железобетон. 1986. № 7. С. 5–6.
- 47 Кабанцев О.В., Тонких Г.П., Симаков О.А., Симаков А.Б., Баев С.М. Повышение сейсмостойкости каменных конструкций односторонними аппликациями из торкрет-бетона // Аэропорты: Прогрессивные технологии. 2011. № 3. С. 23-37.
- 48 Кайтуков Б.А., Горяйнова Д.О. Выбор оборудования для производства торкрет-бетона // Строительные и дорожные машины. 2021. № 10. С. 36-38.

- 49 Калашников, В.И. Коррозионная стойкость цементно-песчаных растворов в агрессивной среде / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова // Строит. материалы. №11. 2010. С. 12-13.
- 50 Каприелов С.С, Булгакова М.Г. Высокопрочный бетон с добавкой микрокремнезема для защитных покрытий //Бетон и железобетон. 1993. №7. С.7-11.
- 51 Каприелов, С.С. О самозалечивании высокопрочного бетона, подвергнутого деструкции при циклическом замораживании / Каприелов С.С., Гольденберг А.Л., Тамразян А.Г. // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 5 (371). С. 56-61.
- 52 Каприелов, С.С. Свойства высокопрочного бетона при циклическом воздействии отрицательных температур / Каприелов С.С., Гольденберг А.Л., Тамразян А.Г. // Дороги и мосты. 2018. № 2 (40). С. 265-275.
- 53 Карташов, Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел: Учеб. пособие для втузов / Э. М. Карташов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2001. 550 с.
- 54 Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 (Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / Н.С. Касьяненко; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ. 2010. 156 с.
- 55 Каюмов Р.А., Федосов С.В., Румянцева В.Е., Хрунов В.А., Манохина Ю.В., Красильников И.В. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы "жидкая агрессивная среда цементный бетон". Частные случаи решения // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (26). С. 343-348.
- 56 Кокурина, Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов. Иваново: Ивановский инженерно-строительный институт, 1988. 46 с.
- 57 Копылов И.А. ТМ INDASTRO: уникальность торкрет-бетона // Технологии бетонов. 2017. № 1-2 (126-127). С. 13-15.

- 58 Коровкин, Д.И. Влияние температурно-влажностного режима на трещиностойкость модифицированных и немодифицированных мелкозернистых бетонов / Коровкин Д.И., Низина Т.А., Балыков А.С., Володин В.В. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2019. № 1. С. 15-21.
- 59 Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития // Строительные материалы. 2014. № 11. С. 47–79.
- 60 Красильников И.В. Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Иван. гос. политехн. ун-т. Иваново, 2016. 18 с.
- 61 Красильников И.В. Математическая корреляция динамики диффузионных процессов в капиллярно- пористом теле на примере коррозионного массопереноса цементных бетонов // Молодые ученые развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК). 2017. № 2. С. 488-490.
- 62 Красильников И.В. Об использовании солнечной энергии в системах горячего водоснабжения многоквартирных жилых домов // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 197-199.
- 63 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.
- 64 Красильников И.В. Определение параметров, характеризующих влияние жидкой фазы на процесс массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида // Молодые ученые развитию текстильнопромышленного кластера (ПОИСК). 2016. № 1. С. 511-513.

- 65 Красильников И.В., Брик Е.Р., Морозов В.А. Определение зависимости прочности бетона от интенсивности массообменных процессов // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. Сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 144-146.
- 66 Красильников И.В., Брик Е.Р., Морозов В.А. Принципиальные схемы воздействия среды эксплуатации на железобетонные конструкции // Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. Сборник научных статей Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 141-143.
- 67 Красильников И.В., Воронова А.С. Определение характеристик твёрдой фазы для массообменных процессов при коррозии бетонных и железобетонных конструкций // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов инженерно-строительного института ИВГПУ. Иваново, 2018. С. 13-21.
- 68 Красильников И.В., Красильникова И.А. Интеграция критериев подобия в дифференциальные уравнения взаимосвязанного нестационарного тепломассопереноса // Современные материалы, техника и технология. Сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 225-229.
- 69 Красильников И.В., Красильникова И.А. Методика определения параметров массопереноса (на примере жидкостной коррозии бетона) // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 324-326.
- 70 Красильников И.В., Красильникова И.А. О влиянии температурных криогенных колебаний на деструкцию строительных конструкций // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 31-42.

- 71 Красильников И.В., Красильникова И.А. Тепломассоперенос в капиллярно-пористых телах в среде с переменными потенциалами // В сборнике: Современные материалы, техника и технология. Сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 221-225.
- 72 Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А. Методика экспериментального определения феноменологического коэффициента диффузии // Современные материалы, техника и технология. Сборник научных статей 11-й Международной научно-практической конференции. Курск, 2021. С. 229-233.
- 73 Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А. Условия стабильного существования высокоосновных соединений цементного камня // В сборнике: Актуальные вопросы науки, нанотехнологий, производства. Сборник научных статей Международной научнопрактической конференции. Курск, 2021. С. 147-149.
- 74 Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Пример практической реализации математической модели коррозионного массопереноса // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 19-30.
- 75 Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Способ аппроксимации аналитическими уравнениями экспериментальных данных о динамике массопереноса в теле строительных конструкций // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2021. С. 11-18.
- 76 Красильников И.В., Наместников М.Н. Современное представление о пористой структуре цементного камня и бетона // В сборнике: Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2022. С. 9-17.

- 77 Красильников И.В., Новикова У.А., Строкин К.Б. Химикоминералогические особенности цементного камня // В сборнике: Экологические аспекты современных городов. Сборник материалов IX межрегионального семинара. Иваново, 2023. С. 34-36.
- 78 Красильников И.В., Новикова У.А., Строкин К.Б., Красильникова И.А. Управление долговечностью сооружений из бетона и железобетона (на примере железобетонной башенной градирни) // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. 2022. № 3 (47). С. 66-81.
- 79 Красильников И.В., Пещерова О.В. К вопросу разработки автоматизированной системы управления биологической очисткой сточных вод // Молодые ученые развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК). 2016. № 1. С. 513-515.
- 80 Красильников И.В., Щаницына А.М., Новикова У.А. Об исследовании пористой структуры цементного камня // Инженерные и социальные системы. Сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта ИВГПУ. Иваново, 2022. С. 18-23.
- 81 Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физикохимия собственных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, 1980. 256 с.
- 82 Красильников, И.В. Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / И.В. Красильников; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИВГПУ, 2016. 162 с.
- 83 Красильников, И.В. Массоперенос в процессах коррозии бетонов при изменяющихся параметрах агрессивной среды эксплуатации: дисс. д-ра техн. наук (2.1.5. Строительные материалы и изделия) / И.В. Красильников; науч. консультант работы С.В. Федосов. Иваново: ИВГПУ. 2023. 418 с.
- 84 Красильникова И.А., Красильников И.В. Системы аварийной защиты от срывов станций биохимической очистки сточных вод // Молодые ученые -

- развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 199-202.
- 85 Кузнецов М.С., Мальцева О.В. Опыт определения прочности торкретбетона в конструкции бортового экрана карьера // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. 2023. № 1 (56). С. 70-74.
- 86 Кузнецова, Е.И. Таумасит из скарновых месторождений Центрального Казахстана / Тр. ин-та геол. наук АН КазССР. Алма-Ата, 1963. Т. 7. С. 273–288.
- 87 Курочка П.Н., Гаврилов А.В., Ревякин А.А., Дудукалова О.В. Бетоны на мелких песках. Москва, 2019. 143 с.
- 88 Курочка, П.Н. Экспериментально-теоретические предпосылки повышения прочности цементного камня тонкодисперсными минеральными добавками и добавкой, содержащей фуллерены / Курочка П.Н., Гаврилов А.В. // Вестник Ростовского государственного университета путей сообщения. 2013. № 1 (49). С. 97-102.
- 89 Кюлекчи Г., Чуллу М., Йилмаз А.О. Механические свойства торкрет-бетона с регенерированным заполнителем из строительных отходов // Физикотехнические проблемы разработки полезных ископаемых. 2023. № 3. С. 34-47.
- 90 Лакинская Н.М., Жудина В.И., Бачманов В.А. Коррозия железобетона под воздействием хлоридов // Строит. материалы и конструкции. 1986. № 2. С. 21.
- 91 Ларионова, З.М. Устойчивость эттрингита в цементных системах VI Междунар. конгр. по химии цемента: сб. тр. М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. Кн. 1. С. 168.
- 92 Лесовик В.С., Федюк Р.С. Повышение непроницаемости фибробетонов на композиционном вяжущем: монография. Белгород: БГТУ, 2016. 164 с.
- 93 Лесовик В.С., Федюк Р.С., Панарин И.И. Торкрет-бетоны и инъекционные растворы для комплексного ремонта подземных сооружений. Scientific

- journal «Academia. Architecture and construction». 2023. №1. C. 101-107. DOI: 10.22337/2077-9038-2023-1-101-107
- 94 Лыков, А.В. Тепломассобмен: справ. М.: Энергия, 1971. 560 с.
- 95 Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
- 96 Марчуков М.Н. Мелкозернистые бетоны, укладываемые методом «мокрого» торкретирования//Бетон и железобетон. 1993. №10. С. 24-26.
- 97 Марчуков М.Н., Блажко В.П., Колинченко Н.Н. Возведение малоэтажных зданий методом «мокрого» торкретирования//Энергетическое строительство. 1992. №6. С.65-68.
- 98 Матвеева Н.Ю., Красильников И.В., Пещерова О.В., Матрунчик А.С. О структуре программы энергоаудита на промышленном предприятии // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2015. № 1 (22). С. 436-443.
- 99 Мигунов В.Н., Овчинников И.Г., Шамшина К.В. Экспериментальные исследования влияния жидких хлоридсодержащих сред на деформационные свойства железобетонных элементов и коррозионное поражение арматуры в расчётных поперечных трещинах бетона // Техническое регулирование в транспортном строительстве. 2016. № 1 (15). С. 1-5.
- 100 Мищенко В.Я., Писаревский А.Ю., Перцев Ю.А., Лобода Д.В. Торкретирование в электрическом поле, создаваемом постоянным высоким напряжением // Строительное производство. 2023. № 2. С. 142-145.
- 101 Мищенко В.Я., Семенов А.Л., Лобода Д.В. Решение проблем спецодежды для торкретирования с применением электростатики // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2022. № 1 (397). С. 235-241.
- 102 Мищенко В.Я., Семенов А.Л., Лобода Д.В., Nguyen Т.L. Физикоматематическое моделирование движения частиц торкрет-смеси в электростатическом поле при нанесении на набрасываемую поверхность // Научный журнал. Инженерные системы и сооружения. 2023. № 3 (53). С. 16-24.

- 103 Мищенко В.Я., Семенов А.Л., Титова Л.Н., Лобода Д.В. Инновационная технология торкретирования с применением электростатики // Строительное производство. 2023. № 2. С. 111-113.
- 104 Молдамуратов Ж.Н., Игликов А.А., Сенников М.Н., Мадалиева Э.Б., Туралина М.Т. Торкрет-бетон с добавками для облицовки оросительных каналов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2022. Т. 14. № 3. С. 227-240.
- 105 Морозов, Н.М. Ускоритель твердения бетона на основе гальванического шлама/ Н.М. Морозов, С.В. Степанов // Инженерно-строительный журнал. 2012. Вып. 8. С. 67–71.
- 106 Москвин В. М., Алексеев С.Н., Гузеев Е.А. О прогнозировании долговечности железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций. Ростов н/Д, 1985. С. 69.
- 107 Москвин В.М., Любарская Г.В. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона // Бетон и железобетон. 1982. № 9. С. 16—18.
- 108 Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. 1953. № 6. С.3–8.
- 109 Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. М.: Стройиздат, 1980. 535 с.
- 110 Москвин, В.М. Коррозия бетона. М.: Госстройиздат, 1952. 342 с.
- 111 Мостков В.М., Воллер И.Л. Применение набрызгбетона для проведения горных выработок.-М.: Недра, 1968.127с.
- 112 Мчедлов-Петросян, О.П. Статистическое изучение влияния агрессивных грунтовых вод на изменение свойств цементного бетона. /Мчедлов-Петросян О.П., Дубницкий В.Ю., Ольгинский А.Г., Чернявский В.Л. //Изв.вузов. Строительство и архитектура. 1975, №6. С. 96-100.

- 113 Невиль, А.М. Свойства бетона / Пер. с англ. В.Д. Парфенова, Т.Ю. Якуб. М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1972. 344 с.
- 114 Низина Т.А., Балыков А.С., Володин В.В., Кяшкин В.М., Ерофеева А.А. Влияние термоактивированных глин и карбонатных пород на фазовый состав и свойства модифицированного цементного камня // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2019. № 8 (728). С. 45-55.
- 115 Новикова У.А., Красильников И.В., Строкин К.Б. Изучение кинетики массопереноса при жидкостной коррозии бетона первого вида и определение параметров жидкой фазы // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 357-359.
- 116 Новикова У.А., Красильников И.В., Строкин К.Б. Основные аспекты прогнозирования долговечности железобетонных конструкций // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2023. № 1. С. 379-381.
- 117 Новикова У.А., Красильников И.В., Строкин К.Б. Основные принципы получения бетонов низкой диффузионной проницаемости // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2022. № 1. С. 325-326.
- 118 Новикова У.А., Строкин К.Б., Красильникова И.А. Коррозионная стойкость торкрет-бетона в условиях воздействия растворов солей // Строительные материалы. 2024 №3. С. 44-47.
- 119 Новикова У.А., Строкин К.Б., Красильникова И.А.Исследование деструкции торкрет-бетона как защитного покрытия конструкций строительных объектов текстильной отрасли // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2024. №1(409). С.180-186.
- 120 Оберхольстер Р.Е. Поровая структура, диффузия в твердеющем цементном тесте и бетоне. Состояние вопроса и перспективы / Материалы VIII Междунар. конгр. по химии цемента. М.: Стройиздат. 1989. Т.4. С.3–30.

- 121 Овчинников, И.Г. Проблема антикоррозийной защиты железобетонных мостовых конструкций / Овчинников И.Г., Дудкин Е.В., Овчинникова Т.С. // Путевой навигатор. 2017. № 31 (57). С. 38-45.
- 122 Панарин И.И., Федюк Р.С., Меркулов Д.С. Усиление конструкций подземных сооружений торкрет-бетоном // Строительные материалы и изделия. 2022. Т. 5. № 6. С. 5-18.
- 123 Парицкая, Н.С. Влияние сульфатов алюминия и железа на различные виды коррозии цементных материалов: дисс. к-та техн. наук (05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов) / Н.С. Парицкая; науч. рук. работы А.С. Брыков. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). 2020. 129 с.
- 124 Пат. 2439015 Российская Федерация, МПК С04В 103/32 С04В 24/24. Полифункциональный суперпластификатор для бетонной смеси и строительного раствора / А. А Дмитриев., М. Г. Злотников, Г. Н. Тузенко; заявка. 2010-04-09; публикация 2012-01-10.
- 125 Пат. 71164 Российская Федерация, МПК G01N 15/08 (2006.01). Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Федосова Н.Л., Щепочкина Ю.А., Хрунов В.А., Смельцов В.Л.; заявитель и патентообладатель ГОУВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. №6.
- 126 Подвальный А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды // Бетон и железобетон. 1982. №9. С.9.
- 127 Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т.12. М.: ВИНИТИ, 1986. С. 35.
- 128 Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций. Уфа: Изд. Уфимск. нефт. ин-та, 1983. 116с.

- 129 Попов Л.Н., Попов Н.Л. Строительные материалы и изделия. М.: ГУП ЦПП, 2000. 384 с.
- 130 Портнов А.М., Солнцев В.П. Таумасит из района Кольского полуострова // Тр. минерального музея Ферсмана АН СССР. 1971. Т. 20. С. 217.
- 131 Примаченко В.В., Мартыненко В.В., Бабкина Л.А., Хончик И.В., Зинченко В.Л., Никулина Л.Н. Магнезиальный низкоцементный торкрет-бетон для ремонта футеровки печи огневого рафинирования меди магнезиальный низкоцементный торкрет-бетон для ремонта футеровки печи огневого рафинирования меди анортитовый и гексаалюминаткальциевый теплоизоляционные бетоны на микропористых заполнителях // Новые огнеупоры. 2008. № 3. С. 54а-54.
- 132 Пузанова А.М., Анфалова Е.С., Красильников И.В. Разрушение строительных металлоконструкций в условиях пожара // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2023. № 1. С. 396-398.
- 133 Пухаренко Ю.В., Летенко Д.Г., Тихонов Ю.М., Палкин Е.А., Демичева О.В ., Костюков В.И. Получение наномодификатора цементных композитов на основе углеродных нанотрубок "Деалтом" // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. 2017. № 4–5(48). С. 56–63.
- 134 Пухаренко, Ю.В. Наномодифицированные добавки в бетоны для транспортного строительства // Пухаренко Ю.В., Староверов В.Д., Рыжов Д.И. // Транспорт Российской Федерации. 2014. № 5 (54). С. 26-30.
- 135 Пухаренко, Ю.В. Стойкость фибробетона к высокотемпературному воздействию / Пухаренко Ю.В., Кострикин М.П. // Строительство и реконструкция. 2020. № 2 (88). С. 96-106.
- 136 Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1989. 187 с.
- 137 Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1981. 213 с.

- 138 Римшин, В.И. Комплексный подход к контролю качества высокопрочного бетона в период эксплуатации / Римшин В.И., Трунтов П.С., Кецко Е.С., Нагуманова А.С. // Строительные материалы. 2020. № 6. С. 4-7.
- 139 Римшин, В.И. Развитие теории деградации бетонного композита / Римшин В.И., Варламов А.А., Курбатов В.Л., Анпилов С.М. // Строительные материалы. 2019. № 6. С. 12-17.
- 140 Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости. М.: ФГУП ЦПП, 2006. 520 с.
- 141 Розенталь, Н.К. Коррозия бетонных и железобетонных конструкций в пресных и морских водах / Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Паршина И.М., Орехов С.А. // Вестник НИЦ Строительство. 2017. № 1 (12). С. 43-53.
- 142 Розенталь, Н.К. Проблемы хлоридной коррозии стальной арматуры / Розенталь Н.К., Чехний Г.В. // Вестник НИЦ Строительство. 2022. № 4 (35).
 С. 174-185.
- 143 Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
- 144 Румянцева В.Е., Красильников И.В. Исследования влияния коэффицинта массоотдачи на процессы жидкостной коррозии I вида цементных бетонов // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2015. № 1 (22). С. 736-740.
- 145 Румянцева В.Е., Красильников И.В. Массо- и теплоперенос в процессах коррозии бетонов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, д.т.н., проф. В.П. Селяева. 2019. С. 291-298.
- 146 Румянцева В.Е., Красильников И.В. Современные принципы проектирования бетонов низкой диффузионной проницаемости и высокой коррозионной стойкости // Первая конференция научно-образовательного консорциума "Иваново". Иваново, 2022. С. 71-73.

- 147 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Воронова А.С. Методы прогнозирования долговечности бетонных и железобетонных конструкций // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2017. № 1 (24). С. 76-82.
- 148 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Прогнозирование долговечности железобетонной башенной градирни, с учетом циклически изменяющихся параметров среды эксплуатации // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 3 (44). С. 89-98.
- 149 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Строкин К.Б. Изменение несущей способности строительных конструкций предприятий текстильной и легкой промышленности // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2023. № 2 (404). С. 218-227.
- 150 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Новикова У.А., Касьяненко Н.С. Исследование влияния температуры на интенсивность массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 1 (42). С. 24-31.
- 151 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., Строкин К.Б., Новикова У.А. Определение влияния вязкости насышающей жидкости на физико-механические характеристики цементного камня различной пористости // Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 2 (43). С. 143-152.
- 152 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Лавринович С.С., Виталова Н.М. Сравнительный анализ уравнений распределения температур по толщине железобетонной панели в процессах тепловлажностной обработки // Приволжский научный журнал. 2015. № 3 (35). С. 70-76.
- 153 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Нармания Б.Е. Становление теории прогнозирования долговечности строительных конструкций // В сборнике: Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт.

- Материалы VII-ой Международной научно-практической конференции. 2020. С. 245-249.
- 154 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Новикова У.А., Красильникова И.А., Строкин К.Б. Трансформация прочности бетона при эксплуатации конструкции в агрессивной воздушной среде с изменяющимися параметрами // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 3 (48). С. 158-168.
- 155 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Строкин К.Б., Гундин С.А., Красильникова И.А. Анализ влияния коэффицинта массоотдачи на интенсивность массообменных процессов при жидкостной коррозии бетонов первого вида // Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов. Сборник научных трудов по материалам национальной Научно-технической конференции с международным участием. НГАУ; НГАСУ; РАЕН. Новосибирск, 2021. С. 153-156.
- 156 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Строкин К.Б., Красильникова И.А., Новикова У.А. Моделирование изменения прочностных свойств бетона при коррозии воздушной среде Современные проблемы его материаловедения. Сборник научных трудов IV Всероссийской (национальной) научно-практической конференции. Липецк, 2023. С. 168-182.
- 157 Румянцева В.Е., Красильников И.В., Таничев М.В., Красильникова И.А., Шакиров Ф.Т. Самовосстановление бетонов модифицированием специальными бактериями // Современные проблемы гражданской защиты. 2023. № 2 (47). С. 160-167.
- 158 Румянцева, В.Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 (Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / В.Е. Румянцева; науч. консультант работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, 2011. 441 с.

- 159 Селяев, В.П. Вероятностная оценка долговечности железобетонных конструкций методом статистической линеаризации деградационных функций /Селяев В.П., Безрукова Е.С., Грязнов С.Ю., Бабушкина Д.Р. // Региональная архитектура и строительство. 2021. № 2 (47). С. 58-66.
- 160 Селяев, В.П. Основы теории деградации и прогнозирования долговечности железобетонных конструкций с учетом фрактального строения структуры материала / Селяев В.П., Селяев П.В., Хамза Е.Е. // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1(16). С. 23-36. doi:10.51608/26867818_2022_1_23.
- 161 Селяев, В.П. Основы теории деградации и прогнозирования долговечности железобетонных конструкций с учетом фрактального строения структуры материала /Селяев В.П., Селяев П.В., Хамза Е.Е. // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1 (16). С. 23-36.
- 162 Селяев, В.П. Оценка надежности и долговечности железобетонных плит, изготовленных методом безопалубочного формования на длинных стендах / Селяев В.П., Уткина В.Н., Селяев П.В., Уткин И.Ю., Петров И.С., Колдин А.О. // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. № 2 (27). С. 176-187.
- 163 Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат. 1987. 259 с.
- 164 Степанова, В.Ф. Исследование морозостойкости бетона с целью уточнения методов определения его морозостойкости/морозосолестойкости / Степанова В.Ф., Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Паршина И.М., Орехов С.А., Джейранов С.Э. // Вестник НИЦ Строительство. 2020. № 1 (24). С. 108-117.
- 165 Степанова, В.Ф. Исследование особенности работы бетонных конструкций с комбинированным армированием (арматурой композитной полимерной и неметаллической фиброй) / Степанова В.Ф., Бучкин А.В., Ильин Д.А. // Academia. Архитектура и строительство. 2017. № 1. С. 124-128.
- 166 Степанова, В.Ф. Коррозионное поведение базальтового волокна в цементной матрице бетона / Степанова В.Ф., Бучкин А.В. // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2011. № 9 (152). С. 22-26.

- 167 Степанова, В.Ф. Определение коррозионной стойкости торкрет-бетона как защитного покрытия бетонных и железобетонных конструкций / Степанова В.Ф., Розенталь Н.К., Чехний Г.В., Баев С.М. // Строительные материалы. 2018. № 8. С. 69-73.
- 168 Строкин К.Б., Красильников И.В., Новикова У.А. Об определении коэффициента теплоотдачи в процессах тепловлажностной обработки железобетонных конструкций на основе теории подобия // Молодые ученые развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК). 2021. № 1. С. 392-393.
- 169 Тейлор, Х. Химия цементов. М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1969. 674 с.
- 170 Травуш В.И. Цифровые технологии в строительстве // Academia. Архитектура и строительство. 2018. № 3. С. 107-117.
- 171 Травуш В.И., Гурьев В.В., Дмитриев А.Н., Дорофеев В.М., Волков Ю.С. О концепции развития нормативно-технической базы строительных объектов в период их эксплуатации // Academia. Архитектура и строительство. 2021. № 1. С. 121-133.
- 172 Травуш В.И., Ерофеев В.Т., Черкасов В.Д., Емельянов Д.В., Ерофеева И.В. Демпфирующие свойства цементных композитов // Промышленное и гражданское строительство. 2018. № 5. С. 34-39.
- 173 Травуш В.И., Колчунов В.И., Клюева Н.В. Некоторые направления развития теории живучести конструктивных систем зданий и сооружений // Промышленное и гражд. стр-во. 2015. № 3. С. 4–11.
- 174 Фаликман, В.Р. Бетоны нового поколения: резервы обеспечения долговечности // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии: материалы междун. конф. М.: НИИЖБ. 2002. С. 12–20.
- 175 Фам Дик Тханг, Булгаков Б.И., Танг Ван Лам Применение мелкозернистого торкрет-бетона для строительства туннелей метро // Вестник МГСУ. 2016. № 7. С. 81-90.

- 176 Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. М.: ACB, 2003. 192 с.
- 177 Федосов С.В., Булгаков Б.И., Красильников И.В., Нго С.Х., Танг В.Л. Прогноз долговечности береговых сооружений из железобетона // Техника и технология силикатов. 2022. Т. 29. № 1. С. 55-63.
- 178 Федосов С.В., Красильников И.В., Румянцева В.Е., Красильникова И.А. Физические особенности проблем жидкостной коррозии железобетона с позиций теории тепломассопереноса // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2023. Т. 19. № 4. С. 392-409. DOI: 10.22363/1815-5235-2023-19-4-392-409
- 179 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в системе "жидкость-резервуар" при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе // Вестник гражданских инженеров. 2013. № 2 (37). С. 65-70.
- 180 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы // Строительные материалы. 2013. № 6. С. 44-47.
- 181 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. малые значения чисел фурье, с внутренним источником массы // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 97-99.
- 182 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Исследования жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов модифицированных гидрофобизирующими добавками // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2020 году. РААСН. Москва, 2021. С. 289-298.

- 183 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Массоперенос в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2019 году. Сборник научных трудов РААСН. Москва, 2020. С. 461-471.
- 184 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Математическая модель промерзания конструкций // Современная наука: теория, методология, практика. Материалы 2-ой Всероссийской (национальной) научнопрактической конференции. 2020. С. 45-50.
- 185 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Математическое моделирование кинетики и динамики массообменных процессов в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах // Инновации в строительств. Материалы международной научнопрактической конференции. 2017. С. 143-150.
- 186 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах. Москва. Издательство АСВ. 2021. 244 с.
- 187 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Моделирование массообменных процессов в коррозионных стенке промышленного резервуара // Долговечность строительных материалов, изделий конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической посвященной конференции, памяти заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора Соломатова Василия Ильича. 2016. С. 187-194.
- 188 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Определение периода межремонтной эксплуатации железобетонных конструкций при жидкостной коррозии бетона первого вида на примере стенки промышленного резервуара // Фундаментальные, поисковые и прикладные

- исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2016 году. Сборник научных трудов РААСН. Сер. "Научные труды РААСН". Москва, 2017. С. 426-432.
- 189 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Оценка влияния параметров массопереноса на кинетику и динамику процессов, протекающих при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 14-22.
- 190 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Расчёт долговечности стенки промышленного резервуара на основе математической модели, описывающей массообменный процесс жидкостной коррозии первого вида // Информационная среда вуза (см. в книгах). 2016. № 1 (23). С. 376-379.
- 191 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Современные направления математического моделирования массопереноса в процессах коррозии бетона и железобетона // Современная наука: теория, методология, практика. Материалы III-ей Всероссийской (национальной) научнопрактической конференции. Тамбов, 2021. С. 22-26.
- 192 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Теоретические исследования влияния мощности внутреннего источника массы на процесс массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов // Academia. Архитектура и строительство. 2014. № 1. С. 102-105.
- 193 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Теоретические исследования влияния особенностей динамики и кинетики массопереноса на процессы жидкостной коррозии 1 вида цементных бетонов // Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе. Сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова. 2015. С. 275-277.

- 194 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В. Экспериментальные исследования динамики диффузионных процессов массопереноса при коррозии бетона // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2015. № 1. С. 264-270.
- 195 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Воронова А.С. Метод определения параметров массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 211-219.
- 196 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Грузинцева Н.А. Методологические принципы моделирования жизненных циклов строительных конструкций на основе теории тепломассопереноса // Современные задачи инженерных наук. Сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума, Международного научно-технического Форума. 2017. С. 22-28.
- 197 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Караваев И.В. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2017. № 6 (372). С. 268-276.
- 198 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Коновалова В.С., Евсяков А.С. Кольматация пор цементных бетонов при гидрофобизации // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2018 году. Российская академия архитектуры и строительных наук. Москва, 2019. С. 563-572.
- 199 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Специфика массопереноса при жидкостной коррозии железобетона // В сборнике: Современные проблемы материаловедения. Сборник научных

- трудов V Международной научно-практической конференции. Липецк, 2024. С. 60-71.
- 200 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А., H.C. Касьяненко Гетерогенные физико-химические процессы массопереноса агрессивных веществ в структуре бетона железобетонных в газовой среде с изменяющимися конструкций, эксплуатируемых параметрами //Современные проблемы гражданской защиты. 2022. № 4 (45). C. 142-152.
- 201 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Развитие математических моделей, описывающих процессы коррозии в бетонных и железобетонных конструкциях // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2020. № 3. С. 85-93.
- 202 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе "цементный бетон жидкая среда", лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей // Строительные материалы. 2022. № 1-2. С. 134-140.
- Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Математическое моделирование массопереноса в системе цементный бетон жидкая среда, лимитируемого внутренней диффузией переносимого компонента при жидкостной коррозии первого вида // Строительные материалы. 2021. № 7. С. 4-9.
- 204 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Логинова С.А. Исследование влияния процессов массопереноса на надежность и долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах // Строительные материалы. 2017. № 12. С. 52-57.
- 205 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Манохина Ю.В., Хрунов В.А. Математическое моделирование начальных периодов коррозионной

- деструкции первого вида цементных бетонов // Архитектура. Строительство. Образование. 2013. № 2. С. 210-221.
- 206 Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Федосова Н.Л. Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 99-104.
- 207 Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы эттрингит таумасит // Строит. материалы. Наука. 2003. № 1. С. 13.
- Федюк, Р.С. Особенности структурообразования композиционных материалов на основе цемента, известняка и кислых зол /, А. В. Мочалов, А. В. Битуев, М. Е. Заяханов // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1141-1148.
- 209 Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. М.: ACB, 2006. 336 с.
- 210 Чеботарев С.В., Красильников И.В. Применение метода наземного лазерного сканирования на разных этапах жизненного цикла объектов строительства // Инновационные методы проектирования строительных конструкций зданий и сооружений. Сборник научных трудов 4-й Всероссийской научно-практической конференции. Курск, 2022. С. 546-548.
- 211 Чеботарев С.В., Шмидт В.В., Мещеряков А.И., Красильников И.В. Практическая ценность применения ВІМ-технологий в современном строительстве // Инновационные методы проектирования строительных конструкций зданий и сооружений. Сборник научных трудов 4-й Всероссийской научно-практической конференции. Курск, 2022. С. 549-553.
- 212 Чернышов Е.М., Славчева Г.С., Артамонова О.В. Управление реологическими и конструкционными свойствами цементного камня при наномодифицировании// Нанотехнологии в строительстве: науч. интернетжурн. 2016. Т. 8. № 6. С. 87–101.

- 213 Шалый, Е.Е. Деградация железобетонных конструкций морских сооружений от совместного воздействия карбонизации и хлоридной агрессии / Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В. // Строительные материалы. 2019. № 5. С.
- 214 Шалый, Е.Е. Долговечность морских сооружений при комбинированной коррозии железобетона / Шалый Е.Е., Леонович С.Н., Ким Л.В. // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. 2018. № 1. С. 65-72.
- 215 Шестопёров, С.В. Долговечность бетона. М.: Автотрансиздат, 1955. 480 с.
- 216 Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт. / Пер. с немецкого П.В. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 294 с.
- 217 Юстнес, X. Ускорение замедлением./ Юстнес X // Цемент и его применение. 2012. Вып. 5. С. 32–37.
- 218 Яковлев В.В., Латыпов В.М., Шустов В.Н. Некоторые аспекты механизма сульфатной коррозии бетона / Повышение долговечности строительных конструкций и материалов. Уфа: НИИпромстрой, 1987. С. 38.
- 219 Ярцев, В.П. Прогнозирование поведения строительных материалов при неблагоприятных условиях эксплуатации / В.П. Яриев. О.А. Киселёва. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн, ун-та. 2009. 124 с.
- 220 Aardt, van J.H.P., Visser S. Thaumasite formation: a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates // Cement and concrete resistance. 1975. № 3. P. 225–232.
- 221 Alnedawi, Ali; Al-Ameri, Riyadh; Nepal, Kali Prasad. Neural network-based model for prediction of permanent deformation of unbound granular materials // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2019. Vol. 11, Is.6. P.1231-1242.
- 222 Bamonte P., Gambarova P.G., Nafarieh A. High-temperature behavior of structural and non-structural shotcretes // Cement and Concrete Composites. 2016. Vol. 73, pp. 42–53.

- 223 Barbosa W., Ramalho R.D., Portella K.F. Influence of Gypsum Fineness in the First Hours of Cement Paste: Hydration Kinetics and Rheological Behavior // Construct. Building Mater. 2018. V. 184. P. 304–310.
- 224 Bensted J., Barnes P. Structure and performance of cements. Spon Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2002. 584 p.
- 225 Bensted, J. Structure and perfomance of cements / J. Bensted, P. Barnes. London.: Taylor & Francis Group, 2008. 584p.
- 226 Biczok, I. Concrete Corrosion Concrete Protection./ I. Biczok New York: Chemical Publishing Company Inc., 1967. 543 p.
- 227 Biernacki J.J., Bullard J.W., Sant G., Brown K., Glasser F., Jones S., Ley T., Livingston R., Nicoleau L., Olek J., Sanchez F., Shahsavari R., Stutzman P.E., Sobolev K., Prater T. Cements in the 21st Century: Challenges, perspectives, and opportunities // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 7. P. 2746–2773.
- 228 Choi P., Yeon J. H., Yun K.-K. Air-void structure, strength, and permeability of wet-mix shotcrete before and after shotcreting operation: the influences of silica fume and air-entraining agent // Cement and Concrete Composites. 2016. Vol. 70, pp. 69–77.
- 229 Chongming Tian, Yueping Tong, Junyuan Zhang, Fei Ye, Guifeng Song, Yin Jiang, Meng Zhao. Experimental study on mix proportion optimization of anticalcium dissolution shotcrete for tunnels based on response surface methodology // Underground Space. 2024. Vol.15. pp. 203-220. DOI: 10.1016/j.undsp.2023.07.002.
- 230 Fedosov S.V., Bulgakov B.I., Krasilnikov I.V., Hung N.X., Lam T.V. Forecast of the durability of shore structures made of reinforced concrete // Solid State Phenomena. 2022. T. 334. C. 217-224. DOI: 10.4028/p-8657j1
- 231 Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Krasilnikova I.A. Research of physical and chemical processes in the system "cement concrete liquid aggressive environment"// ChemChemTech. 2022. T. 65. № 7. C. 61-70.

- 232 Fedosov, S. Research of the engagement of liquid aggressive environment and concrete / Fedosov S., Roumyantseva V., Krasilnikov I., Krasilnikova I. // Lecture Notes in Networks and Systems. 2022. T. 403 LNNS. C. 1362-1370.
- 233 Fedosov, S.V. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion / Fedosov S.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // Magazine of Civil Engineering. 2018. № 7 (83). C. 198-207.
- 234 Fedosov, S.V. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. electronic edition. Vladivostok, 2018. C. 042048.
- 235 Fedosov, S.V. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk, 2018. C. 012039.
- 236 Fedosov, S.V.Formulation of mathematical problem describing physical and chemical processes at concrete corrosion / Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Narmania B.E. // International Journal for Computational Civil and Structural Engineering. 2017. T. 13. № 2. C. 45-49.
- 237 Fu J., Kamali-Bernard S., Bernard F., Cornen M. Comparison of Mechanical Properties of C–S–H and Portlandite between Nano-Indentation Experiments and a Modeling Approach Using Various Simulation Techniques // Composites, Part B: Eng. 2018. V. 151. P. 127–138.
- 238 Granji J.L., Maso J.S. Hardened Portland Cement Pastes, Modelization of the Microstructure and Evolu-tion Laws of Mechanical Properties. 1.Basic Results // Cement and Concrete Research.1984.Vol. 14. pp.249-256.
- 239 Joseph S., Bishnoi S., Van Balen K., Cizer Ö. Modeling the Effect of Fineness and Filler in Early-Age Hydration of Tricalcium Silicate // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 3. P. 1178–1194.

- 240 Khooshechin M., Tanzadeh J. Experimental and mechanical performance of shotcrete made with nanomaterials and fiber reinforcement // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 165, pp. 199–205.
- 241 Krasilnikov, I. LNA matching for a signal splitter in the glonass/gps receiver // В сборнике: СНК-2020. материалы Юбилейной LXX открытой международной студенческой научной конференции Московского Политеха. Москва, 2020. С. 180-186.
- 242 Kuhl, H. Der Baustoff- Zement. Berlin; VEB Vlg. f. Bauwesen. 1963. 676 p.
- 243 Kurdowski, W. Cement and concrete chemistry / W. Kurdowski. Dordrecht: Springer, 2014. 700 p.
- 244 Lehner P., Konečný P. Comparison of Material Properties of SCC Concrete with Steel Fibres Related to Ingress of Chlorides // Crystals. 2020. 10(3), P. 220.
- 245 Leonovich, S.N. Heat-resistant foam concrete on the basis of two-component binder / Leonovich S.N., Sviridov D.V., Belanovich A.L., Savenko V.P., Karpushenkov S.A. //Наука и техника. 2019. Т. 18. № 2. С. 121-126.
- 246 Ley-Hernandez A.M., Lapeyre J., Cook R., Kumar A., Feys D. Elucidating the Effect of Water-To-Cement Ratio on the Hydration Mechanisms of Cement // ACS Omega. 2018. V. 3. № 5. P. 5092–5105.
- 247 Loganina V., Akzhigitova E. Mineral additive for lime dry building mixtures // Magazine of Civil Engineering. 2023. № 1 (117). C. 11707.
- 248 Matalkah F., Soroushian P. Carbon Dioxide Integration into Alkali Aluminosilicate Cement Particles for Achievement of Improved Properties // J. Cleaner Prod. 2018. V. 196. P. 1478–1485.
- 249 Najjar M.F., Nehdi M.L., Soliman A. M., Azabi T. M. Damage mechanisms of two-stage concrete exposed to chemical and physical sulfate attack // Construction and Building Materials. 2017. vol. 137, pp. 141–152.
- 250 Niu D.-T., Wang Y.-D., Ma R., Wang J.-B., Xu S.-H. Experiment study on the failure mechanism of dry-mix shotcrete under the combined actions of sulfate attack and drying-wetting cycles // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 81, pp. 74–80.

- 251 Paglia, C. The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems. I. Characterization of the setting behavior / C. Paglia, F. Wombacher, H. Bohni // Cem. concr. res. 2001. V. 31, N. 6. P. 913-918.
- 252 Poutchez, J. Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite / J. Pourchez, F. Valdivieso, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot // Cement Concrete Research. 2006. N. 36. P. 2054-2060.
- 253 Renhe Yang, Tingshu He, Mengqin Guan, Xinqi Guo, Yilun Xu, Rongsheng Xu, Yongqi D. Preparation and accelerating mechanism of aluminum sulfate-based alkali-free accelerating additive for sprayed concrete. Constr. Build. Mater. 2020. 234, 117334. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117334
- 254 Rixom, R. Chemical admixtures for concrete / R. Rixom, N. Mailvaganam // London: E&FN Spon. 1999. 446 p.
- 255 Sakai, E. Ettringite formation and microstructure of rapid hardening cement/ E. Sakai, Y. Nikaido, T. Itoh, M. Daimon // Cem. Concr. Res. 2004. V. 34, N 9. P. 1669–1673.
- 256 Salvador, R. P. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete / R. P. Salvador, S. H. P. Cavalaro, I. Segura, A. D. Figueiredo, J. Pérez // Construction and building materials. 2016. V. 111. P. 386-398.
- 257 Shetty, M. Concrete technology / M. D. Shetty. New Delhi: S. Chand, 2005. 624 p.
- 258 Smirnova, N.N. An effect of the nature of immobilized components on the adsorption and mass transfer properties of ultrafiltration membranes based on sulfonate-containing copolyamide / Smirnova N.N., Krasil'nikov I.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. T. 92. № 11. C. 1570-1580. DOI: 10.1134/S1070427219110144
- 259 Sucharda O., Konecny P. Recommendation for the modelling of 3D non-linear analysis of RC beam tests // Computers and Concrete. 2018. V. 21, Is. 1. P/ 11-20.

- 260 Tan, H. Effect of aluminum sulfate on the hydration of tricalcium silicate /H. Tan, M. Li, J. Ren, X. Deng, X. Zhang, K. Nie, J. Zhang, Z. Yu // Construction and building materials. 2019. V. 205 P. 414–424.
- 261 Trujillo P. B., Jolin M., Massicotte B., Bissonnette B. Bond strength of reinforcing bars encased with shotcrete // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 169, pp. 678–688.
- 262 Uchikawa H. The effect of the additives of ground granulated blast furnace slag and fly ash on diffusion of alkaline ions in hardened cement paste // Cement and concrete. 1985. № 460. P. 20–27.
- Wang J., Niu D., Zhang Y. Mechanical properties, permeability and durability of accelerated shotcrete // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 95, pp. 312–328.
- 264 Wang W., Lu D., Li X. and Liang L. Risk Assessment and Material Suitability Evaluation on Static Equipment of Hydrofluoric Acid Alkylation Unit. Processes. 2021. vol. 9. issue 8. p. 1464. https://doi.org/10.3390/pr9081464
- 265 Wang X.-Y., Luan Y. Modeling of Hydration, Strength Development, and Optimum Combinations of Cement-Slag-Limestone Ternary Concrete // Int. J. Concrete Struct. Mater. 2018. V. 12. № 2. P. 12.
- 266 Wang, Y. Effect of slaked lime and aluminum sulfate on the properties of drymixed masonry mortar / Y. Wang, H. He, F. He // Construction and Building Materials. 2018. N. 180. P. 117–123.
- 267 Wasim M., Shoaib S., Mubarak N.M., Inamuddin, Asiri A.M. Factors influencing corrosion metal pipes in soils. Environmental Chemistry Letters. 2018. vol. 16. pp. 861-879. https://doi.org/10.1007/sl0311-018-0731-x
- 268 Wendlandt W.W.. Thermal Methods of Analysis, 2. Edition, J. Wiley&Sons, New York, 1974.
- 269 William, D. Brown. Standard practice for shotcrete. Engineer Manual №1110- 2-2005/ D. Brown William Department of the army US Army Corps of Engineers DC 20314–1000: Washington. 1993. 49 p.

- 270 Won J.-P., Hwang U.-J., Lee S.-J. Enhanced long-term strength and durability of shotcrete with high-strength C 12 A 7 mineral-based accelerator // Cement and Concrete Research/ 2015. Vol. 76, pp. 121–129.
- 271 Xu, Q. Early hydratation of ordinary Portland cement with an alkaline shotcrete accelerator/ Q. Xu, J. Stark // Adv. Cem. Res. 2005. V.17, N 1. P. 1–8.
- 272 Yagubkin A., Guona M., Wang H. Shotcretes and mortars for 3d printers using chinese industrial waste // Herald of Polotsk State University. Series F. Civil Engineering. Applied Sciences. 2023. № 3. P. 69-74.
- 273 Yoggy, G.D. The history of shotcrete / G.D. Yoggy// Shotcrete. 2005 (Summer). P. 26–32.
- 274 Zhang Y., Xu M., Song J., Wang Ch., Wang X., Hamad B.A. Study on the corrosion change law and prediction model of cement stone in oil wells with CO2 corrosion in ultra-high-temperature acid gas wells // Construction and Building Materials, 2022, 323, 125879.
- 275 Zhang Z., Jin X., Luo W. Mechanical responses of shotcrete specimens in direct shear tests // Construction and Building Materials. 2018. Vol. 188, pp. 305–313.
- 276 Zhao Wang, Koichi Maekawa, Hiroki Takeda, Fuyuan Gong. Numerical simulation and experiment on the coupled effects of macro-cell corrosion and multi-ion equilibrium with pseudo structural concrete // Cement and Concrete Composites. 2021 Vol. 123. P.104181.
- 277 Zhu Q.-H., Zhang L.-Z., Min X.-M., Yu Y.-X., Zhao X.-F., Li J.-H. Comb-Typed Polycarboxylate Superplasticizer Equiped with Hyperbranched Polyamide Teeth // Colloids Surf., A. 2018. V. 553. P. 272–277.
- 278 Zhukov A., Bazhenova S., Stepina I., Erofeeva I. Optimization of composition of waterproofing material based on modified fine-grained concrete Buildings. 2024. T. 14. № 6.

Список нормативной литературы

- 1. ГОСТ 10180-2012. "Межгосударственный стандарт. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам" (введен в действие Приказом Росстандарта от 27.12.2012 N 2071-ст)
- 2. ГОСТ 12730.0-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1340-ст)
- 3. ГОСТ 12730.1-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Методы определения плотности" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1341-ст)
- 4. ГОСТ 12730.1-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Методы определения плотности" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1341-ст)
- 5. ГОСТ 12730.2-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Метод определения влажности" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1342-ст)
- 6. ГОСТ 12730.3-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Метод определения водопоглощения" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1343-ст)
- 7. ГОСТ 12730.4-2020. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Методы определения параметров пористости" (введен в действие Приказом Росстандарта от 22.12.2020 N 1344-ст)
- 8. ГОСТ 12730.5-2018. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Методы определения водонепроницаемости" (введен в действие Приказом Росстандарта от 18.04.2019 N 138-ст)
- 9. ГОСТ 23268.5-78*. "Государственный стандарт Союза ССР. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния" (введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 01.09.1978 N 2409) (ред. от 09.07.1986)
- 10. ГОСТ 23732-2011. "Межгосударственныйстандарт. Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 31.05.2012 N 97-ст)
- 11. ГОСТ 24211-2008. "Межгосударственныйстандарт. Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия" (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 29.04.2010 N 70-ст) (ред. от 27.11.2015)

- 12. ГОСТ 25192-2012. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Классификация и общие технические требования" (введен в действие Приказом Росстандарта от 27.12.2012 N 2003-ст) (ред. от 21.06.2023)
- 13. ГОСТ 25818-2017. "Межгосударственныйстандарт. Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 12.10.2017 N 1403-ст)
- 14. ГОСТ 26633-2015. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 17.03.2016 N 165-ст) (ред. от 21.06.2023)
- 15. ГОСТ 27006-2019. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Правила подбора состава" (введен в действие Приказом Росстандарта от 06.06.2019 N 296-ст)
- 16. ГОСТ 28570-2019. "Межгосударственныйстандарт. Бетоны. Методы определения прочности по образцам, отобранным из конструкций" (введен в действие Приказом Росстандарта от 26.04.2019 N 172-ст)
- 17. ГОСТ 28574-2014. "Межгосударственныйстандарт. Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий" (введен в действие Приказом Росстандарта от 09.07.2014 N 771-ст)
- 18. ГОСТ 28840-90. "Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования" (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 29.12.1990 N 3530)
- 19. ГОСТ 30515-2013. "Межгосударственныйстандарт. Цементы. Общие технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 11.06.2014 N 654-ст) (ред. от 18.05.2021)
- 20. ГОСТ 310.1-76. "Цементы. Методы испытаний. Общие положения" (утв. Постановлением Госстроя СССР от 14.10.1976 N 169) (ред. от 01.08.1984)
- 21. ГОСТ 310.2-76. "Цементы. Методы определения тонкости помола" (утв. Постановлением Госстроя СССР от 14.10.1976~N~169) (ред. от 01.08.1984)
- 22. ГОСТ 310.3-76. "Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности Изменения объема" (утв. Постановлением Госстроя СССР от 14.10.1976 N 169) (ред. от 01.08.1984)
- 23. ГОСТ 310.4-81. "Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии" (утв. Постановлением Госстроя СССР от 21.08.1981 N 151) (ред. от 01.05.1990)

- 24. ГОСТ 31108-2020. "Межгосударственный стандарт. Цементы общестроительные. Технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 04.08.2020 N 453-ст) (ред. от 15.09.2023)
- 25. ГОСТ 31383-2008. "Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний" (введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 15.12.2009 N 891-ст)
- 26. ГОСТ 31384-2017. "Межгосударственныйстандарт. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования" (введен в действие Приказом Росстандарта от 05.10.2017 N 1361-ст)
- 27. ГОСТ 33403-2015. "Межгосударственныйстандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение термостабильности и устойчивости к воздействию воздушной среды" (введен в действие Приказом Росстандарта от 21.10.2015 N 1604-ст)
- 28. ГОСТ 4166-76 (СТ СЭВ 1698-79). "Государственный стандарт Союза ССР. Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия" (утв. и введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 26.10.1976 N 2395) (ред. от 01.05.1988
- 29. ГОСТ 4233-77. "Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия" (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 08.04.1977 N 882) (ред. от 01.05.1992)
- 30. ГОСТ 4245-72. "Государственный стандарт Союза ССР. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов" (введен в действие Постановлением Госстандарта СССР от 09.10.1972 N 1855)
- 31. ГОСТ 4389-72. "Государственный стандарт Союза ССР. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов" (утв. Постановлением Госстандарта СССР от 28.11.1972 N 2145)
- 32. ГОСТ 8267-93. "Межгосударственный стандарт. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия" (введен в действие Постановлением Госстроя РФ от 17.06.1994 N 18-43) (ред. от 02.04.2009)
- 33. ГОСТ 8736-2014. "Межгосударственныйстандарт. Песок для строительных работ. Технические условия" (введен в действие Приказом Росстандарта от 18.11.2014 N 1641-ст) (ред. от 08.12.2020)
- 34. ГОСТ Р 52804-2007. "Национальный стандарт Российской Федерации. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний" (утв. и введен в действие Приказом Ростехрегулирования от 25.12.2007 N 409-ст)

- 35. ГОСТ Р 53228-2008. "Национальный стандарт Российской Федерации. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания" (утв. Приказом Ростехрегулирования от 25.12.2008 N 739-ст) (ред. от 25.04.2013)
- 36. ГОСТ Р 56592-2015. "Национальный стандарт Российской Федерации. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 25.09.2015 N 1386-ст)
- 37. ГОСТ Р 56593-2015. "Национальный стандарт Российской Федерации. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. Методы испытаний" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 25.09.2015 N 1387-ст)
- 38. ГОСТ Р 58144-2018. "Национальный стандарт Российской Федерации. Вода дистиллированная. Технические условия" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 29.05.2018 N 280-ст) (ред. от 25.06.2021)
- 39. ГОСТ Р 58894-2020. "Национальный стандарт Российской Федерации. Микрокремнезем конденсированный для бетонов и строительных растворов. Технические условия" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 23.06.2020 N 290-ст)
- 40. ГОСТ Р 59592-2021. "Национальный стандарт Российской Федерации. Топливо твердое минеральное. Методы определения химического состава золы" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 27.07.2021 N 650-ст)
- 41. ГОСТ Р 70109-2022. "Национальный стандарт Российской Федерации. Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 19.05.2022 N 338-ст)
- 42. ГОСТ Р 8.736-2011. "Национальный стандарт Российской Федерации. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения" (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 13.12.2011 N 1045-ст)



Почетная грамота

награждается:

новикова

УЛЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

старший преподаватель кафедры геологии и нефтегазового дела Технического нефтегазового института Сахалинского государственного университета

За активную научно-конгрессную и публикационную деятельность, научное наставничество и участие в реализации научных проектов



04.03.2024

А.С. Снегирев

Приложение 3





АКТ о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для прогнозирования долговечности наносимых торкрет-бетонных покрытий при выполнении ремонтно-строительных работ используется методика, разработанная в диссертационном исследовании Новиковой Ульяны Александровны «Исследование долговечности торкрет-бетонных покрытий в условиях воздействия растворов солей».

Инженерная методика позволяет оптимизировать технологические решения для обеспечения долговечности торкрет-бетона, что дополняет область проектирования оптимальных технологических решений для обеспечения коррозионной стойкости.

Рациональное проектирование защиты железобетонных конструкций за счет оптимально подобранного долговечного состава бетонной смеси для торкретирования сокращает расходы на ремонтно-восстановительные работы на 17 %.

Разработчики: д.э.н., доцент, профессор кафедры строительства, директор Технического нефтегазового института Строкин К.Б., сотрудник научно-исследовательской лаборатории, старший преподаватель кафедры строительства Новикова У.А. ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет».

Главный инженер





693020 г. Южно-Сахалинск ул. Ленина 69 тел: 8(4242)456-000 факс: 8(4242)456-096 э-почта: office@sakhalin-engineering.ru www.sakhalin-engineering.ru



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БІОДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САХАЛИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОКПО 48714232, ОГРН 1026500534720, ИНН/КПП 6500005706/650101001 693008, Россия, г. Южно-Сахалинск, ул. Ленина, 290, почтовый адрес: Коммунистический пр-кт, 33 693000 Тел. (4242) 45-23-01. Факс (4242) 45-23-00 E-mail: rector@sakhgu.ru. www.sakhgu.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Врио, ректора СахГУ Проректор по ВРиМП

С.В. Барышникова

2024 г.

О внедрении результатов диссертационного исследования Новиковой Ульяны Александровны «Исследование долговечности торкрет-бетонных покрытий в условиях воздействия растворов солей» в учебный процесс

Комиссия ФГБОУ ВО Сахалинского государственного университета в составе:

- проректор, к.ю.н., доцент Хурчак Н. М.;
- директор департамента образовательных программ, Дрокина Н.Н.;
- начальник отдела программ высшего образования, Краснобаева И.В.

-директор технического нефтегазового института, профессор кафедры строительства, д.э.н., доцент, советник РААСН Строкин К.Б.,

составили настоящий акт о том, что теоретические положения диссертационной работы Новиковой Ульяны Александровны на тему «Исследование долговечности торкрет-бетонных покрытий в условиях воздействия растворов солей» и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры строительства 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, изделия и конструкции», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Железобетонные и каменные конструкции», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Управление жизненным циклом объектов капитального строительства», «Организация ремонтновосстановительных работ на строительных объектах».

Проректор, к.ю.н., доцент

Директор департамента образовательных программ

Начальник отдела программ высшего образования

Shop Stefaller Директор технического нефтегазового института, д.э.н., доцент, советник РААСН

Хурчак Н. М.

Дрокина Н.Н.

Краснобаева И.В.

Строкин К.Б.